

金属-有机骨架在水处理中的应用研究进展

王崇臣, 王 恂

(北京建筑大学建筑结构与环境修复功能材料北京市重点实验室, 北京 100044)

[摘要] 金属-有机骨架材料由于具有独特的结构和性能特点,在水处理中的应用逐步成为热点研究领域。介绍了金属-有机骨架用于荧光传感检测、吸附去除水体中的有机污染物及重金属离子、高级氧化降解有机污染物、光催化还原六价铬、杀菌除藻等领域的研究进展。同时还对金属-有机骨架在水处理领域的研究趋势进行了展望。

[关键词] 金属-有机骨架;荧光传感检测;吸附;高级氧化;杀菌除藻

[中图分类号] X703 [文献标识码] A [文章编号] 1005-829X(2020)11-0001-09

The application of metal-organic frameworks in the wastewater treatment: A state-of-the-art review

Wang Chongchen, Wang Xun

(Beijing Key Laboratory of Functional Materials for Building Structure and Environment Remediation, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: The applications of metal-organic frameworks(MOFs) in the water treatment has gradually become a hot research field due to their unique structures and corresponding properties. This review highlights the current status of the MOFs' applications in water treatment including fluorescent sensing detect, adsorptive removal of organic pollutants and heavy metals, organic pollutants degradation with the aid of advanced oxidation reaction, photocatalytic Cr(VI) reduction as well as antibacterial and algae removal. Also, the research trend of the MOFs' application in water treatment is proposed.

Key words: metal-organic frameworks; fluorescent sensing detect; adsorption; advanced oxidation process; antibacterial

金属-有机骨架(MOFs),又被称为多孔配位网络(porous coordination networks)或多孔配位聚合物(porous coordination polymers),具有多样的结构、超大的比表面积、可控的孔径和拓扑结构、丰富的活性位点等特点,因此引发了诸多领域研究人员的关注和热情^[1]。MOFs易于培养单晶,可表征其精准结构,有助于研究其性能与结构之间的构效关系。同时MOFs的模板特性使其具有可设计性,并可从分子水平对其进行调控从而提高其性能。

近年来,MOFs在环境修复领域的研究工作越来越多。2016年王崇臣等通过文献计量学分析了1995年—2014年MOFs在环境修复领域的研究现状,并预测了其在环境修复研究领域的发展趋势^[2]。

2020年中国环境科学研究院曾平课题组再次通过文献计量学分析了1999年—2018年MOFs在环境修复领域的研究现状^[3],其分析结果验证了王崇臣等当年对此领域发展趋势的预测。在水处理领域,MOFs不仅被广泛用于传感检测水体中的污染物,还能作为高效吸附剂或高效催化剂去除水体污染物。同时MOFs还因可缓慢释放金属离子(Ag⁺或Cu²⁺等)或光催化作用而实现杀菌除藻的功能。笔者将根据本课题组在此领域的相关研究成果并结合这一领域的典型综述性论文,对金属-有机骨架在水处理领域的研究现状和进展予以综述,并提出这一领域的发展趋势和研究走向。

[基金项目] 国家自然科学基金(51878023,51578034);北京自然科学基金(8202016);北京市属高等学校长城学者培养计划(CIT&TCD20180323);北京市属高等学校创新团队建设与教师职业发展计划(IDHT20170508);北京市百千万人才工程(2019A22)

1 MOFs 用于传感检测水中污染物

荧光型 MOFs (LMOFs) 是一类重要的 MOFs 材料, 可吸收能量产生光子发射, 产生响应信号。由于 LMOFs 具较长荧光寿命、较高量子产率、较高反应灵敏度及对传感检测靶物具有选择性等优点而成为当前荧光传感领域的研究热点^[4]。MOFs 作为传感器用于传感检测水体中污染物的原因有: (1) 其结构中功能性活性位点(路易斯酸/碱、不饱和金属等)可用于待检测分子或离子的选择性识别; (2) 结构中的高孔隙率及规整的通道可实现吸附-解吸待测靶物^[5]。总之, MOFs 在传感检测水体中污染物时, 既充当待测污染物检测器还能作为预浓缩器。LMOFs 用于传感检测水体中污染物的方式主要有荧光猝灭型、荧光增强型及比率型, 其中荧光猝灭型是最常见的传感检测方式。具传感检测性能的 MOFs 应具备一些特性, 比如: (1) 与待测污染物作用导致其发生某些变化以产生某种特殊响应信号; (2) 这种变化需可被检测; (3) 产生响应信号的过程可逆^[6]。S. K. Ghosh 团队曾就荧光型 MOFs 的应用现状进行了详尽的论述^[4], 指出 LMOFs 已被用于传感检测爆炸性污染物、无机阳离子和阴离子、有毒物质(H_2S 、 CN^- 、有机胺、苯胺、抗生素等)、湿度、pH、挥发性有机污染物(VOCs)、温度等。

S. K. Ghosh 团队首次报道了将荧光 MOFs $UiO-67@N(Zr_6O_4(OH)_4L_6, L=2\text{-苯基吡啶-5,4'-二羧酸})$ 作为荧光探针用于高选择性传感检测多种硝基爆炸物共存时水中的三硝基苯酚(TNP)的研究^[7]。随 TNP 浓度的增加, 悬浮于水中的 $UiO-67@N$ 荧光强度逐渐减弱(荧光猝灭效率高达 73%), 而其他共存硝基爆炸物的荧光猝灭效率极低, 表明 $UiO-67@N$ 可选择性传感检测 TNP。TNP 浓度低至 2.6 mmol/L 时, 荧光猝灭现象依然明显, 表明 $UiO-67@N$ 具较高灵敏度。采用 Stern-Volmer 方程拟合计算 TNP 对 $UiO-67@N$ 荧光猝灭过程的猝灭系数, 发现 TNP 的猝灭系数为 $2.9 \times 10^{-4} \text{ L/mol}$, 远大于共存的其他硝基爆炸物, 进一步说明 TNP 对 $UiO-67@N$ 具有高效猝灭能力。TNP 紫外可见吸收光谱与 $UiO-67@N$ 荧光发射光谱重叠, 表明荧光猝灭过程主要是 $UiO-67@N$ 与 TNP 之间发生了福斯特共振能量转移(FRET)。随后, 越来越多的 MOFs 被用于传感各种爆炸物污染物, 比如硝基芳香族化合物、硝基苯、2,4-二硝基甲苯等^[4]。北京工业大学李建荣课题组制备了高稳定

BUT-12 和 BUT-13, 并将其用作荧光传感器, 通过荧光猝灭不仅能检测水中微量爆炸性物质三硝基苯酚和 4-硝基苯酚, 还能传感检测水体中的抗生素污染物(比如呋喃西林、呋喃妥因)^[8]。同时越来越多的 MOFs 被用来传感检测苯胺、有机磷、真菌毒素等^[4]。

同济大学闫冰课题组报道了一种 Tb^{3+} 修饰的 $Tb^{3+}@Cd-MOF(Cd-MOF(((Me_2NH_2)_2) \cdot (Cd_3(5-tbip)_4) \cdot 2DMF)_n, 5-tbipH_2=5\text{-叔丁基-1,3-苯二羧酸})$, 通过荧光猝灭传感检测水中的 Fe^{3+} 和 $Cr_2O_7^{2-}$, 最低检出限分别为 0.010 mmol/L 和 0.012 mmol/L^[9]。 $Tb^{3+}@Cd-MOF$ 在多种有机溶剂及水溶液中展现出稳定性。 Fe^{3+} 使 $Tb^{3+}@Cd-MOF$ 发生荧光猝灭的机理源于 Fe^{3+} 与其配体产生相互作用及 Fe^{3+} 与 $Tb^{3+}@Cd-MOF$ 中的 Tb^{3+} 发生了离子交换。 $Cr_2O_7^{2-}$ 溶液(DMF 溶剂)与 $Tb^{3+}@Cd-MOF$ 配体的 UV-vis 光谱发生了重叠, 推测其荧光猝灭的机理可能为 $Cr_2O_7^{2-}$ 与 $Tb^{3+}@Cd-MOF$ 配体之间对于紫外光的竞争吸收引起的。北京建筑大学王崇臣课题组合成了一种新型水稳性 Ln-MOF 材料 BUC-69 ($[Eu_2(\text{clhex}) \cdot 2H_2O] \cdot H_2O, \text{clhex}=1,2,3,4,5,6\text{-环己烷六羧酸})$ 用于传感检测对氨基苯甲酸($p\text{-ASA}$)^[10]。BUC-69 用于荧光传感 $p\text{-ASA}$ 时表现出高选择性和灵敏度, 最低检出限为 1.81 $\mu\text{mol/L}$ 。此外 BUC-69 在传感测试 $p\text{-ASA}$ 时可被循环利用至少 5 次。BUC-69 对检测环境的抗干扰能力强, 在多种共存离子存在时, 仍能实现 $p\text{-ASA}$ 高灵敏度和高准确性检测。在检测真实湖水配制的模拟废水中 $p\text{-ASA}$ 时, 检测结果与电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测试结果一致。 $p\text{-ASA}$ 致使 BUC-69 荧光猝灭的机理主要为 $p\text{-ASA}$ 与 BUC-69 间对紫外光的竞争吸收。此外多种 MOFs 材料还被用于传感检测水体中的 K^+ 、 Al^{3+} 、 MnO_4^- 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ag^+ 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Hg^{2+} 等金属离子^[4]。

同济大学李卓课题组等用 Eu^{3+} 对王崇臣课题组合成的 BUC-14^[11] 进行修饰得到 $Eu@BUC-14$ ^[12], 将其用作高效荧光探针传感检测水中的磷酸根, 最低检测限为 0.88 $\mu\text{mol/L}$, 响应时间为 5 min。 $Eu@BUC-14$ 传感检测磷酸根具有优异的选择性, 不受水体中 15 种阴离子和 11 种金属离子的干扰, 这是因为 $Eu@BUC-14$ 对磷酸根具有较强的吸附能力(吸附容量为 57.9 mgP/g), 因此具有高效的荧光猝灭效果。另外, 多种 MOFs 还能传感检测水体中的 CO_3^{2-} 、 ClO_4^- 、 SCN^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 F^- 、 CN^- 等阴离子^[4]。

到目前为止, 有诸多研究者研发荧光型 MOFs

材料并将其用于水中污染物的传感检测,但是在应用于实际水体污染物的检测时还需进一步加强研究。在传感检测有机污染物时,应加强待测有机污染物结构与 LMOFs 荧光猝灭之间的关系,并从理论上予以合理解释。LMOFs 用于检测真实污水中污染物时,需要克服水中的共存物质、色度、浊度等干扰因素的影响,因此在进行基础研究时,应加强共存物质对传感效果和准确度的影响。从 LMOFs 传感检测污染物的角度来看,器件化、标准化和裸眼可视化也是今后的一个研究发展方向,这样便于方便、快捷、实时传感监测水体中的污染物。

2 MOFs 用于吸附去除水中污染物

目前,因具有巨大的孔隙率、适合的孔几何构型、丰富的官能团及特征表面电性,MOFs 被广泛用作吸附剂吸附去除环境中的各种污染物^[13]。还可通过在 MOFs 中引入配位不饱和点(CUS 或开放金属位点)、对配体进行改性及引入活性位点等方式在 MOFs 和吸附质之间形成更多作用力,进一步加强了其吸附去除环境污染物的能力^[14]。MOFs 对吸附质的吸附行为如吸附动力学、吸附容量、吸附热力学、选择性及 MOFs 的稳定性和可循环利用性均受其高度有序框架结构、疏水性、比表面积、官能团、孔径大小及其分布情况等因素的影响^[15]。

北京建筑大学王崇臣课题组利用电化学沉积法合成的 ZIF-67 吸附去除了 21 种常见有机染料,其中包含 4 种阳离子型染料、16 种阴离子型染料和 1 种中性染料^[16]。该工作不仅系统研究了 ZIF-67 对各种有机染料的吸附容量以及对应的吸附动力学、吸附热力学参数等,还系统研究了 ZIF-67 对不同染料的吸附机理。ZIF-67 在广泛的 pH 范围内呈现正 Zeta 电位,因此通过静电作用力对阴离子型染料展现出很好的吸附性能。ZIF-67 外围的不饱和 Co^{2+} 易于和水解离出的 OH^- 结合:一方面, OH^- 易于被更强的路易斯碱(比如甲基橙中的 $-\text{SO}_3^{2-}$)取代,因此染料中的特定官能团可与 ZIF-67 中的 Co^{2+} 结合;另一方面, OH^- 易与一些染料中的特定官能团(比如 $-\text{NH}_2$)形成氢键。另外,ZIF-67 中的咪唑环与染料中的苯环还可通过 $\pi-\pi$ 堆积作用进一步增强吸附作用。鉴于选定的有机染料电性不同、尺寸不同及携带的官能团种类不同,ZIF-67 对不同染料呈现出优先吸附现象。为此,王崇臣课题组还将 ZIF-67^[16]、BUC-17^[17]等 MOFs 作为填料填充 SPE 小柱,实现了

混合染料的高效分离,为有机样品的富集和分离等前处理提供了可能,进一步扩展了 MOFs 材料的应用范围。同时 MOFs 还被广泛用于吸附去除各种新兴有机污染物,比如药物及个人护理品(PPCPs)^[18]、兽药^[18]、工业新兴污染物^[18]、杀虫剂^[18]、全氟化合物^[19]及水中油类物质^[20]等。

苏州大学王旻凹课题组制备了介孔阳离子钽-有机骨架(SCU-8)(内部孔道直径为 2.2 nm、比表面为 $1\ 360\ \text{m}^2/\text{g}$),用来吸附阴离子型全氟辛烷磺酸(PFOS,大小约为 1.7 nm)污染物^[21]。向阴离子重铬酸根(1.34 nm)和甲基蓝(1.98 nm)水溶液中加入 SCU-8 后,上述两种溶液在短时间被脱色,而 SCU-8 晶体颜色因吸附了重铬酸根和甲基蓝分别变成黄色和蓝色,验证了 SCU-8 的正电性和大孔道特性。当待处理溶液中 PFOS 为 $1\ \text{mg/L}$ 时,SCU-8 在 30 s 内实现 88% 的去除率,其吸附速率也明显优于其他吸附剂。当硝酸根、碳酸根、氯离子、硫酸根等竞争阴离子以 50 倍浓度共存时,SCU-8 对 PFOS 的去除率仍能保持 70% 以上,选择性和抗干扰能力优于其他吸附材料。该工作还利用分子动力学首次通过理论计算对 SCU-8 吸附 PFOS 过程进行模拟以探讨吸附机理,得出了吸附 PFOS 的驱动力,即在吸附过程中存在静电作用、疏水作用、氢键作用和范德华力作用。

华南理工大学林璋课题组制备了氨基修饰的 UiO-67($\text{UiO}-67-\text{NH}_2$)用于高效吸附去除对氨基苯甲酸($p\text{-ASA}$)^[22],吸附容量是原始 UiO-67 的 2 倍。通过 X 射线吸收精细结构谱(EXAFS)、X-射线光电子能谱及泛函理论计算(DFT),确定 UiO-67- NH_2 吸附 $p\text{-ASA}$ 的作用力包括 $\text{As}-\text{O}-\text{Zr}$ 配位作用、氢键作用和 $\pi-\pi$ 堆积作用。在 UiO-67 中引入氨基能进一步增强上述作用力,从而提高了 UiO-67- NH_2 吸附 $p\text{-ASA}$ 的能力。经 UiO-67- NH_2 对含低浓度 $p\text{-ASA}$ ($<5\ \text{mg/L}$) 的模拟自然水体和废水处理,含砷量可分别满足世界卫生组织(WHO)的饮用水标准和中国地表水标准。北京建筑大学王崇臣课题组将 MIL-88A^[23]、BUC-17^[24]、BUC-70^[25]等负载于棉花纤维上,实现了对 $\text{As}(\text{III})$ 、 $\text{As}(\text{V})$ 、 $p\text{-ASA}$ 和洛克沙肿(ROX)的高效吸附去除。以 MIL-88A(Fe)为例^[23],其对水中 $\text{As}(\text{III})$ 、 $\text{As}(\text{V})$ 、 $p\text{-ASA}$ 和 ROX 等 4 种砷污染物具有吸附速度快和吸附效率高等特点,主要作用力是形成 $\text{As}-\text{O}-\text{Fe}$,且吸附过程受共存物质干扰小,优于多数同类吸附剂。将 MIL-88A(Fe)修饰在

棉花纤维上后,其吸附性能未受影响。由于棉花纤维与 MIL-88A(Fe)紧密结合,避免了 MIL-88A(Fe)粉末在吸附过程中可能流失到环境中而难以再生,实现了能便捷地将吸附材料和待处理污染物从水体中分离,增加了材料的环境友好与可回收利用性。除此之外,MOFs 还被广泛用于吸附去除 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 $Cr(VI)/Cr(III)$ 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 $Mn(VII)$ 、 Ba^{2+} 等重金属污染物,同时还能吸附 PO_4^{3-} 、 F^- 、 ClO_4^- 、碱金属/碱土金属离子以及贵金属离子等^[26-32]。

苏州大学王芑凹课题组设计并合成了一种新型三维阳离子 MOF 材料 $(Ni_2(tipm)_3(NO_3)_4, tipm = 四[4-(1-咪唑)苯基]甲烷)$ (SCU-102)^[33],其中的 NO_3^- 可与放射性 $^{99}TcO_4^-$ 进行高效、快速离子交换。SCU-102 对 $^{99}TcO_4^-$ 的吸附速率非常快,10 min 即可吸附去除溶液中全部的 $^{99}TcO_4^-$ (初始质量浓度为 28 mg/L),优于传统阴离子交换树脂和其他阳离子 MOFs 材料。SCU-102 在目前报道的材料中对 $^{99}TcO_4^-$ 选择性最佳。在 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等竞争阴离子高浓度存在的情况下依然可以选择性吸附去除 $^{99}TcO_4^-$ 。为验证 SCU-102 处理真实核材料污染物废水的能力,王芑凹团队与美国西太平洋国家实验室开展合作,对美国 Hanford 核场址的地下水进行去污实验。结果表明真实核废水中大量存在的 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 Cl^- 等阴离子对 SCU-102 吸附 $^{99}TcO_4^-$ 的负面影响不显著。同时 MOFs 材料还被用于吸附去除放射性物质铀^[34]。

从上述工作可以看出,MOFs 吸附去除有机污染物(含有机砷)时,主要的吸附机理包括静电作用力、氢键作用力、酸碱作用、与中心离子的不饱和配位点的弱配位作用、 $\pi-\pi$ 堆积作用、孔-尺寸选择作用、疏水作用等^[27]。而当 MOFs 吸附去除重金属、放射性金属及其他无机离子时,主要的吸附机理包括静电作用、离子交换、配位作用等^[27]。

通常吸附过程是自发进行的,而脱附则需要使用有机溶剂清洗(脱附产生的污水不易处理)、酸碱清洗或加热(耗能)才能实现。光线尤其是太阳光实现脱附具有无副产物产生、对环境不会造成压力、无传输限制及太阳光丰富易得等优点而成为理想的脱附能源。北京建筑大学王崇臣课题组通过溶液中原位离子交换沉积法制备了 $UiO-66-NH_2/Ag_3PO_4$ (UAP-X) 复合物,并将其吸附磺胺甲噁唑(SMX)^[35]。其中 UAP-120 在暗处对 SMX 的吸附量为 200 mg/g,吸附机理为 UAP-120 中 Ag^+ 与 SMX 中的 $N-NH_2$ 发生弱配位作用。当使用可见光照射时,借助 UAP-X 复

合物中光敏的 Ag_3PO_4 纳米颗粒的 Ag^+ 受光辐射得电子转化为 Ag^0 ,实现了对 SMX 可见光光控的脱附释放。其中 UAP-120 在 40 min 内达到 73% 的脱附率,即脱附 146 mg/g。之后,王崇臣课题组继续合成了 $UiO-66-NH_2/Ag_2CO_3$ (UAC-X) 复合物对磺胺甲噁唑、磺胺异噁唑和磺胺二甲嘧啶的高效吸附和可见光光控脱附^[36],并通过 DFT 计算进一步证实了 Ag^+-NH_2 成键促进了 UAC-X 对磺胺类抗生素的高效吸附,及可见光照射下 Ag^+ 被还原为 Ag^0 是 UAC-X 实现可见光控脱附磺胺类抗生素的决定步骤。该工作为可见光光控吸脱附有机污染物开辟了新的研究方向^[37]。

相较于其他吸附剂而言,MOFs 在吸附去除水体污染物方面展现出了诸多优点和特点,比如吸附容量大、吸附速率快等。由于多数 MOFs 的水稳性有待于进一步提高,因此 MOFs 吸附剂再生及循环利用方面的研究需要加强。尤其是水体中共存物质(无机离子、有机物等)不仅会影响 MOFs 的吸附性能,还会影响 MOFs 的结构稳定性。因此研究并评估 MOFs 吸附去除真实水体中复合污染物的性能是今后应该加以关注的。

3 MOFs 用于光催化去除水中污染物

MOFs 作为一种具有高效光催化效能的新型光催化剂,不仅能在紫外线、可见光或紫外线/可见光照射下分解水制氢/制氧^[38]、光催化还原二氧化碳^[39],还能有效对有机污染物^[40]和变价金属进行光催化还原^[41-42]。大连理工大学段春迎课题组根据 MOFs 的不同结构与催化机理将具有光催化性能的 MOFs 分成 3 类^[41],分别是无机金属簇为半导体结点的 MOFs、光活性有机配体组建的 MOFs 以及利用主-客体相互作用在孔洞中包覆氧化还原物种的 MOFs。MOFs 作为光催化剂具有一些优势,比如可通过调控 MOFs 结构中的活性位点(比如金属氧簇或有机配体)提高对光的利用效率;可通过向 MOFs 结构中引入有机生色团(如 $-NH_2$)实现其在可见光区的卓越光催化性能^[43]。

H. Garcia 团队研究了 MOF-5 的半导体性能,开启了 MOFs 作为光催化剂的序幕^[44]。MOF-5 的带隙为 3.4 eV (导带为 0.2 V、价带为 3.6 V),可受紫外光激发表现出光催化性能。与传统的半导体光催化剂相比,MOF-5 对待处理污染物具有形状选择性。比如,在光催化降解苯酚(0.65 nm×0.58 nm×0.28 nm)

和 2,6-二叔丁基酚(1.04 nm×0.81 nm×0.54 nm)时,尺寸小的苯酚易进入 MOF-5(孔尺寸为 0.78 nm)内部而导致光催化降解效率明显低于被阻挡于 MOF-5 外部的 2,6-二叔丁基酚。也有研究表明,MOFs 的多孔性及巨大的比表面积有助于污染物扩散到其中的活性位点进行光催化反应并有利于产物快速排出。湖南大学曾光明课题组对比了 Fe-MIL-101(孔容和孔尺寸分别为 0.86 cm³/g 和 25.74 nm)、Fe-MIL-100(孔容和孔尺寸分别为 0.34 cm³/g 和 2.27 nm)及 Fe-MIL-53(孔容和孔尺寸分别为 0.04 cm³/g 和 4.60 nm)等 3 种铁基 MOFs 对四环素的吸附和光催化降解性能^[45],结果发现具有较大孔容和孔尺寸的 Fe-MIL-101 对四环素的吸附性能和光催化性能更好。

北京建筑大学王崇臣课题组发现稳定性优异的 ZIF-8 带隙为 5.16 eV,在紫外光照射下能光催化降解亚甲基蓝^[46]。通过对苯二甲酸作为荧光探针确定了·OH 是 ZIF-8 光催化剂受紫外光照射产生的主要活性物质。同时引入了飞行时间质谱分析了亚甲基蓝在光催化降解过程中的中间产物,提出了可能的反应路径。之后借助晶体工程学设计原理,王崇臣课题组合成并研究了系列具有光催化性能的 MOFs 材料。其中,以 1,3-二苄基咪唑-2-酮-顺-4,5-二羧酸(维生素 H 中间体)和 4,4'-联吡啶为有机配体和 Zn²⁺为中心离子的 BUC-21 具有二维结构,耐酸耐碱,能在 pH 为 2~12 保持稳定^[47]。BUC-21 带隙为 3.4 eV,其最低未占据分子轨道(LUMO)为-1.21 eV,最高占据分子轨道(HOMO)为 2.19 eV。经紫外光照射 30 min 后,BUC-21 作为光催化剂对 Cr(VI)(初始质量浓度 10 mg/L)还原率为 96%,优于 P25(39%)。在紫外光照射下,BUC-21 还能高效降解亚甲基蓝(MB)、罗丹明 B(RhB)、甲基橙(MO)和活性红 X-3B(X-3B)等有机染料污染物,其降解效率和速率亦优于 P25。比如,P25 完全降解 X-3B(初始质量浓度 10 mg/L)需 21 min,而 BUC-21 仅需 9 min。将 BUC-21 光催化剂用于处理 Cr(VI)和 X-3B 混合溶液的实验结果表明,较单一污染物组分而言,混合体系中 Cr(VI)还原效率保持不变,而 X-3B 的降解效率降低。这是因为 O₂⁻是攻击 X-3B 的主要活性物质,混合体系中 Cr(VI)消耗了光生电子,从而抑制了 O₂⁻的生成。为有效利用可见光甚至太阳光,王崇臣课题组利用 g-C₃N₄ 纳米片^[48]、Bi₂₄O₃₁Br₁₀ 纳米片^[49]、N-K₂Ti₄O₉^[50]和 Cd_{0.5}Zn_{0.5}S^[51]等半导体材料与 BUC-21 复合实现在可

见光(白光)照射下高效光催化去除水中污染物。为促进 MOFs 在光照射下产生的光生电子-空穴的分离,王崇臣课题组将导电聚苯胺与 MIL-100(Fe)复合构筑了 Z 型异质结,实现了光催化还原 Cr(VI)和氧化降解四环素^[52]。王崇臣课题组还通过将 BUC-21 与钛酸盐纳米管(TNTs)复合,实现了同时光催化还原 Cr(VI)和同步吸附去除生成的 Cr(III)^[53]。

为解决粉体光催化剂不易回收、不易循环利用等问题,王崇臣课题组利用二次晶种法在 Al₂O₃ 基质上生长了 UiO-66-NH₂(Zr/Hf)薄膜用于光催化还原 Cr(VI)^[54]。在模拟太阳光照射下,UiO-66-NH₂(Zr)薄膜能在 120 min 内将 5 mg/L 的 Cr(VI)还原 98%。经 20 轮(2 400 min),UiO-66-NH₂(Zr)薄膜对 Cr(VI)的还原率仍能保持 94%。结果表明,UiO-66-NH₂ 薄膜吸收利用太阳光的能力优于其粉末状态,具有优异的光催化性能。同时 UiO-66-NH₂ 薄膜稳定性佳、易分离、易循环利用,应用前景好。为增强对可见光甚至太阳光的吸收性能,王崇臣课题组还制备了 g-C₃N₄/UiO-66^[55]、Ag₂CO₃/UiO-66-NH₂^[56]、S-TiO₂/UiO-66-NH₂^[57]等复合物实现高效光催化还原 Cr(VI)和氧化降解有机污染物。

MOFs 及其复合物作为光催化剂光催化去除水体中的污染物已经得到了广大研究者的青睐,并取得了一些令人欣慰的理论研究进展。但是,为推进 MOFs 光催化剂在处理真实废水中的应用,还要克服很多困难。比如,粉体 MOFs 光催化剂虽然光催化效率尚可,但是其从光催化体系中分离和循环利用依然是亟待解决的问题。将 MOFs 光催化剂做成薄膜形式或将其负载到基质上虽能解决其分离问题,但光催化效率明显下降,且水层的深度、浊度、色度等均直接影响光催化剂接受光激发的效率,对处理大批量真实废水难度巨大。由于合成 MOFs 的过程中有些未完全配位的配体甚至一些有机溶剂仍存在于其骨架结构中,因此在其光催化降解有机污染物的过程中,有些配体或有机溶剂会溶出,而影响反应体系中有机污染物的矿化度的测定。同时由于多数 MOFs 光催化剂对有机污染物的氧化能力尚不足以实现完全矿化,多数是实现了部分分解而降低了有机物的毒性,因此为后续耦合生物处理等方法提供了可能。

4 MOFs 用于(光)Fenton 及激发产生硫酸根自由基氧化去除水中污染物

在光照情况下,部分 MOFs 能催化分解 H₂O₂ 形

成·OH。与此同时在光照情况下,部分 MOFs 能显示光催化活性,其中 H_2O_2 一方面捕捉光生电子形成·OH,另一方面促进光生电子和空穴的分离提高空穴的利用效率。同样,一些 MOFs 能催化活化产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,从而能实现催化氧化降解有机污染物^[58]。

大连理工大学全燮课题组^[59]采用 MIL-88B-Fe 作为异相类 Fenton 催化剂催化 H_2O_2 产生·OH 降解苯酚。在 H_2O_2 存在的情况下, MIL-88B-Fe 对苯酚的降解率是 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的 1~3 倍,其矿化率(44%)亦优于上述 3 种催化剂。MIL-88B-Fe 作为异相类 Fenton 催化剂展现优异性能源于其具有丰富的不饱和配位铁离子、灵活的结构以及高效的 Fe(III)/Fe(II) 氧化还原转化。清华大学余刚课题组^[60]引入 H_2O_2 建立 MIL-53(Fe)/ H_2O_2 可见光体系用来降解植物生长调节剂 4-氯苯氧异丁酸和抗惊厥药物卡马西平。在该体系中,由于静电作用和 $\pi\text{-}\pi$ 堆积作用, MIL-53(Fe) 对 4-氯苯氧异丁酸和卡马西平具有很强的吸附作用。在引入 H_2O_2 和可见光后,光催化和 Fenton 反应协同产生的·OH 促进了上述降解反应。北京建筑大学王崇臣课题组^[61]在室温条件下批量合成了 MIL-88A(Fe),并将其用于光 Fenton 降解罗丹明 B 和双酚 A。同时还研究了该反应体系产生的·OH 进攻双酚 A 的反应路径。为进一步增强光 Fenton 效果,有诸多研究采用半导体材料、导电聚合物等与 MOFs 材料复合^[62],实现更加高效的光生电子-空穴的分离,从而改善了光 Fenton 降解有机污染物的性能。王崇臣课题组采用片状 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ^[63]与 MIL-100(Fe) 复合实现了高效光 Fenton 降解双氯芬酸钠和双酚 A;采用导电聚合物聚苯胺 PANI 复合 MIL-88A 实现了对双酚 A 的高效光 Fenton 降解^[64]等。

中国台湾国立中兴大学 H. A. Chang 团队首次使用了 ZIF-67(以钴为中心离子的 MOF)为异相催化剂活化过一硫酸盐(PMS)降解有机染料罗丹明 B^[65],其性能明显优于传统的 Co_3O_4 纳米颗粒。该工作系统研究了影响 ZIF-67 活化 PMS 的因素,比如 ZIF-67 催化剂的加入量、反应温度、pH、紫外线照射情况及超声强度等。ZIF-67 活化 PMS 具有良好的循环利用性,在使用 3 轮后,降解 RhB 的效率仍能保持在较高水平。武汉大学张晖课题组采用 MIL-53(Fe)为催化剂在 LED 可见光照射下活化过硫酸盐,高效降解了有机染料酸性橙 7^[66]。这是因为过硫酸盐作为电子受体能产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,并有效阻止电子-空穴复合,从而具有强氧化能力的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 h^+ 协同实现

了对酸性橙 7 的高效降解。在之后研究工作中, MIL-53(Fe)、MIL-88A、ZIF-9 和 ZIF-12 还被用来激发过硫酸盐和过一硫酸盐降解吡啶橙、亚甲基蓝和罗丹明 B^[67]。为发挥 MOFs 的形貌和性能特点,诸多研究者制备 MOFs 复合物或衍生物实现了增强的活化 PS 和 PMS 的性能^[58]。

多数以 Fe 或 Co 等多氧化值金属离子为模板的 MOFs 材料能催化 H_2O_2 分解或激发硫酸盐或过硫酸盐从而产生活性物质以降解有机污染物,但水体中的共存物质对其催化氧化有机物的影响还需要进一步研究。同时不论是 MOFs 作为光催化剂还是 MOFs 作为催化剂催化 H_2O_2 分解或激发硫酸盐或过硫酸盐降解有机污染物,其对有机物的脱毒能力评估及实验验证应该成为今后研究重点。

5 MOFs 用于杀菌除藻

含 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 或 Cu^+ 的 MOFs 能够缓慢释放上述金属离子,继而通过打乱细菌细胞内部的离子平衡、破坏细胞壁、与蛋白巯基反应、使酶失活、产生活性物质、DNA 改性或碎片化以及细胞质渗漏等方式实现抗菌。目前经典的 MOFs(比如 CuBTC、MIL-5 及 ZIF-67)以及其他银系的 MOFs 材料被用于杀灭大肠杆菌、金黄色葡萄球菌、绿脓杆菌、白地霉、表皮葡萄球菌等^[68]。

K. Nomiya 等利用含 N、S 和 P 的有机配体组装了系列银配位聚合物,并验证其具有广谱抗菌和真菌性能^[69],且性能优于抗生素药物。王崇臣课题组在室温条件下合成的一维 MOFs [$\text{Ag}_2(\text{bpy})_2(\text{cbda})$] (BUC-51)和 [$\text{Ag}_3(\text{bpy})_3(\text{cpda})$] $\text{NO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (BUC-52) ($\text{bpy}=4,4'$ -联吡啶、 $\text{H}_2\text{cpda}=1,1$ -环丙烷二羧酸、 $\text{H}_2\text{cbda}=1,1$ -环丁烷二羧酸)展现出了长期杀灭大肠杆菌的性能^[70]。其灭菌性能源于 BUC-51 和 BUC-52 缓慢释放的 Ag^+ 能破坏大肠杆菌的细胞壁致使细胞质流出而死亡,接触这两种 Ag-MOFs 前后的大肠杆菌的 SEM 和 TEM 测试对此机理进行了验证。随后,王崇臣课题组不仅将 [$\text{Ag}_2(\text{idca})(\text{H}_2\text{O})_2$] (BUC-16) ($\text{H}_2\text{idca}=\text{咪唑-4,5-二羧酸}$)用于长期抑制大肠杆菌的生长,还首次用于抑制水体中的铜绿微囊藻、脆杆藻、二角盘星藻、平裂藻、水棉、鱼腥藻、二形栅藻、星盘藻、小球藻和桥湾藻螺旋藻等藻类^[71]。选取能释放恶臭 β -环柠檬醛的铜绿微囊藻为研究对象研究了 BUC-16 的灭藻效果。实验结果表明, BUC-16 在加入到水体的第 2 天即发挥作用,抑制铜绿微

囊藻的活性和 β -环柠檬醛的释放量,至第7天实现所有铜绿微囊藻灭活再无恶臭气体释放。选取了小鼠胚胎成纤维细胞3T3细胞(NIH-3T3)检验了BUC-16的体外细胞毒性,结果表明,BUC-16未显示生物毒性,具有良好的生物兼容性。

目前,利用MOFs(含配位聚合物)材料实现杀菌除藻功能主要依赖其中金属离子的缓释。实际上,部分MOFs能实现光催化、光Fenton及活化硫酸盐/过硫酸盐产生强氧化性活性物质亦有望实现杀菌除藻这一目标。因此,今后可加强MOFs金属离子缓释及其他高级氧化性能的协同作用,增强其杀菌除藻的能力。

6 结论与展望

从当前的研究进展来看,越来越多的研究者将金属-有机骨架作为新型功能材料用于水处理,并取得了很好的效果。但是,多数金属-有机骨架合成成本高、水稳性欠佳,这成为金属-有机骨架在水处理领域具体应用中亟待解决的瓶颈问题。目前机械化学法是MOFs的低成本合成和批量生产最具潜力的方法之一。尤其是可采用金属氧化物/氢氧化物和有机配体在机械力作用下发生化学反应,唯一的副产物是水,不受金属盐中硫酸根、硝酸根、高氯酸根、氯离子等平衡离子的影响。机械化学法可以实现严格按化学计量比进行反应,无有毒有害物质排放。同时机械化学法还易于合成具有纳米尺寸的MOFs材料。

根据软/硬酸、软/硬碱原理,硬酸和硬碱以及软酸和软碱易于形成较强的配位键,从而获得水稳性较好的MOFs材料。比如由硬碱羧酸类配体和硬酸金属离子(如 Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Zr^{4+} 等)构建的MIL系列(如MIL-53、MIL-88、MIL-100、MIL-101等)和UiO系列(如UiO-66和UiO-67等)MOFs以及由软碱唑类配体(如2-甲基咪唑、苯并咪唑等)和软酸金属离子(如 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 等)构建的ZIF系列(比如ZIF-8、ZIF-67等)MOFs均具有良好的水稳性。可采用碳纳米管、石墨烯、量子点、金属纳米粒子或金属氧化物等纳米材料与MOFs复合进一步增强MOFs的水稳性。

MOFs作为水处理的多功能新材料已经在高效去除污染物方面展现出了优异的性能。为进一步促进MOFs在水处理中的应用,研究者应关注MOFs材料在环境中的迁移、转化情况、对应的环境效应和生物毒性。同时应关注使用过的MOFs材料的再利

用和处置问题,避免MOFs材料带来二次污染。

参考文献

- [1] Helal A, Yamani Z H, Cordova K E, et al. Multivariate metal-organic frameworks[J]. National Science Review, 2017, 4(3): 296-298.
- [2] Wang C C, Ho Y S. Research trend of metal-organic frameworks: A bibliometric analysis[J]. Scientometrics, 2016, 109(1): 481-513.
- [3] Li J, Wang L, Liu Y, et al. The research trends of metal-organic frameworks in environmental science: a review based on bibliometric analysis[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2020, 27: 19265-19284.
- [4] Lustig W P, Mukherjee S, Rudd N D, et al. Metal-organic frameworks: Functional luminescent and photonic materials for sensing applications[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(11): 3242-3285.
- [5] Müller-Buschbaum K, Beuerle F, Feldmann C. MOF based luminescence tuning and chemical/physical sensing[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 216: 171-199.
- [6] Kumar P, Deep A, Kim K-H. Metal organic frameworks for sensing applications[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2015, 73: 39-53.
- [7] Nagarkar S S, Desai A V, Ghosh S K. A fluorescent metal-organic framework for highly selective detection of nitro explosives in the aqueous phase[J]. Chemical Communications, 2014, 50(64): 8915-8918.
- [8] Wang B, Lv X L, Feng D, et al. Highly stable Zr(IV)-based metal-organic frameworks for the detection and removal of antibiotics and organic explosives in water[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(19): 6204-6216.
- [9] Weng H, Yan B. A flexible Tb(III) functionalized cadmium metal organic framework as fluorescent probe for highly selectively sensing ions and organic small molecules[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 228: 702-708.
- [10] Wang C Y, Fu H, Wang P, et al. Highly sensitive and selective detect of *p*-arsanilic acid with a new water-stable europium metal-organic framework[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2019, 33(8): e5021.
- [11] Du X D, Wang C C, Zhong J, et al. Highly efficient removal of Pb^{2+} by a polyoxomolybdate-based organic-inorganic hybrid material $\{(4\text{-Hap})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\}$ [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(2): 1866-1873.
- [12] Zhang Y, Sheng S, Mao S, et al. Highly sensitive and selective fluorescent detection of phosphate in water environment by a functionalized coordination polymer[J]. Water Research, 2019, 163: 114883.
- [13] Joseph L, Jun B M, Jang M, et al. Removal of contaminants of emerging concern by metal-organic framework nanoadsorbents: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 369: 928-946.
- [14] 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.
- [15] Khan N A, Hasan Z, Jhung S H. Adsorptive removal of hazardous materials using metal-organic frameworks (MOFs): A review [J]. Jour-

- nal of Hazardous Materials, 2013, 244-245: 444-456.
- [16] Du X D, Wang C C, Liu J G, et al. Extensive and selective adsorption of ZIF-67 towards organic dyes; Performance and mechanism [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 506: 437-441.
- [17] Li J J, Wang C C, Fu H F, et al. High-performance adsorption and separation of anionic dyes in water using a chemically stable graphene-like metal-organic framework [J]. Dalton Transactions, 2017, 46(31): 10197-10201.
- [18] Dhaka S, Kumar R, Deep A, et al. Metal-organic frameworks(MOFs) for the removal of emerging contaminants from aquatic environments[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 380: 330-352.
- [19] Liu K, Zhang S, Hu X, et al. Understanding the adsorption of PFOA on MIL-101(Cr)-based anionic-exchange metal-organic frameworks; comparing DFT calculations with aqueous sorption experiments[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(14): 8657-8665.
- [20] Jayaramulu K, Geyer F, Petr M, et al. Shape controlled hierarchical porous hydrophobic/oleophilic metal-organic nanofibrous gel composites for oil adsorption [J]. Advanced Materials, 2017, 29(12): 1605307.
- [21] Li Y, Yang Z, Wang Y, et al. A mesoporous cationic thorium-organic framework that rapidly traps anionic persistent organic pollutants[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 1-11.
- [22] Tian C, Zhao J, Ou X, et al. Enhanced adsorption of *p*-arsanilic acid from water by amine-modified UiO-67 as examined using extended X-ray absorption fine structure, X-ray photoelectron spectroscopy, and density functional theory calculations[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(6): 3466-3475.
- [23] Pang D, Wang C C, Wang P, et al. Superior removal of inorganic and organic arsenic pollutants from water with MIL-88A(Fe) decorated on cotton fibers[J]. Chemosphere, 2020, 254: 126829.
- [24] Pang D, Wang P, Fu H, et al. Highly efficient removal of As(V) using metal-organic framework BUC-17[J]. SN Applied Sciences, 2020, 2(2): 184.
- [25] Wang C Y, Zhang X W, Wang J W, et al. A new one-dimensional coordination polymer synthesized from zinc and guanazole; Superior capture of organic arsenics[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2020, 34(6): e5637.
- [26] Bian Y, Xiong N, Zhu G. Technology for the remediation of water pollution; A review on the fabrication of metal organic frameworks[J]. Processes, 2018, 6(8): 122.
- [27] Feng M, Zhang P, Zhou H C, et al. Water-stable metal-organic frameworks for aqueous removal of heavy metals and radionuclides; A review[J]. Chemosphere, 2018, 209: 783-800.
- [28] Kobielska P A, Howarth A J, Farha O K, et al. Metal-organic frameworks for heavy metal removal from water[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, 358: 92-107.
- [29] Li J, Wang X, Zhao G, et al. Metal-organic framework-based materials; superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(7): 2322-2356.
- [30] Okoro H K, Ayika S O, Ngila J C, et al. Rising profile on the use of metal-organic frameworks (MOFs) for the removal of heavy metals from the environment; An overview [J]. Applied Water Science, 2018, 169(8).
- [31] Wang C, Luan J, Wu C. Metal-organic frameworks for aquatic arsenic removal[J]. Water Research, 2019, 158: 370-382.
- [32] Rasheed T, Bilal M, Hassan A A, et al. Environmental threatening concern and efficient removal of pharmaceutically active compounds using metal-organic frameworks as adsorbents [J]. Environmental Research, 2020, 185: 109436.
- [33] Sheng D, Zhu L, Dai X, et al. Successful decontamination of $^{99}\text{TcO}_4^-$ in groundwater at legacy nuclear sites by a cationic metal-organic framework with hydrophobic pockets [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58(15): 4968-4972.
- [34] Li J, Wang X, Zhao G, et al. Metal-organic framework-based materials; superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions[J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(7): 2322-2356.
- [35] Xu X Y, Chu C, Fu H, et al. Light-responsive UiO-66-NH₂/Ag₃PO₄ MOF-nanoparticle composites for the capture and release of sulfamethoxazole [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 350: 436-444.
- [36] Xu X Y, Zhang J, Zhao X, et al. Visible-light-triggered release of sulfonamides in MOF/Ag-based nanoparticle composites; Performance, mechanism, and DFT calculations[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 2(1): 418-428.
- [37] Li X, Xu P, Chen M, et al. Application of silver phosphate-based photocatalysts; Barriers and solutions [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366: 339-357.
- [38] Luo H, Zeng Z, Zeng G, et al. Recent progress on metal-organic frameworks based- and derived-photocatalysts for water splitting[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123196.
- [39] Wang C C, Zhang Y Q, Li J, et al. Photocatalytic CO₂ reduction in metal-organic frameworks; A mini review [J]. Journal of Molecular Structure, 2015, 1083: 127-136.
- [40] Wang C C, Li J R, Lv X L, et al. Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks [J]. Energy Environmental Science, 2014, 7(9): 2831-2867.
- [41] Wang C C, Du X D, Li J, et al. Photocatalytic Cr(VI) reduction in metal-organic frameworks; A mini-review [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 193: 198-216.
- [42] Wang Q, Gao Q, Al-Enizi A M, et al. Recent advances in MOF-based photocatalysis; Environmental remediation under visible light [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2020, 7(2): 300-339.
- [43] Liang X, Chen L, Zhang L, et al. Applications of metal-organic frameworks in photocatalysis [J]. Chinese Science Bulletin, 2018, 63(3): 248-265.
- [44] Alvaro M, Carbonell E, Ferrer B, et al. Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF) [J]. Chemistry: A European Journal, 2007, 13(18): 5106-5112.
- [45] Wang D, Jia F, Wang H, et al. Simultaneously efficient adsorption and photocatalytic degradation of tetracycline by Fe-based MOFs [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 519: 273-284.

- [46] Jing H P, Wang C C, Zhang Y W, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue in ZIF-8[J]. RSC Advances, 2014, 4(97): 54454-54462.
- [47] Wang F X, Yi X H, Wang C C, et al. Photocatalytic Cr(VI) reduction and organic-pollutant degradation in a stable 2D coordination polymer[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(12): 2141-2149.
- [48] Yi X H, Wang F X, Du X D, et al. Facile fabrication of BUC-21/g-C₃N₄ composites and their enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction performances under simulated sunlight[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2019, 33(1): e4621.
- [49] Zhao C, Wang Z, Li X, et al. Facile fabrication of BUC-21/Bi₂₄O₃₁Br₁₀ composites for enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction under white light[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 123431.
- [50] Wang X, Li Y X, Yi X H, et al. Photocatalytic Cr(VI) elimination over BUC-21/N-K₂Ti₄O₉ composites: Big difference in performances resulting from small difference in composition[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 10.1016/S1872-2067(1020)63629-63624.
- [51] Wei X, Wang P, Fu H, et al. Boosted photocatalytic elimination toward Cr(VI) and organic pollutants over BUC-21/Cd_{0.2}Zn_{0.8}S under LED visible light[J]. Materials Research Bulletin, 2020, 129: 110903.
- [52] Chen D D, Yi X H, Zhao C, et al. Polyaniline modified MIL-100(Fe) for enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction and tetracycline degradation under white light[J]. Chemosphere, 2020, 245: 125659.
- [53] Wang X, Liu W, Fu H, et al. Simultaneous Cr(VI) reduction and Cr(III) removal of bifunctional MOF/Titanate nanotube composites[J]. Environmental Pollution, 2019, 249: 502-511.
- [54] Du X D, Yi X H, Wang P, et al. Robust photocatalytic reduction of Cr(VI) on UiO-66-NH₂(Zr/Hf) metal-organic framework membrane under sunlight irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 393-399.
- [55] Yi X H, Ma S Q, Du X D, et al. The facile fabrication of 2D/3D Z-scheme g-C₃N₄/UiO-66 heterojunction with enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction performance under white light[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 121944.
- [56] Zhou Y C, Xu X Y, Wang P, et al. Facile fabrication and enhanced photocatalytic performance of visible light responsive UiO-66-NH₂/Ag₂CO₃ composite[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(12): 1912-1923.
- [57] Li Y X, Wang X, Wang C C, et al. S-TiO₂/UiO-66-NH₂ composite for boosted photocatalytic Cr(VI) reduction and bisphenol A degradation under LED visible light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399: 123085.
- [58] Wang C, Kim J, Malgras V, et al. Metal-organic frameworks and their derived materials: Emerging catalysts for a sulfate radicals-based advanced oxidation process in water purification[J]. Small, 2019, 15(16): 1900744.
- [59] Gao C, Chen S, Quan X, et al. Enhanced Fenton-like catalysis by iron-based metal organic frameworks for degradation of organic pollutants[J]. Journal of Catalysis, 2017, 356: 125-132.
- [60] Gao Y, Yu G, Liu K, et al. Integrated adsorption and visible-light photodegradation of aqueous clofibric acid and carbamazepine by a Fe-based metal-organic framework[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 157-165.
- [61] Fu H, Song X X, Wu L, et al. Room-temperature preparation of MIL-88A as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of rhodamine B and bisphenol A under visible light[J]. Materials Research Bulletin, 2020, 125: 110806.
- [62] Cheng M, Lai C, Liu Y, et al. Metal-organic frameworks for highly efficient heterogeneous Fenton-like catalysis[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, 368: 80-92.
- [63] Du X, Yi X, Wang P, et al. Enhanced photocatalytic Cr(VI) reduction and diclofenac sodium degradation under simulated sunlight irradiation over MIL-100(Fe)/g-C₃N₄ heterojunctions[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(1): 70-79.
- [64] Chen D D, Yi X, Ling L, et al. Photocatalytic Cr(VI) sequestration and photo-Fenton bisphenol A decomposition over white light responsive PANI/MIL-88A(Fe)[J]. Applied Organometallic Chemistry 2020, 10.1002/aoc.5795.
- [65] Lin K Y A, Chang H A. Zeolitic Imidazole Framework-67(ZIF-67) as a heterogeneous catalyst to activate peroxymonosulfate for degradation of Rhodamine B in water[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2015, 53: 40-45.
- [66] Gao Y, Li S, Li Y, et al. Accelerated photocatalytic degradation of organic pollutant over metal-organic framework MIL-53(Fe) under visible LED light mediated by persulfate[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 202: 165-174.
- [67] Sharma V K, Feng M. Water depollution using metal-organic frameworks-catalyzed advanced oxidation processes: A review[J]. Journal of hazardous materials, 2019, 372: 3-16.
- [68] Wyszogrodzka G, Marszałek B, Gil B, et al. Metal-organic frameworks: mechanisms of antibacterial action and potential applications[J]. Drug Discovery Today, 2016, 21(6): 1009-1018.
- [69] Nomiya K, Tsuda K, Sudoh T, et al. Ag(I)-N bond-containing compound showing wide spectra in effective antimicrobial activities: Polymeric silver(I) imidazolate[J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 1997, 68(1): 39-44.
- [70] Liu A, Wang C C, Wang C, et al. Selective adsorption activities toward organic dyes and antibacterial performance of silver-based coordination polymers[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 512: 730-739.
- [71] Liu A, Wang C Z, Chu C, et al. Adsorption performance toward organic pollutants, odour control and anti-microbial activities of one Ag-based coordination polymer[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(4): 4961-4969.

[作者简介] 王崇臣(1974—), 博士, 教授。E-mail: chongchenwang@126.com。

[收稿日期] 2020-07-06(修改稿)