

# 核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Sn-MOF}$ 的制备及其光催化性能研究

岳琳<sup>1</sup>, 曹云梦<sup>1</sup>, 张迎<sup>2</sup>, 王涛<sup>3</sup>, 罗晓<sup>1</sup>, 廉静<sup>1</sup>, 李再兴<sup>1\*</sup>

(1.河北科技大学环境科学与工程学院,河北省污染防治生物技术实验室,河北石家庄050018;  
2.湖北省建筑科学研究设计院绿建事业部,湖北武汉430000; 3.河北省生态环境厅,河北石家庄050051)

**摘要:**采用水热法合成了具有核-壳结构的金属-有机骨架复合材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Sn-MOF}$ 。通过 XRD、TEM、BET、FT-IR 和 DRS 等测试手段对复合材料进行了表征。以酸性大红 3R (AR3R) 为模拟废水,在氙灯光源下对  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Sn-MOF}$  进行光催化活性评估。研究了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  质量和催化剂质量浓度对光催化性能的影响。结果表明,与其他样品相比,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 3 @ \text{Sn-MOF}$  对 AR3R 的降解效果最好。当催化剂质量浓度为 6.7 g/L 时,在 30 min 内光催化降解 AR3R 可达 100%。经 5 次光催化循环实验后,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Sn-MOF}$  仍保持良好的稳定性和活性。

**关键词:**光催化;水热法;MOF;复合材料

中图分类号:O644.1;O643.3;X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)12-0125-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.12.025

## Preparation of core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Sn-MOF}$ and study on its photocatalytic performance

YUE Lin<sup>1</sup>, CAO Yun-meng<sup>1</sup>, ZHANG Ying<sup>2</sup>, WANG Tao<sup>3</sup>, LUO Xiao<sup>1</sup>, LIAN Jing<sup>1</sup>, LI Zai-xing<sup>1\*</sup>

(1.Pollution Prevention Biotechnology Laboratory of Hebei Province, School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China; 2.Green Building Division, Hubei Provincial Academy of Building Research and Design Co., Ltd., Wuhan 430000, China; 3.Department of Ecology and Environment of Hebei Province, Shijiazhuang 050051, China)

**Abstract:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Sn-MOF}$ , a metal-organic framework composite with core-shell structure, is successfully prepared via hydrothermal synthesis method, and is characterized by means of XRD, TEM, BET, FT-IR and DRS. The photocatalytic activity of the composite is evaluated through photocatalytic degradation of Acid Red 3R (AR3R) dyes under xenon lamp light source. The effects of the mass of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and the mass concentration of catalyst on photocatalytic performance are studied. It is shown that  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 3 @ \text{Sn-MOF}$  sample has the best degradation effect to AR3R compared with other samples. The degradation rate of AR3R reaches 100% within 30 min when the mass concentration of  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 3 @ \text{Sn-MOF}$  is 6.7 g·L<sup>-1</sup>.  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{Sn-MOF}$  maintains good stability and activity after five cycles of photodegradation to AR3R.

**Key words:** photocatalysis; hydrothermal; MOF; composite material

染料是人工合成的芳香族化合物,广泛应用于纺织、制药、造纸、涂料、塑料、食品、电镀等行业<sup>[1]</sup>。随着这些行业的发展,产生大量的染料废水,其约占工业废水总排放量的 10%<sup>[2]</sup>。在染料污染物中,毒性高、组成复杂的偶氮染料所占比例最高(80%),因其含有萘基、苯基、磺酸基等复杂的化学基团,很难分解成无害的化合物<sup>[3-4]</sup>。染料废水一旦排入环境将对人体的身体健康和环境造成严重影响。

近年来,一系列具有光催化性能的半导体基结构被应用于光催化降解水中有机污染物<sup>[5]</sup>。金属有机骨架(metal-organic framework, MOF)是一种新

型功能性的无机-有机杂化材料,具有类半导体特性,因其比表面积大、结构可调控、孔隙度高等优势,在光催化领域具有广阔的应用前景<sup>[6-8]</sup>。然而,MOFs 在水溶液中的稳定性较差,因为金属节点的亲水性容易导致金属配位键的水解,破坏框架结构。Sn 是一种硬路易斯酸,能与硬路易斯碱即羧酸盐形成强配位键,形成刚性的、相互连接的框架结构<sup>[9]</sup>。此外,核-壳或类核-壳纳米复合材料是实现多功能 MOFs 性能协同的最有效、最方便的方法之一<sup>[10]</sup>。Li 等<sup>[11]</sup>合成了核-壳结构的  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{MIL-100}(\text{Fe})$  用于光催化去除双氯芬酸钠,并取得了良好的去除

收稿日期:2020-12-31;修回日期:2021-09-30

基金项目:河北省重点研发计划项目(20373602D)

作者简介:岳琳(1980-),女,博士,副教授,从事水污染控制工程方向的研究,yuelintj@126.com;李再兴(1972-),男,博士,教授,从事水污染控制工程方向的研究,通讯联系人,li\_zaixing@163.com。

效果。金属或含金属纳米颗粒的核封装在 MOFs 壳层中,可以大大提高其抗团聚稳定性,避免光催化过程中的不均匀溶解或腐蚀<sup>[12]</sup>。

因此,笔者以  $\text{Sn}^{4+}$  为金属中心、对苯二甲酸为有机配体,利用水热法在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上原位合成一种水稳定性较高的核-壳结构  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$ 。以 AR3R 为目标污染物,系统地研究了  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  光催化性能。为实现 MOF 基材料在染料废水处理中的应用进行了初步的探索。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

四氧化三铁 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),上海阿拉丁生化科技有限公司生产;氯化亚锡 ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),天津欧博凯化工有限公司生产;AR3R,北斗化工有限公司生产; $N,N$ -二甲基甲酰胺 (DMF)、无水乙醇 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )、对苯二甲酸 (PTA)、氢氧化钠 (NaOH),天津永大化学试剂有限公司生产;所有试剂均为分析纯。

### 1.2 材料的制备

#### 1.2.1 Sn-MOF 的制备

将 0.582 g 的  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 0.428 g 的 PTA 溶于 12 mL 无水乙醇和 48 mL DMF 混合液中,搅拌至无色透明溶液后转移到 100 mL 的聚四氟乙烯反应釜中,170℃ 反应 8 h。冷却到室温后用无水乙醇和蒸馏水交替洗涤 3 次,在 80℃ 下烘干研磨得到白色粉末状的 Sn-MOF 材料。

#### 1.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$ 的制备

取 0.582 g 的  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 0.428 g 的 PTA 加入 12 mL 无水乙醇和 48 mL DMF 的混合溶液中,持续搅拌直至形成澄清溶液记为溶液 A。取  $X$  g 的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $X$  分别为 0.010、0.030、0.050、0.070、0.090 g) 超声分散在 12 mL 的无水乙醇中,记为悬浮液 B。将悬浮液 B 倒入溶液 A 中,持续搅拌 5 min 得到悬浮液 C。随后把悬浮液 C 转移到 100 mL 的聚四氟乙烯反应釜中在 170℃ 反应 8 h。冷却到室温后用无水乙醇和蒸馏水交替洗涤 3 次,在 80℃ 下烘干研磨得到灰白色粉末。所得样品按不同  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  质量分别命名为  $\text{Fe}_3\text{O}_4-1@ \text{Sn-MOF}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4-3@ \text{Sn-MOF}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4-5@ \text{Sn-MOF}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4-7@ \text{Sn-MOF}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4-9@ \text{Sn-MOF}$ 。

### 1.3 材料的表征

利用 101-OAB 型 X 射线衍射仪 (XRD, 日本东京司乐仪器有限公司生产, Cu 靶,  $K\alpha$  射线,  $\lambda =$

1.541 84 nm,  $V=60$  kV,  $I=300$  mA,  $2\theta=0.5 \sim 140^\circ$ ) 测试催化剂的晶型;利用日本 JEOL 生产的 JEM-2100 型高分辨透射电子显微镜 (TEM) 观察样品的微观形貌和结构;利用氮气吸附解吸等温线 (BET F-Sorb 2400) 测试样品的比表面积;利用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Nicolet 6700) 测定样品的化学成分;利用紫外-可见漫反射仪 (DRS, EVOLUTION 2200, 200~800 nm) 分析其吸收波长及禁带宽度。

### 1.4 光催化性能试验

在石英管中加入 30 mL 配制好的 AR3R (质量浓度为 50 mg/L) 溶液和一定量吸附饱和后的催化剂,并用 5% 的稀盐酸及 5% 的 NaOH 溶液将该体系内的 pH 调至 3.0。将石英玻璃管放入光化学反应器 (GEL-LAB500) 中,光反应光源为氙灯 (波长 280~980 nm)。在光照条件下持续搅拌,每隔 15 min 取 2 mL 混合液,离心过滤,在 507 nm 的最大吸收波长下,通过 Vis-7220 型可见-紫外分光光度计测定水样吸光度,计算 AR3R 的降解率 ( $\eta$ ):

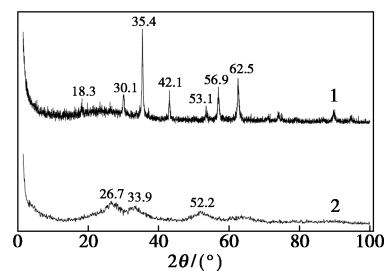
$$\eta = [(C_0 - C_t) / C_0] \times 100\%$$

式中: $\eta$  为 AR3R 的降解率; $C_0$  为 AR3R 的初始浓度; $C_t$  为  $t$  时刻 AR3R 的浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 表征

Sn-MOF 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 中可以看出,Sn-MOF 在  $2\theta$  为 26.7、33.9、52.2° 处出现的衍射峰分别对应 (110)、(101)、(211) 晶面。该样品的衍射峰强度低、峰面积大,说明 Sn-MOF 的结晶度不高。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  在  $2\theta$  为 18.3、30.1、35.4、42.1、53.1、56.9、62.5° 处出现的衍射峰分别对应 (111)、(220)、(311)、(112)、(400)、(511)、(440) 晶面。其中,在 30.1、35.4、56.9、62.5° 处的衍射峰与立方  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS No.19-0629) 相对应<sup>[13]</sup>,而 53.1° 处的峰属



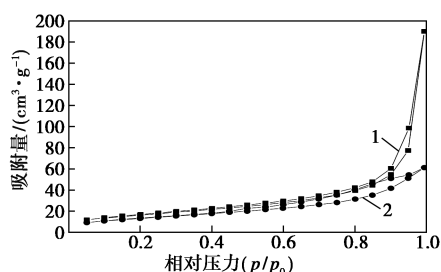
1— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$ ; 2—Sn-MOF

图 1 Sn-MOF 与  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  的 XRD 图谱

$\text{Sn-MOF}$  的衍射峰。表明成功制备出  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  纳米材料。此外,从衍射峰的锐度和强度可以看出,该复合材料具有较高的结晶度,有利于催化剂中自由电荷的扩散。

## 2.2 BET 表征

$\text{Sn-MOF}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  的  $\text{N}_2$ -吸附脱附曲线如图 2 所示。由图 2 中可以看出,根据 IUPAC 分类,2 种样品的等温线呈典型的 IV 型等温线,表明  $\text{Sn-MOF}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  具有高度的中孔结构。 $\text{Sn-MOF}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  的比表面积、孔容、孔径如表 1 所示。由表 1 中可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的加入增大了样品的比表面积和孔径,意味着催化剂表面的活性位点增多,有利于提高其光催化性能。



1— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$ ; 2— $\text{Sn-MOF}$

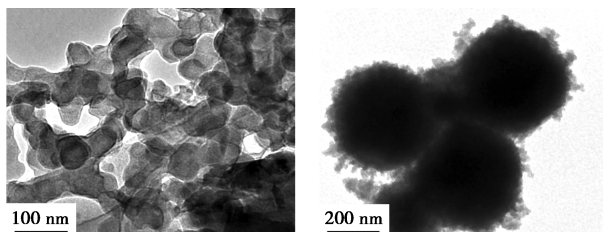
图 2  $\text{Sn-MOF}$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  的  $\text{N}_2$ -吸附脱附曲线

表 1 合成样品的比表面积、孔容及孔径

样品	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔径/ nm
$\text{Sn-MOF}$	48.679	0.808	3.825
$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$	59.949	0.808	4.000

## 2.3 TEM 表征

$\text{Sn-MOF}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  的 TEM 图如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出, $\text{Sn-MOF}$  呈球形,并通过有机骨架连接,粒径在 40~50 nm 之间。从图 3(b)中可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  也呈球形,粒径范围为 400~500 nm。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为磁核,表面包覆着  $\text{Sn-MOF}$ ,说明成功制备了核-壳结构的纳米复合材料。



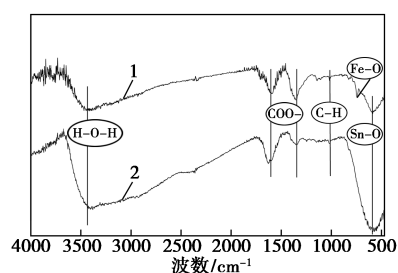
(a)  $\text{Sn-MOF}$

(b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$

图 3  $\text{Sn-MOF}$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  的 TEM 图

## 2.4 FT-IR 表征

$\text{Sn-MOF}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  的 FT-IR 图谱如图 4 所示。由图 4 可知,在  $3427.9 \text{ cm}^{-1}$  处观察到的峰对应于  $\text{H-O-H}$  振动,这是由于合成的样品中存在水分子和  $\text{O-H}^{[14]}$ 。在  $1596.9 \text{ cm}^{-1}$  和  $1352.3 \text{ cm}^{-1}$  处的峰是由于羧基团的不对称和对称伸缩模式<sup>[15]</sup>。 $1016.4 \text{ cm}^{-1}$  处的峰归属于脂肪族  $\text{C-H}$  的伸缩振动<sup>[16]</sup>。 $\text{Sn-O}$  的伸缩振动峰出现在  $586.8 \text{ cm}^{-1}$  处<sup>[17]</sup>。然而,与  $\text{Sn-MOF}$  红外谱图不同的是  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  在  $742.8 \text{ cm}^{-1}$  处出现了  $\text{Fe-O}$  的伸缩振动峰。

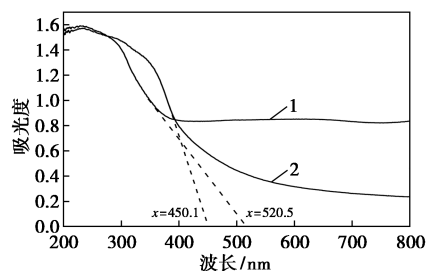


1— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$ ; 2— $\text{Sn-MOF}$

图 4  $\text{Sn-MOF}$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  的 FT-IR 图谱

## 2.5 DRS 表征

利用紫外-可见漫反射光谱测定了  $\text{Sn-MOF}$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  的光学特性,如图 5 所示。由图 5 中可以看出, $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  的最大吸收波长在  $520.5 \text{ nm}$ , $\text{Sn-MOF}$  的最大吸收波长在  $450.1 \text{ nm}$ ,说明  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  在可见光区(400~800 nm)具有良好的光吸收特性,且对可见光的吸收能力明显高于  $\text{Sn-MOF}$ 。意味着  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  可以利用太阳光来驱动光催化反应。因为  $\text{Fe}$  是一种过渡金属元素,具有出色的电子转移能力,可以增加  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  对可见光的吸收<sup>[18]</sup>;而且, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的加入也会降低复合材料的禁带宽度,使得价带(VB)上的电子更容易向导带(CB)跃迁,从而产生更多的电子-空穴对,这将生成更多的自由基来氧化有机物。

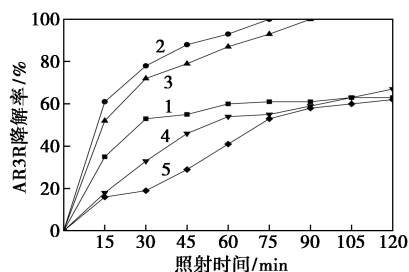


1— $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$ ; 2— $\text{Sn-MOF}$

图 5  $\text{Sn-MOF}$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  的 DRS 图谱

## 2.6 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$ 的光催化性能及其稳定性

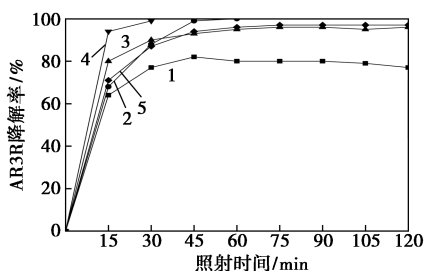
不同  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  掺杂量下的复合材料的光催化性能如图 6 所示。由图 6 中可以看出,随着  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  质量的增加,AR3R 的降解率先升高后降低。其中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4-3@ \text{Sn-MOF}$  对 AR3R 的降解效果最佳,75 min 内降解率达到 100%。一方面,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的引入增大了复合材料的比表面积,增加了新的活性位点,从而提高了催化剂的光催化活性;另一方面,随着  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的增加,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与 Sn-MOF 之间会发生更多的电子转移,从而加快对 AR3R 的降解。然而,加入过多的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  会使其团聚,影响 Sn-MOF 在其上的均匀分散,进而影响  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  的光催化性能。



1— $\text{Fe}_3\text{O}_4-1@ \text{Sn-MOF}$ ; 2— $\text{Fe}_3\text{O}_4-3@ \text{Sn-MOF}$ ;  
3— $\text{Fe}_3\text{O}_4-5@ \text{Sn-MOF}$ ; 4— $\text{Fe}_3\text{O}_4-7@ \text{Sn-MOF}$ ;  
5— $\text{Fe}_3\text{O}_4-9@ \text{Sn-MOF}$

图 6 不同  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  掺杂量下复合材料的光催化性能

不同催化剂质量浓度下的  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  光催化性能如图 7 所示。  $\text{Fe}_3\text{O}_4-3@ \text{Sn-MOF}$  质量浓度由 1.7 g/L 增加到 6.7 g/L,30 min 内 AR3R 的降解率由 76.1% 提高到 100%。继续增加  $\text{Fe}_3\text{O}_4-3@ \text{Sn-MOF}$  的质量浓度,AR3R 的降解率降至 86.5%。从理论上讲,催化剂的质量浓度越高,生成的自由基越多,光催化作用越强<sup>[19]</sup>。如果催化剂的质量浓度过少,无法生成足够的活性基团,污染物去除效果较差;但加入的量过多会导致催化剂的团聚,不仅会掩



1—1.7 g/L; 2—3.3 g/L; 3—5.0 g/L; 4—6.7 g/L; 5—8.3 g/L

图 7 不同催化剂质量浓度下复合材料的光催化性能

盖催化剂的活性位点,而且会降低透光率,影响催化剂的光吸收,从而对有机物的降解能力下降。因此,催化剂质量浓度为 6.7 g/L 时光催化性能最佳。

为了研究催化剂的稳定性,在最优条件下连续进行 5 次循环实验,结果如表 2 所示。第 3 次循环后,AR3R 的降解率有所下降,这主要是由回收过程中  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  的损失所致。经过 5 次循环后,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  的光催化效率仍能达到 96.5%。表明核-壳结构的形成降低了催化剂的光腐蚀性,使其具有良好的稳定性和循环性能,可用于染料废水的重复处理。

表 2  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  光催化降解 AR3R 的重复使用性

循环次数	1	2	3	4	5
降解率/%	100	99.8	98.1	97.8	96.5

## 2.7 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$ 的光催化机理

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  光催化降解 AR3R 的机理如图 8 所示。在光的照射下,Sn-MOF 壳层价带上的电子受到激发跃迁到导带,在价带上留下空穴。而 Fe 是一种过渡金属元素,可以将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  导带上的电子转移到 Sn-MOF 的表面,一方面降低了催化剂的电子-空穴对的复合率;另一方面催化剂表面的  $h^+$  和  $e^-$  可以与溶液中的水和溶解氧反应,生成  $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2^-$ 。这些自由基会攻击 AR3R 的官能团,将其降解成小分子物质。

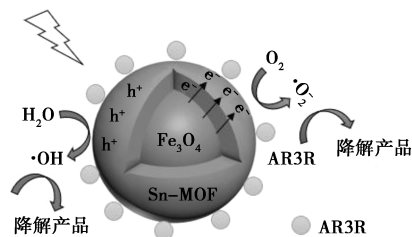
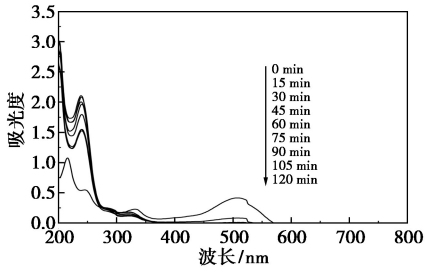


图 8  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  光催化降解 AR3R 机理图

AR3R 溶液在不同降解阶段的全波段扫描图谱如图 9 所示。由图 9 可知,初始 AR3R 光谱上有 4 个吸收峰,分别在 216、245、333 nm 和 507 nm 处。在 507 nm 处的吸收峰归属于 AR3R 中的显色基团 ( $-\text{N}=\text{N}-$ ),在 333 nm 处的吸收峰归属于萘环,而 200~300 nm 之间的吸收带归属于含苯物质<sup>[20-21]</sup>。光催化处理 30 min 后 507 nm 处的吸收峰消失,说明  $-\text{N}=\text{N}-$  易被反应体系中的自由基破坏。光催化处理 120 min 后 333 nm 处吸光度峰值明显下降,而 200~300 nm 处吸光度峰值上升,说明在光的激发下,反应体系中的自由基破坏了染料分

子中的大部分苯环,从而产生苯系物等中间产物。最后,AR3R的吸收峰未完全消失,表明AR3R的高降解率主要表现在—N=N—的破坏,而芳香化合物并未完全矿化。这与反应时间有关。



1—0 min; 2—15 min; 3—30 min; 4—45 min; 5—60 min;  
6—75 min; 7—90 min; 8—105 min; 9—120

图9 AR3R溶液在不同阶段的全波段扫描

### 3 结论

$\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  对 AR3R 模拟染料废水具有较好的降解效果。研究表明,当催化剂的质量浓度为 6.7 g/L 时,  $\text{Fe}_3\text{O}_4-3@ \text{Sn-MOF}$  光催化降解 AR3R 的效果最好,在最优条件下,在 30 min 内 AR3R 的降解率达到 100%。  $\text{Fe}_3\text{O}_4-3@ \text{Sn-MOF}$  具有较好的光催化性能,一方面是由于核-壳纳米材料的合成增加了催化剂的比表面积,也增强了催化剂对可见光的吸收;另一方面,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  作为核芯促进了光生电荷的分离。此外,循环实验表明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{Sn-MOF}$  具有较好的稳定性,核-壳结构的形成降低了催化剂的光腐蚀。

### 参考文献

[1] Quan X, Luo D, Wu J, *et al.* Ozonation of acid red 18 wastewater using  $\text{O}_3/\text{Ca}(\text{OH})_2$  system in a micro bubble gas-liquid reactor [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(1): 283-291.

[2] 岳琳,张迎,张文丽,等. Sn-MOF 对染料废水中酸性大红 3R 的吸附特性[J]. *环境工程学报*, 2019, 13(11): 2553-61.

[3] Kiayi Z, Lotfabad T B, Heidarinasa A, *et al.* Microbial degradation of azo dye carmoisine in aqueous medium using *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 9763 [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 608-619.

[4] Da Silveira Salla J, Dotto G L, Hotza D, *et al.* Enhanced catalytic performance of  $\text{CuFeS}_2$  chalcogenide prepared by microwave-assisted route for photo-Fenton oxidation of emerging pollutant in water [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104077.

[5] Ramezanalizadeh H, Manteghi F. Synthesis of a novel MOF/ $\text{CuWO}_4$  heterostructure for efficient photocatalytic degradation and removal of water pollutants [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 172: 2655-2666.

[6] 崔继方,崔文权.金属有机骨架材料在光催化领域的应用研究进展[J]. *陶瓷*, 2019, 11: 65-70.

[7] Pi Y, Li X, Xia Q, *et al.* Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 351-371.

[8] Yu H, Han J, An S, *et al.* Ce(III, IV)-MOF electrocatalyst as signal-amplifying tag for sensitive electrochemical aptasensing [J]. *Biosens Bioelectron*, 2018, 109: 63-69.

[9] Ghosh A, Das G. Green synthesis of Sn(II)-BDC MOF: Preferential and efficient adsorption of anionic dyes [J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 2020, 297: 110039.

[10] Li Z, Li M, Bian Z, *et al.* Design of highly stable and selective core/yolk-shell nanocatalysts—A review [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 188: 324-341.

[11] Li S, Cui J, Wu X, *et al.* Rapid in situ microwave synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MIL-100}(\text{Fe})$  for aqueous diclofenac sodium removal through integrated adsorption and photodegradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 373: 408-416.

[12] Liu Y, Liu Z, Huang D, *et al.* Metal or metal-containing nanoparticle @ MOF nanocomposites as a promising type of photocatalyst [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 388: 63-78.

[13] Wang C, Mutahir S, Wang L, *et al.* Hierarchical MOF-derived layered  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  QDs @ C imbedded on graphene sheets as a high-performance anode for Lithium-ion storage [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 509: 144882.

[14] 陈颖,翟勃银,梁宇宁,等. g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Ti-MOF 复合材料的合成及其光催化性能 [J]. *石油学报(石油加工)*, 2020, 36(1): 160-168.

[15] Sargazi G, Afzali D, Ebrahimi A K, *et al.* Ultrasound assisted reverse micelle efficient synthesis of new Ta-MOF @  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  core/shell nanostructures as a novel candidate for lipase immobilization [J]. *Materials Science & Engineering. C, Materials for Biological Applications*, 2018, 93: 768-775.

[16] Sargazi G, Afzali D, Mostafavi A. A novel synthesis of a new thorium (IV) metal organic framework nanostructure with well controllable procedure through ultrasound assisted reverse micelle method [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 41: 234-251.

[17] 王耀先,王明芳.  $\text{SnO}_2$ -SBA-15 介孔分子筛的制备与表征 [J]. *平顶山学院学报*, 2020, 35(2): 36-38.

[18] Liu J, Lin H, He Y, *et al.* Novel  $\text{CoS}_2/\text{MoS}_2@ \text{Zeolite}$  with excellent adsorption and photocatalytic performance for tetracycline removal in simulated wastewater [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 260: 121047.

[19] Mohamed F, Abukhadra M R, Shaban M. Removal of safranin dye from water using polypyrrole nanofiber/Zn-Fe layered double hydroxide nanocomposite (Ppy NF/Zn-Fe LDH) of enhanced adsorption and photocatalytic properties [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 640-641: 352-363.

[20] 岳琳,杨勤,韩义朋,等. 生物模板法制备  $\text{FePMo}(12)/\text{SiO}_2$  复合材料及光催化特性 [J]. *环境科学与技术*, 2017, 40(7): 115-119.

[21] Zhang J, Huang G Q, Liu C, *et al.* Synergistic effect of microbubbles and activated carbon on the ozonation treatment of synthetic dyeing wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 201: 10-18. ■