



铁酸铋/钴镍层状双氢氧化物复合材料的制备及光催化活化过硫酸盐降解罗丹明 B 的性能

唐凌枫, 高文森, 叶宸硕, 尹思敏

(浙江理工大学机械工程学院, 杭州 310018)

摘要: 为获得可见光响应的高效过硫酸盐(Persulfate, PS)活化剂,以莫来石型铁酸铋($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$)微米棒为衬底,通过水热法在其表面负载氢氧化镍($\text{Ni}(\text{OH})_2$),随后将 2-甲基咪唑钴(ZIF-67)沉积在 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表面,并与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 发生原位刻蚀反应形成网状钴镍层状双氢氧化物(CoNi-LDH),制得 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{CoNi-LDH}$ 复合材料;通过 SEM、XRD、XPS 和 UV-Vis 等方法对材料进行表征,考察了 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{CoNi-LDH}$ 材料在可见光下活化 PS 降解罗丹明 B(Rh B)的性能,并通过自由基淬灭实验确定了主要活性物质。结果表明:2-甲基咪唑的添加量对复合材料的形貌和活化性能有显著影响,以 0.50 mmol 2-甲基咪唑所制备的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{CoNi-LDH}$ 复合材料(BCN-2)具有 1.92 eV 的窄带隙,在可见光($\lambda > 420 \text{ nm}$)和 2 mmol/L 的 PS 作用下,60 min 内可将 20 mg/L 的 Rh B 降解 98.1%,并且在 pH 值为 3~9 的环境中均能保持 96.5% 以上的降解率。自由基淬灭实验证明主要活性物质为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 。该研究为制备过渡金属基复合材料过硫酸盐催化剂提供了新途径。

关键词: 铁酸铋;层状双氢氧化物;过硫酸盐;光催化;有机物降解;罗丹明 B

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2024)09-0598-11

引文格式:唐凌枫,高文森,叶宸硕,等. 铁酸铋/钴镍层状双氢氧化物复合材料的制备及光催化活化过硫酸盐降解罗丹明 B 的性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2024,51(5):598-608.

Reference Format: TANG Lingfeng, GAO Wensen, YE Chenshuo, et al. Preparation of bismuth ferrate/cobalt-nickel layered double hydroxide composites and photocatalytic activation of persulfate for Rhodamine B degradation[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2024,51(5):598-608.

Preparation of bismuth ferrate/cobalt-nickel layered double hydroxide composites and photocatalytic activation of persulfate for Rhodamine B degradation

TANG Lingfeng, GAO Wensen, YE Chenshuo, YIN Simin

(School of Mechanical Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To obtain an efficient persulfate (PS) activator responsive to visible light, nickel hydroxide ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) was loaded on the surface of mullite-type bismuth ferrate ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) microrods via a hydrothermal method. Subsequently, 2-methylimidazole cobalt (ZIF-67) was deposited on the surface of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Ni}(\text{OH})_2$ and underwent an in situ etching reaction with $\text{Ni}(\text{OH})_2$ to form a net-like cobalt-nickel layered double hydroxide (CoNi-LDH), resulting in the $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{CoNi-LDH}$ composite material. The material was systematically characterized by SEM, XRD, XPS and UV-Vis, and its performance in activating PS under visible light to degrade Rhodamine B (Rh B) was investigated. The main active substances were identified by free radical quenching experiments. The results showed that the addition amount of 2-methylimidazole significantly affected the morphology and activation performance of the

收稿日期: 2024-01-18 网络出版日期: 2024-04-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(51602286);浙江省自然科学基金项目(LY19E020015)

作者简介: 唐凌枫(1999—),男,郑州人,硕士研究生,主要从事光催化材料方面的研究。

通信作者: 尹思敏, E-mail: yinsm@zstu.edu.cn

composite material. The $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{CoNi-LDH}$ composite material (BCN-2) prepared with 0.50 mmol of 2-methylimidazole exhibited a narrow bandgap of 1.92 eV. Under the action of visible light ($\lambda > 420 \text{ nm}$) and 2 mmol/L PS, it could degrade 98.1% of 20 mg/L Rh B within 60 minutes, and maintain a degradation rate of above 96.5% in the pH range from 3 to 9. Radical quenching experiments demonstrated that the main active species were $\text{SO}_4^{\cdot -}$ and $^1\text{O}_2$. This study provides a new way to prepare transition metal matrix composite persulfate catalysts.

Key words: bismuth ferrate; layered double hydroxide; persulfate; photocatalysis; degradation of organics; rhodamine B

0 引言

近年来,基于过硫酸盐(Persulfate, PS)的高级氧化工艺(Advanced oxidation process, AOP)已成为废水中有机污染物的重要处理手段^[1-2]。活化 PS 能够产生大量的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot -}$);与羟基自由基($\cdot\text{OH}$)相比,硫酸根自由基表现出更高的选择性、更强的氧化还原能力和更长的寿命^[3],能够更有效地降解水中的污染物。通常,PS 的活化方法包括光、热、碱、微波、超声波、电化学和过渡金属催化剂等^[4]。PS 与过渡金属离子(Fe、Co、Ni、Mn)的均相催化是产生活性自由基的最有效方法之一^[5],但是由于金属离子会造成二次污染并且难以回收,因此作为替代方案,过渡金属氧化物及氢氧化物非均相催化剂被更广泛地应用于活化过硫酸盐。此外,大量研究表明:光催化耦合过硫酸盐氧化对有机污染物的去除具有积极的协同作用^[6-7];PS 能够作为电子受体,捕获光催化材料产生的光生电子,进一步抑制载流子复合,提高光催化效率,并辅助促进 PS 活化^[8-10]。因此,制备具有可见光响应的 PS 催化剂,将光催化与过硫酸盐活化相结合是提高降解效率的有效方法。

莫来石相铁酸铋($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$)作为一种多铁氧化物,结构稳定,禁带宽度相对较小(约 2.1 eV),对可见光具有良好的响应,是一种环境友好的光催化剂^[11-12];此外, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 中含有活化 PS 活性较高的铁元素,也是一种理想的 PS 活化材料。因此, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 在可见光辅助活化过硫酸盐领域中具有极大潜力^[13]。然而,单一 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 催化剂的光谱响应范围较小,光生载流子的复合率较高,限制了其广泛应用。通过构建复合材料的方法,将带隙合适的过渡元素半导体材料与 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 复合,可以有效提高光吸收效率,促进电子-空穴对的有效分离和传输,增加活化位点的数量,从而进一步提高光催化活化 PS 效率。

层状双氢氧化物(Layered double hydroxides, LDHs)是一种类水滑石化合物,因其独特的层状结

构、较大的比表面积和优异的光学性能在电催化分解水^[14]、 CO_2 还原^[15]、污染物降解和 AOPs 领域^[16] 广泛应用。特别是含有过渡金属元素(如 Co、Ni 或 Fe)的 LDHs,其光生载流子传输路径短,制备成本低^[17],是一种优异的催化剂材料。其中,CoNi-LDH 因其结构特殊^[18]、稳定性高^[19] 以及制备方法简单,在光辅助过硫酸盐活化催化降解有机物中具有极大潜力。Zhang 等^[20] 采用共沉淀法制备了具有片状结构的 Ni/Co-LDH,具有极强的过一硫酸盐活化能力,300 s 内可以将 10 $\mu\text{mol/L}$ 的卡马西平完全降解。肖显斌^[21] 成功制备了以 NiCo-LDH 为核心、CdS 纳米壳为外部构建的 CdS/NiCo-LDH 复合材料,提高了光电转换效率和可见光利用率。尽管 CoNi-LDH 在光催化和过硫酸盐活化领域的研究均取得了一些进展,但其光催化与过硫酸盐活化协同作用的过程和机理尚不明确,因此,进一步探究 CoNi-LDH 在光催化和活化过硫酸盐中的协同作用机制,对于优化其结构和扩展其在环境净化中的应用具有重要意义。

本文以 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微米棒为衬底材料,采用水热法和原位离子刻蚀法合成了具有纳米网包覆结构的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{CoNi-LDH}$ 复合材料,并在可见光辅助下活化 PS 以增强有机污染物罗丹明 B(Rh B)的降解。通过 XRD、SEM、XPS 等表征方法对复合材料的形成过程、理化性能和反应机理进行了研究,并通过自由基淬灭实验确定了主要活性物质;探究了初始 pH 值对 Rh B 降解速率的影响,探讨了活性物质可能的产生过程和降解机理,为光催化活化过硫酸盐复合材料的制备和性能优化研究提供了一种思路。

1 实验部分

1.1 主要实验试剂

五水合硝酸铋($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)、罗丹明 B(Rh B)和无

水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)均购自麦克林生化科技有限公司,2-甲基咪唑、尿素、甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、糠醇(FFA)、对苯醌(p-BQ)和过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,PS)均购自阿拉丁试剂公司,六水合硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)购自国药集团化学试剂有限公司。以上试剂均为分析纯。

1.2 催化剂的合成

1.2.1 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微米棒的制备

参考文献[22]中 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微米棒的制备方法。将1.00 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于40 mL去离子水中,搅拌30 min使其完全水解。然后将2.00 mmol $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 加入上述混合溶液中,不断搅拌直至完全溶解。向上述混合液中加入16 g NaOH,形成棕红色前驱体混合液,并充分搅拌2 h。将混合物转移到容量为50 mL的聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,在180 °C下水热反应12 h。待样品自然冷却至室温后,离心收集沉淀,用去离子水和乙醇洗涤至中性,然后在60 °C的烘箱中干燥10 h,获得单晶 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微米棒。

1.2.2 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的制备

将0.3 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在10 mL去离子水中,并将50 mg $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微米棒分散在溶液中,持续搅拌30 min。向上述混合液中加入50 mg 尿素,并剧烈搅拌20 min。之后将溶液转移至50 mL的聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,在90 °C下反应5 h。待样品自然冷却至室温,进行离心、洗涤、干燥处理,得到 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体粉末。

1.2.3 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{CoNi-LDH}$ 的制备

将30 mg制备好的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 前驱体粉末分散在30 mL甲醇中。接着,将0.10 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入至混合溶液中,继续搅拌1 h,形成溶液A。随后,将0.25~1.00 mmol 2-甲基咪唑溶解在10 mL甲醇溶液中,充分搅拌直至完全溶解形成溶液B。将溶液B缓慢滴入溶液A中,并在50~60 °C下水浴搅拌12 h。之后将沉淀物离心、洗涤并干燥,得到 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{CoNi-LDH}$ 复合催化剂。其中2-甲基咪唑的加入量为0.25、0.50、0.75 mmol和1.00 mmol的样品分别记为BCN-1、BCN-2、BCN-3和BCN-4。

1.2.4 纯CoNi-LDH的制备

纯CoNi-LDH的制备过程与BCN-2样品的制备过程相似,区别在于合成过程中未加入 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微米棒衬底材料。具体步骤如下:将0.3 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和50 mg 尿素溶解在10 mL去离

子水中。随后将溶液转移至50 mL的聚四氟乙烯内衬不锈钢高压釜中,在90 °C下水热反应5 h,洗涤干燥后得到 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 。将得到的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 分散在30 mL甲醇中,随后将0.10 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入上述混合溶液中,并搅拌1 h。接着,将10 mL浓度为50 mmol/L的2-甲基咪唑甲醇溶液缓慢滴入上述混合物中,并在50~60 °C下水浴搅拌12 h。离心、洗涤、烘干后得到纯CoNi-LDH。

1.3 测试与表征

形貌表征:使用扫描电子显微镜(SEM, ULTRA-55,德国蔡司)对样品进行形貌表征。

物相表征:使用X射线衍射(XRD, XRD-6000,日本岛津),对样品的晶体结构和物相组成进行分析,辐射源为Cu K α ($\lambda=0.15406$ nm),扫描范围为5°~80°。

表面元素分析:使用SEM配套的X射线能量色散谱仪(EDS)对表面元素分布进行定性分析;使用X射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi, 美国Thermo Scientific公司)测定了样品表面元素的化学状态,光源为Al K α 1486.6 eV,所有测量数据均以C 1s峰(284.8 eV)为参照进行校正。

光谱分析:使用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Tensor 27,德国布鲁克)测量样品的红外光谱;使用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-2600,日本岛津)分析了样品的紫外可见漫反射光谱;使用荧光分光光度计(F-4600,日本日立)测定了材料的稳态光致发光(PL)光谱。

降解性能测试:首先,将20 mg制备好的催化剂分散于50 mL,质量浓度为20 mg/L的Rh B水溶液中,在黑暗条件下搅拌30 min,以达到吸附-解吸平衡。向上述混合物中加入2 mmol/L过硫酸钾,并打开配有泊菲莱UV-Cut 420 nm滤波片的500 W 氙灯光源,开始降解测试。每隔10 min取2 mL混合液,并迅速加入50 mg 硫代硫酸钠以终止反应,随后离心分离上清液。使用日本岛津UV-2600紫外-可见分光光度计测试其吸光度来评估该时刻的光催化降解效果。实验过程中使用外接循环水将反应温度维持在25 °C附近。

2 结果与分析

2.1 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{CoNi-LDH}$ 复合材料的微结构及物相表征

为了观察不同样品的形貌特征,分别对 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和不同复合样品进

行了扫描电镜表征,结果如图 1 所示。从图 1 可以看出:单晶 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 衬底材料呈长方体条状,边长为 $10\sim 20\ \mu\text{m}$,横截面为正方形,边长为 $1\sim 2\ \mu\text{m}$,形貌规则,分散性良好,具有较大的规则暴露晶面(见图 1(a))。经过水热法沉积 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 后,单晶 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微米棒表面均匀生长了一层二维纳米片状 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (见图 1(b))。图 1(c)~(f)为不同 2-甲基咪唑浓度下制备的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{CoNi-LDH}$ 复合样品的 SEM 照片,可以推断出复合材料的生长过程:当 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 与 Co^{2+} 和 2-甲基咪唑充分搅拌时,表面的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中的 Ni^{2+} 会与沉积的 ZIF-67(2-甲基咪唑钴)纳米颗粒在较高温下发生刻蚀反应^[23],形成网状 CoNi-LDH,均匀包覆在 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微米棒表面。并且 2-甲基咪唑的浓度对 CoNi-LDH 的生长和形貌具有显著影响。随着 2-甲基咪唑添加量的增加,CoNi-LDH 在复合材料的表面生长出不同的形貌。当 2-甲基咪唑的量低于 $0.50\ \text{mmol}$ 时,表面的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 会将表面附着的 ZIF-67 纳米颗粒完全刻蚀生成网状 CoNi-LDH。当 2-甲基咪唑加入量达到 $0.75\ \text{mmol}$ 时,生成的 ZIF-67 尺寸较大,约为 $300\ \text{nm}$,无法被 Ni 离子完全刻蚀,因此在复合材料表面出现方块状的 ZIF-67。进一步提高 2-甲基咪唑加入量到 $1.00\ \text{mmol}$,复合材料表面被一层微米级 ZIF-67 完全包覆,形成 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{CoNi-LDH}/\text{ZIF-67}$ 复合材料。

对上述不同 2-甲基咪唑添加量下制备的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{CoNi-LDH}$ 复合材料的晶体结构和物相进行了表征,样品的 XRD 衍射结果如图 2(a)所示。图 2(a)表明:单晶 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微米棒的 XRD 中 2θ 为 14.7° 、 28.1° 、 28.9° 、 33.6° 、 47.0° 和 56.6° 处观察到属于莫来石相 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (JCPDS: 25-0090) 的 (001)、(121)、(211)、(130)、(141) 和 (332) 晶面的特征峰,未发现其他杂质峰,说明制备的 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微米棒结晶性良好且纯度高,无杂质相。在纯 CoNi-LDH 的 XRD 图谱中,在 11.7° 、 24.2° 和 33.1° 附近能找到对应于 CoNi-LDH (JCPDS: 40-0216) 的衍射峰,分别对应了 (003)、(006) 和 (012) 晶面。在 BCN-1 和 BCN-2 复合材料样品中可以找到属于 CoNi-LDH (003) 晶面微弱的衍射峰,证明样品中存在 CoNi-LDH。由于生成的 CoNi-LDH 相较于单晶 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 衬底尺寸较小、含量少且结晶度较低,故衍射强度较低。当 2-甲基咪唑的含量进一步提升至 $0.75\ \text{mmol}$ 和 $1.00\ \text{mmol}$,可以观察到在 7.3° 附近开始出现微弱的属于 ZIF-67 的 (011) 晶面的衍

射峰^[24],且原始合成的 ZIF-67 的 XRD 图谱也与文献报道的一致,说明在高 2-甲基咪唑浓度下可能有额外的 ZIF-67 生成。

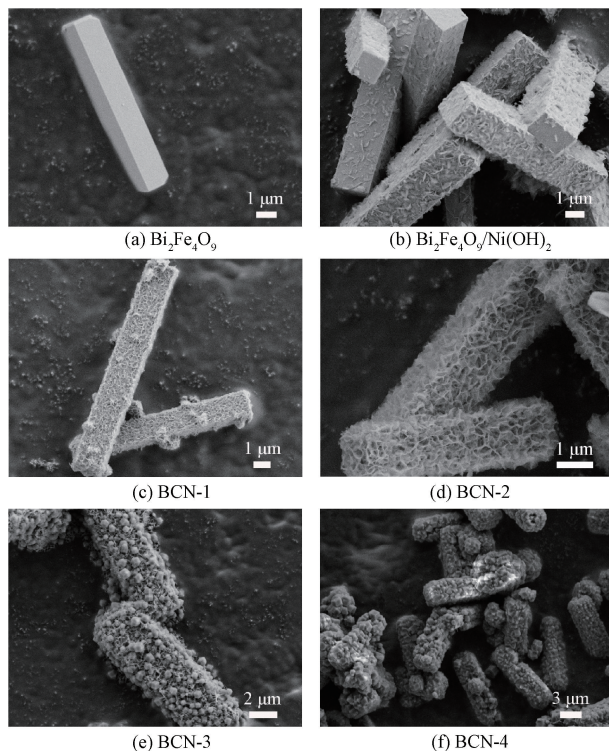


图 1 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 BCN-1、BCN-2、BCN-3、BCN-4 样品的 SEM 照片

为了进一步确认合成过程中物质成分的变化,使用 FT-IR 对所制备样品的表面化学键和官能团进行了表征,结果如图 2(b)所示。图 2(b)显示:在纯 CoNi-LDH 中, $650\ \text{cm}^{-1}$ 附近的宽峰对应了 Ni—OH 和 Co—OH 键的弯曲振动^[25], $1380\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰属于 N—O 键, $3450\ \text{cm}^{-1}$ 处的宽峰来自于 OH^- 基团^[20]。在单晶 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微米棒中 $470\ \text{cm}^{-1}$ 附近来自于 FeO_6 八面体中的 Fe—O 键, 570 、 $640\ \text{cm}^{-1}$ 和 $812\ \text{cm}^{-1}$ 附近的峰来自于 FeO_4 四面体^[22]。在所有复合材料中均能够检测到 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的红外信号,以及 $1380\ \text{cm}^{-1}$ 附近处属于 CoNi-LDH 的红外信号。随着 2-甲基咪唑浓度的提高,在 BCN-3 和 BCN-4 样品中,可以观察到 990 、 1141 、 1305 、 $1419\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1585\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的红外信号。这些峰均来自于 ZIF-67 的咪唑环的伸缩和弯曲振动^[26-27],说明材料中开始出现 ZIF-67,与 SEM 和 XRD 观察到的生长过程相一致。

图 3 为 BCN-3 的 SEM 图像和元素分布图谱。由图 3 可知:复合材料表面的 Bi、Fe、O、Co 和 Ni 元素总体上呈均匀分布。而单独生长的球状 CoNi-

LDH 和表面沉积的 ZIF-67 立方体的元素分布存在明显差异:CoNi-LDH 球中含有 O、Co 和 Ni 元素,但不含有 Fe 和 Bi 元素;ZIF-67 立方体对应的区域 Co 元素的丰度明显提高,与其对应的成分相一致。

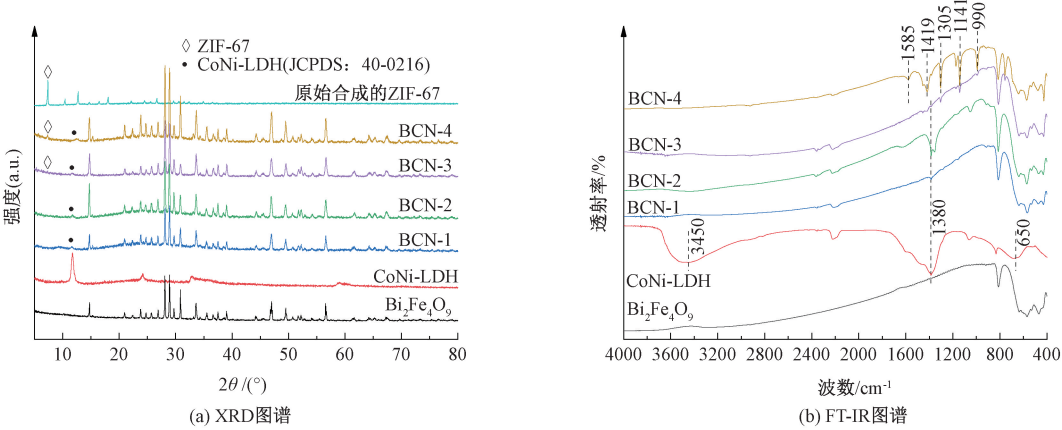


图 2 Bi₂Fe₄O₉、CoNi-LDH 以及不同复合材料的 XRD 和 FT-IR 图谱

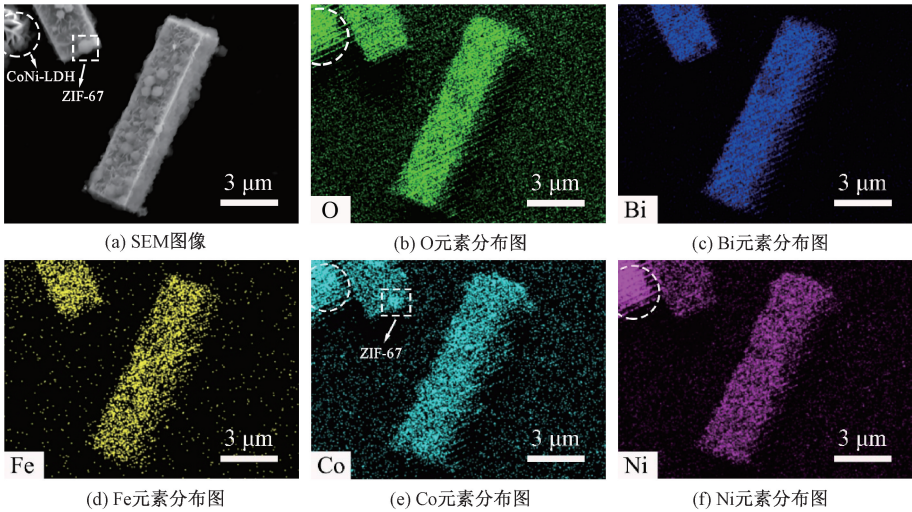


图 3 BCN-3 样品的 SEM 图像和元素分布图谱

通过 X 射线光电子能谱(XPS)研究 BCN-2 复合材料的表面元素的化学态,结果如图 4 所示。图 4(a)为 BCN-2 复合材料的 XPS 全谱,可以找到属于 C、N、Bi、O、Fe、Co 和 Ni 元素的特征峰,与复合材料的组成成分相一致。图 4(b)为 Bi 4f 高分辨谱,在 158.8 eV 和 164.1 eV 处的特征峰分别对应了 Bi 4f_{7/2} 和 Bi 4f_{5/2} 原子轨道,与 Bi₂Fe₄O₉ 的 Bi-O 键匹配^[28]。图 4(c)为 O 1s 谱,531.6 eV 结合能处的特征峰可以被拟合为 529.8、531.4、532.4 eV 和 533.5 eV 处的 4 个分峰,分别对应了晶格 O²⁻ 键、羟基、氧空位(O_v)和表面吸附水^[29]。图 4(d)为 Fe 2p 图谱,其中:结合能在 710.3 eV 附近的峰来自 Fe 2p_{3/2} 轨道,可以被拟合为 710.2 eV 和 711.8 eV 结合能处的 2 个分峰,分别对应于 Fe²⁺ 和 Fe³⁺。同样,Fe 2p_{1/2} 轨道的峰可以被拟合为 725.4 eV 和 723.4 eV 处的 2 个分峰,分别对应了 Fe³⁺ 和 Fe²⁺。

此外,732.4 eV 和 718.1 eV 处的卫星峰也与文献报道的一致^[30]。BCN-2 复合材料中的 Fe 元素均来自于单晶 Bi₂Fe₄O₉ 微米棒,说明 Bi₂Fe₄O₉ 中含有 Fe²⁺ 和 Fe³⁺。图 4(e)为 BCN-2 中 Co 2p 谱,Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2} 在 781.5 eV 和 797.5 eV 处的主峰和两个卫星峰属于 Co²⁺,未发现属于 Co³⁺ 的峰,证明了材料表面仅存在 Co²⁺^[31]。在图 4(f)的 Ni 2p 谱,位于 874.4 eV 和 856.6 eV 的两个主峰属于 Ni 2p_{1/2} 和 Ni 2p_{3/2} 原子轨道,位于 880.2 eV 和 862.4 eV 的两个振荡卫星峰的出现意味着 Ni²⁺ 的高自旋二价态的存在^[32]。综合 SEM、XRD 和 XPS 测试结果,可以推断 CoNi-LDH 成功在 Bi₂Fe₄O₉ 表面生成。

2.2 复合材料光吸收性能及 PL 光谱分析

使用紫外-可见分光光度计测试了不同样品的漫反射光谱,结果如图 5(a)所示。图 5(a)显示:单

晶 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微米棒在 250~600 nm 波长范围内有较强的光吸收能力,而纯 CoNi-LDH 的主要吸收范围在波长为 200~530 nm,对可见光的吸收能力略弱于 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 。并且所有 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{CoNi-LDH}$ 复合材料(BCN-1、BCN-2、BCN-3 和 BCN-4)的光吸收能力均强于 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微米棒和 CoNi-LDH ,光吸收范围大约为 200~630 nm(见图 5(a)),表明复合材料的构建拓宽了光吸收范围。所有 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{CoNi-LDH}$ 复合材料样品在 200~300 nm 范围内均有较强的吸收能力,是由于表面负载的 CoNi-LDH 的配体-金属电荷转移造成的^[33]。复合材料在近红外波段也具有明显的吸收特性,这可能是由

于 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 中 Fe^{2+} 的存在所产生的氧空位^[34]。 Fe^{2+} 和氧空位的存在对于可见光吸收以及活化 PS 具有重要意义。使用 Tauc Plot 法对紫外-可见漫反射光谱进行拟合,得到不同样品的禁带宽度,结果如图 5(b)所示。图 5(b)显示: $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 、 CoNi-LDH 和 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的禁带宽度分别为 2.02、2.41 eV 和 1.97 eV,BCN-1、BCN-2、BCN-3 和 BCN-4 复合材料的禁带宽度分别为 1.93、1.92、1.94 eV 和 1.96 eV,均小于 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 和 CoNi-LDH 。上述结果表明,复合材料的形成有效提高了可见光吸收范围,其中 BCN-2 样品的带隙最小,可见光利用率最高。

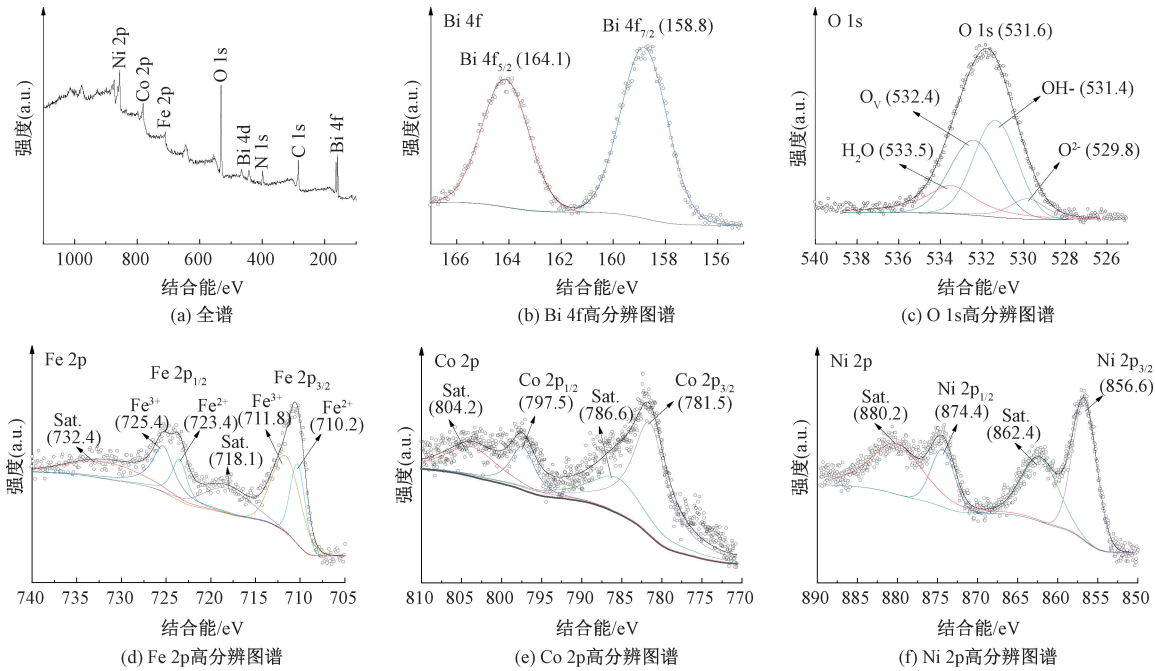


图 4 BCN-2 样品的 XPS 全谱图谱及各元素的高分辨图谱

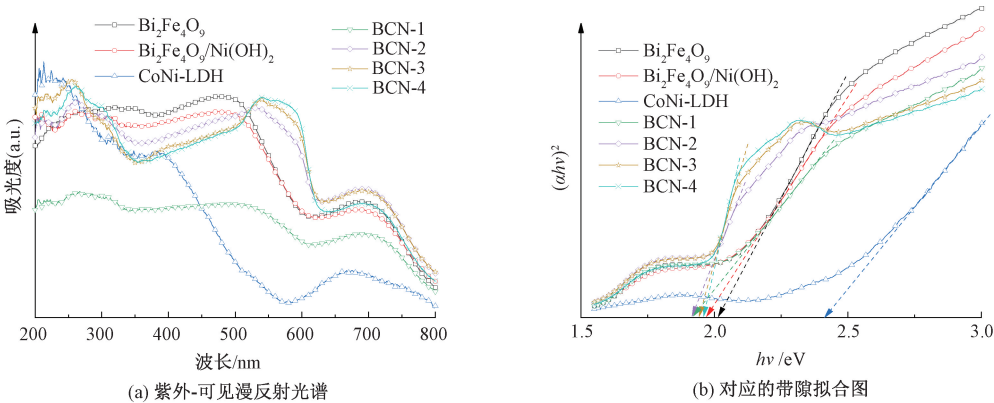


图 5 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微米棒、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 CoNi-LDH 以及不同复合材料的紫外-可见漫反射光谱图及带隙拟合图

为了证明复合结构对载流子分离效率的影响,进行了 PL 光谱测试。图 6 显示了在 260 nm 激发光作用下, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 衬底、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和

BCN-2 复合材料的 PL 光谱,主发射峰出现在 520 nm 附近。从图 6 中观察到 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 衬底显示出较强的 PL 强度,这表明在纯 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 中的光生

载流子复合率较高。相比之下,BCN-2 的 PL 强度低于 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 衬底和 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Ni}(\text{OH})_2$,说明在 BCN-2 复合材料中光生电子和空穴的复合受到了抑制。上述结果表明使用此方法将 CoNi-LDH 负载在 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 表面能够促进复合材料界面处的光生载流子的分离。

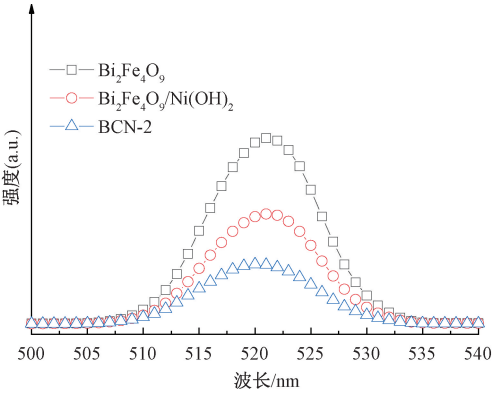


图 6 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 衬底、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 BCN-2 样品的 PL 光谱

2.3 可见光辅助活化 PS 降解 Rh B 的性能

图 7(a)为 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和不同条件下 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{CoNi-LDH}$ (BCN-1、BCN-2、BCN-3 和 BCN-4)材料在可见光辅助下活化 PS 降解 Rh B 的性能图,和对应的准一级动力学拟合曲线,拟合方程为 $\ln(C_0/C) = kt$,其中 C_0 催化反应起始前 Rh B 的初始浓度, C 为降解 t 时刻后 Rh B 的浓度, k 为准一级动力学速率常数, t 为降解时间。从图 7(a)中可以看到,BCN-2 样品具有最快的降解速率,反应 60 min 后的降解率达到 98.1%,降解速率常数为 0.057 min^{-1} ,是单晶 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 反应速率的 4.7 倍。BCN-1 和 BCN-3 的 60 min 降解率略低于 BCN-2,分别达到 92.8%和 97.4%,对应的反应速率常数为 0.037 min^{-1} 和 0.051 min^{-1} 。相比之下,BCN-4 的降解率有较大幅度的降低,60 min 降解率仅有 84.6%,降解速率常数为 0.028 min^{-1} 。造成这一现象的主要原因可能是 BCN-4 样品表面被大尺寸的 ZIF-67 颗粒完全包覆,改变了其表面的网状结构,并阻碍了材料内部对可见光的吸收和载流子的转移^[35]。

为了进一步说明复合结构对光催化和活化 PS 性能的影响,选用 BCN-2 复合材料及其单一组分 ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 衬底和 CoNi-LDH)在仅可见光照射或仅加入 PS 条件下降解的性能对比。结果如图 7(c)–(d)所示,从图中可以看出:在仅可见光的条件下,BCN-2 复合材料表现出最强的光催化性能,降

解速率常数为 0.013 min^{-1} ,高于 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的 0.006 min^{-1} 和 CoNi-LDH 的 0.004 min^{-1} 。结合 PL 光谱的结果可以充分证明复合结构能够有效促进光生载流子的分离。在仅活化 PS 的降解实验中,CoNi-LDH 表现出较强的降解性能,降解速率常数为 0.021 min^{-1} ,远高于 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 的 0.004 min^{-1} 。这是由于 CoNi-LDH 可用于活化 PS 的活性位点数量远高于 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 微米棒,得益于其独特的层状结构及 Co-Ni 双金属活性中心。

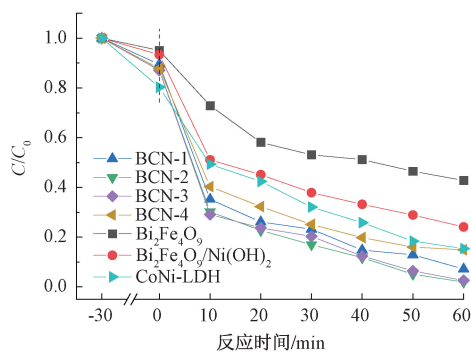
与单晶 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 和 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{Ni}(\text{OH})_2$ 相比,所有复合材料的催化活化速率都有较大幅度的提升。这可能是因为:a) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 表面 Fe 元素与 Co-Ni 元素之间的协同作用提高了活化 PS 的效率;b) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 和 CoNi-LDH 复合界面促进了光生电子-空穴的转移和分离,更多的光生载流子迁移至材料表面参与染料降解或促进 PS 活化;c)复合材料表面的网状 CoNi-LDH 具有独特的层状结构以及 Co-Ni 双金属活性中心,能够提供大量可用于催化的活性位点^[36]。

2.4 溶液 pH 值对降解性能的影响

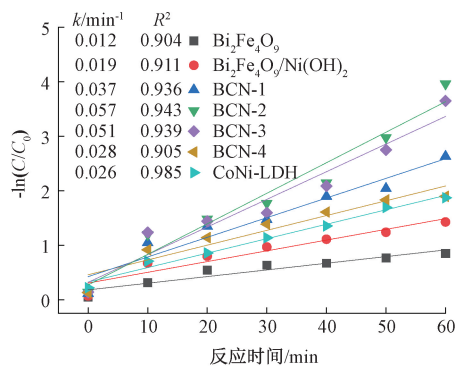
溶液 pH 值会对自由基的生成及催化剂表面特性产生较大影响^[37],进而影响降解速率。为了确认溶液 pH 值对 $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9/\text{CoNi-LDH}$ (BCN-2)复合材料活化降解 Rh B 的影响,在活化反应开始前,使用浓度为 0.1 mol/L 的氢氧化钠和 0.1 mol/L 稀硫酸将初始溶液的 pH 值调节至 pH 值为 3~11,结果如图 8 所示。图 8 表明:在弱酸或弱碱环境下,复合材料降解 Rh B 的速率比较稳定,pH 值 7 时的降解速率常数可达 0.058 min^{-1} 。pH 值 5 和 pH 值 9 时降解速率略有降低,分别为 0.057 min^{-1} 和 0.050 min^{-1} 。当初始溶液 pH 过高或过低时都会对降解速率产生显著影响。当初始 pH 值 11 时,降解速率显著降低,60 min 内降解率为 68.1%,相应的降解速率常数只有 0.017 min^{-1} ;当 pH 值 3 时复合材料降解 Rh B 的速率有所提高,降解速率常数达到 0.065 min^{-1} 。以上结果证明,BNC-2 复合材料在弱碱性、中性和酸性环境中可以保持较高的催化活性,在强碱性环境中活性受到抑制。造成这种现象的原因可能是:a)当 OH^- 浓度过高时,活化产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 会与 OH^- 反应生成 $\cdot\text{OH}$,过量的 $\cdot\text{OH}$ 会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 相互淬灭,导致降解能力下降^[38];b)pH 值较高时,过多的 OH^- 会吸附在材料表面使催化剂表面带负电荷^[17],导致催化剂、染料分子和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 之间产生排斥作用,降低活化效率。在

pH 值 3 的条件下,过渡金属元素更容易浸出到溶液中,形成均相与非均相活化协同降解 Rh B,且过多 H^+ 可以促进 1O_2 的生成,因此降解速率

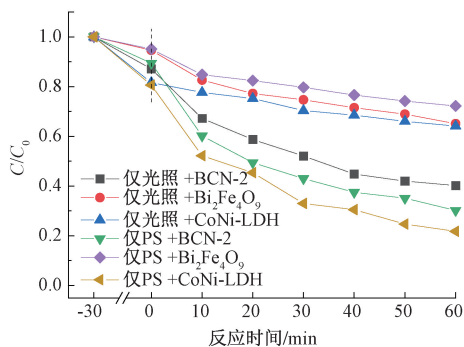
得到提升。总之,复合材料在较宽的 pH 值范围内都能维持较高的降解活性,在实际运用中具有重要意义。



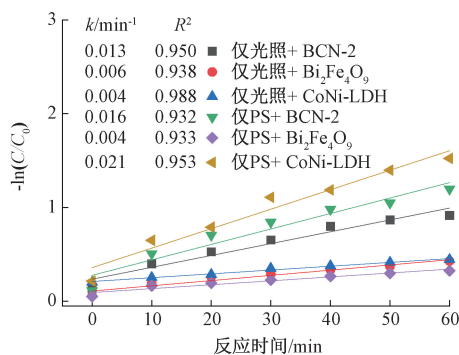
(a) 不同样品活化降解 Rh B 的剩余率变化曲线



(b) 对应的准一阶动力学拟合曲线

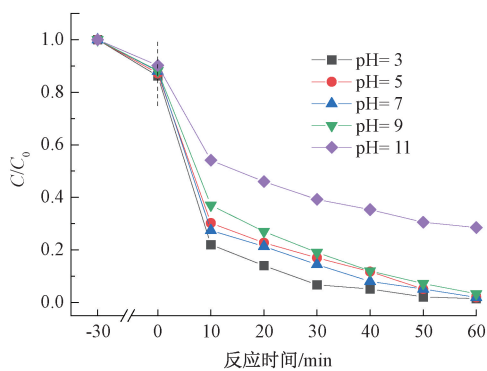


(c) 各组分在单一条件下降解 Rh B 的剩余率变化曲线

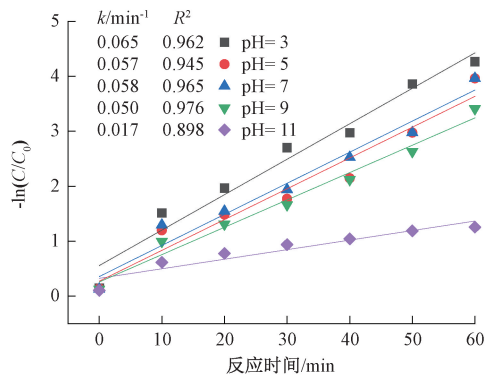


(d) 对应的准一阶动力学拟合曲线

图 7 $Bi_2Fe_4O_9/Ni(OH)_2$ 、不同复合材料及各组分催化活化降解 Rh B 的性能曲线



(a) 剩余率变化曲线



(b) 对应的准一阶动力学拟合曲线

图 8 BCN-2 样品在不同 pH 值环境中催化活化降解 Rh B 的性能图

2.5 降解过程中的活性物质分析

光辅助活化 PS 过程中产生的主要活性物质包括 $\cdot OH$ 、 $SO_4^{\cdot -}$ 、 $O_2^{\cdot -}$ 和 1O_2 ^[1]。MeOH 与 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot OH$ 都具有较高的反应速率,因此可以作为两种自由基的淬灭剂。而 TBA 只与 $\cdot OH$ 有较高的反应速率,只作为 $\cdot OH$ 的淬灭剂。如果 $SO_4^{\cdot -}$ 或 $\cdot OH$ 是主要的氧化物质,则 Rh B 降解会受到明显的抑制^[39],并且 MeOH 和 TBA 添加后反应速率的差异也可以用来区分 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot OH$ 的贡献。p-BQ 和

FFA 分别用作 $O_2^{\cdot -}$ 和 1O_2 的淬灭剂^[40]。为了确定降解过程中的主要活性基团及其活性贡献程度,使用自由基淬灭实验进行了测试,结果如图 9 所示。由图 9 可知:当溶液中加入 200 mmol/L 甲醇时,降解速率受到明显抑制,60 min 降解率仅为 48.8%,而 200 mmol/L TBA 加入后,60 min 降解率降低到 88.3%,说明 $SO_4^{\cdot -}$ 是主要的活性物质,而 $\cdot OH$ 的贡献相对较小。当溶液中加入 1 mmol/L p-BQ 或 200 mmol/L FFA 时,Rh B 降解都受到明显抑制,

60 min 降解率分别为 68.8%和 55.7%,表明 $O_2\cdot^-$ 和 1O_2 在降解过程中起到重要作用。因此,每种活性物质对 Rh B 降解的活化顺序依次为 $SO_4\cdot^-$ 、 1O_2 、 $O_2\cdot^-$ 和 $\cdot OH$ 。

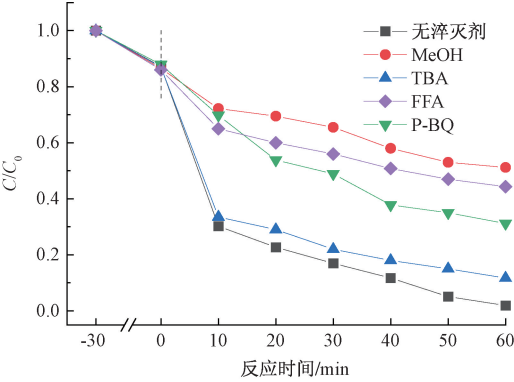


图 9 添加不同淬灭剂后 BCN-2 样品光辅助活化 PS 降解 Rh B 的剩余率变化曲线

2.6 光催化活化 PS 降解 Rh B 的过程

基于上述结果,本文提出了 $Bi_2Fe_4O_9/CoNi-LDH$ 光催化活化 PS 降解 Rh B 的可能过程,示意图如图 10 所示。复合材料受到可见光激发后产生的光生空穴和电子在复合界面处分离。当 PS 加入到溶液中时,部分 PS 捕获光生电子形成 $SO_4\cdot^-$ [8],另一部分被 $Bi_2Fe_4O_9/CoNi-LDH$ 表面的 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 激活并产生 $SO_4\cdot^-$,少量 $SO_4\cdot^-$ 与 H_2O/OH^- 反应转化为 $\cdot OH$ 。 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 和 Ni^{3+} 也可以通过捕获光生电子或多种过渡金属间的协同作用促进氧化还原循环,从而加速活化过程 [41-42]。材料表面丰富的氧空位可以与 PS 反应生成大量 $O_2\cdot^-$ [43], $O_2\cdot^-$ 可与光生空穴或 $\cdot OH$ 反应转化为 1O_2 [44]。这些生成的活性物质共同作用将 Rh B 降解。

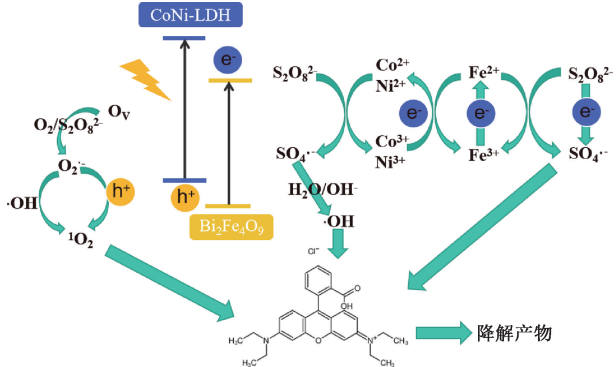


图 10 $Bi_2Fe_4O_9/CoNi-LDH$ 复合材料光催化活化降解 Rh B 可能的过程示意图

3 结 论

本文以莫来石相单晶 $Bi_2Fe_4O_9$ 微米棒为衬底,

采用水热法和原位离子刻蚀成功制备了 $Bi_2Fe_4O_9/CoNi-LDH$ 复合材料,系统研究了复合材料的物相组成、微观结构及其在可见光条件下活化 PS 降解 Rh B 的性能,并提出了可能的催化降解途径,主要结论如下:

- a) 使用水热法和原位离子刻蚀法成功在 $Bi_2Fe_4O_9$ 微米棒表面均匀负载 $CoNi-LDH$ 纳米网结构,形成具有包覆结构的 $Bi_2Fe_4O_9/CoNi-LDH$ 复合材料;2-甲基咪唑的加入量对复合材料表面结构具有较大影响:随着 2-甲基咪唑用量的提高,表面的纳米网结构逐渐被 ZIF-67 纳米立方体所包覆。
- b) 制备的 $Bi_2Fe_4O_9/CoNi-LDH$ 复合材料禁带宽度减小,在紫外-可见光范围内均有较强的吸收能力,且载流子分离效率提高。

c) 在可见光辅助活化 PS 降解 Rh B 的过程中,表面氧空位、光生载流子、表面过渡元素和 PS 相互耦合,提升了活化降解的速率,60 min 内可将 20 mg/L 的 Rh B 溶液降解 98.1%,并且在较宽的 pH 值范围内能保持较高的降解活性。

d) $Bi_2Fe_4O_9/CoNi-LDH$ 复合材料在可见光辅助活化 PS 降解 Rh B 的过程中产生的主要活性物质有 $SO_4\cdot^-$ 、 $\cdot OH$ 、 1O_2 和 $O_2\cdot^-$,每种活性物质对 Rh B 降解的贡献顺序从大到小为 $SO_4\cdot^-$ 、 1O_2 、 $O_2\cdot^-$ 和 $\cdot OH$ 。

参考文献:

[1] 崔延瑞,薛德华,张留萍,等. 过硫酸盐降解有机物活化技术研究进展[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2023,51(6): 77-87.

[2] Zhou Z, Liu X T, Sun K, et al. Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 372: 836-851.

[3] 徐天缘,郑茜,王连娟,等. 焦粉高效活化过硫酸盐对苯胺的降解性能[J]. 化工进展,2022,41(6): 3314-3323.

[4] Honarmandrad Z, Sun X, Wang Z H, et al. Activated persulfate and peroxymonosulfate based advanced oxidation processes (AOPs) for antibiotics degradation: A review[J]. Water Resources and Industry, 2023, 29: 100194.

[5] Liu B Z, Huang B R, Wang Z Z, et al. Homogeneous/heterogeneous metal-catalyzed persulfate oxidation technology for organic pollutants elimination: A review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3): 109586.

- [6] Liu N, Fei F H, Dai W X, et al. Visible-light-assisted persulfate activation by $\text{SnS}_2/\text{MIL-88B}(\text{Fe})$ Z-scheme heterojunction for enhanced degradation of ibuprofen[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 625: 965-977.
- [7] Xu L, Wei X J, Qi Y T, et al. Visible light-induced reduction of ferric iron and activation of persulfate in dissolved organic matter solutions: A green and efficient strategy to enhance fenton-like oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145744.
- [8] Chen D N, Xie Z J, Zeng Y Q, et al. Accelerated photocatalytic degradation of quinolone antibiotics over Z-scheme $\text{MoO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ heterostructure by peroxydisulfate under visible light irradiation: Mechanism; kinetic; and products[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 104: 250-259.
- [9] Chen P, Zhang Q X, Shen L Z, et al. Insights into the synergetic mechanism of a combined vis-RGO/ TiO_2 /peroxodisulfate system for the degradation of PPCPs: Kinetics, environmental factors and products [J]. *Chemosphere*, 2019, 216: 341-351.
- [10] 张塞, 邹英桐, 陈中山, 等. 可见光驱动 RGO/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 活化过硫酸盐降解水中双酚 A[J]. *无机材料学报*, 2020, 35(3): 329-336.
- [11] Yin S M, Li W Q, Cheng R S, et al. Hydrothermal Synthesis, Photocatalytic and Magnetic Properties of Pure-Phase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ Microstructures[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2021, 50(3): 954-959.
- [12] 王鹏飞, 桂明生, 彭惠, 等. $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ 复合催化剂的制备及其光催化性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2017, 35(03): 485-488, 462.
- [13] Ma J J, Ding N, Liu H. Research progress in photocatalytic activated persulfate degradation of antibiotics by bismuth-based photocatalysts [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 324: 124628.
- [14] Wu K L, Shi L X, Wang Z D, et al. A general strategy to generate oxygen vacancies in bimetallic layered double hydroxides for water oxidation[J]. *Chemical Communications*, 2023, 59(21): 3138-3141.
- [15] Aggarwal M, Shetti N P, Basu S M, et al. Two-dimensional ultrathin metal-based nanosheets for photocatalytic CO_2 conversion to solar fuels [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 313: 114916.
- [16] Vasseghian Y, Sezgin D, Nguyen D C, et al. A hybrid nanocomposite based on CuFe layered double hydroxide coated graphene oxide for photocatalytic degradation of trimethoprim[J]. *Chemosphere*, 2023, 322: 138243.
- [17] Zhang X, Wang Y H, Zhang D M, et al. A comparative study of CoNi-LDH/ ZnO film for photocathodic protection applications in the marine environment[J]. *Frontiers in Materials*, 2022, 9: 904555.
- [18] Li X, Du D, Zhang Y, et al. Layered double hydroxides toward high-performance supercapacitors [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(30): 15460-15485.
- [19] Tahir M U, Arshad H, Zhang H, et al. Room temperature and aqueous synthesis of bimetallic ZIF derived CoNi layered double hydroxides and their applications in asymmetric supercapacitors[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 579: 195-204.
- [20] Zhang L, Yang X R, Zhou R S, et al. High-efficiency carbamazepine degradation using a Ni/Co-LDH as the peroxymonosulfate activator: Performance, mechanism and degradation pathway[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 574: 151580.
- [21] 肖显斌. Ni Co-LDH 半导体复合材料合成及其光催化性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2023: 11-27.
- [22] 李文强. 铁酸铋微米结构的可控合成、晶体生长及性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2022: 34-40.
- [23] Hu H J, Liu J Y, Xu Z H, et al. Hierarchical porous Ni/Co-LDH hollow dodecahedron with excellent adsorption property for Congo red and Cr (VI) ions [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 478: 981-990.
- [24] Ghalkhani M, Nadafan M, Sohoul E. Third-order nonlinear optical susceptibility of (Cu, Mn, Cd) doping zeolitic imidazolate framework-67 in the visible region [J]. *Optics & Laser Technology*, 2024, 171: 110338.
- [25] Wei M, Huang Q S, Zhou Y P, et al. Ultrathin nanosheets of cobalt-nickel hydroxides hetero-structure via electrodeposition and precursor adjustment with excellent performance for supercapacitor[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(2): 591-599.
- [26] Fu Q P, Lou J, Yuan H, et al. In-situ grown ZIF-67@chitosan (ZIF-67@CS) for highly efficient removal of Pb (II) from water [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 316: 123629.
- [27] Wang Y, Li C, Wan S, et al. ZIF-67-derived ultrathin Co-Ni layered double hydroxides wrapped on 3D $\text{g-C}_3\text{N}_4$ with enhanced visible-light photocatalytic performance for greenhouse gas CO_2 reduction [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(4): 108119.
- [28] Dong J T, Zou W J, Liu G P, et al. Surface boric acid modification promoted $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ cycle and H_2O_2

- activation for facilitating Fenton degradation performance of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 678: 132477.
- [29] Tang Y H, Liu Q, Dong L, et al. Activating the hydrogen evolution and overall water splitting performance of NiFe LDH by cation doping and plasma reduction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 266: 118627.
- [30] Razavi M, Barras A, Ifires M, et al. Colorimetric assay for the detection of dopamine using bismuth ferrite oxide ($\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) nanoparticles as an efficient peroxidase-mimic nanozyme[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 613: 384-395.
- [31] Li J Y, Yan C M, Sun D D, et al. Peroxymonosulfate activation by magnetic CoNi-MOF catalyst for degradation of organic dye[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(27): 70371-70385.
- [32] Dong Y L, Liu H R, Wang S M, et al. Immobilizing isatin-schiff base complexes in NH_2 -UiO-66 for highly photocatalytic CO_2 reduction [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(4): 2547-2554.
- [33] Xu J, Liu X W, Zhou Z J, et al. Surface defects introduced by metal doping into layered double hydroxide for CO_2 photoreduction: The effect of metal species in light absorption, charge transfer and CO_2 reduction[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136148.
- [34] Zhang Y, Guo Y, Duan H, et al. Photoelectrochemical response and electronic structure analysis of mono-dispersed cuboid-shaped $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ crystals with near-infrared absorption[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(54): 28209-28218.
- [35] Zhong R Q, Liao H W, Deng Q L, et al. Preparation of a novel composite photocatalyst BiOBr/ZIF-67 for enhanced visible-light photocatalytic degradation of RhB [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2022, 1259: 132768.
- [36] Guo H, Cheng J, Mao Y X, et al. Synthesis of core-shell structured cobalt-based zeolitic imidazolate framework to expose active metal sites for catalytic conversion of acidic microalgal lipids to biodiesel[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 237: 107449.
- [37] Pang Y Q, Zhou J P, Yang X L, et al. Rationally designed Co_3O_4 - SnO_2 activated peroxymonosulfate for the elimination of chloramphenicol [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129401.
- [38] Dai X J, Gu D C, Zhou Q, et al. Interfacial heterojunction-engineered magnetic $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @ NiFe LDH @ biotemplate catalyst for heterogeneous photocatalytic activated persulfate removal of organic pollutants[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 679: 132534.
- [39] Liu Y, Guo H G, Zhang Y L, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by sillenite $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$: Singlet oxygen generation and degradation for aquatic levofloxacin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 128-137.
- [40] Ayub A, Kim B, Lim Y, et al. Hydrothermal synthesis of cobalt ferrite-functionalized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for the degradation of Congo red via peroxymonosulfate activation system[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 963: 171294.
- [41] Yang L, Wei Z F, Guo Z H, et al. Significant roles of surface functional groups and Fe/Co redox reactions on peroxymonosulfate activation by hydrochar-supported cobalt ferrite for simultaneous degradation of monochlorobenzene and p-chloroaniline[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130588.
- [42] Wang D K, Suo M J, Lai S Q, et al. Photoinduced acceleration of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ cycle in heterogeneous FeNi-MOFs to boost peroxodisulfate activation for organic pollutant degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 321: 122054.
- [43] Meng W H, Li X Y, Zhang Y R, et al. Initiating nonradical-dominated persulfate activation by N doping on Co_3O_4 enables efficient organic pollutant degradation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5): 108273.
- [44] Huang J X, Li D G, Li R B, et al. An efficient metal-free phosphorus and oxygen Co-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity for the degradation of fluoroquinolone antibiotics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 242-253.