

NH₂-UiO-66 机械催化降解染料的性能研究

张信聪, 郭珂, 彭莲莲, 吴结宇, 张富民, 朱伟东, 傅仰河

(浙江师范大学 含氟新材料研究所, 先进催化材料教育部重点实验室, 金华 321004)

摘要: 作为类铁电材料, 金属有机骨架材料的机械催化降解染料性能的研究还鲜有报道。本研究采用溶剂热法合成了氨基化的 Zr 基 MOF 材料 NH₂-UiO-66, 并将其应用于以超声为机械振动源催化降解染料罗丹明 B。结果表明: 在超声振动 5 h 后罗丹明 B 的降解率可达 80%, 且 NH₂-UiO-66 表现出良好的稳定性; 自由基捕获实验表明超声机械振动可诱导 NH₂-UiO-66 表面产生正负电荷, 进而形成具有强氧化活性的羟基自由基来分解染料分子。将 MOF 材料的机械催化技术应用在染料废水处理具有潜在的价值。

关键词: 金属有机骨架材料; NH₂-UiO-66; 铁电材料; 机械催化; 染料降解

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Degradation of Dye Wastewater over NH₂-UiO-66: Piezoelectrically Induced Mechano-Catalytic Effect

ZHANG Xincong, GUO Ke, PENG Lianlian, WU Jieyu, ZHANG Fumin, ZHU Weidong, FU Yanghe

(Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOF) as piezoelectrical materials used in mechano-catalytic degradation of organic dye are rarely investigated. In this work, NH₂-UiO-66 was synthesized by the solvothermal method and applied in mechano-catalytic degradation of Rhodamine B under ultrasonic vibration. The results show that NH₂-UiO-66 behaves a high mechano-catalytic decomposition efficiency of 80% for Rhodamine B within 5 h vibration and possesses a good stability. The piezoelectrically induced electric charges on the surfaces of NH₂-UiO-66 via the piezoelectric effect could induce hydroxyl radicals as strong oxidants to decompose Rhodamine B. The piezoelectrical effect of MOFs is potential in utilizing vibration energy for dye wastewater treatment.

Key words: metal-organic frameworks; NH₂-UiO-66; piezoelectrical materials; mechano-catalysis; dye degradation

随着印染行业的快速发展, 由此产生的大量染料废水造成了严重的环境污染, 开发高效绿色的染料废水降解技术日益迫切^[1-2]。目前, 光催化降解技术^[3-4]是一项应用前景广阔的废水处理技术, 主要利用半导体材料受光激发产生电子-空穴对与材料表面的 O₂ 或者 •OH 反应生成具有强氧化性的活性

基团来将有机染料分子矿化为 CO₂ 和 H₂O 等物质。但是, 光催化技术存在太阳光利用率低、受透光度影响、无光或弱光条件下无响应等缺点^[5-9]。而机械催化技术^[10]是最近发展起来的, 具有环保、降解率高、无毒性等特点的一种新型染料废水处理技术。通常情况下, 机械催化技术是利用铁电材料的压电

收稿日期: 2019-10-22; 收到修改稿日期: 2020-01-17

基金项目: 浙江省自然科学基金(LY18B030006, LY18B060006)

Natural Science Foundation of Zhejiang Province (LY18B030006, LY18B060006)

作者简介: 张信聪(1994-), 女, 硕士研究生. E-mail: 2497244830@qq.com

ZHANG Xincong, female, Master candidate. E-mail: 2497244830@qq.com

通讯作者: 傅仰河, 副教授. E-mail: yhf@zjnu.cn

FU Yanghe, associate professor. E-mail: yhf@zjnu.cn

化效应^[11], 通过振动压电材料在电解质固体或溶液中诱导氧化还原反应。换言之, 该技术是利用机械振动能诱导催化剂颗粒表面产生正负电荷, 形成氧化能力很强的活性自由基, 进而降解有机染料分子。通常采用超声空化作为机械振动源, 这些机械力作用到催化剂上足以使其表面弯曲并由于压电效应而产生一个带电表面。例如, Xu 等^[12]利用压电材料 BaTiO₃ 机械催化降解甲基橙染料, 降解矿化效率高; Jia 等^[13-15]分别采用 Pd(Ti, Zr)O₃、BiFeO₃、BaTiO₃ 等压电材料机械降解有机染料, 并且取得了突破性进展。然而, 目前关于机械催化降解染料的报道主要集中在无机半导体材料领域^[12-15]。

金属有机骨架材料(Metal-organic frameworks, MOF)是由金属离子和有机配体通过自组装的方式, 以金属或金属团簇为顶点, 通过刚性或半刚性的有机配体连接而成的一类新型多孔材料, 具有超高的比表面积、孔隙率及结构易调控和修饰等特点^[16-24], 在多相催化领域显示出良好的应用前景。自从 Garcia 等^[25]首次报道 MOF-5 作为光催化剂降解苯酚以来, 已有很多 MOF 材料用于紫外光或可见光催化降解有机染料。例如, UiO-66 系列材料具有光电半导体性质被广泛用于可见光催化降解染料^[26-29]、水分解制氢^[30-33]、CO₂ 还原^[34-35]、有机合成^[36-37]等反应。然而, MOF 材料作为类铁电材料, 在机械催化降解染料方面的应用还鲜有报道^[38]。最近, Zeng 等^[39]报道了 UiO-66 类型的 MOF 材料具有很好的类铁电响应, 相比于未功能化的 MOF 材料, UiO-66 具有 -NH₂、-OH 和 -COOH 官能团, 显示出更大的压电/铁电性能。

基于上述分析, 本研究采用溶剂热法合成具有八面体形状的 NH₂-UiO-66(Zr), 表征其各项物化性质; 同时, 以罗丹明 B 为模拟污染物, 考察其超声振动催化降解有机染料的性能, 并对其催化机理进行初步分析。

1 实验方法

1.1 实验药品

2-氨基对苯二甲酸(H₂ATA, 95%)、四氯化锆(ZrCl₄, 99.5%)、甲醇(MeOH, 99.5%)均购自上海百灵威科技有限公司; *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 98.0%)、罗丹明 B(RhB, AR)、异丙醇(IPA, AR)、对苯醌(BQ, AR)、乙二胺四乙酸二钠(EDTA, AR)均购自国药试剂; 超纯水自制。

1.2 NH₂-UiO-66 的制备

称取 0.24 g ZrCl₄ 和 0.186 g H₂ATA 置于 100 mL

反应釜中, 加入 60 mL DMF 和 1.5 mL 水, 充分溶解后将反应釜转移至烘箱, 120 °C 晶化 24 h。产物用 DMF 离心洗涤除去未反应的配体, 之后用 MeOH 洗去残余的 DMF, 在 120 °C 下真空干燥 12 h 得到淡黄色粉末。

1.3 样品的表征

使用德国 Bruker 公司型号为 D8 Advance 的衍射仪测试粉末 X 射线衍射(XRD)图谱, 采用 Cu K α 线(波长为 0.1541 nm), 管电压设定为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描速率为 2.4 (°)/min, 2 θ 扫描范围为 2°~50°。在德国蔡司公司 GeminiSEM 300 扫描电镜(SEM)上观察样品形貌, 拍摄前对样品进行喷金处理, 电流为 10 mA, 电压为 15 kV。在美国 ThermoFisher 公司型号为 Nicolet NEXUS670 上测试样品的红外光谱(FT-IR)。采用美国 Micromeritics 公司 ASAP2020 全自动物理吸附仪在 -196 °C 下测试样品的 N₂ 吸脱附曲线。在美国 Radiant Technologies 公司型号为 Precision Multiferroic 的铁电分析仪上测试样品的铁电性能。在美国 ThermoFisher 公司型号为 Nicolet Evolution 500 的紫外-可见光谱仪上测试样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-Vis DRS)。样品测试前先用硫酸钡(BaSO₄)做参比扣除背景, 光谱的波长扫描范围为 200~800 nm。

1.4 机械催化降解染料性能测试

称取 20 mg NH₂-UiO-66 粉末置于棕色反应瓶, 加入 50 mL 5 mg/L 的罗丹明 B 溶液。实验前, 先将溶液避光磁力搅拌 1 h, 使催化剂与罗丹明 B 溶液之间充分吸附-脱附平衡, 然后在 40、80、100 kHz(功率均为 100 W)的超声波下进行机械催化实验, 每隔 30 min 取 3 mL 反应液用离心机离心过滤。取上清液, 用紫外-可见分光光度计(日本岛津 UV2700)测试染料溶液的吸光度, 其中, 罗丹明 B 溶液的最大吸收峰为 554 nm。根据公式 $D=(A_0-A_t)/A_0 \times 100\%$ 计算溶液的降解率, 其中 D 为降解率, A_0 为吸附平衡后罗丹明 B 溶液在 554 nm 处的吸光度, A_t 为超声振动 t min 后罗丹明 B 溶液在 554 nm 处的吸光度。对照实验: (a)罗丹明 B 溶液中加入 20 mg NH₂-UiO-66 催化剂, 避光搅拌处理; (b)不加催化剂, 避光 40 kHz 超声波超声处理罗丹明 B 溶液; (c)在罗丹明 B 溶液中加入 20 mg NH₂-UiO-66 催化剂, 同时加入 10 mmol/L EDTA 作为空穴捕获剂, 避光 40 kHz 超声波超声处理; (d)在罗丹明 B 溶液中加入 20 mg NH₂-UiO-66 催化剂, 同时加入 10 mmol/L BQ 作为超氧自由基捕获剂, 避光 40 kHz 超声波超声处理; (e)在罗丹明 B 溶液中加入 20 mg NH₂-UiO-66 催化剂, 同时加入 10 mmol/L IPA 作为羟基自由基捕获

剂, 避光 40 kHz 超声波超声处理。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

合成的 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的各项物化表征结果如图 1 所示。样品的 XRD 特征衍射峰与晶体结构模拟的 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的 XRD 衍射峰一致^[40-41], 表明实验合成了结晶度较高的 Zr 基 MOF 材料(图 1(a))。图 1(b)为样品的 FT-IR 图谱, 由图可知 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 中羧基的配位方式为桥式配位($1380\sim 1600\text{ cm}^{-1}$), $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围吸收峰对应 MOF 中 O-Zr-O 的振动吸收带。由样品的 SEM 照片可以看出制备的 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 呈大小均一的八面体结构(图 1(c))。由样品的 N_2 吸脱附等温曲线(图 1(d))计算可以得到样品的比表面积高达 $780\text{ cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 表明该类 MOF 材料具有高比表面积的特点。

为了分析 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的压电性能, 采用铁电分析仪测量了样品的铁电回线, 结果如图 1(e)所示。当施加外加电场时, 样品显示出饱和的电滞回线, 说明 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 表现出很好的类铁电响应, 具有压电效应^[42]。

2.2 机械催化性能

实验以 50 mL 质量浓度为 5 mg/L 的罗丹明 B 溶液作为模拟污染物, 考察 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 样品机械催化降解染料的性能。鉴于 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 具有高比

表面积, 在催化过程中会吸附染料, 对其先进行吸附平衡实验。由图 2 可知, 在无机械振动的条件下, $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 样品吸附 40 min 后基本达到吸附平衡。吸附达到平衡之后, 在 40、80 及 100 kHz 的超声波作为机械源(功率为 100 W)的作用下, 考察不同超声频率对 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 机械降解罗丹明 B 溶液的影响(图 3)。结果表明随着超声频率的增大, 罗丹明 B 溶液的降解率反而下降, 其中超声频率为 40 kHz 时, 降解 300 min 后罗丹明 B 的降解率最高可达 80%。这是由于较低的超声频率可产生较大的空化泡来增强超声空化作用, 而这些空化产生的机械力可作用到催化剂上, 使其表面弯曲产生较强的压电效应, 从而有利于染料的降解。取降解一定时间的催化剂过滤烘干, 采用固体粉末紫外-可见漫反射图谱来分析吸附在催化剂上罗丹明 B 随着降解时间的浓度变化关系, 结果如图 4 所示。360 nm 处吸收峰对应催化剂 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的吸收峰, 554 nm 处吸收峰对应罗丹明 B 的最大吸收峰。随着超声振动时间的延长, 吸附在 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 表面的罗丹明 B 的最大吸收峰强度逐渐减弱, 表明罗丹明 B 逐渐被降解。MOF 材料具有高比表面积, 其表面可大量吸附染料, 有利于染料的进一步降解。作为对照, 在只有催化剂无机械振动或只有机械振动无催化剂的条件下, 罗丹明 B 溶液紫外-吸收光谱基本没有变化(图 5(a~b))。以上结果表明 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 具有机械催化降解罗丹明 B 的能力。

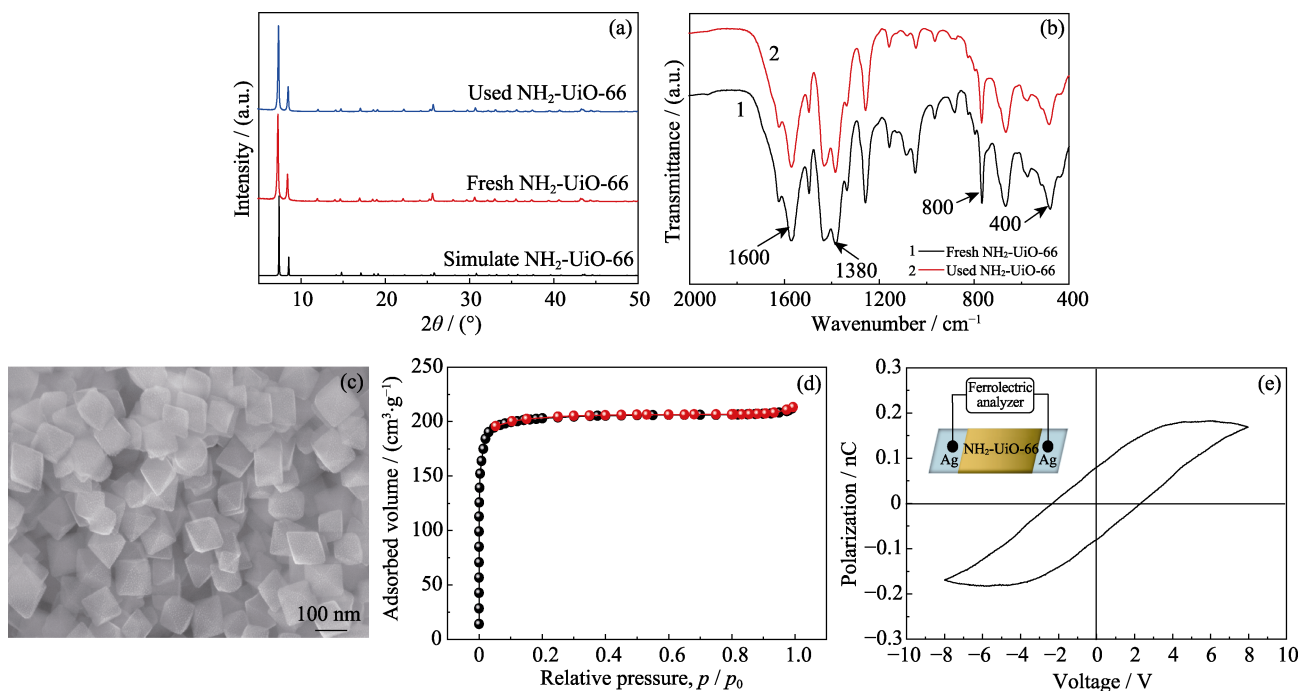
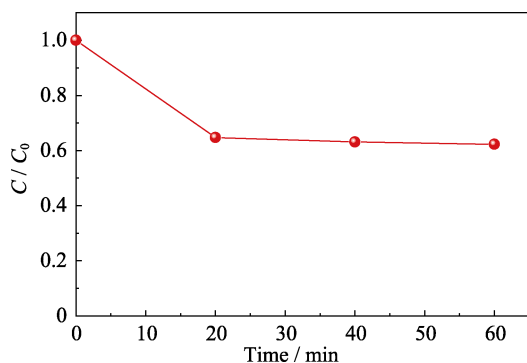
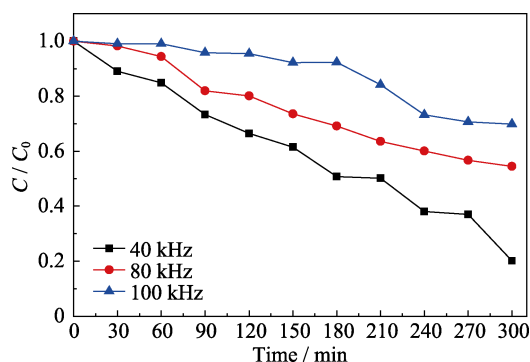
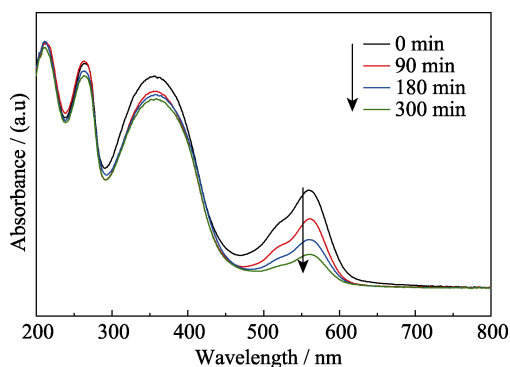


图 1 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 的表征图谱

Fig. 1 Characterizations of $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$

(a) XRD patterns; (b) FT-IR spectra; (c) SEM image; (d) N_2 adsorption-desorption isotherm; (e) Ferroelectric hysteresis loop

图 2 NH₂-UiO-66 吸附罗丹明 B 溶液平衡曲线图Fig. 2 Equilibrium curve for the adsorption of RhB over NH₂-UiO-66图 3 不同超声波频率下 NH₂-UiO-66 机械催化降解 RhB 溶液的结果Fig. 3 Degradation results of RhB solution over NH₂-UiO-66 under ultrasound with different frequencies图 4 不同降解时间后催化剂的固体粉末紫外-可见漫反射图谱
Fig. 4 UV-Vis DRS of NH₂-UiO-66 with different ultrasonic vibration time

根据文献报道,无机半导体铁电材料机械催化降解罗丹明 B 溶液过程中的主要活性物种是羟基自由基^[43]。为了验证 MOF 材料机械催化过程的活性物种,本研究开展了羟基自由基、超氧自由基和空穴的捕获实验,结果如图 5(c~e)所示。当体系加入乙二胺四乙酸二钠(EDTA)作为空穴捕获剂时,NH₂-UiO-66 机械降解罗丹明 B 的效率没有发生明显的变化(图 5(c)),表明空穴在降解染料过程中基

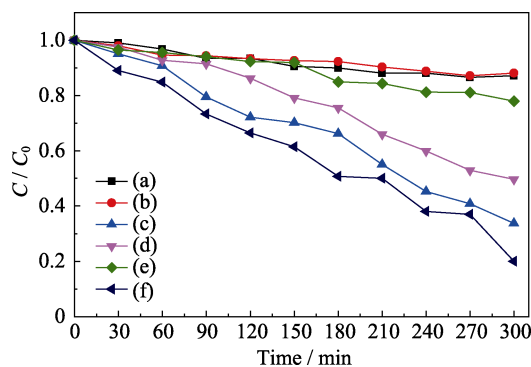
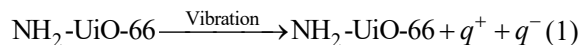


图 5 不同条件下罗丹明 B 溶液的降解结果

Fig. 5 Degradation results of RhB solution under different conditions

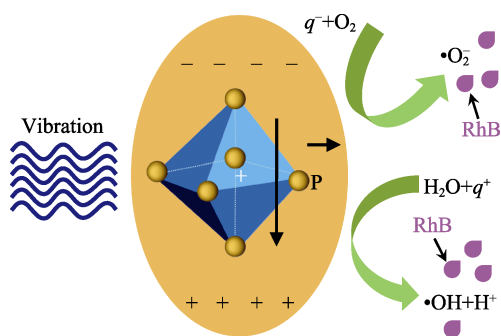
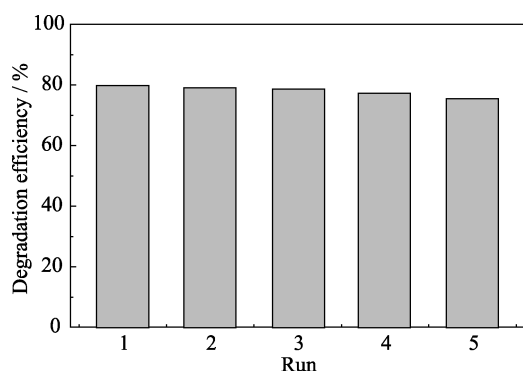
(a) NH₂-UiO-66 without vibration; (b) Vibration without catalyst; (c) Vibration+NH₂-UiO-66+EDTA; (d) Vibration+NH₂-UiO-66+BQ; (e) Vibration+NH₂-UiO-66+IPA; (f) Vibration+NH₂-UiO-66

本不起作用。当体系加入对苯醌(BQ)作为超氧自由基捕获剂时,NH₂-UiO-66 机械降解罗丹明 B 的效率在一定程度上受到抑制(图 5(d)),表明超氧自由基在降解中起到一定的作用。而当体系加入异丙醇(IPA)作为羟基自由基捕获剂时,NH₂-UiO-66 对罗丹明 B 溶液的降解变得十分缓慢(图 5(e)),表明抑制剂可以有效地捕获机械振动时催化剂表面由正负电荷产生的具有强氧化性的羟基自由基,阻止染料分子的降解。基于上述结果,可以推测 NH₂-UiO-66 机械催化降解罗丹明 B 的机理,如图 6 所示。超声波对 NH₂-UiO-66 施加机械振动,由压电效应诱导 NH₂-UiO-66 纳米颗粒表面产生正负电荷,产生的正-负电荷在内建电场的作用下分离到材料表面,可以分别与染料溶液中的 H₂O 和 O₂ 反应,形成具有强氧化性的羟基自由基和超氧自由基,将染料分子分解^[15]。其化学反应过程可用如下反应式(1~4)表示。



2.3 催化剂稳定性

为了评估 NH₂-UiO-66 材料机械催化降解染料的稳定性,对降解后的催化剂进行回收并重复使用,结果如图 7 所示。在经历 5 次循环利用后,NH₂-UiO-66 的催化活性略有下降,主要是由于催化剂在回收过程中质量稍有损失造成的。重复使用 5 次后样品的 XRD 及 IR 图谱与反应前的图谱基本一致(图 1(a, b)),表明 NH₂-UiO-66 的骨架在降解过程中没有坍塌或者受到破坏。综上,NH₂-UiO-66 材料在机械催化降解染料过程中表现出良好的稳定性。

图 6 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 机械催化降解 RhB 机理示意图Fig. 6 Schematic diagram for the mechano-catalytic degradation of RhB over $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 图 7 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ 机械催化 RhB 循环利用 5 次实验结果Fig. 7 Reusability of $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ in the mechano-catalytic degradation of RhB

3 结论

采用溶剂热法成功制备了 $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$, 其在降解罗丹明 B 中表现出良好的机械催化性能和稳定性, 5 h 超声振动后罗丹明 B 的降解率可达 80%。初步研究表明, Zr 基 MOF 材料具有类似铁电材料的压电性能, 利用机械振动诱导其表面产生正负电荷, 进而形成具有强氧化活性的羟基自由基来分解染料分子。本研究对于拓展 MOF 材料的应用有着重要的指导意义, 同时也为开发利用机械催化技术处理染料废水提供了一种新的途径。

参考文献:

- [1] GUPTA V K, PATHANIA D, AGARWAL S, *et al.* Adsorptional photocatalytic degradation of methylene blue onto pectin-CuS nanocomposite under solar light. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, **243**: 179–186.
- [2] XIA Y T, JIA Y M, QIAN W Q, *et al.* Pyroelectrically induced pyro-electro-chemical catalytic activity of BaTiO_3 nanofibers under room-temperature cold-hot cycle excitations. *Metals*, 2017, **7**(4): 122.
- [3] CHEN C C, MA W H, ZHAO J C. Semiconductor-mediated photo-degradation of pollutants under visible-light irradiation. *Chemical*

Society Reviews, 2010, **39**(11): 4206–4219.

- [4] DU W M, LIU L X, ZHOU K K, *et al.* Black lead molybdate nanoparticles: facile synthesis and photocatalytic properties responding to visible light. *Applied Surface Science*, 2015, **328**: 428–435.
- [5] MALWALI D, GOPINATH P. Enhanced photocatalytic activity of hierarchical three dimensional metal oxide@CuO nanostructures towards the degradation of Congo Red dye under solar radiation. *Catalysis Science & Technology*, 2016, **6**(12): 4458–4472.
- [6] BATABYAL S K, LU S E, VITTAL J J. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of In_2S_3 , ZnIn_2S_4 , and CdIn_2S_4 nanocrystals. *Crystal Growth & Design*, 2016, **16**(4): 2231–2238.
- [7] XU J, WANG Z P, ZHU Y F. Enhanced visible-light-driven photocatalytic disinfection performance and organic pollutant degradation activity of porous g- C_3N_4 nanosheets. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, **9**(33): 27727–27735.
- [8] LIU H, JIN Z T, XU Z Z. Hybridization of $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}$ with g- C_3N_4 nanosheets: a visible-light-driven photocatalyst for H_2 evolution from water and degradation of organic pollutants. *Dalton transactions*, 2015, **44**(32): 14368–14375.
- [9] GAO B, LIU L F, LIU J D, *et al.* Photocatalytic degradation of 2,4,6-tribromophenol on Fe_2O_3 or FeOOH doped ZnIn_2S_4 heterostructure: insight into degradation mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, **147**: 929–939.
- [10] IKEDA S, TAKATA T, KONDO T, *et al.* Mechano-catalytic overall water splitting. *Chemical Communications*, 1998(20): 2185–2186.
- [11] XU X L, JIA Y M, XIAO L B, *et al.* Strong vibration-catalysis of ZnO nanorods for dye wastewater decolorization via piezo-electrochemical coupling. *Chemosphere*, 2018, **193**: 1143–1148.
- [12] HONG K S, XU H, KONISHI H, *et al.* Piezoelectrochemical effect: A new mechanism for azo dye decolorization in aqueous solution through vibrating piezoelectric microfibers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(24): 13045–13051.
- [13] LIN H, WU Z, JIA Y M *et al.* Piezoelectrically induced mechano-catalytic effect for degradation of dye wastewater through vibrating $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ fibers. *Applied Physics Letters*, 2014, **104**(16): 162907–162911.
- [14] YOU, H L, JIA Y M, WU Z, *et al.* Strong piezo-electrochemical effect of multiferroic BiFeO_3 square micro-sheets for mechano-catalysis. *Electrochemistry Communications*, 2017, **79**: 55–58.
- [15] XU X L, WU Z, XIAO L B, *et al.* Strong piezo-electro-chemical effect of piezoelectric BaTiO_3 nanofibers for vibration-catalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, **762**: 915–921.
- [16] LEE J, FARHA O K, ROBERTS J, *et al.* Metal-organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**(5): 1450–1459.
- [17] ZHANG T, LIN W. Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(16): 5982–5993.
- [18] HAO S Y, HOU S X, HAO Z C, *et al.* A new three-dimensional bis(benzimidazole)-based cadmium(II) coordination polymer. *Spectrochim Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 2018 **189**: 613–620.
- [19] Xu G J, MENG Z S, GUO X J, *et al.* Molecular simulations on CO_2 adsorption and adsorptive separation in fullerene impregnated MOF-177, MOF-180 and MOF-200. *Computational Materials Science*, 2019, **168**: 58–64.
- [20] EDUBILLI S, GUMMA S. A systematic evaluation of UiO-66 metal organic framework for CO_2/N_2 separation. *Separation and Purification Technology*, 2019, **224**: 85–94.
- [21] AHMADIJOKANI F, AHMADIPOUYA S, MOLAVI H, *et al.* Amino-silane-grafted $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$ /polyethersulfone mixed matrix membranes for CO_2/CH_4 separation. *Dalton Transactions*, 2019, **48**: 13555–13566.

- [22] LI, D J, ZHANG S S, FENG X, *et al.* A novel peroxidase mimetic Co-MOF enhanced luminol chemiluminescence and its application in glucose sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, **296**: 126631–126639.
- [23] LIU Q Q, ZHANG S H, YANG J, *et al.* A water-stable La-MOF with high fluorescence sensing and supercapacitive performances. *The Analyst*, 2019, **144(15)**: 4534–4544.
- [24] GAO T, DONG B X, SUN Y, *et al.* Fabrication of a water-stable luminescent MOF with an open Lewis basic triazolyl group for the high-performance sensing of acetone and Fe^{3+} ions. *Journal of Materials Science*, 2019, **54(15)**: 10644–10655.
- [25] ALVARO M, CARBONELL E, FERRER B, *et al.* Semiconductor behavior of a metal-organic framework (MOF). *Chemistry*, 2007, **13(18)**: 5106–5112.
- [26] CHENG C, FANG J Z, LU S Y, *et al.* Zirconium metal-organic framework supported highly-dispersed nanosized BiVO_4 for enhanced visible-light photocatalytic applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2016, **91(11)**: 2785–2792.
- [27] FENG S, WANG R B, FENG S S. *et al.* Synthesis of Zr-based MOF nanocomposites for efficient visible-light photocatalytic degradation of contaminants. *Research on Chemical Intermediates*, 2018, **45(3)**: 1263–1279.
- [28] MU X X, JIANG J F, CHAO F F, *et al.* Ligand modification of UiO-66 with an unusual visible light photocatalytic behavior for RhB degradation. *Dalton Transactions*, 2018, **47(6)**: 1895–1902.
- [29] DING J, YANG Z Q, HE C, *et al.* UiO-66(Zr) coupled with Bi_2MoO_6 as photocatalyst for visible-light promoted dye degradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, **497**: 126–133.
- [30] ZHANG Y K, JIN Z. Effective electron-hole separation over a controllably constructed WP/UiO-66/CdS heterojunction to achieve efficiently improved visible-light-driven photocatalytic hydrogen evolution. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, **21(16)**: 8326–8341.
- [31] WANG Z J, JIN Z L, YUAN H, *et al.* Orderly-designed Ni_2P nanoparticles on g- C_3N_4 and UiO-66 for efficient solar water splitting. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, **532**: 287–299.
- [32] TIAN P, HE X, LI W X, *et al.* Zr-MOFs based on kegginn-type polyoxometalates for photocatalytic hydrogen production. *Journal of Materials Science*, 2018, **53**: 12016–12029.
- [33] WANG Y, YU Y, LI R, *et al.* Hydrogen production with ultrahigh efficiency under visible light by graphene well-wrapped UiO-66- NH_2 octahedrons. *Journal Materials Chemistry A*, 2017, **5(38)**: 20136–20140.
- [34] WANG Y N, GUO L, ZENG Y Q, *et al.* Amino-assisted NH_2 -UiO-66 anchored on porous g- C_3N_4 for enhanced visible-light-driven CO_2 reduction. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **11(34)**: 30673–30681.
- [35] CHEN L Y, YU F Y, SHEN X S, *et al.* N-CND modified NH_2 -UiO-66 for photocatalytic CO_2 conversion under visible light by a photo-induced electron transfer process. *Chemical Communications*, 2019, **55(33)**: 4845–4848.
- [36] PAN J P, XU Q H, FANG L, *et al.* Ru nanoclusters supported on HfO_2 @CN derived from NH_2 -UiO-66(Hf) as stable catalysts for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone. *Catalysis Communications*, 2019, **128**: 105710–105715.
- [37] ZHENG S, YANG P Y, ZHANG F M, *et al.* Pd nanoparticles engaged within amine-functionalized metal-organic frameworks: catalytic activity and reaction mechanism in the hydrogenation of 2,3,5-trimethylbenzoquinone. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **328**: 977–987.
- [38] JUN B M, KIM S, HEO J, *et al.* Enhanced sonocatalytic degradation of carbamazepine and salicylic acid using a metal-organic framework. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, **56**: 174–182.
- [39] SUN Y, GAO J F, CHENG Y, *et al.* Design of the hybrid metal-organic frameworks as potential supramolecular piezo-/ferroelectrics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, **123(5)**: 3122–3129.
- [40] HUANG A, WAN L L, CARO J. Microwave-assisted synthesis of well-shaped UiO-66- NH_2 with high CO_2 adsorption capacity. *Materials Research Bulletin*, 2018 **98**: 308–313.
- [41] GE J, LIU L L, SHEN Y H. Facile synthesis of amine-functionalized UiO-66 by microwave method and application for methylene blue adsorption. *Journal of Porous Materials*, 2016, **24**: 647–655.
- [42] BOWEN C R, KIM H A, WEAVER P M, *et al.* Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**: 25–44.
- [43] LI W J, LI D Z, ZHANG W J, *et al.* Microwave synthesis of $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ nanorods and their photocatalytic activity under visible light. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, **114**: 2154–2159.