



天津科技大学学报

Journal of Tianjin University of Science & Technology

ISSN 1672-6510, CN 12-1355/N

《天津科技大学学报》网络首发论文

题目： 苯并咪唑修饰 ZIF-8 用于光催化分解水制氢
作者： 宋金岳, 郑艺, 姜涛, 王亚婷
DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20240022
收稿日期: 2024-02-07
网络首发日期: 2024-09-30
引用格式: 宋金岳, 郑艺, 姜涛, 王亚婷. 苯并咪唑修饰 ZIF-8 用于光催化分解水制氢 [J/OL]. 天津科技大学学报. <https://doi.org/10.13364/j.issn.1672-6510.20240022>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。



DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20240022

苯并咪唑修饰 ZIF-8 用于光催化分解水制氢

宋金岳, 郑 艺, 姜 涛, 王亚婷
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要: 沸石咪唑骨架材料(ZIF-8)是金属有机骨架(MOF)的一个重要亚类, 该材料具有比表面积大、孔隙率高等特点。然而, 较大的禁带宽度和有限的电荷转移能力限制了其在光催化领域的广泛应用。采用一步合成法, 成功制备出不同苯并咪唑有机配体连接改性的 ZIF-8 光催化剂。运用扫描电子显微镜(SEM)/透射电子显微镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)和紫外-可见漫反射光谱仪(UV-vis DRS)等表征手段, 证明苯并咪唑配体在不破坏 ZIF-8 整体结构完整性的前提下, 成功取代了一部分原有配体。改性后的 ZIF-8 光催化活性明显提高, 因此所制定的苯并咪唑配体修饰策略为 ZIF 基光催化系统的设计提供了新思路。

关键词: ZIF-8; 金属有机骨架; 光催化; 制氢

中图分类号: TQ426.64

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510 (2024)00-0000-00

Benzimidazole-modified ZIF-8 for photocatalytic decomposition of water for hydrogen production

SONG Jinyue, ZHENG Yi, JIANG Tao, WANG Yating

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) are an important subclass of metal-organic skeletons (MOFs), exhibits notable attributes including high pore size, substantial specific surface area. Nevertheless, large bandgap and the poor charge transfer limit its direct application in the realm of photocatalytic hydrogen production. The one-step synthesis method was employed to fabricate modified ZIF-8 photocatalysts with different benzimidazole linkers. Through characterization techniques such as SEM/TEM, FTIR, XPS, and UV-vis DRS demonstrate that the benzimidazole ligand successfully replaced part of the original ligand without destroying the overall structural integrity of ZIF-8. The modified ZIF-8 photocatalytic activity was significantly improved, and thus the developed benzimidazole ligand modification strategy provides a new idea for the design of ZIF-based photocatalytic systems.

Key words: ZIF-8; metal-organic frameworks; photocatalysis; hydrogen production

太阳能具有环境友好和价廉易得等优点, 已成为公认的应用前景广阔的可再生能源^[1]。目前, 人们普遍认为利用太阳能将水分解转化为氢气是解决能源危机的有效途径之一。1972 年, Fujishima 等^[2]通过实验证明在紫外灯的照射下, TiO₂ 半导体可作为

光催化剂分解水制取氢气, 该研究引起科研人员极大兴趣, 此后利用半导体作为光催化剂的析氢技术受到广泛关注, 包括金属氧化物、金属有机骨架(MOF)和氮化碳在内的许多材料都已被应用于光催

收稿日期: 2024-02-07; 修回日期: 2024-06-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(22205160)

作者简介: 宋金岳(1999—), 男, 山东人, 硕士研究生; 通信作者: 王亚婷, 副教授, wangyating@tust.edu.cn

化反应中。MOF 具有独特的物理和化学性质, 可进行微观结构调控, 被认为是极具潜力的光催化剂^[3-4]。

ZIF-8 由无机金属位点(Zn^{2+})和有机配体(2-甲基咪唑)组成, 具有良好的化学稳定性和高度可修饰性, 易于定制和功能化, 因此 ZIF-8 在光催化产氢领域的应用潜力不容忽视 Yan 等^[5]合成制备了 ZIF-8@MIL-68(In), 并构建出界面紧密接触的 ZnS/ZIS/In₂S₃ 异质结用于光催化制氢。然而, ZIF-8 的禁带宽度较大, 需要的光激发能量较高, 且光生载流子的运输效率较低。

为了解决上述问题, 研究者们探索了各种策略窄化其禁带宽度以增强光催化性能, 包括引入不同的金属节点和有机配体、掺杂杂原子和表面改性等方式^[6]。这些修饰方法均可以有效地缩小 MOF 的禁带宽度, 从而扩大其光吸收范围, 其中利用不同的有机配体改性是提高光催化活性的有效途径之一。通过特定基团对 ZIF-8 进行改性, 可以提高其光吸收能力和电荷转移效率。例如, 在 ZIF-8 表面引入氨基可增强其光吸收能力, 并促进电荷分离和转移过程^[7]。

本文采用不同的苯并咪唑和 2-甲基咪唑作为有机配体, 对 ZIF-8 进行修饰改性, 旨在一定程度上提升其光吸收能力, 从而提高光催化性能。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

无水甲醇、亚硫酸钠, 分析纯, 天津市江天化工技术有限公司; 2-甲基苯并咪唑、六水合硝酸锌、2-甲基咪唑, 分析纯, 北京百灵威科技有限公司; 2-乙基苯并咪唑、2-氨基苯并咪唑、硫化钠, 分析纯, 天津所罗门生物技术有限公司; 六水合氯铂酸(Pt 含量 $\geq 37.5\%$), 分析纯, 上海阿拉丁生化技术有限公司。实验用水均为蒸馏水。

D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司; S-4800 型扫描电子显微镜, 日本日立公司; JEM-2100F 型透射电子显微镜, 日本电子(JEOL)公司; Lambda 750S 型紫外-可见分光光度计, 上海元析仪器有限公司; Thermo ESCALAB 250Xi 型光谱仪, 美国赛默飞世尔公司; GC-2060 型气相色谱仪, 上海锐敏仪器有限公司。

1.2 有机配体改性 ZIF-8 的合成

采用一步法合成了一系列有机配体改性的 ZIF-8。相比于其他制备方式, 一步法操作简单、成本低、适用范围广, 能够制备出纯度高且分布均匀

的纳米材料。

将 2.195 g 六水合硝酸锌和 1.32 g 2-甲基苯并咪唑用 50 mL 无水甲醇溶解, 得到溶液 A; 将 5.74 g 2-甲基咪唑配体用 50 mL 无水甲醇溶解, 得到溶液 B。将溶液 A 快速加入溶液 B 中, 并在室温下继续搅拌 4 h, 离心沉淀, 用无水甲醇洗涤沉淀 3 次。将制备好的改性 ZIF-8 置于 60 °C 的烘箱中干燥过夜, 研磨后得到白色粉末, 记为 2-MBZ。其他样品制备步骤一致, 但是溶液 A 和 B 中有机配体不同, 所有样品锌离子与苯并咪唑配体的物质的量之比均为 1:8。由 6.65 g 2-甲基咪唑制备的样品标记 ZIF-8; 由 1.33 g 2-氨基苯并咪唑和 5.74 g 2-甲基咪唑制备的样品标记为 2-ABZ; 由 1.46 g 2-乙基苯并咪唑和 5.74 g 2-甲基咪唑制备的样品标记为 2-EBZ。

1.3 表征方法

X 射线衍射(XRD)分析时, 扫描范围为 5°~50°, 扫描速率为 5 (°)/min。使用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)分别获得样品的微观形貌。使用紫外-可见分光光度计测试样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)。使用 X 射线光电子能谱(XPS)分析不同元素的键合状态。用气相色谱仪分析产物时, 使用热导检测器(TCD), 电流强度 60 mA, 载气为氦气。

1.4 光催化制氢反应性能测试

光催化制氢反应在一个 250 mL 的顶部带有辐照光源的反应器中进行, 该反应器连接了一个封闭的气体循环系统。光源为带有模拟太阳光谱滤光片的 300 W 氙灯。将 20 mg 光催化剂超声分散在 100 mL 0.25 mol/L 硫化钠水溶液和 0.35 mol/L 亚硫酸钠水溶液配制的牺牲试剂中, 向反应器中加入 21 μ L 9.519 mg/mL 的氯铂酸(质量负载量 1%)。经过 60 min 的脱气预处理和 1 h 的光沉积后, 对悬浮液照射反应 2 h, 用气相色谱仪分析氢气的产量。

2 结果与讨论

不同样品的 SEM 图像如图 1 所示。

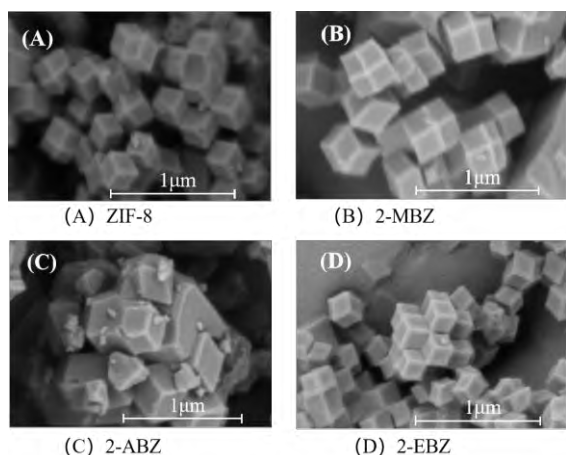


图 1 不同样品的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of different samples

样品 ZIF-8 呈现出清晰的十二面体结构, 颗粒大小均匀, 与文献[8-9]结果一致; 样品 2-MBZ 和样品 2-EBZ 的形貌几乎没有变化。样品 2-ABZ 倾向于聚集成不规则形状, 这种形貌的差异可归因于修饰 ZIF-8 的有机配体的不同。2-甲基苯并咪唑和 2-乙基苯并咪唑中的烷基和芳香环对结构影响不大, 但

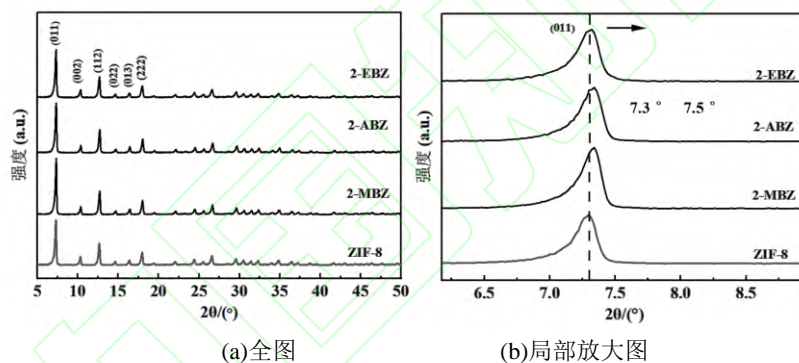


图 2 不同样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of different samples

不同样品的 TEM 图像及 2-EBZ 的元素面扫图像如图 3 所示。原始 ZIF-8 呈现出多面体颗粒形状特征, 2-EBZ 也表现出相似的形貌, 粒径分布更为均匀。2-MBZ 和 2-ABZ 显示出与原始 ZIF-8 相同的多面体形貌, 但晶粒有长大趋势^[12], 且 2-ABZ 有部分团聚, 粒径分布不均匀。这些颗粒的形态或大小与扫描电子显微镜的结果一致。元素面扫结果表明, C、N、O 元素均匀分布在 2-EBZ 中。综上所述, 苯并咪唑有机配体的引入略微改变了 ZIF-8 的形态特征。

不同样品的红外光谱图如图 4 所示。所有样品的红外光谱谱线相似, 表明它们具有类似的特征结构。在 419 cm^{-1} 处的强吸收带可归因于咪唑与锌离子配位的 Zn—N 键的伸缩振动^[13]。位于 3134 cm^{-1} 和 2929 cm^{-1} 处的吸收峰是由烷基或芳香环中 C—H 的不对称伸展振动模式所致^[14-15]。在 1181 cm^{-1} 处的

2-氨基苯并咪唑中的氨基能与锌离子形成配位键, 从而影响结构并可能导致团聚^[10], 由于 2-氨基苯并咪唑的引入量很少, 所以并没有改变 ZIF-8 原本的拓扑结构。

不同样品的 XRD 图谱如图 2 所示。ZIF-8 在 $2\theta = 7.32^\circ$ 、 10.37° 、 12.71° 、 14.69° 、 16.43° 和 18.02° 处出现明显的衍射峰, 分别对应其(011)、(002)、(112)、(022)、(013)和(222)晶面, 衍射峰的位置和相对强度与文献^[11]报道的基本一致, 表明成功制备了 ZIF-8。配体改性后, 改性 ZIF-8 的衍射峰与原始 ZIF-8 的衍射峰基本相同, 证实了其结构的稳定性。将 2θ 范围为 $5.8^\circ \sim 9.8^\circ$ 的图谱放大后, 可以发现 2-MBZ 和 2-ABZ (011)晶面位置向高角度偏移, 这可能是由于改性 ZIF-8 有机配体中含有烷基、芳香环和氨基, 使 ZIF-8 产生部分重排, 导致 2-MBZ 和 2-ABZ 的分子层间距减小^[10]。2-EBZ 的衍射峰位置为 7.3° , 与 ZIF-8 相比几乎没有改变, 表明 2-EBZ 很好地维持了原本的拓扑结构。

吸收峰对应于 C—H 键的弯曲振动。位于 991 cm^{-1} 、 1423 cm^{-1} 、 1582 cm^{-1} 处的多个吸收峰归因于咪唑环中的 C=N—C 伸缩振动, 而 1147 cm^{-1} 和 1308 cm^{-1} 处的两个峰则对应于咪唑环的平面内弯曲振动。此外, 690 cm^{-1} 和 756 cm^{-1} 处吸收峰是由于咪唑环的平面外弯曲变化所致。在 1459 cm^{-1} 处的光谱特征与芳香环中 C=C—C 的伸缩振动相对应, 证实了苯并咪唑被成功引入至 ZIF-8^[13]。此外, 2-ABZ 在 3474 cm^{-1} 和 3381 cm^{-1} 处出现了两个小吸收峰, 这是由 N—H 键的拉伸振动所致, 证明了—NH₂ 的存在^[16]。

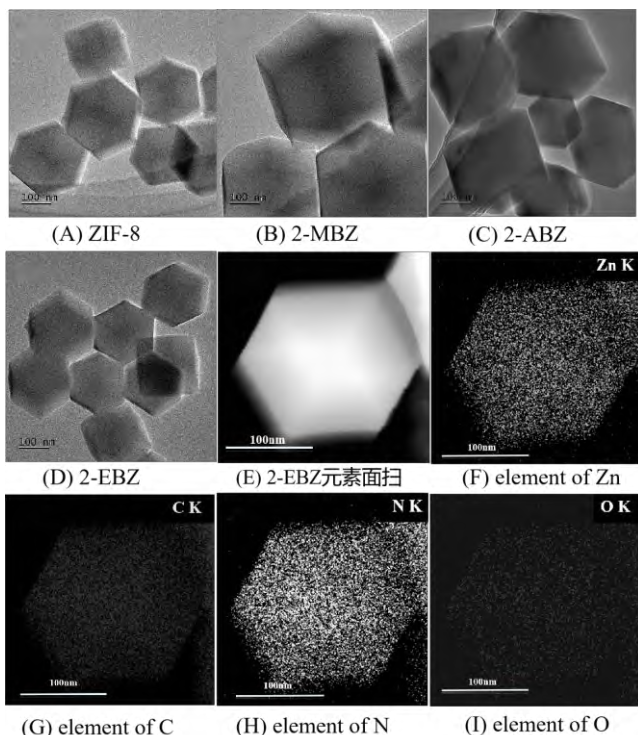


图 3 不同样品的 TEM 图像及 2-EBZ 的元素面扫图像

Fig. 3 TEM images of different samples and Element mapping images of 2-EBZ

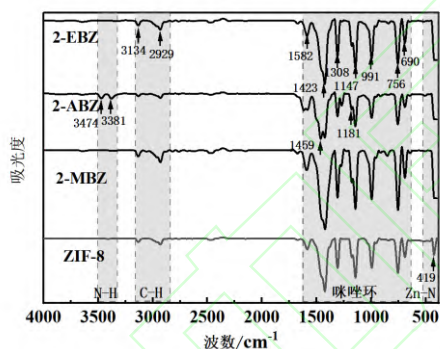


图 4 不同样品的红外光谱图

Fig. 4 IR spectrum of different samples

采用 X 射线光电子能谱对样品的不同元素的键合状态进行研究, 以此表征苯并咪唑与 ZIF-8 之间的相互作用和电子转移情况, 结果如图 5 所示。

样品的 XPS 全谱表明 ZIF-8 表面含有 C、N 和 Zn 元素。样品在约 1022.3 eV 和 1045.1 eV 处均出现两个强特征吸收峰, 分别归属于 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2}。在图 5(c)中, 通过分峰拟合, 将 C 1s 的 XPS 谱线拟合为两个峰, 其结合能分别为 284.7 eV 和 285.8 eV, 对应 C—C/C—H 键和 C—N 键^[17]。样品的 N 1s XPS 光谱包含位于结合能为 398.9 eV 和 399.6 eV 的峰, 分别对应 Zn—N 和 N—H 键^[18]。

对 2-ABZ 而言, 在 401.5 eV 的位置出现的新峰, 这归因于氨基苯并咪唑的加入引入的 N—C=N 结构。与原始 ZIF-8 相比, 2-MBZ、2-ABZ 和 2-EBZ 样品中的 Zn 2p、C 1s 和 N 1s 轨道的结合能发生了变化。无论是 2-MBZ, 2-ABZ 还是 2-EBZ, 其 C 1s 中的 C—N 和 C—C/C—H 的结合能均向低结合能方向偏移, 表明电子云密度升高, 而 N 1s 和 Zn 2p 向高结合能方向偏移则表明电子云密度降低^[19]。这表明苯并咪唑配体改性可能使光生电子更容易从 C 转移到 Zn 上, 从而促进配体与金属离子之间电荷的转移。

通过 UV-Vis DRS 测试分析了样品在 200~800 nm 范围内的光吸收能力, 结果如图 6 所示。原始 ZIF-8 样品在波长 200~240 nm 范围表现出有限的光吸收能力^[4, 20]。与 ZIF-8 相比, 2-MBZ、2-ABZ 和 2-EBZ 均发生了明显的光吸收红移, 表明改性 ZIF-8 在光催化制氢的过程中可以吸收更多的光^[21-22]。这主要是因为苯并咪唑取代了部分 2-甲基咪唑成为 ZIF-8 的有机配体, 从而扩大了光吸收范围^[23-24]。在此基础上, 计算了 ZIF-8、2-MBZ、2-ABZ 和 2-EBZ 的禁带宽度^[25-27], 分别为 5.06、4.16、4.05、4.24 eV。这表明与原始的 ZIF-8 相比, 改性后 ZIF-8 的禁带宽度明显减小, 说明利用不同的苯并咪唑配体可以有效地窄化禁带宽度^[28]。

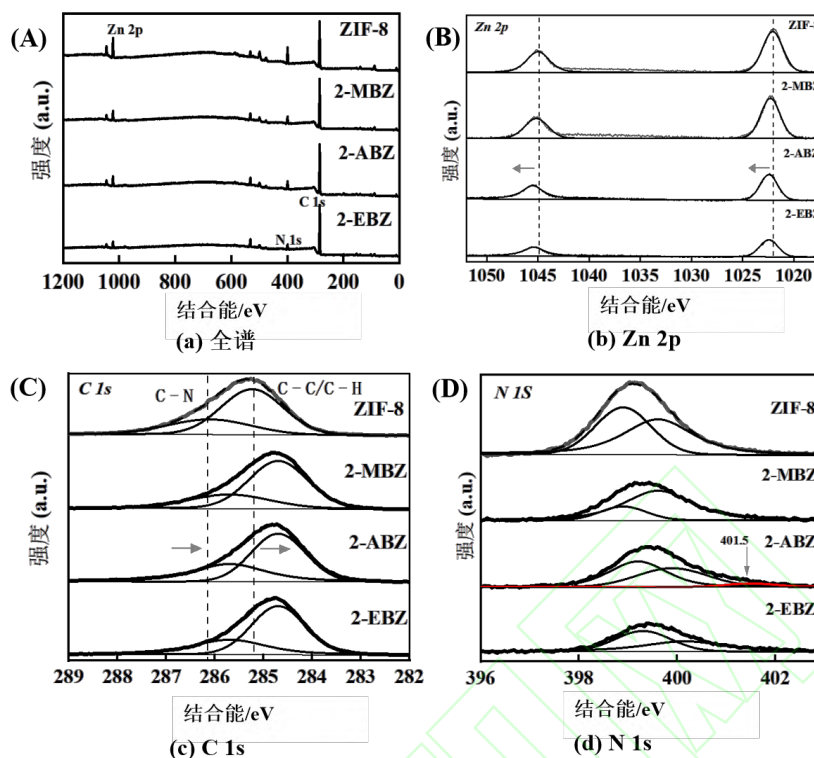


图 5 不同样品的 XPS 谱图

Fig. 5 XPS spectra of different samples

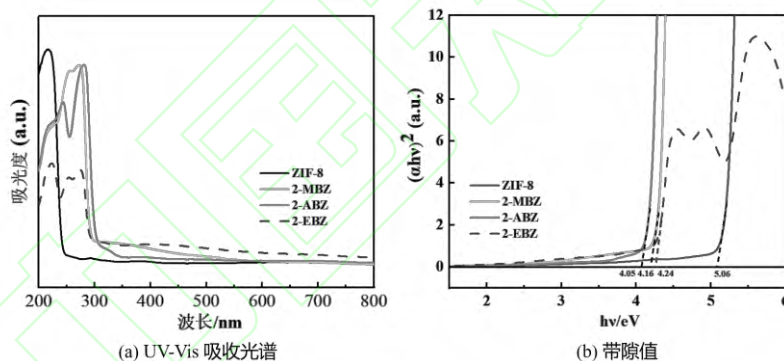


图 6 不同样品的 UV-Vis DRS 谱图及禁带宽度

Fig. 6 UV-Vis diffuse reflectance spectra and band gap of different samples

不同样品的光解水产氢速率和 2-EBZ 的循环稳定性测试结果如图 7 所示。2-EBZ 的光催化产氢性能最为突出, 产氢速率为 $429.5 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 为 2-MBZ 和 ZIF-8 的 1.97 倍和 3.44 倍, 通常来说, 该速率已经达到光催化产氢较高水平^[29]。此外, 与 ZIF-8 ($124.7 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$) 相比, 2-MBZ 和 2-ABZ 的光催化产氢速率有所增强, 分别达到 $218.4 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 和 $309.3 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。基于上述结论, 对 2-EBZ 进行循环稳定性测试。经过 5 次循环实验, 样品的产氢活

性是最初性能的 94.7%, 优于大部分已报道的金属有机骨架基光催化剂, 说明 2-EBZ 具有优秀的光化学稳定性。

ZIF-8 与 2-EBZ 的 XPS 价带谱和能带结构如图 8 所示。苯并咪唑的引入改变了样品的能带结构。未改性 ZIF-8 其价带位置在 2.48 eV, 导带位置为 -2.58 eV。2-EBZ 的价带位置升高, 在 3.11 eV, 而导带位置约为 -1.13 eV。

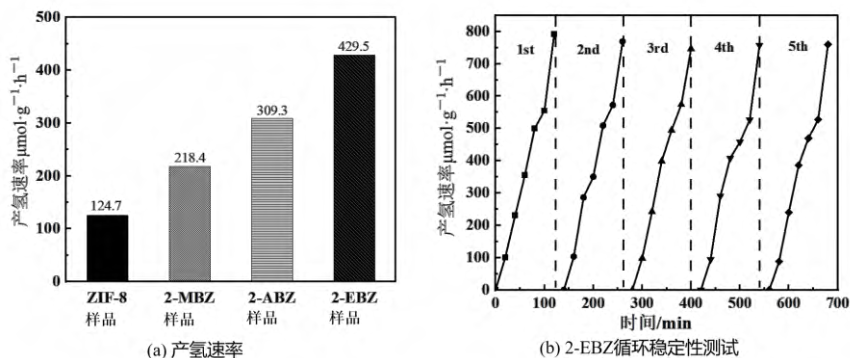


图 7 不同样品的光解水产氢速率和 2-EBZ 的循环稳定性测试结果

Fig. 7 Rate of photocatalytic hydrogen production in different samples and cyclic stability test results for 2-EBZ

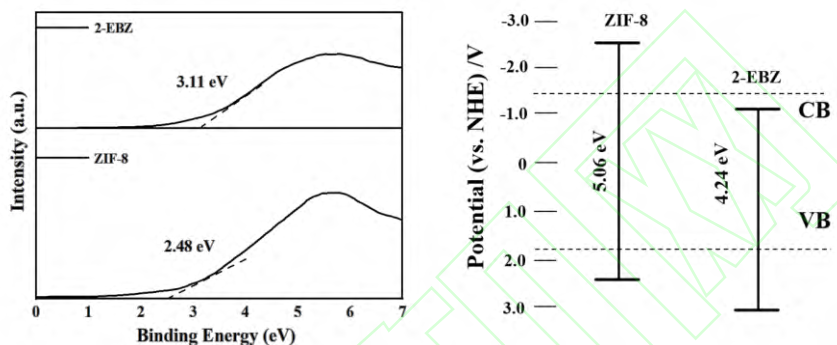


图 8 ZIF-8 与 2-EBZ 的价带谱和能带结构

Fig. 8 Valence band spectra and band structures of ZIF-8 and 2-EBZ

根据上述结果，可以合理地推测改性 ZIF-8，尤其是 2-EBZ 光催化增强的一个主要原因是苯并咪唑比 2-甲基咪唑基团具有更强的光吸收能力，从而提高了改性样品的光吸收能力。然而，改变有机配体也可能导致结构坍塌，减少 ZIF-8 与反应物相接触的机会，从而使活性降低。在结构上 2-EBZ 与 ZIF-8 最为相似，基本保持了原本的形貌特征，这也是 2-EBZ 活性最高的另一个原因。

综上所述，在 ZIF-8 材料中引入具有增强光吸收能力的芳香类咪唑配体是一种新颖的改性策略^[30]。在不破坏原始拓扑结构的基础上使得 ZIF-8 半导体材料在光催化产氢领域得以应用。未来可以考虑结合理论计算和实验手段，深入研究配体种类、配比以及空间分布对 ZIF-8 结构和性能的影响，以期找到更优的改性策略。

3 结论

本文采用一步法制备苯并咪唑配体改性的 ZIF-8，并通过光解水产氢实验评价了样品的光催化性能。2-EBZ 表现出最高的光催化产氢速率，为 429.5 μmol/(g·h)，约为原始 ZIF-8 的 3.44 倍。光催化性能的提高主要是因为苯并咪唑配体修饰在基本保

持了 ZIF-8 的结构基础上，使其光吸收能力增强。在经过 5 个循环实验后，2-EBZ 的光催化活性几乎没有变化，证明了其稳定性。

参考文献:

- [1] EL OUARDI M, EL AOUNI A, AHSAINI H A, ZBAIR M, et al. ZIF-8 metal organic framework composites as hydrogen evolution reaction photocatalyst: a review of the current state[J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136483.
- [2] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode[J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37-38.
- [3] WANG Q X, SUN Y, LI S F, et al. Synthesis and modification of ZIF-8 and its application in drug delivery and tumor therapy[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(62): 37600-37620.
- [4] ZHENG H B, WU D, WANG Y L, et al. One-step synthesis of ZIF-8/ZnO composites based on coordination defect strategy and its derivatives for photocatalysis[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2020, 838: 155219.
- [5] YAN B Y, SUN Z Q, HAN Y D, et al. Tightly contacted heterojunction of ZnS/ZIS/In₂S₃: in situ construction from

- ZIF-8@ MIL-68 (In) and visible-light induced photocatalytic hydrogen generation[J]. Separation and purification technology, 2023, 320: 124193.
- [6] XIAO Y, GUO X Y, YANG N C, et al. Heterostructured MOFs photocatalysts for water splitting to produce hydrogen[J]. Journal of energy chemistry, 2021, 58: 508-522.
- [7] HU C, HUANG Y C, CHANG A L, et al. Amine functionalized ZIF-8 as a visible-light-driven photocatalyst for Cr (VI) reduction[J]. Journal of colloid and interface science, 2019, 553: 372-381.
- [8] YUAN X, QU S L, HUANG X Y, et al. Design of core-shelled g-C₃N₄@ ZIF-8 photocatalyst with enhanced tetracycline adsorption for boosting photocatalytic degradation[J]. Chemical engineering journal, 2021, 416: 129148.
- [9] VARANGANE S, VENNAPOOSA C S, TIWARI A, et al. In situ synthesis of Cu-doped ZIF-8 for efficient photocatalytic water splitting[J]. Applied organometallic chemistry, 2022, 36(9): e6815.
- [10] YANG F, XIE J, LIU X, et al. Linker defects triggering boosted oxygen reduction activity of Co/Zn-ZIF nanosheet arrays for rechargeable Zn-air batteries[J]. Small, 2021, 17(3): 2007085.
- [11] WU C S, XIONG Z H, LI C, et al. Zeolitic imidazolate metal organic framework ZIF-8 with ultra-high adsorption capacity bound tetracycline in aqueous solution[J]. RSC Advances, 2015, 5(100): 82127-82137.
- [12] LIU Y P, FANG L, LU H D, et al. One-pot pyridine-assisted synthesis of visible-light-driven photocatalyst Ag/Ag₃PO₄[J]. Applied catalysis B: environmental, 2012, 115: 245-252.
- [13] LI K, SUN M, ZHANG W D. Polycyclic aromatic compounds-modified graphitic carbon nitride for efficient visible-light-driven hydrogen evolution[J]. Carbon, 2018, 134: 134-144.
- [14] LI M N, SUN P, WU Q, et al. Core-shell magnetic metal-organic framework molecularly imprinted nanospheres for specific adsorption of tetrabromobisphenol A from water[J]. Environmental science: nano, 2018, 5(11): 2651-2662.
- [15] ZHENG H Z, CHEN Z W, HUANG C, et al. Hollow CdS nanotubes with ZIF-8 as co-catalyst for enhanced photocatalytic activity[J]. Journal of colloid and interface science, 2022, 606: 1882-1889.
- [16] WANG Y T, LIU A R, PENG C S, et al. Saccharin copolymerization-modified metal-free graphite carbon nitride for efficient photocatalytic removal of tetracycline hydrochloride in actual water samples: Process and mechanism[J]. Journal of environmental chemical engineering, 2023, 11(3): 109792.
- [17] MAKHETHA T A, RAY S C, MOUTLOALI R M. Zeolitic imidazolate framework-8-encapsulated nanoparticle of ag/cu composites supported on graphene oxide: synthesis and antibacterial activity[J]. ACS Omega, 2020, 5(17): 9626-9640.
- [18] ZHANG Z, CHEN Y, HU C Y, et al. Efficient removal of tetracycline by a hierarchically porous ZIF-8 metal organic framework[J]. Environmental research, 2021, 198: 111254.
- [19] WANG Y T, LIU A R, SONG J, et al. Methyl-terminated graphite carbon nitride with regulatable local charge redistribution for ultra-high photocatalytic hydrogen production and antibiotic degradation[J]. Chemosphere, 2023, 340: 139736.
- [20] CHANDRA R, MUKHOPADHYAY S, NATH M. TiO₂@ ZIF-8: a novel approach of modifying micro-environment for enhanced photo-catalytic dye degradation and high usability of TiO₂ nanoparticles[J]. Materials letters, 2016, 164: 571-574.
- [21] JIAO X C, CHEN Z W, LI X D, et al. Defect-mediated electron-hole separation in one-unit-cell ZnIn₂S₄ layers for boosted solar-driven CO₂ reduction[J]. Journal of the American chemical society, 2017, 139(22): 7586-7594.
- [22] DU C, ZHANG Q, LIN Z Y, et al. Half-unit-cell ZnIn₂S₄ monolayer with sulfur vacancies for photocatalytic hydrogen evolution[J]. Applied catalysis B: environmental, 2019, 248: 193-201.
- [23] RIZZO L, SANNINO D, VAIANO V, et al. Effect of solar simulated N-doped TiO₂ photocatalysis on the inactivation and antibiotic resistance of an *E. coli* strain in biologically treated urban wastewater[J]. Applied catalysis B: environmental, 2014, 144: 369-378.
- [24] MATOS J, OCARES-RIQUELME J, POON P S, et al. C-doped anatase TiO₂: adsorption kinetics and photocatalytic degradation of methylene blue and phenol, and correlations with DFT estimations[J]. Journal of colloid and interface science, 2019, 547: 14-29.
- [25] CHEN Y, ZHAI B Y, LIANG Y N, et al. Preparation of CdS/g-C₃N₄/MOF composite with enhanced visible-light photocatalytic activity for dye degradation[J]. Journal of

- solid state chemistry, 2019, 274: 32-39.
- [26] WANG X W, CAO Z Q, DU B, et al. Visible-light-driven zeolite imidazolate frameworks-8@ ZnO composite for heavy metal treatment[J]. Composites part B: engineering, 2020, 183: 107685.
- [27] ZHANG M, SHANG Q G, WAN Y Q, et al. Self-template synthesis of double-shell TiO₂@ ZIF-8 hollow nanospheres via sonocrystallization with enhanced photocatalytic activities in hydrogen generation[J]. Applied catalysis B: environmental, 2019, 241: 149-158.
- [28] HU W H, PATTENGALE B, HUANG J E. Zeolitic imidazolate frameworks as intrinsic light harvesting and charge separation materials for photocatalysis[J]. The journal of chemical physics, 2021, 154(24) : 241101.
- [29] WANG X C, MAEDA K, THOMAS A, et al. A metal-free polymeric photocatalyst for hydrogen production from water under visible light[J]. Nature materials, 2009, 8(1): 76-80.
- [30] MOGHADDAM F M, JARAHIYAN A, HARIS M H, et al. High catalytic performance of CoCuFe₂O₄/ZIF-8(Zn) nanocatalyst for synthesis of new benzimidazole derivatives[J]. Journal of molecular structure, 2023, 1285: 135496.

