

镉基 MOF 的合成及光催化降解亚甲基蓝性能研究

王晶¹, 张亚¹, 周朝辉¹, 黄世杰², 庞君保^{*1}, 余宇航¹, 许伟^{*1}

(1. 宁波大学 a. 材料科学与化学工程学院, b. 宁波大学-江苏瑞孚再生资源有限公司循环产业研究院, 浙江 宁波 315211; 2. 宁波海关技术中心, 浙江 宁波 315048)

摘要:在水热条件下,利用 1,2,3-丙烷三羧酸(H_3ptc)、1,10-邻菲罗啉(phen)与醋酸镉合成得到一例金属有机骨架材料 $Cd(Hptc)(phen)$ 。晶体结构分析表明,双核镉单元通过 4 个丙烷三羧酸氢根配体的桥联作用形成沿 $[100]$ 方向的一维链,链与链之间通过 $\pi\cdots\pi$ 堆积和氢键作用完成三维超分子构筑。以不同染料为目标降解物,考察标题配合物的光催化降解性能。结果表明,在可见光照射 300 min 后,该催化剂对 MB 有较好光催化降解性能,去除率达 75.3%,降解反应符合一级动力学过程。

关键词:镉基;金属有机骨架材料;1,2,3-丙烷三羧酸;光催化降解;亚甲基蓝

中图分类号: O65 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)10-0023-06

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0132

Synthesis and Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Cadmium-based MOFs WANG Jing¹, ZHANG Ya¹, ZHOU Chao-hui¹, HUANG Shi-jie², PANG Jun-bao^{*1}, YU Yu-hang¹, XU Wei^{*1} (1a. School of Materials Science and Chemical Engineering, 1b. Institute of Recycling Industry, Ningbo University-Jiangsu Ruifu Renewable Resources Co., Ltd., Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Ningbo Customs Technology Center, Ningbo 315048, China)

Abstract: A metal-organic framework, $Cd(Hptc)(phen)$, was synthesized by 1,2,3-propane tricarboxylic acid (H_3ptc), 1,10-phenanthroline (phen) and cadmium acetate under the hydrothermal condition. Crystal structure analysis revealed that dinuclear cadmium units were linked into one-dimensional chains along the direction $[100]$ through the bridging of four propane tricarboxylate ligands. These chains were further interlinked into three-dimensional supramolecular assemblies via $\pi\cdots\pi$ stacking and hydrogen bonding interactions. Taking different dyes as the target degradation substances, the photocatalytic degradation performance of the title complex was investigated. The results demonstrated that the catalyst exhibited significant photocatalytic degradation of methylene blue (MB), achieving a removal rate of 75.3% after 300 min of visible light irradiation. The degradation reaction accorded with the first-order kinetic process.

Key words: cadmium-based; MOF; 1,2,3-propane tricarboxylic acid; photocatalytic degradation; methylene blue

随着工业化的迅速发展,有机污染物(如染料、抗生素、农药等)已经对自然环境以及人类的健康造成了威胁。我国作为染料大国,染料品类高达 400 多种,且我国染料行业产量也排在世界前列,大约在 68 万~76 万 t 左右,占世界染料总量的 70% 左右。染料废水因有机物含量高、毒性大、成分复杂且难降解等特点,会导致许多疾病(如呼吸障碍和癌症等),已被认定为有害物质^[1]。其中,亚甲基蓝(MB)常用于丝绸、医药、化妆品、纺织以及染色行业。亚甲基蓝等染料都是有机物,其造成的废水污染大难降解,如处理不当会造成环境污染^[2]。因此,如何有效处理废水中的 MB 已成为研究的热点之一。传统的处理方法包括物理吸附法、化学法、生物降解法以及臭氧氧化法等^[3-6],但这些技术很难实现对染料废水的彻底去除。而光催化技术有着能耗低、效率高且

不存在二次污染的优点,将有机污染物降解为 H_2O 、 CO_2 以及简单无机物,从而实现水质净化^[7]。

目前, TiO_2 半导体材料广泛应用于光催化技术中,该材料化学性质稳定、耐腐蚀、性价比高,因

收稿日期:2024-03-04;网络首发日期:2024-06-29

基金项目:福州大学能源与环境光催化国家重点实验室开放课题项目(SKLPEE-KF202207);宁波市自然科学基金项目(2023J100);国家级大学生创新创业训练计划项目(202311646006)。

作者简介:王晶(2000-),女,河南新乡人,硕士生,研究方向为功能配合物。

通讯作者:许伟, E-mail: xuwei@nbu.edu.cn; 庞君保, E-mail: 45648055@qq.com。

引用本文:王晶,张亚,周朝辉,等. 镉基 MOF 的合成及光催化降解亚甲基蓝性能研究[J]. 化学试剂, 2024, 46(10): 23-28。

其优异的性质被研究者青睐。然而, TiO_2 光催化材料存在固有的缺陷, 因其带隙能较高, 吸收的光波长主要在紫外区, 只能利用占太阳光能量 4% 的紫外光, 且量子产率低。因此, 发展可见光响应的新型催化剂是解决废水中亚甲基蓝污染的关键所在。

金属有机骨架 (Metal-Organic Frameworks, 简称 MOFs) 是由无机金属离子或金属簇与桥连的有机配体通过配位作用自组装形成的周期性多维网络结构的晶态材料^[8,9], 具有规则的孔道结构、较大的比表面积以及结构可修饰等特点, 在吸附分离、催化、光学、存储、传感以及药物释放等多个领域得到应用^[10-14]。一些 MOFs 在光辐射条件下表现出光催化活性, 有机配体因其本身的“天线效应”性质, 吸收光辐射的能量, 从而可以敏化和激活金属中心的光催化活性^[15]。因此, 禁带宽度 (E_g) 可以通过改变或者修饰有机配体来完成, 可以调控其禁带宽度, 进而拓展光谱响应范围, 实现可见光下光催化降解有机污染物。邻菲罗啉、联吡啶类配体具有多个芳香环、共轭大 π 键, 容易实现电子跃迁, 所形成的 MOFs 空穴和电子复合几率低, 具备较强的光催化活性^[16-18]。如 Chen 等^[19]合成得到四例具有大共轭 π 平面配体的金属有机骨架材料, 该材料的带隙小, 在可见光作用下对亚甲基蓝具有良好的光催化降解活性。

基于此, 本文利用水热法合成一例含 1,10-邻菲罗啉和 1,2,3-丙烷三羧酸配体的 Cd-MOF 光催化剂, 并利用多种表征方法对其理化性能进行研究。在模拟太阳光的氙灯照射下, 以亚甲基蓝等有机污染物, 考察该 MOF 的光催化性能。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

D8 Advanced 型 X-射线粉末衍射仪 (德国布鲁克公司); R-Axis Rapid 型 X-射线单晶衍射仪 (日本理学株式会社); TG/DTA 6300 型差热-热重分析仪 (日本精工株式会社); 2400 II CHNO/S 型元素分析仪 (美国 Perkin Elmer 公司); TU-1901 型紫外-可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限责任公司); FTIR-8900 型傅里叶变换红外光谱仪 (日本岛津公司); BL-GHX-V 型光化学反应仪 (西安比朗生物科技有限公司)。

二水合醋酸镉、1,2,3-丙烷三羧酸 (99%, 上海凇恩科技发展有限公司); 一水合 1,10-邻菲罗

啉 (99%, 国药集团化学试剂有限公司); 氢氧化钠 (98%)、罗丹明 B (98%)、甲基橙 (99%)、亚甲基蓝 (98%) (上海阿拉丁生化科技股份有限公司); 乙醇 (分析纯, 上海展云化工有限公司), 所用试剂使用时均未处理。

1.2 实验方法

$\text{Cd}(\text{Hptc})(\text{phen})$ 的制备: 取 0.058 7 g (0.33 mmol) 1,2,3-丙烷三羧酸, 0.133 3 g (0.50 mmol) 二水合醋酸镉、0.099 1 g (0.50 mmol) 一水合 1,10-邻菲罗啉, 加入到 4 mL 去离子水中, 向上述溶液中滴加 125 μL (1 mol/L) NaOH, 搅拌 30 min 后, 取出 20 mL 内衬为聚四氟乙烯的反应釜, 将混合均匀的溶液转移至其中。置于 140 $^{\circ}\text{C}$ 反应 2 d 后取出放至室温, 干燥后得到无色晶体。用蒸馏水和乙醇多次洗涤产物, 在通风处自然风干。产率 52.6% (以二水合醋酸镉计)。元素分析, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{CdN}_2\text{O}_6$, 实测值 (计算值), %: C 45.85 (45.91); H 3.05 (2.98); N 5.89 (5.95)。IR (KBr), ν , cm^{-1} : 3 418(s), 1 551(m), 1 431(s), 1 389(m), 850(s) 和 715(s)。

1.3 晶体结构测定方法

经光学显微镜观察晶体大小, 挑选出适合测试使用的晶体, 取用少量环氧树脂, 将其固定在细玻璃的顶端, 而后放置在 Rigaku R-Axis Rapid 单晶衍射仪上。用石墨单色化的 Mo K_α 射线 ($\lambda = 0.710 73 \text{ \AA}$), 在室温下, 扫描方式采用 $\omega/2\theta$, 并进行数据收集, 所得衍射数据要经过 L_p 因子和经验吸收校正, 使用 SHELXS-2016^[20] 和 SHELXL-2016^[21] 程序来构建初始模型以及对结构的精修, 应用直接法解析得到晶体结构。使用全矩阵最小二乘法对全部的非氢原子坐标和各向异性温度因子进行矫正, 所有氢原子的坐标通过固定的键距对其进行精修。

1.4 光催化活性测试

在室温下, 采用氙灯 (300 W) 模拟太阳光照射, 分别取 60 mL 浓度为 10 mg/L 的亚甲基蓝 (MB)、罗丹明 B (RhB)、甲基橙 (MO) 溶液置于烧杯中, 加入一定量的 Cd-MOF, 然后把配制好的溶液转移至光催化测试仪上, 添加磁子搅拌以平衡模拟污染物在催化剂表面的吸附和脱附, 并在暗处搅拌 30 min, 然后打开氙灯, 在光降解过程中, 每间隔 60 min, 取出 5 mL 悬浮液于离心管中, 并将该悬浮液置于 HC-3518 高速离心机中以 9 000 r/min 的转速离心 5 min, 以除去悬浮的标题配合

物。采用紫外-可见分光光度计记录其上清液各个时间段的吸光度值。将离心后的标题配合物收集用于后续测试。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构描述

重要结晶学数据见表 1。

表 1 标题配合物的晶体学数据和精修参数^注

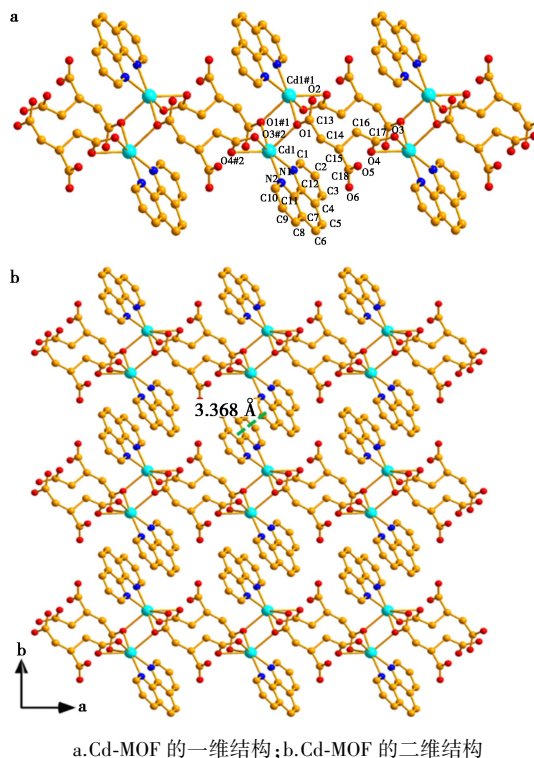
Tab.1 Crystal datas and structure refinement parameters of the title complex

项目	分子式	项目	分子式
分子式	$C_{18}H_{14}CdN_2O_6$	密度/($g \cdot cm^{-3}$)	1.886
分子量	466.71	$F(000)$	928
温度/K	295(2)	μ/mm^{-1}	1.370
晶系	Monoclinic	θ 范围/($^\circ$)	3.0~27.5
空间群	$P2_1/c$	收集衍射点	12 650
$a/\text{\AA}$	8.590(2)	独立衍射点	2 899
$b/\text{\AA}$	11.063(2)	Goodness-of-fit on F^2	1.041
$c/\text{\AA}$	17.693(4)	Data/restraints/parameters	2 899/0/244
$\alpha/(^\circ)$	90	R_1, wR_2	
$\beta/(^\circ)$	102.10(3)	$[I \geq 2\sigma(I)]^a$	0.033 4, 0.078 9
$\gamma/(^\circ)$	90	R_1, wR_2 (all data) ^{a)}	0.040 5, 0.084 3
$V/\text{\AA}^3$	1643.9(6)	$\delta\rho_{\max}, \delta\rho_{\min}/(e \cdot \text{\AA}^{-3})$	1.174, -0.603
Z	4		

注: a) $R_1 = \sum (F_o - F_c) / \sum F_o$; $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ 。

X 射线单晶衍射数据分析表明,标题配合物属于单斜晶系中的 $P2_1/c$ 空间群,不对称结构单元中包含 1 个 Cd^{2+} 离子,1 个邻菲罗啉配体和 1 个质子化的丙烷三羧酸根。如图 1a 所示,镉离子与来自 3 个不同的 1,2,3-丙烷三羧酸配体的 4 个羧基氧原子($O1, O1^{\#1}, O3, O4$; $\#1 = -x+1, -y+1, -z$)和 1 个邻菲罗啉配体上的 2 个氮原子发生配位,形成畸变的八面体。 $Cd-N$ 键的键长为 $2.300(3) \text{\AA}$ 和 $2.348(3) \text{\AA}$,对应形成的 $N-Cd-N$ 的键角为 $71.95(11)^\circ$ 。 $Cd-O$ 键的键长范围为 $2.274(3) \sim 2.347(3) \text{\AA}$,形成的 $O-Cd-O$ 键角范围为 $55.5(1) \sim 132.11(1)^\circ$ 。丙烷三羧酸根配体上 1 个羧基基团上的质子未脱去,表现出 $\mu_3\eta^3$ 的配位模式, $O1$ 原子所在的羧酸根通过桥联 2 个 Cd^{2+} 离子形成双核镉结构,另 1 个羧酸基团上的 2 个氧原子($O3, O4$)与 Cd^{2+} 螯合。通过 4 个丙烷三羧酸氢根离子桥联作用,将双核镉单元连接形成一维链,链的生长方向沿 $[100]$ 方向延伸。相邻的一维链之间通过芳环之间的 $\pi \cdots \pi$ 堆积作用($d=3.368 \text{\AA}$),形成平行于 (001) 面的二

维层状结构(图 1b)。此外,层与层之间通过不同的羧基氧原子之间形成的氢键($O5 \cdots H5 \cdots O2$; $d(H5 \cdots O2) = 1.862(3) \text{\AA}$; $\angle O5-H5 \cdots O2 = 153.5(3)^\circ$)连接形成三维超分子结构。



a. Cd-MOF 的一维结构; b. Cd-MOF 的二维结构

图 1 配合物的晶体结构

Fig.1 Crystal structures of the complex

2.2 热稳定性

在空气氛围下, $30 \sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内,以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温,对标题配合物的热稳定性进行验证。如图 2 所示, TG 曲线表明 Cd-MOF 具有较好的热稳定, $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 之前无质量损失,在 $260 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内有明显的重量损失,失重量约为 72.2% (理论值为 72.6%),主要是由于骨架中有机配体的分解。继续加热,化合物的重量分数基本保持稳定。最终的白色残留物是 CdO 。

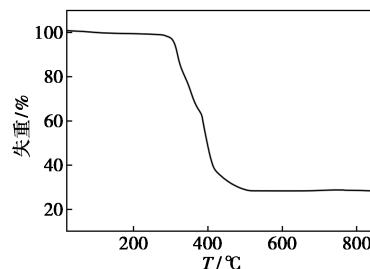


图 2 配合物的热重曲线

Fig.2 TG curve of the title complex

2.3 禁带宽度

配合物的带隙能 (E_g) 可以通过 Kubelka-

Munk 公式进行计算^[22],基于漫反射光谱,通过公式计算得出。 E_g 的值可以由 $(F(R)h\nu)^{0.5}$ 和光子能 $(h\nu)$ 的坐标曲线来确定,其中 $F(R) = (1-R)^2/2R$, h 为普朗克常数, ν 为电磁波频率, R 为反射率。如图 3 中所示,将其直线部分延伸至横坐标,与横坐标的交点为配合物禁带宽度值。图形中的直线部分外推至横坐标轴,交点即为化合物禁带宽度值。因此,标题配合物陡峭的吸收边缘可以估计 E_g 的值为 2.85 eV。禁带宽度计算结果表明 Cd-MOF 在可见光的照射下可能有光催化活性。

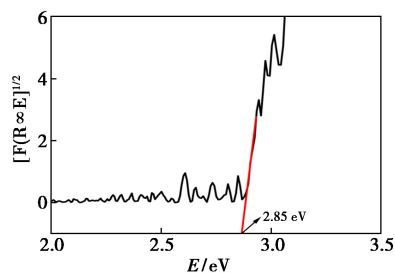


图 3 标题配合物的禁带宽度
Fig.3 Bandwidth of the title complex

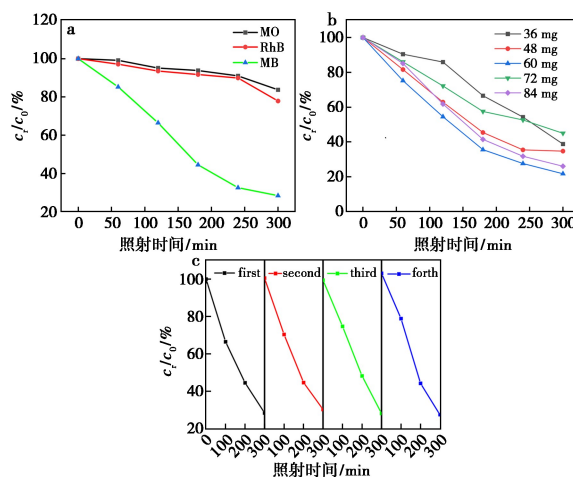
2.4 光催化性能

通过实验对比了标题配合物对不同染料光催化降解性能。在光催化之前,黑暗下搅拌 30 min 后,标题配合物对 MB、MO、RhB 的吸附率分别为 0%、0.8%、0.9%。如图 4a 所示,在氙灯照射 300 min 后, Cd-MOF 对 MB、MO、RhB (溶液浓度为 10 mg/L) 的降解率分别为 75.3%、12.5%、21.8%, 可得出标题配合物对亚甲基蓝催化降解效率最高,原因可能是亚甲基蓝分子中最活泼的基团—S—吸引标题配合物中强氧化基反应,进而加快对亚甲基蓝的催化降解^[23]。而甲基橙分子中的基团—SO₃H 为对位取代,存在一定的空间位阻效应,使得其偶氮键在降解过程中很难发生断裂,导致降解效率低^[24]。Cd-MOF 对罗丹明 B 降解率低可能是在光降解过程中,电子和空穴没有达到有效分离,罗丹明 B 分子上的基团不能正常的反应脱离,使得降解反应进行受到阻碍,进而影响了降解效率。

在 60 mL 浓度为 10 mg/L 的 MB 溶液中,加入不同光催化剂用量 (36、48、60、72 和 84 mg) 的光降解曲线如图 4b 所示。在氙灯照射 300 min 后,随着标题配合物加入量增加,降解率也逐渐增加,但随着催化剂的加入量继续增多,降解率又有所下降,标题配合物加入量在 60 mg 时降解效率最高。其归因于在相同光照强度下,标题配合物

加入量增加时,有效光子被充分利用,光催化降解速率逐渐增加,但随着标题配合物加入量继续增大,溶液中悬浮颗粒增加,导致溶液透过率降低,造成光散射,标题配合物表面光激发过程受到牵制,因此,加入量过大不利于光催化降解过程。

选择最佳的光降解条件 (MB 溶液浓度为 10 mg/L, 催化剂用量为 60 mg) 来研究标题配合物的光催化降解循环的性能。如图 4c 所示, Cd-MOF 的光催化降解性能在 4 个周期后没有明显降低,仍然可以达到较高的光催化降解效率,表明 Cd-MOF 是一种稳定性好、降解率高的光催化剂。此外,如图 5 所示,光催化降解试验后得到的样品粉末衍射结果表明,光催化降解过程中 Cd-MOF 催化剂的结构没有发生变化。



a. 标题配合物对 MO、MB 和 RhB 溶液的降解率图;
b. 标题配合物不同加入量对 MB 溶液光降解性能影响;
c. 标题配合物光催化降解 MB 溶液的循环性能

图 4 标题配合物光催化降解性能

Fig.4 Photocatalytic degradation performances of the title complex

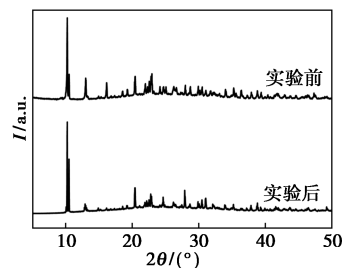


图 5 标题配合物的粉末 X-射线衍射图谱

Fig.5 Powder X-ray diffraction patterns of the title complexes

2.5 反应动力学

标题配合物对染料光降解过程的反应动力学进行探讨。选取 60 mL 浓度为 10 mg/L 的 MB 溶

液(配合物投入量为 60 mg)。

模拟一级动力学模型公式:

$$-(dC_t/dt) = k_1 C_t \quad (1)$$

其中, k_1 为一级动力学速率常数, min^{-1} 。当 $t=0$ 是, $C_t=C_0$, 式(1)可以变为:

$$\ln(C_0/C_t) = k_1 t \quad (2)$$

该公式转化为线性公式:

$$\ln C_t = -k_1 t + \ln C_0 \quad (3)$$

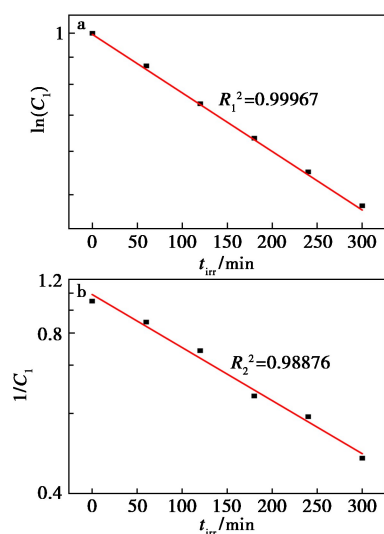
光降解过程也可能符合二级动力学模型, 二级动力学模型表达式:

$$-(dC_t/dt) = k_2 C_t^2 \quad (4)$$

其中, k_2 为二级动力学常数, $\text{m}^3/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。当 $t=0$ 时, $C_t=C_0$, 式(4)转化为线性公式:

$$1/C_t = k_2 t + 1/C_0 \quad (5)$$

图 6 为 MB 光降解的一级和二级动力学拟合图, 对于配合物, 其一级动力学相关系数 R^2 值为 0.999 67, 对比下, 二级动力学系数的 R^2 为 0.988 76, 一级动力学的 R^2 值比二级动力学要高。标题配合物光降解过程比较符合一级动力学而非二级动力学。



a.一级动力学模拟图;b.二级动力学模拟图

图 6 配合物光降解动力学模拟

Fig.6 Simulated kinetic of photodegradation of the complex

3 结论

溶剂热条件下合成得到一例新型镉基 MOF 材料。晶体结构表明, 通过 4 个丙烷三羧酸氢根配体的桥联作用, 双核镉单元与其形成一维链。标题配合物具有良好的热稳定性和可见光响应性能。在模拟太阳光照射下, 60 mg 催化剂用量对亚甲基蓝溶液光降解性能最佳, 降解率达 75.3%, 循环使用 4 次后仍保持较好的催化活性。

动力学研究表明该光催化降解反应过程符合一级动力学方程。本论文研究为构建可见光响应光催化剂提供可行的思路, 并促进 MOFs 光催化剂在降解染料方面的应用, 对生态环境保护具有重要的意义。

参考文献:

- [1] YE Y C, YANG H, ZHANG H M, et al. A promising $\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{LaFeO}_3$ heterojunction photocatalyst applied to photo-Fenton degradation of RhB [J]. *Environ. Technol.*, 2020, **41**(12): 1 486-1 503.
- [2] CHAKRABARTI S, DUTTA B K. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2004, **112**(3): 269-278.
- [3] 陈雯婧, 吴远悦, 谢知音, 等. 可再生纤维素/环糊精聚合物对水中亚甲基蓝吸附行为[J]. *合成化学*, 2023, **31**(1): 52-60.
- [4] YU C Q, WEN M, LI S H, et al. Elbaite catalyze peroxymonosulfate for advanced oxidation of organic pollutants: Hydroxyl groups induced generation of reactive oxygen species [J]. *J. Hazard. Mater.*, 2020, **398**: 122 932.
- [5] MOYO S, MAKHANYA B P, ZWANE P E. Use of bacterial isolates in the treatment of textile dye wastewater: A review [J]. *Heliyon*, 2022, **8**(6): e09 632.
- [6] 杨文龙, 白晓琳, 尹薇薇, 等. 染料废水处理方法 [J]. *辽宁化工*, 2023, **52**(1): 121-124.
- [7] TCHINSA A, HOSSAIN M F, WANG T, et al. Removal of organic pollutants from aqueous solution using metal-organic frameworks (MOFs)-based adsorbents: A review [J]. *Chemosphere*, 2021, **284**: 131 393.
- [8] YAGHI O M. Reticular chemistry-construction, properties, and precision reactions of frameworks [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**(48): 15 507-15 509.
- [9] XU W, CHEN H, JIE K C, et al. Entropy-driven mechanochemical synthesis of polymetallic zeolitic imidazolate frameworks for CO_2 fixation [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, **58**(15): 5 018-5 022.
- [10] 高春, 张松涛, 庞欢. 金属-有机骨架/石墨烯复合材料在电化学领域的应用 [J]. *化学试剂*, 2022, **44**(10): 1 482-1 490.
- [11] CHEN K F, SINGH R, GUO J, et al. Electrical regulation of CO_2 adsorption in the metal-organic framework MIL-53 [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**(11): 13 904-13 913.
- [12] LI Y, PANG J D, BU X H. Multi-functional metal-organ-

- ic frameworks for detection and removal of water pollutions[J]. *Chem. Commun.*, 2022, **58**(57): 7 890-7 908.
- [13] 朱圣加, 陈飞, 张柔, 等. CdI_2 -phen/bpy 溶剂热体系中 $\text{Cd}(\text{II})$ 配合物的合成、晶体结构及荧光传感性能研究[J]. *化学试剂*, 2022, **44**(6): 846-849.
- [14] LV P, LIU N, MAO S B, et al. 2-Nitroterephthalato-based uranyl coordination polymers: Selective luminescent sensing for vitamin B_5 and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ [J]. *Dyes Pigments*, 2023, **210**: 111 005.
- [15] ZHANG Y R, XIE X Z, YIN X B, et al. Flexible ligand for metal-organic frameworks with simultaneous large-pore and antenna effect emission [J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, **443**: 136 532.
- [16] ZINATLOO-AJABSHIR S, RAKSSHANI S, MEHRABADI Z, et al. Novel rod-like $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{OAc})]\text{PF}_6$ complex for high-performance visible-light-driven photocatalytic degradation of hazardous organic dyes: DFT approach, hirshfeld and fingerprint plot analysis [J]. *J. Environ. Manage.*, 2024, **350**: 119 545.
- [17] CHEN W H, XIONG J H, TENG X, et al. A novel heterogeneous $\text{Co}(\text{II})$ -fenton-like catalyst for efficient photodegradation by visible light over extended pH [J]. *Sci. China Chem.*, 2020, **63**(12): 1 825-1 836.
- [18] 陈莲芬, 凌扬, 李耿扬, 等. 硫化镉/金属-有机框架复合材料的制备及光催化应用 [J]. *化学试剂*, 2023, **45**(1): 85-91.
- [19] CHEN X L, SHANG L, CUI H. Four novel $\text{Zn}(\text{II})/\text{Cu}(\text{II})$ coordination polymers containing hydroxyl groups: Synthesis, crystal structure, luminescence sensing and photocatalysis properties [J]. *CrystEngComm*, 2020, **22**: 5 900-5 913.
- [20] SHELDRICK G M. SHELXT-integrated space-group and crystal-structure determination [J]. *Acta Crystallogr. A*, 2015, **71**(1): 3-8.
- [21] SHELDRICK G M. Crystal structure refinement with SHELXL [J]. *Acta Crystallogr. C*, 2015, **71**(1): 3-8.
- [22] LIAO W M, ZHANG J H, WANG Z. Semiconductive amine-functionalized $\text{Co}(\text{II})$ -MOF for visible-light-driven hydrogen evolution and CO_2 reduction [J]. *Inorg. Chem.*, 2018, **57**(18): 11 436-11 442.
- [23] 陈颖, 翟勃银, 梁宇宁, 等. 混合配体 Cd-MOF 的合成及其光催化降解性能 [J]. *硅酸盐学报*, 2019, **47**(4): 433-439.
- [24] 李荣荣, 姜恒, 宫红, 等. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的制备及其对不同染料光催化降解性能研究 [J]. *应用化工*, 2016, **45**(9): 1 700-1 704.