

Tb-ZnO/MIL-101(Fe)复合材料的制备及光催化性能

赵鹏飞 董小倩 于晓晨 张凌诚 韩泓钰 王子骏

Preparation and photocatalytic properties of Tb-ZnO/MIL-101(Fe) composite materials

ZHAO Pengfei, DONG Xiaoqian, YU Xiaochen, ZHANG Lingcheng, HAN Ruyu, WANG Zijun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250429.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[TiO₂-Fe₃O₄/MIL-101 \(Cr\) 磁性复合光催化材料的制备及其光催化性能](#)

Preparation and photocatalytic activity of magnetic TiO₂-Fe₃O₄/MIL-101(Cr) composites

复合材料学报. 2017, 34(7): 1596-1602 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161018.007>

[金属有机骨架化合物MIL-101负载纳米Ni的制备及储氢性能](#)

Preparation and hydrogen storage properties of metal organic frameworks MIL-101 loaded with nano Ni

复合材料学报. 2018, 35(11): 3205-3211 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180822.001>

[RGO-MIL-68\(Fe\)复合材料的静电自组装合成及光催化还原Cr\(VI\)的性能](#)

Preparation of RGO-MIL-68(Fe) composites by a simple self-assembly strategy for photocatalytic reduction of Cr(VI)

复合材料学报. 2019, 36(9): 2147-2154 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190301.002>

[磺化来瓦希尔骨架\(MIL-101\(Cr\)-SO₃H\)/磺化酞酐侧基聚芳醚砜杂化质子交换膜的制备及性能](#)

Preparation and properties of sulfonated lavoisier framework(MIL-101(Cr)-SO₃H)/sulfonated polyarylethersulfone with cardo hybrid proton exchange membranes

复合材料学报. 2020, 37(3): 504-511 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190505.001>

[带状 γ-Fe₂O₃/ZnO异质结光催化剂光催化降解四环素](#)

Photocatalytic degradation of tetracycline by band-like γ-Fe₂O₃/ZnO heterojunction photocatalyst

复合材料学报. 2021, 38(5): 1535-1542 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200826.001>

[TiO₂-ZnO复合中空微球的制备及光催化性能](#)

Preparation and photocatalytic properties of TiO₂-ZnO composite hollow microspheres

复合材料学报. 2019, 36(1): 200-206 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180420.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

Tb-ZnO/MIL-101(Fe) 复合材料的制备及光催化性能



分享本文

赵鹏飞, 董小倩, 于晓晨*, 张凌诚, 韩泓钰, 王子骏

(长安大学 材料科学与工程学院, 西安 710061)

摘要: 金属有机骨架材料(MOFs)因高比表面积、结构多样和功能可调性的优势,在光催化领域展现出广阔应用前景。但光生载流子复合率高和稳定性不足等问题,限制了其实际应用。将MOFs与半导体材料复合改性是提升光催化效率的有效策略。本研究采用一步溶剂热法制备了不同摩尔比的MOF基异质结Tb-ZnO/MIL-101(Fe)复合材料,通过构建异质结界面调控光生载流子的分离行为。结合多种表征手段分析样品的物相与微观结构、光学及电学性能,并以罗丹明B(RhB)为目标污染物,系统考察了不同复合比例对光催化性能的影响。实验结果表明,当Tb-ZnO/MIL-101(Fe)摩尔比为4:1时,复合材料在50 min内对RhB的降解效率达到100%,分别为单一Tb-ZnO和MIL-101(Fe)的7.45倍和4.55倍。此外,该复合材料对苯酚红(PR)、亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO)也表现出优异的降解性能。机制研究表明,MIL-101(Fe)和Tb-ZnO之间形成的Z型异质结显著促进了光生载流子的空间分离,并通过协同效应增强了可见光吸收能力。该工作为构建新型可见光驱动光催化剂提供了一种新的有效方法。

关键词: ZnO; MIL-101(Fe); 异质结; 光催化; 稀土掺杂; 溶剂热

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2026)02-0832-13

Preparation and photocatalytic properties of Tb-ZnO/MIL-101(Fe) composite materials

ZHAO Pengfei, DONG Xiaoqian, YU Xiaochen*, ZHANG Lingcheng, HAN Ruyu, WANG Zijun

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: Metal organic frameworks (MOFs) have shown broad application prospects in the field of photocatalysis due to their high specific surface area, structural diversity, and functional tunability. However, the high recombination rate of photo-generated charge carriers and insufficient stability limit their practical applications. The composite modification of MOFs with semiconductor materials is an effective strategy to enhance photocatalytic efficiency. In this study, MOF-based heterojunction Tb-ZnO/MIL-101(Fe) composites with different molar ratios were prepared by a one-step solvothermal method, where heterojunction interfaces were constructed to regulate the separation behavior of photoinduced charge carriers. Multiple characterization techniques were employed to analyze the phase and microstructure, optical, and electrical properties of the samples. Using Rhodamine B (RhB) as the target pollutant, the influence of the molar ratio on the photocatalytic performance was comprehensively evaluated. The experimental results indicated that when the molar ratio of Tb-ZnO/MIL-101(Fe) is 4 : 1, the degradation efficiency of RhB reaches 100% within 50 min, which is 7.45 times and 4.55 times higher than that of single Tb-ZnO and MIL-101(Fe), respectively. In addition, the composite material also exhibits excellent degradation performance towards phenol red (PR), methylene blue (MB), and methyl orange (MO). Mechanism studies reveal

收稿日期: 2025-02-18; 修回日期: 2025-03-17; 录用日期: 2025-03-21; 网络首发时间: 2025-04-29 10:35:53

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20250429.001>

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(300102312401); 中国大学生创新创业训练计划(X202410710586)

Fundamental Research Funds for the Central Universities, CHD (300102312401); National College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program (X202410710586)

通信作者: 于晓晨, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为光电材料与器件 E-mail: yuxc2009@163.com

引用格式: 赵鹏飞, 董小倩, 于晓晨, 等. Tb-ZnO/MIL-101(Fe) 复合材料的制备及光催化性能 [J]. 复合材料学报, 2026, 43(2): 832-844.

ZHAO Pengfei, DONG Xiaoqian, YU Xiaochen, et al. Preparation and photocatalytic properties of Tb-ZnO/MIL-101(Fe) composite materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2026, 43(2): 832-844(in Chinese).

that the Z-scheme heterojunction formed between MIL-101(Fe) and Tb-ZnO significantly promotes the spatial separation of photoinduced charge carriers while enhancing visible light absorption through synergistic effects. This work provides a novel and effective approach for constructing advanced visible-light-driven photocatalysts.

Keywords: ZnO; MIL-101(Fe); heterojunction; photocatalysis; rare earth doping; solvent heat

随着城市化与工业化进程的加速，水污染问题已成为可持续发展面临的主要障碍。工业废水中毒性难降解有机污染物的处理成为难题^[1-2]。传统吸附、沉淀、臭氧氧化等技术或成本高昂，或效率不足，难以满足实际需求。半导体光催化技术因具备快速氧化、高效降解、低能耗、操作简单且无二次污染等优势，成为污水处理领域极具发展潜力的手段^[3-4]。金属有机框架 (MOFs) 材料因具有多孔结构、高比表面积及可调控的光吸收特性，在光催化领域备受关注。其中，Material Institute Lavoisier-101(Fe)(简称 MIL-101(Fe)) 是一种典型的铁基 MOFs，由 Fe³⁺与对苯二甲酸配体通过配位作用构筑形成三维框架结构，这种特殊的孔道结构能够有效富集污染物分子^[5]。然而，单一 MIL-101(Fe) 存在载流子复合严重、结构稳定性不足等问题，限制了其实际应用^[6]。

ZnO 作为宽禁带半导体，具有低成本、无毒、光电特性良好、稳定性好等优势，但仅能响应紫外光，且光生电子-空穴对复合率高。针对以上问题，研究者们采用形貌调控^[7]、元素掺杂^[8]、活性官能团修饰^[9]、异质结构建^[10]等方法提升材料性能。其中，构建异质结因能调节能带结构、促进载流子分离而被广泛研究^[11-13]。如 Amdeha 等^[14]制备的 ZnO/MIL-101(Fe) 复合材料，添加乙酸后，带隙降低至 2.85 eV，可见光降解罗丹明 B (RhB) 效率达 97.1%。但该体系依然面临光吸收范围扩展有限、异质界面处载流子复合仍较严重、量子效率有待提升等问题。

稀土离子掺杂为 ZnO 改性提供了新思路^[15-17]。其中，铽 (Tb³⁺) 因其独特的 4f⁸ 电子构型展现出显著优势。首先，Tb³⁺掺杂可在 ZnO 带隙中引入缺陷态，将光响应范围拓展至可见光区^[18]；其次，其未充满的 4f 轨道可有效捕获光生电子，使载流子寿命延长 2~3 个数量级^[19]。然而，现有研究多集中于单一 Tb-ZnO 体系，其比表面积有限 (<50 m²/g)、污染物吸附能力不足等问题仍未解决。

基于以上分析，本研究采用溶剂热法构建 Tb-ZnO/MIL-101(Fe) 复合材料，通过调控 Tb-ZnO 与 MIL-101(Fe) 的摩尔比，系统优化界面电子传输行为，最终实现光吸收效率、载流子分离效率及表

面催化活性的协同提升。借助多种表征技术，对样品的晶体结构、表面形态、光学和电化学特性进行了研究。详细讨论了 Tb-ZnO/MIL-101(Fe) 复合材料的光催化性能。该工作为污水处理用高性能光催化剂的设计提供了新的思路。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

乙酸锌 (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O)、乙二醇 ((CH₂OH)₂)、氢氧化钠 (NaOH)、罗丹明 B (C₂₈H₅₁ClN₂O₃, RhB)、亚甲基蓝 (C₁₆H₁₈N₃ClS, MB)、苯酚红 (C₁₉H₁₄O₅S, PR)、甲基橙 (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S, MO)、对苯醌 (C₆H₄O₂, BQ)、硝酸铽 (Tb(NO₃)₃·6H₂O, 99.99%)、氯化铁 (FeCl₃·6H₂O)、对苯二甲酸 (C₈H₆O₄)、N,N-二甲基甲酰胺 (C₃H₇NO)、异丙醇 (C₃H₈O, IPA)、乙二醇四乙酸二钠 (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈, EDTA-2Na)。试剂均为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

称取 1.648 g FeCl₃·6H₂O 溶于 60 mL N,N-二甲基甲酰胺中，加入一定量 Tb-ZnO(3% 摩尔比 Tb³⁺掺杂的 ZnO，记为 3Tb-ZnO，详细制备方法见文献^[20])，磁力搅拌 30 min。再加入 0.824 g 对苯二甲酸，持续搅拌 30 min。将溶液倒入 100 mL 高压反应釜中，于 120℃ 反应 24 h。最后将反应产物分别用 N,N-二甲基甲酰胺和乙醇洗涤数次，在 60℃ 干燥 12 h 得到 Tb-ZnO/MIL-101(Fe) (ZT-M)。将 Tb-ZnO 与 MIL-101(Fe) 摩尔比设为 2 : 1、4 : 1、6 : 1，对应样品分别命名为 2ZT-M、4ZT-M、6ZT-M，见表 1。

表 1 复合材料的组成		
Table 1 The composition of composite materials		
Material	Tb-ZnO/%	Molar ratio of Tb-ZnO to MIL-101(Fe)
2ZT-M	3	2 : 1
4ZT-M	3	4 : 1
6ZT-M	3	6 : 1

1.3 光催化降解实验

采用 300 W 氙灯为模拟光源，对污染物进行光照降解。典型步骤如下：取 10 mg 样品加入至 50 mL、20 mg/L 的模拟污染物中，在暗中搅拌 30 min，从而达到吸附-脱附平衡。开灯后每间隔

10 min 取样, 经离心后测试其吸光度。循环降解实验中, 待反应结束后将悬浊液离心, 收集沉淀物, 用无水乙醇和去离子水分别清洗 3 次, 再按照上述步骤进行重复实验。

1.4 自由基捕获实验

在相同的实验条件下, 取 50 mL 模拟污染物罗丹明 B (RhB) 于 4 个试管中, 分别加入一定量的对苯醌 BQ($\cdot\text{O}_2$ 清除剂)、异丙醇 IPA($\cdot\text{OH}$ 清除剂)、硝酸银 AgNO_3 (作为 e^- 清除剂) 和乙二胺四乙酸二钠 EDTA-2Na (作为 h^+ 清除剂), 后续操作步骤同 1.3 节的光催化实验。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构与形貌

Tb-ZnO、MIL-101(Fe) 及 ZT-M 复合材料的 XRD 图谱如图 1(a) 所示。Tb-ZnO 的衍射峰与标准卡数据 (JCPDS 36-1451) 相一致, 证明 Tb^{3+} 离子的掺杂没有改变 ZnO 的晶体结构, 仍属于六方纤锌矿结构。MIL-101(Fe) 在 $2\theta=5^\circ\sim 40^\circ$ 有明显的衍射峰, 与之前文献报道相吻合^[21], 其中位于 8.76° 和 9.35° 处的衍射峰分别对应于 (220) 和 (311) 晶面, 且 (220) 晶面衍射峰强度明显高于 (311), 证明晶体优先沿 (220) 方向生长。ZT-M 样品的衍射峰与 MIL-101(Fe) 相似, 没有检测到 Tb-ZnO 的衍射峰, 可能是由于复合含量较低导致 ZnO 的衍射峰不明显。此外, 随着复合比例的增加, 样品的衍射峰强度先增强后减弱, 当 Tb-ZnO 和 MIL-101(Fe) 摩尔比为 4 : 1 时, 衍射峰强度最低, 说明 Tb-ZnO 对晶粒生长影响最大。当两者复合比为 6 : 1 时, 晶面衍射峰出现择优取向, (311) 晶面衍射峰明显高于 (220) 晶面, 表明该复合比例改变了 MIL-101(Fe) 的晶面生长方向。

图 1(b) 是 Tb-ZnO、MIL-101(Fe) 及 ZT-M 样品的红外光谱 (FTIR) 图。所有样品位于 $3\,450\text{ cm}^{-1}$ 附近都有明显的宽带吸收, 主要是样品表面的吸附水和空气中水分子的羟基基团的伸缩振动所引起^[22]。Tb-ZnO 在 $1\,403\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,550\text{ cm}^{-1}$ 和 878 cm^{-1} 处的吸收峰主要由 ZnO 表面吸附的羧酸盐离子的 O—H 变形和对称伸缩振动引起, 600 cm^{-1} 以下的峰是 Zn—O 键的红外吸收峰^[23]。而 MIL-101(Fe) 和 ZT-M 样品的红外谱图很相似。位于 $2\,924\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰归属于 $\text{sp}^3\text{C—H}$ 伸缩振动。在 $1\,655\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,597\text{ cm}^{-1}$ 附近出现微弱的吸收峰, 这是 —CO—NH₂ 伸缩引起的。在 $1\,625\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,428\text{ cm}^{-1}$

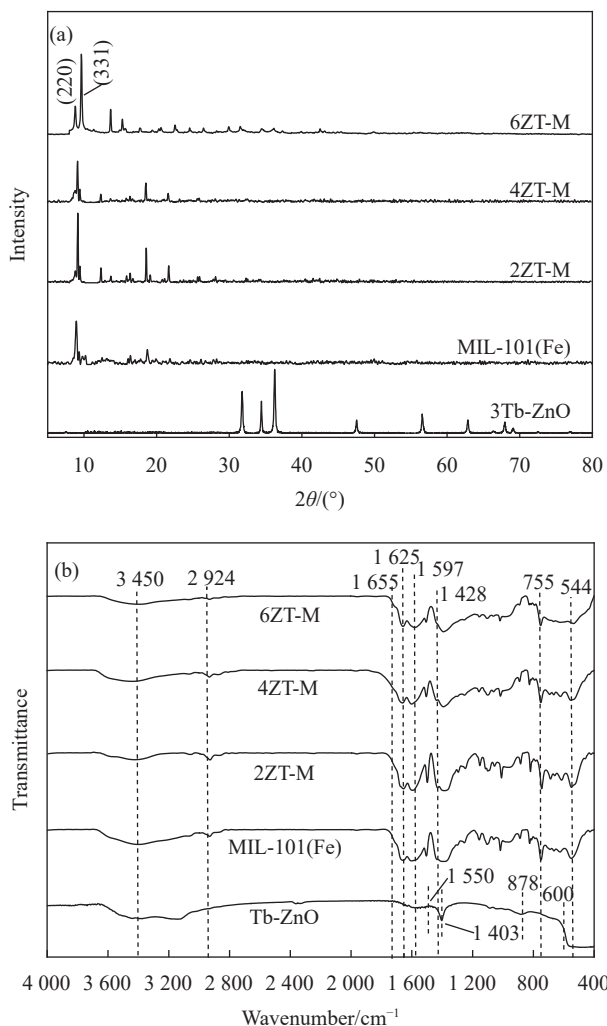


图 1 Tb-ZnO、MIL-101(Fe) 和 ZT-M 复合材料的 XRD 图谱 (a) 和 FTIR 图 (b)

Fig. 1 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of Tb-ZnO, MIL101-(Fe) and ZT-M composite materials

处观察到的强吸收带分别为 C=O 伸缩和 C—H 形变^[24]。在 755 cm^{-1} 和 544 cm^{-1} 的吸收峰是由芳环上对苯二甲酸的 C—H 振动弯曲和 Fe—O 振动带引起的^[25-26]。

图 2 是 Tb-ZnO、MIL-101(Fe) 及 ZT-M 样品的 SEM 图和元素分布图。从图 2(a) 中可以看出 Tb-ZnO 呈现棒状形貌, 长度为 $100\sim 150\text{ nm}$ 、直径为 $30\sim 40\text{ nm}$ 。图 2(b) 中看出 MIL-101(Fe) 是典型的八面体结构, 直径在 $1\text{ }\mu\text{m}$ 左右。与 Tb-ZnO 复合之后, 依然呈现八面体形貌, 如图 2(c) 所示, 可以清楚地看到 Tb-ZnO 纳米棒均匀分散在 MIL-101(Fe) 的表面。能谱检测区 (图 2(d)) 和相应的元素分布如图 2(e)~图 2(i) 所示, 主要元素有 Fe、C、O、Zn 和 Tb, 在样品表面分布均匀, 证实样品的

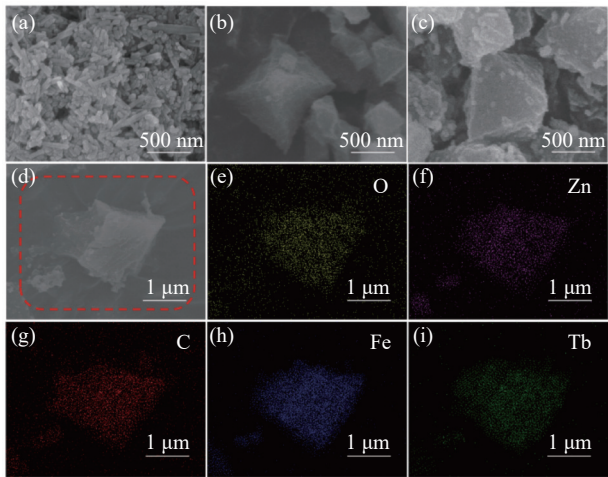


图2 Tb-ZnO (a)、MIL-101(Fe) (b)、4ZT-M (c) 样品的 SEM 图像及 4ZT-M 的元素分布图 (d): (e) O; (f) Zn; (g) C; (h) Fe; (i) Tb

Fig. 2 SEM images of Tb-ZnO (a), MIL-101(Fe) (b), 4ZT-M samples (c), and elemental mapping images of 4ZT-M (d): (e) O; (f) Zn; (g) C; (h) Fe; (i) Tb

成功复合。

2.2 ZT-M 复合材料的元素及价态

通过美国 Scientific Nexsa 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试分析了 4ZT-M 样品的元素组成和表面电子态。从图 3(a) 全谱图中明显看到 C、O、Fe、Zn 和 Tb 这几种元素均存在，表明 Tb-ZnO

和 MIL-101(Fe) 成功复合。图 3(b) 中 C1s 的两个峰 288.7 eV 和 284.8 eV 分别对应于甲苯环和对苯甲酸中的 C=O^[13]。在图 3(c) 中的 O1s 有两个峰，530.5 eV 处的峰对应着 Zn—O 键，532.3 eV 处的峰则对应苯二甲酸酯配体 C—O 键^[27]。图 3(d) 中 711.3 eV 和 724.4 eV 处的 Fe2p 峰分别对应于 Fe²⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 轨道，714.8 eV 和 727.8 eV 处的峰则对应于 Fe³⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2} 轨道^[28]。图 3(e) 中 Tb3d_{5/2} 和 Tb3d_{3/2} 的结合能分别为 1 242.08 eV 和 1 278.18 eV，表明 Tb 离子的三价氧化态^[29]。在图 3(f) 中观察到结合能约为 1 022.88 eV 和 1 045.88 eV 的峰，这分别归因于 Zn²⁺ 的 2p_{3/2} 和 2p_{1/2}，这说明 Tb 掺杂及与 MIL-101(Fe) 的复合不改变 ZnO 的价态^[30]。

2.3 ZT-M 复合材料的比表面积和孔径

比表面积和孔径是影响光催化剂性能的重要因素之一。催化剂较大的比表面积可以为反应提供更多的活性位点。如图 4(a) 所示，所有样品的 N₂ 吸附-解吸等温线都呈现出 IV 型等温线和 H3 型滞回环，这是介孔结构材料的典型特征^[31]。图 4(b) 是孔径分布曲线，Tb-ZnO、MIL-101(Fe) 及 4ZT-M 的孔容分别为 0.159 437 cm³/g、

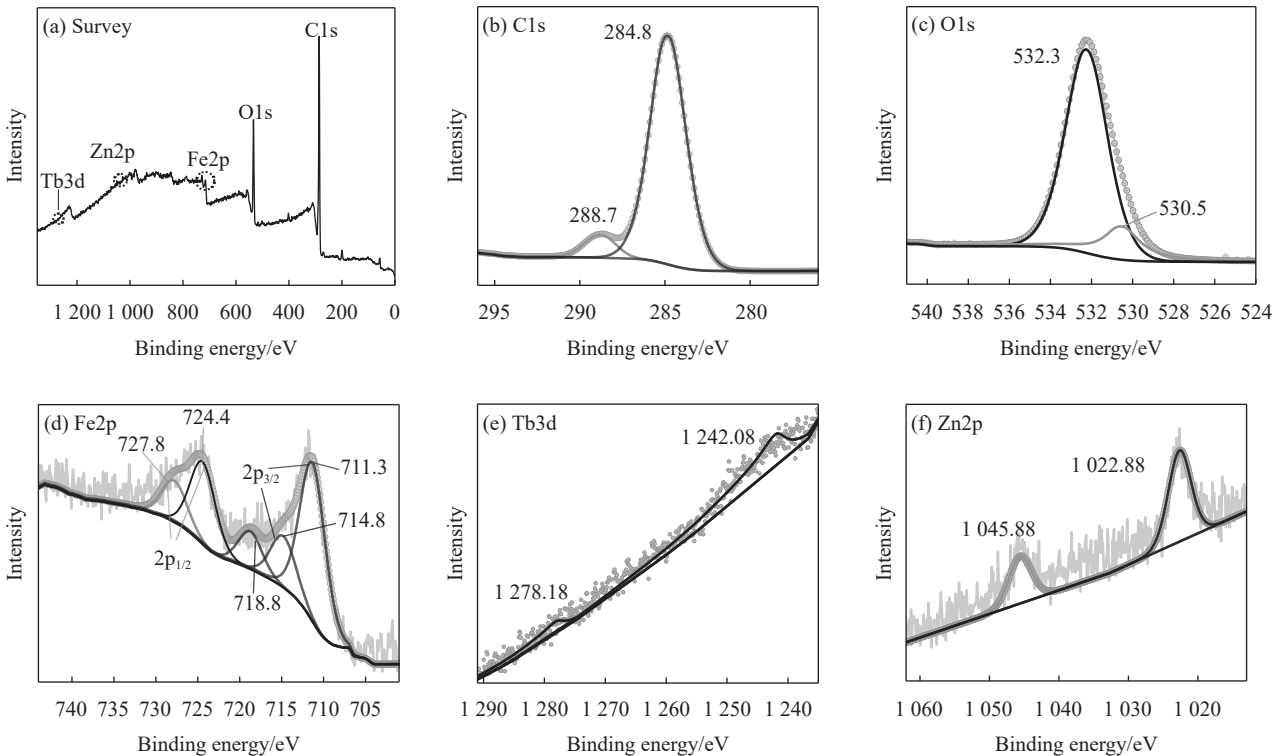


图3 4ZT-M 样品的 XPS 全谱图 (a) 及相应元素的高分辨谱: (b) C1s; (c) O1s; (d) Fe2p; (e) Tb3d; (f) Zn2p

Fig. 3 XPS full spectrum of 4ZT-M sample (a) and high resolution spectra of corresponding elements: (b) C1s; (c) O1s; (d) Fe2p; (e) Tb3d; (f) Zn2p

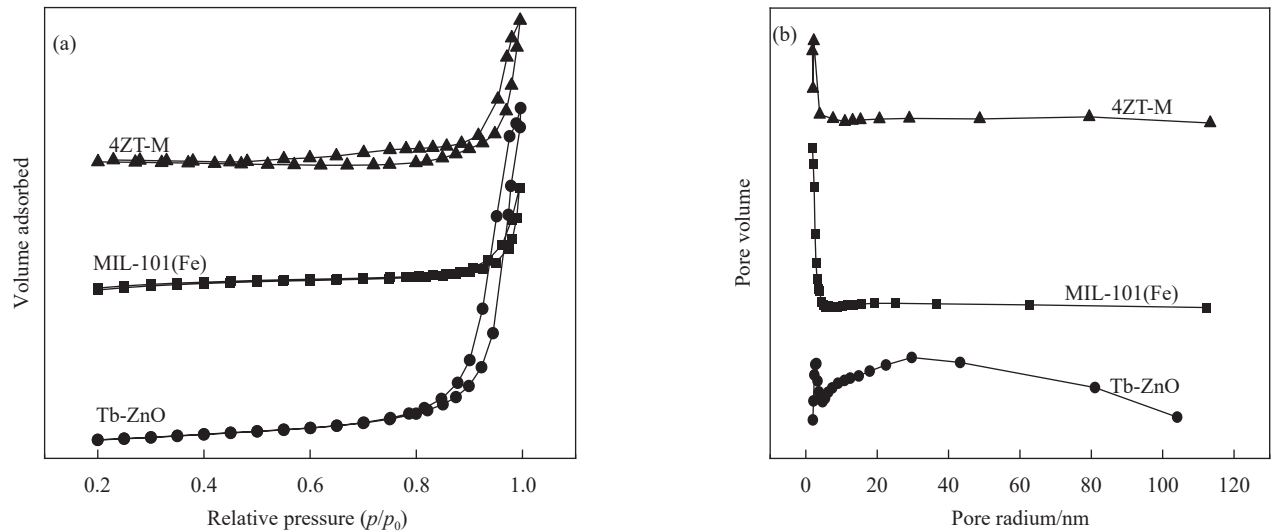


图4 Tb-ZnO、MIL-101(Fe)及4ZT-M样品的N₂吸附-脱附等温线(a)和孔径分布图(b)

0.194 853 cm³/g 和 0.122 544 cm³/g。相关样品的比表面积、孔容和孔径大小列于表2中。可以看出, ZT-M样品的比表面积为 90.459 8 m²/g, 是 Tb-ZnO 的 4 倍, 即 Tb-ZnO 与 MIL-101(Fe) 复合后, 催化剂中存在更多的吸附位点和反应活性中心, 从而有利于提高光催化性能。

2.4 材料的光学性质和电化学性能

图5是相应样品的紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)光谱。可以看出, 所有样品在紫外区都有明显的吸收, Tb-ZnO 和 MIL-101(Fe) 的紫外吸收边分别为 394 nm 和 429 nm, 而复合材料 ZT-M 的吸收边出现了明显的红移现象, 2ZT-M、4ZT-M、6ZT-M 的吸收边分别为 442 nm、487 nm 和 440 nm, 对可见光的吸收能力显著提高。但较多 Tb-ZnO 的引入, 又使样品的吸收能力有所减弱。根据 Kubelka-Munk 法计算了样品的禁带宽度, 结果如图5(b)所示。由 Tauc 图可得, Tb-ZnO、MIL-101(Fe)、2ZT-M、4ZT-M、6ZT-M 的带隙分别为 2.98 eV、2.75 eV、2.7 eV、2.55 eV 和 2.65 eV, 带隙的减小说明复合后的样品吸收可见光波段的光子能力增强。这可归因于 MIL-101(Fe) 和 3Tb-ZnO 复合后形成的异质结导致电荷发生转移, 改变了材料的能带结构, 因此带隙值明显减小。

电化学阻抗(EIS)能够直观地揭示材料内部电子的迁移情况。Nyquist 曲线的圆弧半径越小, 说明载流子在迁移过程中受到的阻碍越小, 迁移能力就越强。从图6(a)中可以看出, Tb-ZnO 的圆弧半径最大, MIL-101(Fe) 次之, 两者复合后圆弧半径明显减小, 说明复合改性后的样品更有利于光生载流子的分离和传输。当复合比例超过 4 : 1 时, 弧半径又开始增大, 这可能是过量的 Tb-ZnO 又为载流子重新提供新的复合中心, 反而不利于电荷的分离。由此可见, 当复合摩尔比为 4 : 1 时, ZT-M 中电荷的传输速率最快, 更有利于光催化性能的提高。

光致发光可以反映光生载流子的复合程度, 而载流子的复合会直接影响材料的光催化效率, 较高的发射强度对应较严重的电子-空穴对的复合。如图6(b)所示, 样品在紫外区的发射峰都小于 380 nm, 对应 ZnO 的本征发射^[32]。可见光范围内(400~550 nm)的发射是由 ZnO 的表面缺陷和氧空位造成的^[33]。Tb-ZnO 与 MIL-101(Fe) 的发射强度都较高, 但两者复合后, 发光强度明显降低, 其中 4ZT-M 的发射强度最低, 表明该体系中光生电子-空穴对的复合最小, 这对于光催化性能的提高是有利的。

表2 Tb-ZnO、MIL-101(Fe)和4ZT-M样品的比表面积、孔容和孔径

Table 2 Specific surface area, pore volume, and pore size of Tb-ZnO, MIL-101 (Fe) and 4ZT-M samples

Sample	Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Pore size/nm
Tb-ZnO	22.587 4	0.159 437	26.463 9
MIL-101(Fe)	280.303 1	0.194 853	6.840 5
4ZT-M	90.459 8	0.122 544	23.058 7

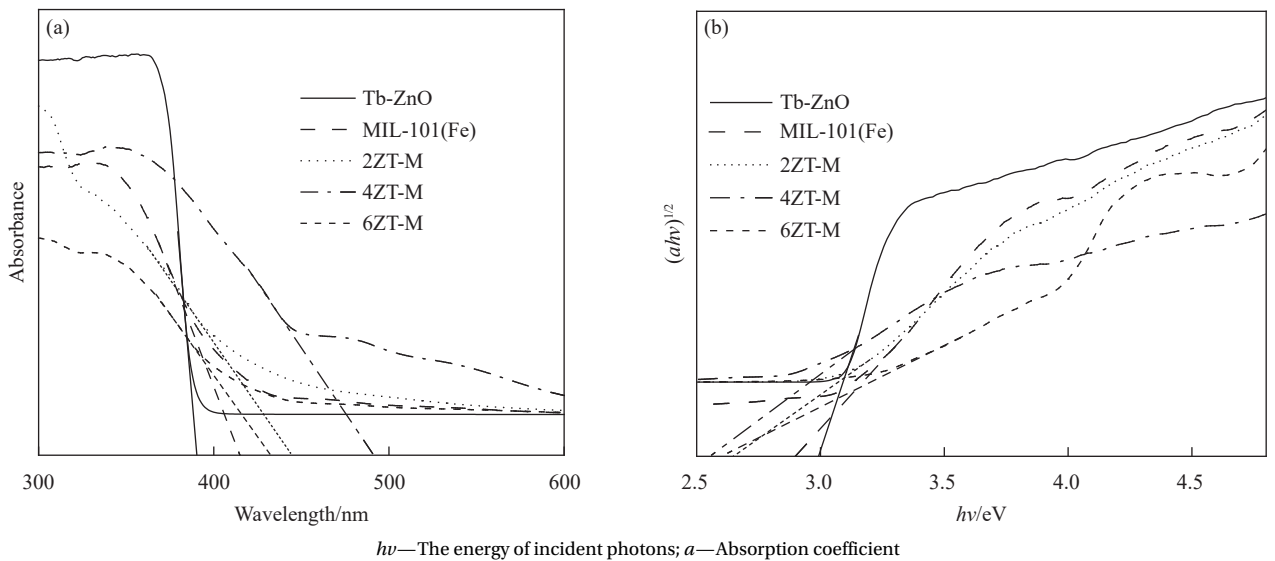


图 5 Tb-ZnO、MIL-101(Fe) 及不同复合比例 ZT-M 样品的 UV-Vis DRS 光谱 (a) 和 Tauc Plot 带隙图 (b)

Fig. 5 UV-visible diffuse reflectance spectra (a) and Tauc Plot bandgap plots (b) of Tb-ZnO, MIL-101(Fe) and ZT-M samples with different composite ratios

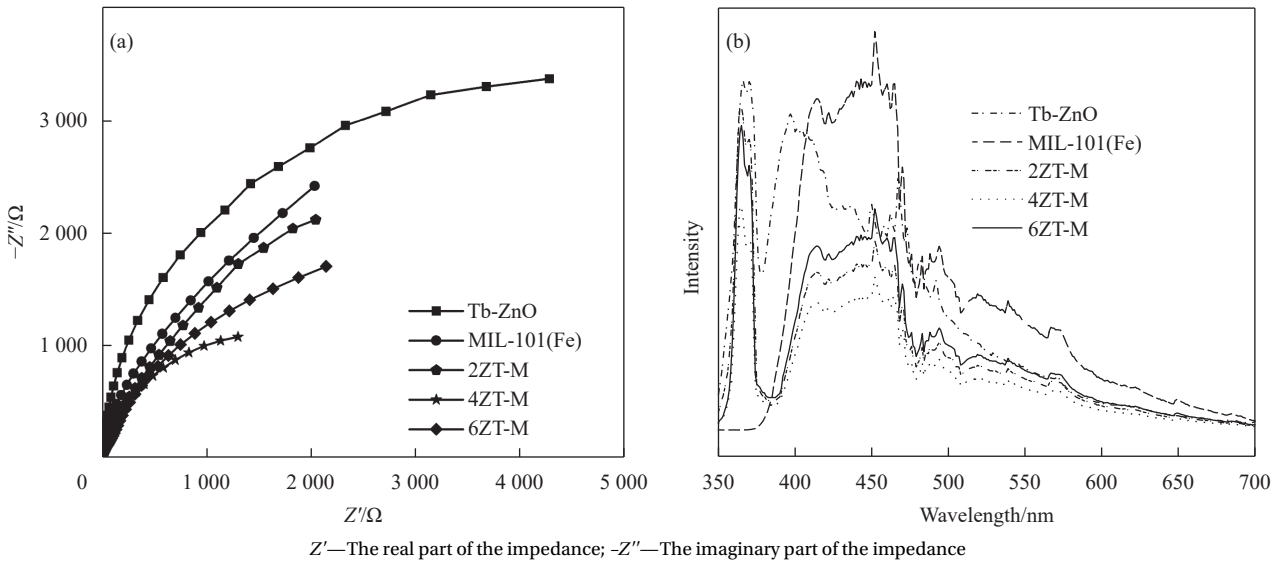


图 6 Tb-ZnO、MIL-101(Fe) 及不同复合比例 ZT-M 样品的电化学阻抗谱 (a) 和光致发光光谱 (b)

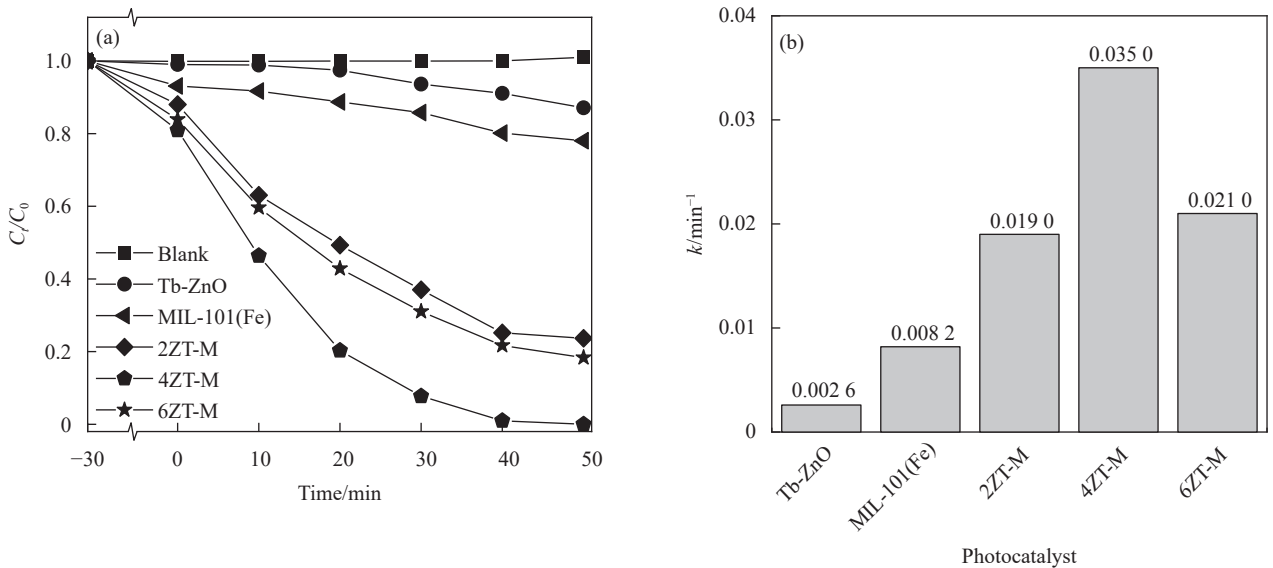
Fig. 6 EIS spectra (a) and PL spectra (b) of Tb-ZnO, MIL-101(Fe) and ZT-M samples with different composite ratios

2.5 材料的光催化性能

为了考察 Tb-ZnO、MIL-101(Fe) 和 ZT-M 复合材料的光催化活性，首先采用浓度为 20 mg/L、pH=7 的 RhB 溶液为目标污染物，在氙灯照射下开展降解实验。作为参考，同步进行了无催化剂条件下的 RhB 光降解实验。如图 7(a) 所示，在未添加光催化剂时，RhB 的降解率几乎没发生变化，表明其在光照下具有良好的化学稳定性，自然光解可忽略不计。在反应 50 min 后，Tb-ZnO、MIL-101(Fe)、2ZT-M、4ZT-M、6ZT-M 对 RhB 溶液的降解率分别为 12.91%、21.96%、78.68%、100%、

81.33%，说明复合体系通过异质结界面效应显著提升了光催化性能。特别是当 Tb-ZnO 与 MIL-101(Fe) 摩尔比为 4 : 1 时，4ZT-M 样品对 RhB 的降解率达到 100%，较纯 MIL-101(Fe) 提升了 3.55 倍。但随着 Tb-ZnO 含量的继续增加，两者摩尔比为 6 : 1 时，6ZT-M 的降解率反而有所降低，这可能是过量 Tb-ZnO 颗粒附着在 MIL-101(Fe) 上，导致光吸收率下降及活性位点遮蔽，进而减少了反应的光生电子-空穴对的数量^[34]。根据一级动力学表达式计算了不同光催化剂的动力学常数 k ：

$$\ln(C_0/C_t) = kt \tag{1}$$



C_t/C_0 —The ratio of the concentration of RhB at reaction time t (C_t) to the initial concentration (C_0); k —Degradation reaction rate constant

图7 Tb-ZnO、MIL101-(Fe) 及不同复合比例 ZT-M 样品的降解曲线 (a) 和反应速率常数 (b)

Fig. 7 Degradation curves plots (a) and reaction rate constant plots (b) of Tb-ZnO, MIL101-(Fe) and ZT-M samples with different composite ratios

其中： C_0 和 C_t 分别是 RhB 的初始浓度和 t 时刻的浓度； t 是反应时间。

不同光催化剂的动力学常数 k 如图 7(b) 所示，由小到大依次为 Tb-ZnO ($k = 0.0026 \text{ min}^{-1}$) < MIL-101(Fe) ($k = 0.0082 \text{ min}^{-1}$) < 2ZT-M ($k = 0.0190 \text{ min}^{-1}$) < 6ZT-M ($k = 0.0210 \text{ min}^{-1}$) < 4ZT-M ($k = 0.0350 \text{ min}^{-1}$)。由此可见，4ZT-M 具有最大的动力学常数，这与其降解 RhB 的光催化活性一致。

为了进一步研究复合光催化剂的实际应用性，选取模拟污染物苯酚红 (PR)、亚甲基蓝 (MB)、甲基橙 (MO) (20 mg/L, pH=7) 来检验 4ZT-M 的适用范围，并与 RhB 进行对比。如图 8 所示，4ZT-M 对 PR、MB、MO 的降解效率分别达到了 80.01%、78.37% 和 77.41%，均超过了 75%，说明该复合光催化剂对以上几种污染物都适用，具有较广的实际应用性。

表 3 汇总了近年来不同异质结光催化剂降解 RhB 的研究成果 [14, 35-37]，其中 P25 指的是商业纳米级 TiO_2 颗粒。分析发现，4ZT-M 复合材料在光催化降解有机染料的过程中具有较高的降解效率和反应速率常数，表现出显著的优势，进一步说明该催化剂在降解污染物方面具有潜在的应用价值。

2.6 降解污染物的影响因素

考虑到实际污水处理过程中，各种因素的变化可能会影响光催化剂的降解效率，本小节系统考察了初始 pH 值、污染物浓度及催化剂用量对

RhB 降解效率的影响。此处均以光催化性能最佳的 4ZT-M 为代表，以 RhB 为目标污染物展开研究。

2.6.1 初始 pH 值的影响

溶液 pH 值会影响光催化剂表面的电荷分布，会导致聚集体和氧化物种的形成 [38]，从而影响催化剂的降解性能。固定 4ZT-M 用量为 10 mg，RhB 浓度为 20 mg/L，在不同 pH 值条件下进行光催化降解实验。实验结果表明，溶液 pH 值对 4ZT-M 光催化降解 RhB 的性能具有显著影响 (图 9)。随着 pH 值从 3 增至 11，降解率呈现先上升后下降的趋势：当 pH=7 时，RhB 在 50 min 内的降解率达到最大 100%；当 pH=11 时，降解率降至 81.78%。动力学分析 (图 9(b)) 表明，反应速率常数在中性条件下达到最大值 (0.0350 min^{-1})，而碱性 (pH=11) 和酸性 (pH=3) 条件下分别降至 0.0180 min^{-1} 和 0.0140 min^{-1} 。这一现象可归因于溶液 pH 值通过调控催化剂表面电荷状态与活性物种生成效率，对光催化反应产生显著影响。在碱性或酸性条件下，体系内活性物种数量减少，从而抑制 RhB 的降解反应。因此，中性条件为 RhB 光催化降解提供了更好的反应环境 [39]。

2.6.2 污染物初始浓度的影响

在固定溶液 pH=7、4ZT-M 用量为 10 mg 的条件下，研究了污染物初始浓度对光催化性能的影响。如图 10(a) 所示，随着 RhB 浓度的增加，降

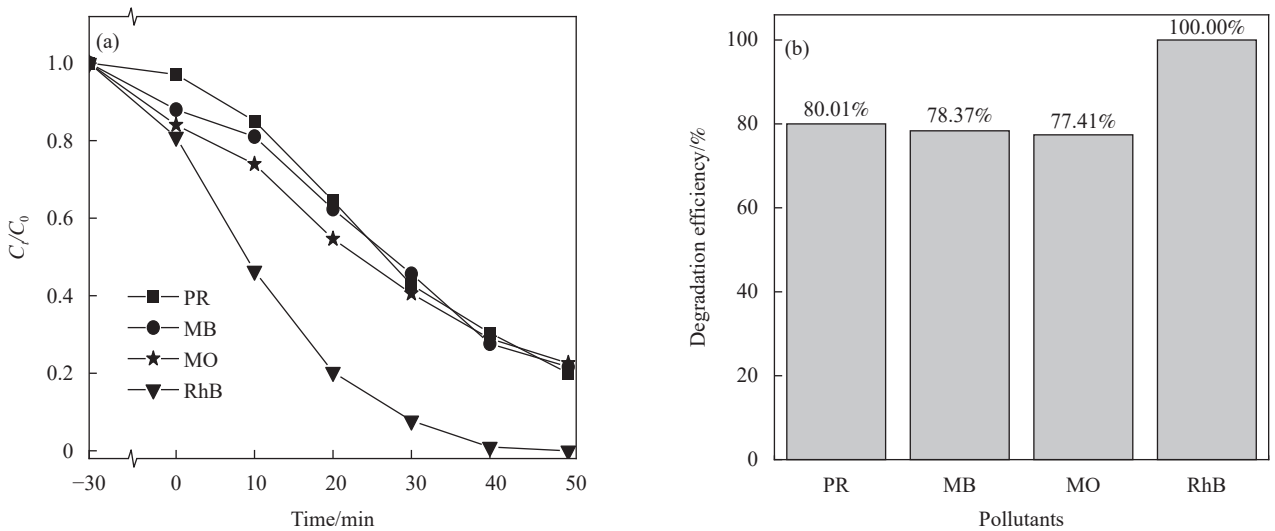


图 8 4ZT-M 对苯酚红 (PR)、亚甲基蓝 (MB)、甲基橙 (MO)、罗丹明 B (RhB) 的光催化降解曲线 (a) 和降解效率 (b)

Fig. 8 Photocatalytic degradation curves (a) and degradation efficiency (b) of phenol red (PR), methylene blue (MB), methyl orange (MO) and Rhodamine B (RhB) by 4ZT-M

表 3 不同光催化剂在可见光下对 RhB 的降解效果对比

Table 3 Comparisons of degradation efficiency of different photocatalysts on RhB under visible light

Sample	Pollutant volume/mL	Pollutant concentration/(mg·L ⁻¹)	Catalyst dosage/mg	Degradation time/min	Degradation efficiency/%	Rate constant/min ⁻¹
Pd@MIL-101/P25 ^[35]	100	30	100	240	92.1	0.014
ZnO/MIL-101(Fe) ^[14]	500	10	250	300	97.1	0.034
MoS ₂ /MIL-101 ^[36]	500	20	150	50	92.0	0.030
N-K ₂ Ti ₄ O ₉ /MIL-101 ^[37]	100	5	20	150	92.7	0.041
4ZT-M	50	20	10	50	100	0.035

Note: P25—A commercial nanoscale titanium dioxide photocatalyst composed of a mixture of approximately 80% anatase and 20% rutile phases.

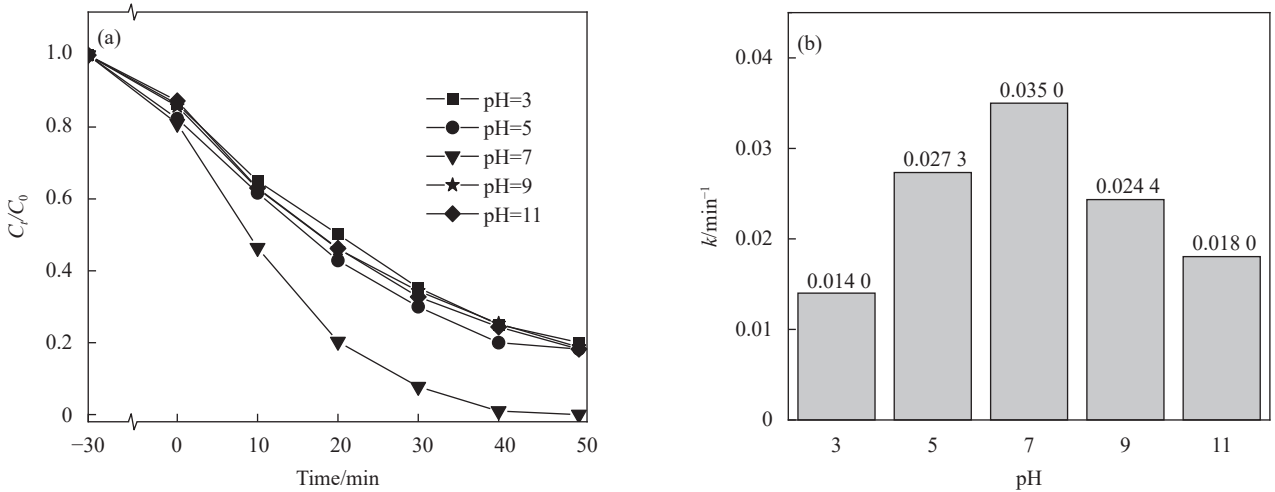


图 9 不同 pH 条件下 4ZT-M 对 RhB 的光催化降解性能 (a) 和反应速率常数 (b)

Fig. 9 Photocatalytic degradation performance (a) and reaction rate constant plots (b) of RhB by 4ZT-M under different pH conditions

解率明显降低：初始浓度为 10 mg/L 时，30 min 降解效率接近 100%；浓度上升为 20 mg/L 时，40 min 降解效率达 100%；而浓度增加至 40 mg/L 时，50 min 降解效率仅为 76.05%。图 10(b) 中的动力

学常数 k 亦呈现相同的变化趋势。值得注意的是，降解率随初始浓度升高而下降，降解速率却呈现不同趋势 (图 10(b))。通过计算单位时间内污染物的降解量 (降解速率= $\Delta C/\Delta t$)，得到 10、20、30 和

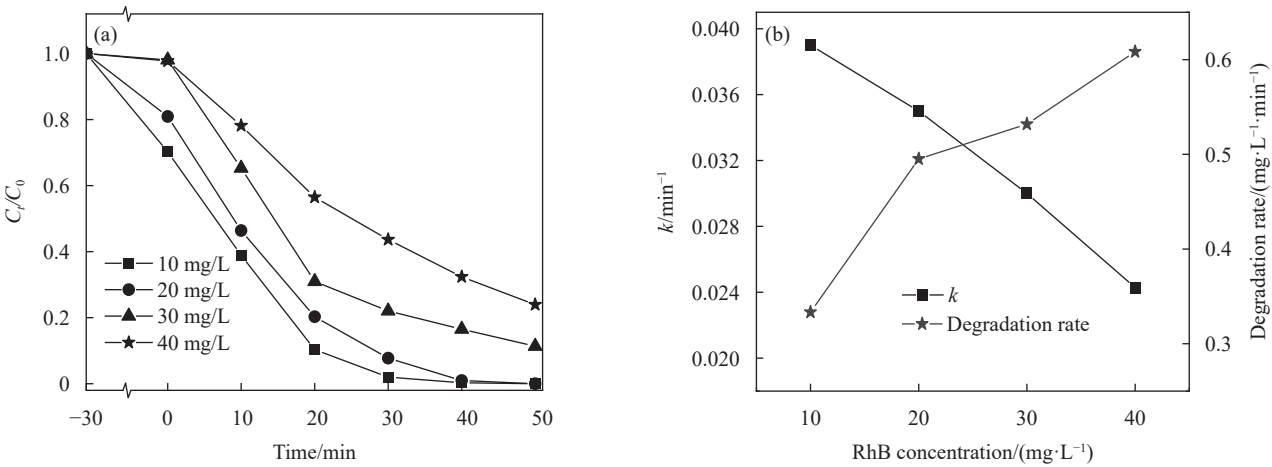


图 10 不同初始浓度下 4ZT-M 对 RhB 的光催化降解性能 (a) 和反应速率常数图 (b)

Fig. 10 Photocatalytic degradation performance (a) and reaction rate constant plots (b) of RhB by 4ZT-M sample at different initial concentrations

40 mg/L 浓度下的降解速率分别为 0.33、0.50、0.53 和 0.61 mg/(L·min)。这表明，随着污染物初始浓度的增加，光催化降解速率持续增大。这一现象可归因于光催化反应的动力学特性。当污染物浓度较低时，催化剂表面活性位点未被充分占据，单位时间内参与反应的污染物量较少，导致较低的降解速率。随着浓度升高，更多污染物分子吸附在催化剂表面，增加了活性位点与污染物的接触概率，从而提升了降解速率。然而，由于光催化反应中活性物种的生成量受限于光强和催化剂用量，当污染物浓度超过活性物种的氧化能力时，过量的污染物无法被完全降解，表现为降解率的下降。因此，降解率与降解速率的变化趋势差异反映了光催化反应中表面吸附与活性物种生成之间的动态平衡关系。

2.6.3 光催化剂用量的影响

在实际污水处理中，催化剂使用量直接关系到成本问题。固定污染物 RhB 浓度为 10 mg/L，溶液 pH=7 的条件下，考察了 4ZT-M 的使用量 (5、10、15、20 mg) 对光催化降解效率的影响。如图 11(a) 所示，当 4ZT-M 用量从 5 mg 增加至 10 mg 时，降解效率显著提升，50 min 降解率从 52.88% 增至 100%；继续增大用量至 15 mg 和 20 mg 时，降解效率分别降至 80.23% 和 62.23%。动力学分析表明 (图 11(b))，反应速率常数 k 呈现相同变化趋势，从 0.015 0 min⁻¹ (5 mg) 升至最大值 0.035 0 min⁻¹ (10 mg) 后，降至 0.018 9 min⁻¹ (20 mg)。通常情况下，增加催化剂用量是有利于提高光降解效率的，但当使用量过大时，颗粒团聚，可见光的穿透力会受到限制，导致催化剂对光的吸收无法达到最

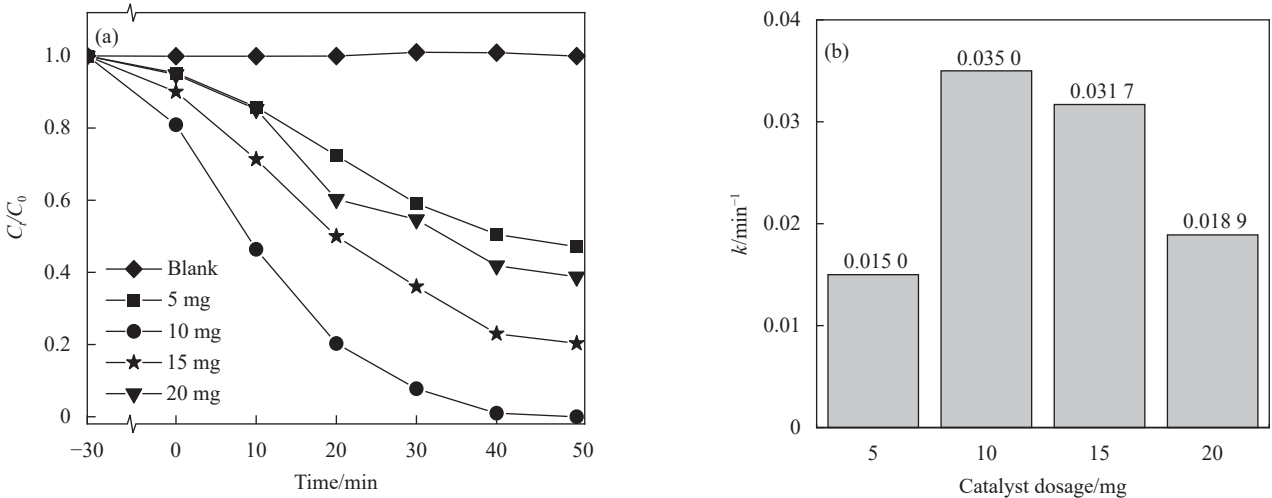


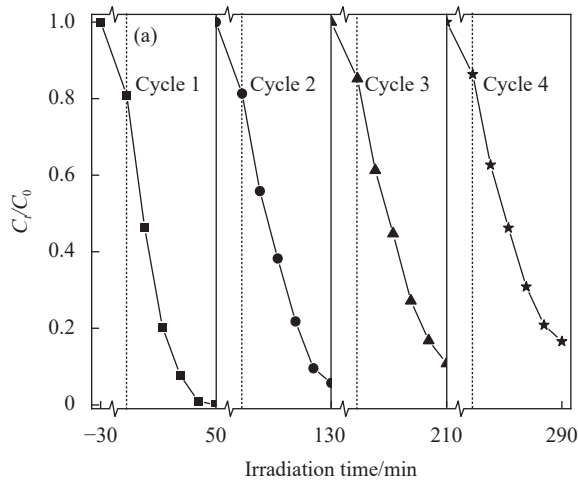
图 11 不同 4ZT-M 用量对 RhB 的光催化降解性能 (a) 和反应速率常数图 (b)

Fig. 11 Photocatalytic degradation performance (a) and reaction rate constant plots (b) of RhB with different amounts of 4ZT-M

大化,同时光散射效应增强,削弱了光生载流子的产生效率,因而降解效率显著降低^[40]。因此,在实际应用中需要根据具体情况合理调整催化剂的用量,以实现光催化效率与成本的平衡。

2.7 循环降解实验

为研究光催化剂的可重复利用性,以 4ZT-M 为研究对象,在相同实验条件下开展循环降解测试,结果如图 12 所示。可以看出,经过 4 次循环降解,4ZT-M 对 RhB 的降解率仍维持在 83.43%,表现出良好的循环稳定性。但随着循环次数增加,降解率呈下降趋势,这可能是由于循环降解过程中催化剂清洗不彻底,表面残留污染物,影响了催化活性位点的可及性,从而导致光催化效率下降。



2.8 光催化降解机制

为了进一步阐明光催化机制,通过自由基捕获实验判断参与光催化过程的主要活性物种。由图 13 可见,与空白样进行对比,当加入 EDTA-2Na 后,样品 4ZT-M 的降解效率大大降低,仅有 43.49%,证明 h^+ 在该催化过程中起主导作用。在加入 BQ 后,效率降至 78%,表明 $\bullet O_2^-$ 也起到了一定作用。而其他两种物质的加入对降解效率影响不大,说明 e^- 和 $\bullet OH$ 对催化反应的影响较小。综上所述, h^+ 是反应体系中的主要活性物种,在光催化过程中发挥了主要作用, $\bullet O_2^-$ 起到了次要作用。

通过上述实验及结果,可以推测出 Tb-ZnO/MIL-101(Fe) 光催化降解 RhB 的反应机制。ZnO 的价带 (VB) 和导带 (CB) 位置可由以下公式得出:

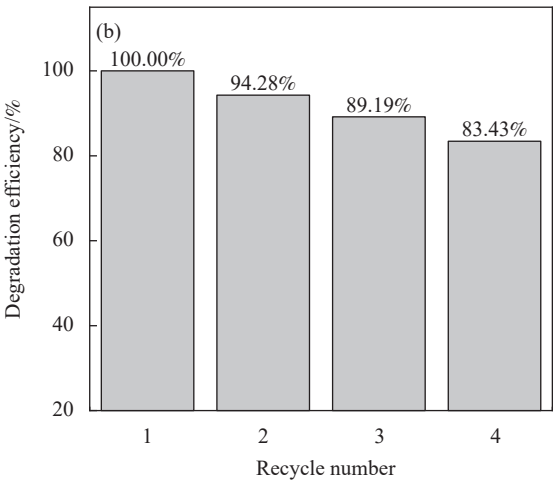
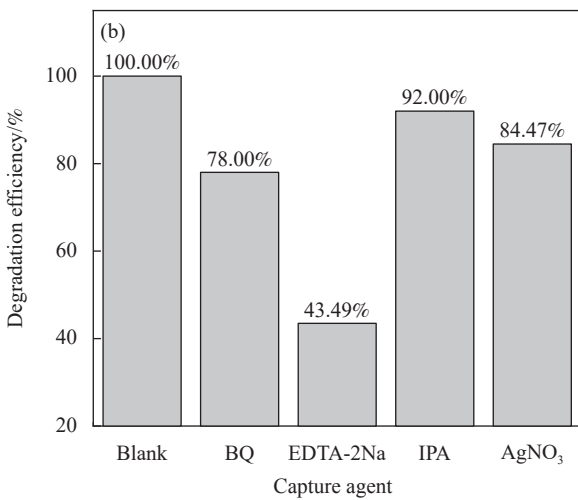
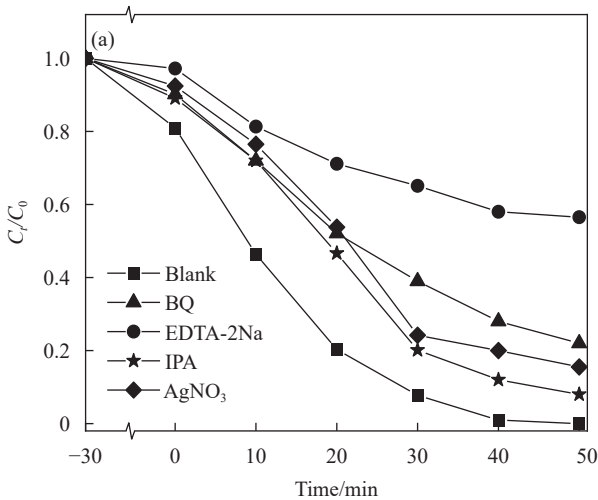


图 12 4ZT-M 光催化降解 RhB 的循环降解曲线 (a) 和降解效率 (b)

Fig. 12 Cyclic degradation curves (a) and degradation efficiency (b) of photocatalytic degradation of RhB by 4ZT-M



BQ—Para-phenylenediamine; EDTA-2Na—Disodium ethylenediaminetetraacetate; IPA—Isopropanol

图 13 不同捕获剂对 RhB 的降解曲线 (a) 和降解效率 (b)

Fig. 13 Photocatalytic degradation curves (a) and degradation efficiency (b) of RhB by different trapping agents

$$E_{VB}=X-E_e+0.5E_g \tag{2}$$

$$E_{CB}=E_{VB}-E_g \tag{3}$$

其中：X代表电负性的大小，也就是化合物中电子电负性的几何平均值，对于 ZnO 来说，约为 5.79 eV；而 E_e 代表自由电子能，通常以氢为基准，其值大约为 4.5 eV^[41]； E_{VB} 和 E_{CB} 分别表示半导体的价带电势和导带电势； E_g 代表半导体的带隙能。ZnO 的带隙值为 3.31 eV^[20]，因此根据上述公式得出 ZnO 的 $E_{VB}=2.95$ eV， $E_{CB}=-0.36$ eV。MIL-101(Fe) 的价带和导带位置通过参考文献^[42] 得到。

根据能带结构，Tb-ZnO/MIL-101(Fe) 异质结构类型可为 II 型异质结 (图 14(a)) 或 Z 型异质结 (图 14(b))。然而，产生 $\bullet O_2^-$ 需要大于 -0.33 eV 的负导带电位。由于 II 型异质结的价带电势和导带电

位分别为 1.77 eV 和 -0.31 eV，Z 型异质结的价带电势和导带电势分别为 2.95 eV 和 -0.98 eV，因此可以得出结论， $\bullet O_2^-$ 仅由 Z 型异质结产生。同时，这与自由基捕获实验的结果相吻合，如图 13 所示。由此证明 Tb-ZnO/MIL-101(Fe) 异质结构类型为 Z 型异质结构。

如图 14(c) 所示，当异质结受到光照时，Tb-ZnO 和 MIL-101(Fe) 价带中的电子被激发并跃迁到导带，而价带中则留下相应的空穴 h^+ 。Tb-ZnO 与 MIL-101(Fe) 形成 Z 型异质结，这意味着光激发时 Tb-ZnO 的导带电子与 MIL-101(Fe) 中的价带空穴相复合，而 Tb-ZnO 的光生空穴 h^+ 和 MIL-101(Fe) 的光生电子 e^- 分别保留在各自的价带和导带上。MIL-101(Fe) 的导带电势为 -0.98 eV，比 $O_2/\bullet O_2^-$ 的势能 (-0.33 eV (vs. NHE)) 更负，其导带上的电子可以将 O_2 还原为 $\bullet O_2^-$ 。而 $\bullet O_2^-$ 和 h^+ (Tb-ZnO) 直接参与光催化降解污染物的过程，生成 H_2O 和 CO_2 等。具体的光催化反应过程如下：

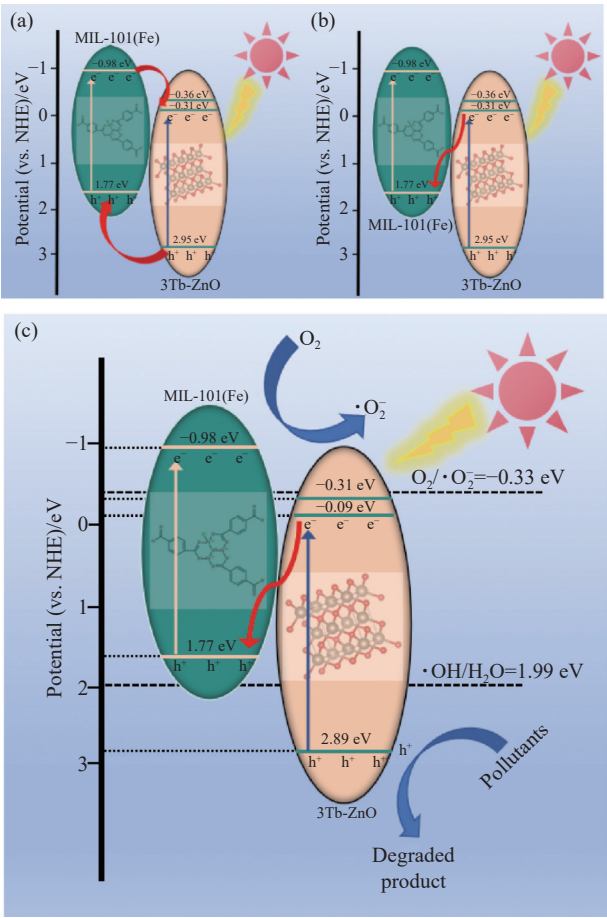
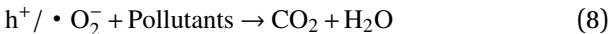
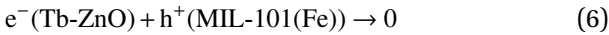
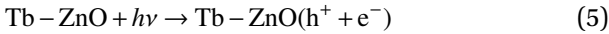
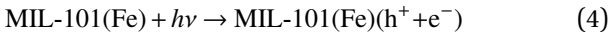


图 14 Tb-ZnO/MIL-101(Fe) 在可见光下降解污染物的 II 型异质结 (a)、Z 型异质结 (b) 和机制示意图 (c)

Fig. 14 Type-II heterojunction (a), Z-scheme heterojunction (b), and mechanism schematic (c) for pollutant degradation by Tb-ZnO/MIL-101(Fe) under visible light

3 结论

(1) 采用溶剂热法制备了高光催化活性的 Tb-ZnO/MIL-101(Fe) 复合材料 (ZT-M)。当调控 Tb-ZnO 与 MIL-101(Fe) 的摩尔比为 4 : 1 时 (4ZT-M)，该复合材料仅需 50 min 即可实现对罗丹明 B (RhB) 的完全降解，其降解率相较于单一组分 Tb-ZnO 和 MIL-101(Fe) 分别提升了 7.45 倍和 4.55 倍。

(2) 系统研究了 4ZT-M 光催化降解 RhB 的影响因素。当 RhB 初始浓度为 10 mg/L、溶液 pH=7 及光催化剂量为 10 mg 时，4ZT-M 的光催化性能达到最佳。

(3) ZT-M 复合材料展现出广泛的适用性和良好循环稳定性，对苯酚红 (PR)、亚甲基蓝 (MB)、甲基橙 (MO) 的降解率均超过 75%，循环使用 4 次后仍保持 80% 以上的降解效率，显示出其在实际废水处理中的应用潜力。

(4) 光催化性能提升机制研究表明，Z 型异质结界面有效促进了光生载流子的空间分离，结合

能带结构优化带来的可见光吸收增强, 协同实现了光催化效率的显著提升。

参考文献:

- [1] 刘瑞杰, 富笑男, 郭叶飞, 等. Ce^{3+} 掺杂 ZnO 光催化性能的研究 [J]. *功能材料*, 2022, 53(11): 11184-11191.
- LIU Ruijie, FU Xiaonan, GUO Yefei, et al. The study of Ce^{3+} -doped ZnO on photocatalytic properties [J]. *Journal of Functional Materials*, 2022, 53(11): 11184-11191(in Chinese).
- [2] MOU H, SONG C, ZHOU Y, et al. Design and synthesis of porous Ag/ZnO nanosheets assemblies as super photocatalysts for enhanced visible-light degradation of 4-nitrophenol and hydrogen evolution [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221: 565-573.
- [3] JARAMILLO-PAEZ C, NAVIO J A, HISALGO M C, et al. High UV-photocatalytic activity of ZnO and Ag/ZnO synthesized by a facile method [J]. *Catalysis Today*, 2017, 284: 121-128.
- [4] KOSTIC M, RADOVIC M, VELINOV N, et al. Synthesis of mesoporous triple-metal nanosorbent from layered double hydroxide as an efficient new sorbent for removal of dye from water and wastewater [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 159: 332-341.
- [5] 赵莹鑫, 胡豪, 周鑫, 等. MOF-808/BiOCl 复合材料的制备及其光催化性能 [J]. *无机化学学报*, 2023, 39(8): 1553-1563.
- ZHAO Yingxin, HU Hao, ZHOU Xin, et al. Preparation and photocatalytic degradation performance of MOF-808/BiOCl composites [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2023, 39(8): 1553-1563(in Chinese).
- [6] LI H, LIU X, SONG M, et al. Non-noble copper ion anchored on NH_2 -MIL-101(Fe) as a novel cocatalyst with transient metal centers for efficient photocatalytic water splitting [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 905: 164153.
- [7] 宋谦, 廖立, 何汶轩, 等. 基于 MIL-101 制备“四角星形”零价铁@碳及其性能研究 [J]. *应用化工*, 2023, 52(11): 3053-3056.
- SONG Qian, LIAO Li, HE Wenxuan, et al. Preparation of "Four-angle Star-shaped" zero-valent iron@carbon based on MIL-101 and its performance [J]. *Applied Chemical Industry*, 2023, 52(11): 3053-3056(in Chinese).
- [8] LIU T, LI P, YAO N, et al. CoP-doped MOF-based electrocatalyst for pH-universal hydrogen evolution reaction [J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 131(14): 4727-4732.
- [9] PAIMAN S H, RAHMAN M A, UCHIKOSHI T, et al. Functionalization effect of Fe-type MOF for methylene blue adsorption [J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2020, 24(11): 896-905.
- [10] YOON J W, KIM J H, JANG H W, et al. NH_2 -MIL-125(Ti)/ TiO_2 nanorod heterojunction photoanodes for efficient photoelectrochemical water splitting [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 511-518.
- [11] CHEN X, YAO L, HE J, et al. Enhanced degradation of tetracycline under natural sunlight through the synergistic effect of Ag_3PO_4 /MIL-101 (Fe) photocatalysis and Fenton catalysis: Mechanism, pathway, and toxicity assessment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 449: 131024.
- [12] WANG C, YOU C, RONG K, et al. An S-scheme MIL-101(Fe)-on-BiOCl heterostructure with oxygen vacancies for boosting photocatalytic removal of Cr(VI) [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2024, 40(7): 2307045.
- [13] ZHAO F, LIU Y, HAMMOUDA S B, et al. MIL-101(Fe)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ for enhanced visible-light-driven photocatalysis toward simultaneous reduction of Cr(VI) and oxidation of bisphenol A in aqueous media [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272: 119033.
- [14] AMDEHA E, MOHAMED R S. A green synthesized recyclable ZnO/MIL-101(Fe) for Rhodamine B dye removal via adsorption and photo-degradation under UV and visible light irradiation [J]. *Environmental Technology*, 2021, 42(6): 842-859.
- [15] YAYAPAO O, THONGTEM T, PHURUANGRAT A, et al. Synthesis and characterization of highly efficient Gd doped ZnO photocatalyst irradiated with ultraviolet and visible radiations [J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 39: 786-792.
- [16] 于晓晨, 党快乐, 宋泽钰, 等. 一步溶剂热法合成高催化性能的 Gd^{3+} 掺杂氧化锌纳米晶体 [J]. *材料导报*, 2020, 34(14): 14003-14008.
- YU Xiaochen, DANG Kuaile, SONG Zeyu, et al. One-step solvothermal synthesis of Gadolinium(III)-doped zinc oxide nanoparticles with enhanced photocatalytic activity [J]. *Materials Reports*, 2020, 34(14): 14003-14008(in Chinese).
- [17] 韩冰. 不同稀土离子掺杂钨酸铋的光催化性能研究 [D]. 沈阳: 辽宁大学, 2020.
- HAN Bing. Study on photocatalytic performance of bismuth tungsten acid mixed with different rare earth ion [D]. Shenyang: Liaoning University, 2020(in Chinese).
- [18] GHRIB T, MASSOUDI I, AL-OTAIBI A L, et al. Effects of terbium doping on structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanopowder prepared by solid-state reaction [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, 31: 239-250.
- [19] 丁瑞江. 稀土离子在纳米 ZnO 材料中能量传递及光催化研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2022.
- DING Ruijiang. The research energy in transfer and photocatalysis of rare earth ions for ZnO nanoparticles [D]. Changsha: Hunan University, 2022(in Chinese).
- [20] DONG X, YU X, ZHANG X, et al. Synthesis of Tb-doped ZnO/RGO nanocomposites and its enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation [J]. *Diamond and Related Materials*, 2023, 133: 109765.

- [21] YANG H, ZHAO Z C, YANG Y P, et al. Defective WO₃ nanoplates controllably decorated with MIL-101(Fe) nanoparticles to efficiently remove tetracycline hydrochloride by S-scheme mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 300: 121846.
- [22] 蒋柱武, 史安童, 沈俊宏. Cu-ZnO/g-C₃N₄ 复合材料可见光催化降解环丙沙星效率及机理研究 [J]. *材料导报*, 2022, 36(20): 84-90.
JIANG Zhuwu, SHI Antong, SHEN Junhong. Study on efficiency and mechanism of visible-light photocatalytic degradation of ciprofloxacin by using Cu-ZnO/g-C₃N₄ composite[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(20): 84-90(in Chinese).
- [23] PALANIVEL D, VENUGOPAL A, RANGANATHAN S, et al. Biogenic synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles for effective and rapid catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. *Journal of the Indian Chemical Society*, 2024, 101(10): 101337.
- [24] PATEL R V, YADAV A. Photocatalytic MIL-101(Fe)/ZnO chitosan composites for adsorptive removal of tetracycline antibiotics from the aqueous stream[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1252: 132128.
- [25] WANG Y, WANG K, LIN J, et al. The preparation of nano-MIL-101(Fe)@chitosan hybrid sponge and its rapid and efficient adsorption to anionic dyes[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 165: 2684-2692.
- [26] AHAMAD T, NAUSHAD M, AL-SHAHRANI T, et al. Preparation of chitosan based magnetic nanocomposite for tetracycline adsorption: Kinetic and thermodynamic studies[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 147: 258-267.
- [27] QIN Y, YANG S, YOU X, et al. Carbon nitride coupled with Fe-based MOFs as an efficient photoelectrocatalyst for boosted degradation of ciprofloxacin: Mechanism, pathway and fate[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 296: 121325.
- [28] WU G, LIU Q, MA L, et al. The promoted organic pollutant and visible-light-driven photocatalytic degradation efficiency of MIL-101(Fe)/Bi₂WO₆ Z-scheme heterojunction assisting and mechanism[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 656: 130413.
- [29] POORNAPRAKASH B, CHALAPATHI U, SUH Y, et al. Terbium-doped ZnS quantum dots: Structural, morphological, optical, photoluminescence, and photocatalytic properties[J]. *Ceramics International*, 2018, 44(10): 11724-11729.
- [30] KUMAR M, CHAUHAN M S, AKHTAR M S, et al. Effect of cerium ions in Ce-doped ZnO nanostructures on their photocatalytic and picric acid chemical sensing[J]. *Ceramics International*, 2021, 47(3): 3089-3098.
- [31] WU K, CHEN D, LU S, et al. Supramolecular self-assembly synthesis of noble-metal-free (C, Ce) co-doped g-C₃N₄ with porous structure for highly efficient photocatalytic degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121027.
- [32] KUMARESAN S, VALLALPERUMAN K, SATHISHKUMAR S. A novel one-step synthesis of Ag-doped ZnO nanoparticles for high performance photo-catalytic applications[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28: 5872-5879.
- [33] AHMAD M. Effect of surface area, micropores, secondary micropores and mesopore volume of activated carbon on reactive dye adsorption from solution[J]. *Separation Science and Technology*, 2004, 39(1): 97-111.
- [34] HUANG W, LIU N, ZHANG X, et al. Metal organic framework g-C₃N₄/MIL-53(Fe) heterojunctions with enhanced photocatalytic activity for Cr(VI) reduction under visible light[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425: 107-116.
- [35] LIU S, ZHOU X, WEI C, et al. Spatial directional separation and synergetic treatment of Cr(VI) and Rhodamine B mixed pollutants on three-layered Pd/MIL-101/P25 photocatalyst[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 842: 156836.
- [36] YANG C, CHENG J, CHEN Y, et al. Enhanced adsorption performance of MoS₂ nanosheet-coated MIL-101 hybrids for the removal of aqueous Rhodamine B[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 504: 39-47.
- [37] XU Y, CHEN Q, YANG H, et al. Enhanced photodegradation of Rhodamine B under visible light by N-K₂Ti₄O₉/MIL-101 composite[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2015, 36: 115-123.
- [38] XIAO J, XIE Y, CAO H. Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation[J]. *Chemosphere*, 2015, 121: 1-17.
- [39] YU X, SONG Z, DONG X, et al. Enhanced photocatalytic activity of rare earth (Yb, Nd and Ce)-doped g-C₃N₄ nanosheets for the degradation of organic dyes under visible light[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33(16): 13271-13289.
- [40] CHANKHANITTHA T, NANAN S. Visible-light-driven photocatalytic degradation of ofloxacin (OFL) antibiotic and Rhodamine B (RhB) dye by solvothermally grown ZnO/Bi₂MoO₆ heterojunction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 582: 412-427.
- [41] HAJIALI M, FARHADIAN M, TANGESTANINEJAD S. Novel ZnO nanorods/Bi₂MoO₆/MIL-101(Fe) heterostructure immobilized on FTO with boosting photocatalytic activity for tetracycline degradation: Reaction mechanism and toxicity assessment[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 602: 154389.
- [42] HUANG J, LIU R, QIN H, et al. Rationally designed MIL-101(Fe)/WO₃ S-scheme heterojunction coupled with peroxymonosulfate for boosting the visible-light-driven photodegradation of tetracycline hydrochloride[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 663: 160185.