

MOFs 材料对室内挥发性有机物 吸附和光催化降解的研究进展

陶红¹, 唐子夏^{1,2}, 史淦升²

(1. 上海理工大学 环境与建筑学院, 上海 200093; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所 高性能陶瓷和超微结构
国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: 金属有机骨架材料 (MOFs) 由于其高孔隙率、高比表面积和高度可调的物理化学结构在气体吸附领域受到广泛关注。与此同时 MOFs 的类半导体特性也使其成为了光催化领域内的研究热点。本文将 MOFs 的吸附与光催化两种作用过程结合讨论, 提出 MOFs 材料基于两种作用协同去除室内低浓度挥发性有机污染物的优势。从修饰 MOFs 的方法分类, 综述了 MOFs 材料对室内挥发性有机污染物的吸附和光催化降解的研究进展, 包括金属纳米颗粒修饰, 与半导体材料复合, 与导电材料复合以及 MOFs 材料的衍生物制备。

关键词: 金属有机骨架材料; 挥发性有机物; 吸附; 光催化

中图分类号: X 701 **文献标志码:** A

Research progress on the adsorption and photocatalytic degradation of indoor volatile organic compounds by MOFs

TAO Hong¹, TANG Zixia^{1,2}, SHI Gansheng²

(1. School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai
Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs) have received extensive attention in the field of gas adsorption, relying on the characteristic of high porosity, high specific surface area and highly adjustable physicochemical structure. Its semiconductor-like characteristics attract extensive attention in the field of photocatalysis. The potential applications in both volatile organic compounds (VOCs) adsorption and photocatalysis were introduced and the advantages of MOFs in the removal of indoor low-concentration VOCs were proposed. Based on the classification of modification methods of MOFs, the recent progress in the field of VOCs removal was summarized, including modification of metal nanoparticles, semiconductor composites, conductive material composites and MOFs derivatives.

Keywords: metal-organic frameworks; volatile organic compounds; adsorption; photocatalysis

挥发性有机物 (volatile organic compounds, VOCs) 一般被定义为在一个标准大气压下沸点小于 250 °C 的有机物, 在常温下一般以气相存在。其中, 室内空气中的 VOCs 会对人体的呼吸系统、神经系统等造成慢性或急性损害。常见的室内空气中的 VOCs 根据化学结构可分为含氧挥发性有机化合物、卤代烃类、芳烃类及烷烃类等^[1]。

吸附及光催化氧化技术由于其能耗低、效率高、副产物较少, 被认为是去除室内低浓度 VOCs 具有潜力的环境净化技术。目前在吸附领域主要使用的吸附材料包括: 活性碳、多孔二氧化硅、碳纳米管及分子筛等无机多孔材料, 并且已有部分材料取得了实际应用^[2-5]。在光催化降解 VOCs 领域, 目前广泛应用的光催化材料主要以金属氧化物半导体光催化剂为主, 如 TiO_2 , SnO_2 等^[6-8]。在光催化过程中, 充满电子的价带中的一个电子被光辐照后激发并跃迁至空导带中, 在价带中留下一个带正电的空穴。这些电子和空穴分别驱动吸附在光催化剂表面的 VOCs 的还原和氧化。光催化反应主要发生于半导体材料的表面, 但由于半导体材料对污染物亲和能力弱、吸附量低, 这使得 TiO_2 , SnO_2 等半导体材料在光催化降解过程中降解速率较低、效果较差。为解决这一问题, 大量的研究集中于降解高浓度、低流速的污染物, 以此提高 VOCs 与光催化材料表面的接触时间, 基于此开发了一系列将吸附材料与半导体材料复合形成的光催化剂^[9-11]。然而这类材料大多存在制备工序复杂, 对高流速、低浓度气相污染物降解效率低等问题^[12-13]。由此可见, 吸附是光催化氧化的首要步骤, 是决定光催化材料降解效率的关键性能参数, 一种能够同时兼顾高效吸附与光催化活性的材料是解决上述问题的关键。

近年来, 随着研究工作的深入, 一种同时具备超高吸附能力与类半导体特性的材料——金属有机框架材料 (metal-organic frameworks, MOFs) 逐渐成为研究的热点。MOFs 是一类由金属中心原子和有机基团连接构建而成的多孔材料^[14]。这种配位聚合物具有超高的比表面积、丰富的拓扑结构以及易于调节的孔结构, 并且在合成过程中有大量种类的金属中心原子和有机连接骨架可供选择, 其能够在分子水平上对 MOFs 的孔径及化学性质进行设计, 因此, 在对 VOCs 的吸附方面要优于传统的多孔材料^[15-16]。根据底物分子的大小及

化学特性, 可以通过改变材料的金属中心或有机配体来设计制造带有吸附位点的 MOFs 材料, 从而大量吸附气体。通常而言, 由于 MOFs 的独特结构, 其金属中心原子与有机连接骨架中的氧形成的金属氧团簇能够带来大量的缺电子的开放金属位点, 这些开放金属位点在气体吸附过程中往往能够充当化学吸附位点与被吸附气体产生强相互作用。同时, MOFs 本身是高度结晶且有半导体性质的材料, 具有显著的光催化活性, 能够有效降解有机污染物。MOFs 由金属离子作为连接中心、有机分子作为连接, 形成了类似半导体的性质, 对应传统半导体的导带以及价带, MOFs 具有最低未占据分子轨道 (LUMO) 和最高已占据分子轨道 (HOMO)。在光照条件下, 光生电子从最高已占据电子轨道跃迁至最低未占据电子轨道。光生电荷随后转移至 MOFs 中的金属氧簇表面, 对 VOCs 进行光催化氧化。在这一过程中, 主要的电荷转移途径为从有机配体转移至金属中心, 此过程被称为 LMCT (ligand-to-metal charge transfer)^[17-18]。除此以外, 在相关报道中研究人员提出了电子从配体至配体、金属中心至配体以及金属中心至金属中心再至配体的转移路径^[19]。这些独特的性质使 MOFs 具有“自我清洁能力”, 其中吸附的气体在光照下会被原位降解。这一系列特性使得 MOFs 在用于 VOCs 降解时具有独特的优越性。本文总结了现阶段 MOFs 用于室内环境 VOCs 去除的研究进展。

1 MOFs 材料

作为具有超高比表面积的一类半导体材料, MOFs 可以直接用作 VOCs 的吸附剂和光催化反应中的催化剂。同时为了获得优异的催化性能, 可以通过选择具有不同官能团的有机配体或直接将其物质枝接到 MOF 上来对其进行相应的修饰。

在室内低浓度 VOCs 中, 甲醛作为最常见的有毒气体, 在环境中的含量需要控制在 PPb (part per billion) 级别, 但是, 目前传统的多孔材料无法对低至 PPb 级别的甲醛进行有效吸附。考虑到甲醛为极性分子, 近来有研究报道了用于低浓度甲醛吸附的 MOFs。Xu 等^[20]开发了一种基于 Cu(II) 与 5-氨基间苯二甲酸配位形成的含有大量开放金属位点和氨基基团的 Cu-MOFs, 这类 Cu-MOFs

在对甲醛的吸附中表现出了优异的性能。这证明了同时具有开放金属位点和未配位氨基的 MOFs 可能为 PPb 级的甲醛提供可用的吸附位点,实现对低浓度甲醛的有效吸附。然而大多数 MOFs 在高湿度条件下稳定性较差,如何实现 MOFs 材料在高湿度条件下对 VOCs 进行有效吸附,成为进一步研究中需要解决的问题。Wang 等^[21]开发了一种添加二胺的 MOFs 材料,用于改善其在高湿度条件下对甲醛的吸附性能。随着体系内氨基引入量的增加,加入二胺的 MOFs 对甲醛的吸附浓度增加。最大吸附容量达到 5.49 mmol/g。同时,甲醛与 MOFs 中的氨基基团之间的相互作用是可逆的。在吸附过程中,首先氨基的孤对电子与甲醛的羰基碳相互作用,随后进行质子交换并脱水形成亚胺,这一反应过程是可逆的,因此,加入二胺的 MOFs 在提升了耐水性的同时也极大地提高了材料的可回收性。

同时利用 MOFs 的类半导体性质,Zhang 等^[22]报道了一种用于可见光下光催化降解甲苯的 NH₂-MIL-101(Fe) 材料。其对甲苯气体良好的吸附能力、可见光吸收能力及较好的光生电子-空穴分离能力,使得材料在可见光照下对甲苯的光催化降解能力显著优于商业锐钛矿二氧化钛 (P25)。

2 基于 MOFs 的复合材料

研究人员通过不同手段制备复合 MOFs 材料以此提升 MOFs 的光催化活性:a.将 MOFs 与其他半导体材料复合形成异质结结构;b.在 MOFs 中引入电子受体(如金属纳米颗粒或导电材料)。在引入半导体材料的方法中,具有光响应的半导体或 MOFs 可以在光激发下产生电子-空穴对,随后电子以较低的能垒转移至高能级,从而导致异质结之间的电子-空穴转移^[23]。而在加入金属纳米颗粒的方法中,由于金属纳米粒子具有低电位,能够传导 MOFs 上的光生电子,随后获得电子的金属纳米颗粒能够与氧气反应生成具有强氧化性的超氧自由基^[24]。而加入导电材料能够实现抑制 MOFs 光生电子-空穴对复合速度,增加载流子寿命^[25]。

2.1 半导体-MOFs 复合光催化材料

由于 MOFs 的类半导体结构,当 MOFs 与半导体材料复合时,能够形成异质结结构,从而起到

降低电子转移能垒的作用。同时由于 MOFs 对 VOCs 的吸附作用,能够对低浓度 VOCs 起到富集作用,便于光催化反应过程中产生的活性自由基与 VOCs 气体分子接触。Yao 等^[26]将 TiO₂ 与含有氨基基团的 UiO-66(Zr) 相结合,合成了将 TiO₂ 纳米颗粒封装在 UiO-66(Zr) 纳米颗粒中的 TiO₂@NH₂-UiO-66 复合光催化材料,用于光催化降解苯乙烯。通过将两种材料复合,将材料的光吸收拓展到了可见光范围,同时因为 TiO₂ 与 NH₂-UiO-66 之间良好的界面接触,加速了光生电子空穴对的分离。同时由于 MOFs 材料本身对苯乙烯的吸附能力良好,使得在被封装的 TiO₂ 周围富集了高浓度的苯乙烯,大大提升了对苯乙烯的光催化降解效率,相较于 TiO₂ 对苯乙烯 32.5% 的去除率,TiO₂@NH₂-UiO-66 复合材料将这一去除率提升至 99%。同时复合材料具有良好的抗失活能力,作者认为这可能与 TiO₂ 与 NH₂-UiO-66 之间的协同作用有关。最近,Chen 等^[27]通过调节 Fe(III) 的离子配位,使用一步水热法制备了 MIL-100(Fe)/α-Fe₂O₃ 复合光催化剂,其均匀分布的活性位点以及 MOFs 带来的孔结构使复合材料实现了对邻二甲苯气体的有效吸附。MIL-100(Fe) 与 α-Fe₂O₃ 形成的 Z 型异质结结构提升了光生电子-空穴对的分离能力,使复合材料能更有效地产生高活性自由基,在可见光照下实现了对邻二甲苯气体的高效率去除。这些工作为通过吸附和光催化降解协同作用去除 VOCs 的高效多孔材料的开发开辟了新途径。

2.2 金属纳米粒子与 MOFs 复合材料

除了与半导体/导电材料结合之外,将金属纳米颗粒嵌入 MOFs 内也是近年来被广泛使用的一种设计方案。由于 MOFs 的多孔特性,可以将金属纳米粒子掺入孔道中或部分稳定在 MOFs 材料表面,其中,将金属纳米粒子封装到 MOFs 材料内部,可以实现对金属纳米粒子大小的控制的同时,增强金属纳米粒子的稳定性。金属纳米粒子费米能级较低,其在光催化反应中能够同时作为电子受体和传输介质^[28]。与此同时,金属纳米颗粒的引入还可以增强复合材料对可见光或近红外光的吸收^[29]。部分贵金属的局部表面等离子共振效应能够使得复合材料的可见光吸收和激发增强^[28]。到目前为止,金属纳米粒子与 MOFs 的复合材料已经在光催化中显示出巨大的潜力。Liang 等^[30]

通过光化学途径制备了一系列的 $M@MIL-100(Fe)$ 材料 (M : Au, Pd, Pt), 并比较了这一系列材料在可见光下的光催化性能。金属离子的前驱体可以捕获 $MIL-100(Fe)$ 材料最低未占据分子轨道上的光生电子, 从而使得金属离子被还原为金属纳米粒子并沉积在 $MIL-100(Fe)$ 上。其中, Au, Pd 和 Pt 纳米粒子的平均直径分别约为 15, 12 和 2 nm。加入金属纳米粒子增强了材料对于可见光的吸收和光电流的响应, 这表明引入贵金属纳米粒子能够增强 MOFs 的可见光吸收和延长材料光生电荷寿命, 这些优势共同提升了材料的光催化性能, 增强了 MOFs 材料对环境污染物的去除能力。

除了单一种类的金属纳米粒子, 还有将两种金属纳米粒子封装在 MOFs 中以应用于光催化的相关报道。例如, Zhang 等^[31] 将 Pt 和 Pd 合金的纳米粒子分装在具有高分散性的微孔 ZIF-8 中。实现了将乙烯降解为二氧化碳的优异活性。ZIF-8 本身对乙烯具有强有效的吸附作用, 然而由于其 4.9 eV 的带隙, 无法在可见光照下实现对乙烯的光催化降解, 而引入了 Pt 和 Pd 合金纳米粒子后, 实现了对乙烯超过 83.2% 的转化率, 并且实现了对乙烯达 50% 的矿化。

2.3 MOFs 与导电材料复合光催化剂

通过将导电材料与半导体复合作为一种抑制光生电子-空穴对复合的有效方法, 已经被广泛应用于半导体光催化材料的设计与合成中。例如, 氧化石墨烯、还原氧化石墨烯、碳量子点等。将碳材料与 MOFs 结合为解决 MOFs 中电荷快速重组的问题提供了解决方案。Zhang 等^[32] 报道了一种使用氧化石墨烯改性 $NH_2-MIL-125(Ti)$ 材料的制备方法。通过与氧化石墨烯偶连, $NH_2-MIL-125(Ti)$ 的光吸收、产生电荷的原理以及电荷转移的途径都发生了变化。由于氧化石墨烯与 $NH_2-MIL-125(Ti)$ 之间的强相互作用, 使得复合材料对 200~500 nm 波长范围内的光吸收能力大大提升, 同时吸收边也 从 445 nm 拓展至 455 nm。与此同时, 材料的电化学阻抗降低, 可见光照下的光电流响应也显著增加。与 $NH_2-MIL-125(Ti)$ 相比, 复合材料 GO/ $NH_2-MIL-125(Ti)$ 对乙醛的光催化降解能力得到了极大的提升。作者提出, 在可见光照射下, MOFs 材料中的有机配体首先被激发从而产生电子, 通过 LMCT 过程转移至 Ti-O 团簇, 使 Ti^{4+} 被还原为 Ti^{3+} , 起到捕获光生电子的作用。而氧化石墨烯可以迅速积累被捕获的电子, 并加速电子向

O_2 转移, 从而高效生成超氧自由基。可以看出, 将导电材料与 MOFs 复合已经被证明是抑制光生电子-空穴对复合的有效方法。

3 MOFs 衍生材料

MOFs 作为多孔材料已经被广泛用于去除环境中的污染物, 但是, 由于其金属中心原子与有机连接之间的配位不稳定, 特别是容易受到水的影响^[33], 因此, MOFs 的应用受到了限制^[34]。目前, 研究人员通过在不同条件下热解 MOFs 合成了 MOFs 衍生材料。这些衍生材料具有 MOFs 的骨架结构, 同时其稳定性和导电性均有提升。

通过调节热解温度和热解时的反应气氛, 可以将制备 MOFs 衍生物的合成策略分为 3 种: MOFs 在含氧气氛中热解制备金属氧化物、在惰性气氛中热解制备碳材料以及在惰性气氛中热解制备金属氧化物负载材料。

3.1 MOFs 在含氧气氛中热解制备金属氧化物

在氧气气氛下完全热解时, 将 MOFs 热解为宏观上与原 MOFs 结构相似的金属氧化物。Zhao 等^[35] 将 $MIL-125(Ti)$ 与三聚氰胺在空气中煅烧后制备得到了 N 掺杂的 TiO_2 。复合材料实现了对气态甲苯高达 99.1% 的光催化降解效率以及 72% 的矿化率。在经过 10 次降解循环后, 复合材料对气态甲苯仍有 84.8% 的光催化降解效率。同时, Wang 等^[36] 通过控制以 Fe 为金属中心原子的 MOFs 热解的条件, 形成了 $\alpha-Fe_2O_3$, $\gamma-Fe_2O_3$ 以及 $\alpha-Fe_2O_3$ 与 $\gamma-Fe_2O_3$ 混合相的 3 种 Fe_2O_3 样品。研究发现, 不同相 Fe_2O_3 对 VOCs 的气敏性质不同, 其中, $\alpha-Fe_2O_3$ 对正丁醇有最强的响应, 这为开发对特定 VOCs 具有选择性吸附能力的 MOFs 衍生材料提供了新的思路。

除完全热解以外, Wang 等^[37] 通过对 $ZIF-8(Zn)$ 进行部分热解, 实现了在可见光照下对低浓度甲醛的完全降解。研究人员通过热处理将 $ZIF-8(Zn)$ 中的部分有机连接氧化, 使其官能化, 将 $ZIF-8(Zn)$ 的光吸收从紫外光拓展至可见光区。同时热处理后 $ZIF-8(Zn)$ 分层的多孔结构有助于光的穿透和其对于甲醛的吸附。这种方式在保留 MOFs 原有的结构与性质的同时拓展了 MOFs 的功能性, 为 MOFs 衍生材料的开发提供了另一种选择。

3.2 MOFs 在惰性气氛中热解制备碳材料

在惰性气氛中热解, 生成具有高导电率的碳

材料。由于大多数 MOFs 导电率不佳,将 MOFs 制成碳材料后能够有效地促进电子转移。Zeng 等^[38]通过将 ZIF-9 加热至 1000℃ 制备了 N 掺杂的 ZIF-NC 衍生物。随后将 ZIF-NC 与石墨氮化碳 (gC_3N_4) 结合制备层状多孔异质结材料用于降解酚甲烷。由于这种衍生物有较大的比表面积和较高的孔隙率, ZIF-NC/ gC_3N_4 复合材料对酚甲烷的吸附容量明显高于 gC_3N_4 。另外,由于碳材料具有较低的费米能级,因此,它可以充当电子受体以促进电子从 gC_3N_4 的导带向 ZIF-NC 的转移。Torad 等^[39]通过将 ZIF-8 在惰性气氛中热解得到纳米多孔碳三维材料,并将得到的纳米多孔碳三维材料与还原氧化石墨烯(rGO)混合,形成了一种表面涂覆有还原氧化石墨烯、内部为具有大孔碳材料的三维复合纳米结构。这种复合结构同时具有高比表面积、丰富的孔道结构,能通过与芳香烃中苯环之间的 π - π 相互作用实现对于苯系物的选择性吸附。

与此同时,由于在惰性气氛下热解 MOFs 去除了原有结构中的有机配体,提升了吸附 VOCs 时的材料耐水性。Wang 等^[40]开发了一种由 MOF-199(Cu) 热解得到的多孔碳材料,并研究了这种材料对苯和水蒸气的吸附。研究发现,材料的 BET 比表面积和孔体积分别达到了 $2320\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1.05\text{ m}^3/\text{g}$,在 25℃ 时对气态苯能够达到 12.8 mmol/g 的吸附量,性能优于未热解的 MOF-199(Cu)。同时,这种衍生材料对水蒸气的吸附等温线为 V 型,显示出了出色的耐水性。这一研究结果显示出了 MOFs 衍生材料在吸附 VOCs 方面的巨大潜力。

3.3 MOFs 在惰性气氛热解制备金属氧化物负载材料

当在惰性气氛中热解时,通过控制加热条件能够形成负载金属氧化物的碳材料。Qin 等^[41]通过水合法合成了 ZIF-8(Zn) 与 TiO_2 的复合材料,随后对复合材料进行热解,得到了 TiO_2 负载的 N 掺杂石墨碳材料。这种复合材料显示出了对气相甲苯优异的光催化性能,并在连续反应 24 h 后依然显示出较好的稳定性。与此同时作者研究发现,材料中与吡啶 N 相邻的不饱和碳原子与氧原子相连,导致吡啶 N 转化为吡咯 N。而吡咯 N 具有更高的 O_2 还原电位,这提高了材料对 O_2 的吸附能力。因此,在光催化过程中,光生电子能够更有效地与 O_2 结合,从而产生更多的活性自由基以降解除甲苯。

4 结论与展望

本文总结了 MOFs 在通过吸附捕获或光催化氧化净化挥发性有机化合物方面的优势和通用性。由于 MOFs 本身结构的多样性和独特的功能,其在许多方面已经成为了传统多孔材料可能的替代品。MOFs 具有对 VOCs 的高吸附主要是由于其具有超高的比表面积以及多样化的孔结构,以及 MOFs 内部大量存在的金属位点及其特定结构或组分带来的对某些 VOCs 的特定相互作用(如酸碱相互作用、静电相互作用、 π - π 相互作用等)。正因为 MOFs 能够进行精确的合成调控,所以能够在分子水平上对其进行合理设计和微观上调整其物理化学性质,从而获得特定的孔、腔、电子结构,表面官能团和亲/疏水性。

MOFs 对于 VOCs 的光催化研究工作较少,仍未有十分明确的反应机理。为了达到将 VOCs 完全降解为无毒物质的目标,需要对其光催化反应过程中的电子转移途径及降解时的中间反应和产物进行进一步研究,同时应对光催化过程 MOFs 材料的失活及结构变化等影响有更深入的理解。

最新的研究表明,MOFs 在吸附与光催化降解 VOCs 领域是一种具有极大潜力的材料,但目前的研究仍不够深入,并且针对 MOFs 材料的吸附与光催化综合作用研究不足。MOFs 作为一种具有广阔前景的材料,其在 VOCs 净化领域的研究仍有许多挑战。通过对其不断地研究和优化,在不久的将来 MOFs 及其衍生材料能够在实际应用中发挥关键作用。

参考文献:

- [1] HODGSON M, LEVIN H, WOLKOFF P. Volatile organic compounds and indoor air[J]. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 1994, 94(2): 296–303.
- [2] 王煜伦,王海清,张傑,等.采用新型分子筛为吸附剂的 VOC 净化设备在轨道交通车辆涂装废气治理中的应用[J]. *现代涂料与涂装*, 2021, 24(1): 66–69,72.
- [3] 冯霞.探究 VOC 废气治理工程技术方案[J]. *低碳世界*, 2021, 11(1): 9–10.
- [4] 刘萌萌,彭力争,高翠玲,等.5 种吸附剂对家具中挥发性有机物捕集效果的研究[J]. *木材工业*, 2020, 34(6): 48–52.
- [5] 罗洁茹,常飞,倪晶晶.一锅法水热制备 $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$ - BiOCl 复合材料及可见光催化性能研究[J]. *能源研究与信息*, 2018, 34(2): 63–69.
- [6] 胡译丹. TiO_2 基复合光催化剂的合成及其降解挥发性有

机化合物的应用[D]. 上海: 中国科学院大学, 2018.

- [7] 史正康. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 纳米复合物的制备及 VOC 催化净化性能的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
- [8] 何源, 许磊, 夏亿, 等. 碳量子点修饰 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SnO}_2$ 复合材料光催化性能[J]. 化工进展, 2021, 40(2): 908–916.
- [9] 王磊, 王德生, 陈柳芮, 等. 石墨烯/ TiO_2 的氯化改性及其新式自由基反应[J]. 水处理技术, 2021, 47(2): 27–31.
- [10] 焦玉荣, 相玉琳, 邢艳, 等. TiO_2/GO 复合材料的制备及其催化性能研究[J]. 非金属矿, 2021, 44(1): 84–87.
- [11] 季雨晴, 傅敏, 杨凌, 等. 硅藻泥/ $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化涂料的制备及净化 NO 性能研究[J]. 现代化工, 2021, 41(2): 172–176, 182.
- [12] 陈可欣, 李立峰, 王熙, 等. Z 型 $\text{Cu}_2\text{O}-(\text{rGO-TiO}_2)$ 光催化剂的制备及其对甲基橙的降解性能[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2020, 52(6): 45–51.
- [13] 牛永红, 王嘉琦, 李义科, 等. 活性炭/树脂负载 TiO_2 光催化净化甲醛实验研究[J]. 应用化工, 2021, 50(3): 625–629.
- [14] LI X F, ZHU Q L. MOF-based materials for photo- and electrocatalytic CO_2 reduction[J]. *EnergyChem*, 2020, 2(3): 100033.
- [15] 杨磊, 吴宇静, 吴选军, 等. 面向 C_4 烯烃混合物吸附分离的真实金属-有机骨架材料高通量筛选[J]. 化学学报, 2021, 79(4): 520–529.
- [16] GHANBARI T, ABNISA F, DAUD W M A W. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO_2 adsorption[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 707: 135090.
- [17] YAMASHITA H, MORI K, KUWAHARA Y, et al. Single-site and nano-confined photocatalysts designed in porous materials for environmental uses and solar fuels[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(22): 8072–8096.
- [18] ZHAO Y W, WANG J, ZHU W P, et al. The modulation effect of charge transfer on photoluminescence in metal-organic frameworks[J]. *Nanoscale*, 2021, 13(8): 4505–4511.
- [19] WEN M C, MORI K, KUWAHARA Y, et al. Design of single-site photocatalysts by using metal-organic frameworks as a matrix[J]. *Chemistry – An Asian Journal*, 2018, 13(14): 1767–1779.
- [20] XU W Q, HE S, LIN C C, et al. A copper based metal-organic framework: synthesis, modification and VOCs adsorption[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2018, 92: 1–4.
- [21] WANG Z, WANG W Z, JIANG D, et al. Diamine-appended metal-organic frameworks: enhanced formaldehyde-vapor adsorption capacity, superior recyclability and water resistibility[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(28): 11306–11311.
- [22] ZHANG Z G, LI X Y, LIU B J, et al. Hexagonal microspindle of $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Fe)}$ metal-organic frameworks with visible-light-induced photocatalytic activity for the degradation of toluene[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(6): 4289–4295.
- [23] CUI P P, HU Y, ZHENG M M, et al. Enhancement of visible-light photocatalytic activities of BiVO_4 coupled with $\text{g-C}_3\text{N}_4$ prepared using different precursors[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(32): 32466–32477.
- [24] NEPPOLIAN B, MINE S, HORIUCHI Y, et al. Efficient photocatalytic degradation of organics present in gas and liquid phases using $\text{Pt-TiO}_2/\text{Zeolite (H-ZSM)}$ [J]. *Chemosphere*, 2016, 153: 237–243.
- [25] FATIMA R, KIM J O. Inhibiting photocatalytic electron-hole recombination by coupling MIL-125(Ti) with chemically reduced, nitrogen-containing graphene oxide[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 541: 148503.
- [26] YAO P Z, LIU H L, WANG D T, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity to volatile organic compounds degradation and deactivation resistance mechanism of titania confined inside a metal-organic framework[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 522: 174–182.
- [27] CHEN L, WANG X, RAO Z P, et al. In-situ synthesis of Z-Scheme MIL-100(Fe)/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ heterojunction for enhanced adsorption and visible-light photocatalytic oxidation of O-xylene[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129112.
- [28] MORI K, SANO T, KOBAYASHI H, et al. Surface engineering of a supported PdAg catalyst for hydrogenation of CO_2 to formic acid: elucidating the active Pd atoms in alloy nanoparticles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(28): 8902–8909.
- [29] 王海龙, 刘曼. 多极子局域表面等离子体共振吸收体的制备和光热性能研究[J]. 新能源进展, 2020, 8(3): 234–244.
- [30] LIANG R W, JING F F, SHEN L J, et al. M@MIL-100(Fe) (M = Au, Pd, Pt) nanocomposites fabricated by a facile photodeposition process: efficient visible-light photocatalysts for redox reactions in water[J]. *Nano Research*, 2015, 8(10): 3237–3249.
- [31] ZHANG Y F, PARK S J. Stabilization of dispersed CuPd bimetallic alloy nanoparticles on ZIF-8 for photoreduction of Cr(VI) in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 353–362.
- [32] ZHANG Y, LI G, LU H, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of MIL-53(Fe)-graphene hybrid materials[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(15): 7594–7600.
- [33] ZHANG N Q, LI L C, GUO Y Z, et al. A MnO_2 -based

catalyst with H₂O resistance for NH₃-SCR: study of catalytic activity and reactants-H₂O competitive adsorption[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 270: 118860.

[34] WANG X J, ZHAO X L, ZHANG D Q, et al. Microwave irradiation induced UIO-66-NH₂ anchored on graphene with high activity for photocatalytic reduction of CO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 228: 47–53.

[35] ZHAO C, WANG Z H, CHEN X, et al. Robust photocatalytic benzene degradation using mesoporous disk-like N-TiO₂ derived from MIL-125(Ti)[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2020, 41(8): 1186–1197.

[36] WANG M J, HOU T Y, SHEN Z R, et al. MOF-derived Fe₂O₃: phase control and effects of phase composition on gas sensing performance[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 292: 171–179.

[37] WANG T Q, WANG Y F, SUN M Z, et al. Thermally treated zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) for visible light photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde[J]. *Chemical Science*, 2020, 11(26): 6670–6681.

[38] ZENG Z Y, HUANG B, HUANG S F, et al. The development of a sensitive fluorescent protein-based transcript reporter for high throughput screening of negative modulators of lncRNAs[J]. *Genes & Diseases*, 2018, 5(1): 62–74.

[39] TORAD N L, DING B, EL-SAID W A, et al. MOF-derived hybrid nanoarchitected carbons for gas discrimination of volatile aromatic hydrocarbons[J]. *Carbon*, 2020, 168: 55–64.

[40] WANG C, YIN H, TIAN P, et al. Remarkable adsorption performance of MOF-199 derived porous carbons for benzene vapor[J]. *Environmental Research*, 2020, 184: 109323.

[41] QIN J X, WANG J, YANG J J, et al. Metal organic framework derivative-TiO₂ composite as efficient and durable photocatalyst for the degradation of toluene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 267: 118667.

(编辑: 石 瑛)

[上接第 61 页]

[4] THURACHON W, KREESURADEJ W. Incremental association rule mining with a fast incremental updating frequent pattern growth algorithm[J]. *IEEE Access*, 2021, 9: 55726–55741.

[5] 周发超, 王志坚, 叶枫, 等. 关联规则挖掘算法 Apriori 的研究改进 [J]. *计算机科学与探索*, 2015, 9(9): 1075–1083.

[6] 王永贵, 谢南, 曲海成. 基于存储改进的分区并行关联规则挖掘算法 [J]. *计算机应用研究*, 2020, 37(1): 167–171.

[7] SHAWKAT M, BADAWI M, EL-GHAMRAWY S, et al. An optimized FP-growth algorithm for discovery of association rules[J]. *Journal of Supercomputing*, 2021, 78: 5479–5506

[8] 刘丽娜, 吴新玲. 基于二阶分段式的 Apriori 算法优化 [J]. *计算机工程与设计*, 2021, 42(7): 1940–1947.

[9] 徐开勇, 龚雪容, 成茂才. 基于改进 Apriori 算法的审计日志关联规则挖掘 [J]. *计算机应用*, 2016, 36(7): 1847–1851.

[10] 杭正波, 杨鹤标, 邹盼盼, 等. 基于日志挖掘的 Web service 安全关联规则挖掘算法及应用 [J]. *计算机应用研究*, 2012, 29(5): 1802–1805.

[11] 王华, 刘萍. 改进的关联规则算法在学生成绩预警中的应用 [J]. *计算机工程与设计*, 2015, 36(3): 679–682, 752.

[12] 张忠林, 田苗凤, 刘宗成. 大数据环境下关联规则并行分层挖掘算法研究 [J]. *计算机科学*, 2016, 43(1): 286–289.

[13] 廖纪勇, 吴晟, 刘爱莲. 基于布尔矩阵约简的 Apriori 算法改进研究 [J]. *计算机工程与科学*, 2019, 41(12): 2231–2238.

[14] 李欣. 强关联规则挖掘在智慧图书馆个性化推送服务中的应用研究 [J]. *情报科学*, 2018, 36(4): 95–99.

(编辑: 石 瑛)