

新型锰基金属有机骨架材料的合成 及其光催化降解四环素的性能

王丽珊, 郭华东

(长春师范大学 化学学院, 长春 130032)

摘要: 针对环境的自净作用很难消除废水中的四环素从而实现水质净化的问题, 开发设计一种新型污水处理剂. 以 4,4',4'',4'''-(喹啉-2,3,6,7-四基) 四苯甲酸为有机配体, Mn(II) 为金属中心离子合成一种新型金属有机骨架(MOFs)材料 $[\text{Mn}_2(\text{TCPQ})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot \text{xsolvent}$. 利用粉末 X 射线衍射、X 射线单晶衍射、Fourier 变换红外光谱及热重对该材料的结构和稳定性进行研究, 并分析其光催化性能. 实验结果表明, 在可见光照射 30 min 时, 所制备 MOFs 材料对四环素的降解率可达 97.5%, 该化合物可作为一种优异的降解四环素材料.

关键词: 金属有机骨架材料; 光催化; 四环素

中图分类号: O614 文献标志码: A 文章编号: 1671-5489(2024)03-0734-08

Synthesis of a Novel Mn(II)-Based Metal-Organic Framework Materials and Its Photocatalytic Degradation Performance of Tetracycline

WANG Lishan, GUO Huadong

(College of Chemistry, Changchun Normal University, Changchun 130032, China)

Abstract: Aiming at the problem that it was difficult to eliminate tetracycline in wastewater and achieve water quality purification through self-purification of the environment, we developed and designed a new type of sewage treatment agents. A novel metal-organic framework (MOF) material $[\text{Mn}_2(\text{TCPQ})(\text{H}_2\text{O})_8] \cdot \text{xsolvent}$ was synthesized by 4,4',4'',4'''-(quinoxalin-2,3,6,7-tetrayl) tetrabenzic acid as the organic ligand and Mn(II) as the metal center ion. The structure and stability of the material were studied by using powder X-ray diffraction, X-ray single crystal diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and thermogravimetry, and its photocatalytic performance was analyzed. The experimental results show that the degradation rate of tetracycline by the prepared MOFs material can reach 97.5% when exposed to visible light for 30 min. The compound can be used as an excellent material for the degradation of tetracycline.

Keywords: metal-organic framework material; photocatalysis; tetracycline

近年来,随着工业发展和农畜行业进程的加快,环境污染越来越严重,已引起人们广泛关注^[1-2]. 其中四环素(TC)是废水中的主要污染物之一,由于四环素的分子结构稳定,在废水中不易分解,因此会引起生态毒理学效应,从而抑制水中微生物的生长,危害环境,甚至可对人体健康构成潜在威胁^[3-5].

收稿日期: 2023-11-29. 网络首发日期: 2024-02-23.

第一作者简介: 王丽珊(1998—),女,汉族,硕士研究生,从事金属有机骨架化合物的研究, E-mail: wls9889@163.com.

通信作者简介: 郭华东(1978—),男,汉族,博士,教授,从事有机/无机功能材料的研究, E-mail: hdxmguo@163.com.

基金项目: 吉林省自然科学基金(批准号: YDZJ202201ZYT5646)和长春师范大学研究生科研创新项目(批准号: 2022093).

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/22.1340.o.20240221.1452.001>.

目前,处理四环素的方法主要有吸附法^[6]、高级氧化法^[7]、膜过滤法^[8]和光催化降解法^[9]。其中,吸附法、过滤法和高级氧化法存在能耗高、降解不彻底且可能会产生二次污染的问题。光催化降解法是利用光能使催化剂产生强氧化能力的活性物种分解四环素,具有高效、催化条件简单、无二次污染等优点^[10-14]。

金属有机骨架材料(metal-organic frameworks, MOFs)具有结构的可设计性、易于功能化、高孔隙率等优点,在荧光传感、气体吸附、分离和催化等方面应用前景广泛^[15-20]。选择具有大共轭 π 键的有机配体与金属离子配位合成的 MOFs 材料,具有比表面积大、电子和空穴复合较慢的特点,从而在光催化方面表现出较强的氧化还原能力^[21-26]。本文以 4,4',4'',4'''-(啞啞啞啞-2,3,6,7-四基)四苯甲酸(H_4 TCPQ)为有机配体,将其与锰金属离子配位,成功合成一种新型的金属有机骨架材料 $[Mn_2(TCPQ)(H_2O)_8] \cdot xsolvent$,并利用粉末 X 射线衍射、X 射线单晶衍射、Fourier 变换红外光谱和热重等方法对合成的化合物进行表征,研究该 MOFs 材料的结构和对四环素的催化降解性能。

1 实验

1.1 试剂与仪器

所用的化学药品和试剂均为分析纯。 H_4 TCPQ 根据文献^[27]方法合成。六水合硝酸锰、四环素水合物(TC)、氯化硝基四氮啞啞(NBT)和三乙醇胺(TEOA)购自国药集团化学试剂有限公司,异丙醇(IPA)、甲醇、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和硝酸购自天津市致远化学试剂有限公司。

Bruker D2 Phaser 型粉末 X 射线衍射仪(PXRD,德国布鲁克公司);TGA Q600 型热重分析仪(TGA,美国 TA 公司);Perkin-Elmer 580B 型红外光谱分析仪(FT-IR,美国安捷伦科技有限公司);Smart Apex II X 射线单晶衍射仪(德国布鲁克公司);Bruker EMX-nano 型电子顺磁共振仪(EPR,德国布鲁克公司);UV-3101 PC 分光光度计(日本岛津公司)。

1.2 $[Mn_2(TCPQ)(H_2O)_8] \cdot xsolvent$ 的制备

将 H_4 TCPQ(0.05 mmol, 0.030 5 g), $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.05 mmol, 0.012 0 g), DMF (5 mL), 0.5 mol/L HNO_3 (1 mL)和水(1 mL)加入 20 mL 反应釜中,于 80 °C 加热 48 h。冷却至室温,将白色晶体用甲醇洗涤,50 °C 干燥 10 h,即得 $[Mn_2(TCPQ)(H_2O)_8] \cdot xsolvent$,记为化合物 1。

1.3 光催化实验

光催化降解 TC: 在 30 mL TC (50 mg/L) 水溶液中加入 20 mg 化合物 1。置于暗处搅拌 60 min,使其达到吸附脱附平衡。采用 300 W 氙灯并利用滤光片滤除低于 420 nm 的入射光,间隔一定时间取出 2 mL 上清液通过紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)测定溶液浓度。

1.4 晶体数据收集与解析

挑选结晶度高且形状规整、大小合适的晶体样品在液氮条件下使用 X 射线单晶衍射仪进行单晶结构表征,其辐射光源为石墨单色器 $Mo-K\alpha$ 。利用直接法通过 SHELXL 程序解析化合物 1 的结构^[28],并采用 Olex2 程序中全矩阵最小二乘法对晶体结构进行精修,用各向异性温度参数对所有非氢原子进行精修,所有氢原子通过理论加氢得到。利用 Platon 程序中的“SQUEEZE”命令删除孔道中的溶剂分子^[29]。化合物 1 的分子式、晶体学数据以及部分键长和键角分别列于表 1~表 3。

表 1 化合物 1 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data of compound 1

化合物	1	$\beta/(\circ)$	90
分子式	$C_{36}H_{22}N_2O_{10}Mn_2$	$\gamma/(\circ)$	120
F_w	752.43	V/nm^3	6.524 9(4)
空间群	$P6_3$	Z	6
a/nm	1.849 66(5)	$D_{calcd}/(g \cdot cm^{-3})$	1.149
b/nm	1.849 66(5)	F^2 的 GOF 值	1.284
c/nm	2.202 21(7)	$R_1/wR_2 [I \geq 2\sigma(I)]$	0.069 0/0.179 5
$\alpha/(\circ)$	90	R_1/wR_2 (全数据)	0.127 3/0.223 3

表 2 化合物 1 的部分键长

Table 2 Partial bond lengths of compound 1

化学键	键长/nm	化学键	键长/nm
Mn1—O1	0.213 7(8)	Mn1—O7 ^c	0.212 7(8)
Mn1—O1W	0.217 2(9)	Mn2—O2 ^d	0.206 5(9)
Mn1—O2W	0.228 6(9)	Mn2—O4	0.203 6(9)
Mn1—O3 ^a	0.214 7(9)	Mn2—O3	0.219 0(8)
Mn1—O6 ^b	0.221 2(8)	Mn2—O8 ^e	0.212 4(10)

注: 用于生成等效原子的对称变换: a. $+Y, 1-X+Y, 1/6+Z$; b. $-Y+X, -1+X, -1/6+Z$; c. $-1+X, -1+Y, +Z$; d. $+Y, -X+Y, 1/6+Z$; e. $1-Y+X, -1+X, -1/6+Z$.

表 3 化合物 1 的部分键角

Table 3 Partial bond angles of compound 1

键角	角度/(°)	键角	角度/(°)
O1—Mn1—O1W	171.8(4)	O1—Mn1—O2W	88.5(4)
O1—Mn1—O3 ^a	94.7(3)	O1—Mn1—O6 ^b	93.9(3)
O1W—Mn1—O2W	83.3(4)	O1W—Mn1—O6 ^b	84.4(3)
O1W—Mn1—O6 ^b	84.4(3)	O3 ^a —Mn1—O1W	85.7(3)
O3 ^a —Mn1—O2W	88.6(4)	O3 ^a —Mn1—O6 ^b	167.1(3)
O6 ^b —Mn1—O2W	82.0(4)		

注: 用于生成等效原子的对称变换: a. $+Y, 1-X+Y, 1/6+Z$; b. $-Y+X, -1+X, -1/6+Z$.

2 结果与讨论

2.1 化合物 1 的晶体结构

X 射线单晶衍射分析表明, 化合物 1 结晶于六方晶系 $P6_5$ 空间群(表 1). 在不对称单元中, 存在 2 种晶体学独立的 Mn 原子和 1 个晶体学独立的 $TCPQ^{4-}$ 阴离子. 化合物 1 的晶体结构如图 1 所示. 由图 1(A)可见: Mn1 采取变形八面体的配位模式, 与来自 4 个 $TCPQ^{4-}$ 阴离子的羧基氧原子以及 2 个端基水分子进行配位; Mn2 采取变形四面体的配位模式, 与来自 4 个 $TCPQ^{4-}$ 阴离子的羧基氧原子进行配位. Mn1 和 Mn2 通过桥联的氧原子相连形成双核金属簇, 这些金属簇被羧基依次相连形成一维链

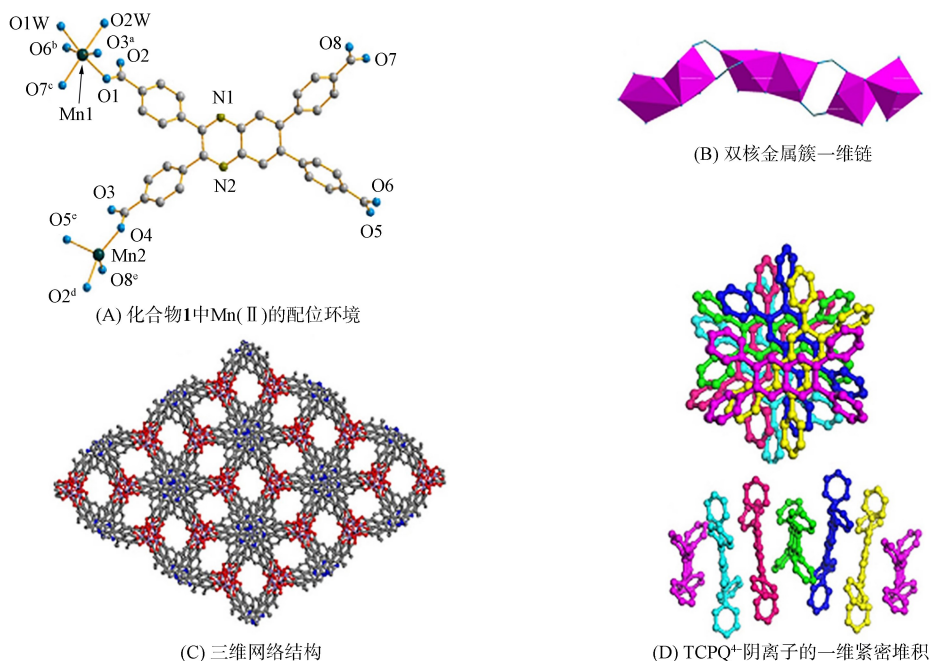


图 1 化合物 1 的晶体结构

Fig. 1 Crystal structures of compound 1

(图1(B)). 由图1(C)可见,这些链状体与 TCPQ^{4-} 阴离子连接形成三维网络结构. 由图1(D)可见,在该结构中,沿垂直纸面向外方向, TCPQ^{4-} 阴离子呈一维紧密堆积,相邻苯并吡嗪基团之间的质心距离约为 0.39 nm.

2.2 化合物 1 的基本表征

化合物 1 的 PXRD 谱和 FT-IR 谱如图 2 所示. 由图 2(A)可见,实验测得化合物 1 的 PXRD 谱与模拟晶体结构的理论图相符,说明合成化合物 1 的纯度很高. 将化合物 1 浸泡在水中 2 d,其峰值虽然有所降低,但其晶型仍保持完整,说明其在水中的稳定性良好. 由图 2(B)可见: $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰归属于 O—H 键,是由材料中残留的水分子所致; $1\,660, 1\,580, 1\,540\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归属于苯环上的 C=C 伸缩振动; $1\,140, 945\text{ cm}^{-1}$ 处的峰归属于吡嗪环上 C—N 键的伸缩振动^[30].

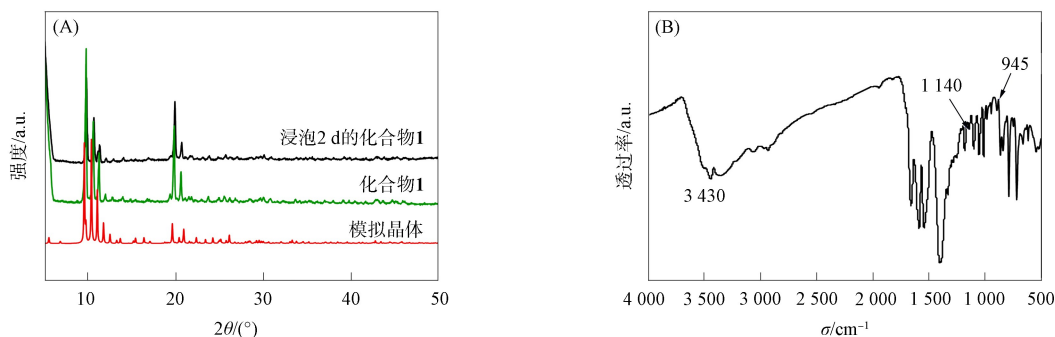


图 2 化合物 1 的 PXRD 谱(A)和 FT-IR 谱(B)

Fig. 2 PXRD spectra (A) and FT-IR spectra (B) of compound 1

化合物 1 在空气中稳定存在,并能保持完整的晶型. 对化合物 1 的热稳定性进行热重测试. 图 3 为化合物 1 在 N_2 氛围下获得的热重曲线. 由图 3 可见,在 $25\sim 320\text{ }^\circ\text{C}$ 内的失质量(21.5%)可归属于游离的溶剂分子,在 $480\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 内的失质量是由样品骨架坍塌所致. 可见化合物 1 的热稳定性较好.

2.3 固体紫外-可见漫反射光谱分析

固体紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)可检测材料的光吸收范围,化合物 1 的 UV-Vis DRS 如图 4 所示. 由图 4(A)可见,有机配体 H_4TCPQ 的光吸收范围在 $200\sim 440\text{ nm}$,化合物 1 的光吸收范围约在 $200\sim 450\text{ nm}$. 利用 $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ 曲线研究化合物 1 的带隙,由图 4(B)可见,化合物 1 的带隙宽度($E_g = 2.74\text{ eV}$)比 H_4TCPQ 略低($E_g = 2.81\text{ eV}$),可见化合物 1 具有较强的吸收光子能力.

2.4 光催化降解 TC 性能及机理

基于该化合物优良的光学性能,考察化合物 1 对溶液中四环素的光催化性能,结果如图 5 所示. 由图 5(A)和(B)可见:可见光照射 30 min 时,化合物 1 对溶液中四环素的降解率高达 97.5%,而 H_4TCPQ 对四环素基本没有降解活性. 利用

$$\ln \frac{\rho_0}{\rho} = kt$$

计算化合物 1 降解四环素动力学常数,结果如图 5(C)所示,其中 ρ_0 为 TC 的初始质量浓度(mg/L), ρ 为反应 t min 时 TC 的质量浓度(mg/L), k 为反应速率常数(min^{-1}), t 为反应时间(min). 由图 5(C)可见,速率常数 $k = 0.135\text{ min}^{-1}$, $R^2 = 0.985$. 化合物 1 与其他 MOFs 光催化剂的催化性能对比列于表 4. 由表 4 可见,所合成的化合物 1 催化性能较好.

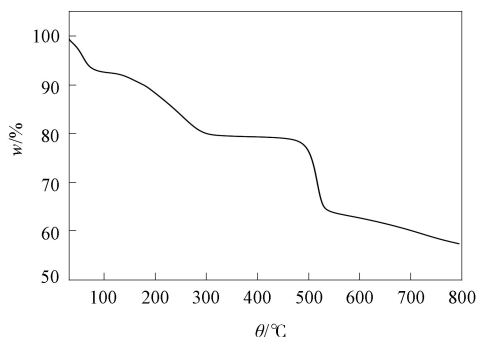


图 3 化合物 1 的热重曲线

Fig. 3 TGA curve of compound 1

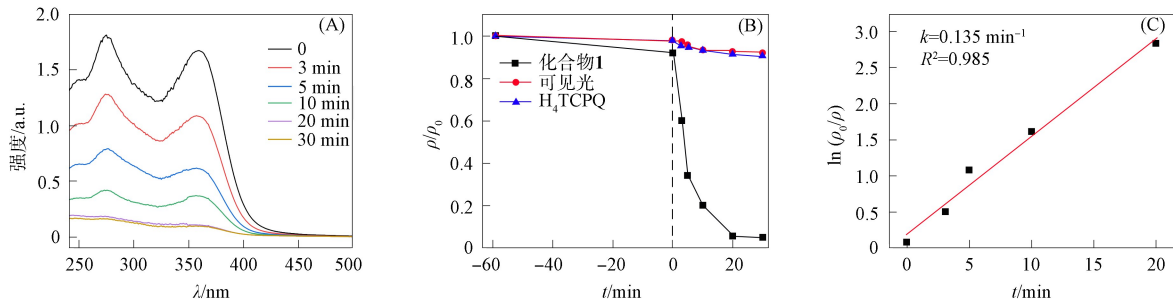
图 4 化合物 1 的 UV-Vis DRS(A)和 $(\alpha hv)^2-h\nu$ 曲线(B)Fig. 4 UV-Vis DRS (A) and $(\alpha hv)^2-h\nu$ curves (B) of compound 1

图 5 化合物 1 光催化降解 TC 随时间变化的 UV-Vis 光谱(A)、空白对照实验的光降解曲线(B)和光催化降解 TC 的动力学曲线(C)

Fig. 5 Time-varying UV-Vis absorption spectra of photocatalytic degradation of TC (A), photodegradation curves of blank controlled experiment (B) and kinetic curve of photocatalytic degradation of TC (C) of compound 1

表 4 化合物 1 与其他光催化剂对 TC 的光催化性能比较

Table 4 Photocatalytic performance comparison of compound 1 with other photocatalysts for TC

光催化剂	k/min^{-1}	光催化剂	k/min^{-1}
化合物 1	0.135 0	CO/MOF ^[34]	0.028 3
CQDs/CdSe-rGO ^[31]	0.026 5	M/P-10 ^[35]	0.033 9
0, 4-BiOBr/Bi ₂ SiO ₅ ^[32]	0.018 0	CdS/NC-500 ^[36]	0.063 9
Fe-MIL-101 ^[33]	0.016 3	MSCM-30 ^[37]	0.025 1

作为非均相催化剂,化合物 1 可通过离心分离并用甲醇洗涤数次,60 °C 真空干燥 12 h 用于下次循环.化合物 1 光催化降解 TC 的 5 次循环测试结果如图 6 所示.由图 6 可见,循环使用 5 次后,该催化剂仍能保持较高的催化活性.

在光催化反应过程中,通过自由基捕捉实验可确定起主要作用的活性物种.分别选择 NBT,IPA 和 TEOA 作为超氧自由基($O_2^{\cdot-}$)、羟基自由基($\cdot OH$)以及空穴(h^+)的捕获剂,结果如图 7 所示.由

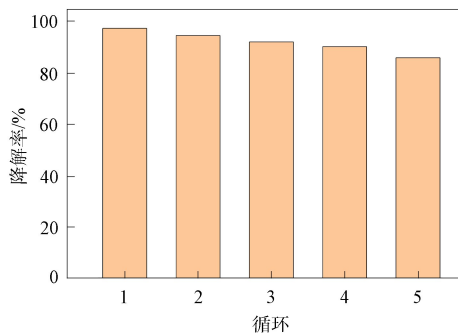


图 6 化合物 1 光催化降解 TC 的循环稳定测试结果

Fig. 6 Cyclic stability test result of photocatalytic degradation of TC by compound 1

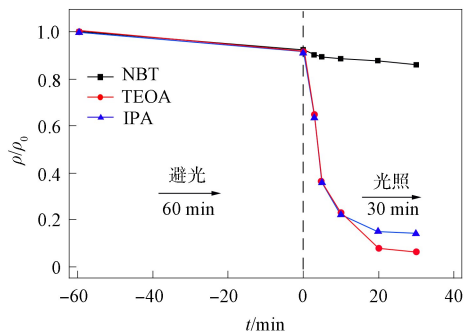


图 7 加入猝灭剂对化合物 1 光催化性能的影响

Fig. 7 Effect of adding quencher on photocatalytic performance of compound 1

图7可见, 四环素的降解率从97.5%分别下降到13.9%, 85.7%, 93.57%, 说明 $O_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 是化合物1光催化降解四环素的主要活性物种.

通过EPR测量可进一步确认参与反应的活性物种. 化合物1的EPR自由基检测结果如图8所示. 由图8可见, 利用5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)作为自由基的检测探针, 可见光照射化合物1的水溶液2 min后, 可明显观察到加和中间体 $DMPO-O_2^{\cdot-}$ 和 $DMPO-\cdot OH$ 的检测信号, 该结果与捕获实验相吻合, 进一步证明了 $O_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 在光催化四环素中起主要作用.

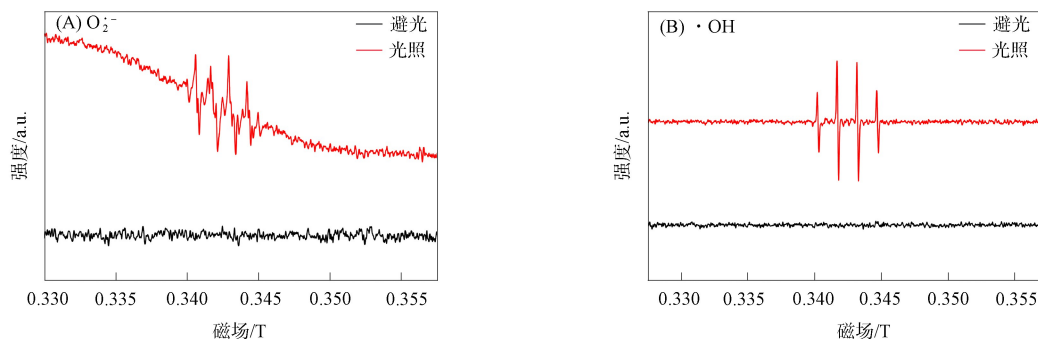


图8 化合物1的EPR自由基检测

Fig. 8 EPR free radicals detection of compound 1

综上所述, 本文基于有机配体 H_4TCPQ 与Mn金属离子配位合成了新型的金属有机骨架化合物($[Mn_2(TCPQ)(H_2O)_8] \cdot xsolvent$). 该化合物在水溶液中具有优良的稳定性. 由于有机配体的紧密堆积, 促进了光生电子的产生和快速转移, 因此该化合物具有较宽的可见光吸收范围和较窄的带隙. 该化合物对水中的四环素呈优良的光催化活性. 结果表明, 在可见光照射30 min时, 降解TC的效率达到97.5%, 通过机理实验和EPR检测, 确定了 $O_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$ 为主要活性物种. 本文研究结果对设计新型可见光驱动的催化剂高效催化降解水体中的有机污染物有一定的借鉴作用.

参 考 文 献

- [1] SAHOO R, MONDAL S, MUKHERJEE D, et al. Metal-Organic Frameworks for CO_2 Separation from Flue and Biogas Mixtures [J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(45): 2207197-1-2207197-74.
- [2] SHIRKHODAIIE M, SEIDI S, SHEMIRANI F, et al. Environmental Contaminant Analysis: Concerns Inspiring the Emergence of MOF Composites [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2023, 164: 117109-1-117109-18.
- [3] LIU Y Y, ZOU H Y, MA H Y, et al. Highly Efficient Activation of Peroxymonosulfate by MOF-Derived CoP/CoO_x Heterostructured Nanoparticles for the Degradation of Tetracycline [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132816-1-132816-13.
- [4] ZHOU Y, YANG Q, ZHANG D N, et al. Detection and Removal of Antibiotic Tetracycline in Water with a Highly Stable Luminescent MOF [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 262: 137-143.
- [5] ZHU K, FAN R Q, WU J K, et al. MOF-on-MOF Membrane with Cascading Functionality for Capturing Dichromate Ions and P-Arsanilic Acid Turn-On Sensing [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(52): 58239-58251.
- [6] MUNOZSENMACHE J C, KIM S, ARRIETAPEREZ R R, et al. Activated Carbon-Metal Organic Framework Composite for the Adsorption of Contaminants of Emerging Concern from Water [J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(3): 2928-2940.
- [7] CARBAJO J, QUINTANILLA A, CASAS J A. Characterization of the Gas Effluent in the Treatment of Nitrogen Containing Pollutants in Water by Fenton Process [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 221: 269-274.
- [8] ZHENG J J, WANG Z W, MA J X, et al. Development of an Electrochemical Ceramic Membrane Filtration System for Efficient Contaminant Removal from Waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(7): 4117-4126.

- [9] ALGHAFRI B, BORA T, SATHE P, et al. Photocatalytic Microbial Removal and Degradation of Organic Contaminants of Water Using PES Fibers [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 233: 136-142.
- [10] LÜ S W, LIU J M, ZHAO N, et al. Benzothiadiazole Functionalized Co-Doped MIL-53-NH₂ with Electron Deficient Units for Enhanced Photocatalytic Degradation of Bisphenol A and Ofloxacin under Visible Light [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 387: 122011-1-122011-11.
- [11] QIAN Y T, ZHANG F F, PANG H. A Review of MOFs and Their Composites-Based Photocatalysts: Synthesis and Applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(37): 2104231-1-2104231-34.
- [12] WEN M C, LI G Y, LIU H L, et al. Metal-Organic Framework-Based Nanomaterials for Adsorption and Photocatalytic Degradation of Gaseous Pollutants: Recent Progress and Challenges [J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6(4): 1006-1025.
- [13] 董双石, 付绍珠, 于洋, 等. 还原氧化石墨烯复合方式对 Ag-TiO₂ 基光电极电子传输性能的影响 [J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2020, 50(1): 234-242. (DONG S S, FU S Z, YU Y, et al. Effect of Reduced Graphene Oxide Composite Method on Electron Transport Performance of Ag-TiO₂ Based Photoelectrodes [J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2020, 50(1): 234-242.)
- [14] 胡长朝, 蔡露, 李钰, 等. NH₂-UiO-66/BiOBr/Bi₂S₃ 光催化剂的合成及其光催化性能 [J]. *西华大学学报(自然科学版)*, 2022, 41(4): 1-10. (HU C C, CAI L, LI Y, et al. Study on Synthesis and Photocatalytic Performance of NH₂-UiO-66/BiOBr/Bi₂S₃ Photocatalyst [J]. *Journal of Xihua University (Natural Science Edition)*, 2022, 41(4): 1-10.)
- [15] PAL T K. Metal-Organic Framework (MOF)-Based Fluorescence “Turn-On” Sensors [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2023, 7(3): 405-441.
- [16] QASEM N A A, BEN M R, HABIB M A. An Efficient CO₂ Adsorptive Storage Using MOF-5 and MOF-177 [J]. *Applied Energy*, 2018, 210: 317-326.
- [17] ZHANG H, LUO Y H, CHEN F Y, et al. Enhancing the Spatial Separation of Photogenerated Charges on Fe-Based MOFs via Structural Regulation for Highly-Efficient Photocatalytic Cr(VI) Reduction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 441: 129875-1-129875-11.
- [18] QIAN Q H, ASUNGER P A, LEE M J, et al. MOF-Based Membranes for Gas Separations [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(16): 8161-8266.
- [19] 许汐龙, 方嘉, 衣程程, 等. 金属有机骨架材料吸附 CO₂ 的研究进展 [J]. *西华大学学报(自然科学版)*, 2024, 43(2): 39-49. (XU X L, FANG J, YI C C, et al. Research Progress of CO₂ Adsorption Technology of Metal-Organic Frameworks Materials [J]. *Journal of Xihua University (Natural Science Edition)*, 2024, 43(2): 39-49.)
- [20] 宋志强, 王玉高, 张宇姝, 等. 活性炭/金属有机骨架复合吸附材料的制备及其 CH₄/N₂ 吸附分离性能研究 [J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(5): 163-175. (SONG Z Q, WANG Y G, ZHANG Y S, et al. Study on Preparation of Activated Carbon/Metal-Organic Frameworks Composite Adsorbent Materials and Their CH₄/N₂ Adsorption and Separation Performance [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 48(5): 163-175.)
- [21] ZHANG J, YAO S, LIU S, et al. Enhancement of Gas Sorption and Separation Performance via Ligand Functionalization within Highly Stable Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks [J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17(4): 2131-2139.
- [22] SONG M Y, WANG L J, LI J X, et al. Defect Density Modulation of La₂TiO₅: An Effective Method to Suppress Electron-Hole Recombination and Improve Photocatalytic Nitrogen Fixation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 602: 748-755.
- [23] HAN D L, HAN Y J, LI J, et al. Enhanced Photocatalytic Activity and Photothermal Effects of Cu-Doped Metal-Organic Frameworks for Rapid Treatment of Bacteria-Infected Wounds [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 261: 118248-1-118248-12.
- [24] HE Y Y, DONG W B, LI X P, et al. Modified MIL-100(Fe) for Enhanced Photocatalytic Degradation of Tetracycline under Visible-Light Irradiation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 574: 364-376.
- [25] 王玉清, 姜森, 吴刚强, 等. Co 基催化剂在氢甲酰化反应中的应用研究进展 [J]. *低碳化学与化工*, 2023, 48(2): 52-61. (WANG Y Q, JIANG M, WU G Q, et al. Research Progress on Application of Co-Based Catalysts in Hydroformylation Reaction [J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2023, 48(2): 52-61.)

- [26] 张爱红, 杨勇, 何安帮, 等. 双金属 ZIF 衍生的 $Zn_xCo_y/N-C$ 催化剂及其高效电催化还原 CO_2 制 CO 的性能研究 [J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(3): 62-68. (ZHANG A H, YANG Y, HE A B, et al. Study on Bimetallic ZIF-Derived $Zn_xCo_y/N-C$ Catalyst and Its High Efficiency Electrocatalytic Reduction of CO_2 to CO [J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2023, 48(3): 62-68.)
- [27] MI S Y, WANG L S, GUO H D, et al. AIE-Photoactive Metal-Organic Framework for the Efficient Elimination of Cr(VI) and Tetracycline in an Aqueous Solution [J]. Crystal Growth & Design, 2023, 24(1): 405-413.
- [28] SHELDRIK G M. Crystal Structure Refinement with SHELXL [J]. Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry, 2015, 71(1): 3-8.
- [29] SPEK A L. Structure Validation in Chemical Crystallography [J]. Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography, 2009, 65(2): 148-155.
- [30] AKBARI B F, GHOLAMI A, AYATI A, et al. UV-Switchable Phosphotungstic Acid Sandwiched between ZIF-8 and Au Nanoparticles to Improve Simultaneous Adsorption and UV Light Photocatalysis toward Tetracycline Degradation [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 303: 110275-1-110275-9.
- [31] HUO P W, GUAN J R, ZHOU M J, et al. Carbon Quantum Dots Modified CdSe Loaded Reduced Graphene Oxide for Enhancing Photocatalytic Activity [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2017, 50: 147-154.
- [32] WANG J, ZHANG G K, LI J, et al. Novel Three-Dimensional Flowerlike BiOBr/Bi₂SiO₅ p-n Heterostructured Nanocomposite for Degradation of Tetracycline: Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity and Mechanism [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 14221-14229.
- [33] WANG D B, JIA F Y, 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.
- [34] HOU C T, YUAN X P, NIU M M, et al. In situ Composite of Co-MOF on a Ti-Based Material for Visible Light Multiphase Catalysis: Synthesis and the Photocatalytic Degradation Mechanism [J]. New Journal of Chemistry, 2022, 46(23): 11341-11349.
- [35] HE X, FANG H, GOSZTOLA D J, et al. Mechanistic Insight into Photocatalytic Pathways of MIL-100 (Fe)/TiO₂ Composites [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(13): 12516-12524.
- [36] CAO H L, CAI F Y, YU K, et al. Photocatalytic Degradation of Tetracycline Antibiotics over CdS/Nitrogen-Doped-Carbon Composites Derived from in situ Carbonization of Metal-Organic Frameworks [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(12): 10847-10854.
- [37] LIU Z W, LI Y, LI C, et al. MOF-Derived Biochar Composites for Enhanced High Performance Photocatalytic Degradation of Tetracycline Hydrochloride [J]. RSC Advances, 2022, 12(49): 31900-31910.

(责任编辑: 单 凝)