

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.01.007

Co/MOF-808(Zr)复合材料的制备及其对有机磷化合物的降解性能

黄艳凤, 焦克楠, 王晓荣, 潘杰, 万冬
(天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387)

摘要: 为了解决普通单金属 MOFs 材料几乎不能直接将双(4-硝基苯)磷酸酯(BNPP)直接降解为毒性更低的对氨基苯酚(4-AP)的问题, 通过油浴法制备出 MOF-808(Zr)后, 采用后修饰法将草酸钴负载于 MOF-808(Zr)上, 制备出 Co/MOF-808(Zr)复合材料, 并对所制材料进行 XRD 和 TEM 表征。结果表明: MOF-808(Zr)具有高晶体结构稳定性, Co/MOF-808(Zr)的粒径在 250 nm 左右且分布均匀; Co/MOF-808(Zr)通过级联反应成功将有机磷神经毒剂模拟物 BNPP 直接降解为毒性更低的 4-AP, 而非一般的毒性较高的降解产物对硝基苯酚(4-NP)。其最佳级联降解反应条件为: 温度 45 °C, Co/MOF-808(Zr)剂量为 2 mg/mL, 底物 BNPP 为 0.6 mmol/L, 硼氢化钠 0.06 mmol/L。实践得出, Co/MOF-808(Zr)在将有机磷化合物直接降解为毒性更低的 4-AP 方面表现出良好的应用潜力。

关键词: Co/MOF-808(Zr); 级联反应; 水解 BNPP; 氢化 4-NP; 有机磷化合物; 降解

中图分类号: TQ426.64

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)01-0050-06

Preparation of Co/MOF-808(Zr) composites and their properties for degrading organophosphorus compounds

HUANG Yanfeng, JIAO Kenan, WANG Xiaorong, PAN Jie, WAN Dong

(School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 3000387, China)

Abstract: In order to solve the problem that ordinary monometallic MOFs cannot directly degrade bis(4-nitrobenzene) phosphate (BNPP) to p-aminophenol (4-AP) with lower toxicity, MOF-808(Zr) was prepared by oil bath, Co/MOF-808(Zr) composites were prepared by loading cobalt oxalate on MOF-808(Zr) by post-modification method. XRD and TEM characterization of the prepared materials showed that MOF-808(Zr) had high crystal structure stability, and the particle size of Co/MOF-808(Zr) was about 250 nm and evenly distributed. Co/MOF-808(Zr) successfully degraded organo-phosphorus neuroagent mimic BNPP directly to less toxic 4-AP by cascade reaction, instead of the general higher toxicity degradation product p-nitrophenol (4-NP). The optimal cascade degradation conditions were as follows: reaction temperature 45 °C, Co/MOF-808(Zr) dose of 2 mg/mL, substrate BNPP of 0.6 mmol/L, sodium borohydride 0.06 mmol/L. Co/MOF-808(Zr) shows good application potential in directly degrading organophosphorus compounds to less toxic 4-AP.

Key words: Co/MOF-808(Zr); cascade reactions; hydrolysis of BNPP; hydrogenated 4-NP; organophosphorus compounds; degradation

有机磷神经毒剂是人类已知的毒性最大的化学物质之一, 被用作化学战剂, 它严重威胁着人类的安全与福祉^[1]。有机磷神经毒剂与生物体内乙酰胆碱酯酶不可逆结合抑制其活性, 使得乙酰胆碱累积, 从而导致持续的肌肉收缩和窒息短时间内造成死亡^[2-3]。一些有机磷化合物也被用作农药, 随着它的广泛使用,

由此而带来的中毒风险也随之增加, 全球每年约有 20 万~30 万人死于有机磷农药中毒^[4-5]。即使它在低浓度条件下也会引发基因突变、DNA 损伤、癌变和内分泌紊乱, 对生命健康产生长期影响, 所以迫切需要切实有效的方法降解和消除有机磷化合物^[6-9]。

磷酸三酯酶含有路易斯酸性活性位点, 在有机磷

收稿日期: 2022-09-27 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22178270, 22078246)

第一作者: 黄艳凤(1972—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为金属有机骨架复合材料。E-mail: huangyanfeng@tiangong.edu.cn

通信作者: 万冬(1977—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为金属抗腐蚀纳米技术。E-mail: wandong@tiangong.edu.cn

化合物的催化水解中是最有效的^[10-11]。金属有机骨架材料(MOFs)是由金属节点和有机配体配位自组装形成的一种晶体多孔材料,具有极高的孔隙率和结构化学多样性,作为有机磷神经毒剂的防御材料引起人们的极大关注^[12-14]。其中锆基 MOFs(Zr-MOFs)具有路易斯酸性团簇及羟基金属桥联中心,能够模拟磷酸三酯酶的活性位点,对神经毒剂中的磷酸酯键显示出良好的催化活性^[15-16]。现已证实多种 Zr-MOFs 如 MOF-808、UiO-66、NU-1000 等都可以高效水解有机磷神经毒剂^[17-19]。

尽管 Zr-MOFs 对于降解有机磷化合物可行且有效,但其降解产物对硝基苯酚(4-NP)对生物体仍具有较高毒性,具有致突变性和致癌性,对人类和其他生物造成危害^[20-22]。

针对这一问题,本文采用后修饰法将草酸钴负载在 MOF-808(Zr)上,制备出 Co/MOF-808(Zr)复合材料。利用 MOF-808(Zr)的磷酸酯酶模拟活性,将有机磷神经毒剂模拟物双 4-硝基苯磷酸酯(BNPP)水解为 4-NP,并进一步利用负载在 MOF-808(Zr)上的草酸钴,将高毒性产物 4-NP 进一步氢化为低毒性的对氨基苯酚(4-AP),Co/MOF-808(Zr)通过级联反应(包括水解反应和氢化还原)将有机磷化合物直接转化为 4-AP,毒性降低了 208 倍^[23]。

1 实验部分

1.1 实验药品与仪器

药品:1,3,5-均苯三甲酸(H₃BTC)、氯化锆(ZrOCl₂·8H₂O)、甲酸、四氢呋喃、草酸钴、N-乙基吗啉、双(4-硝基苯基)磷酸酯(BNPP)、对硝基苯酚(4-NP)、硼氢化钠,上海阿拉丁生化科技公司产品;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),天津科密欧化学试剂公司产品;过氧化氢、氢氧化钠,北京迈瑞达科技有限公司产品。

仪器:D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪,德国Bruker 公司产品;He λ ISO-γ 型紫外分光光度计,美国热电公司产品;Hitachi H7650 型透射电子显微镜,日本 Hitachi 公司产品。

1.2 Co/MOF-808(Zr)的制备

称取 1 mmol 的 H₃BTC 溶于 45 mL DMF 和甲酸混合溶剂($V_{\text{DMF}}:V_{\text{甲酸}}=1:1$)形成 A 溶液;称取 3 mmol 的 ZrOCl₂·H₂O 溶于 45 mL DMF 和甲酸混合溶剂中,形成 B 溶液;将 A、B 溶液超声混合后倒入三口烧瓶,油浴 130 °C 加热搅拌反应 24 h。离心收集固体产物 MOF-808(Zr),将产物用 DMF 和超纯水充分洗涤,将洗涤后的产物在真空干燥箱中 60 °C 干燥 24 h。

称取 200 mg MOF-808(Zr) 分散于 30 mL 四氢呋喃中,充分超声分散;称取 0.11 g 草酸钴溶解于 20 mL 四氢呋喃。将上述 2 种溶液转移至圆口烧瓶中混合均匀,35 °C 分别回流 4、6、8、24 h,进行草酸钴的负载。离心收集产物,使用四氢呋喃洗涤,60 °C 真空干燥 12 h 得到 Co/MOF-808(Zr)复合材料。

1.3 Co/MOF-808(Zr)水解 BNPP、氢化 4-NP 和级联降解

1.3.1 Co/MOF-808(Zr)水解 BNPP

降解 BNPP 的试验在温度为 45 °C、pH = 8 的条件下进行,取浓度为 4 mol/L 的 BNPP 溶液 1.2 mL 于试管中,加入 10.8 mL N-乙基吗啉缓冲液,再加入 12 mg Co/MOF-808(Zr),搅拌后放入水域摇床中进行降解反应。每隔 1 h 从反应体系中取 300 μL 溶液于 2.7 mL 的超纯水中,进行 UV/Vis 测量。在 400 nm 处 4-NP 的吸收峰进行定期检测。

在条件优化时,分别改变反应的温度为 25、35、45、55 °C,优化催化剂的剂量,反应溶液质量浓度分别为 0.5、1.0、2.0、3.0、4.0 mg/L;优化底物 BNPP 浓度,反应溶液中其浓度分别为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1.0 mmol/L 以及反应 pH 的优化。

1.3.2 氢化 4-NP

使用 pH = 8 的 N-乙基吗啉缓冲溶液配制浓度为 0.02 mol/L 的 4-NP 溶液,取 750 μL 于 1.5 mL 二次水的比色皿中;配制浓度为 0.2 mol/L 的硼氢化钠溶液,取 750 μL 于比色皿中;最后取 60 μL 质量浓度为 2 mg/mL 的 Co/MOF-808(Zr)加入比色皿中,即刻使用紫外分光光度计持续进行扫描,直至反应结束。

1.3.3 Co/MOF-808(Zr)的级联降解反应

在反应条件为 pH = 8、45 °C、底物 BNPP 浓度为 0.4 mmol/L 及 Co/MOF-808(Zr)质量浓度为 2 mg/mL 的体系中,取 500 μL 反应产物于 2 mL 二次水的比色皿中,加入 500 μL 0.3 mol/L 的硼氢化钠溶液,摇匀后放入紫外分光光度计持续进行扫描,直至反应结束。图 1 为级联降解反应过程示意图。

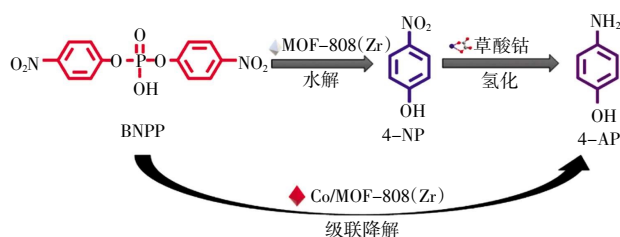


图 1 Co/MOF-808(Zr)级联反应示意

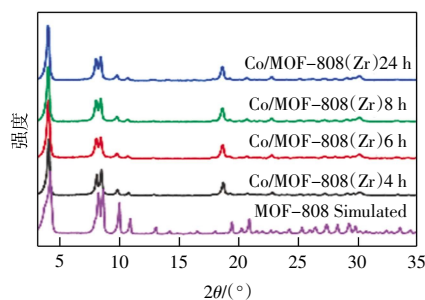
Fig.1 Schematic diagram of Co/MOF-808(Zr) cascade reaction

本文对反应条件进行了优化,探究出最佳的反应温度、pH值、催化剂浓度、底物浓度和级联反应所需的硼氢化钠的浓度。

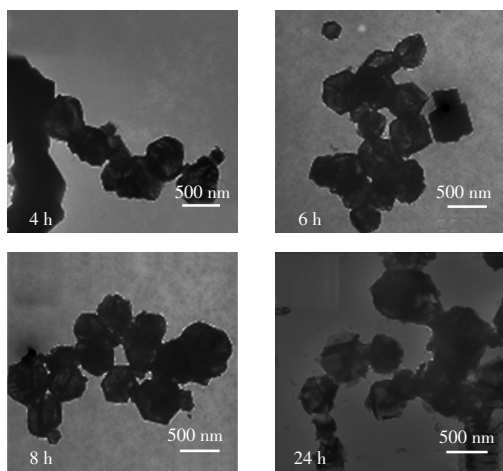
2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

本文通过后修饰法将草酸钴负载在预先合成的 MOF-808(Zr) 上, Co^{2+} 通过配位作用与 MOF-808(Zr) 上的自由羧基相整合。这里采用 X 射线衍射分析 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 对不同负载时间所制得的复合材料 Co/MOF-808(Zr) 的结构和形貌进行表征, 如图 2 所示。由图 2(a) 可见, 不同负载时间所获得的复合物其 XRD 特征峰和形貌结构都几乎没有变化, 表明 MOF-808(Zr) 具有非常高的化学稳定性, 经过长时间的负载也没有破坏其晶型结构。如图 2(b) 分别为 MOF-808(Zr) 负载草酸钴 4、6、8、24 h 的 TEM 图像, 由图 2(b) 可以观察到其保持了 MOF-808 的八面体晶型, 粒径分布均匀, 约为 250 nm 左右。



(a) XRD 图



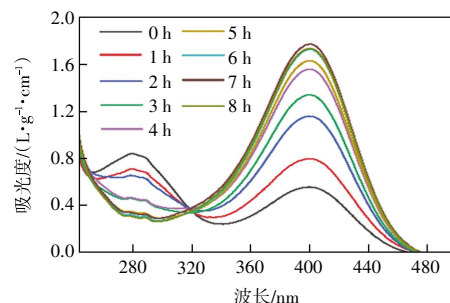
(b) TEM 图

图 2 不同负载时间制得 Co/MOF-808(Zr) 的 XRD 图和透射电子显微镜 (TEM) 图

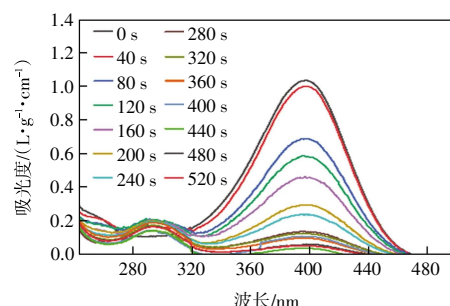
Fig.2 XRD and transmission electron microscopy (TEM) diagram of Co/MOF-808(Zr) obtained by different load times

2.2 级联降解 BNPP

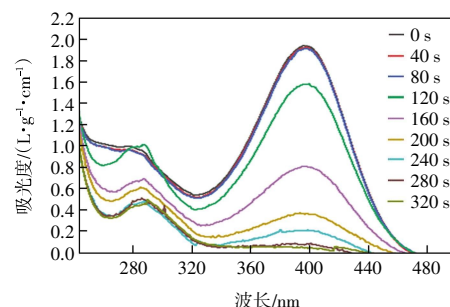
为直观地评价 Co/MOF-808(Zr) 催化 BNPP 的级联降解是否可行, 将级联反应分为相对独立的 2 步来进行, 结果如图 3 所示。



(a) BNPP 水解紫外光谱图



(b) 4-NP 氢化反应光谱



(c) 级联降解紫外光谱图

图 3 降解反应过程紫外光谱图

Fig.3 Ultraviolet spectra of degradation reaction process

首先使用 Co/MOF-808(Zr) 进行了 BNPP 的水解反应实验。如图 3(a) 为 BNPP 的水解随时间变化的紫外光谱图, 可以看出随着水解时间的增加, 280 nm 处 BNPP 的特征吸收峰不断降低, 400 nm 处 4-NP 的特征吸收峰不断升高, 说明随着 BNPP 的水解; 4-NP 逐步生成。由此可知 Co/MOF-808(Zr) 具有优异的磷酸酯酶模拟活性, 可以将 BNPP 水解为 4-NP。

随后验证负载在 MOF-808(Zr) 上的草酸钴的氢化催化活性, 图 3(b) 为 Co/MOF-808(Zr) 在硼氢化钠存在下将 4-NP 氢化为 4-AP 的紫外吸收光谱图, 可见随着氢化催化反应的进行, 400 nm 处的 4-NP 的吸收峰下降, 300 nm 处对硝基氨基苯酚逐步生成, 由此验证了 Co/MOF-808(Zr) 氢化催化性能。

BNPP的级联降解产物的紫外光谱图如图3(c)所示,当硼氢化钠溶液加入到Co/MOF-808(Zr)催化的BNPP的水解产物中,即可看到400 nm处4-NP的吸收峰逐渐降低至消失。这说明级联降解BNPP的反应过程的成功进行,Co/MOF-808(Zr)可以将BNPP降解为毒性更低的4-NP。

2.3 BNPP最佳水解条件探究

为探究BNPP水解的最佳反应条件,本文在不同温度、不同Co/MOF-808(Zr)剂量、不同BNPP浓度、不同pH值条件下水解BNPP,结果如图4所示。

图4(a)为不同温度下BNPP水解400 nm处吸光度,由图4(a)可知,随着温度升高,400 nm处吸光度越高,说明生成的4-NP越多,BNPP水解的越彻底。但45℃和55℃相差不大,随后的实验中均选取45℃作为BNPP水解温度;图4(b)为不同剂量Co/MOF-808(Zr)水解BNPP在400 nm处吸光度值随反应时间的变化情况,随着Co/MOF-808(Zr)质量浓度的增加,吸光度值随之升高。在0.5 mg/L和1.0 mg/L时,吸光度值较低;在2.0 mg/L、3.0 mg/L和4.0 mg/L时,吸光度值在较高水平。说明加入高于2 mg/L的Co/MOF-808(Zr)即可较好水解BNPP,生成较多的4-NP。因此,使用2 mg/L的Co/MOF-808(Zr)作为水解BNPP的催化剂浓度;图4(c)为水解不同浓度底物BNPP随反应进行的吸光度值,随着底物BNPP浓度的增加,水解生成的4-NP也随之增多,吸光度值也因此升高。值得注意的是在BNPP浓度分别在0.6 mmol/L、0.8 mmol/L和1.0 mmol/L时,吸光度值均处在较高水平且相差不大,因此将底物BNPP水解的最佳浓度选定为0.6 mmol/L;图4(d)为不同pH值水解BNPP的吸光度值随反应的变化情况,在中性和碱性环境中BNPP水解均可发生,在pH=8时,4-NP的吸光度可达到较高水平,BNPP水解效率最高,因此pH=8为BNPP水解的最佳pH值。

综上所述,水解BNPP的最佳条件为:温度45℃;Co/MOF-808(Zr)质量浓度2 mg/mL;底物BNPP浓度0.6 mmol/L;pH=8。

2.4 4-NP 氢化还原为 4-AP 的最佳硼氢化钠用量

为明确BNPP的水解产物4-NP氢化为4-AP所需硼氢化钠的最佳用量,在探究过程中发现0.05 mmol/L浓度的硼氢化钠在氢化催化16 min时,400 nm处吸收峰虽有下降,但仍在较高水平。于是,本文设计了0.06~0.30 mol/L的硼氢化钠浓度对4-NP的氢化催化环节,通过监测400 nm处4-NP特征吸收峰的变化情况,掌握4-NP氢化催化反应进程,如图5所示。图5(a)为0.06 mol/L浓度的硼氢化钠氢化4-NP的紫外光谱图,

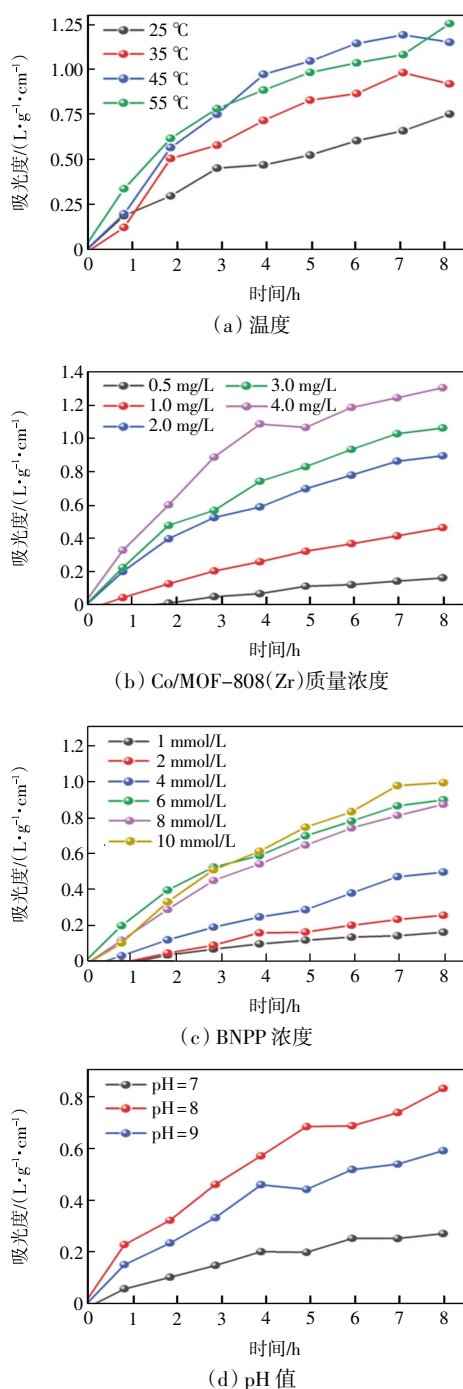
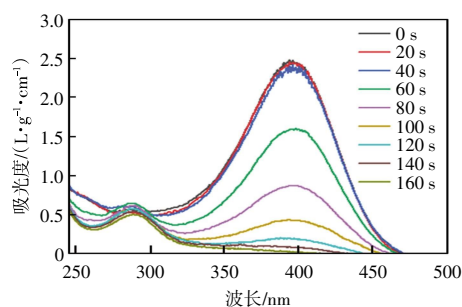


图4 BNPP水解400 nm处吸光度

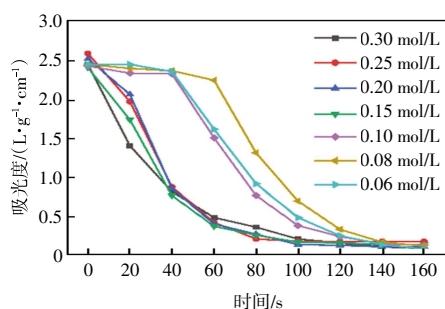
Fig.4 Absorbance of BNPP hydrolyzed at 400 nm

可以看出400 nm处的吸收峰在160 s内迅速下降,说明4-NP消失,被成功氢化还原为4-AP。

4-NP氢化催化为4-AP的吸光度值随时间变化情况如图5(b)所示,在0.06~0.10 mol/L浓度的硼氢化钠中,氢化反应速度在前60 s较为迟缓,而0.15~0.30 mol/L浓度的硼氢化钠存在下4-NP的氢化反应速度较快;但无论0.06~0.3 mol/L的哪一种浓度的硼氢化钠,均可促进4-NP顺利完成氢化反应。在反应进行



(a) 0.06 mmol/L 硼氢化钠



(b) 0.06–0.30 mol/L

图 5 4-NP 氢化的紫外光谱图和不同浓度硼氢化钠 400 nm 处吸光度值随时间变化情况

Fig.5 UV spectra of 4-NP hydrogenation and variation of absorbance values at different concentrations of sodium borohydride at 400 nm over time

160 s 时,均可基本完成氢化反应。

综上,使用 0.06 mol/L 浓度的硼氢化钠即可使得 BNPP 的水解产物 4-NP 在 Co/MOF-808(Zr)催化下顺利氢化,氢化速度可在 160 s 内迅速完成。

3 结 论

本文采用后修饰法制备草酸钴负载的 MOF-808 (Zr)复合材料 Co/MOF-808(Zr),并对其进行双(4-硝基苯)磷酸酯(BNPP)的级联降解,结果表明:

(1) MOF-808(Zr)不但能够模拟磷酸酯酶将神经毒剂 BNPP 降解为对硝基苯酚,而且也是草酸钴的载体,并利用草酸钴的氢化催化性能继续将对硝基苯酚降解为毒性更低的对氨基苯酚,实现 Co/MOF-808 (Zr)对 BNPP 的级联降解。

(2) 此级联降解反应的最佳反应条件为:温度 45 °C;Co/MOF-808(Zr)质量浓度 2 mg/mL;BNPP 浓度 0.6 mmol/L;硼氢化钠浓度为 0.06 mol/L。而且复合材料廉价易得,制备过程简单。

参考文献:

[1] MANCO G, PORZIO E, SUZUMOTO Y. Enzymatic detoxifica-

- tion: A sustainable means of degrading toxic organophosphate pesticides and chemical warfare nerve agents[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, 93(8): 2064–2082.
- [2] MALI H, SHAH C, PATEL D H, et al. Bio-catalytic system of metallohydrolases for remediation of neurotoxin organophosphates and applications with a future vision[J]. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 2022, 231: 111771.
- [3] THAKUR M, MEDINTZ I L, WALPER S A. Enzymatic bioremediation of organophosphate compounds: Progress and remaining challenges[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2019, 7: 289–296.
- [4] SINGH B K. Organophosphorus-degrading bacteria: Ecology and industrial applications[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2009, 7(2): 156–164.
- [5] BONVOISIN T, UTYASHEVA L, KNIPE D, et al. Suicide by pesticide poisoning in India: A review of pesticide regulations and their impact on suicide trends[J]. *BMC Public Health*, 2020, 20(1): 251–257.
- [6] OJHA A, GUPTA Y K. Evaluation of genotoxic potential of commonly used organophosphate pesticides in peripheral blood lymphocytes of rats[J]. *Human & Experimental Toxicology*, 2015, 34(4): 390–400.
- [7] YU C J, DU J C, CHIOU H C, et al. Increased risk of attention-deficit/hyperactivity disorder associated with exposure to organophosphate pesticide in Taiwanese children[J]. *Andrology*, 2016, 4(4): 695–705.
- [8] ROJASS, RODRÍGUEZ-DIÉGUEZ A, HORCAJADA P. Metal-organic frameworks in agriculture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(15): 16983–17007.
- [9] 张娜娜,姜博,邢奕,等.有机磷农药污染土壤的微生物降解研究进展[J]. *土壤*, 2018, 50(4): 645–655.
- ZHANG N N, JIANG B, XING Y, et al. Microbial degradation of organophosphorus pesticide contaminated soils[J]. *Soils*, 2018, 50(4): 645–655 (in Chinese).
- [10] ZHENG Y C, SU J X, ZHENG H, et al. Theoretical study of VX hydrolysis mechanism catalyzed by phosphotriesterase mutant H254R[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(29): 8986–8991.
- [11] FU Y Z, FAN F F, WANG B J, et al. Water-regulated mechanisms for eegradation of pesticides paraoxon and parathion by phosphotriesterase: Insight from QM/MM and MD simulations[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2022, 17(14):439–446.
- [12] 梁妃攀,吴思,夏宇正,等.金属-有机杂化材料用于有机磷毒剂检测与洗消的研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(13): 218–225.
- LIANG F P, WU S, XIA Y Z, et al. Research progress of metal-organic hybrid materials for detection and decontamination of organophosphate agents[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(13): 218–225(in Chinese).

- [13] RYU S G, KIM M K, PARK M, et al. Availability of Zr-based MOFs for the degradation of nerve agents in all humidity conditions[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2019, 274: 9–16.
- [14] MA D H, CAO Z X. Adsorption and degradation of the G-type nerve agent soman and its simulant dimethyl 4-nitrophenylphosphate by metal-exchange-modified MFU-4l metal-organic frameworks[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, 126(45): 19159–19168.
- [15] NATH I, CHAKRABORTY J, VERPOORT F. Metal organic frameworks mimicking natural enzymes: A structural and functional analogy[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(15): 4127–4170.
- [16] MA L, JIANG F B, FAN X, et al. Metal-organic-framework-engineered enzyme-mimetic catalysts[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(49): e2003065.
- [17] KIRLIKOVALI K O, CHEN Z J, ISLAMOGLU T, et al. Zirconium-based metal-organic frameworks for the catalytic hydrolysis of organophosphorus nerve agents[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(13): 14702–14720.
- [18] GONZÁLEZ L, GIL-SAN-MILLÁN R, NAVARRO J A R, et al. Green synthesis of zirconium MOF-808 for simultaneous phosphate recovery and organophosphorus pesticide detoxification in wastewater[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(37): 19606–19611.
- [19] KALINOVSKYY Y, WRIGHT A J, HISCOCK J R, et al. Swell and destroy: A metal-organic framework-containing polymer sponge that immobilizes and catalytically degrades nerve agents[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(7): 8634–8641.
- [20] BILAL M, BAGHERI A R, BHATT P, et al. Environmental occurrence, toxicity concerns, and remediation of recalcitrant nitroaromatic compounds[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 291: 112685.
- [21] 杜春保, 卢聪, 高明慧, 等. 磁性多孔纳米催化剂的制备及其催化对硝基苯酚的性能研究[J]. *应用化工*, 2022, 51(6): 1697–1701.
- DU C B, LU C, GAO M H, et al. Study on the preparation and catalytic property of magnetic porous nano-catalyst for p-nitrophenol[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(6): 1697–1701 (in Chinese).
- [22] KADAM V V, SHANMUGAM S D, ETTIYAPPAN J P, et al. Photocatalytic degradation of p-nitrophenol using biologically synthesized ZnO nanoparticles[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(10): 12119–12130.
- [23] LI H B, MA L, ZHOU L Y, et al. An integrated nanocatalyst combining enzymatic and metal-organic framework catalysts for cascade degradation of organophosphate nerve agents[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(76): 10754–10757.

本文引文格式:

黄艳凤,焦克楠,王晓荣,等. Co/MOF-808(Zr)复合材料的制备及其对有机磷化合物的降解性能[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(1): 50–55.

HUANG Y F, JIAO K N, WANG X R, et al. Preparation of Co/MOF-808(Zr) composites and their properties for degrading organophosphorus compounds[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(1): 50–55 (in Chinese).