



MOFs 材料声催化活性在工业废水处理中的应用进展

王 唯¹, 王冬晶², 孙 亮¹, 王孟圆¹, 李 丽¹, 刘 宇¹, 刘 彬¹

(1. 辽宁大学药学院, 辽宁沈阳 110036; 2. 北京利龄恒泰药业有限公司, 北京 102205)

[摘要] 金属有机框架化合物(metal organic frameworks, MOFs)是一类新型的晶态多孔材料,不但具有较大的比表面积和较高的孔隙率,并且还独特的孔道结构和分散的活性中心,因此在催化领域被广泛应用。近年来,因处理不彻底的工业废水排放所引发的环境污染及抗生素耐药性问题越来越严峻。工业废水具有成分复杂,有机物含量高、难降解等特点,而现阶段工业废水处理主要面临技术单一、成本高、过程繁杂、效率低等困难。此外,目前的处理技术无法使工业废水达到零污染排放,因此开发新的处理手段解决上述问题十分紧迫。重点介绍了 MOFs 作为声催化剂在工业废水处理中的最新研究成果,并分析了 MOFs 联合超声发挥协同作用的机理及影响因素,最后对 MOFs 声催化活性在工业废水处理中的应用前景进行了展望。

[关键词] 金属有机框架化合物;声催化活性;工业废水

[中图分类号] X703;TQ426 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)01-0026-06

Research progress on the industrial wastewater treatment by sonocatalytic activity of metal-organic frameworks

WANG Wei¹, WANG Dongjing², SUN Liang¹, WANG Mengyuan¹, LI Li¹, LIU Yu¹, LIU Bin¹

(1. School of Pharmaceutical Sciences, Liaoning University, Shenyang 110036, China;

2. Beijing Liling Hengtai Pharmaceutical Co., Ltd., Beijing 102205, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) are new crystalline porous materials and widely used in the catalysis field, because of its large specific surface area, high porosity, unique pore structures and dispersed active centers. In recent years, the problems of environmental pollution and antibiotic resistance are more and more rigorous due to the discharge of incomplete treatment industrial wastewater. Industrial wastewater has the characteristics of complex composition, high organic content and difficult degradation. At present, industrial wastewater treatment is mainly faced with difficulties such as single treatment technology, high cost, complicated process and low efficiency. However, the current treatment technology could not achieve pollution-free industrial wastewater. So, it is urgent to find new treatment means. It mainly reviewed the latest research results of MOFs as sonocatalyst in industrial wastewater treatment. Furthermore, it investigated the synergistic mechanism and influencing factors of MOFs combined with ultrasound. Finally, the application prospects of sonocatalytic activities of MOFs in industrial wastewater treatment was proposed.

Key words: metal-organic frameworks; sonocatalytic activity; industrial wastewater

随着工业和经济的发展,水污染已成为严重的环境问题,而工业废水是其主要来源。人们为解决工业废水问题付出了巨大的努力,但是传统技术手段如物理、化学或生物学方法在废水处理中的效果并不理想^[1]。金属有机骨架化合物(Metal-organic frameworks, MOFs)是一类新型晶态多孔材料,因其

具有比表面积大、孔径可调、结构可设计及易于功能化修饰等特性,成为了研究热点。报道较多、应用较广的有类沸石咪唑骨架材料(Zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs)、莱瓦希尔骨架材料(Metarial so-fistitute lavoisier frameworks, MILs)及孔-通道式骨架材料等几个系列,并且这类材料作为光催化剂在降

[基金项目] 辽宁省“兴辽英才计划”项目(XLYC2007054)

解有机染料方面取得了较好的效果^[2-5]。如 M. ALVARO 等^[4]报道了在紫外光照射下, MOF-5 可催化降解苯酚。Leilei LIU 等^[5]则考察了 2 个 Zn 原子和 3 个 Cd 原子配位构成的 MOFs 材料在可见光照射下对亚甲基蓝(Methylene Blue, MB)的降解, 展示出较高的光催化活性。但是具有水、热稳定性的 MOFs 及其复合材料的种类依然有限, 而且催化降解的机理, 尤其是电子-空穴(e^-/h^+)的传输方式依旧比较模糊, 因此研究者对 MOFs 及其复合材料在光催化处理废水中有机污染物实际应用方面的探索和研究从未间断^[6]。

高级氧化技术(Advanced oxidation process, AOPs)是处理难降解有机废水最具有应用前景的方法之一。AOPs 的核心是通过外界能量(光能、电能等)和物质(O_3 、 H_2O_2 等)的持续输入, 经过一系列物理过程和化学反应, 产生具有强氧化性的羟基自由基($\cdot OH$), 将废水中的有机污染物氧化成 CO_2 、 H_2O 和无机盐等。由于 $\cdot OH$ 的氧化电位高达 2.8 V, 几乎可以氧化废水中的各种有机物, 因此具有广泛的应用前景。将其按照能量输入的形式可以分成四个主要的类型:(1)声能驱动型主要是利用超声空化而产生的高温热解、机械振动、自由基氧化等效应, 对有机物进行降解;(2)光能驱动型主要是通过引入催化剂从而在光的诱发下产生 $\cdot OH$ 进行降解, 但它需解决透光度及对于催化剂的回收等问题;(3)热能驱动型主要是通过条件变化加速有机污染物与氧化剂的反应, 实现对有机物的降解, 它的缺点是技术要求高、难度大, 如果要从实验室研究迈向大范围实际应用还需要更多的探索;(4)电能驱动型则是通过调控电子的定向转移, 强化污染物在电极表面及附近的氧化还原、吸附絮凝等过程, 但是用这种方法所产生 $\cdot OH$ 的效率及氧化效率较低^[7-9]。

而超声(Ultrasound, US)具有高效、环保、操作简单等特点, 同时良好的穿透性及独特的空化效应使其在废水处理方面得到了广泛关注。然而, 在单独 US 的作用下降解有机污染物需要的时间长、能量大。因此, 为了克服这些缺点, 将 US 同催化剂结合去除污染物的方法受到了广泛的关注。在适宜催化剂存在的条件下, 可以明显提高 $\cdot OH$ 的产生效率和 US 的催化效率^[10-13]。笔者课题组在探究 MOFs 材料作为药物载体可行性的同时^[8, 14], 也考察了声催化

技术在降解有机污染物方面的应用^[15-17], 研究发现, 在污染物降解机制上, 声催化与光催化作用有很大的相似性, 均可诱导纳米材料产生 e^-/h^+ 、 $\cdot OH$ 、质子自由基($\cdot H$)和过羟基自由基($HOO\cdot$)、活性氧(Reactive oxygen species, ROS)等具有氧化性的物质^[18-20]; 而催化剂的存在可以通过更多的原子核改善污染物在空化机制中的分解, 并增加碰撞的数量。目前, 研究人员建议使用低成本的新型吸附剂来处理水和废水中的污染物。此外, 结合 MOFs 材料在光催化降解污染物方面的报道, 以及声催化降解技术的特点, 本综述关注于 MOFs 材料声催化活性在处理工业废水领域的应用, 期待为 MOFs 材料在此领域发挥更多作用提供新思路。

1 MOFs 材料的声催化活性在工业废水处理领域的应用研究

由于金属中心和有机配体的多变, MOFs 材料显现出了结构与功能的多样性, 较为常见的中心金属有 Zn、Cu、Fe 等。如 ZIF 材料是由过渡金属原子(Zn/Co)与咪唑或咪唑衍生物连接而成的一类新型的、具有沸石拓扑结构的纳米多孔材料^[21-22], 结合了传统沸石和 MOFs 的优点, 具有可调节的孔径、大的比表面积、以及良好的水热稳定性等特征, 在吸附、分离、催化等方面均表现出了广阔的应用前景。研究发现, 不仅金属的价态及有机配体的种类会影响 MOFs 材料的性质, 在此基础上拼接不同的官能团会进一步拓宽 MOFs 材料的应用范围^[23], 并且在废水处理中, 这种复合 MOFs 材料往往比纯 MOFs 材料效果更好。

T. S. RAD 等^[24]制备了一种氮掺杂纳米多孔石墨碳材料 NC-ZIF-67, 将其作为催化剂, 在 US 作用下降解 MB。首先在反应时间相同的条件下评价超声功率对 MB 降解效率的影响。当 US 功率从 150 W 增加到 300 W 时, MB 降解率从 61.03% 增加到 77.84%。而后在 US 催化实验中表明, 单独 US 作用的降解率仅为 10.43%, 而加入了 MOFs 催化剂后, 降解率可以增加至 77.84%, 大大提升了降解效果。

L. NIRUMAND 等^[25]用水热法合成了新型三元磁性催化剂 MIL-101(Cr)/RGO/ $ZnFe_2O_4$, 用于有机染料的 US 降解。为了评价制备的 MOFs 纳米复合材料的声催化活性, 研究了在 H_2O_2 辅助下降解有机染料的性能。结果显示, 在 US、 H_2O_2 的作用下, 这种

磁性 MOFs 材料的加入使罗丹明 B 的降解率高达 96%, 几乎完全降解。M. SADEGHI 等^[26] 制备的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@Cr-MIL-101/Y}$ 新型磁性声催化剂纳米复合材料, 在降解 MB 过程中随着 US 照射时间的延长, MB 降解效率也随之增加, 60 min 时效果最佳, 并且上述 MIL 材料的加入使 $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对 MB 的降解率由 9.55% 提高到 98.9%。

S. SAJJADI 等^[27] 用苯二甲酸和六水合硝酸锌制备了锌基 MOF-2, 将 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@MOF-2}$ 纳米复合材料作为多相纳米催化剂, 考察其在 US 照射下通过活化过硫酸盐对二嗪农的催化降解作用。结果表明, MOF-2 的加入明显改善了过硫酸盐对二嗪农的降解效果, 使二嗪农的降解率从 62.5% 提升至 98.0%。Haixin TIAN 等^[28] 展示了两种锌基 MOFs (MOF 1 和 MOF 2) 在声催化降解 MB 过程中的作用效果, 发现 US 照射 120 min 后, MOF 1 和 MOF 2 使 $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中 MB 的降解率从 21.2% 分别提升到 89.3% 和 91.9%, 充分说明这两种 MOFs 材料具有良好的声催化活性。

此外, S. MOSLEH 等^[29] 也制备了一种 Cu 基 MOFs 材料 $\text{Cu}_2(\text{OH})\text{PO}_4\text{-HKUST-1}$ MOF, 并考察其声催化降解农药阿维菌素的效果。研究发现, US 照射使该 MOFs 材料对阿维菌素的去除率略微增加, 从 10.20% 提升到 17.88%。然而, 当与光照联合作用后, 阿维菌素几乎可以全部降解, 去除率高达 99.93%。由此可见, 该 MOF 材料与 US、光照联合作用时, 催化作用得到最大释放, 具有明显的协同作用。

2 MOFs 材料的声催化活性机制

MOFs 材料的声催化活性机制可以概括为具有强氧化能力的活性物质的产生, 如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 和 H_2O_2 等。B. M. JUN 等^[30] 在考察 MOF 材料增强 US 对卡马西平和水杨酸降解效果时对其机制进行了较详细的研究, 该课题组指出, 单独使用 MOF 材料时水杨酸主要是通过吸附被去除, 而 US 降解水杨酸则是通过空化作用产生的冲击波和射流分解体系中的 H_2O , 借助产生的 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{H}$ 和 H_2O_2 等具有强氧化能力的活性物质分解水杨酸 (见图 1)。因为自由基可在空化气泡界面重新组合, 再与气相中的挥发性溶质反应

产生最终产物, 提高了反应效率, 因此使某些常规条件下难分解的有机污染物也被降解。A. J. SISI 等^[31] 发现具有半导体特性的 MOF-2, 由于反应过程中坍塌的气泡所释放的热和光激发了 MOF-2 形成 e^-/h^+ , 在声催化剂表面引发一系列氧化、还原和自由基链式反应, 导致了额外的 ROS 产生从而增强了协同效应, 进而使 AB7 得到进一步的降解。T. S. RAD 等^[24] 也发现, 由于 $\text{NC}_{\text{ZIF-67}}$ 的半导体特性, 其可以被声致发光现象激发产生 e^-/h^+ , 同时解离催化剂表面的水分子。也就是说, 在 $\text{NC}_{\text{ZIF-67}}$ 的存在下, H_2O 在 US 作用下的均相和非均相解离是形成 ROS, 特别是 $\cdot\text{OH}$ 破坏 MB 的两条主要途径。A. J. SISI 等^[32] 根据 MOF-2 联合 US 降解染料发现了其机制是反应过程中产生了 e^-/h^+ , 进而产生了更多的活性物质。此外, B. M. JUN 等^[30] 也证实 MOF 材料与 US 联合应用时, 可以被 US 分散, 充当体系中额外的空化核, 加速空化气泡的产生速度, 促使产生更多的活性物质, 从而提高降解速率。

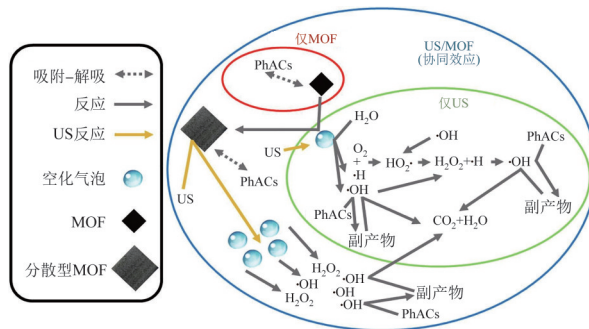


图 1 US 和 US/MOF 对水杨酸降解过程的机制示意

Fig. 1 Schematic diagram of the mechanism of salicylic acid degradation by US and US/MOF

3 影响因素

3.1 MOFs 材料用量的影响

N. KHOSHNAMEVAND 等^[33] 在用 ZIF-8 除氟的研究中发现, 随着 ZIF-8 用量的增加, 氟的去除率大大提高。可能是因为 ZIF-8 用量的增加使材料接触到溶液的面积更大, 更容易获得活性中心, 同时也可以产生促进空化气泡的额外核。但是, S. SAJJADI 等^[27] 在用 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@MOF-2}$ 纳米复合材料催化过硫酸盐降解二嗪磷农药的实验中发现, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@MOF-2}$ 用量较低时, 浓度越大催化活性越高, 二嗪磷的去除效果

也越好。当超出了一定范围后,进一步增加 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@MOF-2}$ 的用量时,去除率很难得到大幅提升。因此,在降解水中污染物时,并不是MOFs材料用量越大效果越好。

3.2 污染物初始浓度的影响

N. KHOSHNAMEVAND等^[33]发现氟的初始浓度较高时会降低MOFs材料的除氟效率,可能是因为氟浓度较低时,吸附剂表面有更多的活性中心与氟接触。同样地,S. A. HOSSEINPOUR等^[34]也发现污染物MB初始浓度较高时会降低MOFs的US催化降解效率,一方面可能是因为降解更多的污染物需要更多的氧化剂;另一方面,通过US催化生成的 $\cdot\text{OH}$ 的存留量不足以降解高浓度的MB,从而导致去除效率的降低。同时,该课题组还发现,当体系中添加 H_2O_2 和过硫酸钾等自由基增强剂时,MOFs对MB的声催化降解效果得到明显提升,且通过实验证明过硫酸钾的存在比 H_2O_2 对MB的降解具有更强的促进作用。

3.3 体系pH的影响

溶液pH对MOFs材料发挥声催化活性的影响原因较复杂,既要考虑待降解物的结构,还要考虑MOFs材料的性质。例如S. A. HOSSEINPOUR等^[34]考察ZIF-67去除MB时发现,酸性pH条件下,染料的降解率很低。但在碱性pH条件下MB的降解率迅速升高,这与阳离子染料和声催化剂负电荷表面之间的静电引力增加有关。M. MOURABET等^[35]研究发现,pH在3~6.52范围时,随着pH的增加,氟的去除率也增加,但当pH高于6.52时,氟去除率则开始下降。原因可以用吸附剂表面电荷的变化来解释。零电荷点(pH_{pzc})是一个与吸附现象有关的概念,当溶液pH低于 pH_{pzc} 时,由于ZIF-8羟基的质子化,氟离子被吸引到带正电的污染物表面。pH高于 pH_{pzc} 时,由于ZIF-8羟基的去质子化,ZIF-8表面带负电荷,对氟离子的吸附作用很弱。然而,S. A. HOSSEINPOUR等^[34]发现酸性和碱性条件下,MOFs材料对金胺O(Auramine O, AO)去除的作用都相对较小,pH为6.0时去除率最大。这是因为MOF-5- Ag_2O 的官能团在高pH条件下去质子化,吸附剂表面形成负电荷,从而在AO和MOFs材料表面之间产生强烈的排斥力,降低了去除率。而pH的降低导致

了MOFs材料上的官能团质子化,最终成为一种正电荷吸附剂,其降低了带正电荷的AO与MOFs材料的亲和力,最终导致了去除率的下降。

3.4 US时间和功率的影响

S. SAJJADI等^[27]在用 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@MOF-2}$ 降解二噁磷农药的实验中发现,增加US功率可以提高农药的去除率。当US功率增加时,二噁磷的去除率有所提高。这可以解释为,US功率的增加会增强空化现象,从而促进过硫酸盐和 $\cdot\text{OH}$ 的生成。此外,这会提高 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@MOF-2}$ 催化剂的传质速率和表面清洁度。S. A. HOSSEINPOUR等^[34]发现,在50 s之前,随着US时间的增加,AO的去除率逐渐增加。快速吸收和快速建立平衡表明,在一定范围内,US时间的延长是提高吸附速率、传质速率和吸附剂与吸附剂之间亲和力的有力工具。

4 结论和展望

综上所述,随着声化学的研究发展,US联合MOFs材料催化降解有机污染物已被作为新的方法来处理水污染,尤其在降解单一有机污染物的研究方面,研究者做了大量的工作,取得了满意的结果。尽管还存在许多需解决的问题,还未在实际中进行大规模的使用,但是在有毒、难降解有机污染水体的处理方面显示出了潜力和应用前景,将为水污染控制领域提供一条新途径和新方法。但同时也存在制备成本高、纯MOFs效率低等问题,解决这些问题的办法就是设计并合成新型MOFs复合材料。一方面利用MOFs的高孔隙率,提高MOFs与污染物的接触面积;另一方面利用复合结构提高 e^-/h^+ 的分离效率。同时,量子效率低、稳定性差、导电性差、 e^-/h^+ 复合快等问题也限制了MOFs作为声催化剂的应用,建议通过形貌调控、改变有机配体、改变设计结构缺陷、耦合形成异质结构等方法来提高MOFs的声催化性能。因为MOFs的不同形貌(包括晶粒大小、形状、孔径和孔隙率)会对其稳定性、流动性、封装性和最终用途产生较大的影响,因此可以通过调节材料的尺寸、晶面和结构从而使其性能得到改善,在传统合成方法的基础上,通过对反应时间、温度和反应物浓度的调控实现对一些MOFs材料的形貌调控。目前,配位调制法是控制MOFs材料晶体形态的主要

方法,其利用所添加的调节剂和配体与金属离子之间的竞争性配位来调节不同晶面的相对生长速率。例如多孔隙及孔径相对较大的 MOFs 材料,由于它们具有较大的比表面积,促进了活性中心的可获得性,这样做的优点就是,这些形貌可控的 MOFs 材料表现出优异的尺寸效应和形貌效应,在催化、医药等领域具有非常好的应用前景。特别是可借助不同有机连接体和金属阳离子配位的多样性,制备结构、性能更加丰富的 MOFs 材料,以满足日益增强的应用需求。

参考文献

- [1] WANG Chongchen, LI Jianrong, LÜ Xiuliang, et al. Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(9): 2831-2867.
- [2] MOUSAVINIA S E, HAJATI S, GHAEDI M, et al. Novel nanorose-like Ce(Ⅲ)-doped and undoped Cu(Ⅱ)-biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid[Cu(Ⅱ)-Bpdca] moss as visible light photocatalysts: Synthesis, characterization, photodegradation of toxic dyes and optimization[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18: 11278-11287.
- [3] ZHANG Ming, WANG Liwen, ZENG Tianyu, et al. Two pure MOF-photocatalysts readily prepared for the degradation of methylene blue dye under visible light[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(12): 4251-4258.
- [4] ALVARO M, CARBONELL E, FERRER B, et al. Semiconductor behavior of a metal-organic framework(MOF)[J]. *Chemistry*, 2010, 13(18): 5106-5112.
- [5] LIU Leilei, YU Caixia, DU Jimin, et al. Construction of five Zn(Ⅱ)/Cd(Ⅱ) coordination polymers derived from a new linear carboxylate/pyridyl ligand: Design, synthesis, and photocatalytic properties[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(31): 12352-12361.
- [6] 刘兴燕,熊成,徐永港,等. MOFs 在光催化降解废水中有机污染物方面的研究进展[J]. *应用化工*, 2019, 48(1): 226-230.
- LIU Xingyan, XIONG Cheng, XU Yonggang, et al. Progress in photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater by metal-organic frameworks[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(1): 226-230.
- [7] 熊富忠,温东辉. 难降解工业废水高效处理技术与理论的新进展[J]. *环境工程*, 2021, 39(11): 1-16.
- XIONG Fuzhong, WEN Donghui. Advances of highly-efficient technologies and theories for refractory industrial wastewater treatment[J]. *Environmental Engineering*, 2021, 39(11): 1-16.
- [8] 邓永飞,刘涛,吴海铨,等. 食品工业废水处理技术研究进展[J]. *工业水处理*, 2021, 41(10): 1-8.
- DENG Yongfei, LIU Tao, WU Haiquan, et al. Research progress of wastewater treatment technology in food industry[J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(10): 1-8.
- [9] 李天鹏,荆国华,周作明. 微电解技术处理工业废水的研究进展及应用[J]. *工业水处理*, 2009, 29(10): 9-13.
- LI Tianpeng, JING Guohua, ZHOU Zuoming. Research on micro-electrolysis technology and its application to industrial wastewater treatment[J]. *Industrial Water Treatment*, 2009, 29(10): 9-13.
- [10] JAAFARZADEH N, TAKDASTAN A, JORFI S, et al. The performance study on ultrasonic/Fe₃O₄/H₂O₂ for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 256: 462-470.
- [11] PIRHASHEMI M, HABIBI-YANGJEH A. Ultrasonic-assisted preparation of plasmonic ZnO/Ag/Ag₂WO₄ nanocomposites with high visible-light photocatalytic performance for degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 491: 216-229.
- [12] WOOD R J, SIDNELL T, ROSS I, et al. Ultrasonic degradation of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) correlated with sonochemical and sonoluminescence characterisation[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 68: 105196.
- [13] JUN B M, HAN J, CHANG M P, et al. Ultrasonic degradation of selected dyes using Ti₃C₂T_x MXene as a sonocatalyst[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 64: 104993.
- [14] LI Li, HAN Shasha, ZHAO Sengqun, et al. Chitosan modified metal-organic frameworks as a promising carrier for oral drug delivery[J]. *RSC Advances*, 2020, 10: 45130.
- [15] WANG Xin, YU Sheng, LI Zihao, et al. Fabrication Z-scheme heterojunction of Ag₂O/ZnWO₄ with enhanced sonocatalytic performances for meloxicam decomposition: Increasing adsorption and generation of reactive species[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126922.
- [16] HE Lingling, GUO Yuxuan, ZHU Yao, et al. Fabrication of Ag₂O/MgWO₄ p-n heterojunction with enhanced sonocatalytic decomposition performance for Rhodamine B[J]. *Materials Letters*, 2021, 284: 128927.
- [17] HE Lingling, LIU Xianping, WANG Yongxia, et al. Sonochemical degradation of methyl orange in the presence of Bi₂WO₆: Effect of operating parameters and the generated reactive oxygen species[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2016, 33: 90-98.
- [18] 杜栋栋. 复杂环境中超声降解有机污染物的协同效应研究[D]. 西安: 陕西师范大学, 2019.
- DU Dongdong. Study on synergistic effect of ultrasonic degradation of organic pollutants in complex environment[D]. Xi'an: Shaanxi Normal University, 2019.
- [19] 杨利娟. 超声催化降解混合酚类污染物[D]. 石家庄: 河北师范大学, 2017.
- YANG Lijuan. Ultrasonic catalytic degradation of mixed phenolic

- pollutants[D]. Shijiazhuang: Hebei Normal University, 2017.
- [20] SADEGHI M, ZABARDASTI A, FARHADI S, et al. Immobilization of Cr-MIL-101 over the NiO/13X zeolite nanocomposite towards ultrasound-assisted destruction of organic dyes in aqueous media[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 32: 100946.
- [21] 刘明明. 基于类沸石咪唑酯骨架材料 ZIF-8 的催化性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2014.
- LIU Mingming. Catalytic properties based on zeolitic imidazolate framework-8 [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2014.
- [22] LIU Jinchun, Keskin S, Sholl D S, et al. Molecular simulations and theoretical predictions for adsorption and diffusion of CH₄/H₂ and CO₂/CH₄ mixtures in ZIFs[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(25): 12560-12566.
- [23] 黄阳. 钛基金属-有机框架材料的形貌调控及其催化性能研究[D]. 信阳: 信阳师范学院, 2020.
- HUANG Yang. Morphology-controlled syntheses of Ti-based metal-organic frameworks and their catalytic properties [D]. Xinyang: Xinyang Normal University, 2020.
- [24] RAD T S, ANSARIAN Z, KHATAEE A, et al. N-doped graphitic carbon as a nanoporous MOF-derived nanoarchitecture for the efficient sonocatalytic degradation process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 256: 117811.
- [25] NIRUMAND L, FARHADI S, ZABARDASTI A, et al. Synthesis and sonocatalytic performance of a ternary magnetic MIL-101(Cr)/RGO/ZnFe₂O₄ nanocomposite for degradation of dye pollutants [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 42: 647-658.
- [26] SADEGHI M, FARHADI S, ZABARDASTI A. A novel CoFe₂O₄@Cr-MIL-101/Y zeolite ternary nanocomposite as a magnetically separable sonocatalyst for efficient sonodegradation of organic dye contaminants from water[J]. *RSC Advances*, 2020, 10: 10082-10096.
- [27] SAJJADI S, KHATAEE A, BAGHERI N, et al. Degradation of diazinon pesticide using catalyzed persulfate with Fe₃O₄@MOF-2 nano-composite under ultrasound irradiation-science direct [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 77: 280-290.
- [28] TIAN Haixin, ZHA Miao, MA Lixiao, et al. Metal-organic frameworks based on tetra(imidazole) and multicarboxylate: Syntheses, structures, luminescence, photocatalytic and sonocatalytic degradation of methylene blue[J]. *Polyhedron*, 2021, 197: 115052.
- [29] MOSLEH S, RAHIMI M R. Intensification of abamectin pesticide degradation using the combination of ultrasonic cavitation and visible-light driven photocatalytic process: Synergistic effect and optimization study [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 35 (Pt A): 449-457.
- [30] JUN B M, KIM S, HEO J, et al. Enhanced sonocatalytic degradation of carbamazepine and salicylic acid using a metal-organic framework[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2019, 56: 174-182.
- [31] SISI A J, FATHINIA M, KHATAEE A, et al. Systematic activation of potassium peroxydisulfate with ZIF-8 via sono-assisted catalytic process: Mechanism and ecotoxicological analysis [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 308: 113018.
- [32] SISI A J, KHATAEE A, FATHINIA M, et al. Ultrasonic-assisted degradation of a triarylmethane dye using combined peroxydisulfate and MOF-2 catalyst: Synergistic effect and role of oxidative species[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 297: 111838.
- [33] KHOSHNAMEVAND N, JAFARI A, KAMAREHIE B, et al. Optimization of adsorption and sonocatalytic degradation of fluoride by zeolitic imidazole framework-8 (ZIF-8) using RSM-CCD[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2019, 171: 270-280.
- [34] HOSSEINPOUR S A, KARIMIPOUR G, GHAEDI M, et al. Use of metal composite MOF-5-Ag₂O-NPs as an adsorbent for the removal of Auramine O dye under ultrasound energy conditions[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2018, 32(2): e4007.
- [35] MOURABET M, EL RHILASSI A, EL BOUJAADY H, et al. Removal of fluoride from aqueous solution by adsorption on hydroxyapatite (HAp) using response surface methodology[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2015, 19(6): 603-615.

[作者简介] 王唯(1998—), 硕士研究生。E-mail: ww75120118@163.com。通讯作者: 刘彬, 教授。E-mail: liubin@lnu.edu.cn。

[收稿日期] 2022-11-01(修改稿)