



镉基 MOFs 材料的合成、表征及催化降解染料废水

文桂林^{1,2}, 王静蕊¹, 刘道富¹, 童悦¹, 王尧宇²

(1. 淮南师范学院 化学与材料工程学院, 安徽 淮南 232038; 2. 西北大学 化学与材料科学学院, 陕西 西安 710127)

摘要 工业废水处理对于维护生态平衡、实现可持续发展具有重要意义, 研究开发新的污水处理剂, 实现污染物催化降解是从根本上解决废水问题的有效方案。基于此, 从晶体工程原理出发, 以选材广泛、结构可调的 MOFs 材料为研究对象, 通过选用亚甲基双羧酸(H_2pam)和 2,5-双(4-吡啶基)-1,3,4-噻二唑(bpt)作为构件, 成功制备了一例 MOFs 材料, 即 $[Cd(bpt)(H_2O)_4]_n \cdot n(pam) \cdot 2nH_2O$ (MOF-1)。结构分析和性能表征说明, MOF-1 具有一维共价链状和复杂的超分子构型, 其合成方法简单、品质好, 且形貌较为单一, 尺寸为 $0.5 \sim 2 \mu m$; 主体框架在 $310^\circ C$ 以下稳定存在并具有良好的化学稳定性, 在强酸和中性水溶液中可保持完整形貌不少于 60 d 和 163 d; 呈现明亮的绿色荧光, 可在较宽温度范围内作为分子发光温度计。催化降解工业染料废水的模拟研究显示, MOF-1 材料的禁带宽度 $E_g = 2.85 eV$, 带隙值小, 对罗丹明 B 的脱色率达到了 85.94%, 可显著降解。因此, MOF-1 材料是一种具有较大比较优势的染料污水处理剂。

关键词 MOFs 材料; 晶体结构; 理化性能; 染料降解

中图分类号: TB34; X131.2 DOI: 10.16152/j.cnki.xdxbr.2024-02-009

Synthesis, characterization and catalytic degradation of dye wastewater of Cd-based MOFs materials

WEN Guilin^{1,2}, WANG Jingrui¹, LIU Daofu¹, TONG Yue¹, WANG Yaoyu²

(1. School of Chemistry and Materials Engineering, Huainan Normal University, Huainan 232038, China;

2. College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China)

Abstract Industrial wastewater treatment is of great significance for maintaining ecological balance and achieving sustainable development. Developing new removal agents with the feature of catalytic degradation of pollutants is an effective solution to the wastewater treatment. To address this, metal-organic frameworks (MOFs) with inherent characteristics of wide material sources and adjustable structures were proposed and demonstrated according to the principle of crystal engineering. Therefore, a MOF of $[Cd(bpt)(H_2O)_4]_n \cdot n(pam) \cdot 2nH_2O$ (MOF-1) was prepared by using pamoic acid (H_2pm) and 2,5-bis (4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole (bpt) as components. The structural analysis and physico-chemical characterization showed that MOF-

收稿日期: 2023-09-19

基金项目: 国家自然科学基金(22071194, 21971207); 安徽省高等学校重点科研项目(2023AH051536, KJ2020A0639); 淮南科技计划项目(2021047); 安徽理工大学纳米碳基材料与环境健康国际联合研究中心开放基金(NCMEH2022Y04); 淮南师范学院重点科研项目(2022XJZD022); 淮南师范学院第二批科研创新团队(XJTD202006)。

第一作者: 文桂林, 男, 博士, 副教授, 从事多功能 MOFs 材料的合成与应用研究, guilinwen@126.com。

1 possessed complex supramolecular network with one-dimensional covalent chain, the simple synthesis method, good product quality, and the uniform morphology with the size of about $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$. The main framework of MOF-1 was thermostable till 310°C . The crystal products owned excellent chemical stability of not less than 60 days and 163 days in strong acid and neutral aqueous solution, respectively. Moreover, MOF-1 displayed bright green fluorescence and could be used as a molecular luminescence thermometer over a wide temperature range. The catalytic degradation of organic dyes performed by MOF-1 in simulated industrial wastewater revealed that the materials had a narrow bandgap width $E_g = 2.85 \text{ eV}$ and a large decolorization rate of Rhodamine B with 85.94%. Hence, MOF-1 is a brilliant wastewater treatment agent with greater comparative advantages with lots of known materials.

Keywords metal-organic frameworks; crystal structure; physico-chemical properties; dye degradation

近年来,突发性水体污染事件频发,严重影响了饮水安全和生态圈的自清洁循环,有效处理污染水体成为时代之需。目前,水体治理基本通过物理吸附处理或水体自洁,然而污染水体成分复杂,传统方法存在选材窄、价格昂贵、处理不彻底等局限性^[1-2]。因此,研究并开发低价高效、能快速降解水体污染物的新型催化剂材料,对于生态环境治理具有重要现实意义。MOFs 材料具有低密度、大比表面积、高孔隙率、孔径均匀等结构特征,其选材广泛、易于裁剪修饰、工艺简单、生物易降解,在吸附分离、催化、光电材料等领域具有广泛应用前景^[3-5]。考虑到有机物是水体主污染成分,选用结构可控的功能化 MOFs 材料,容易进行污水降解处理,并逐步推向产业化^[6-7]。近年来,针对 MOFs 材料的合成多采用芳香有机羧酸或者杂环化合物作为装配构件^[8-9],这类连接体具有大共轭 π 键,容易实现电子跃迁,并且比表面积大、空穴和电子复合几率低,能够产生更多的空穴和电子参与氧化还原反应,从而具备较强的光催化处理能力^[10-13]。因此,芳香有机羧酸或者杂环化合物类 MOFs 光催化剂降解有机物的研制意义重大^[14-15]。通过合理筛选 MOFs 材料作为光催化剂降解有机污染物,而不是简单的吸附收集,可以从根本上有效降低水体的 TOC 值,清洁水体。

在 MOFs 催化剂的合成中,与单一构件相比,两类配体协同作用,能满足不同金属中心的配位和电荷需求,增加 MOFs 材料的稳定性和框架结构的可调性,提高了微结构的可预测性^[16-19]。亚甲基双羟萘酸(H_2pam)和 2,5-双(4-吡啶基)-1,3,4-噻二唑(bpt)具有多个芳香环、共轭 π 平面大、包含离域 π 电子以及分子内给体-受体间电荷易于转移等特点,是理想的合成原料。前期研究中,通过引入中心金属镉与 2 种有机构件作用,

成功合成了一例三维 NbO 型两重穿插内消旋体 MOFs 材料,其产率达 67%,并具有光吸收能力强、发光强度大、在可见光区可发出明亮的荧光等优势,但是合成条件苛刻、重现性不好、材料颗粒大且粒度不均匀^[20]。如果通过优化合成条件,降低合成难度,结构简单的 MOFs 材料能够作为理想的光催化污水处理剂。基于此,依据晶体工程原理,以亚甲基双羟萘酸和 2,5-双(4-吡啶基)-1,3,4-噻二唑为连接构件,通过调控合成参数,最终再次成功制备了一例未见诸报道的镉基 MOFs 材料,并利用多种科学仪器对材料进行了详尽的理化性能表征。同时,通过 MOFs 材料对染料罗丹明 B(RhB)的催化降解模拟工业污水处理。

1 实验

1.1 试剂与仪器

实验所用的化学试剂,如亚甲基双羟萘酸、 $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、2,5-双(4-吡啶基)-1,3,4-噻二唑、罗丹明 B、NaOH、甲醇、浓盐酸、双氧水(H_2O_2)均为市售所得,并直接用于实验,所用去离子水为实验室自制。

仪器型号:APEX II SMART CCD X 射线单晶衍射仪(德国布鲁克公司);240C 元素分析仪(美国珀金埃尔默公司);Miniflex 600 型粉体 X 射线衍射仪(日本理学株式会社);TGA/STDA 851° 型综合热分析仪(瑞士梅特勒-托利多公司);Gemini 300 型场发射扫描电子显微镜(德国蔡司公司);X-MAX 能谱仪(英国牛津仪器公司);H7700 场发射透射电子显微镜(日本日立公司);F-4600 荧光分光光度计(日本日立公司);TCB1402C 荧光高温附件(上海天美科学仪器有限公司);UV-3600Plus UV-VIS-NIR 分光光度计(日本岛津公司);UV-2600 型

UV-VIS 分光光度计(日本岛津公司)。

1.2 MOF-1 材料的合成

将 $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.2 mmol, 0.042 5 g)、 H_2pam (0.2 mmol, 0.077 7 g)、 bpt (0.2 mmol, 0.048 0 g)和水/甲醇(7/2 mL)充分混合,再滴加 0.025 M 的 NaOH 水溶液直至体系 pH 为 5~6,室温下继续搅拌 10 min,移入 10 mL 西林瓶中,然后置于有聚四氟乙烯内衬的 25 mL 不锈钢反应釜中,在 120 °C 下保温 72 h,控制冷却速度 1 °C/h 匀速降温至室温,最终得到浅黄色块状晶体 MOF-1,产量为 0.142 2 g,产率为 84%(以 Cd 为基准)。元素分析(% , $\text{C}_{35}\text{H}_{33.5}\text{CdN}_4\text{O}_{12}\text{S}$)计算值: C 49.65, H 3.99, N 6.62, S 3.79;实验测得: C 49.81, H 3.84, N 6.49, S 3.67。

1.3 晶体数据收集与精修

室温下挑选结晶度高的晶体样品进行单晶结构表征。晶体结构使用 SHELXS-2013 程序通过直接法解得^[20]。全部非氢原子均采用基于 F^2 各向异性全矩阵最小二乘法精修至收敛。配位水分子通过连续差值傅里叶图进行加氢,非溶剂氢原子采用骑模式理论加氢。Cd1 和 Cd2 离子位于倒易中心,键合 O3 的 H6W 无序,采用对称位置等占有率的方式进行处理。

1.4 催化降解实验

罗丹明 B(rhodamine B, RhB)是一种在工业生产中广泛使用的人工合成染料,利用罗丹明 B 作为催化降解对象具有一定的代表性。催化降解过程为:配置适量 3×10^{-5} mol/L 的罗丹明 B 水溶液,量取 75 mL 罗丹明 B 溶液和 0.075 0 g 的 MOF-1 粉末样品加入到光催化反应器中,同时滴加 1 滴浓盐酸(模拟工业染料废水多呈酸性的实际情况)。将混合体系避光搅拌 30 min 并在暗室中静置 24 h,使 MOF-1 粉体与染料溶液达到吸附脱附平衡。然后滴加俘获剂(质量分数 30% H_2O_2)若干,并置于 500 W Xe 灯下进行催化反应,间隔 10 min 取样、离心分离,测定溶液的吸光度。催化效果采用染料溶液的脱色率 D 表示: $D = [(A_0 - A)/A_0] \times 100\%$,式中 A_0 、 A 分别为染料溶液光照前、后的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 晶体学数据分析

化合物 MOF-1 的晶体学数据: 实验式

$\text{C}_{35}\text{H}_{33.5}\text{CdN}_4\text{O}_{12}\text{S}$, $M_r = 846.62$, 三斜晶系 $P\bar{1}$ 空间群, $a = 7.772(2) \text{ \AA}$, $b = 13.647(4) \text{ \AA}$, $c = 18.820(6) \text{ \AA}$, $\alpha = 79.145(4)^\circ$, $\beta = 82.266(5)^\circ$, $\gamma = 86.803(5)^\circ$, $V = 1941.5(10) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.448 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 总衍射数 14 825, 独立衍射数 7 163, $R_{\text{(int)}} = 0.100\ 7$, $2.45^\circ < \theta < 25.50^\circ$, $\text{GOOF} = 1.059$, $R_{1[\text{I} > 2\sigma(\text{I})]} = 0.119\ 0$, $wR_{2[\text{I} > 2\sigma(\text{I})]} = 0.300\ 4$ 。CCDC 号:2245687。MOF-1 的部分键长和键角数据列于表 1。

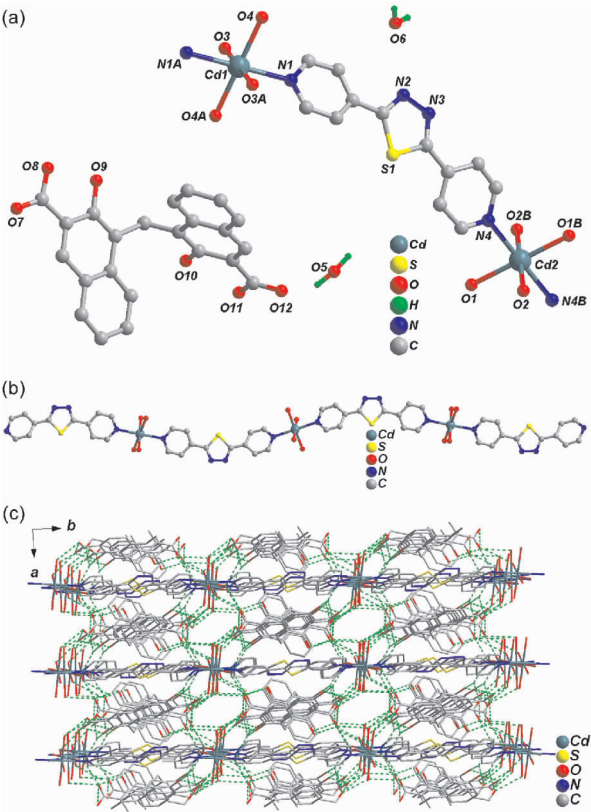
表 1 MOF-1 材料的部分键长和键角
Tab. 1 Selected bond lengths and angles of MOF-1

键长/Å 或键角/°	
Cd1-O3	2.254(11)
Cd1-O4	2.281(10)
Cd1-N1	2.298(10)
Cd2-O1	2.277(13)
Cd2-O2	2.280(15)
Cd2-N4	2.319(12)
O3-Cd1-O4	95.3(4)
O3-Cd1-N1	89.8(4)
O4-Cd1-N1	86.2(4)
O1-Cd2-O2	93.0(6)
O1-Cd2-N4	87.5(4)
O2-Cd2-N4	90.3(5)

2.2 晶体结构描述

单晶结构分析表明,MOF-1 的最小不重复单元中,有 1 个 Cd 离子(Cd1 和 Cd2 各取半个位置)、1 个配位的中性 bpt 分子、4 个配位水分子、1 个游离的 pam^{2-} 阴离子以及 2 个游离水分子[见图 1(a)]。结构单元中,正离子 Cd^{2+} 和中性 bpt 电荷不平衡,构成阳离子骨架,而游离的负离子 pam^{2-} 与其电价数相等、电性相反,正好与阳离子骨架达到电荷平衡,从而呈电中性。Cd1 和 Cd2 均为 $\{\text{CdO}_4\text{N}_2\}$ 八面体构型,其赤道平面由 4 个配位水分子的 O 原子构成,轴向位置由 2 个 bpt 提供的 2 个 N 原子占据。Cd-O 的键长范围为 2.254(11)~2.281(10) Å, Cd-N 的键长范围为 2.298(10)~2.319(12) Å,均在正常范围内。每个 bpt 中性配体连接了 2 个金属 Cd 离子, Cd1 和 Cd2 周边连接了 2 个 bpt 配体,这种首尾连接方式形成了 1D 之字链[见图 1(b)], Cd 离子的其他 4 个配位端被配位水分子占据,形成封端悬挂

在 1D 链周围,故无法形成更高维数的共价键网络。1D 链互相平行排列,游离的 pam^{2-} 配体和水分子填充之间,共价链和游离分子之间通过氢键连接,从而将 1D 共价键衍生为复杂的 3D 超分子网络[见图 1(c)]。



注:对称代码:A- $x+1$, $-y$, $-z+1$;B- $x+1$, $-y+2$, $-z$
图 1 MOF-1 的 Cd 离子配位环境图(a)、1D 共价链(b)和 3D 氢键超分子网络(c)

Fig. 1 Coordination modes of Cd(II) ions (a), 1D covalent chain (b) and 3D H-bonding supramolecular network (c) in MOF-1

2.3 理化性能测试与分析

2.3.1 物相纯度

室温下,对 MOF-1 的批量粉体样品进行了粉末 X 射线衍射测试(PXRD),与 Mercury 软件导出的单晶体衍射图谱相比,除基线平整度外,批量产品实际测试的衍射图谱与单晶体样品模拟的衍射图谱在峰位、峰形、峰数等方面高度吻合(见图 2)。结合 PXRD 衍射图谱与 C、H、N、S 元素分析结果,证明 MOF-1 的批量样品具有较高的物相纯度和结晶度。

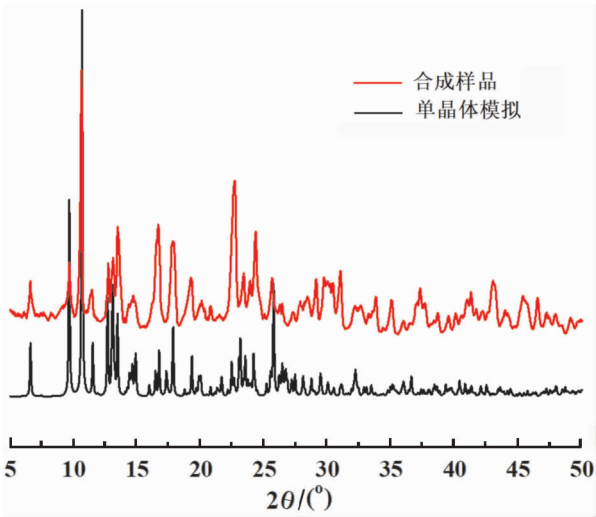


图 2 MOF-1 单晶体样品模拟和合成产物的 PXRD 谱图

Fig. 2 PXRD patterns of single-crystal structure determination and as-synthesized product of MOF-1

2.3.2 形貌分析

通过水热法制备的 MOF-1 样品结晶度较好,可使用场发射扫描电子显微镜(FESEM)和场发射透射电子显微镜(FETEM)观察样品的微形貌。图 3(a)为 MOF-1 材料的 FESEM 图,可以清楚地看出批量样品为块状晶体,疏松无黏连,块状晶体的尺寸集中在 0.5 ~ 2 μm 范围内,形貌较为单一。图 3(b)为 FETEM 图,其窄片状结构更为明显,材料边缘清晰。对样品进行能谱仪(EDS)测试(见图 4),可以发现 C、O、Cd、S、N 5 种元素均匀分布在 MOF-1 的元素映射图中,印证了 MOF-1 材料具有优异的结晶性能。

2.3.3 稳定性分析

样品 MOF-1 在空气中稳定存在,并能保持晶体的完整性。为了检验 MOF-1 的热稳定性,对粉体样品进行热重分析(TG),如图 5 所示。热重仪表征条件:粉体样品 5 ~ 10 mg,温度为室温 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$,升温速率 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,保护气体为高纯 N_2 ,气体流量 20 mL/min。热重分析结果表明,该样品结构稳定,在室温 ~ 310 $^{\circ}\text{C}$ 范围内只出现了轻微的质量损失(约 2.7%),对应了 2 个客体水分子的失去(4.25%);自 310 $^{\circ}\text{C}$ 开始,样品骨架开始崩塌,所有主、客体分子先后失去,热重曲线出现了大幅度失重,直至约 560 $^{\circ}\text{C}$ 停止,最终得到了黑色的粉末状残余物 CdO,残留物比例约 17.39%(理论值 15.17%)。

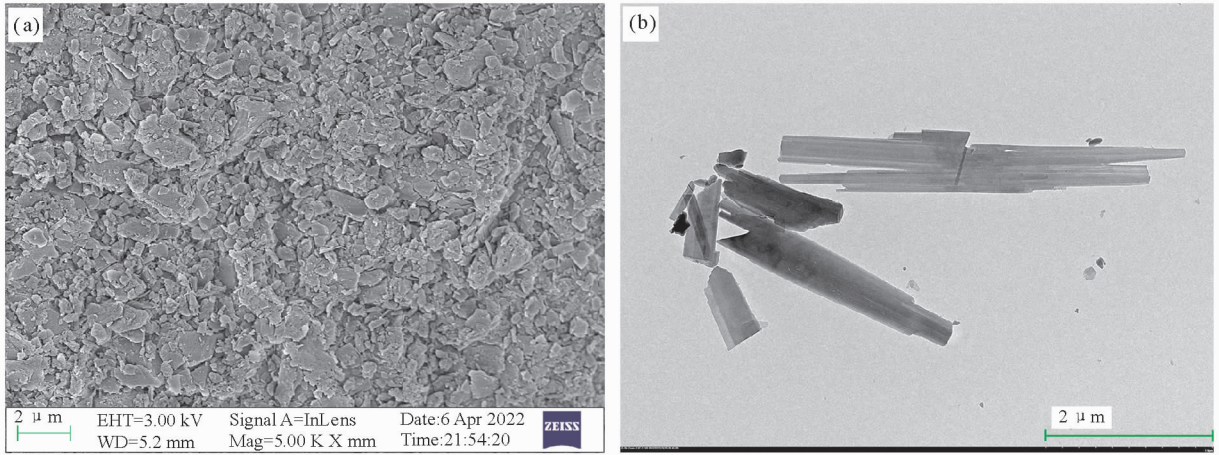


图3 MOF-1 的 FESEM 图(a)和 FETEM 图(b)

Fig.3 FESEM(a) and FETEM(b) images of MOF-1

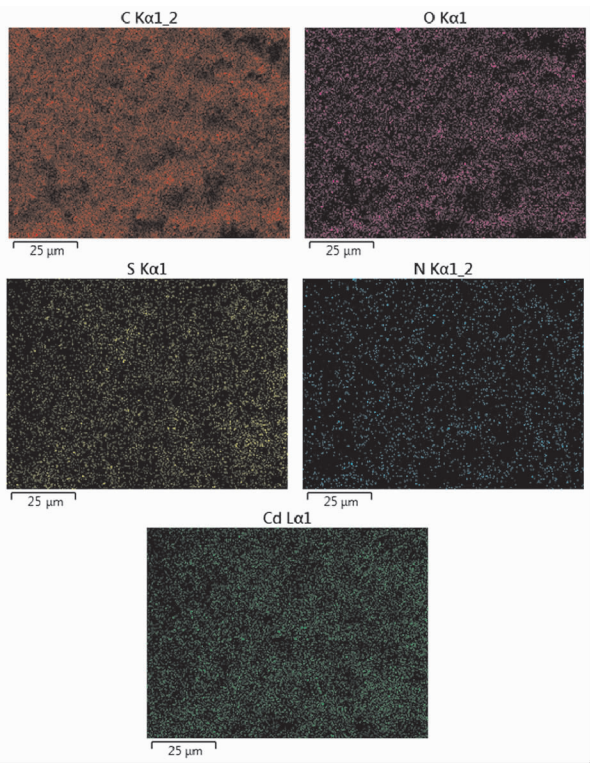


图4 化合物 MOF-1 的元素分布图

Fig.4 Element mapping of MOF-1

为了检验 MOF-1 的化学稳定性,室温下挑选 4 份适量的块状晶体样品置于玻璃瓶中,并分别注入 pH 值为 1、6.5、10、14 的水溶液,其中盐酸和 NaOH 作为酸碱度调节剂。通过体视显微镜逐天观察晶体样品的形貌,可粗略判断样品的化学稳定性(见图 6)。在 pH = 1 的溶液中,晶体样品稳定性较好,经过 60 d 的放置,晶体边缘清晰可见,外观保持初始形貌;在去离子水中 (pH = 6.5),晶体样品具有极高的稳定性,163 d 后仍然

保持了完整形貌,晶体棱角锐利;在 pH = 10 的溶液中,晶体样品的稳定性变差,4 d 内基本上保持了形貌,晶体棱角较为锐利,但 15 d 时出现了溶解现象,只有部分晶体的边棱尚能辨识,20 d 时样品大部分溶解,晶体边缘模糊;在 pH = 14 的溶液中,刚加入时尚能保持晶体形貌,但 1 d 后观察发现,晶体样品全部溶解,析出了大量的絮状物。结果表明,MOF-1 的化学稳定性较好、适用范围广,在酸性和中性环境下十分稳定,能长时间保持晶体形貌,但在碱性条件下不太稳定,碱性越强,晶体样品溶解的越快。

具有良好的热稳定性和化学稳定性是材料实现产业化的前提和基础,样品 MOF-1 优异的稳定性,能满足基于实际生产和应用的需要。

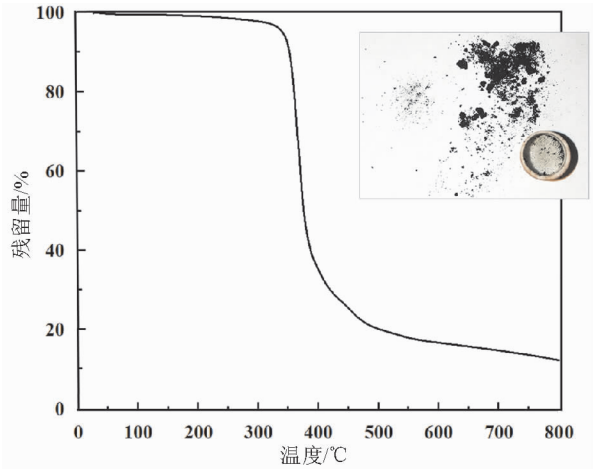


图5 MOF-1 的热重曲线图(插图为热重分析最终产品)

Fig.5 TG curve inlet with the final product of MOF-1

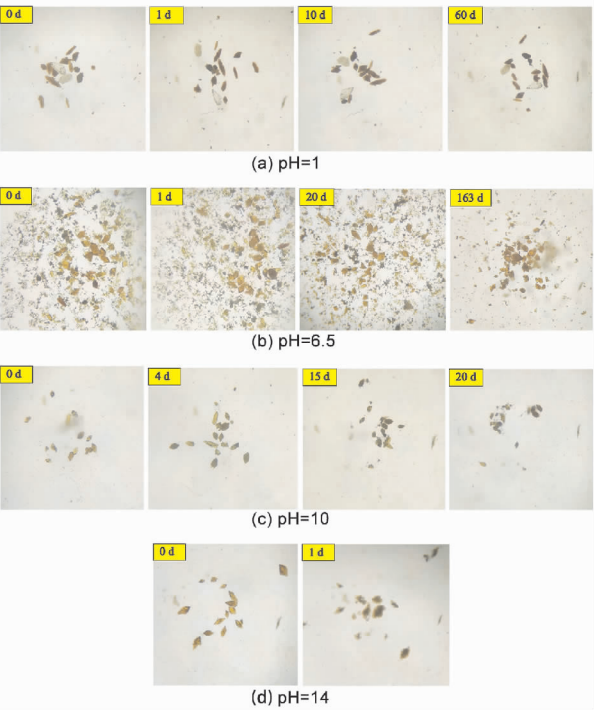


图 6 MOF-1 晶体在 pH = 1、6.5、10、14 的水溶液中的形貌
Fig. 6 Single-crystal shapes of MOF-1 in aqueous solutions with pH 1、6.5、10 and 14 respectively

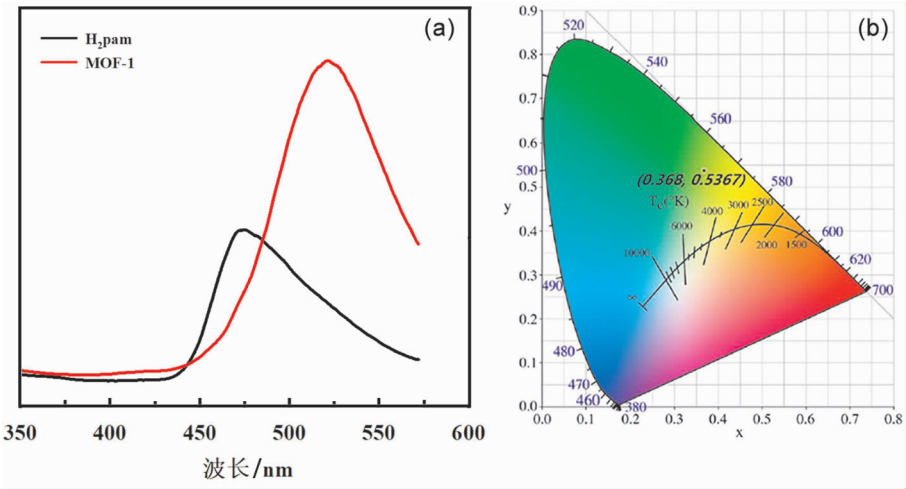


图 7 MOF-1 的发射光谱(a)和 CIE 色度坐标(b)

Fig. 7 Fluorescent emission spectrum (a) and CIE chromaticity coordinates (b) inlet with a luminous image under ultraviolet irradiation of MOF-1

固态样品良好的荧光性能,促使我们继续探索在温度变化情况下粉体样品的发光行为。如图 8(a)所示,随着温度上升,最大激发峰和发射峰的位置基本没有发生变化,但是谱峰强度梯度减弱。在 30 ~ 200 ℃ 范围内,实际温度下与 3 ℃ 时的特征发射强度比 (I/I_{30}) 与温度呈现良好的线性关系 (R^2 为 0.992),温度越高,发光强度下降越显著〔见图 8(b)〕。因此,MOF-1 是一种可在较宽温度范围内使用的荧光温度计材料。

2.3.4 荧光特性

室温下对 MOF-1 粉体进行了固体荧光光谱测试(见图 7),研究表明,在 300 nm 波长激发下, H_2pam 的荧光发射峰位于 470 nm 处。前期研究表明,中性配体 bpt 在 320 nm 激发光激发下,其发射峰位于 385 nm^[21]。MOF-1 在 300 nm 激发下也得到了一个尖锐的荧光发射峰,谱峰位于 517 nm 的绿光区域,峰形与 H_2pam 相似。与 H_2pam 相比,MOF-1 的发射峰出现了较大程度的红移(47 nm),表明金属中心与有机构件键合后,配体内部电荷发生了转移,从而导致激发带向长波方向位移。同时,因为 H_2pam 具有大的共轭 π 平面,通过与金属中心配位,提升了惰性,增加了分子骨架的刚性,减少了能量损失,因此发射峰明显增强。采用紫外灯辐照,样品在可见光区产生明亮的绿色荧光。MOF-1 的 CIE 色度坐标为 (0.368, 0.5367),位于亮绿色发光区,与样品在紫外光辐照下的实际发光颜色吻合。

2.4 催化降解性能

2.4.1 紫外-可见漫反射光谱分析

紫外-可见漫反射吸收光谱(UV-Vis DRS)能够直接检测半导体材料的光响应范围。室温下以高纯 $BaSO_4$ 作参比扣出背景,扫描范围为 200 ~ 800 nm,扫描速度为 1 nm/s。图 9 为 MOF-1 的光吸收曲线,横轴为波长 λ ,纵轴的光吸收值数据由测量值经过 Kubelka-Munk 方程转换得到,MOF-1 在 200 ~ 450 nm 吸收带内有一个最大吸收峰

($\lambda_{\max} = 363 \text{ nm}$), 其最大光吸收边拖尾至约 800 nm 。图 9 的插图中, 以 $h\nu$ 为横坐标、 $(\alpha h\nu)^2$ 为纵坐标作 Tauc 曲线图, 根据公式 $(\alpha h\nu)^2 = K(h\nu -$

$E_g)$ 可知, 当 $\alpha = 0$ 时, 对曲线作切线交于横坐标, 则可确定 MOF-1 的禁带宽度 $E_g = 2.85 \text{ eV}$, 带隙值较小。

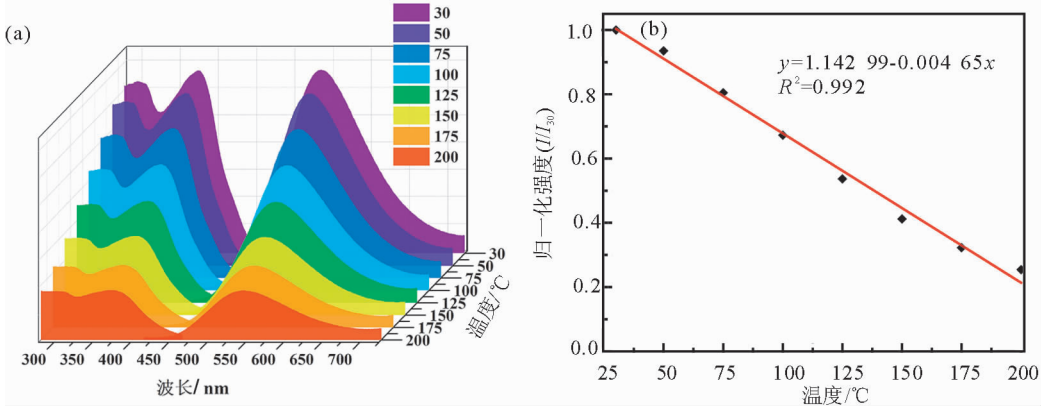


图 8 MOF-1 在不同温度下激发、发射光谱(a)和最 强谱峰强度比-温度的线性关系(b)
Fig. 8 Excitation and emission spectra at different temperatures (a) and linear relationship between maximum spectral peak intensity ratio and temperature (b) of MOF-1

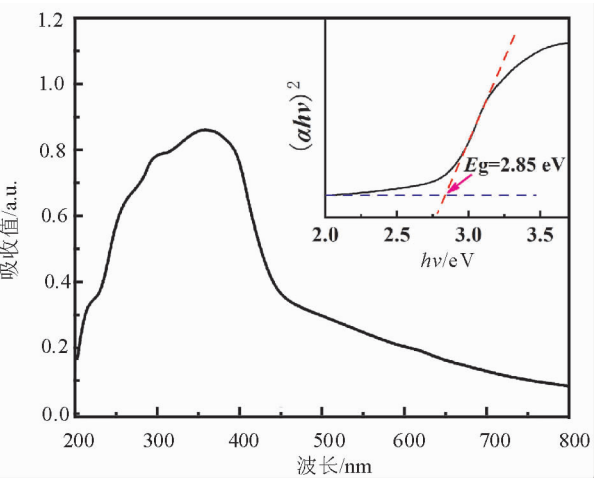


图 9 MOF-1 的紫外-可见漫反射谱图和 Tauc 曲线图 (插图)
Fig. 9 UV-Vis diffuse reflection spectra and Tauc diagram (inset) of MOF-1

2.4.2 染料的催化降解

MOF-1 材料中 2 类配体都具有较大的共轭 π 平面, 并且材料的禁带宽 E_g 较小, 有很强的吸收光子的能力, 可作为光催化材料。选用经过酸化后的 RhB 水溶液作为污染模型评价 MOF-1 的光催化活性, RhB 的最大吸收波长为 554 nm , 可作为特征吸收峰用来实时监测染料吸附和光催化降解全过程。新制 RhB 溶液在 554 nm 处的吸光度为 0.974 , 加入 MOF-1 后, 经过搅拌陈化, 使 RhB 染料分子在 MOFs 粉体表面实现吸附脱附平衡, 测得在 554 nm 处的吸光度为 0.758 , MOF-1 的粉体吸附染料高达 22.18% 。

为详细研究 MOF-1 的光催化能力, 分别针对 RhB 染料、RhB 染料/ H_2O_2 、MOF-1 粉体/RhB 染料、MOF-1 粉体/RhB 染料/ H_2O_2 4 组实验进行了比较研究。MOF-1 粉体/RhB 染料的比例为 1 g/L , 75 mL 染料溶液中 H_2O_2 的添加量约为 $5 \text{ }\mu\text{L}$ 。4 组样品的紫外-可见吸收光谱如图 10 所示, RhB 染料在 Xe 灯照射下, 120 min 内其吸光度没有变化; RhB 染料/ H_2O_2 体系经过 120 min 光照后, 吸光度基本不变; MOF-1 粉体/RhB 染料体系在 120 min 内也进行了均匀间隔取样, 其吸光度几乎完全相同; 但是当在 MOF-1 粉体/RhB 染料体系中添加了 $5 \text{ }\mu\text{L}$ H_2O_2 后, 其吸光度大幅度衰减, 至 120 min 时峰值极小。

根据朗伯-比尔定律, 当溶质浓度较低时, 吸光度 $A = abc$, A 与溶质浓度 c 存在线性关系。基于此, 可将 4 组实验进行数据处理, 以吸附平衡的染料溶液 (浓度为 c) 在无光照下测试的吸光度作为 A_0 , 则实时测试的染料浓度 $c = (A_0/A) C_0$ 。如图 11(a) 所示, 纵轴表示染料浓度与起始浓度的比值 c/c_0 。实验结果显示, RhB 染料、RhB 染料/ H_2O_2 、MOF-1 粉体/RhB 染料中, 染料浓度与起始浓度的比值 c/c_0 几乎无变化, 降解基本上没有发生, 而在 MOF-1 粉体/RhB 染料/ H_2O_2 体系中, 浓度比值初始时剧烈下降, 至 100 min 时, 降解幅度变小, 几乎终止, 120 min 时 $c/c_0 = 0.1406$, 其脱色率 $D = 85.94\%$ 。在已有的文献报道中, 利用 MOFs 材料降解 RhB 染料其脱色率为 90% [16]、 80% [22]、 93% [23]、 82.4% [24]、 79.92% [25]、 76.4% [26]。比较可得,

MOF-1 粉体/RhB 染料/H₂O₂ 体系具有良好的光催化能力,能够有效处理 RhB 造成的染料废水污染。以 $-\ln(c/c_0)$ 作为应变变量,时间 t 作为变量,通过对 MOF-1 粉体/RhB 染料/H₂O₂ 体系的催化降解数据

拟合,可得出该催化降解反应符合准一级动力学方程: $-\ln(c/c_0) = kt$,动力学速率常数 k 为 $0.016\ 22\ \text{min}^{-1}$ [见图 11(b)]。

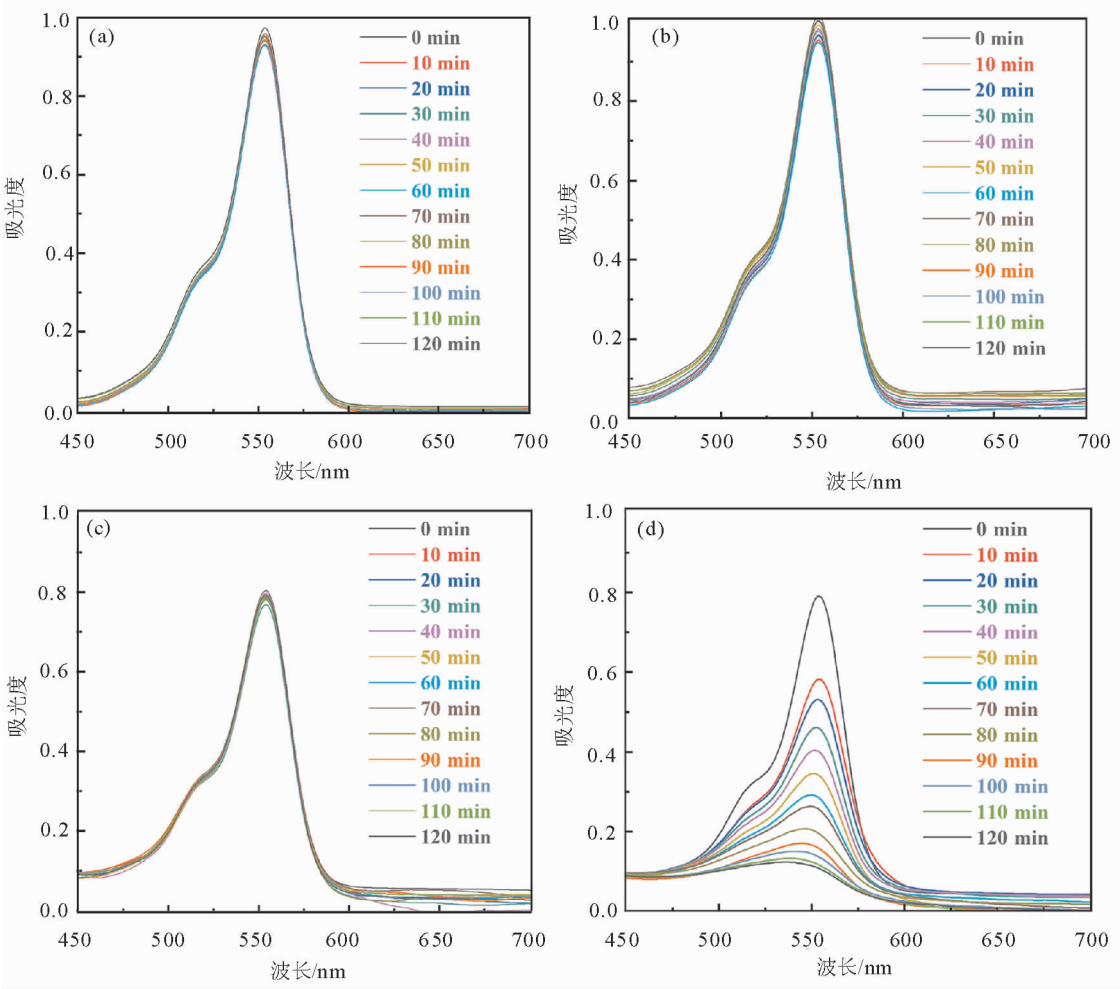


图 10 RhB (a)、RhB/H₂O₂ (b)、MOF-1/RhB (c)、MOF-1/RhB/H₂O₂ (d) 的紫外-可见吸收光谱图
Fig. 10 UV-Vis absorption spectra of RhB (a), RhB/H₂O₂ (b), MOF-1/RhB (c), MOF-1/RhB/H₂O₂ (d)

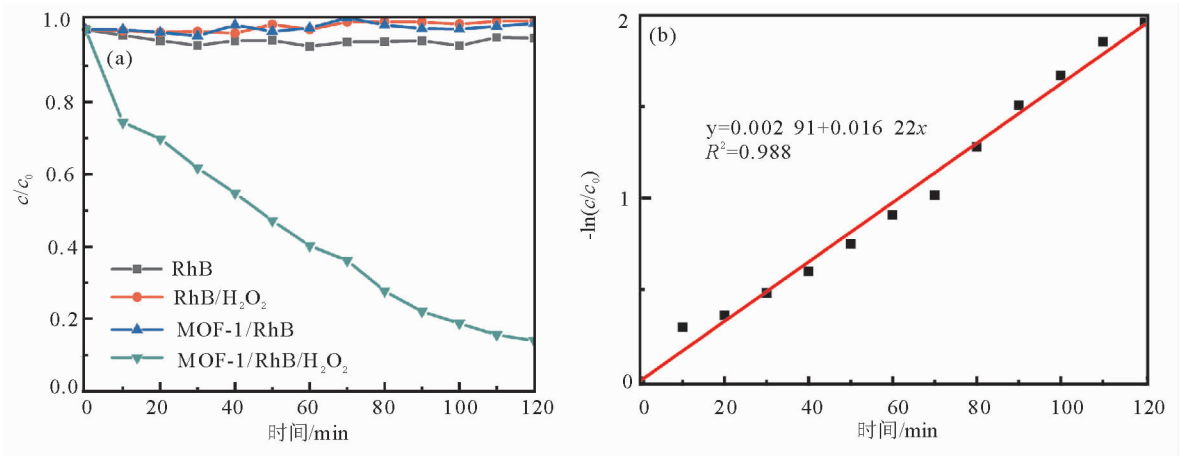


图 11 氙灯照射下不同 RhB 溶液体系的光降解曲线(a)和 MOF-1 粉体/RhB 染料/H₂O₂ 的准一级动力学曲线(b)
Fig. 11 Photodecomposition of RhB dyes in different solutions with Xe light irradiation (a) and the pseudo-first order kinetic curve of MOF-1/RhB/H₂O₂ (b)

3 结语

本研究以 2 例具有大共轭 π 平面的芳香基有机物为构件,以过渡金属 Cd 为中心离子,通过晶体工程原理构筑了一例低维 MOFs 材料,确定了晶体结构。该材料合成简单、产率大、纯度高、形貌规则,表现出优异的热稳定性、化学稳定性和荧光特性,可在较宽温度范围内用作分子发光温度计。同时,材料的带隙值小,对罗丹明 B 具有良好的光催化活性,可作为高效降解染料废水的处理剂。后续,我们将着手开展延伸研究,通过合理调控 MOFs 材料的结构类型,深入探索材料的微结构与催化降解性能之间的构效关系,揭示催化降解机理,继续筛选出更多质优价廉的污水处理剂,从而为废水处理领域提供更多选择。

参考文献

- [1] INGLES J, LOUW T M, BOOYSEN M J. Water quality assessment using a portable UV optical absorbance nitrate sensor with a scintillator and smartphone camera [J]. *Water SA*, 2021, 47(1): 135-140.
- [2] HAND S, CUSICK R D. Electrochemical disinfection in water and wastewater treatment: Identifying impacts of water quality and operating conditions on performance [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(6): 3470-3482.
- [3] FURUKAWA H, KO N, GO Y B, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks [J]. *Science*, 2010, 329(5990): 424-428.
- [4] CHEN K F, SINGH R, GUO J N, et al. Electrical regulation of CO₂ adsorption in the metal-organic framework MIL-53 [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(11): 13904-13913.
- [5] KUYULDAR S, GENNA D T, BURDA C. On the potential for nanoscale metal-organic frameworks for energy applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(38): 21545-21576.
- [6] CUI Y J, ZHANG J, HE H J, et al. Photonic functional metal-organic frameworks [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(15): 5740-5785.
- [7] RICE A M, MARTIN C R, GALITSKIY V A, et al. Photophysics modulation in photoswitchable metal-organic frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(16): 8790-8813.
- [8] 赵明娟, 夏霁雯, 苟蕾. 以 MOFs 为前驱体合成 Na-Ti₂(PO₄)₃/C 及其电化学性能 [J]. *西北大学学报(自然科学版)*, 2019, 49(2): 289-294.
- [9] ZHAO M J, XIA J W, GOU L. Synthesis and electrochemical performance of NaTi₂(PO₄)₃/C prepared by using a MOF as precursor [J]. *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*, 2019, 49(2): 289-294.
- [10] LU X M, TANG Y, YANG G P, et al. Porous functional metal-organic frameworks (MOFs) constructed from different N-heterocyclic carboxylic ligands for gas adsorption/separation [J]. *CrystEngComm*, 2023, 25(6): 896-908.
- [11] 张思敏, 巴泽英, 李天豪, 等. 光响应金属有机框架研究进展及其应用展望 [J]. *发光学报*, 2023, 44(2): 227-239.
- [12] ZHANG S M, BA Z Y, LI T H, et al. Advances and application prospect on photoresponsive metal-organic frameworks [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2023, 44(2): 227-239.
- [13] ZHAO Z F, REN H J, YANG D, et al. Boosting nitrogen activation via bimetallic organic frameworks for photocatalytic ammonia synthesis [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(15): 9986-9995.
- [14] LUO Y D, SHI G Y, YU S H, et al. Novel MIL-88B (Fe)/ZnTi-LDH high-low junctions for adsorption and photodegradation of tetracycline: Characteristics, performance, and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473: 145198.
- [15] WANG Q, ZHANG K J, ZHENG S Z, et al. An innovative AgI/MIL-100(Fe) Z-scheme heterojunction for simultaneously enhanced photoreduction of Cr(VI) and antibacterial activity [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 616: 156528.
- [16] ZHANG X, SUN H, HUANG J, et al. Alkalized MXene-supported nanoscale zero-valent iron in situ derived from NH₂-MIL-88B(Fe) for the highly efficient catalytic reduction of 4-nitrophenol [J]. *Materials Today Sustainability*, 2022, 18: 100145.
- [17] DUNG N T, HUE T T, THAO V D, et al. Preparation of Mn₂O₃/MIL-100(Fe) composite and its mechanism for enhancing the photocatalytic removal of rhodamine B in water [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(46): 28496-28507.
- [18] ZHAO J, DONG W W, WU Y P, et al. Two (3,6)-connected porous metal-organic frameworks based on linear trinuclear [Co₃(COO)₆] and paddlewheel dinuclear [Cu₂(COO)₄] SBUs: Gas adsorption, photocatalytic behaviour, and magnetic properties [J]. *Journal*

- of Materials Chemistry A, 2015, 3(13): 6962-6969.
- [17] YANG F, XUE J J, LEI G P, et al. Efficient C_2H_2 -selective separation in amicroporous Zn(II)-based metal-organic framework via the dual-ligand strategy [J]. Chemical Communications, 2023, 59: 6403-6406.
- [18] MA Z, GUAN B, GUO J F, et al. State of the art and prospectives of heterogeneous photocatalysts based on metal-organic frameworks (MOFs): Design, modification strategies, and their applications and mechanisms in photodegradation, water splitting, and CO_2 reduction [J]. Catalysis Science & Technology, 2023, 13: 4285-4347.
- [19] WEN G L, LIU D F, CHEN Y H, et al. A rare twofold interpenetrating NbO mixed-ligand mesomeric network from two individual heterochiral 3D frameworks [J]. Inorganic Chemical Communications, 2016, 74: 86-89.
- [20] SHELDRICK G M. Program for Refinement of Crystal Structures [M]. Göttingen: University of Göttingen, 2013.
- [21] WEN G L, WANG Y Y, ZHANG W H, et al. Self-assembled coordination polymers of V-shaped bis(pyridyl)thiadiazole dependent upon the spacer length and flexibility of aliphatic dicarboxylate ligands [J]. CrystEngComm, 2010, 12(4): 1238-1251.
- [22] LIN K Y A, CHANG H A, HSU C J. Iron-based metal organic framework, MIL-88A, as a heterogeneous persulfate catalyst for decolorization of rhodamine B in water [J]. RSC Advances, 2015, 5(41): 32520-32530.
- [23] MA X Y, YUAN H, QIAO Q Y, et al. Enhanced catalysis for degradation of rhodamine B by amino-functionalized Fe-MOFs with high adsorption capacity [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 664: 131099.
- [24] NGUYEN H T, TRAN K N, BICH H N, et al. Enhanced degradation of rhodamine B by metallic organic frameworks based on NH_2 -MIL-125(Ti) under visible light [J]. Materials, 2021, 14(24): 7741-7741.
- [25] NAZIR M A, SOHAIL B M, MUHAMMAD J, et al. Synthesis of porous secondary metal-doped MOFs for removal of rhodamine B from water: Role of secondary metal on efficiency and kinetics [J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 25: 101261.
- [26] WANG J J, ZHANG R C, CAO Y L, et al. Selective fluorescent sensing and photocatalytic properties of three MOFs based on naphthalene-1, 4-dicarboxylic acid and 2, 4, 5-tri(4-pyridyl)-imidazole [J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(5): 3551-3559.

(编辑 李波)