文章编号:1674-2869(2025)03-0274-08

双金属UiO-66的制备及其用于可见光对罗丹明B的催化降解

郭丽瑞,张富青*,袁 军*
武汉工程大学化学与环境工程学院,湖北 武汉 430205

摘 要:采用溶剂热法成功合成了Zr-UiO-66,通过引入Ce元素制备了以Ce、Zr为双金属中心的可见光催化剂CZ-UiO-66。通过X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)等表征手段系统分析了材料的形貌特征与晶体结构。采用紫外-可见光谱(UV-Vis)、电化学阻抗谱(EIS)、光致发光光谱(PL)和瞬态光电流(*I-t*)等测试方法深入研究了材料的光电化学性质。实验结果表明:CZ-UiO-66样品呈现粒径分布均匀(70~130 nm)的八面体形貌,Ce元素的引入未改变材料的结构特征。引入Ce元素后材料的光响应范围扩展了110 nm,在可见光照射下对罗丹明B(RhB)的催化降解效率提升了12%。

关键词:可见光降解;金属-有机框架;UiO-66;染料废水
中图分类号:O644.1 **文献标识码**:A **DOI**:10.19843/j.cnki.CN42-1779/TQ.202408013

Synthesis of bimetallic UiO-66 and its application in photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light

GUO Lirui, *ZHANG Fuqing**, *YUAN Jun**
School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: Zr-UiO-66 was successfully synthesized by the solvothermal method, and was subsequently modified by cerium incorporation to develop CZ-UiO-66, a visible-light-active photocatalyst with Ce/Zr bimetallic centers. Its morphological characteristics and crystal structure were systematically analyzed using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). And its photoelectrochemical properties were thoroughly investigated using ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), photoluminescence (PL) spectroscopy, and transient photocurrent (I-t) measurements. Experimental results demonstrated that CZ-UiO-66 retains a well-defined octahedral morphology with a uniform particle size distribution (70−130 nm), confirming structural preservation upon Ce doping. Remarkably, the Ce-modified material exhibits a 110 nm extension in light absorption edge and achieves a 12% enhancement in catalytic degradation efficiency for Rhodamine B (RhB) under visible-light irradiation compared with pristine Zr-UiO-66.

Keywords: visible-light degradation; metal-organic framework; UiO-66; dye wastewater

近年来,随着个人护理产品和合成纺织品废水大量产生,高风险、高毒性的染料在地表水、地下水和污水处理厂出水中普遍存在,难以自然降解[1]。高浓度染料废水严重影响天然水体质量,导致水生植物光合作用降低、危害植物健康等一系列环境问题[2]。罗丹明B(RhB)属于黄蒽染料

收稿日期:2024-08-12
基金项目:武汉工程大学绿色化工过程教育部重点实验室开放/创新基金(GCX2022004)
作者简介:郭丽瑞,硕士研究生。Email:1987106636@qq.com
***通信作者**:张富青,博士,副教授。Email:zhangfq@wit.edu.cn
袁 军,硕士,教授。Email:380332630@qq.com
引文格式:郭丽瑞,张富青,袁军. 双金属UiO-66的制备及其用于可见光对罗丹明B的催化降解[J]. 武汉工程大学学报,2025,47(3):274-281.

族，用作水荧光示踪剂或食品着色剂。随着工业和生产生活大量使用并排放RhB，且难以被微生物降解，即使在低浓度的水生环境中也经常被检测到。因此，迫切需要开发高效、可持续发展的技术来降低水体中RhB的含量。

去除废水中污染物的主要方法有吸附法[3]、光催化降解法[4]、生物处理[5]、类芬顿法[6]、反渗透法[7]。其中，吸附法因其经济性和高效性被认为是最简单的技术之一。迄今为止，研究者们已经开发出许多有效的吸附剂，用于从水介质中去除污染物，如活性炭[8]、SiO_2纳米颗粒[9]和膨润土[10]。然而，吸附方法也有局限性。污染物没有被降解或矿化，只是集中在吸附剂中，容易造成二次污染而无法对废水进行彻底处理[11]。此外，吸附剂的使用寿命有限，随后的解吸往往具有挑战性。光催化降解法作为一种绿色、无污染、可持续发展的技术，被认为是一种理想的去除废水中染料的方法[12]。

在众多催化材料中，金属-有机框架材料（metal-organic framework，MOFs）因其丰富的孔道结构和高度的结构可设计性引起研究者的浓厚兴趣，是一类由金属或金属节点与多齿有机配体相互连接而成的微介孔材料[13]。MOFs作为优质光催化剂有以下优点：①MOFs的超高孔隙率和大比表面积可以提供高密度的光催化活性位点；②MOFs中部分金属离子、金属簇或有机连接体在光照下可被光激发产生光生电子-空穴；③团簇和有机连接体之间的各种组合可以被合理设计；④MOFs独特的孔道结构有利于反应过程中物质运输，并为光生电子的迁移提供额外通道，促进光生载流子分离。

在众多类型的MOFs中，以锆-氧团簇与对苯二甲酸连接体构筑形成的UiO-66是由单个锆-氧团簇与12个对苯二甲酸连接体的羧基配位连接，形成稳定的面心立方晶格[14]。作为一种典型的MOFs，具备优异的水热、化学稳定性、大比表面积和结构可调性，使其在众多候选材料中脱颖而出[15]。同时UiO-66还具有半导体性质，在光照下可以产生光生电子和空穴对[16]。但UiO-66仅在紫外光区有响应，对可见光的吸收能力差，带隙宽，电子运输速度慢，阻碍了UiO-66在光催化技术中的应用[17]。据报道，在MOF中引入多金属节点可以提高电子传递效率，从而提高MOF催化剂的光催化性能。Ce元素具有很强的电子吸引力，同时因为$Ce^{4+/3+}$的氧化还原化学性质，Zr金属元素被Ce取代的MOFs引起了人们的关注[18]。在UiO-66中引入Ce元素可以提高UiO-66的电子传递效率，从而提高其光催化性能[19]。Wu等[18]将Ce^{4+}引入UiO-66中促进MOF中金属电荷转移（ligand-to-metal charge transfer，LMCT），展现出Ce-MOF作为高效光催化剂的前景。但Ce-UiO-66不够稳定，理论上可以利用Zr组分的高化学稳定性和Ce组分的氧化还原活性[20]。

本文采用溶剂热法合成了Zr-UiO-66，将Ce元素引入其中制备了以Ce、Zr为双金属中心的光催化剂CZ-UiO-66，以求利用Ce组分的氧化还原活性拓宽Zr-UiO-66的可见光吸收范围，提高其电子传输速率，进而提高Zr-UiO-66的光催化性能。通过X射线衍射（X-ray diffraction，XRD）、扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM）等测试表征了CZ-UiO-66的形貌和结构组成，对CZ-UiO-66在可见光下降解RhB的性能进行了考察，通过紫外可见光谱（ultraviolet-visible spectroscopy，UV-Vis）、电化学阻抗谱（electrochemical impedance spectroscopy，EIS）、光致发光光谱（photoluminescence spectroscopy，PL）、瞬态光电流（photocurrent response）等测试了CZ-UiO-66的光电性能，研究可能的反应机制。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

UV 2600紫外可见分光光度仪（日本Shimadzu公司）、JW-BK132F高性能研究级比表面及微孔分析仪（北京精微高博科学技术有限公司）、CY-M1200-1L微型箱式炉（郑州成越科学仪器有限公司）、AG135电子分析天平（上海电子仪器有限公司）、DHG-7090A鼓风干燥箱（上海一恒科学仪器有限公司）、Gemini SEM500场发射扫描电子显微镜（德国Carl Zeiss公司）、H 1850离心机（湖南湘仪实验室仪器开发有限公司）、SXE 300氙灯（北京中教金源科技有限公司）、D8 ADVANCE X射线衍射仪（德国Bruker公司）、CHI 660电化学工作站（上海辰华有限公司）。

四氯化锆、硫酸钠和硝酸铈铵购自麦克林试剂，冰醋酸、*N*,*N*-二甲基甲酰胺、无水乙醇、铁氰化钾、亚铁氰化钾和氯化钾均购自国药集团化学试剂，对苯醌和乙二胺四乙酸二钠购自阿拉丁试剂，试剂均为分析纯，未经进一步分离纯化。

1.2　制备方法

1.2.1　Zr-UiO-66的合成　按文献报道的方法合

成Zr-UiO-66[10]。将四氯化锆(53 mg,0.227 mmol)、对苯二甲酸(H_2BDC, 34 mg, 0.227 mmol)和*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)(24.9 g, 340 mmol)分别加入烧杯中,搅拌使其溶解,移入反应釜中在120 ℃下反应24 h。待反应完成自然冷却至室温后,将沉淀物用DMF洗涤3次,再用乙醇洗涤3次以除去DMF。最后将产物在60 ℃干燥箱中干燥2 h。

1.2.2 Ce-UiO-66的合成 将一定量对苯二甲酸(35.4 mg, 213 mmol)、硝酸铈铵水溶液(400 μL, 0.533 mol/L)和DMF(1.2 mL)分别加入玻璃瓶中。密封后进行加热,在100 ℃下搅拌15 min。将沉淀物用DMF和乙醇各洗涤3次,得到的淡黄色固体在60 ℃的空气中干燥2 h。

1.2.3 CZ-UiO-66的合成 将127.6 mg对苯二甲酸、硝酸铈铵水溶液(600 μL, 0.533 mol/L)、硝酸氧锆水合物水溶液(600 μL, 0.533 mol/L)、浓甲酸和DMF(3.6 mL)分别加入玻璃瓶中。密封后进行加热,在100 ℃下搅拌15 min。将沉淀物用DMF和乙醇各洗3次,得到的淡黄色固体在60 ℃的空气中干燥2 h。

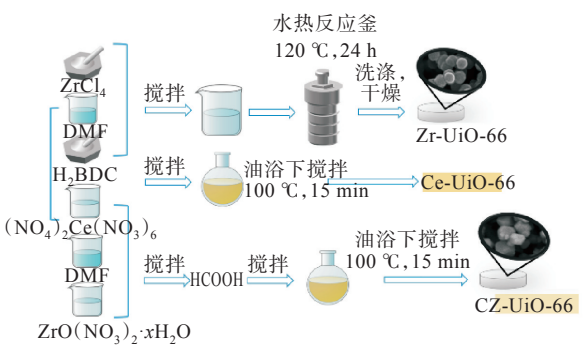


图1 Zr-UiO-66、Ce-UiO-66和CZ-UiO-66的制备过程

Fig. 1 Preparation process of Zr-UiO-66, Ce-UiO-66 and CZ-UiO-66

1.3 表征方法

采用XRD测试CZ-UiO-66晶体结构,Cu-Kα辐射,2θ=10°~90°。采用SEM对CZ-UiO-66形貌进行测试。使用SEM配置的X射线能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)对CZ-UiO-66进行元素分析。红外光谱分析(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)通过Thermo Fisher Scientific公司的NICOLET iS50来测试样品的官能团,以KBr压片。样品在100 ℃下活化6 h后,使用美国Micromeritics-ASAP 2020 HD88在77 K下测定比表面积。用UV-Vis进行紫外可见吸收光谱测试,以硫酸钡作为标准反射率,波长范围200~800 nm。采用电化学工作站进行光电化学和电化学测量实验,以饱和甘汞电极、铂丝电极以及涂有催化的导电玻璃分别作为参比电极、对电极和工作电极,以0.5 mol/L的Na_2SO_4水溶液为电解液。工作极的制备方法为:将30 mg CZ-UiO-66分散在3 μL质量分数为0.6%的Nafion乙醇溶液中,超声分散30 min,使用2 mL胶头滴管取两滴悬浮液涂在掺氟氧化锡导电玻璃(fluorine-doped tin oxide, FTO)上,在室温下放置30 min左右至干燥。电化学阻抗谱的测试电解质溶液为浓度均为0.1 mol/L的$K_3[Fe(CN)_6]$、$K_4[Fe(CN)_6]·3H_2O$和KCl的混合水溶液。

1.4 光催化评价性能

通过室温下降解RhB来评价CZ-UiO-66的光催化降解性能,以400 nm截止滤光片的300 W氙灯为测试光源。过程如下:将25 mg待测样品超声分散在50 mL 1 mg/L的RhB水溶液中,之后将水溶液置于暗处搅拌30 min,以消除催化剂的吸附作用对光催化性能测试的影响;随后,将测试光源置于反应装置上方2 cm处开始光照,每30 min收集4 mL样品水溶液,此后不再向光催化反应器中补充去离子水。离心除去催化剂,用紫外-可见光光度计测定RhB水溶液在554 nm处的吸光度,根据RhB浓度(x,mmol/L)和吸光度(y)标准曲线拟合方程y=0.204 7x+0.015 8(R^2 = 0.996 6),计算测定RhB水溶液吸光度对应RhB的浓度,然后按式(1)计算催化剂对RhB的降解率:

$$D = \left(c_0 - c_t\right)c_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中:D为RhB降解率,%;c_0、c_t分别为RhB的初始及光照时间t时溶液中RhB的浓度,mmol/L。

2 结果与讨论

2.1 CZ-UiO-66的晶体结构、化学组成与微观形貌

为探究催化剂晶态结构,利用XRD对其进行分析,图2为所制备的Zr-UiO-66、Ce-UiO-66和CZ-UiO-66的XRD图谱。Zr-UiO-66的XRD衍射峰与其结晶相的衍射峰高度对应,表明其合成成功且结晶度较好。Ce-UiO-66的XRD衍射峰明显向小角度移动,是因为金属原子Ce的半径更大,使得晶格更大。而在CZ-UiO-66中角度略有偏移,也符合此规律。在引入Ce元素后,双金属材料的结晶度仍较高,表明合成良好,也说明Ce与Zr有较好的相容性。

图3利用IR对Zr-UiO-66、Ce-UiO-66和CZ-UiO-66的化学结构和官能团进行了研究。位于3 482 cm^{-1}处的峰是O—H的吸收峰。位于1 420、

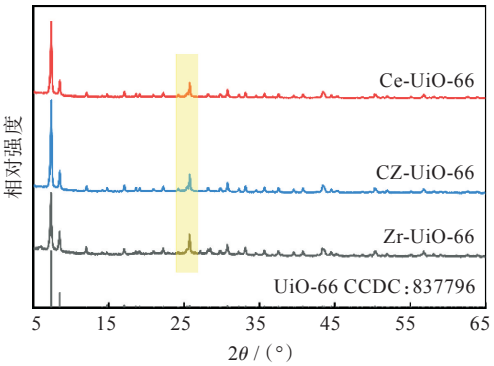


图2　Zr-UiO-66、Ce-UiO-66和CZ-UiO-66的XRD图谱

Fig. 2　XRD patterns of Zr-UiO-66, Ce-UiO-66 and CZ-UiO-66

1 500、1 580 cm^{-1}处的吸收峰分别对应于羧酸盐的不对称振动、对称振动、芳环的拉伸振动和苯环的C—H面内弯曲的振动[21]。在CZ-UiO-66中同时存在Zr—O和Ce—O特征峰，证实了成功将Ce元素引入了Zr-UiO-66中。

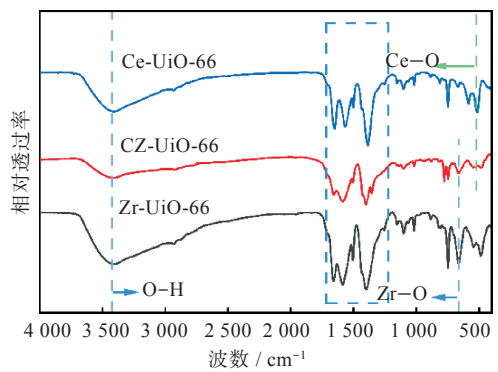


图3　Zr-UiO-66、Ce- UiO-66和CZ-UiO-66的IR图谱

Fig. 3　IR spectra of Zr-UiO-66, Ce-UiO-66 and CZ-UiO-66

见图4，通过XPS光电子能谱分析元素的样品表面化学态。图4(a)为XPS全谱扫描结果，表明在CZ-UiO-66中，同时存在Zr-UiO-66独有的Zr 3d轨道的信号和Ce-UiO-66独有的Ce 3d轨道的信号，表明CZ-UiO-66中成功引入了Ce元素。图4(b)中可以看出在Zr-UiO-66和CZ-UiO-66中，Zr 3d轨道偏移不足0.1 eV，说明两者中Zr元素的化学状态、化学环境基本相同。图4(c)是Ce-UiO-66和CZ-UiO-66对应于Ce的$3d_{5/2}$和$3d_{3/2}$轨道的峰，其中位于883.42、887.06、898.94 eV对应于Ce $3d_{5/2}$，位于902.36、906.43、917.27 eV对应于Ce $3d_{3/2}$，Ce-UiO-66和CZ-UiO-66两者中存在Ce^{3+}和Ce^{4+}。CZ-UiO-66中Ce^{3+}和Ce^{4+}的化学状态发生了变化，向结合能降低的方向移动。CZ-UiO-66中917.06 eV处对应于Ce^{3+}的峰大幅下降，说明复合样品中Ce^{3+}的含量减少。图4(d)中O 1s的峰分别对应晶格氧

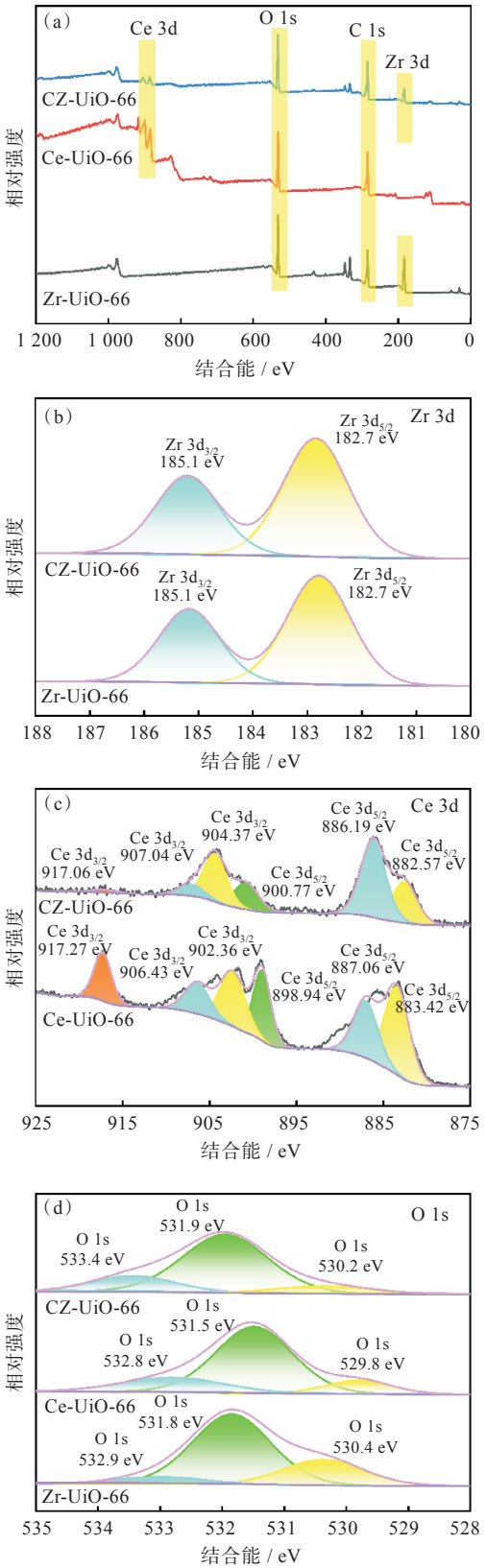


图4　Zr-UiO-66、Ce-UiO-66和CZ-UiO-66的XPS谱图：(a)XPS全谱，(b)Zr 3d高分辨率XPS谱图，(c)Ce 3d高分辨率XPS谱图，(d)O 1s高分辨XPS谱图

Fig. 4　XPS spectra of Zr-UiO-66, Ce-UiO-66 and CZ-UiO-66: (a)XPS full spectrum, (b)Zr 3d high-resolution XPS spectrum, (c) Ce 3d high-resolution XPS spectrum, (d)O 1s high-resolution XPS spectrum

空位、金属氧空位和氧空位。

图5为Zr-UiO-66、Ce-UiO-66和CZ-UiO-66的SEM图及EDS-mapping图。由图5(a)可知Zr-UiO-66粒径在80~100 nm之间、分布均匀的八面体结构，而Ce-UiO-66晶体的粒径较大，在120~160 nm之间，是由于Ce的原子半径更大，扩大了晶格，在XRD图谱中也可显示。CZ-UiO-66粒径在70~130 nm之间、分布均匀的八面体结构，证明在引入Ce元素后样品的基本形貌并未发生改变。图5(d)为CZ-UiO-66的EDS-mapping图，可观察到Zr、Ce、O 3种元素且分布均匀，证明CZ-UiO-66中成功引入了Ce元素，与XRD图谱结果一致。

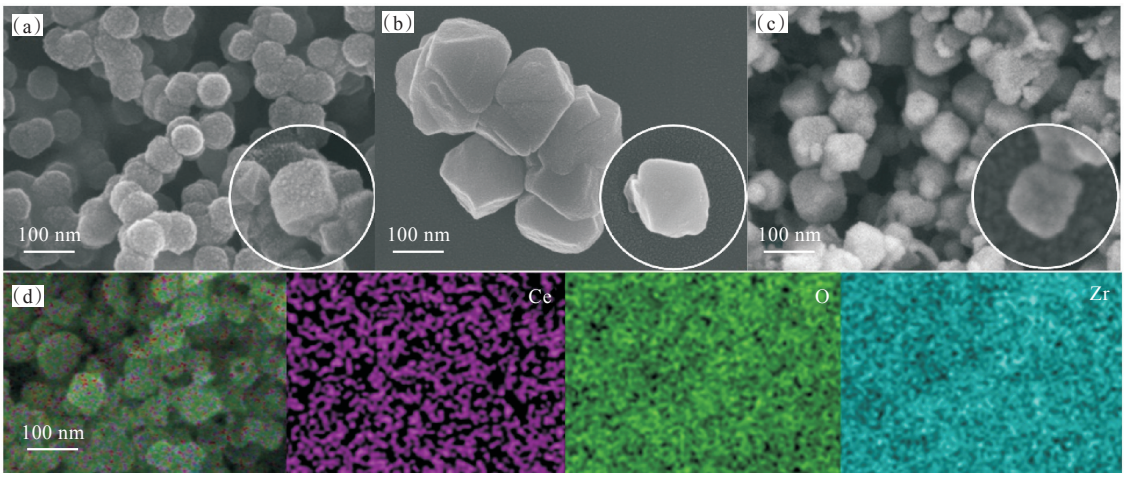


图5 Zr-UiO-66(a)、Ce-UiO-66(b)和CZ-UiO-66(c)的SEM图像，CZ-UiO-66对图d区域的EDS元素映射图像(d)

Fig. 5 SEM images of Zr-UiO-66(a), Ce-UiO-66(b) and CZ-UiO-66(c); EDS-mapping images of CZ-UiO-66(d)

2.2 CZ-UiO-66的孔隙及光吸收性能

氮气吸附-脱附测试用于表征样品的比表面积及多孔结构特性。图6为Zr-UiO-66与CZ-UiO-66的氮气吸附-脱附曲线和孔径分布曲线，图6(a)中列出样品的比表面积分别为840.5、448.1 m^2/g。由图6(a)可知，Zr-UiO-66和CZ-UiO-66均呈现出I型的回滞环，图6(b)中孔径分别为5.9、7.6 nm，结合曲线说明材料为介孔材料。一般来说，材料的比表面积越大，与反应物接触面积越大，催化性能也越好。此处Zr-UiO-66的比表面积较大，却只在紫外光区有光吸收，复合样品比表面积较小，可利用太阳光，说明光催化剂比表面积的略微减小对催化性能的影响较小。

采用紫外-可见吸收光谱表征Zr-UiO-66、Ce-UiO-66和CZ-UiO-66的光学性质(图7)，并通过Kubelka-Munk公式[式(2)]估算材料的禁带宽度(E_g)：

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g) \quad (2)$$

如图7(a)所示，Zr-UiO-66的光吸收边位于330 nm左右，禁带宽度大约为3.95 eV。Ce-UiO-66的光吸收边位于470 nm左右，禁带宽度大约为2.56 eV。引入Ce元素合成的CZ-UiO-66光吸收边相较于Zr-UiO-66出现明显红移，为440 nm左右，禁带宽度减小为2.88 eV。结果证实，Ce元素的引入能够有效提高Zr-UiO-66的可见光吸收能力，说明CZ-UiO-66拥有更为合适的光学带隙和较高的可见光吸收，可产生更多的光生电子-空穴

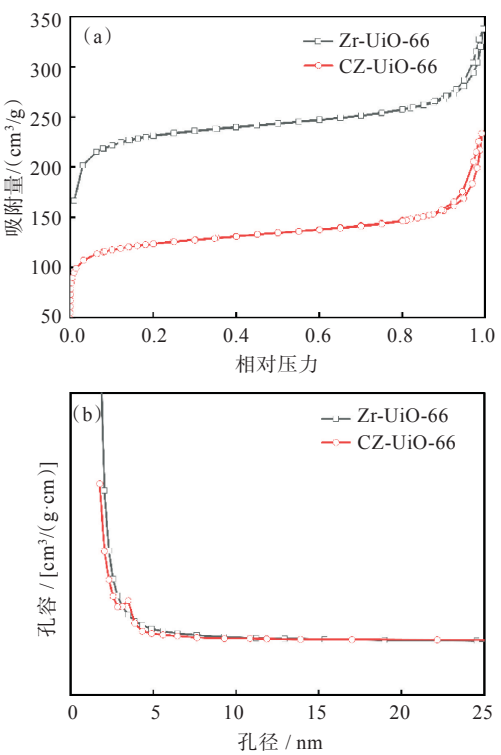


图6 Zr-UiO-66和CZ-UiO-66的氮气吸附-脱附曲线(a)，孔径分布曲线(b)

Fig. 6 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of Zr-UiO-66 and CZ-UiO-66

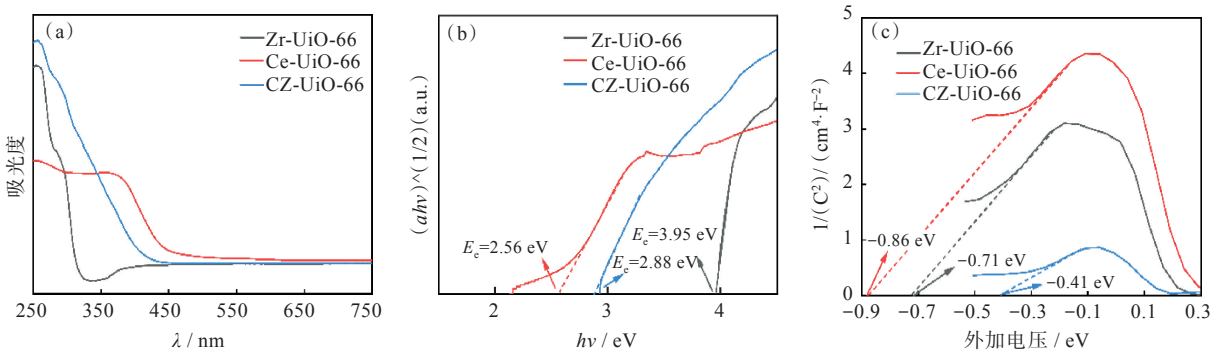


图7　Zr-UiO-66、Ce-UiO-66和CZ-UiO-66的UV-Vis吸收光谱(a)，Tauc曲线(b)，莫特肖特基曲线(c)

Fig. 7　UV-Vis absorption spectra(a), Tauc curves (b) and Mott Schottky curves (c) of Zr-UiO-66, Ce-UiO-66 and CZ-UiO-66

对。图7(c)对Zr-UiO-66、Ce-UiO-66和CZ-UiO-66进行莫特-肖特基测试(Mott-Schottky，M-S)，得到各个催化剂的导带电位，分别为：−0.71、−0.86、−0.41 eV，进一步计算得到价带电位为：3.24、1.70、2.47 eV。

2.3　CZ-UiO-66的光催化降解性能

通过探究样品在可见光下降解RhB的性能，可进一步评价其光催化性能。在进行光照反应前所有催化剂在RhB溶液中进行暗反应(2 h)，使其达到吸附平衡，排除样品的吸附性能对实验的干扰。分析降解结果，CZ-UiO-66表现出最佳的光催化降解性能，在150 min内将污染物溶液的浓度降到最低。图8(b)利用Langmuir-Hinshelwood(L-H)模型进一步光催化降解RhB的过程进行动力学分析，并拟合一级动力学方程[式(3)]：

$$\ln(c_t/c_0) = -kt \qquad (3)$$

式(3)中：c_0和c_t分别为RhB水溶液初始浓度和t时刻的浓度，mmol/L；k为反应速率常数，min^{-1}，k值越大，反应速率越大。Zr-UiO-66、Ce-UiO-66和CZ-UiO-66的一级反应速率常数分别为0.001 7、0.002 4、0.004 0 min^{-1}。说明CZ-UiO-66在光催化反应过程中有更有效的光生电子-空穴的分离。

2.4　CZ-UiO-66光催化分离电荷及转移机制

通过光致发光(PL)光谱进一步评价样品光学性能(图9)，图9(a)中PL图谱光致发光强度越大，说明样品的光生电子-空穴复合率越高，CZ-UiO-66的峰强度相较于Zr-UiO-66有大幅降低，表明复合样品的电子-空穴复合率降低了。Ce-UiO-66因为材料中金属元素完全不同，在此激发波长下Ce-UiO-66没有表现出明显响应。图9(b)利用瞬态分辨光致发光(TRPL)进一步理解电荷转移行为，通过计算得到Zr-UiO-66、Ce-UiO-66和CZ-UiO-66

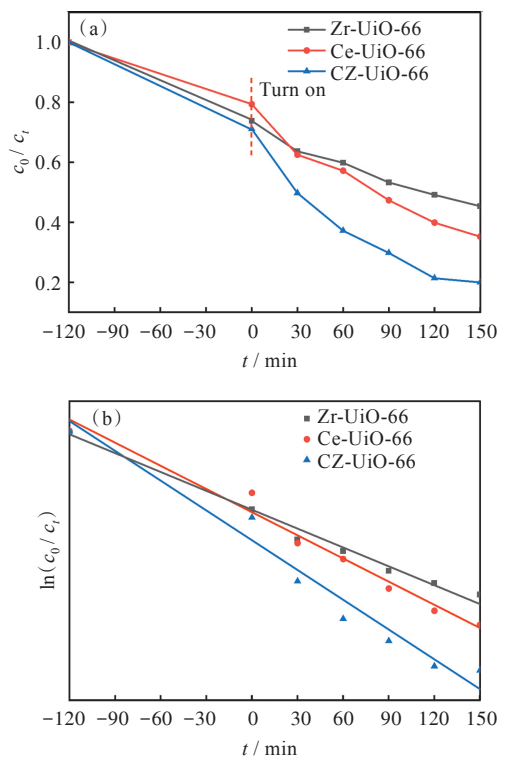


图8　Zr-UiO-66、Ce-UiO-66和CZ-UiO-66的RhB降解曲线(a)和一级反应动力学曲线(b)

Fig. 8　Photocatalytic degradation (a) and Kinetic linear curves of RhB (b) of Zr-UiO-66, Ce-UiO-66 and CZ-UiO-66

的电子寿命分别为1.07、1.00、1.49 ns，说明Ce元素的引入延长了样品的电子寿命，发生载流子分离的可能更大。

通过光电化学性能测试来分析探讨CZ-UiO-66的电荷转移机制(图10)。图10(a)为模拟太阳光照射下得到的瞬态光电流(I-t)测试图谱，整个过程在以40 s为周期的开关灯条件下进行。可以看出CZ-UiO-66的光电流响应最强，电流密度为Zr-UiO-66的3.5倍，表明Ce元素引入之后复合样品中电子-空穴的分离效率得到了提高。该结论也可进一步通过电化学交流阻抗法证实，在交流阻抗谱图中的半圆代表了光电极表面的电荷转移

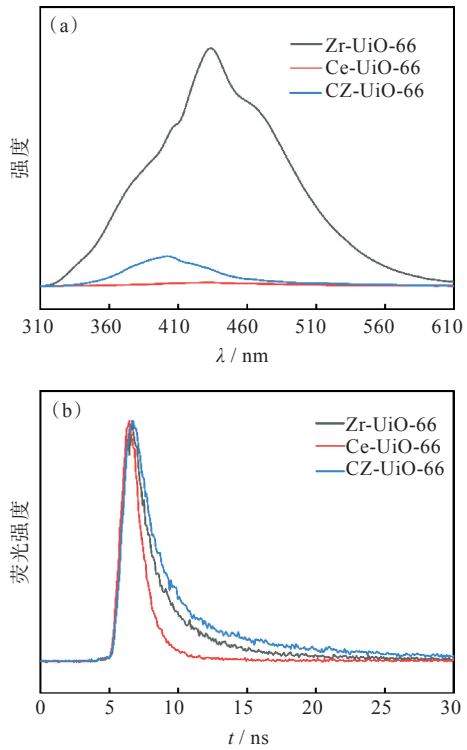


图9 Zr-UiO-66、Ce-UiO-66和CZ-UiO-66的光致发光谱图(a)和瞬态分辨光致发光谱图(b)

Fig. 9 Photoluminescence emission spectra (a) and time-resolved photoluminescence spectra (b) of Zr-UiO-66, Ce-UiO-66 and CZ-UiO-66

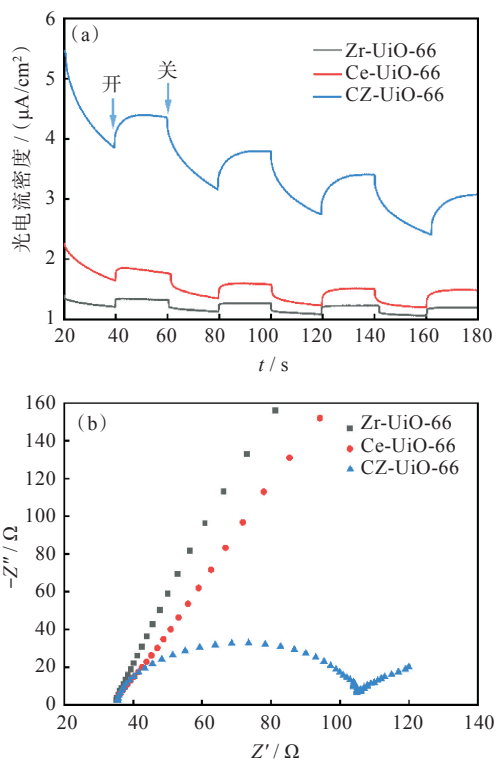


图10 Zr-UiO-66、Ce-UiO-66和CZ-UiO-66的瞬态光电流(a)和电化学阻抗图谱(b)

Fig. 10 Transient photocurrent response (a) and EIS Nyquist plots (b) of Zr-UiO-66, Ce-UiO-66 and CZ-UiO-66

阻力。如10(b)所示,CZ-UiO-66具有更小的交流阻抗半圆,说明由于Ce元素的引入,加速了光生电子-空穴对的分离并且降低了界面电荷转移阻力。

光催化降解水体中污染物的过程可分为:光催化材料受太阳光或模拟太阳光照射可以产生多种活性氧(ROSs):•OH、$•O_2^-$、h^+和光生e^-,其中•OH、$•O_2^-$、h^+均具有强氧化性,污染物发生氧化还原反应以达到降解效果。UiO-66良好的比表面积为光催化反应提供了大量反应位点,此外,光生电子和空穴对的产生、有效分离、较小的转移阻力以及避免二者的再次复合,对完整、高效的光催化反应至关重要。基于上述研究结果发现,Ce元素的引入使UiO-66的能带结构发生变化,其禁带宽度变窄,提高了材料对可见光的利用率;同时$Ce^{3+/4+}$的引入降低了光生电子和空穴对的复合率,提高了CZ-UiO-66的载流子分离和电荷转移效率。

图11为CZ-UiO-66光催化反应过程分析示意图。在光照条件下,光催化材料CZ-UiO-66吸收到大于其禁带宽度的光子能量,并产生电子-空穴对。在Zr-UiO-66中金属节点为Zr元素,因元素本身的性质使得材料缺少活性位点,$Ce^{3+/4+}$的引入增加了反应活性位点,使Ce^{3+}与光生空穴相互作用,减少了光生电子和空穴的再次复合,通过提高光催化反应的量子效率进而提高光催化性能。在整个光催化降解反应过程中,光生电子跃迁至导带与O_2反应生成$•O_2^-$,空穴则与OH^-反应生成•OH,二者快速与RhB反应为无害的CO_2和H_2O。

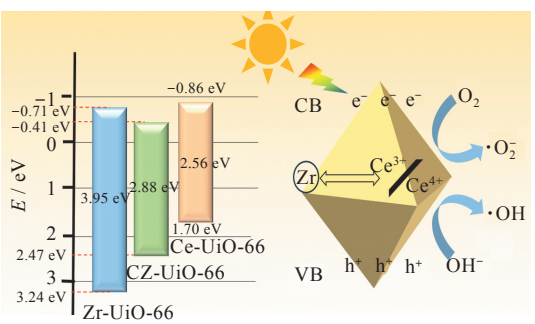


图11 CZ-UiO-66的光催化反应机理图

Fig. 11 Photocatalytic RhB degradation mechanisms of CZ-UiO-66

3 结 论

将Ce元素引入UiO-66中对其金属原子进行部分置换,成功制备出铈锆双金属MOF复合光催化材料CZ-UiO-66。SEM、TEM表征结果显示CZ-UiO-66为分布均匀的八面体结构,粒径在70~130 nm之间;通过UV-Vis和EIS等光电性能测试

发现，Ce元素的引入拓宽了光催化材料的光吸收范围，延长了材料的电子寿命，加速了光生电子-空穴对的分离并且降低了界面电荷转移阻力，进而提高了材料的光催化性能。使用浓度为10×10^{-6}的RhB溶液对CZ-UiO-66进行光降解性能测试，复合材料较Zr-UiO-66可见光下催化降解RhB的效率提升了12%。

参考文献

[1] RECK I M, BAPTISTA A T A, PAIXãO R M, et al. Application of magnetic coagulant based on fractionated protein of *Moringa oleifera* Lam. seeds for aqueous solutions treatment containing synthetic dyes [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2020, 27(11): 12192−12201.

[2] KADIRVELU K, KARTHIKA C, VENNILAMANI N, et al. Activated carbon from industrial solid waste as an adsorbent for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution: kinetic and equilibrium studies [J]. Chemosphere, 2005, 60(8): 1009−1017.

[3] ZHANG Y Z, ZHAO M W, CHENG Q, et al. Research progress of adsorption and removal of heavy metals by chitosan and its derivatives: a review [J]. Chemosphere, 2021, 279: 130927.

[4] ZHANG B H, FANG C X, NING J, et al. Unusual aliovalent Cd doped γ -Bi_2MoO_6 nanomaterial for efficient photocatalytic degradation of sulfamethoxazole and rhodamine B under visible light irradiation [J]. Carbon Neutralization, 2023, 2(6): 646−660.

[5] SARAVANAN S, CAROLIN C F, KUMAR P S, et al. Biodegradation of textile dye Rhodamine-B by Brevundimonas diminuta and screening of their breakdown metabolites [J]. Chemosphere, 2022, 308: 136266.

[6] ZHANG X H, MA D Z, ZHU X B. Insights into bicarbonate enhanced heterogeneous Fenton catalyzed by Co/Cu/zeolite for degradation of rhodamine B [J]. Environmental Engineering Research, 2024, 29(1): 230095.

[7] GREENLEE L F, LAWLER D F, FREEMAN B D, et al. Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges [J]. Water Research, 2009, 43(9): 2317−2348.

[8] LI P W, ZHAO T, ZHAO Z H, et al. Biochar derived from chinese herb medicine residues for rhodamine B dye adsorption [J]. ACS Omega, 2023, 8(5): 4813−4825.

[9] 刘艳芳，崔龙鹏，侯吉礼. 煤气化飞灰合成有序介孔纳米氧化硅及其吸附罗丹明B的性能 [J]. 煤炭学报，2022，47(11)：3991−3998.

[10] YANG X D, SHAO X Q, TONG J, et al. Removal of aqueous eriochrome blue-black R by novel Na-bentonite/hickory biochar composites [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 311: 123209.

[11] ZHAO C, WANG J S, CHEN X, et al. Bifunctional Bi12O17Cl2/MIL-100 (Fe) composites toward photocatalytic Cr(VI) sequestration and activation of persulfate for bisphenol A degradation [J]. Science of The Total Environment, 2021, 752: 141901.

[12 CHAIRUNGSRI W, SUBKOMKAEW A, KIJJANAPANICH P, et al. Direct dye wastewater photocatalysis using immobilized titanium dioxide on fixed substrate [J]. Chemosphere, 2022, 286: 131762.

[13] CHEN D, ZHENG Y T, HUANG N Y, et al. Metal-organic framework composites for photocatalysis [J]. EnergyChem, 2024, 6(1): 100115.

[14] CAVKA J H, JAKOBSEN S, OLSBYE U, et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(42): 13850−13851.

[15] AHMADIJOKANI F, MOLAVI H, REZAKAZEMI M, et al. UiO-66 metal-organic frameworks in water treatment: a critical review [J]. Progress in Materials Science, 2022, 125: 100904.

[16] 张金辉，张焕，朱新锋，等. UiO-66复合材料用于典型有机污染物吸附和光催化氧化的研究进展 [J]. 化工进展，2023，42(1)：445−456.

[17] CAI G, JIANG H L. A modulator-induced defect-formation strategy to hierarchically porous metal-organic frameworks with high stability [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(2): 563−567.

[18] WU X P, GAGLIARDI L, TRUHLAR D G. Cerium metal-organic framework for photocatalysis [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(25): 7904−7912.

[19] LIU C, SHI Y Z, CHEN Q, et al. The defect-modulated UiO-66 (Ce) MOFs for enhancing photocatalytic selective organic oxidations [J]. Rare Metals, 2025, 44(4): 2462−2473.

[20] ZHANG Y F, WANG Q, XUE D X, et al. Single-crystal synthesis and diverse topologies of hexanu-clear CeIV-based metal-organic frameworks [J]. Inorganic Chemistry, 2020, 59(16): 11233−11237.

[21] HE H H, YUAN J P, CAI P Y, et al. Yolk-shell and hollow Zr/Ce-UiO-66 for manipulating selectivity in tandem reactions and photoreactions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(31): 17164−17175.

本文编辑：张　瑞