

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.06.006

## 缺陷化 UiO-66@CdS 催化剂制备及其可见光降解 MB

许世超<sup>1,2</sup>, 肖欢欢<sup>1</sup>, 杨杰<sup>1</sup>, 陆云瑞<sup>1</sup>, 康梦竹<sup>2</sup>, 梁静<sup>2</sup>

(1. 天津工业大学 化学学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 环境科学与工程学院, 天津 300387)

**摘要:** 为改善 UiO-66 对可见光利用率低以及 CdS 易于光腐蚀的问题, 通过简单溶剂热法成功将缺陷化 UiO-66 与六方相 CdS 纳米球复合, 制备了 n-n 异质结光催化剂即缺陷化 UiO-66@CdS(UC)。采用 SEM、TEM/HRTEM、XRD、XPS 等方法对复合材料的形貌结构进行表征, 对其光电性能进行测试; 采用该催化剂对亚甲基蓝(MB)进行光催化降解, 并分析其降解机理。结果表明: 复合材料 UC 的光电性能远远优于 UiO-66 和 CdS, n-n 异质结的构建有效抑制了光生载流子的复合, 并加速了迁移速率, 使得材料的光催化活性大大提升, 空穴( $h^+$ )在催化反应中起关键作用; 缺陷化 UiO-66@CdS 催化剂在 140 min 对 MB 的降解率达到 99.63%, 降解速率分别是 UiO-66 和 CdS 的 4.23 和 3.33 倍。

**关键词:** 硫化镉; UiO-66; n-n 异质结; 催化剂; 可见光降解; 光电性能; 亚甲基蓝

中图分类号: X522

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)06-0040-08

### Fabrication of defective UiO-66@CdS nanocatalyst and its visible-light-driven degradation of MB

XU Shichao<sup>1,2</sup>, XIAO Huanhuan<sup>1</sup>, YANG Jie<sup>1</sup>, LU Yunrui<sup>1</sup>, KANG Mengzhu<sup>2</sup>, LIANG Jing<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** In order to improve the problems of low visible light utilization of UiO-66 and easy photocorrosion of CdS, the defective UiO-66 was successfully combined with hexagonal phase CdS nanosphere by simple solvent thermal method, forming n-n heterojunction photocatalyst, namely defective UiO-66@CdS. The morphology and structure of the composite were characterized by methods including SEM, TEM/HRTEM, XRD, and XPS, and its photoelectric properties were tested. Meanwhile, the composite was used as a catalyst for the photocatalytic degradation of methylene blue (MB), and the corresponding degradation mechanism was analyzed. The results show that the photoelectric performance of the composite UC is far better than that of UiO-66 and CdS, and the construction of n-n heterojunction effectively suppresses the composite of photogenerated carriers and accelerates the migration rate, which greatly improves the photocatalytic activity of the material.  $h^+$  plays a key role in the catalytic reaction. The defective UiO-66@CdS catalyst achieved a degradation rate of 99.63% for MB within 140 minutes, and its degradation rate was 4.23 and 3.33 times that of pure UiO-66 and CdS, respectively.

**Key words:** CdS; UiO-66; n-n heterojunction; catalyst; visible-light-driven degradation; photocatalytic properties-methylene blue(MB)

近年来,随着工业化进程的持续加快,废水处理难题日益凸显,成为环保领域的关注焦点。光催化技术具备成本较低、操作简便且可实现无害化处理等显著优势<sup>[1-2]</sup>,其基于半导体材料实现光催化去除污染物

的应用方向已引起研究人员的广泛关注。但大多数光催化剂由于能隙较宽,对可见光难以发挥活性<sup>[3]</sup>,而可见光在太阳辐射中约占 50%,所以对于可见光催化剂的研究受到了诸多青睐。新兴的金属骨架材料(MOF)

收稿日期: 2024-03-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51772208、51678409)

通信作者: 许世超(1975—),男,博士,副教授,主要研究方向为高分子材料。E-mail: xushichao@tiangong.edu.cn

拥有相互连接的三维(3D)开腔,具有比表面积大、易于透光、可替换有机配体和催化中心、可调节有序孔径等特性<sup>[4]</sup>,在催化、吸附等方面有着巨大应用潜力。特别是铅基 MOF(UiO-66)凭借其显著的半导体特性、卓越的热稳定性和良好的物理化学稳定性,被公认为当前最具应用潜力的光催化材料之一<sup>[5]</sup>,然而该材料的带隙能量较宽(约 4 eV),光催化活性较差。

作为 n 型半导体的硫化镉(CdS)拥有较窄带隙,在室温下的禁带宽度为 2.4 eV,与 TiO<sub>2</sub> 或 ZnO 相比具有更高的光捕获和利用能力。CdS 具有 2 种晶型<sup>[6]</sup>,其中纤锌矿型 CdS 为结构不对称的六方晶相,具有高效的电荷转移能力和较高的比表面积,有利于提高负载能力。但遗憾的是作为单体存在的 CdS 稳定性差,极易受到光腐蚀,从而限制了 CdS 在光催化方面的应用。将 CdS 与其他半导体材料复合构建异质结,是目前提高 CdS 稳定性、促进复合物中光生载流子分离、延长载流子寿命的常用手段。Jia 等<sup>[7]</sup>将聚苯胺和多壁碳纳米管引入到空心 CdS 球体表面合成复合材料,用于降解废水中的丁基黄药钠,70 min 降解率达到 99.2%。Fan 等<sup>[8]</sup>设计并制备了一种由 CdS、钒酸铟(InVO<sub>4</sub>)和钒酸铋(BiVO<sub>4</sub>)组成的具有叶片结构的新型 Z 型光催化剂,表现出出色的可见光捕获能力和出色的光生电子-空穴对分离效率。Dong 等<sup>[9]</sup>将空心纳米球集成到金属有机骨架 UMCM-1 表面形成新型复合材料,在可见光下对罗丹明 B(RhB)和四环素(TC)都表现出优异的降解性能。Li 等<sup>[10]</sup>为了提高窄半导体 CdS 的光催化活性,通过光沉积法将无定型硫化钼(MoS<sub>x</sub>)助催化剂负载到 CdS 表面,其在可见光照射下产氢速率是纯 CdS 的 2.8 倍。

本文采用简单的溶剂热法成功合成了缺陷化 UiO-66@CdS 复合材料,通过调整缺陷型 UiO-66 的投料量制备出不同 Cd/Zr 比例的复合材料,以亚甲基蓝(MB)为目标污染物评价其光催化活性,并在自由基捕获实验中探讨降解机理。

## 1 实验部分

### 1.1 实验所用材料和仪器

试剂:硝酸镉四水合物(Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O),上海玻尔化学试剂有限公司;硫脲(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S),天津市光复科技发展有限公司;冰乙酸(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>),天津市益力化学试剂科技有限公司;四氯化锆(ZrCl<sub>4</sub>)、对苯二甲酸(H<sub>2</sub>(BDC))(下文以 PAT 代指),上海阿拉丁试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺(DMF),天津市科密欧化学试剂有限公司。试剂均为分析级,无需进一步纯化使用。

仪器:DF-101S 型恒温水浴磁力搅拌器,河南爱博特科技发展有限公司;KH-3200DE 型超声清洗器,昆山禾创超声仪器有限公司;DZF-6020 型真空干燥箱,上海申贤恒温设备厂;TG 16G 型离心机,杭州聚同电子有限公司;ME 104E 型电子天平,美国梅特勒托利多公司;D/Max-2500 型 X 射线衍射仪,日本理学公司;FTIR-650 型傅里叶红外光谱仪,天津港东科技股份有限公司;S4800 型扫描电子显微镜、H7650 型透射电子显微镜,日本日立公司;JEM-F200 型高分辨率透射电子显微镜,日本电子(JEOL)公司;UV-2600 型紫外-可见分光光度计,日本岛津公司;CHI760E 型电化学工作站,上海辰华仪器有限公司。

### 1.2 催化剂的制备

#### 1.2.1 CdS 的制备

在参考文献[12]的基础上略做调整,通过简易水热法合成 CdS 样品。在 60 mL 乙醇中加入 3.70 g 硝酸镉四水合物(Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)搅拌一段时间,使其完全溶解;向反应体系中加入 0.90 g 硫脲和 1.33 g PVP,继续搅拌使体系变均一;将溶液转移到 100 mL 反应釜中,在 120 °C 下反应 24 h;反应结束后,用去离子水和无水乙醇离心数次,然后将样品放入烘箱中干燥,得到 CdS 样品。

#### 1.2.2 缺陷化 UiO-66@CdS 制备

通过简单的溶剂热法一步合成不同摩尔比的 UiO-66@CdS。首先将先前制得的 0.144 g CdS 分散于 60 mL DMF 中超声 30 min,得到 CdS 悬浊液;将 0.233 g ZrCl<sub>4</sub> 超声 10 min 分散于悬浊液中,再添加 0.166 g H<sub>2</sub>(BDC)后超声 20 min 加速溶解,搅拌 20 min,同时缓慢逐滴加入冰乙酸 4.800 g;将溶液转移到高压釜,于 120 °C 加热 24 h;用 DMF 和乙醇交替各洗 3 次,在 80 °C 干燥箱中放置 12 h。所得产物经过研磨后为淡黄色粉末,该样品中 Cd 和 Zr 的摩尔比  $n(\text{Cd}):n(\text{Zr})=1:1$ ,记为 UC1。通过相同的实验步骤,得到  $n(\text{Cd}):n(\text{Zr})=1:1,1:2.5,1:5$  的催化剂,记为 UC- $x(x=1,2.5,5)$ 。

### 1.3 结构表征与性能测试

#### 1.3.1 结构表征

采用 D/Max-2500 型 X 射线衍射仪对样品的晶相结构进行(XRD)表征,采用 Cu-K $\alpha$  辐射,扫描速率 0.02 °/s,扫描范围  $2\theta$  为 5°~60°;采用 FTIR-650 型傅里叶红外光谱仪(FTIR)分析样品官能团结构;采用 S4800 型扫描电子显微镜(SEM)对样品的表面形貌进行表征;采用 H7650 型透射电子显微镜(TEM)和 JEM-F200 型高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)表征复合材料的光学性能;采用 UV-2600 型紫外-可见分光光度计分析固体的紫外-可见吸收光谱(DRS),以

BaSO<sub>4</sub> 为基底,扫描范围为 200~800 nm。

### 1.3.2 光催化性能测试

采用亚甲基蓝(MB)溶液为降解目标,使用装有 420 nm 滤光片的氙灯在 300 W 功率下进行降解,开灯前夕,取 20 mg 催化剂于 40 mL (质量浓度  $C_0 = 20 \text{ mg/L}$ ) 污染物中,匀速搅拌 30 min,使样品达到吸附-解析平衡后开始光照,每 30 min 取样 4 mL 污染物,用针管加滤头滤去催化剂得到清液,用 UV-2600 型紫外-可见分光光度计测量其浓度,求得降解率。在活性捕获实验中,不改变先前的降解过程,仅加入捕获剂乙二胺四乙酸(EDTA)、苯醌(BQ)和异丙醇(IPA)作用于  $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^{\text{III}}$ 。

### 1.3.3 光电性能测试

采用 CHI760E 型电化学工作站分析样品的光电性能,包括电化学阻抗谱(EIS)、电流随时间变化曲线( $i-t$ )和莫特-肖特基曲线(Mott-Schottky, MS),光源使用中教金源的氙灯(功率为 300 W)。采用 Pt 丝、Ag/AgCl 和载有样品的 ITO 玻璃分别作为三电极系统中的对电极、参比电极和工作电极,电解液采用 0.1 mol/L NaSO<sub>4</sub> 溶液。工作电极具体的制备方法为:取 10 mg 样品溶于 0.1 mL DMF 中,滴加 25  $\mu\text{L}$  Nafion (质量分数为 5%)作黏合剂,之后超声使浆液分散均匀,逐滴滴加该浆液到活性面积为 1 cm<sup>2</sup> 的 ITO 玻璃的导电面上,用胶带作间隔物使样品成膜边缘更加规整,将其放置于室温阴暗处干燥 12 h 即可。在开路电压为 0.1 V、300 W 氙灯 30 s 间隔光照下测试  $i-t$  曲线;在 0.01~100.00 kHz 范围内进行电化学阻抗(EIS)测试;在 AC 频率为 500 和 1 000 Hz 条件下测得 MS 曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

对不同样品粉末采用 XRD 表征,以了解合成样品的晶体结构,如图 1 所示。

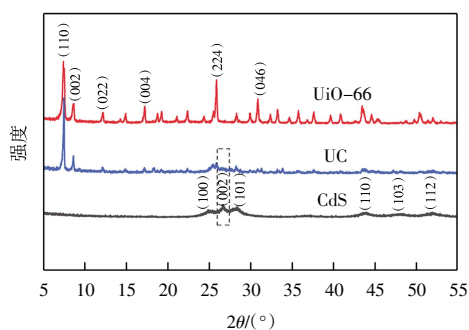


图 1 CdS、UiO-66、UC 的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of CdS, UiO-66, and UC

由图 1 可知,CdS 显示出了与六方相 CdS(JCPDS 卡号 01-0780)标准数据较为匹配的数据,在  $2\theta = 25.08^\circ$ 、 $26.61^\circ$ 、 $28.23^\circ$ 、 $43.68^\circ$ 、 $47.51^\circ$ 、 $51.92^\circ$  处分别出现了(100)、(002)、(101)、(110)、(103)、(112)晶面,初步标志着 CdS 六方相结构合成,同时无杂峰出现,结晶度和纯净度良好<sup>[12]</sup>。对于拥有缺陷的 UiO-66 而言,可以看到晶化程度有所降低,但与之前报道相似<sup>[13-14]</sup>,出现了 UiO-66 的特征衍射峰,在  $7.40^\circ$ 、 $8.67^\circ$ 、 $25.53^\circ$ 、 $30.87^\circ$  处出现的衍射峰归于(111)、(002)、(422)、(046)晶面。复合物 UC<sub>x</sub> 中均出现 CdS 和 UiO-66 的特征衍射峰,但相比于 CdS 在  $2\theta = 26.61^\circ$  处的(002)晶面,UC 在此处的衍射峰向左偏移,这是由于存在宏观残余应力而引起的晶格畸变<sup>[15]</sup>。总体而言,单体 UiO-66 和 CdS 的特征衍射峰均出现在了复合材料的谱图中,且没有额外杂峰,表明复合材料的结晶度和纯净度良好。

### 2.2 FTIR 分析

图 2 为 CdS、UiO-66、UC 的 FTIR 谱图。

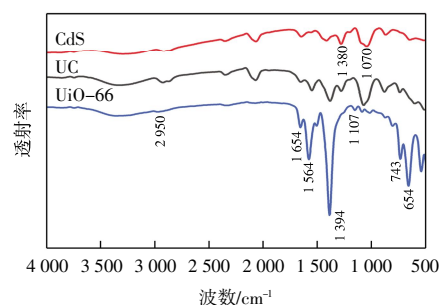


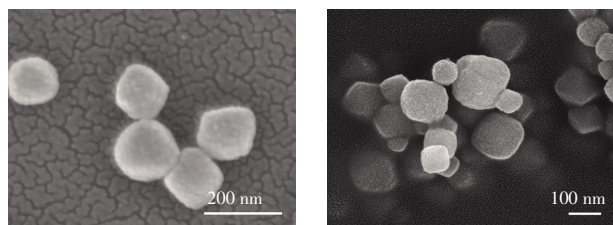
图 2 CdS、UiO-66、UC 的 FTIR 谱图

Fig.2 FTIR spectra of CdS, UiO-66, and UC

由图 2 的 UiO-66 图谱可知,1 654 cm<sup>-1</sup> 处对应于 DMF 中的 C=O 不对称拉伸振动;在 1 564 和 1 394 cm<sup>-1</sup> 处对应于-COOH 的反对称与对称伸缩振动;在 1 350~1 700 cm<sup>-1</sup> 范围的特征吸收区中,作为典型特征,COO-的不对称伸缩对应于波数 1 564 cm<sup>-1</sup>,COO-的对称伸缩对应于波数 1 394 cm<sup>-1</sup>,其相位差为 170 cm<sup>-1</sup>,表明复合物配位模式为螯合二齿配位<sup>[16]</sup>;743 cm<sup>-1</sup> 处对应 H<sub>2</sub>(BDC) 配体中的 OH 振动<sup>[17]</sup>;654 cm<sup>-1</sup> 处强峰与 O-Zr-O 键的不对称伸缩振动有关<sup>[18]</sup>;550 cm<sup>-1</sup> 处对应于 Zr-O 键振动峰。对于 CdS 的吸收光谱,1 380 cm<sup>-1</sup> 和 1 070 cm<sup>-1</sup> 处属于 Cd-S 键的特征吸收峰<sup>[19]</sup>。复合材料 UC 以 CdS 为主体,UiO-66 的投料较少,所以红外谱图显示,其大体上保留了 CdS 的结构,但也能明显看出 UiO-66 的引入使其在主要官能团的特征波数有所响应。如 UC 在 1 564 和 1 394 cm<sup>-1</sup> 处出现属于 PTA 中羧基的反对称和对称伸缩振动,并在 600~800 cm<sup>-1</sup> 范围内出现峰的加强,对应于 Zr-O 键的振动,进一步证实了 UC 复合材料合成成功。

### 2.3 SEM分析

对样品 UiO-66 进行表面形貌分析,如图 3 所示,展示了加酸刻蚀前后 UiO-66 颗粒尺寸的变化。



(a) 刻蚀前

(b) 刻蚀后

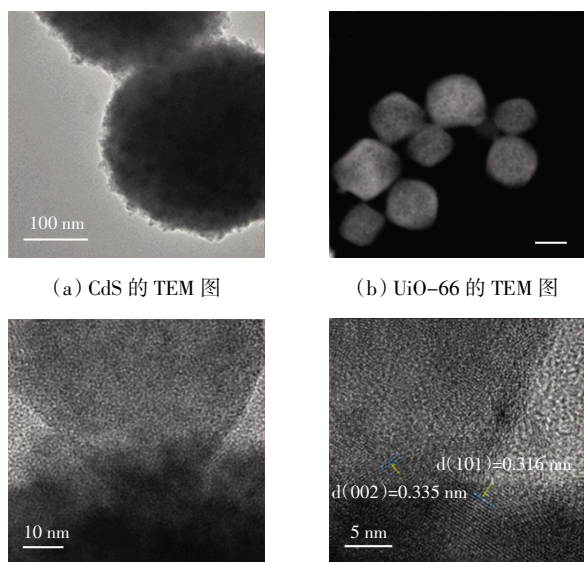
图 3 加酸刻蚀前后 UiO-66 的 SEM 图

Fig.3 SEM images of UiO-66 before and after acid etching

由图 3 可以看出,刻蚀前样品尺寸大小为 150 nm 左右,经冰乙酸刻蚀后 UiO-66 的粒径减小为 50~100 nm,且 UiO-66 颗粒更加规整,呈棱角鲜明的正八面体结构。缺陷化后的 UiO-66 小颗粒更易聚集,从而会形成颗粒与颗粒之间因堆积而产生的孔洞,这种孔洞的形成能够较好地容纳有机污染物分子,给反应提供更多的活性位点。

### 2.4 TEM分析

采用 TEM 图像可以观察到样品的形态和结构,CdS、UiO-66 的 TEM 图和 UC 的 HRTEM 图如图 4 所示。



(c) UC 的 HRTEM 谱图

(d) UC 的 HRTEM 谱图放大

图 4 CdS、UiO-66 的 TEM 图和 UC 的 HRTEM 图

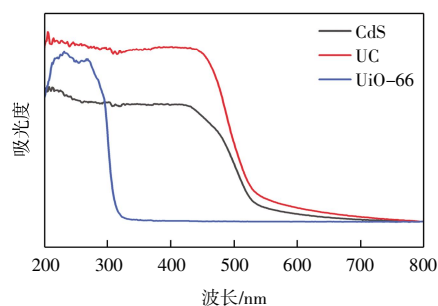
Fig.4 TEM images of CdS, UiO-66, and HRTEM images of UC

由图 4(a)可知,本文所制备的 CdS 为许多小球团簇形成的圆球大颗粒,边界颗粒感明显。由图 4(b)可以看到,缺陷化 UiO-66 多为平均粒径为 70 nm 的纳米球状结构,由于 UiO-66 作为有机金属骨架材料对电子束较为敏感,一般电子束打下来几分钟内结构就

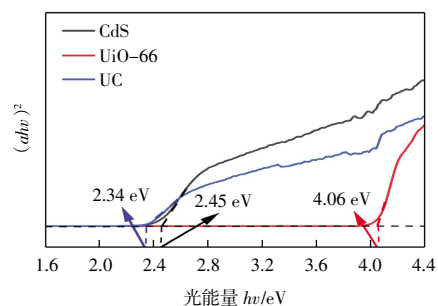
会坍塌,故从图 4(b)中大致能看出 UiO-66 的投射阴影整体呈方形,边界整齐,内部结构均匀。图 4(d)为图 4(c)的放大图,由图 4(d)可以看出,边界清晰规整的 UiO-66 表面附着有薄透的 CdS 小颗粒,而且可以清晰地看到 CdS 的晶格条纹,平面间距 0.316 nm 和 0.335 nm 分别属于 CdS 的(101)和(002)晶面<sup>[20]</sup>。

### 2.5 DRS 分析

CdS、UiO-66、UC 的 DRS 谱图和禁带带隙能量图如图 5 所示。



(a) UV-vis 谱图



(b) 禁带带隙能量图

图 5 CdS、UiO-66、UC 的 DRS 谱图和禁带带隙能量图

Fig.5 UV-vis DRS spectra and band gap energy diagram of CdS, UiO-66, and UC

图 5(a)显示了复合物 UC 和 CdS、UiO-66 样品对光的吸收能力。对图 5(a)紫外谱图分析可知,单体 UiO-66 的吸收带边位于 320 nm 左右,对紫外光表现出强吸收,CdS 的吸收带边在 540 nm 左右,复合材料 UC 的吸收带边相对于二者而言都出现了红移,且范围在 400~800 nm 之间,属于可见光区域,这种变化使得复合材料 UC 对可见光的吸收利用能力更好。同时可以发现,CdS 的吸收光谱在大于 500 nm 的波长处显示出明显的吸收拖尾,这说明它在可见光范围内具有很强的吸收能力,因此可以看到复合物 UC 也在一定程度上出现拖尾现象,且更胜于单体 CdS,进一步提高了复合物利用光的能力。

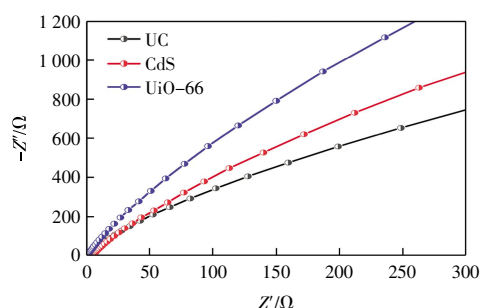
图 5(b)为根据 UV-Vis DRS 谱图进行计算得到的 CdS、UiO-66 和复合物 UC 的禁带带隙能量图。样品带隙能量采用式(1)所示 TAUG 公式<sup>[21]</sup>估算:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{n/2} \quad (1)$$

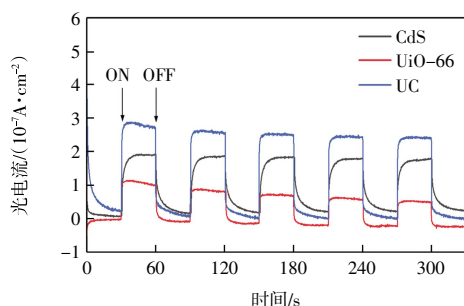
式中:  $\alpha$  为光吸收指数;  $h$  为普朗克常数;  $\nu$  指光的频率;  $A$  为常数;  $E_g$  为半导体带隙能量<sup>[23]</sup>。如图 5(b) 所示采用  $(\alpha h\nu)^2$  对  $h\nu$  作图, 其中, UiO-66 具有较大带隙能量  $E_g$  值为 4.06 eV, 因而只对紫外光有较强吸收能力; CdS 的  $E_g$  值为 2.45 eV, 复合之后得到的 UC 的  $E_g$  值为 2.34 eV, 禁带宽度变窄, 有利于吸收更多的太阳光。由于水分解在热力学角度属于吉布斯自由能变大于零的非自发反应过程, 需要外界能量推动, 而水分解的理论分解电压为 1.23 eV, 所以在进行光催化水分解反应时就需要半导体吸收至少 1.23 eV 的能量, 故需要半导体的禁带宽度大于 1.23 eV, 并且使入射光的能量大于半导体禁带宽度。但由于在实际的光催化反应中, 存在过电势的影响, 故规定一般用于光催化水分解产氢的半导体需本身禁带宽度大于 1.80 eV。因此, 禁带带隙能量值为 2.34 eV 的 UC 非常符合光催化所需的条件, 在后续实际的光催化反应中, UC 确实表现出更优异的光催化性能。

## 2.6 光电性能分析

图 6 所示为 CdS、UiO-66 和复合物 UC 的电化学阻抗及光电流相应谱图。



(a) 样品的电化学阻抗



(b) 样品的瞬时光电流响应

图 6 CdS、UiO-66、UC 的电化学阻抗及光电流相应谱图

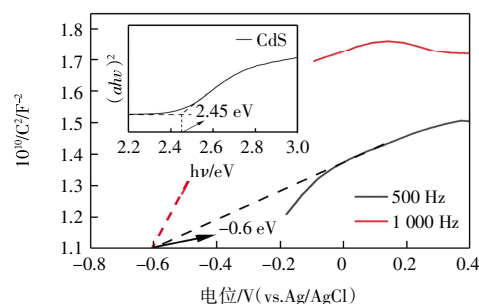
Fig.6 EIS plots and photocurrent response plots of UiO-66, CdS, and UC

图 6(a) 展示了光照时 CdS、UiO-66 和复合物 UC-2.5 的电化学阻抗图(EIS), 已有机理证明, 光生电子-空穴的复合率降低, 导致载流子数目提高, 使材料有

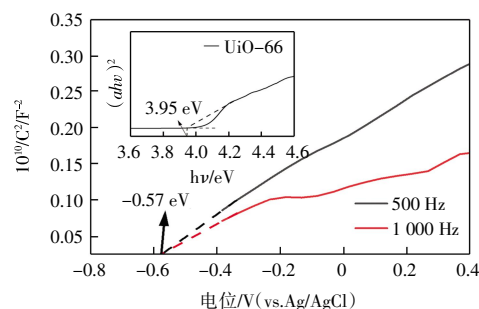
更小的阻抗值, 显示在电化学阻抗图中为更小的弧半径。由图 6(a) 可知, 阻抗半径大小为复合物 UC-2.5 < CdS < UiO-66, 可以看出 UC 构造的异质结构增加了内部磁场, 有效抑制了电子空穴对复合, 使电子流传输效率加快, 导电性能提高, 对应于图中的阻抗值较小。图 6(b) 也验证了这一结论, 光催化材料在光辐照射下, 通过吸收光能激发电子跃迁, 然后在闭合电路中受电压影响, 发生定向流动进而产生光电流<sup>[23]</sup>。以 30 s 间歇开灯循环给光条件下, CdS、UiO-66 和复合物 UC 均表现出可复现的瞬时光电流响应。其中, 复合物 UC 表现出更高的光电流强度, 优于 CdS 和 UiO-66, 意味着 CdS 和 UiO-66 构建的异质结构有助于光生电荷分离, 电子传输效率加快, 进而表现为更高的光电流响应。

## 2.7 MS 分析

Mott-Schottky (MS) 曲线常被用来评估样品平带位置, 以便于分析合成材料(下文中的 UiO-66@CdS) 的光催化机理, 为准确找到平带电位并排除偶然性, 本文采用 500 和 1 000 Hz 2 种频率进行测试, 得到 CdS 和 UiO-66 的 MS 曲线如图 7 所示。



(a) CdS 在 500 Hz、1 000 Hz 下的 MS 曲线



(b) UiO-66 在 500 Hz、1 000 Hz 下的 MS 曲线

图 7 CdS 和 UiO-66 的 MS 曲线

Fig.7 MS curves for CdS and UiO-66

由图 7 可以看出, CdS 和 UiO-66 的 MS 曲线均为正相关, 说明两者都是 n 型半导体。相对于 Ag/AgCl 电极的原始平带电位( $V_b$ ), 测得 UiO-66 的原始平带电位为 -0.57 eV, CdS 的原始平带电位为 -0.60 eV。  $V_b$  (NHE) 和  $V_b$  (Ag/AgCl) 之间的关系可参考式(2)进行

转换<sup>[24]</sup>:

$$E_{(\text{NHE}, \text{pH}=7)} = E_{(\text{Ag}/\text{AgCl})} - 0.059 \cdot (7 - \text{pH}_{(\text{electrolyte})}) + 0.198 \quad (2)$$

经换算后相对标准氢电极, UiO-66 的原始平带电位  $V_{\text{fb}}$  (NHE) 为  $-0.372 \text{ eV}$ , CdS 的原始平带电位  $V_{\text{fb}}$  (NHE) 为  $-0.402 \text{ eV}$ 。对于 n 型半导体而言, 导带电位大约比平带电位负  $0.100 \text{ eV}$ , 因此转换后的导带位置 UiO-66  $E_{\text{CB}} = -0.472 \text{ eV}$ , CdS  $E_{\text{CB}} = -0.502 \text{ eV}$ 。结合前文中得到的 UiO-66 的禁带宽度为  $4.060 \text{ eV}$  以及 CdS 的禁带宽度为  $2.450 \text{ eV}$ , 根据公式  $E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{g}}$ <sup>[25]</sup> 可计算得到 UiO-66 的价带位置为  $E_{\text{VB}} = 3.588 \text{ eV}$ , CdS 的价带位置为  $E_{\text{VB}} = 1.948 \text{ eV}$ 。价带位置越正, 说明原材料对可见光吸收较强, 同时, 对于复合材料 UC 来说可预见性的知道对于可见光有较强的吸收。

## 2.8 光催化活性评估

为了研究光催化体系 UC-x 复合材料的光催化性能, 采用  $20 \text{ mg/L}$  MB 溶液作为降解目标, 在波长大于  $420 \text{ nm}$  的可见光下进行催化降解实验, 并针对降解情况作了一级反应动力学图, 以准确评价材料的光催化活性, 结果如图 8 所示。

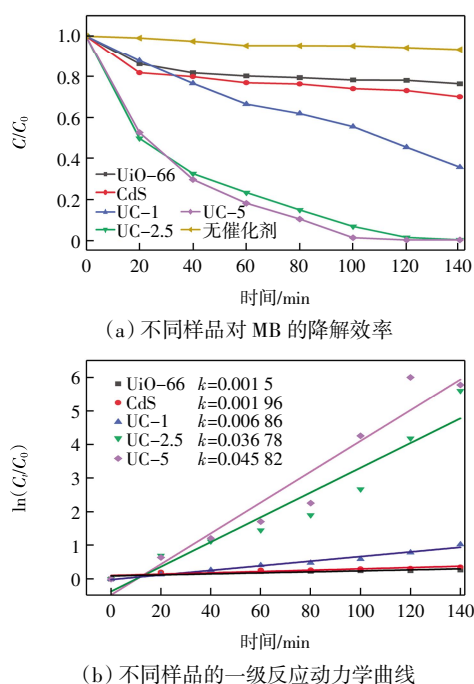


图 8 不同样品的光催化降解效率和动力学曲线

Fig.8 Photocatalytic degradation efficiency and kinetic profiles for different samples

图 8(a) 显示了空白组和采用不同催化剂的光催化体系在降解过程中的 MB 质量浓度 ( $C/C_0$ ) 变化。由于在没有光催化剂作用下 MB 降解效率极低, 可认为 MB 无自降解。显然复合物 UC 相较于 CdS 和 UiO-66 表现出更优秀的光催化活性, 单体 UiO-66 和 CdS 都

没能体现出较为理想的降解效率。这是由于 UiO-66 禁带宽度较宽, 本身对可见光的利用能力很弱; 而 CdS 虽然禁带宽度窄, 理论上能充分利用可见光, 但它本身在光照条件下容易发生光腐蚀, 生成  $\text{Cd}^{2+}$  和 S 单质, 导致 CdS 晶体被破坏, 从而影响其光催化性能。但是复合材料 UC 系列却表现出优异的光降解性能, 其中 UC-2.5 和 UC-5 都达到了 99.6% 的降解率, 只有 UC-1 稍逊, 达到 64.2% 的降解率。比较不同 UiO-66 负载量的 UC, UC-1 的降解效率相比 UC-2.5、UC-5 还是存在一定差距, 原因是 CdS 本身为无孔结构, 较少量的 UiO-66 提供给体系的孔道和活性位点也较少, 使得其光催化降解能力没能充分发挥。通过增大 UiO-66 的负载量可使得降解效果显著提升, 但由于降解效果优异, 过多的 UiO-66 负载也无法达到更进一步的提升, 因此认定 UC-2.5 为最佳比例。

当染料的初始浓度 ( $C_0$ ) 非常小时, 染料的降解可归因于使用简化 Langmuir-Hinshelwood 模型的伪一级反应<sup>[26]</sup>, 可通过线性拟合计算出表观速率常数 ( $k$ )。由图 8(b) 可以看出,  $-\ln(C_t/C_0)$  与时间  $t$  较好的线性关系证明了该模型的实用情况, UC-5 具有最大的降解速率常数; 按照  $k$  值大小排序为 UC-5 ( $0.04582 \text{ min}^{-1}$ ) > UC-2.5 ( $0.03678 \text{ min}^{-1}$ ) > UC-1 ( $0.00686 \text{ min}^{-1}$ ) > CdS ( $0.00196 \text{ min}^{-1}$ ) > UiO-66 ( $0.0015 \text{ min}^{-1}$ ), 复合材料 UC-5 表观速率常数  $k$  值最高, 分别是 UiO-66 的 30.55 倍, CdS 的 23.34 倍。由于伪一级动力学的表观速率常数在一定程度上反应了光催化活性, 由此说明 UC-5 光催化活性最好, 由于 UC-2.5 的降解效率与 UC-5 基本无差, 都能达到极好的污染物降解效果, 考虑到原料投入与实际结果反馈, 本文选用 UC-2.5 作为进一步研究的对象, 对 UC-2.5 进行了循环稳定性测试, 结果如图 9 所示。

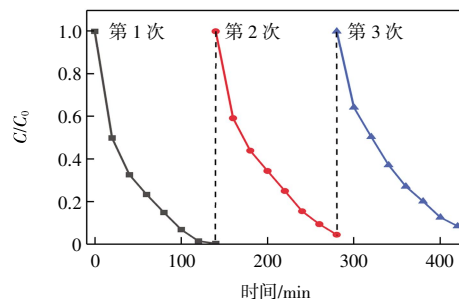


图 9 UC-2.5 的循环稳定性

Fig.9 Cycling stability of UC-2.5

由图 9 可以看出, 在 3 次循环实验中, UC-2.5 对 MB 的降解率分别为 99.63% (第 1 次)、95.54% (第 2 次)、91.46% (第 3 次), 降解性能略为减弱但仍保留在 90% 以上。整体上看, 复合物 UC 即 UiO-66@CdS 材料具有一

定的抗光刻蚀能力,具有可重复利用性。

## 2.9 机理分析

通过光催化降解过程中活性物质的捕捉实验,可以研究光催化降解反应机理。其中,乙二胺四乙酸二钠盐(EDTA)用来捕捉光生空穴( $h^+$ ),异丙醇(IPA)用来捕捉羟基自由基( $\cdot OH$ ),苯醌(BQ)主要用于超氧自由基( $\cdot O_2^-$ )<sup>[13]</sup>。图10显示了未添加及添加3种捕获剂对降解的影响情况。

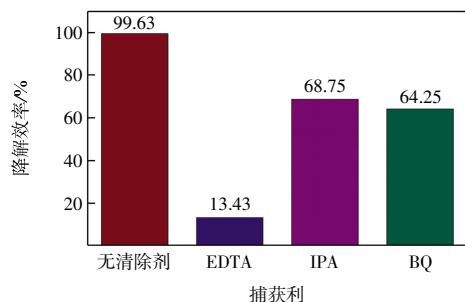


图10 UC-2.5的活性物质捕捉

Fig.10 Active substance capture for UC-2.5

由图10可以看出,EDTA的影响远远大于另外2个捕获剂,有效抑制了光催化降解效率,仅为13.43%,可以判断空穴是光催化降解过程中的有效活性物质。其次,加入BQ和IPA后,降解率分别为64.25%和68.75%,表明羟基自由基和超氧自由基同样起作用,但对降解贡献较小。整体来看,在UiO-66@CdS光催化体系中,空穴为主要有效活性物质,而羟基自由基和超氧自由基为辅助有效活性物质。

对于非均匀光催化体系而言,若入射光能量超过禁带能量( $h\nu > E_g$ ),半导体材料便开始吸收光子,激发出电子( $e^-$ )和空穴( $h^+$ ),由于水和氧气的参与,导致自由基 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ 的产生。为此,本文提出了图11所示UiO-66@CdS的可见光催化降解机理。

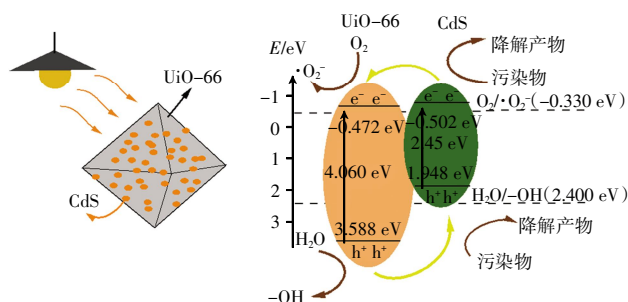
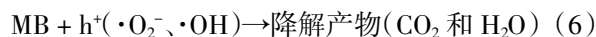
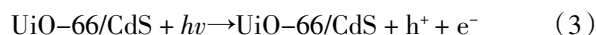


图11 可见光下UiO-66@CdS的降解机理

Fig.11 Degradation mechanism of UiO-66@CdS under visible light

复合型催化剂(UiO-66@CdS)可有效吸收入射光光子,激发产生电子-空穴( $e^-h^+$ )对;该 $e^-h^+$ 对在异质结电场的作用下在材料表面被分离,电子被激发至导

带(CB),空穴则留存于价带(VB)(式(3)—式(4))。这是因为CdS和UiO-66的禁带宽度分别为2.45 eV和4.06 eV,而复合之后UC-2.5的禁带宽度降至2.34 eV,使其理论上对可见光的利用能力优于2个单体材料,因此,可见光光源即可激发其价带电子跃迁,从而产生光生电子和空穴。由前文可知,CdS负于UiO-66的CB电位,电子在能量差作用下可快速转移到UiO-66的导带(CB),转移过程中的电子和UiO-66导带上的自由电子以及CdS导带中残留的自由电子都可以与 $O_2$ 反应生成自由基 $\cdot O_2^-$ 。同时,催化剂表面留下的 $h^+$ 自身具有很强的氧化性,可直接对有机污染物进行降解。综上所述,该体系的光催化反应可被描述为由UiO-66@CdS的异质结构引起的高级氧化还原反应。



## 3 结论

采用溶剂热法(乙二醇)合成CdS并成功将UiO-66与CdS复合,得到产物UiO-66@CdS,利用多种表征手段验证复合产物的形貌特点。

(1)利用电化学测试证明了复合材料具有良好的光电性能,高活性位点与n-n异质结构造使光催化能力得到有效提高,在可见光照射下表现出优异的载流子迁移能力,降低了电子和空穴的复合率,从理论上提高了材料的光催化性能。

(2)在降解MB溶液实验中,复合材料UC-2.5表现出最优秀的降解性能(99.63%)以及不错的循环稳定性,为有机废水处理及绿色化学领域提供了一种潜在应用。

## 参考文献:

- [1] LI Z Z, MENG X C, ZHANG Z S. Fabrication of surface hydroxyl modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with enhanced photocatalytic oxidation activity[J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(15): 3979-3993.
- [2] 贾子奇,王琛,赵甜甜,等.氮掺杂氧化石墨烯-TiO<sub>2</sub>/PAN复合纳米纤维膜的制备及其光催化性能[J].现代纺织技术, 2022, 30(3): 97-107.
- [3] JIA Z Q, WANG C, ZHAO T T, et al. Preparation and photocatalytic performance of N-doped graphene oxide/TiO<sub>2</sub>/PAN composite nanofiber membranes[J]. Advanced Textile Technology, 2022, 30(3): 97-107 (in Chinese).
- [3] HAN C Z, DONG P H, TANG H R, et al. Realizing high hydrogen evolution activity under visible light using narrow

- band gap organic photocatalysts[J]. *Chemical Science*, 2020, 12(5): 1796–1802.
- [4] 李庆, 吴志强, 李丹, 等. 金属-有机骨架处理印染废水的研究进展[J]. *纺织高校基础科学学报*, 2021, 34(3): 36–44.  
LI Q, WU Z Q, LI D, et al. Advances in the treatment of printing and dyeing wastewater by metal-organic frameworks [J]. *Basic Sciences Journal of Textile Universities*, 2021, 34(3): 36–44 (in Chinese).
- [5] ROGGE S M J, YOT P G, JACOBSEN J, et al. Charting the metal-dependent high-pressure stability of bimetallic UiO-66 materials[J]. *ACS Materials Letters*, 2020, 2(4): 438–445.
- [6] ZHANG K, GUO L J. Metal sulphide semiconductors for photocatalytic hydrogen production[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2013, 3(7): 1672.
- [7] JIA Y, ZHANG Y, ZHANG X, et al. Novel CdS/PANI/MWCNTs photocatalysts for photocatalytic degradation of xanthate in wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 309: 123022.
- [8] FAN Y Y, YANG R J, ZHU R S, et al. CdS-based artificial leaf for photocatalytic hydrogen evolution and simultaneous degradation of biological wastewater[J]. *Chemosphere*, 2022, 301: 134713.
- [9] DONG B W, WAN Y Q, CHENG Q R, et al. Synthesis of novel hollow CdS/UMCM-1 photocatalyst with enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants and hydrogen production[J]. *Ceramics International*, 2024, 50(9): 14101–14112.
- [10] 李佳, 吕毅东, 彭洋. 无定型 MoS<sub>x</sub>/CdS 的制备及其光催化产氢活性[J]. *天津工业大学学报*, 2018, 37(4): 53–58.  
LI J, LYU Y D, PENG Y, et al. Preparation of amorphous MoS<sub>x</sub>/CdS for photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2018, 37(4): 53–58 (in Chinese).
- [11] GAO Z Y, LIU N, WU D P, et al. Graphene-CdS composite, synthesis and enhanced photocatalytic activity[J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(7): 2473–2478.
- [12] LYU Y T, SHAO W Y, KONG Y L, et al. Boron doping g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> supported Cu<sub>2</sub>O for photocatalytic reforming of xylose into lactic acid [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109981.
- [13] LI Y J, SHANG X L, LI C H, et al. Novel p-n junction UiO-66/BiOI photocatalysts with efficient visible-light-induced photocatalytic activity[J]. *Water Science and Technology*, 2018, 77(5/6): 1441–1448.
- [14] SHA Z, WU J S. Enhanced visible-light photocatalytic performance of BiOBr/UiO-66(Zr) composite for dye degradation with the assistance of UiO-66[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(49): 39592–39600.
- [15] TAKASE A, ISHIMOTO T, SUGANUMA R, et al. Lattice distortion in selective laser melting (SLM)-manufactured unstable β-type Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy analyzed by high-precision X-ray diffractometry[J]. *Scripta Materialia*, 2021, 201: 113953.
- [16] ZHANG F H, CHENG W, YU Z H, et al. Microwave hydrothermally synthesized WO<sub>3</sub>/UiO-66 nanocomposites toward enhanced photocatalytic degradation of rhodamine B[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 4(4): 1330–1342.
- [17] LI J, GONG J L, ZENG G M, et al. Zirconium-based metal organic frameworks loaded on polyurethane foam membrane for simultaneous removal of dyes with different charges[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 527: 267–279.
- [18] CHEN C Q, CHEN D Z, XIE S S, et al. Adsorption behaviors of organic micropollutants on zirconium metal-organic framework UiO-66: Analysis of surface interactions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(46): 41043–41054.
- [19] WU X Q, ZHAO J, WANG L P, et al. Carbon dots as solid-state electron mediator for BiVO<sub>4</sub>/CdS/CdS Z-scheme photocatalyst working under visible light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 206: 501–509.
- [20] ZHANG K J, MOU Z, CAO S H, et al. MoS<sub>2</sub> grown *in situ* on CdS nanosheets for boosted photocatalytic hydrogen evolution under visible light[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(5): 2967–2975.
- [21] YUAN X Z, JIANG L B, CHEN X H, et al. Highly efficient visible-light-induced photoactivity of Z-scheme Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/Ag/WO<sub>3</sub> photocatalysts for organic pollutant degradation [J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4(11): 2175–2185.
- [22] MAN Z, MENG Y, LIN X C, et al. Assembling UiO-66@TiO<sub>2</sub> nanocomposites for efficient photocatalytic degradation of dimethyl sulfide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133952.
- [23] SAYED M S, MOHAPATRA D, BAYNOSA M L, et al. Three-dimensional core-shell heterostructure of tungsten trioxide/bismuth molybdate/cobalt phosphate for enhanced photoelectrochemical water splitting[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 598: 348–357.
- [24] BARIKI R, MAJHI D, DAS K, et al. Facile synthesis and photocatalytic efficacy of UiO-66/CdIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> nanocomposites with flowerlike 3D-microspheres towards aqueous phase decontamination of triclosan and H<sub>2</sub> evolution[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 270: 118882.
- [25] TIAN Q Z, OUYANG W M, WANG Y G, et al. One-step route for Z-scheme Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunction toward superior photoelectric and photocatalytic performance[J]. *Functional Materials Letters*, 2022, 15: 2251008.
- [26] WENG B, WU J, ZHANG N, et al. Observing the role of graphene in boosting the two-electron reduction of oxygen in graphene-WO<sub>3</sub> nanorod photocatalysts[J]. *Langmuir*, 2014, 30(19): 5574–5584.

#### 本文引文格式:

许世超, 肖欢欢, 杨杰, 等. 缺陷化 UiO-66@CdS 催化剂制备及其可见光降解 MB[J]. *天津工业大学学报*, 2025, 44(6): 40–47.

XU S H, XIAO H H, YANG J, et al. Fabrication of defective UiO-66@CdS nanocatalyst and its visible-light-driven degradation of MB[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(6): 40–47 (in Chinese).

(责任编辑:程晓英)