

金属-有机框架材料光催化降解应用的研究进展

董亚楠 贾庆明 陕绍云* 何 磊 金 帅

(昆明理工大学化学工程学院,昆明 650500)

摘 要 金属-有机框架材料(MOFs)作为一种新型的有机-无机杂化多孔材料,因其具有多种优势被广泛应用于各个方面。光催化降解处理技术因其具有处理效率高、环境友好等优点,在处理难降解的有机废水和废气方面具有巨大优势。综述了 MOFs 光催化降解废水废气研究进展。

关键词 金属-有机框架材料(MOFs),光催化,降解

Research progress in photocatalytic degradation and application of MOFs

Dong Yanan Jia Qingming Shan Shaoyun He Lei Jin Shuai

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500)

Abstract Metal-organic frameworks (MOFs) as a novel of organic-inorganic hybrid porous materials is widely used in various aspects because of its multiple advantages. Photocatalytic degradation technology has great advantages in dealing with difficult organic wastewater and exhaust gas because of its high efficiency and environmental friendliness. Research progress on the photocatalytic degradation of wastewater and exhaust gas by MOFs was reviewed.

Key words metal-organic frameworks (MOFs), photocatalysis, degradation

伴随经济高速发展而来的是严重的环境问题。废水、废气的肆意大量排放对生态环境造成了严重的影响,城市的污水处理厂无法完全清除废水中的有毒有害有机物,比如染料废水中的有机物、医药废水中的抗生素和工业废水中的有机物,这些有机物会随着水系统的循环进入地表水及地下水,严重影响生态环境系统,而废气未经处理直接排放入空气,超出了空气的自我净化能力,对人类生活和身体健康造成严重影响。因此,开发一种高效、绿色、环保的处理废水、废气的方法是很有必要的。光催化降解是一种新兴的环保绿色可持续处理技术,光催化降解的主要原理是在光照下光敏化半导体使电子发生跃迁,产生光生电子和空穴,因此会带来较多的氧化性较强的羟基自由基,去降解有机物,因此可应用于废水、废气的处理。近几年来,金属-有机框架材料(MOFs)作为一种新型的多孔有机-无机杂化材料引起众多学者的关注,其具有结构变化多样、比表面积大、孔隙率高和密度低等特点,主要应用在气体储存与分离、催化、传感器、生物医学等方面^[1-5],但是应用在光催化降解废气、废水的综述

报道少见。

1 MOFs 光催化降解废水

近几年,废水处理成为众多学者关注的重点。其中生活废水、工业废水、医药废水所包含的染料分子、抗生素、有机物等物质是成分稳定复杂且较难去除的。这些物质的存在严重破坏了生存环境并威胁人类健康^[6-8]。因此,高效环保的去除污染物尤为重要。目前,MOFs 着重应用于去除常见的染料分子如甲基橙、甲基蓝、亚甲基蓝、罗丹明 B、刚果红等,以及一些抗生素和有机物酚类。目前,用于去除这些物质的 MOFs 主要包括纯 MOFs 材料、功能团修饰的 MOFs 材料和 MOFs 衍生物。其中, MIL、ZIF、UiO、HKUST-1-MOF 是 MOFs 材料的类别, MIL 为拉瓦锡骨架材料、ZIF 为类沸石咪唑骨架材料,UiO 是以锆或钛为金属中心、对苯二甲酸为有机配体合成的 MOFs 材料, HKUST-1-MOF 即 MOF-199,是以铜为金属中心、均苯三甲酸为有机配体合成的 MOFs 材料。甲基橙的去除已有研究报道的是 Pd@UiO-66(NH₂)和 MOFs 衍生物铁基

基金项目:国家自然科学基金(21766016、21566014 和 51364023);云南省后备人才项目(2015HB014)

作者简介:董亚楠(1993-),女,硕士,主要研究方向为化工材料。

联系人:陕绍云(1978-),女,博士,教授,主要研究方向为化工环保材料。

分子筛(Fe-ZSM-5)等^[9-11]。降解亚甲基蓝涉及报道的有 UiO-66(Ti)、Pd@UiO-66(NH₂)、MIL-125、Ag₃PO₄/AgBr/Ag-HKUST-1-MOFs、酞氰化锌(ZnTCPc)/UiO-66(Zr/NH₂)、MIL-88(Fe)/氧化石墨烯(GO)、氮掺杂 TiO₂(N-TiO₂)/MIL-100(Fe)、ZIF-8、TiO₂ 纳米颗粒(TiO₂NS)@MIL-100(Fe)和铜氨基膦酸酯等^[9,12-20]。降解罗丹明 B 的研究报道比较多,包括 MIL-53(Fe)、MOF-235、NNU-36、BiOBr/UiO-66(Zr)、类石墨相氮化碳(g-C₃N₄)/MIL-125(Ti)、NH₂-MIL-125(Ti)、Bi₂WO₆/UiO-66、A@FeBTC、BiOBr/NH₂-MIL-125(Ti)、SnO₂@

UiO-66/还原氧化石墨烯(rGO)、N-TiO₂/MIL-100(Fe)、MIL-88(Fe)/GO 和铜氨基膦酸酯等^[13,17,21-31];量子点(QDs)/Eu-MOF 可以在紫外光下降解罗丹明 6G 染料^[32]。而且,还有一些材料可以同时用于降解以上 3 种染料,比如 3D 结构的[Cu₄Cl(TIPE)₃]·3Cl、ZIF-L300^[33-34]。此外,还有部分染料也是可以用 MOFs 材料降解,比如:刚果红可以用钴基 MOFs、锌基 MOFs 等^[35-36];孔雀石绿同样可用 MIL-53(Fe)和 HKUST-1-SBA-15 去除^[28,37];甲基蓝、酸橙 7 可以用 rGO-NH₂-MIL-125(Ti)和 MIL-53(Fe)去除^[38-39]。降解情况如表 1 所示。

表 1 MOFs 降解染料情况

MOFs	染料	光源	效果	参考文献
MIL-53(Fe)	罗丹明 B	可见光	在 H ₂ O ₂ 存在下,照射 50min 之内完全降解	[27]
MOF 235	罗丹明 B	可见光	1mmol H ₂ O ₂ 存在下,浓度 40μmol/L 的罗丹明 B 在 20min 内被完全降解	[26]
NNU-36	罗丹明 B	可见光	可见光照射 70min 后,降解率达到 46.6%	[22]
BiOBr/UiO-66(Zr)	罗丹明 B	可见光	Bi:Zr 分子比为 3:1 时,15min 之内降解率 100%	[24]
g-C ₃ N ₄ /MIL-125(Ti)	罗丹明 B	可见光	g-C ₃ N ₄ 在复合材料中比例合适时,1h 罗丹明 B 降解率为 95.2%	[31]
NH ₂ -MIL-125	罗丹明 B	可见光	每比表面积单位下降解率大约平均为 3.7%	[30]
Bi ₂ WO ₆ /UiO-66	罗丹明 B	可见光	—	[21]
A@FeBTC	罗丹明 B	可见光	照射 1h 以后,降解率达 99%	[29]
BiOBr/NH ₂ -MIL-125(Ti)	罗丹明 B	可见光	—	[23]
SnO ₂ @UiO-66/rGO	罗丹明 B	可见光	150min 后,罗丹明降解率为 95.5%	[25]
QD/Eu-MOF	罗丹明 6G	紫外	50min 内近乎完全降解	[32]
MIL-53(Fe)	罗丹明 B 和孔雀石绿	可见光	罗丹明 B 和孔雀石绿的降解率分别是 44%和 25%	[28]
MIL-88(Fe)@GO	罗丹明 B 和亚甲基蓝	自然光	罗丹明 B 和亚甲基蓝分别在 30 和 20min 内完全降解	[17]
MIL-125	亚甲基蓝	可见光	6h 内降解率达到 96.77%	[16]
UiO-66(Ti)	亚甲基蓝	自然光	降解率达到 87.1%	[18]
ZIF-8	亚甲基蓝	紫外	降解率大概为 60%左右	[15]
TiO ₂ NS@MIL-100(Fe)	亚甲基蓝	可见光	—	[20]
ZnTCPc/UiO-66(Zr/NH ₂)	亚甲基蓝	可见光	2h 内降解率达到 68%	[19]
N-TiO ₂ /MIL-100(Fe)	亚甲基蓝和罗丹明 B	可见光	亚甲基蓝和罗丹明 B 降解率分别为 99.1%和 93.5%	[14]
Pd@UiO-66(NH ₂)	亚甲基蓝和甲基橙	可见光	亚甲基蓝和甲基橙的降解率分别为 38%和 5%	[9]
Co-MOFs	刚果红	紫外	MOF-2,3 和 4 的降解效率分别为 83.19%,51.66%,85.62%	[35]
Zn 基 MOF(TMU)	刚果红	可见光	2h 后降解率平均达到 36%左右	[36]
MIL-53(Fe)	酸橙 7	可见光	90min 内完全降解	[38]
MIL-100(Fe)-RT	甲基橙	可见光	降解率大约在 40%左右	[10]
rGO-NH ₂ -MIL-125(Ti)	甲基蓝	可见光	5 个循环以后甲基蓝降解率仍然高达 96.7%	[39]
HKUST-1-SBA-15	番红 O 和孔雀石绿	蓝色 LED	番红 O 和孔雀石绿降解率分别为 98.3%和 89.1%	[37]
ZIF-L300	甲基橙、罗丹明 B 和亚甲基蓝	紫外	亚甲基蓝和罗丹明 B 分别在 30 和 40min 内被完全降解。甲基橙降解性能好。	[33]
[Cu ₄ Cl(TIPE) ₃]·3Cl	甲基橙、罗丹明 B 和亚甲基蓝	LED 或自然光	H ₂ O ₂ 存在条件下,甲基橙、罗丹明 B 和亚甲基蓝降解率分别是 98%、94%和 91%	[34]
Fe-ZSM-5	酸性蓝 113,甲基橙	—	在 H ₂ O ₂ 存在条件下,降解率达到 99%	[11]
Ag ₃ PO ₄ /AgBr/Ag-HKUST-1-MOF	亚甲基蓝、碱性淡黄 O 和赤藓红	蓝色 LED	亚甲基蓝、碱性淡黄 O 和赤藓红的降解率分别达到了 92.01%、89.57%、89.96%	[12]
{[Cu ₃ (APB) ₂ -(H ₂ O) ₆]·6H ₂ O} _n	罗丹明 B,亚甲基蓝和吡啶橙	可见光	在 H ₂ O ₂ 存在下,罗丹明 B,亚甲基蓝和吡啶橙降解率分别达到 82%、90%和 89%	[13]

酚类物质是一种典型的生物难降解有机污染物,其来源广泛,如造纸、炼焦、农药印染以及医药合成等行业产生的废水^[40]。苯酚是一种具有代表性的难降解有机物,对生态环境和人类健康可造成较大危害,传统的处理工艺无法将其彻底去除,且易造成二次污染^[41-42]。目前,处理含酚废水常用的方法有溶剂萃取法、气体(蒸汽)气提法和固体吸附法等物理处理方法,氧化降解法、混凝沉淀法和燃烧法等化学处理方法以及传统的活性污泥法(好氧法)、厌氧消化法、厌氧法与好氧法串联的厌氧好氧法等生物处理方法。而使用 MOFs 材料催化降解苯酚的研究报道还比较新颖,Alvaro 等^[43]使用 MOFs-5 形状选择性光催化降解水溶液中的苯酚,效果不错。同时,Xamena 等^[44]也是使用 MOFs-5 光催化降解苯酚和 2,6-叔丁基苯酚,照射 3h 后,苯酚降解率达到 50%,2,6-叔丁基苯酚可以完全降解,当使用 TiO₂(P-25,德固赛公司)光催化降解苯酚时,在短短 25min 照射内苯酚降解率就能达到 50%,效果比 MOFs-5 显著。而且,MOF-5 表现出了反向形状选择性,当水溶液中同时存在以上两种有机物时,降解叔丁基苯酚的效率比苯酚高。此外,Mahata 等^[45]成功合成了[Gd(H₂O)₃Co{C₅N₁H₃(COO)₂}₃],用于光催化降解染料、苯酚和取代酚,研究发现,取代酚更容易被降解,因为有取代基存在,更容易受到攻击,且光催化效果比 P-25 效果明显。Zhao 等^[46]使用 Cu-MOFs 做模板,合成了具有催化活性的 Cu/Cu₂O/CuO@C 复合材料,可以光催化降解染料(罗丹明 B 和亚甲基蓝)和酚类物质(硝基苯酚和 2-硝基苯胺),在相同条件下,照射 4min 后,亚甲基蓝降解率为 56%,而照射 8min 后,罗丹明 B 降解率为 99%;酚类物质在照射 5min 左右后,降解率均达到 99%,此复合材料表现出较高的光催化活性。

抗生素是世界上广泛使用的药物之一,抗生素的滥用带来极其严重的后果。其废水很难降解且生物毒性较高,是污水处理领域的难题。目前,围绕抗生素废水处理的方法主要有物理化学法、厌氧生物处理和好氧生物处理,其中,物理化学法包括沉淀、吸附、反渗透等;厌氧生物处理包括传统活性污泥法及生物流化床、好氧生物膜法;厌氧生物处理工艺中常用的工艺有升流式厌氧污泥床反应器、厌氧流化床、厌氧生物滤床等。本课题组做了 MOFs 材料去除废水中抗生素方面的研究,当前使用的方法是吸附和高级氧化法降解,下一步将致力于太阳光催化降解处理废水中的抗生素^[47-48]。光催化技术可以破

坏抗生素分子稳定的结构,且处理速度快、应用范围广、绿色环保,因此具有很好的应用前景^[49-50]。Yang 等^[51]合成了 MIL-68(ln)-NH₂/GO 用于降解阿莫西林,研究表明,GO 可以促进 MOFs 光催化降解阿莫西林,表现了良好的协同作用,0.6g/L MIL-68(ln)-NH₂/GO 在 pH=5 时,可见光照射 2h 后,阿莫西林降解率达到 93%。同时,Yang 等^[52]还研究了 CdS/MOFs 衍生多孔碳复合材料用于降解头孢氨苄,研究将 ZIF-8 热解产生多孔碳材料,此时降解率达到大约 91%。而 Jahurul 等^[53]采用沉淀法合成了 Z 型 BiOI/MIL-88B(Fe)复合材料,可在太阳光下降解抗生素环丙沙星(CIP),同时还可以降解苯酚和染料罗丹明 B。单纯 BiOI 降解罗丹明 B 时,太阳光照射 2h 后降解率达到 28%,单纯 MIL-88B(Fe)的降解率为 19%,而复合材料在相同条件下,降解率达到了 88%;单纯 BiOI 降解苯酚和 CIP 的降解率大约都是 20%左右,但 BiOI/MIL-88B(Fe)降解苯酚和 CIP 的降解率分别是 60%和 80%左右。在降解罗丹明 B、苯酚和 CIP 过程中,复合材料比纯 BiOI 展现出更高的光催化活性,其原因可能是 Z 型更有利于光生电子和空穴对的形成,因此具有更高的催化活性。复合材料将是未来高效治理环境的异构光催化剂的明日之光。

2 MOFs 光催化降解废气

工业技术的高速发展导致挥发性有机物大量排放,对环境造成了极大的污染。挥发性有机物种类繁多,作为最具代表性的成分——甲苯更是因其严重的危害引起人类广泛关注^[54]。到现在为止,国内外去除甲苯的常见方法主要有吸收法、吸附法、热破坏法、冷凝法、膜分离法和一些新型处理方法如生物法、光催化法和等离子体法等^[55]。光催化法主要是把挥发性有机物在自然光照或紫外照射下通过催化剂的有机还原性质降解为小分子物质比如 H₂O、CO₂ 等。Zhang 等^[56]合成了六角微球 NH₂-MIL-101(Fe),在可见光照射下可以降解甲苯,当甲苯浓度为 11%时,可见光照射 10h 后,降解率达到了 79.4%,NH₂-MIL-101(Fe)的催化活性比报道过的纳米 BiVO₄/TiO₂ 和量子点 BiVO₄ 高一些,且最终降解产物主要为 H₂O 和 CO₂。研究表明:MOFs 作为光催化剂在气体去除领域具有巨大的潜力,未来可以用于空气纯化。

3 结语

综上所述,MOFs 用于处理废水中染料、抗生素

和有机物以及废气都取得了显著效果,多数光催化过程中并没有介入高级氧化法,且大部分光源为太阳光或 LED 灯,可以完美利用能源且不造成污染,其中值得关注的是 MOFs 材料在多次循环使用以后依然保持高的降解率。未来,可以考虑合成 MOFs 新型纳米复合材料、衍生物和 MOFs 膜,更多的应用于光催化降解废水中抗生素和废气处理。总之,MOFs 材料在光催化领域表现出了极大的应用潜力,可以用于处理废水、废气,对人类生存环境的改善大有益处。

参考文献

- [1] Férey G. Hybrid porous solids: past, present, future[J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(1): 191-214.
- [2] Murray L J, Dincă M, Long J R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1294.
- [3] Lee J, Farha O K, Roberts J, et al. Metal-organic framework materials as catalysts[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(5): 1450.
- [4] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. ChemInform abstract: selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 40(29): 1477.
- [5] Horcajada P, Serre C, Maurin G, et al. Flexible porous metal-organic frameworks for a controlled drug delivery[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(21): 6774-6780.
- [6] Chen H, Zhao J. Adsorption study for removal of congo red anionic dye using organo-attapulgitite[J]. Adsorption, 2009, 15(4): 381-389.
- [7] Ong S T, Keng P S, Lee W N, et al. Dye waste treatment[J]. Water, 2011, 3(1): 157-176.
- [8] Huo S H, Yan X P. Metal-organic framework MIL-100(Fe) for the adsorption of malachite green from aqueous solution[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(15): 7449-7455.
- [9] Shen L, Wu W, Liang R, et al. Highly dispersed palladium nanoparticles anchored on UiO-66(NH₂) metal-organic framework as a reusable and dual functional visible-light-driven photocatalyst[J]. Nanoscale, 2013, 5(19): 9374-82.
- [10] Guesh K, Caiuby C A D, Mayoral A, et al. Sustainable preparation of MIL-100(Fe) and its photocatalytic behavior in the degradation of methyl orange in water[J]. Crystal Growth & Design, 2017, 17(4): 1806-1813.
- [11] Ahmad M, Abdul Raman A A, Basirun W J, et al. Treatment of textile effluent containing recalcitrant dyes using MOF derived Fe-ZSM-5 heterogeneous catalyst[J]. RSC Advances, 2016, 6(56): 51078-51088.
- [12] Mosleh S, Rahimi M R, Ghaedi M, et al. Ag₃PO₄/AgBr/Ag-HKUST-1-MOF composites as novel blue LED light active photocatalyst for enhanced degradation of ternary mixture of dyes in a rotating packed bed reactor[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2017, 114: 24-38.
- [13] Garczarek P, Zareba J K, Duczmal M, et al. Combining three different functional groups in one linker: a variety of features of copper(II) aminocarboxyphosphonate[J]. Crystal Growth & Design, 2017, 17(3): 1373-1383.
- [14] Huang J, Song H, Chen C, et al. Facile synthesis of N-doped TiO₂ nanoparticles caged in MIL-100(Fe) for photocatalytic degradation of organic dyes under visible light irradiation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(3): 2579-2585.
- [15] 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.
- [16] George P, Dhabarde N R, Chowdhury P. Rapid synthesis of titanium based metal organic framework (MIL-125) via microwave route and its performance evaluation in photocatalysis[J]. Materials Letters, 2017, 186: 151-154.
- [17] Wu Y, Luo H, Wang H. Synthesis of iron(III)-based metal-organic framework/graphene oxide composites with increased photocatalytic performance for dye degradation[J]. RSC Advances, 2014, 4(76): 40435-40438.
- [18] Wang A, Zhou Y, Wang Z, et al. Titanium incorporated with UiO-66(Zr)-type metal-organic framework (MOF) for photocatalytic application[J]. RSC Advances, 2016, 6(5): 3671-3679.
- [19] Liang Q, Zhang M, Zhang Z, et al. Zinc phthalocyanine coupled with UiO-66(NH₂) via a facile condensation process for enhanced visible-light-driven photocatalysis[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 690: 123-130.
- [20] Liu X, Dang R, Dong W, et al. A sandwich-like heterostructure of TiO₂ nanosheets with MIL-100(Fe): a platform for efficient visible-light-driven photocatalysis[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 209: 506-513.
- [21] Sha Z, Sun J, On Chan H S, et al. Bismuth tungstate incorporated zirconium metal-organic framework composite with enhanced visible-light photocatalytic performance[J]. RSC Advances, 2014, 4(110): 64977-64984.
- [22] Zhao H, Xia Q, Xing H, et al. Construction of pillared-Layer MOF as efficient visible-light photocatalysts for aqueous Cr(VI) reduction and dye degradation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(5): 4449-4456.
- [23] Zhu S R, Liu P F, Wu M K, et al. Enhanced photocatalytic performance of BiOBr/NH₂-MIL-125(Ti) composite for dye degradation under visible light[J]. Dalton Trans, 2016, 45(43): 17521-17529.
- [24] Sha Z, Wu J. Enhanced visible-light photocatalytic performance of BiOBr/UiO-66(Zr) composite for dye degradation with the assistance of UiO-66[J]. RSC Advances, 2015, 5(49): 39592-39600.
- [25] Zhao X, Liu X, Zhang Z, et al. Facile preparation of a novel SnO₂@UiO-66/rGO hybrid with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation[J]. RSC Advances, 2016, 6(94): 92011-92019.
- [26] Li Y, Hou G, Yang J, et al. Facile synthesis of MOF 235 and its superior photocatalytic capability under visible light irradiation[J]. RSC Advances, 2016, 6(20): 16395-16403.
- [27] Ai L, Zhang C, Li L, et al. Iron terephthalate metal-organic

- framework: revealing the effective activation of hydrogen peroxide for the degradation of organic dye under visible light irradiation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148-149: 191-200.
- [28] Liang R, Jing F, Shen L, et al. MIL-53(Fe) as a highly efficient bifunctional photocatalyst for the simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidation of dyes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 287: 364-372.
- [29] Araya T, Chen C, Jia M, et al. Selective degradation of organic dyes by a resin modified Fe-based metal-organic framework under visible light irradiation[J]. *Optical Materials*, 2017, 64: 512-523.
- [30] Hu S, Liu M, Li K, et al. Surfactant-assisted synthesis of hierarchical NH₂-MIL-125 for the removal of organic dyes[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(1): 581-587.
- [31] Wang H, Yuan X, Wu Y, et al. Synthesis and applications of novel graphitic carbon nitride/metal-organic frameworks mesoporous photocatalyst for dyes removal[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 174-175: 445-454.
- [32] Kaur R, Vellingiri K, Kim K H, et al. Efficient photocatalytic degradation of rhodamine 6G with a quantum dot-metal organic framework nanocomposite[J]. *Chemosphere*, 2016, 154: 620-627.
- [33] Huang J, Fang G, Liu K, et al. Controllable synthesis of highly uniform cuboid-shape MOFs and their derivatives for lithium-ion battery and photocatalysis applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 322: 281-292.
- [34] Chen H, Liu P X, Xu N, et al. A visible light-driven photocatalyst of a stable metal-organic framework based on Cu₄Cl clusters and TIPE spacers[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(34): 13477-13482.
- [35] Bhattacharya S, Bala S, Mondal R. Design of chiral Co(II)-MOFs and their application in environmental remediation and waste water treatment [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(30): 25149-25158.
- [36] Masoomi M Y, Bagheri M, Morsali A. High efficiency of mechanosynthesized Zn-based metal-organic frameworks in photodegradation of congo red under UV and visible light[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(16): 13272-13277.
- [37] Mosleh S, Rahimi M R, Ghaedi M, et al. Photocatalytic degradation of binary mixture of toxic dyes by HKUST-1 MOF and HKUST-1-SBA-15 in a rotating packed bed reactor under blue LED illumination: central composite design optimization [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(21): 17204-17214.
- [38] 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.
- [39] Huang L, Liu B. Synthesis of a novel and stable reduced graphene oxide/MOF hybrid nanocomposite and photocatalytic performance for the degradation of dyes[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(22): 17873-17879.
- [40] 蔡佳兴. 电化学法苯酚废水处理与资源化利用研究[C]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- [41] 陈立群, 张永刚. MnO₂ 催化 Fenton 试剂降解苯酚废水[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(11): 4047-4052.
- [42] Chakinala A G, Bremner D H, Gogate P R, et al. Multivariate analysis of phenol mineralisation by combined hydrodynamic cavitation and heterogeneous advanced Fenton processing[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 78(1): 11-18.
- [43] Alvaro M, Carbonell E, Ferrer B, et al. Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF) [J]. *Chemistry*, 2007, 13(18): 5106-12.
- [44] Xamena F X L I, Corma A, Garcia H. Applications for metal-organic frameworks (MOFs) as quantum dot semiconductors [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(1): 80-85.
- [45] Mahata P, Aarthi T, Madras G, et al. Photocatalytic degradation of dyes and organics with nanosized GdCoO₃ [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(4): 1665-1674.
- [46] Zhao X, Tan Y, Wu F, et al. Cu/Cu₂O/CuO loaded on the carbon layer derived from novel precursors with amazing catalytic performance [J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 571: 380-387.
- [47] Hu T, Jia Q, He S, et al. Novel functionalized metal-organic framework MIL-101 adsorbent for capturing oxytetracycline [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 727: 114-122.
- [48] Hu T, Lv H, Shan S, et al. Porous structured MIL-101 synthesized with different mineralizers for adsorptive removal of oxytetracycline from aqueous solution [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(77): 73741-73747.
- [49] 卜聃. 光催化降解抗生素废水的研究 [J]. *中小企业管理与科技*, 2017(15): 138-140.
- [50] 巩有奎, 张林生. 抗生素废水处理研究进展 [J]. *工业水处理*, 2005, 25(12): 1-5.
- [51] Yang C, You X, Cheng J, et al. A novel visible-light-driven In-based MOF/graphene oxide composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity toward the degradation of amoxicillin [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200: 673-680.
- [52] Yang C, Cheng J, Chen Y, et al. CdS nanoparticles immobilized on porous carbon polyhedrons derived from a metal-organic framework with enhanced visible light photocatalytic activity for antibiotic degradation [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 420: 252-259.
- [53] Jahurul Islam M, Kim H K, Amaranatha Reddy D, et al. Hierarchical BiOI nanostructures supported on a metal organic framework as efficient photocatalysts for degradation of organic pollutants in water [J]. *Dalton Trans*, 2017, 46(18): 6013-6023.
- [54] 崔保聪, 易红宏, 唐晓龙, 等. 工业废气中甲苯处理技术研究现状与进展 [J]. *现代化工*, 2016, 36(2): 30-33.
- [55] 闫柯乐, 张红星, 邹兵, 等. 含苯系物废气处理技术研究进展 [J]. *合成材料老化与应用*, 2016, 45(1): 103-107.
- [56] Zhang Z, Li X, Liu B, et al. Hexagonal microspindle of NH₂-MIL-101(Fe) metal-organic frameworks with visible-light-induced photocatalytic activity for the degradation of toluene [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(6): 4289-4295.