

Fe₃O₄/MAI水滑石(M=Zn、Co、Ni)复合物 光催化降解亚甲基蓝的性能、动力学与机理

倪梯铜¹ 孟 跃^{*2} 青木功莊^{*3} 姚屹洋³ 唐浩东¹ 陈爱民¹ 夏盛杰¹

(¹浙江工业大学化学工程学院, 杭州 310014)

(²湖州学院生命与健康学院, 湖州 313000)

(³浙江华源颜料股份有限公司, 德清 310024)

摘要: 基于低成本、无毒害、光吸收性强的四氧化三铁(Fe₃O₄)和大比表面、高稳定性的水滑石(LDHs), 制备了 Fe₃O₄@MAI-LDHs (M=Zn、Co、Ni)复合物并用于典型偶氮染料亚甲基蓝的光催化降解。通过X射线粉末衍射(XRD)、紫外可见(UV-Vis)吸收光谱、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)以及N₂吸附-脱附测试表征了复合材料的组成与结构。光催化实验表明, 最佳反应条件为催化剂用量 50 mg、光照强度 500 W、pH=9、反应温度 40 ℃, 此时, Fe₃O₄@MAI-LDHs 复合材料对亚甲基蓝的降解率从LDHs的23.2%大幅提升到87.0%。LDHs对亚甲基蓝的降解主要来自·OH, 而Fe₃O₄@CoAl-LDHs光降解活性的贡献主要由·OH和空穴提供。此外, LDHs和Fe₃O₄@CoAl-LDHs的电化学性质也存在较大差异。

关键词: 水滑石; Fe₃O₄; 光降解; 亚甲基蓝; 反应机理

中图分类号: O643.36; O644.1; X703

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2022)09-1759-12

DOI: 10.11862/CJIC.2022.171

Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Fe₃O₄@MAI-Layered Double Hydroxides (M=Zn, Co, Ni) Composite: Performance, Kinetics, and Mechanism

NI Ti-Tong¹ MENG Yue^{*2} KOSO Aoki^{*3} YAO Yi-Yang³

TANG Hao-Dong¹ CHEN Ai-Min¹ XIA Sheng-Jie¹

(¹College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

(²Department of Life and Health Sciences, Huzhou College, Huzhou, Zhejiang 313000, China)

(³Zhejiang Huayuan Pigment Co., Ltd., Deqing, Zhejiang 310024, China)

Abstract: Based on low-cost, non-toxic, and strong light absorption ferric oxide (Fe₃O₄) and layered double hydroxides (LDHs) with large specific surface and high stability, Fe₃O₄@MAI-LDHs (M=Zn, Co, Ni) composites were prepared and used for photocatalytic degradation of methylene blue. The composition and structure of the composites were characterized by X-ray powder diffraction (XRD), UV-Vis absorption spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and N₂ adsorption-desorption test. The optimum conditions were as follows: the amount of catalyst was 50 mg, the light intensity was 500 W, the pH value was 9, and the reaction temperature was 40 ℃. The degradation rate of methylene blue increased significantly from 23.2% of LDHs to 87.0% of Fe₃O₄@MAI-LDHs. The degradation of methylene blue by LDHs mainly comes from ·OH, while the photodegradation activity of Fe₃O₄@MAI-LDHs is mainly contributed by both ·OH and holes. In addition, there were also great differences in the electrochemical properties of LDHs and Fe₃O₄@MAI-LDHs.

Keywords: layered double hydroxides; Fe₃O₄; photodegradation; methylene blue; reaction mechanism

收稿日期: 2022-04-08. 收修改稿日期: 2022-05-27.

国家自然科学基金(No.21776257)和浙江省领军型创新团队项目(No.2018R01008)资助。

*通信联系人。E-mail: mengyue911@126.com, kosoaki_HYYL@163.com

0 引言

合成染料广泛应用于纺织、制革、造纸、食品、农业、美容及光伏发电等行业,而随之产生的染料污染物通过各种途径进入环境,造成了环境污染^[1]。染料分子具有复杂且稳定的化学结构,不易被降解。当前,通常采用物理法、化学法或生物法降解染料废水^[2]。但实际处理过程中却面临很多困难,如混凝和沉淀过程虽能有效降低不溶性染料的色度,但是对可溶性染料处理效果不佳;生物处理可以高效去除化学需氧量(COD)和悬浮物(SS),但是无法有效降低色度^[3]。目前一些物理化学方法虽可去除染料污染物的色度,包括物理吸附、化学氧化和反渗透膜处理工艺等,但这些技术的使用成本很高,并且面临需大量使用化学药剂等实际问题。此外,氧化过程会产生不完全降解产物,如具有高毒性和致癌性的联苯胺和芳香化合物^[4]。因此,上述技术当前无法大规模应用于实际染料废水的处理^[5]。

光催化反应可产生具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)等,其能无选择性地氧化染料废水中的有机污染物,可用于染料废水的处理^[6]。另外,光催化技术具有低成本、无污染且操作简单的优点,具有潜在的处理染料废水的价值^[7]。开发成本低廉、制备简单、材料来源广泛的可利用太阳光或可见光等自然光源的新型催化剂,对缓解能源短缺和促进污染治理具有重要意义。

异质结(heterojunction)光催化剂的光生电子可在两相的导带(CB)和价带(VB)间传递,其具有载流子分离效率高、氧化还原能力强的优点,近年来被广泛应用于光催化的各个领域^[8-10]。而在异质结催化剂的构建中两相的选择至关重要。层状双金属氢氧化物,即水滑石(layered double hydroxides, LDHs),由于具有窄禁带宽度、大表面积、高稳定性及结构可调变性等优点,是构建异质结催化剂的良好选择^[11-12]。LDHs是由正电荷层板与层间阴离子有序组装形成的化合物,化学通式为 $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2][(\text{A}^{n-})_{x/n}\cdot m\text{H}_2\text{O}]$,其中 M^{2+} 为二价金属阳离子, M^{3+} 一般为三价金属阳离子或其他高价态的金属阳离子; A^{n-} 为无机、有机或配位阴离子^[13-14]。不改变LDHs结构的前提下,在其层板或层间引入铬(Cr)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、钛(Ti)和铈(Ce)等金属元素,有利于窄化材料的禁带宽度,使价电子在可见光照射下更容易被激发到CB,产生电子-空穴对,有利于有机物的催

化降解^[15-16]。当前,LDHs作为光催化剂已被广泛应用于各种有机污染物的降解,包括甲基橙^[17]、亚甲基蓝^[18]、罗丹明B^[19]等偶氮染料类,以及多环芳烃类^[20]、杂环化合物^[21]、酚类^[22]等持久性有机污染物(POPs)等。然而,LDHs的低载流子传输速率及高电子和空穴复合率大大限制了其光催化活性^[18]。大量研究表明,构建金属氧化物的复合物是改善LDHs载流子复合的有效方法^[19-20]。如Zhang等将 Bi_2O_3 与CoCr-LDHs复合,用于罗丹明B的光催化降解,反应180 min后25 mg复合物对50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 罗丹明B的降解率高达95%^[23]。Xia等合成了核壳结构的 $\text{CeO}_2@\text{ZnCr-LDHs}$ 光催化剂并用于气相甲醛的光催化降解^[24]。由于复合结构大大改善了材料的表面性质和禁带宽度,限制了光生电子和空穴的复合,加速了光生电子的传递,使其降解活性提高到单纯LDHs的2.5倍。

四氧化三铁(Fe_3O_4)由于具有极窄的禁带宽度(约0.2 eV)且兼具低成本、无毒、光吸收性能强等优点,是研究较为广泛的光催化剂之一^[25]。但是,单纯的 Fe_3O_4 通常具有较差的表面性质、较低的结构稳定性和较低的光催化活性,而与其他光催化剂复合形成异质结构可改进上述缺陷并提高催化活性^[26]。因此,我们基于LDHs,合成了多种 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MAl-LDHs}$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}$)复合物,用于典型偶氮染料亚甲基蓝的光催化降解。探讨了催化剂用量、光照强度、溶液的pH值和反应温度等因素对降解性能的影响,并给出了详细的动力学和热力学分析。此外,从降解过程中自由基的贡献以及电化学性能等角度比较和分析了复合前后LDHs的光降解机理的差异。

1 实验部分

1.1 材料的制备

1.1.1 纳米 Fe_3O_4 的合成

将10.8 g $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40 mmol, 98%)和36.5 g 油酸钠(120 mmol, TCI, 95%)溶解在包含80 mL乙醇、60 mL蒸馏水和140 mL己烷的混合溶剂中。将所得溶液加热至70 $^{\circ}\text{C}$ 并保持4 h。反应完成后,在分液漏斗中用30 mL蒸馏水将含有油酸铁配合物的有机层洗涤3次,而后将过量己烷蒸发,形成蜡状固体形式的油酸铁配合物。在室温下,将0.8 g上述油酸铁配合物和0.27 g油酸(90%)溶解在9.87 g的1-十八烯(90%)中。将反应混合物以2 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的恒定速率加热到310 $^{\circ}\text{C}$ 并保持30 min后,混合物由最初的透明

状变得混浊且呈棕黑色,即得Fe₃O₄悬浮液。将其冷却至室温后,加入4.25 g正己烷和10 g异丙醇以沉淀Fe₃O₄。最后,以8 000 r·min⁻¹的转速重复离心洗涤3次(洗涤剂为30 mL等体积的水和乙醇混合液),得到纳米Fe₃O₄。

1.1.2 MAI-LDHs(M=Zn、Co、Ni)的合成

N₂保护下,将0.15 mol Co(NO₃)₂·6H₂O和0.05 mol Al(NO₃)₃·9H₂O溶于100 mL去离子水中配成溶液A。将0.36 mol NaOH溶于100 mL去离子水中形成溶液B。室温下,在300 r·min⁻¹的搅拌速度下将溶液A和B同时滴加于含有50 mL去离子水的三口烧瓶中,控制溶液pH值为8.5~9.0。所得浆液在65 ℃下晶化24 h,而后经离心、去离子水洗涤至中性,再将样品在80 ℃下真空干燥12 h,所得样品为CoAl-NO₃-LDHs,记为CoAl-LDHs。将Co(NO₃)₂·6H₂O替换成Ni(NO₃)₂·6H₂O和Zn(NO₃)₂·6H₂O,可分别得到NiAl-LDHs和ZnAl-LDHs。

1.1.3 Fe₃O₄@MAI-LDHs(M=Zn、Co、Ni)的合成

将0.5 g Fe₃O₄和3 mmol Co(NO₃)₂·6H₂O、1 mmol Al(NO₃)₃·6H₂O、4 mmol NH₄F、10 mmol 尿素溶于20 mL去离子水中,超声15 min后搅拌30 min使反应体系分散均匀。将上述溶液转移至反应釜中(事先用N₂排出釜内空气),在100 ℃的烘箱中反应12 h。反应结束后取出反应釜,自然冷却至室温。将上述溶液用100 mL去离子水和100 mL无水乙醇各离心、洗涤3次。经50 ℃真空干燥12 h后得到最终产物Fe₃O₄@CoAl-LDHs。将Co(NO₃)₂·6H₂O替换成Ni(NO₃)₂·6H₂O和Zn(NO₃)₂·6H₂O,可得Fe₃O₄@NiAl-LDHs和Fe₃O₄@ZnAl-LDHs。

1.2 材料表征

采用X'Pert PRO型X射线粉末衍射仪(XRD)分析样品的晶相,测试条件:Cu K α 辐射($\lambda=0.154$ nm),管压40 kV,管流20 mA,扫描范围10°~80°。使用扫描电子显微镜(SEM, Gemini 500, 德国Zeiss公司,工作电压为20 kV)对制备样品的形貌进行分析。采用Tecnai G2 F30透射电子显微镜(TEM)对样品结构和尺寸分布等进行研究(加速电压为300 kV)。采用Shimadzu-2600型紫外可见漫反射(UV-Vis DRS)光谱仪分析材料对光的吸收性能,以BaSO₄为背景,在200~800 nm范围内进行扫描。采用Micromeritics公司的Tristar II 3020型全自动比表面与孔隙分析仪测定样品的比表面积及孔径分布,比表面积采用Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法分析,孔径分布及

孔体积采用Brunauer-Joyner-Hallenda(BJH)方法分析。利用Zahner PP211(Germany)电化学工作站测试样品的Mott-Schottky曲线和电化学阻抗谱,所有测试在标准三电极测试系统中进行,其中,以0.5 mol·L⁻¹硫酸钠溶液为电解液,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,铂丝为对电极,涂覆在氧化铟锡(ITO)玻璃上的样品膜为工作电极。工作电极制备过程如下:称取5 mg粉末样品分散在2 mL乙醇溶液中,超声30 min形成均匀悬浮液,然后将其滴加到ITO玻璃(1 cm×2 cm)上并在80 ℃的烘箱中干燥1 h。

1.3 光催化降解亚甲基蓝

以照射强度可调(200~600 W)的氙灯为光源模拟可见光(采用滤光片,保持入射光波长在400~800 nm,光源距离反应液约为25 cm)。在一定温度(10~50 ℃)和pH值(3~11)下,向100 mL含有20~60 mg·L⁻¹亚甲基蓝溶液的双层石英反应管中加入一定量(10~50 mg)催化剂。光催化反应前,将反应液在避光条件下搅拌吸附60 min(搅拌速率为300 r·min⁻¹),以达到材料对亚甲基蓝的吸附-脱附平衡。随后开启氙灯,在持续光照和磁力搅拌下进行光催化实验。反应开始后,每隔一定时间取样2 mL,经0.22 μ m有机滤膜过滤后使用紫外可见分光光度计测定滤液在446 nm处的吸光度,经换算可得相应时刻的浓度 c_t (mg·L⁻¹)。依据公式 $1: R=(c_0-c_t)/c_0 \times 100\%$ 计算亚甲基蓝的降解率(R),其中 c_0 (mg·L⁻¹)是亚甲基蓝的起始浓度。

2 结果与讨论

2.1 材料的XRD和UV-Vis表征

图1A是Fe₃O₄和MAI-LDHs(M=Zn、Co、Ni)的XRD图。由图可知,Fe₃O₄具有明显的(220)、(311)、(400)、(511)和(440)晶面衍射峰,与标准卡片(PDF No.16-0629)完全一致^[27]。3种MAI-LDHs包含了典型LDHs材料^[28]的(003)、(006)、(009/012)、(015)、(018)、(110)和(113)等晶面特征峰。此外,Fe₃O₄@MAI-LDHs的XRD图(图1B)表明,复合后3种材料中不仅保留了水滑石的主要特征峰,同时还出现了Fe₃O₄的特征峰,表明Fe₃O₄@MAI-LDHs复合材料的成功合成。由于合成过程中Fe₃O₄部分转化为Fe₂O₃,因此Fe₃O₄@ZnAl-LDHs中出现了一些代表Fe₂O₃的杂峰。

采用UV-Vis DRS谱图研究了催化剂的光吸收性能和带隙结构,结果列于图1C。3种MAI-LDHs

在 200~800 nm 范围内均有吸收,尤其是 CoAl-LDHs 和 NiAl-LDHs,其分别在约 530 和约 660 nm 处有较强的可见光吸收峰。值得注意的是,Fe₃O₄@MAI-LDHs 中出现了与 MAI-LDHs 相似的可见光吸收峰,并且强度更高,说明 Fe₃O₄ 和 MAI-LDHs 的复合有效提升了材料的可见光吸收性能。由 $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^2$ 曲线的切线与横坐标轴的截距可得到样品的禁带宽度,

结果列于图 1D 和 1E^[29]。从中可以看出,MAI-LDHs 的禁带宽度为 2.57~3.11 eV,而 Fe₃O₄@MAI-LDHs 的禁带宽度为 2.29~2.69 eV,后者的禁带宽度明显减小,进一步说明复合过后的水滑石对可见光的利用率增强。3 种复合体系的禁带宽度顺序为 Fe₃O₄@CoAl-LDHs>Fe₃O₄@NiAl-LDHs>Fe₃O₄@ZnAl-LDHs。

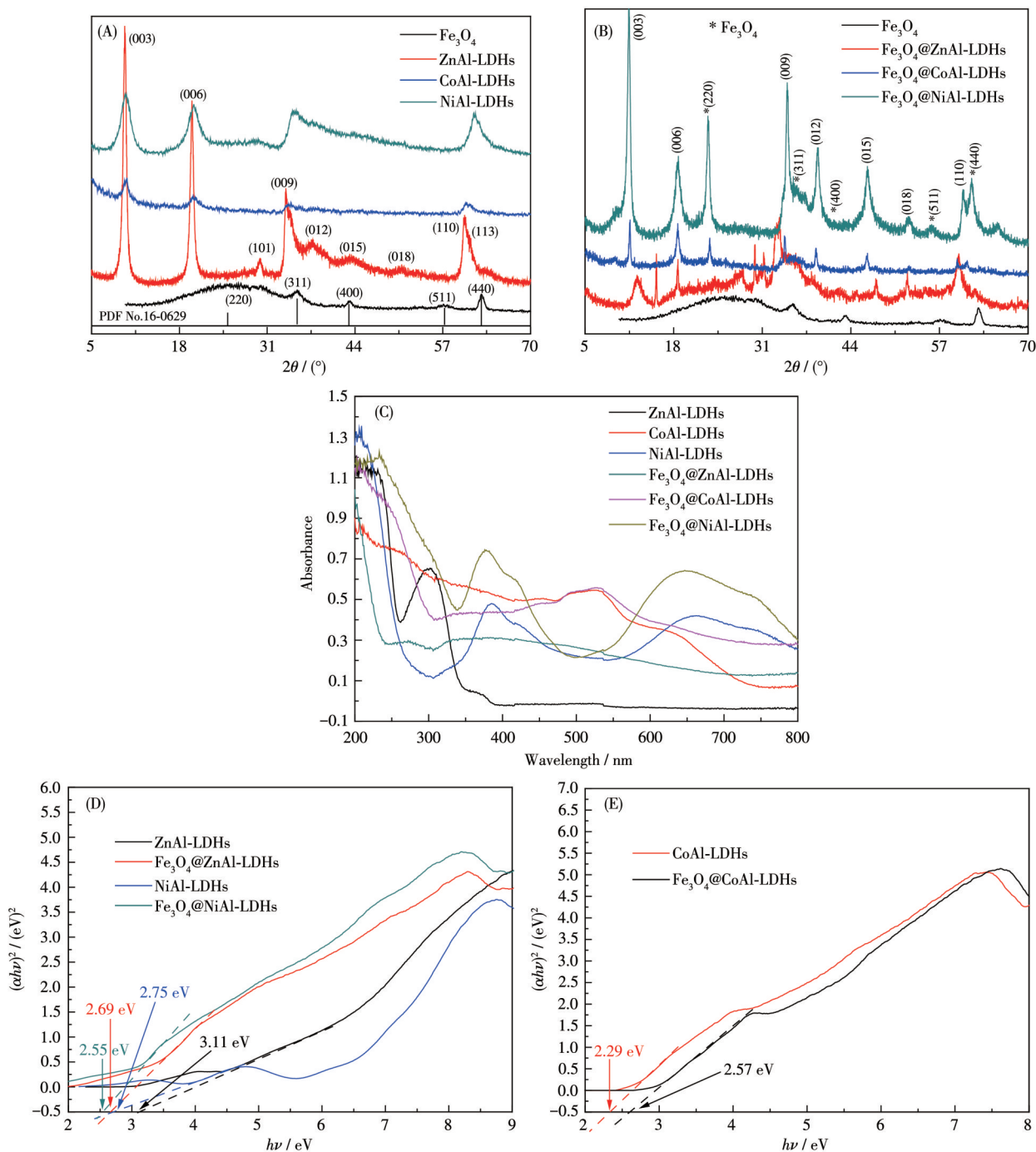


图1 样品的XRD图(A、B)、UV-Vis DRS谱图(C)和 $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^2$ 曲线(D、E)

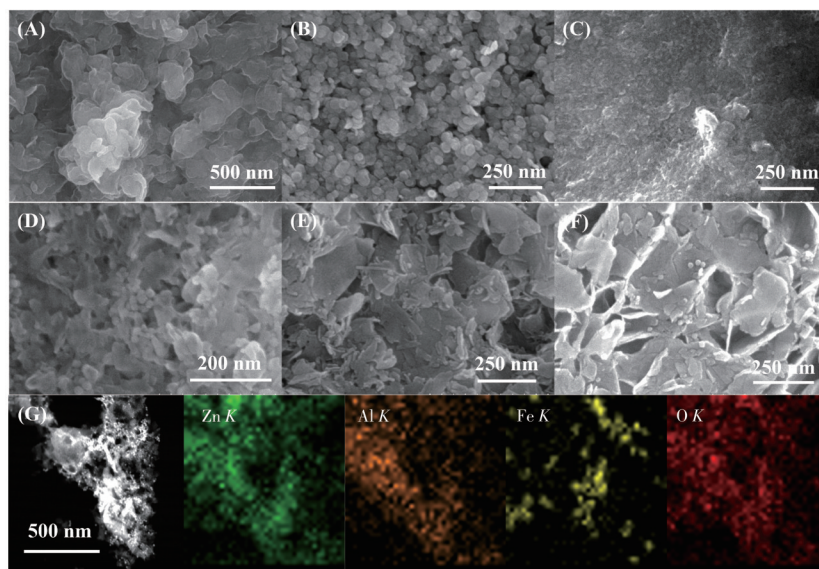
Fig.1 XRD patterns (A, B), UV-Vis DRS spectra (C), and plots of $h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^2$ (D, E) of the samples

2.2 材料的SEM和TEM表征

图2A~2F是MAI-LDHs和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MAI}$ -LDHs的SEM图。从中可以看出,MAI-LDHs的片有序堆叠在一起,呈现出明显的层状结构(图2A~2C)。对于3种 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MAI}$ -LDHs材料,由于 Fe_3O_4 纳米颗粒的复合,MAI-LDHs层状堆叠的结构得到完好的保持且其表面分散着大量不规则的颗粒(图2B~2D)。从

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnAl}$ -LDHs的元素映射图和线扫图结果(图2G和表S1, Supporting information)中可以清晰地看到,Fe、O、Zn和Al均匀分布在所选区域,同时,4种元素的含量与预期的结果基本一致,这进一步证实了合成的材料为 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnAl}$ -LDHs。

图3是CoAl-LDHs、 Fe_3O_4 纳米粒子和 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoAl}$ -LDHs的TEM图。CoAl-LDHs呈现出不



(A) ZnAl-LDHs, (B) CoAl-LDHs, (C) NiAl-LDHs, (D) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnAl}$ -LDHs, (E) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoAl}$ -LDHs, (F) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{NiAl}$ -LDHs, and (G) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnAl}$ -LDHs

图2 样品的SEM图和元素映射图

Fig.2 SEM images and element mappings of the samples

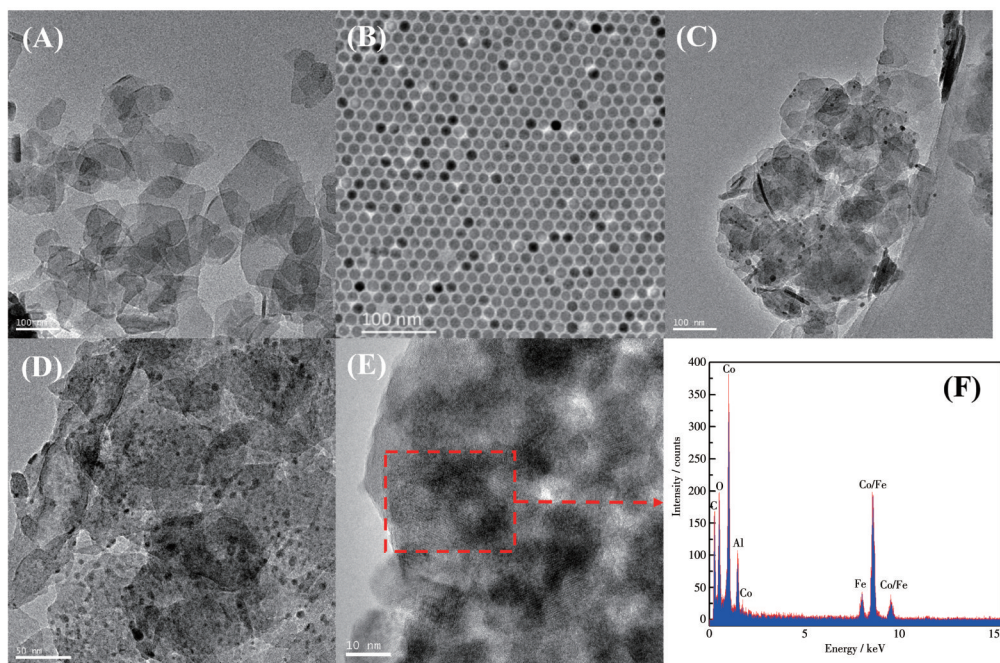


图3 CoAl-LDHs (A)、 Fe_3O_4 纳米粒子 (B)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoAl}$ -LDHs (C~E)的TEM图; $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoAl}$ -LDHs的EDX谱图 (F)

Fig.3 TEM images for CoAl-LDHs (A), Fe_3O_4 nanoparticles (B), and $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoAl}$ -LDHs (C-E); EDX spectrum of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoAl}$ -LDHs (F)

规则的片状结构,尺寸在50~150 nm(图3A)。合成的 Fe_3O_4 结构规整,尺寸约14 nm(图3B)。由不同分辨率的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoAl-LDHs}$ 的TEM图可以看到(图3C~3E),在LDHs纳米片上分布着大量的黑色颗粒,结合能量色散X射线谱(EDX)谱图分析可知(图3F),合成的材料是 Fe_3O_4 与 CoAl-LDHs 的复合物。

2.3 材料的 N_2 吸附-脱附测试

图S1是样品的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布曲线。 ZnAl-LDHs 、 NiAl-LDHs 和 CoAl-LDHs 的吸附-脱附等温线均具有一个宽的H3型回滞环,可以归属于II型吸附等温线($p/p_0 < 0.4$),表明催化剂中有介孔的存在^[30]。在更高的 p/p_0 处没有出现相应的吸附,表明材料存在大孔(图S1A、S1C、S1E)。上述3种材料的比表面积分别为51、56和62 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAl-LDHs}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiAl-LDHs}$ 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoAl-LDHs}$ 的曲线则属于IV型吸附等温线(图S1B、S1D、S1F),同样具有H3型回滞环,根据IUPAC的分类可知,其具有一定的介孔结构^[31]。对比可知,材料在比表面积、孔体积及孔径分布等方面存在明显的差异,其中 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoAl-LDHs}$ 表现出了最大的比表面积(105 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)、最小的孔体积(0.435 $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)和最窄的孔径分布(最大孔径位于4.6、10.0和54.0 nm处), $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiAl-LDHs}$ 的比表面积次之(96 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$),而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAl-LDHs}$ 最小(89 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)。

2.4 光降解亚甲基蓝的性能和动力学

2.4.1 不同催化剂的影响

在光催化之前,我们进行了黑暗条件下的吸附实验。结果表明,吸附后, MAI-LDHs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MAI-LDHs}$ 对亚甲基蓝的降解率最高仅为10.74%,说明上述材料对亚甲基蓝的吸附能力有限。后续实验中的光催化结果均是进行了60 min暗吸附后的数据(未扣除吸附数据)。图4A是所有样品光催化降解亚甲基蓝的效果曲线,从中可以看出,3个 MAI-LDHs 材料对起始浓度为50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的亚甲基蓝的降解效果较差,在反应180 min后达到平衡时的浓度仍有38.4~41.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (降解率为17.1%~23.2%)。单纯 Fe_3O_4 对亚甲基蓝的降解率虽高于 MAI-LDHs ,但也仅为37.8%(平衡时的浓度仍有31.1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MAI-LDHs}$ 在同样条件下,对亚甲基蓝的降解效果有大幅提高,反应180 min达到平衡时,亚甲基蓝的浓度降低至6.4~17.5 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (降解率为65.1%~87.0%),光催化性能遵循 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoAl-LDHs} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NiAl-LDHs} > \text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnAl-LDHs}$ 的顺序。值得

注意的是,这与材料的禁带宽度和比表面积大小的结果非常吻合,说明较窄的禁带宽度和较大的比表面积对复合水滑石体系较为有利。因此,我们选择 CoAl-LDHs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoAl-LDHs}$ 作为模型催化剂进行后续的影响因素和动力学研究。

2.4.2 亚甲基蓝的起始浓度的影响

图4B是 CoAl-LDHs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoAl-LDHs}$ 光催化降解起始浓度为20~60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝的降解率对比图。结果表明, CoAl-LDHs 对亚甲基蓝的降解率整体较低,且随着起始浓度的增大,降解率大幅下降,由最初的60.5%下降到10.4%。而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoAl-LDHs}$ 对亚甲基蓝的降解率在不同浓度下均较高,在浓度小于50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时下降的幅度较小,但仍大于86%。而浓度为60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,降解率下降幅度较大,为68.2%。因此,后续实验选用50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 亚甲基蓝的起始浓度较为合理。

2.4.3 催化剂用量、光照强度、pH值和反应温度的影响

我们对影响 CoAl-LDHs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoAl-LDHs}$ 光催化降解亚甲基蓝性能的因素,如催化剂用量、光照强度、pH值和反应温度等进行了探讨,结果列于图4C~4F。从中可以看出,在催化剂用量为20~60 mg、光照强度为200~600 W、pH=3~11、反应温度为10~50 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下, CoAl-LDHs 光降解亚甲基蓝的降解率在10%~26%范围内,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoAl-LDHs}$ 的降解率在50%~89%范围内,均波动较大。说明上述因素均明显影响该类材料光催化降解亚甲基蓝的性能。此外,虽然 CoAl-LDHs 和 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CoAl-LDHs}$ 对亚甲基蓝的降解率均随着各个影响因素数值的增大而提高,但可以明显看出当催化剂用量超过50 mg、光照强度超过500 W、pH>9、反应温度大于40 $^{\circ}\text{C}$ 时,降解率的提高效果明显减小。例如,催化剂用量从50 mg增大到60 mg,反应温度从40 $^{\circ}\text{C}$ 变化到50 $^{\circ}\text{C}$,降解率从87.0%分别提高到88.4%和88.1%,幅度较小。因此,考虑到综合效率,我们认为最佳的反应条件为催化剂用量50 mg、光照强度500 W、pH=9、反应温度40 $^{\circ}\text{C}$,此时降解率最佳(87.0%)。

2.4.4 光降解过程的动力学分析

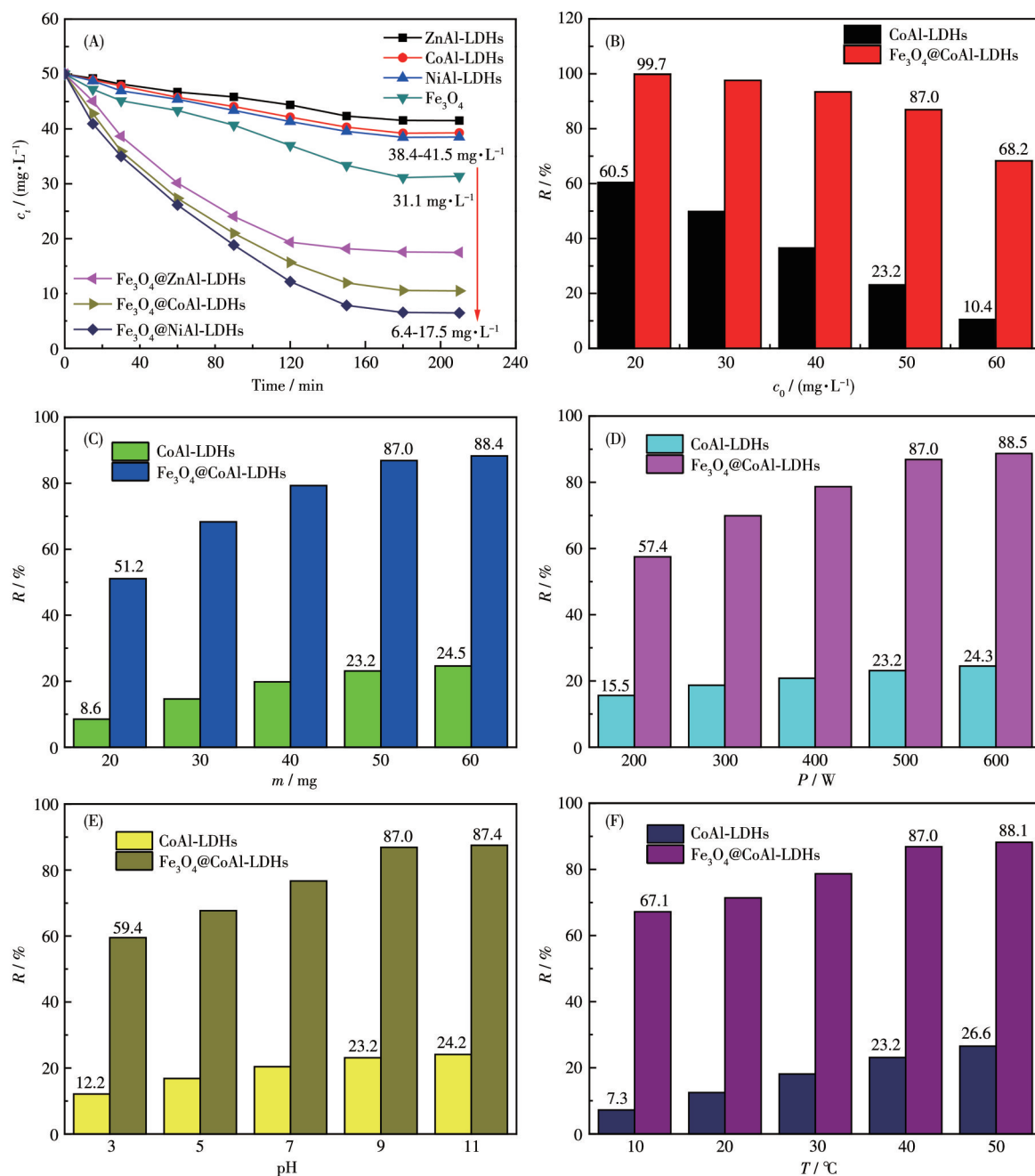
为了探究各个因素对2种催化剂体系影响程度的大小,将光催化数据进行了相应的动力学分析。基于文献报道,光降解的动力学可采用扩展集总动力学模型(extended lumped kinetic model, ELKM)结

合准一级动力学方程拟合^[24]。详细的计算过程如下:

首先,一级动力学方程:

$$\ln(c_t/c_0)=-kt \quad (2)$$

其中, k 是一级反应的动力学表观速率常数(min^{-1});起始浓度 c_0 固定为 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 k 是反应温度(T)、催



Condition: (A) initial concentration was $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, catalyst dosage was 50 mg , 500 W xenon lamp, pH value was 9, reaction time was 210 min, the reaction temperature was 40°C ; (B-F) Range of corresponding discussion factors was only changed, and other parameters were fixed as the optimal reaction conditions

图4 不同催化剂条件下亚甲基蓝的浓度与光照时间的关系 (A); 亚甲基蓝的降解率与起始浓度 (B)、催化剂用量 (C)、光照强度 (D)、pH 值 (E) 和反应温度 (F) 之间的关系

Fig.4 Curves of concentration of methylene blue vs irradiation time using different catalysts (A); Relationship between degradation rate of methylene blue and initial concentrations of methylene blue (B), catalyst dosage (C), irradiation intensity (D), pH values (E), and reaction temperatures (F)

化剂用量(m)、光照强度(P)和 pH 值的函数,具体如下:

$$k=k_0 m^a P^b (\text{pH})^c \quad (3)$$

其中, a 、 b 、 c 分别是催化剂用量、光照强度和 pH 值的影响因子; k_0 是反应速率常数。

另外,活化能的计算基于 Arrhenius 方程:

$$k_0 = A e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

最终,基于上述计算所得的 A (指前因子)、 E_a 、 a 、 b 和 c 的数值,可以得到下述动力学方程:

$$\ln(c_t/c_0) = -A e^{\frac{E_a}{RT}} m^a P^b (\text{pH})^c t \quad (5)$$

基于式 2,对各个影响因素的动力学进行了拟合,结果见图 5。从中可以看出,各拟合曲线的相关系数(R^2)均大于 0.98,说明实验结果较好地符合准一级动力学方程。在各个因素下,CoAl-LDHs 的拟合曲线普遍较为平缓,而 Fe_3O_4 @CoAl-LDHs 的曲线则比较陡峭,表明后者的速率常数要明显高于前者,印证了后者反应活性远高于前者的实验结果。基于式 3,我们对催化剂用量、光照强度和 pH 值的影响因子也进行了拟合,结果列于图 5B、5D 和 5F。 CoAl-LDHs 和 Fe_3O_4 @CoAl-LDHs 的体系中催化剂用量的影响因子分别为 0.747 8 和 0.686 9;光照强度的影响因子分别为 0.433 9 和 0.885 1;pH 的影响因子分别为 0.636 9 和 0.907 9。上述结果表明,不同因素对 2 种催化剂降解亚甲基蓝的影响差异较大。其中对于 CoAl-LDHs ,催化剂用量影响最大,pH 值次之,光照强度影响最小;而对于 Fe_3O_4 @CoAl-LDHs,影响顺序则为 pH 值>光照强度>催化剂用量。此外,基于温度的拟合数据我们计算了 2 种材料光催化降解亚甲基蓝的活化能,结果列于图 5H。从中可以看出, CoAl-LDHs 体系的活化能为 $28.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而 Fe_3O_4 @CoAl-LDHs 体系则降低为 $14.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这说明,相对于 CoAl-LDHs ,温度对 Fe_3O_4 @CoAl-LDHs 光降解亚甲基蓝的影响程度更小,反应更容易进行。上述动力学和热力学的拟合结果充分表明,MAI-LDHs 经 Fe_3O_4 复合后对亚甲基蓝的光降解性能得到了极大的提升且反应机理也存在较大的差异。

基于上述动力学拟合,CoAl-LDHs 和 Fe_3O_4 @CoAl-LDHs 光催化降解亚甲基蓝的动力学参数如下:对于 CoAl-LDHs , A 、 E_a 、 a 、 b 和 c 的值分别为 2.739×10^3 、 $28.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、0.747 8、0.433 9 和 0.636 9;对于 Fe_3O_4 @CoAl-LDHs,相应的数值为 6.631×10^4 、 $14.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、0.686 9、0.885 1 和 0.907 9。据此,2 种

体系光催化降解亚甲基蓝的表现动力学方程如下:

$$\ln(c_t/c_0) = -2.739 \times 10^3 e^{\frac{2.80 \times 10^4}{RT}} m^{0.7478} P^{0.4339} (\text{pH})^{0.6369} t \quad (6)$$

$$\ln(c_t/c_0) = -6.631 \times 10^4 e^{\frac{1.45 \times 10^4}{RT}} m^{0.6869} P^{0.8851} (\text{pH})^{0.9079} t \quad (7)$$

图 S2 是使用前后 Fe_3O_4 @CoAl-LDHs 的 SEM 和 TEM 图。从中可以看出,样品的结构和组成并没有太大变化,证明了 Fe_3O_4 @CoAl-LDHs 的结构稳定性。此外,对 CoAl-LDHs 和 Fe_3O_4 @CoAl-LDHs 光催化降解亚甲基蓝的重复利用性能也进行了探讨,结果见图 6A。经过 5 次重复利用,CoAl-LDHs 的降解率从最初的 23.2% 降低到 21.5%,而 Fe_3O_4 @CoAl-LDHs 的降解率从 87.0% 略微减小到 84.4%,这充分说明 2 种催化体系均较为稳定且至少可重复利用 5 次。

2.5 光降解实验

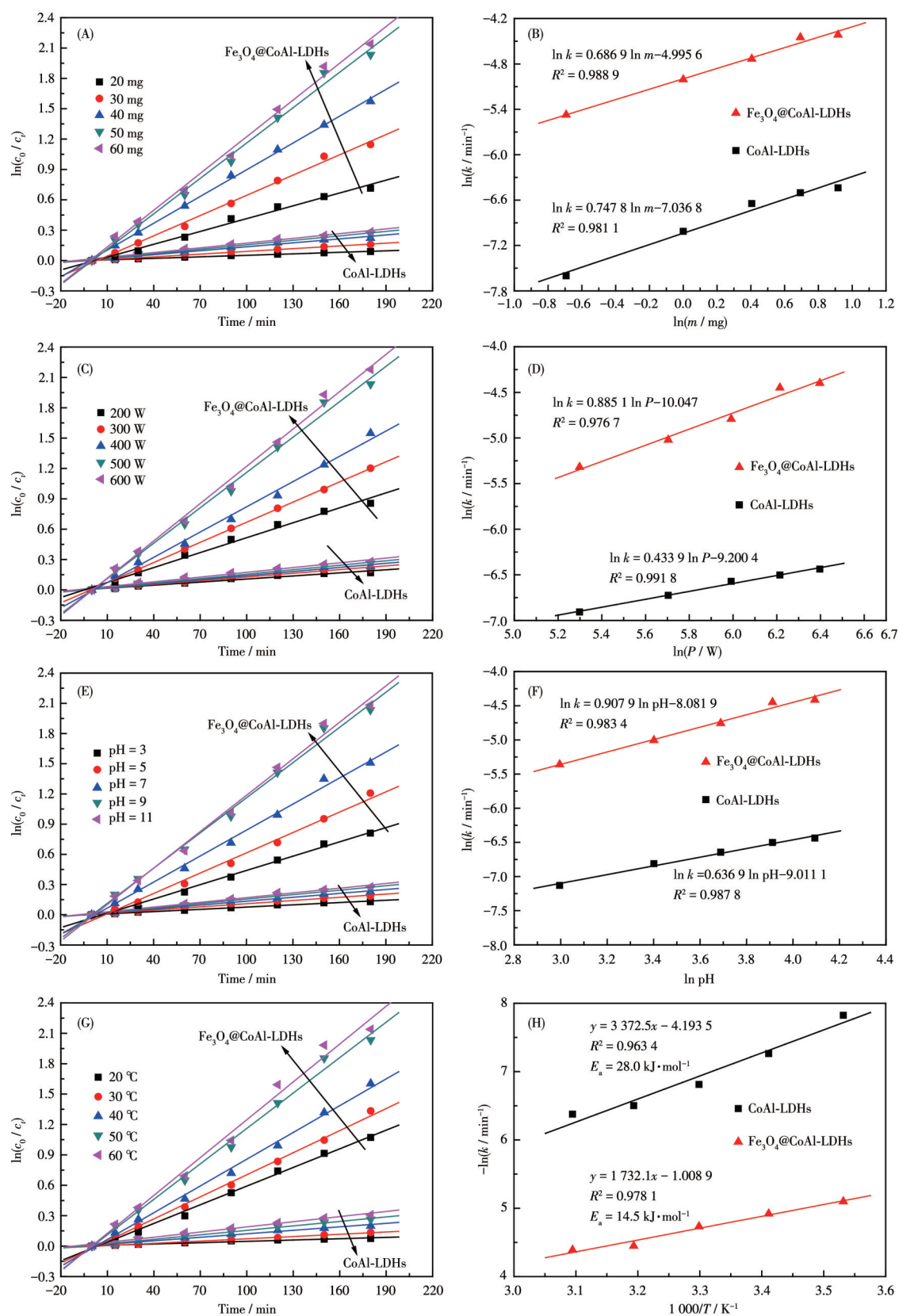
CoAl-LDHs 和 Fe_3O_4 @CoAl-LDHs 在催化性能、动力学方程和热力学参数(活化能)等方面存在较大差异,表明 2 种催化剂光降解亚甲基蓝的催化机理可能也有很大的不同。为此,我们主要从光催化体系的活性自由基、材料的电化学性能等方面,对 2 种催化剂光降解亚甲基蓝的机理进行探讨。

2.5.1 光降解体系的活性自由基

分别采用 5 mmol 的异丙醇、乙二胺四乙酸二钠(EDTA)和对羟基苯醌为抑制剂,进行了 $\cdot\text{OH}$ 、空穴和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的猝灭实验,结果列于图 6B^[32]。对于 CoAl-LDHs 光催化降解亚甲基蓝的体系,当 $\cdot\text{OH}$ 、空穴和 $\cdot\text{O}_2^-$ 分别被抑制时,降解率从最初的(未抑制)23.2% 降低到 9.3%、19.7% 和 20.5%。3 种自由基对降解率的贡献分别为 13.8%、3.4% 和 2.6%,表明 CoAl-LDHs 光催化降解亚甲基蓝体系的活性主要来自 $\cdot\text{OH}$ 。而当 3 种自由基分别被抑制时, Fe_3O_4 @CoAl-LDHs 的降解率从最初的(未抑制)87.0% 降低到 44.4%、53.2% 和 80.1%。 $\cdot\text{OH}$ 、空穴和 $\cdot\text{O}_2^-$ 分别贡献了 42.6%、33.8% 和 6.9% 的降解率,表明 Fe_3O_4 @CoAl-LDHs 体系的活性主要来自 $\cdot\text{OH}$ 和空穴。CoAl-LDHs 和 Fe_3O_4 @CoAl-LDHs 体系在活性自由基方面的不同应该是两者在催化性能和催化机理方面产生差异的一个重要原因。

2.5.2 光电性能测试

为了更好地理解 CoAl-LDHs 和 Fe_3O_4 @CoAl-LDHs 光催化活性特性的差异,2 种材料被制作成 ITO 膜电极,并进行了 Mott-Schottky 和电化学阻抗谱测试,结果如图 6C 和 6D 所示。从 CoAl-LDHs 和 Fe_3O_4 @CoAl-LDHs 电极的 Mott-Schottky 图中可观察



(A, B) Catalyst dosage; (C, D) Irradiation intensity; (E, F) pH value; (G) Reaction temperature

图5 不同影响因素 (A、C、E、G)和影响因素 (B、D、F)的动力学拟合结果以及相应的活化能(H)

Fig.5 Kinetic fitting results of different factors (A, C, E, G), influence factor (B, D, F), and activation energy (H)

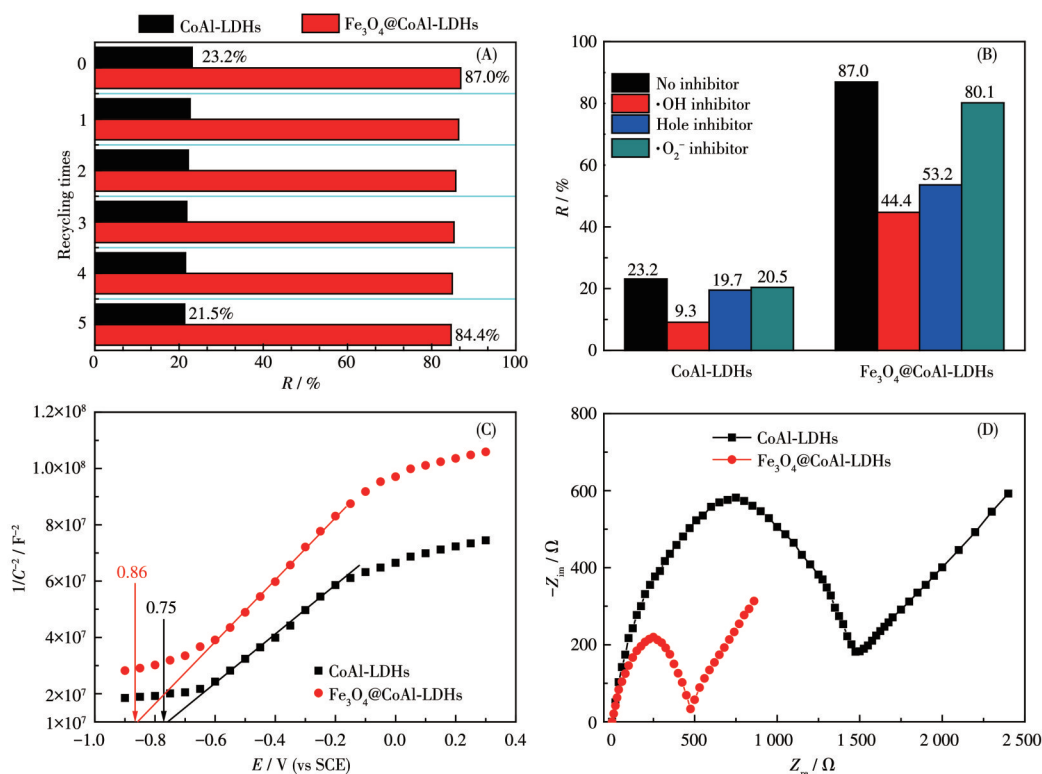


图6 CoAl-LDHs和Fe₃O₄@CoAl-LDHs的重复利用结果(A)、有抑制剂和无抑制剂添加时的光降解效果(B)、Mott-Schottky曲线(C)和Nyquist图(D)

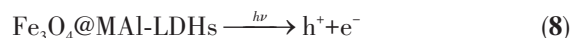
Fig.6 Recycling results (A), photodegradation results with inhibitors and no inhibitor added (B), Mott-Schottky plots (C), and Nyquist plots (D) of CoAl-LDHs and Fe₃O₄@CoAl-LDHs

到完整形状的反转S形(图6C),表明2种材料具有n型半导体的典型特征^[33]。通过线性区域的截距计算可得出,CoAl-LDHs和Fe₃O₄@CoAl-LDHs的可再现平带电势(V_{fb})分别是-0.75和-0.86 V(vs SCE)。与CoAl-LDHs相比,Fe₃O₄@CoAl-LDHs的 V_{fb} 出现负移,说明后者比前者具有更多的表面态,这可能导致带位置的重大变化^[34]。CoAl-LDHs和Fe₃O₄@CoAl-LDHs的Nyquist图如图6D所示。从中可以看到,Fe₃O₄@CoAl-LDHs的半圆形比CoAl-LDHs更小,表明固态界面层的电阻和电极表面的电荷转移电阻均有所降低^[35]。Fe₃O₄@CoAl-LDHs具有复合结构,它含有具有不同费米能级的Fe₃O₄和CoAl-LDHs两相。可见光照射产生的电子和空穴会在Fe₃O₄和CoAl-LDHs之间传递。这种传输将抑制电子和空穴的复合,并使更多的电子和空穴参与亚甲基蓝的光降解^[36]。这可能是Fe₃O₄@CoAl-LDHs具有优异的亚甲基蓝光降解性能的原因。

2.5.3 光降解机理

综上所述,对Fe₃O₄@MAI-LDHs光降解亚甲基蓝的机理进行了总结,具体如下:

首先,Fe₃O₄@MAI-LDHs材料被光激发的电子从VB跃迁到CB,产生光生电子(e⁻)和空穴(h⁺)(式8)。Fe₃O₄的负载窄化了LDHs的禁带宽度,提高了光能的利用率,同时一部分电子可向Fe₃O₄转移,抑制电子和空穴的复合,使更多的电子和空穴进行后续的反应与转化。其次,产生的电子-空穴对进一步与水 and 溶解氧反应,产生•OH和•O₂⁻(式9~13)。最后,具有强氧化性的•OH、•O₂⁻和空穴作用于亚甲基蓝的降解。



Fe₃O₄增强MAI-LDHs光降解亚甲基蓝性能的原因如下:(1)通过Fe₃O₄的复合,窄化了LDHs的禁带宽度(从2.57~3.11 eV减小到2.29~2.69 eV),从而促进对光的吸收。(2)较大的比表面积有利于亚甲基蓝污染物的吸附及进一步的催化降解。(3)Fe₃O₄强

的光吸收,有利于电子在两相之间的转移,从而抑制光生电子和空穴的复合,促进电子和空穴进一步

作用于亚甲基蓝的降解。图7是Fe₃O₄@MAI-LDHs光降解亚甲基蓝的机理示意图。

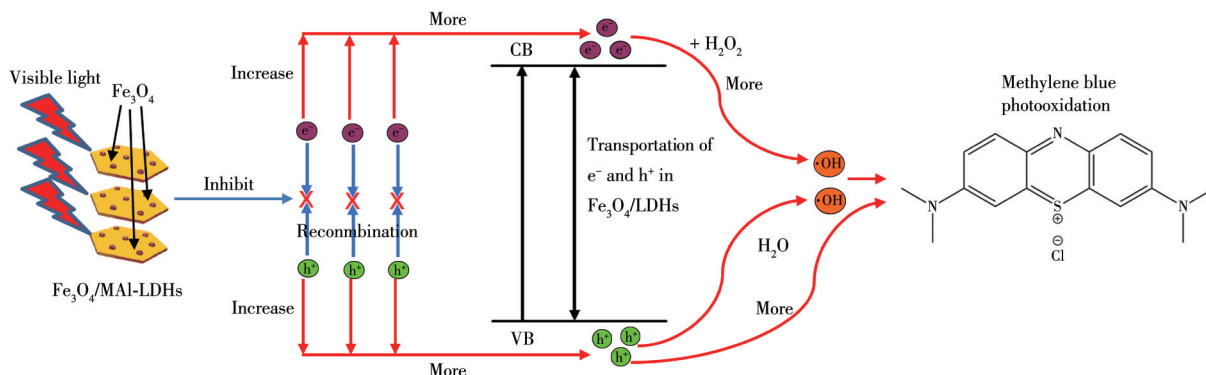


图7 Fe₃O₄@MAI-LDHs光降解亚甲基蓝的机理示意图

Fig.7 Schematic diagram of photodegradation mechanism of methylene blue by Fe₃O₄@MAI-LDHs

3 结论

合成了3种MAI-LDHs及Fe₃O₄@MAI-LDHs(M=Zn、Co、Ni)材料,并将其用于亚甲基蓝的光降解。反应180 min后,Fe₃O₄@MAI-LDHs可将亚甲基蓝的浓度(50 mg·L⁻¹)降低至6.4~17.5 mg·L⁻¹,而MAI-LDHs的仅为38.4~41.5 mg·L⁻¹。复合材料活性顺序为Fe₃O₄@CoAl-LDHs>Fe₃O₄@NiAl-LDHs>Fe₃O₄@ZnAl-LDHs,与禁带宽度及比表面积趋势一致。

动力学研究表明,催化剂用量对CoAl-LDHs的影响最大,其次是pH值,光照强度的影响最小。而Fe₃O₄@CoAl-LDHs的影响因素依次为pH值>光照强度>催化剂用量。两者催化亚甲基蓝光降解的活化能分别为28.0和14.5 kJ·mol⁻¹。较低的活化能促使Fe₃O₄@CoAl-LDHs更易降解亚甲基蓝。动力学和热力学数据表明,Fe₃O₄的复合大大提高了LDHs的光催化活性,并改变了降解机理。

自由基猝灭实验表明,CoAl-LDHs对亚甲基蓝的降解主要来自·OH的贡献,而Fe₃O₄@CoAl-LDHs的光降解活性主要由·OH和空穴提供。此外,CoAl-LDHs和Fe₃O₄@CoAl-LDHs的电化学性质也存在较大差异。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

[1]Feng M B, Dionysiou D D, Sharma V K. Black Phosphorous-Based Nanostructures in Environmental Remediation: Current Status and Future Perspectives. *Chem. Eng. J.*, **2020**,**389**:123460

[2]Nguyen V Q, Baynosa M L, Nguyen V H, Tuma D, Lee Y R, Shim J J. Solvent-Driven Morphology-Controlled Synthesis of Highly Efficient Long-Life ZnO/Graphene Nanocomposite Photocatalysts for the Practical Degradation of Organic Wastewater under Solar Light. *Appl. Surf. Sci.*, **2019**,**486**:37-51

[3]Yu S J, Wang X X, Pang H W, Zhang R, Song W C, Fu D, Hayat T, Wang X K. Boron Nitride-Based Materials for the Removal of Pollutants from Aqueous Solutions: A Review. *Chem. Eng. J.*, **2018**,**333**:343-360

[4]张连阳, 吴俊杰, 孟跃, 夏盛杰. 用于光降解罗丹明B及光解水制氢的直接Z型异质结CeO₂@NiAl-LDHs: 性能及机理. *无机化学学报*, **2021**,**37**(2):316-326

ZHANG L J, WU J J, MENG Y, XIA S J. Direct Z-Scheme Heterojunction CeO₂@NiAl-LDHs for Photodegradation of Rhodamine B and Photocatalytic Hydrogen Evolution: Performance and Mechanism. *Chinese J. Inorg. Chem.*, **2021**,**37**(2):316-326

[5]Bagheri N, Lakouraj M M, Hasantabar V, Mohseni M. Biodegradable Macro-porous CMC-Polyaniline Hydrogel: Synthesis, Characterization and Study of Microbial Elimination and Sorption Capacity of Dyes from Waste Water. *J. Hazard. Mater.*, **2021**,**403**:123631

[6]Shi W L, Ren H J, Huang X L, Li M Y, Tang Y B, Guo F. Low Cost Red Mud Modified Graphitic Carbon Nitride for the Removal of Organic Pollutants in Wastewater by the Synergistic Effect of Adsorption and Photocatalysis. *Sep. Purif. Technol.*, **2020**,**237**:116477

[7]Li Q, Zhao T T, Li M, Li W T, Yang B, Qin D R, Lv K L, Wang X, Wu L M, Wu X F, Sun J. One-Step Construction of Pickering Emulsion via Commercial TiO₂ Nanoparticles for Photocatalytic Dye Degradation. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2019**,**249**:1-8

[8]Li Y X, Hou Y L, Fu Q Y, Peng S Q, Hu Y H. Oriented Growth of ZnIn₂S₄/In(OH)₃ Heterojunction by a Facile Hydrothermal Transformation for Efficient Photocatalytic H₂ Production. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2017**,**206**:726-733

[9]Li Y X, Han P, Hou Y L, Peng S Q, Kuang X J. Oriented Zn_mIn_{2-3m}S_{m+3}@In₂S₃ Heterojunction with Hierarchical Structure for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2019**,**244**:604-611

[10]Zhang L Y, Meng Y, Dai T T, Yao Y Y, Shen H, Xie B, Ni Z M, Xia S J. Fabrication of a Coated BiVO₄@LDHs Z-Scheme Heterojunction

- and Photocatalytic Degradation of Norfloxacin. *Appl. Clay Sci.*, **2022**, **219**:106435
- [11] Zhang W J, Meng Y, Liu Y H, Shen H, Ni Z M, Xia S J, Han W F, Li Y, Tang H D. Boosted Photocatalytic Degradation of Norfloxacin on LaOCl/LDH: Synergistic Effect of Z-Scheme Heterojunction and O Vacancies. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2022**, **10**:107812
- [12] Zhao Y F, Zhao Y X, Waterhouse G I N, Zheng L R, Cao X Z, Teng F, Wu L Z, Tung C H, O'Hare D, Zhang T R. Layered - Double - Hydroxide Nanosheets as Efficient Visible-Light-Driven Photocatalysts for Dinitrogen Fixation. *Adv. Mater.*, **2017**, **29**(42):1703828
- [13] Mohapatra L, Parida K J. A Review on the Recent Progress, Challenges and Perspective of Layered Double Hydroxides as Promising Photocatalysts. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, **4**(28):10744-10766
- [14] Jin X J, Koizumi Y, Mizuno K N. Selective Synthesis of Primary Anilines from Cyclohexanone Oximes by the Concerted Catalysis of a Mg-Al Layered Double Hydroxide Supported Pd Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, **139**(39):13821-13829
- [15] Liang X Y, Yang X Z, Gao G J, Li C F, Li Y Y, Zhang W D, Chen X T, Zhang Y B, Zhang B B, Lei Y Q, Shi Q Q. Performance and Mechanism of CuO/CuZnAl Hydrotalcites - ZnO for Photocatalytic Selective Oxidation of Gaseous Methanol to Methyl Formate at Ambient Temperature. *J. Catal.*, **2016**, **339**:68-76
- [16] Xu S M, Yan H, Wei M. Band Structure Engineering of Transition-Metal-Based Layered Double Hydroxides toward Photocatalytic Oxygen Evolution from Water: A Theoretical-Experimental Combination Study. *J. Phys. Chem. C*, **2017**, **121**(5):2683-2695
- [17] Zhu J Y, Zhu Z L, Zhang H, Lu H T, Qiu Y L, Zhu L Y, Küppers S. Enhanced Photocatalytic Activity of Ce-Doped Zn-Al Multi-metal Oxide Composites Derived from Layered Double Hydroxide Precursors. *J. Colloid Interface Sci.*, **2016**, **481**:144-157
- [18] Liu X, Zhao X F, Zhu Y, Zhang F Z. Experimental and Theoretical Investigation into the Elimination of Organic Pollutants from Solution by Layered Double Hydroxides. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2013**, **140**:241-248
- [19] Iqbal K, Iqbal A, Kirillov A M, Wang B K, Liu W S, Tang Y. A New Ce-Doped MgAl-LDH@Au Nanocatalyst for Highly Efficient Reductive Degradation of Organic Contaminants. *J. Mater. Chem. A*, **2017**, **5**(14):6716-6724
- [20] Meng Y, Chen Y F, Zhou X B, Pan G X, Xia S J. Experimental and Theoretical Investigations into the Activity and Mechanism of the Water-Gas Shift Reaction Catalyzed by Au Nanoparticles Supported on Zn-Al/Cr/Fe Layered Double Hydroxides. *Int. J. Hydrog. Energy*, **2020**, **45**(1):464-476
- [21] Jing H Y, Wen T, Fan C M, Gao G Q, Zhong S L, Xu A W. Efficient Adsorption/Photodegradation of Organic Pollutants from Aqueous Systems Using Cu₂O Nanocrystals as a Novel Integrated Photocatalytic Adsorbent. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, **2**(35):14563-14570
- [22] Casillas J E, Tzompantzi F, Castellanos S G, Mendoza-Damián G, Pérez-Hernández R, López-Gaonab A, Barrera A. Promotion Effect of ZnO on the Photocatalytic Activity of Coupled Al₂O₃-Nd₂O₃-ZnO Composites Prepared by the Sol-Gel Method in the Degradation of Phenol. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2017**, **208**:161-170
- [23] Zhang G H, Meng Y, Xie B, Ni Z M, Lu H F, Xia S J. Precise Location and Regulation of Active Sites for Highly Efficient Photocatalytic Synthesis of Ammonia by Facet-Dependent BiVO₄ Single Crystals. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2021**, **296**:120379
- [24] Yuan X X, Yang J Y, Yao Y Y, Shen H, Meng Y, Xie B, Ni Z M, Xia S J. Preparation, Characterization, and Mechanism of 0D/2D Cu₂O/BiOCl Z-Scheme Heterojunction for Efficient Photocatalytic Degradation of Tetracycline. *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, **291**:120965
- [25] Zhang X W, Wang F, Wang C C, Wang P, Fu H F, Chen Z. Photocatalysis Activation of Peroxodisulfate over the Supported Fe₃O₄ Catalyst Derived from MIL-88A (Fe) for Efficient Tetracycline Hydrochloride Degradation. *Chem. Eng. J.*, **2021**, **426**:131927
- [26] Zhang W J, Meng Y, Liu Y H, Shen H, Ni Z M, Xia S J, Han W F, Li Y, Tang H D. Boosted Photocatalytic Degradation of Norfloxacin on LaOCl/LDH: Synergistic Effect of Z-Scheme Heterojunction and O Vacancies. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2022**, **10**:107812
- [27] Kumar A, Rana A, Sharma G, Naushad M, Al-Muhtaseb A L, Guo C S, Iglesias - Juez A, Stadler F J. High - Performance Photocatalytic Hydrogen Production and Degradation of Levofloxacin by Wide Spectrum - Responsive Ag/Fe₃O₄ Bridged SrTiO₃/g - C₃N₄ Plasmonic Nanojunctions: Joint Effect of Ag and Fe₃O₄. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, **10**(47):40474-40490
- [28] Yang C, Zhang G H, Meng Y, Pan G X, Ni Z M, Xia S J. Direct Z-Scheme CeO₂@LDH Core - Shell Heterostructure for Photodegradation of Rhodamine B by Synergistic Persulfate Activation. *J. Hazard. Mater.*, **2021**, **408**:124908
- [29] Zhang G H, Dai T T, Meng Y, Xie B, Ni Z M, Xia S J. Modulation of Photo - Generated Solvated Electrons for Ammonia Synthesis via Facet - Dependent Engineering of Heterojunctions. *Appl. Catal. B-Environ.*, **2021**, **288**:119990
- [30] Yu J G, Liu S W, Yu H G. Microstructures and Photoactivity of Mesoporous Anatase Hollow Microspheres Fabricated by Fluoride-Mediated Self-Transformation. *J. Catal.*, **2007**, **249**(1):59-66
- [31] Al-Wadaani F, Kozhevnikova E F, Kozhevnikov I V. Pd Supported on Zn^{II} - Cr^{III} Mixed Oxide as a Catalyst for One-Step Synthesis of Methyl Isobutyl Ketone. *J. Catal.*, **2008**, **257**(1):199-205
- [32] Zhang G H, Zhang X Q, Meng Y, Pan G X, Ni Z M, Xia S J. Layered Double Hydroxides-Based Photocatalysts in Visible-Light Photodegradation of Organic Pollutants: A Review. *Chem. Eng. J.*, **2020**, **392**:123684
- [33] Zhang L Y, Meng Y, Shen H, Li J H, Yang C F, Xie B, Xia S J. High Efficiency Photocatalytic Ammonia Synthesis by Facet Orientation Supported Heterojunction Cu₂O@BiOCl[100] Boosted by Double Built-in Electric Field. *Inorg. Chem.*, **2022**, **61**(16):6045-6055
- [34] Wang G, Wang Q, Lu W, Li J H. Photoelectrochemical Study on Charge Transfer Properties of TiO₂-B Nanowires with an Application as Humidity Sensors. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(43):22029-22034
- [35] Tu X M, Luo S L, Chen G X, Li J H. One-Pot Synthesis, Characterization, and Enhanced Photocatalytic Activity of a BiOBr-Graphene Composite. *Chem. Eur. J.*, **2012**, **18**(45):14359-14366
- [36] Zhang G H, Yuan X X, Xie B, Meng Y, Ni Z M, Xia S J. S Vacancies Act as A Bridge to Promote Electron Injection from Z - Scheme Heterojunction to Nitrogen Molecule for Photocatalytic Ammonia Synthesis. *Chem. Eng. J.*, **2022**, **433**:133670