

Sn 基双配体金属有机骨架光催化性能与机理研究

杨智程, 岳琳*, 王梦菲, 廉静, 罗晓, 刘艳芳

(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重点实验室, 河北 石家庄 050000)

摘要:以对苯二甲酸(PTA)和二甲基咪唑(2-MI)为竞争配体,采用溶剂热法制备了新型 Sn 基双配体金属有机骨架光催化剂(Sn-PTA-MI)。利用 XRD、SEM、FT-IR、DRS 和电化学测试对制备的光催化剂进行形貌、结构表征以及能带分析。以阳离子型染料罗丹明 B(Rh B)为目标污染物,考察了不同因素对光催化剂活性的影响。结果表明,当 PTA 和 2-MI 的投加摩尔比为 2:3、催化剂投加质量浓度为 1.50 g/L 时,光催化 40 min 后 Rh B 的去除率达到 99% 以上,并且反应受 pH 影响较小。参与催化降解反应的主要活性组分为 $\cdot\text{O}_2^-$,其次是 h^+ 。

关键词:光催化;染料废水;双配体金属有机骨架;罗丹明 B

中图分类号:X788;0631

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)01-0178-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.01.031

Photocatalytic properties and mechanism of a Sn-based dual ligand metal-organic framework

YANG Zhi-cheng, YUE Lin*, WANG Meng-fei, LIAN Jing, LUO Xiao, LIU Yan-fang

(Hebei Provincial Key Laboratory of Pollution Prevention Biotechnology, School of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: A novel Sn-based dual ligand metal-organic framework photocatalyst (Sn-PTA-MI) is prepared via solvothermal method by using terephthalic acid (PTA) and 2-methylimidazole (2-MI) as competing ligands. The morphology, structure and energy band of the prepared photocatalyst are characterized by means of XRD, SEM, FT-IR, DRS and electrochemical test. Taking Rhodamine B, a cationic dye, as targeting pollutant, the effects of different factors on the photocatalytic activity of the photocatalyst are investigated. Results show that the removal rate of Rhodamine B exceeds 99% after 40 min of photocatalysis, and the reaction is less affected by pH when the molar ratio of PTA and 2-MI is 2:3 in the catalyst and the mass concentration of catalyst is 1.50 g·L⁻¹. Main active groups involved in the catalytic degradation reaction are $\cdot\text{O}_2^-$, followed by h^+ .

Key words: photocatalysis; dye wastewater; dual ligand metal-organic framework; Rhodamine B

近年来,绿色、清洁、氧化降解高效的光催化技术在有机废水处理领域的应用广泛。光催化剂通过在太阳光的激发下产生超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、空穴(h^+)等活性组分降解有机污染物,从而达到废水无害化处理的目的^[1]。高性能、应用广泛、稳定的光催化剂是光催化技术研究的重点^[2]。金属有机骨架(MOFs)材料的最大优点就是可以调控金属离子与有机配体,采用简单的合成方法设计出具有不同微观形貌和理化性质的光催化材料。在之前的工作中,以 Sn^{2+} 为金属活性中心、对苯二甲酸(PTA)为有机配体,通过溶剂热法制备出了对酸性大红 3R 具有优异的吸附特性及光催化效果的 Sn 基 MOF 材料^[3]。虽然其对一些阴离子染料如

酸性大红 3R、甲基橙等具有优异的降解效果,但对于阳离子染料罗丹明 B,其光催化降解效果并不理想。研究表明,不同官能团的有机配体组装而成的 MOF,同时引入酸性和碱性基团可满足一些功能的应用^[4]。郭等^[5]通过添加二甲基咪唑(2-MI)作为配位调节剂和路易斯碱性位点,开发了同时具有路易斯酸性位点(Zn^{2+})和碱性位点(2-MI)的 MOF-5,表现出较高的催化活性。王^[6]课题组研究发现,以 2-MI 作为有效功能调节剂设计得到的 MOF 材料,有效改善了 HKUST-1 本体的晶体结构,在晶体结构中存在 2-MI 与金属结点的配位,未配位的 2-MI 能够作为碱提高晶体的催化性能。此外,羧酸盐基 MOF 需要 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)在高温下

收稿日期:2024-01-24;修回日期:2024-08-03

基金项目:石家庄市科学技术研究与发展计划项目(211240173A);河北省重点研发计划项目(20373602D,21373602D)

作者简介:杨智程(1999-),男,硕士生,研究方向为水污染控制,yyyangzc@163.com;岳琳(1980-),女,博士,副教授,研究方向为水污染控制、水资源管理与优化配置,通讯联系人,yuelintj@126.com。

分解生成的二甲胺作为碱,去质子化羧酸连接配体,与金属离子进行配位生长。然而,羧酸有机配体去质子化程度低,影响 MOF 颗粒生长。2-MI 不仅可在金属中心充当竞争性配体,还可以充当桥连配体去质子化的路易斯碱,促进晶体的成核与生长。

笔者以 PTA 和 2-MI 为有机配体竞争配位,设计了 Sn 基双配体 MOF (Sn-PTA-MI),并以阳离子染料 RhB 为目标污染物,评价 Sn-PTA-MI 光催化性能,并测试分析其形貌和结构,通过捕获实验与 DRS 分析、电化学分析探究光催化机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化锡二水合物 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、对苯二甲酸 85% ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$, 简称为 PTA)、新胭脂红 ($\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Na}_3\text{O}_{10}\text{S}_3$, 简称为 AR18),罗恩(上海)化工科技生产;*N,N*-二甲基甲酰胺 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$, 简称为 DMF)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)、异丙醇 [$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, 简称为 IPA]、乙二胺四乙酸二钠 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$, 简称为 EDTA-2Na),永大(天津)化学试剂生产;氢氧化钠 (NaOH)、甲基橙 ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{SO}_3\text{Na}$, 简称为 MO)、无水硫酸钠 (Na_2SO_4),大茂(天津)化学试剂厂生产;盐酸 (HCl , 36%~38%),科密欧(天津)化学试剂有限公司生产;罗丹明 B ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, 简称为 RhB)、二甲基咪唑 ($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, 简称为 2-MI),阿拉丁(上海)生化科技公司生产;对苯醌 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, BQ),山东西亚化学股份有限公司生产;超纯水 (H_2O),实验室自制。所有化学品除标注外都是分析级,并直接使用。

1.2 光催化剂的制备

称取 0.005 mol PTA 溶于 20 mL DMF 中,记为溶液 A;称取 0.01 mol $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.005 mol 2-MI 溶于 20 mL 乙醇中,记为溶液 B。将溶液 A 倒入溶液 B 中,搅拌 15 min 至混合均匀。将混合溶液倒入水热反应釜中,温度 150℃ 保持 12 h,过滤后的白色沉淀用超纯水和无水乙醇交替洗涤 3 次,在 60℃ 下干燥后研磨得到配体摩尔比为 1:1 的光催化剂 Sn-PTA-MI,命名为 1 号催化剂。改变 PTA 和 2-MI 的投加量,制备 PTA 和 2-MI 摩尔比分为 2:3 和 7:3 的 2、3 号催化剂。其余条件不变,只加 PTA 配体的 Sn 基 MOF 材料为 Sn-PTA。

1.3 催化剂性能表征

通过 X 射线衍射仪 (XRD, Rigaku Ultima IV) 对样品的晶相组成进行分析。利用扫描电子显微镜

(SEM, Hitachi S-4800-I) 观察样品的形貌特征。利用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Bruker TENSOR27) 分析样品的元素状态和化学组成。利用紫外-可见漫反射光谱仪 (DRS, Shimadzu UV3600) 研究样品的光学特性。利用三电极系统的电化学工作站 (CHI660D, 上海辰华仪器) 测量样品的莫特-肖特基曲线。电化学测试以饱和甘汞电极 (SCE) 作为参比电极、铂丝电极为对电极、玻碳电极为工作电极,以 0.2 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液为电解液。

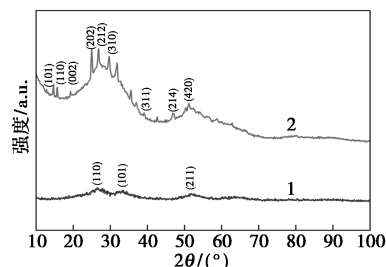
1.4 光催化性能评价

称量一定的催化剂和 50 mL 一定浓度的污染物置于石英管中,放入光化学反应器中,先进行 30 min 的暗反应吸附,达到吸附平衡,打开开灯进行光催化降解实验,每隔 20 min 取 2 mL 反应溶液经 0.22 μm 的有机系针式过滤器过滤后,用紫外-可见分光光度计 (UV2600) 测定吸光度值,计算染料的降解率。

2 结果与讨论

2.1 晶型分析

利用 XRD 对所制备样品的晶相结构进行分析,结果如图 1 所示。由图 1 可知,Sn-PTA 的晶体结构中 26.6、33.8、51.8° 对应 SnO_2 标准卡片中 (JCPDS No. 46-1088) 的 (110)、(101) 和 (211) 晶面。并且 3 个衍射峰强度较小,说明其结晶度不高。而双配体 Sn-PTA-MI 在衍射角 2θ 分别为 14.8、15.7、19.4、25.1、26.9、29.8、37.1、47.3、51.4° 出现衍射峰,分别与 $(\text{Sn})_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ PDF #84-2157 的 (101)、(110)、(002)、(202)、(212)、(310)、(311)、(214)、(420) 特征衍射峰相匹配。因此,添加 2-MI 后所制备的 Sn-PTA-MI 以 $(\text{Sn})_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 晶型为主,具有明显峰型,晶型生长良好。



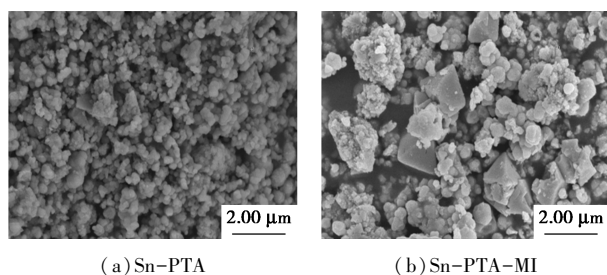
1—Sn-PTA; 2—Sn-PTA-MI

图 1 光催化剂样品的 XRD 图

2.2 形貌分析

通过 SEM 观察样品的形貌特征,结果如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出,Sn-PTA 表面呈现蓬松

且大小不均匀的颗粒结构。而从图 2(b) 中可以看出, Sn-PTA-MI 表面颗粒尺寸明显更大, 这得益于加入的 2-MI 起到竞争配体作用, 促进了晶体快速成核, 晶体结构快速生长。此外, 从图 2(b) 中可以看出, 晶体结构中也出现了一些块状颗粒^[7], 说明有一部分 2-MI 配体与金属节点进行了配位, 形成多面体结构。

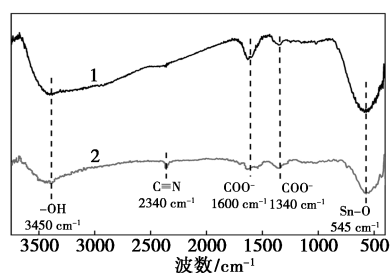


(a) Sn-PTA (b) Sn-PTA-MI

图 2 光催化剂的 SEM 图

2.3 FT-IR 分析

通过 FT-IR 对样品的元素状态和化学组成进行分析, 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 位于 3 450 cm^{-1} 左右处的谱带归属于—OH 基团^[8], 表明存在结合的水分子; 在 2 340 cm^{-1} 左右处的谱带代表 C≡N 的存在^[9], 这来自于引入的 2-MI 配体; 而在 1 600 cm^{-1} 和 1 340 cm^{-1} 左右处的谱带出现了 COO⁻ 的对称伸缩振动特征峰和不对称伸缩特征峰, Sn-PTA-MI 较单配体 Sn-PTA 的 COO⁻ 特征峰有所削弱, 这也证实了 2-MI 与 PTA 的竞争配位效应; 在 545 cm^{-1} 左右处的谱带是 Sn—O 的伸缩振动特征峰^[3]。表明双配体 Sn-PTA-MI 的成功合成。



1—Sn-PTA; 2—Sn-PTA-MI

图 3 光催化剂的 FT-IR 图谱

2.4 紫外-可见漫反射光谱分析

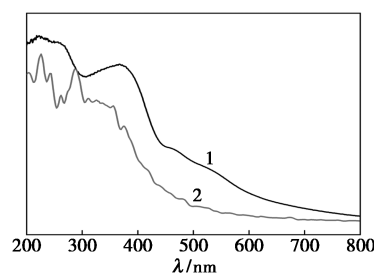
通过 DRS 表征技术对样品进行吸光能力测试, 结果如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出, Sn-PTA 和 Sn-PTA-MI 的最大吸收波长都处于 450 nm 附近。2-MI 的加入没有使催化剂对光的利用能力产生较大影响。利用 Taucs 公式估算了 Sn-PTA-MI

的禁带宽度, 如式(1)所示^[10], 2 个催化剂的带隙差距并没有受到竞争配位影响产生较大差异。

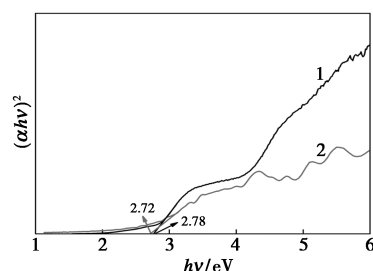
$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

式中: α 为吸收系数; $h\nu$ 为光子能量; A 为常数; n 为电子跃迁类型; E_g 为半导体的禁带宽度。

通过计算得出单配体 Sn-PTA 和 Sn-PTA-MI 的带隙值分别为 2.78 eV 和 2.72 eV。



(a) 光催化剂的 DRS 谱图



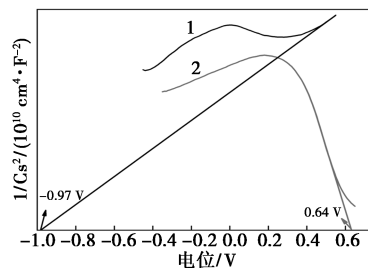
(b) 光催化剂的 Tauc's 曲线

1—Sn-PTA; 2—Sn-PTA-MI

图 4 光催化剂的 DRS 分析

2.5 莫特-肖特基曲线

为了得出光催化剂材料的能带结构和半导体类型, 使用饱和甘汞电极 (SCE) 为参比电极, 通过电化学工作站测得了莫特-肖特基曲线, 结果如图 5 所示。通常, n 型半导体的曲线具有正斜率, 而 p 型半导体具有负斜率^[11]。此外, p 型和 n 型半导体的平带电势 (E_{fb}) 可以通过莫特-肖特基曲线横坐标上的外推直线的截距来估算, 并可视为费米能级^[12]。假设费米能级很接近于能带的边缘, 因此可将获得的 E_{fb} 作为导带 (CB) 或 (VB) 的边缘。从图 5 中可



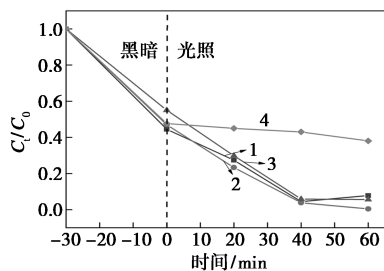
1—Sn-PTA; 2—Sn-PTA-MI

图 5 光催化剂的莫特-肖特基曲线

以看出,Sn-PTA 呈现出正斜率,而 Sn-PTA-MI 表现出负斜率,说明所制备的光催化剂分别属于 n 型和 p 型半导体。通过外推,Sn-PTA 和 Sn-PTA-MI 的莫特-肖特基曲线在 x 轴的交点分别为 -0.97 V 和 0.64 V。由于 SCE 与标准氢电极的偏差在 0.22 eV,因此 Sn-PTA 材料的 CB 边缘和 Sn-PTA-MI 材料的 VB 边缘分别为 -0.75 eV 和 0.86 eV。

2.6 催化剂的性能分析

以 RhB 为目标污染物,考察了不同配体摩尔比对催化剂性能的影响,结果如图 6 所示。由图 6 可知,Sn-PTA 光催化降解阳离子染料 RhB 效果较差,光照条件下,RhB 的质量浓度只降低了 10% 左右。而加入竞争配体 2-MI 后,Sn-PTA-MI 光催化效果得到明显提升。这得益于新合成的 Sn-PTA-MI 催化剂同时具有路易斯酸性位点 (Sn^{2+}) 和碱性位点 (2-MI)。 Sn^{2+} 作为路易斯酸性位点在催化过程中作为电子受体,与 RhB 阳离子染料所带有的 $-\text{C}=\text{N}^+$ 具有静电斥力,而在添加碱性位点后使得 Sn-PTA-MI 有更多位点来参与降解反应^[13]。在多相催化中,MOF 催化主要是由于催化剂中存在的大量活性位点,具有足够酸碱对的催化剂比全酸性/碱性催化剂更具有活性^[5]。因此在合适的 2 种配体竞争配位下,PTA 和 2-MI 摩尔比为 2:3,Sn-PTA-MI 具有优异的光催化效果。



1—1 号催化剂;2—2 号催化剂;3—3 号催化剂;4—Sn-PTA

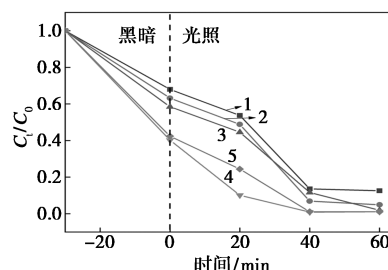
图 6 不同配体摩尔比催化剂对光催化性能的影响

2.7 催化剂投加质量浓度与 RhB 质量浓度对光催化性能的影响

催化剂的投加质量浓度对 RhB 降解的影响如图 7(a) 所示。从图 7(a) 中可以看出,随着催化剂投加质量浓度的增加,其吸附位点增多,暗反应吸附效果随投加质量浓度的递增而提升,然而当催化剂质量浓度超过 1.50 g/L 达到 1.75 g/L 时,光催化反应效果有所降低,表明当催化剂的投加质量浓度过高时,引发的粒子间的光屏蔽效应降低了光催化性能^[14]。因此,Sn-PTA-MI 光催化实验最适投加质

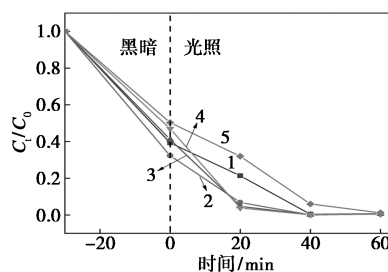
量浓度为 1.50 g/L。

RhB 初始质量浓度对光催化效果的影响如图 7(b) 所示。从图 7(b) 中可以看出,RhB 质量浓度较低时,Sn-PTA-MI 光催化降解实验也能取得较好效果。当催化剂的投加质量浓度一定时,单位时间内污染物和活性组分在催化剂界面有效碰撞的次数会随污染物质量浓度的增加而增高。在初始反应物质量浓度为 30 mg/L,在反应初期,RhB 降解效果稍差,但随着时间的延长,反应 40 min 后,RhB 降解率达到 99%。当 RhB 初始质量浓度为 70 mg/L 时,过多的染料分子会占据拥堵吸附位点并且影响光的透入,从而导致催化效果变差。总的来说,在光催化 60 min 内 RhB 污染物都可被降低至较低水平。



1— 0.75 g/L;2— 1.00 g/L;3— 1.25 g/L;4— 1.50 g/L;5— 1.75 g/L

(a) 催化剂投加质量浓度对光催化活性的影响



1— 30 mg/L;2— 40 mg/L;3— 50 mg/L;4— 60 mg/L;5— 70 mg/L

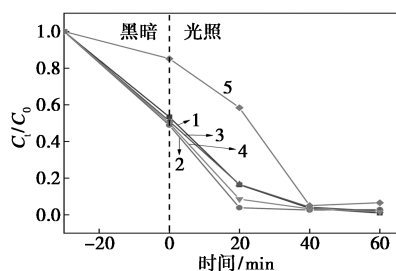
(b) 污染物质量浓度对光催化活性的影响

图 7 初始催化剂投加质量浓度和污染物质量浓度对光催化活性的影响

2.8 初始 pH 对 Sn-PTA-MI 材料光催化效果分析

溶液 pH 会影响催化剂表面和反应中间各种物质的电荷状态,降低催化剂对光生电子的接收,从而影响材料的活性和表面活性物种的产生速率^[15]。溶液 pH 对 Sn-TAP-MI 光催化降解 RhB 性能的影响如图 8 所示。从图 8 中可以看出,在不同 pH 条件下,Sn-TAP-MI 光催化剂对 RhB 的催化降解影响不大,催化剂在 $3\sim 9$ 的 pH 范围内均可降解 RhB 分子至较低水平,其中 pH 为 5.25 时,RhB 降解最快, 20 min 光催化反应后 RhB 降解率就能达到

96%。而随着 pH 逐步升高,至 11.33 时,碱性条件下改变了催化材料表面电荷^[16],与 RhB 染料分子形成了静电斥力,导致暗反应下吸附量的减少,进而对光催化反应造成了一定影响;但随着反应时间的延长,污染物降解速率逐渐加快,反应 40 min 后, RhB 降解率仍然能达到 95%。由此可以看出,光催化剂 Sn-TAP-MI 对废水 pH 的适用范围较宽。

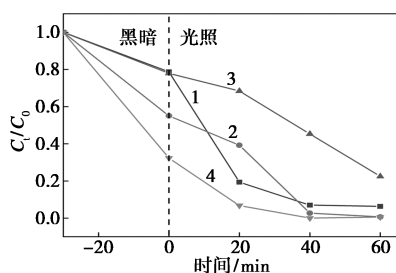


1—pH=3.23; 2—pH=5.25; 3—pH=7.29; 4—pH=9.03;
5—pH=11.33

图 8 初始 pH 对光催化剂活性的影响

2.9 活性物种分析

通过自由基捕获实验,探究了主要参与 RhB 分子降解过程的活性物种。在 RhB 溶液中分别添加了 EDTA-2Na、IPA 和 BQ 来捕获光催化过程所产生的 h^+ 、 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$,结果如图 9 所示。由图 9 可知,在添加 IPA 后,光催化活性几乎没有受到影响。而 BQ 和 EDTA-2Na 添加后,光催化性能出现显著的下落,在光照 60 min 后, RhB 降解率分别由 99% 降低至 77% 和 93%,表明光催化活性受到了抑制,证明影响催化反应的主要参与活性自由基为 $\cdot O_2^-$,其次是 h^+ 。



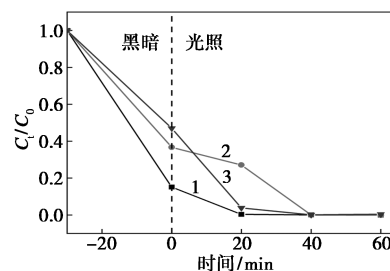
1—EDTA-2Na; 2—IPA; 3—BQ; 4—无捕获剂

图 9 光催化剂的捕获实验

2.10 对不同染料分子的光催化降解特性

为了探究添加竞争配体 2-MI 增加路易斯碱性位点后, Sn-PTA-MI 光催化剂对阴、阳离子染料光催化效果,分别以阴离子染料 AR18、MO 和阳离子染料 RhB 为目标污染物进行光催化降解实验,结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出,在光照 40 min

内, AR18、MO 和 RhB 的降解效率几乎均达到 100%。表明在竞争配位下的 Sn-PTA-MI 同时存在的路易斯酸碱位点对于阴离子染料 AR18、MO 的磺酸根离子和阳离子染料 RhB 的 $-C=N^+$ 具有良好的静电吸附能力,从而提供了广泛的活性位点^[17]。此外,在可见光的刺激下,染料会因为自身的光敏性而产生光电子,通过电荷吸引接触光催化剂表面,并将光电子转移到光催化剂的 CB 上^[18]。 O_2 在 CB 上获得光电子并加速分解生成 $\cdot O_2^-$,然后参与降解染料分子。

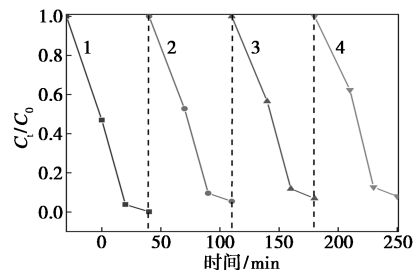


1—AR18; 2—MO; 3—RhB

图 10 光催化剂对不同污染物的催化活性

2.11 材料的稳定性

光催化反应结束后回收催化剂,利用水和乙醇交替洗涤 3 次后烘干重复实验,结果如图 11 所示。从图 11 中可以看出,经过每次反应后,催化剂的降解效率呈略微下降趋势,经过 4 次循环后, Sn-PTA-MI 光催化剂对 RhB 的光催化降解效率仍能达到 92%。经过多次洗涤,催化剂的损失以及中间产物对孔隙的堵塞都是导致催化剂光催化效果下降的原因。总的来说, Sn-PTA-MI 光催化剂具有较好的循环稳定性和重复利用性。



1—第 1 次; 2—第 2 次; 3—第 3 次; 4—第 4 次

图 11 循环次数对于光催化剂活性的影响

2.12 光催化机理分析

通过自由基的测定结果和 DRS 分析,参与光催化降解的主要活性物种为 $\cdot O_2^-$, Sn-PTA-MI 的带隙值为 2.72 eV。结合莫特-肖特基曲线所测得能带结构,表明 Sn-PTA-MI 的 VB 边缘为 0.86 eV,根据

带隙值计算得出 Sn-PTA-MI 的 CB 边缘为 -1.86 eV 。因此 Sn-PTA-MI 光催化降解 RhB 的简易机理如图 12 所示。催化剂受光激发 VB 上的电子跃迁至 CB, CB 上的电子与氧气结合产生了 $\cdot\text{O}_2^-$, 而 $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位在 2.80 eV , 表明催化剂的 VB 表面无法生成 $\cdot\text{OH}$ 。此外, RhB 染料分子光敏化带来的光电子也与 CB 上所产生的电子共同产生了 $\cdot\text{O}_2^-$; 另外, 还有一部分在价带上的 h^+ 也可将 RhB 氧化降解为小分子物质、 CO_2 和 H_2O , 这与捕获剂的实验结果一致。

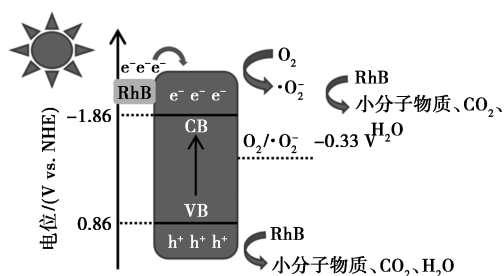


图 12 光催化剂催化机理

3 结论

采用溶剂热法合成了 Sn-PTA-MI 光催化剂, 表征结果表明 PTA 与 2-MI 竞争配位成功, 晶体结构生长良好。

(1) PTA 与 2-MI 投入摩尔比为 2:3、投加催化剂质量浓度为 1.50 g/L 时, 对于低质量浓度范围内的 RhB 均具有接近 100% 的去除效果, 降解效果几乎不受 pH 的影响。同时由于竞争配位的作用, Sn-PTA-MI 引入的路易斯酸性位点 (Sn^{2+}) 和碱性位点 (2-MI) 为光催化降解提供了广泛的活性位点, 对 RhB、AR18、MO 均表现出了优异光催化活性。

(2) 参与降解 RhB 的主要活性组分为 $\cdot\text{O}_2^-$, 其次是 h^+ 。并且 Sn-PTA-MI 在 4 次循环实验下仍具有良好的光催化效果。

参考文献

- [1] 连危洁, 陈博, 杜喜望. $\delta\text{-FeOOH}$ 对刚果红的吸附及光催化降解[J]. 分析试验室, 2023, 42(8): 1100-1106.
- [2] 付秋平, 罗敏, 姜杰. NiFe_2O_4 对刚果红的光催化降解性能研究[J]. 分析试验室, 2021, 40(2): 222-225.
- [3] 岳琳, 张迎, 张文丽. 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): 2553-2561.
- [4] Zhang Y F, Bo G, Chen R F. Engineering a zirconium MOF through tandem "click" reactions: A general strategy for quantitative loading of bifunctional groups on the pore surface[J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(4): 2288-2295.
- [5] Guo C Y, Zhang Y H, Zhang L. 2-Methylimidazole-assisted synthesis of a two-dimensional MOF-5 catalyst with enhanced catalytic activity for the Knoevenagel condensation reaction[J]. CrystEngComm, 2018, 20(36): 5327-5331.
- [6] Guo C Y, Zhang Y H, Zhang L. 2-Methylimidazole-assisted synthesis of nanosized $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ for controlling the selectivity of the catalytic oxidation of styrene[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(9): 5289-5296.
- [7] Alrefae S H, Meshari A, Kholood A. Adsorption and effective removal of organophosphorus pesticides from aqueous solution via novel metal-organic framework: Adsorption isotherms, kinetics, and optimization via Box-Behnken design[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 38(41): 22206.
- [8] Ghosh A, Das G. Facile synthesis of Sn(II)-MOF using waste PET bottles as an organic precursor and its derivative SnO_2 NPs: Role of surface charge reversal in adsorption of toxic ions[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105288.
- [9] Shaaban F, El-Desouky M G, Alrefae A. Adsorption and effective removal of organophosphorus pesticides from aqueous solution via novel metal-organic framework: Adsorption isotherms, kinetics, and optimization via Box-Behnken design[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 384: 122206.
- [10] Lin H, Xin T, Wang. Enhanced visible-light photocatalysis of clofibric acid using graphitic carbon nitride modified by cerium oxide nanoparticles[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 405: 124204.
- [11] 肖东彩, 侯国安, 赵艳敏. $\text{BiPO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 异质结光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 印染, 2023, 49(11): 68-73.
- [12] Guo Z S, Hao W, Li M. Phosphorus-doped graphene quantum dots loaded on TiO_2 for enhanced photodegradation[J]. Applied Surface Science, 2020, (526): 146724.
- [13] 李增贝. Pt- TiO_2 @BC 的合成及其对染料光催化降解和吸附性能研究[D]. 郑州: 中原工学院, 2023.
- [14] 刘廷予, 宫懿桐, 赵锦. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合光催化剂降解罗丹明 B 的研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(2): 92-95.
- [15] 陈建勇, 郑涛, 李成才, 等. 二维 MOF-5/PVDF 复合膜的制备及其在重金属离子 Cu^{2+} 吸附中的应用[J]. 化工新型材料, 2023, 51(10): 265-271.
- [16] 黄星星, 张国珍, 张洪伟. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{GO}/\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 光催化剂的制备及其对罗丹明 B 的降解性能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(5): 1500-1508.
- [17] 王东东. 钨基金属有机框架对水中染料的吸附性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2023.
- [18] Zhang J Y, Su C L, Xie X J. Enhanced visible light photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution activated by HKUST-1: Performance and mechanism[J]. RSC Advances, 2020, 1(61): 3728-3734. ■