

ZIF-8/BiOI 异质结的制备及其活化 PMS 可见光催化降解金橙 II 性能

王 芮, 成先雄*, 连军锋, 唐佳华, 刘 鑫, 姚 荣

(江西理工大学 赣江流域水质安全保障技术创新中心, 江西 赣州 341000)

摘要: 以 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、KI 和自制的金属有机骨架材料 ZIF-8 为原料, 通过乙二醇溶剂热法制备了 3D 球状可见光催化剂 ZIF-8/BiOI 复合材料。采用 XRD、FTIR、SEM、EDS、BET、UV-Vis 对其进行了表征。探究了光照条件下, ZIF-8/BiOI 复合材料活化过硫酸氢钾 (PMS) 氧化去除 4-(2-羟基-1-萘偶氮)苯磺酸钠盐 (金橙 II) 的性能, 考察了 ZIF-8 添加量 (以 BiOI 的质量计, 下同) 及反应条件对金橙 II 降解率的影响, 并推测了 ZIF-8/BiOI 复合材料活化 PMS 氧化去除金橙 II 的机理。结果表明, ZIF-8/BiOI 复合材料具有良好的可见光响应性能, 以 ZIF-8 添加量 (以 BiOI 质量计, 下同) 10% 制备的 10%ZIF-8/BiOI 为催化剂, 在其投加量 500 mg/L、350 W 氙灯模拟光照、PMS 浓度 0.5 mmol/L、金橙 II 质量浓度 100 mg/L, 调节溶液初始 pH=7.0、60 min 的条件下, 金橙 II 降解率高达 95.4%, 反应过程符合一级动力学模型, HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 对反应体系影响较大, NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 几乎不影响反应过程。10%ZIF-8/BiOI 具有良好的重复利用性, 经 4 次循环后, 60 min 时的金橙 II 降解率仍可达 83.2%。羟基自由基、单线态氧和空穴是降解过程中的主要活性物质, 而硫酸根自由基具有辅助作用。降解过程中, BiOI 和 ZIF-8 的空穴与电子相互转移, 提升了光生电子-空穴对的分离效率, ZIF-8/BiOI 凭借 I 型能带结构异质结与 PMS 的协同耦合效应, 加速了解析体系中自由基的生成。

关键词: I 型异质结; BiOI; ZIF-8; 过一硫酸盐; 金橙 II; 可见光催化; 功能材料

中图分类号: O643.36; O644.1; X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2026) 05-1008-13

Preparation of ZIF-8/BiOI heterojunction and its performance in activating PMS for visible light catalytic degradation of Orange II

WANG Rui, CHENG Xianxiong*, LIAN Junfeng, TANG Jiahua, LIU Xin, YAO Rong

(Innovation Center for Water Quality Security Technology at Ganjiang River Basin, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: 3D spherical visible light catalyst ZIF-8/BiOI composites was prepared from $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KI and self-made metal-organic framework material ZIF-8 by ethylene glycol solvothermal method, characterized by XRD, FTIR, SEM, EDS, BET and UV-Vis, and evaluated for its performance in activating peroxymonosulfate (PMS) oxidation to remove sodium 4-(2-hydroxy-1-naphthalenazo) benzenesulfonate (Orange II) under light conditions. The effects of ZIF-8 addition amount (based on the mass of BiOI, the same below) and reaction conditions on the degradation rate of Orange II were investigated, while the mechanism of Orange II oxidative removal by activated PMS with ZIF-8/BiOI composites was speculated. The results showed that ZIF-8/BiOI composites exhibited good visible light response performance. Under the conditions of 500 mg/L ZIF-8/BiOI with 10% ZIF-8 as catalyst, 350 W xenon lamp simulated illumination, 0.5 mmol/L PMS, 100 mg/L Orange II, adjust initial pH of solution 7.0, and 60 min, the degradation rate of Orange II reached as high as 95.4%. The reaction process conformed to the first-order kinetic model. HCO_3^-

收稿日期: 2025-03-18; 定用日期: 2025-04-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250179

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目 (51808268)

作者简介: 王 芮 (2001—), 女, 硕士生, E-mail: 1083750770@qq.com. 联系人: 成先雄 (1977—), 男, 副教授, E-mail: 2233950601@qq.com.

and CO_3^{2-} showed a significant effect while NO_3^- , Cl^- , and SO_4^{2-} displayed almost no influence on the reaction system. The 10%ZIF-8/BiOI also showed good reusability, with the degradation rate of Orange II at 60 min still could reach 83.2% after 4 recycles. Hydroxyl radicals, singlet oxygen and holes were the main active substances in the degradation process, with sulfate radicals playing an auxiliary role. During the degradation process, the holes and electrons of BiOI and ZIF-8 were transferred to each other, enhancing the separation efficiency of photogenerated electron-hole pairs. With the synergistic coupling effect of type I band structure heterojunctions and PMS, ZIF-8/BiOI accelerated the generation of free radicals in the degradation system.

Key words: type I heterojunction; BiOI; ZIF-8; peroxymonosulfate; Orange II; visible light catalysis; functional materials

近年来,随着纺织、印刷等行业的迅猛发展,印染废水污染已成为备受关注的水环境问题之一。例如:以 4-(2-羟基-1-萘偶氮)苯磺酸钠盐(金橙 II)为代表的偶氮染料因其难以降解的分子结构和潜在致癌风险对环境 and 人体健康构成严重威胁^[1],该类染料的废水色度高、化学需氧量大,处理难度大,其废水排放导致的环境问题亟须解决^[2-3]。

光催化活化过一硫酸盐技术作为一种高效的高级氧化过程,已成为去除偶氮染料废水中有机污染物的研究焦点^[4]。该技术利用光催化产生的活性硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、羟基自由基($\cdot\text{OH}$)以及过一硫酸盐自分解产生的单线态氧($^1\text{O}_2$),能够实现偶氮染料分子的深度氧化,并转化为无害的 CO_2 、 H_2O 及无机离子,且过程无需严苛的储存条件,具有高效、环保、经济的优点^[5]。该技术不仅为传统废水处理方法提供了替代方案,还为实现绿色可持续的环境修复技术开辟了新路径^[6]。碘氧化铋(BiOI)是一种具有可见光响应的半导体光催化材料,具有较窄的带隙(E_g),为 1.7~1.9 eV^[7],光催化性能优异,在光催化领域备受关注。然而,其低电荷转移速率和高光生电子-空穴对复合率限制了催化效率的提高^[8]。为克服这一缺陷,研究人员通过掺杂^[9]、形貌和结构控制^[10-11],特别是构筑异质结等手段,有效提升了 BiOI 的光催化性能。BiOI 中独特的片层结构和与其他半导体形成的异质结有助于提高光生载流子的分离和迁移,降低电子-空穴对复合,从而增强光催化性能^[12],成为光催化领域的研究热点。金属有机骨架(MOFs)材料具有独特的孔隙结构、可调节的化学组成以及超高的比表面积,在光催化领域展现出显著的应用潜力^[13-14]。其中,ZIF-8 是一种类沸石结构的 MOFs,在光催化应用中的优势在于其优异的吸附性能和丰富的活性位点^[15]。然而,单一 MOFs 的光催化效率受限于较差的稳定性^[16]。BiOI 作为一种 *n* 型半导体,具有较宽的可见光吸收范围和良好的电子迁移率^[17],与 ZIF-8 形成异质结后,能有效促进电荷分离,抑制电子-空穴对的复合,

从而提高光催化效率^[18]。BiOI 还可以增强 ZIF-8 在可见光区域的光吸收能力,进一步拓宽其应用范围^[19]。

本文拟利用溶剂热法将 ZIF-8 与 BiOI 复合形成异质结,通过耦合过硫酸氢钾(PMS)改善其光催化性能,采用多种表征技术对复合材料的组成、结构及光学特性进行分析,探究其光催化降解金橙 II 性能,考察催化剂投加量、PMS 浓度、污染物浓度及 pH 等因素对降解效果的影响,通过自由基捕获实验揭示光催化反应中的主要活性自由基,推测光催化作用的机理。以期对环境光催化领域提供了一种高效、稳定的催化剂。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

KI、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 ZnCl_2 、二甲基咪唑($\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$),国药集团化学试剂有限公司;过硫酸氢钾($\text{K}_2\text{H}_3\text{S}_4\text{O}_{18}$, KHSO_5 质量分数 42%~46%)、对苯醌($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$)、L-组氨酸、草酸钠、四环素($\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$),上海麦克林生化科技股份有限公司;乙二醇、无水乙醇、叔丁醇、浓硫酸(质量分数 98%)、 NaOH 、 NaCl 、 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NaNO_3 、 Na_2SO_4 ,西陇科学股份有限公司;金橙 II($\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$),罗恩试剂有限公司;以上试剂均为分析纯。

LC-KH 型 100 mL 四氟乙烯内衬型水热反应釜,上海秋佐科技公司;RXF1200-4.5-12 型箱式电阻炉,上海热凡高温设备有限公司;BBZM-I 型氙灯光源,安徽郎溪博贝照明厂;UV-1800 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),上海美谱达仪器有限公司;SmartLab SE 型 X 射线衍射仪(XRD),日本 Rigaku 公司;MIRA LMS 型扫描电子显微镜(SEM),捷克 Tescan 公司;Ultim Max 型 X 射线能谱仪(EDS),英国牛津仪器公司;UV-3600i Plus 型紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-DRS),日本 Shimadzu 公司;Nicolet iS 50 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;ASAP 2460 型全自动比表面及孔径分析仪(BET),美国麦克仪器公司。

1.2 方法

1.2.1 ZIF-8 的制备

称取 2.448 g (18 mmol) ZnCl_2 和 5.191 g (54 mmol) 的 2-甲基咪唑, 分别溶解于 160 mL 甲醇中, 制得 A 液和 B 液。在磁力搅拌器的辅助下, 迅速将 A 液倒入 B 液中, 然后在 70 °C 下剧烈搅拌混合物 30 min。充分搅拌后, 将混合物在室温下冷却并静置 12 h, 体系中生成白色晶体。将生成的晶体移入离心管中, 以 5000 r/min 的转速离心 5 min。离心过程完成后, 用无水乙醇对晶体进行 3 次洗涤。洗涤后的晶体放入 60 °C 烘箱中干燥 10 h, 最终得到白色粉末状的固体 0.200 g, 记为 ZIF-8。

1.2.2 ZIF-8/BiOI 的制备

将 485 mg 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 20 mL 乙二醇中, 得到溶液 C; 将 166 mg 的 KI 和一定量的 ZIF-8 分散在 20 mL 乙二醇中, 得到分散液 D。缓慢地将溶液 C 倒入分散液 D 中, 并进行 1 h 的磁力搅拌以确保混合均匀。搅拌完成后, 将混合液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中。将反应釜放入马弗炉中, 在 120 °C 下加热 12 h, 然后自然冷却至室温后, 先用无水乙醇对产物进行 3 次洗涤, 再用去离子水洗涤 3 次。将洗涤后的产物放入 60 °C 烘箱中干燥 12 h, 得到橙色粉末状固体 0.300 g, 记为 ZIF-8/BiOI 复合材料。

通过调节 ZIF-8 的质量 17.6、35.2、70.4 mg, 制备了 ZIF-8 添加量 (以 BiOI 的质量计, 下同) 为 5%、10%、20% 的 ZIF-8/BiOI 复合材料, 分别记为 5%ZIF-8/BiOI、10%ZIF-8/BiOI、20%ZIF-8/BiOI。

1.3 结构表征与性能测试

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, K_α 射线波长 0.1541 nm, 扫描速率 8(°)/min, 扫描范围 5°~80°。SEM 测试: 样品喷金, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA , 电子加速电压 20 kV, 工作距离 10.02 mm。EDS 测试: 加速电压 20 kV, 脉冲 8.85 keps。UV-Vis-DRS 测试: 测定材料的吸收光波长和强度。FTIR 测试: KBr 压片法, 波数范围 4000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。

1.4 催化实验

配制初始金橙 II 质量浓度为 100 mg/L 的反应液, 用浓度 1 mol/L 的 NaOH 水溶液或 H_2SO_4 调节溶液初始 pH=7.0, 将 50 mg 催化剂投入到 100 mL 该反应溶液中, 避光磁力搅拌 30 min, 以建立吸附-脱附平衡及暗态反应平衡。随后, 加入适量 PMS, 并在 350 W 氙灯照射下进行降解实验。该光催化反应于 300 mL 具有遮光措施的烧杯中进行, 光源垂直液面上方 7 cm 处照射, 每隔 10 min 取样 2 mL, 立即通过 0.45 μm 孔径滤头过滤, 并在滤液中加入

2 mL 无水乙醇以猝灭残留自由基并终止反应。使用 UV-Vis 在 484 nm 处测定滤液的吸光度。根据测定的金橙 II 质量浓度 (x) - 吸光度 (y) 标准曲线拟合方程 $y=0.0526x+0.1164$ ($R^2=0.98994$), 计算测定溶液吸光度对应的金橙 II 质量浓度。再根据式 (1) 和 (2) 计算金橙 II 的降解率 (%) 及一级反应动力学常数 (k , min^{-1}):

$$\text{降解率}/\%=(\rho_0-\rho_t)/\rho_0 \times 100 \quad (1)$$

$$\ln(\rho_0/\rho_t)=kt \quad (2)$$

式中: ρ_0 为金橙 II 初始质量浓度, 100 mg/L; ρ_t 为反应时间为 t 时金橙 II 质量浓度, mg/L; k 为一级反应动力学常数, min^{-1} ; t 为反应时间, min。

针对金橙 II 在可见光区域的强吸收特性可能会对光催化剂性能评估产生的干扰, 所以采用四环素 (TC, 质量浓度 10 mg/L) 降解实验系统评价材料的光催化性能。TC 的最大吸收波长在紫外区 (约 360 nm), 在可见光吸收较弱, 属于低可见光底物^[20]。

首先进行 30 min 暗反应以实现吸附-脱附平衡, 随后开启光源 (350 W 氙灯) 进行 60 min 光催化降解, 其余反应条件与前述体系保持一致。

1.5 因素实验

1.5.1 催化剂投加量的影响

按照 1.4 节的实验方法和步骤, 在 PMS 浓度 0.5 mmol/L、金橙 II 质量浓度 100 mg/L、温度 25 °C、溶液初始 pH=7.0、氙灯功率 350 W 的条件下, 考察 10%ZIF-8/BiOI 投加量 (100、300、500、700 mg/L) 对金橙 II 降解率的影响。

1.5.2 氧化剂浓度的影响

按照 1.4 节的实验方法和步骤, 在 10%ZIF-8/BiOI 投加量 500 mg/L、金橙 II 质量浓度 100 mg/L、温度 25 °C、溶液初始 pH=7.0、氙灯功率 350 W 的条件下, 考察氧化剂 PMS 浓度 (0.1、0.3、0.5、0.7 mmol/L) 对金橙 II 降解率的影响。

1.5.3 污染物质量浓度的影响

按照 1.4 节的实验方法和步骤, 在 10%ZIF-8/BiOI 投加量 500 mg/L、PMS 浓度 0.5 mmol/L、温度 25 °C、溶液初始 pH=7.0、氙灯功率 350 W 的条件下, 考察污染物质量浓度 (50、75、100、125、150 mg/L) 对金橙 II 降解率的影响。

1.5.4 溶液初始 pH 的影响

按照 1.4 节的实验方法和步骤, 在 10%ZIF-8/BiOI 投加量 500 mg/L、PMS 浓度 0.5 mmol/L、金橙 II 质量浓度 100 mg/L、温度 25 °C、氙灯功率 350 W 的条件下, 用浓度 1 mol/L 的 NaOH 水溶液或 H_2SO_4 调节溶液初始 pH, 考察 pH (3、5、7、9、11) 对金橙 II 降解率的影响。

1.5.5 无机阴离子的影响

按照 1.4 节的实验方法和步骤, 在 10%ZIF-8/BiOI 投加量 500 mg/L、PMS 浓度 0.5 mmol/L、金橙 II 质量浓度 100 mg/L、温度 25 °C、溶液初始 pH=7.0、氙灯功率 350 W 的条件下, 考察无机阴离子 (NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-}) 对金橙 II 降解率的影响。

1.6 循环稳定性实验

催化剂的可重复性是规模化应用的重要评估指标。通过连续循环实验考察 ZIF-8/BiOI 异质结材料在 PMS 活化体系中的重复使用特性。在一定的实验条件下 (ZIF-8/BiOI 投加量 500 mg/L、PMS 浓度 0.5 mmol/L、温度 25 °C、金橙 II 质量浓度 100 mg/L、pH=7.0、350 W 氙灯光照) 进行光催化实验, 每次反应结束后, 采用离心分离法回收催化剂, 经无水乙醇和去离子水交替超声净化后投入下一轮降解实验。

1.7 自由基猝灭实验

在标准反应条件(催化剂投加量 500 mg/L、PMS 浓度 0.5 mmol/L、金橙 II 初始质量浓度 100 mg/L、25 °C、溶液初始 pH=7.0、350 W 氙灯光照) 条件下, 分别引入叔丁醇 (TBA)、无水乙醇 (EtOH)、对苯醌 (*p*-BQ)、L-组氨酸 (His) 和草酸钠 (NaC_2O_4) 作为特定自由基的猝灭剂。使用叔丁醇、无水乙醇为捕获剂时, PMS 与捕获剂物质的量比为 1 : 3000, 使用对苯醌、L-组氨酸、草酸钠为捕获剂时, PMS 与捕获剂物质的量比为 1 : 100。

2 结果与讨论

2.1 表征结果

2.1.1 XRD 分析

图 1a 为 BiOI、ZIF-8 和 ZIF-8/BiOI 复合材料的 XRD 谱图。

从图 1a 可以看出, ZIF-8 在 $2\theta=7.34^\circ$ 、 10.52° 、 12.86° 、 16.56° 、 18.16° 、 26.80° 处衍射峰对应的 (002)、(112)、(022)、(013)、(222)、(044) 晶面, 与文献^[21]报道一致, 证明 ZIF-8 成功制备; BiOI 在 $2\theta=29.65^\circ$ 、 31.66° 、 45.38° 、 55.15° 处显示 (102)、(110)、(200)、(212) 晶面的特征衍射峰, 与 BiOI 标准图谱 (JCPDS No. 10-0445) 吻合^[22]。3 种 ZIF-8/BiOI 复合材料也具有高纯度和良好的结晶度特征, 同时检测到 BiOI 和 ZIF-8 的特征衍射峰。由于 ZIF-8 在 ZIF-8/BiOI 复合材料中的添加量较低, 因此, 其衍射峰强度相对较弱。所有特征衍射峰均未出现杂质相干扰, 且峰形尖锐清晰, 表明成功制备了 ZIF-8/BiOI 复合材料。

2.1.2 FTIR 分析

图 1b 为 BiOI、ZIF-8 和 ZIF-8/BiOI 复合材料的

FTIR 谱图。

从图 1b 可以看出, BiOI 在 512 cm^{-1} 处出现 Bi—O 键对称 A_{2u} 型振动吸收峰; 1626 cm^{-1} 处和 $3500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰分别是由于自由水分子在光催化剂表面吸附引起的 O—H 弯曲振动和拉伸振动^[23]。ZIF-8 在 422 cm^{-1} 处的吸收峰为 Zn—N 键的拉伸振动^[24]; 739 和 693 cm^{-1} 处的吸收峰为苯环的 C—H 键的特征峰, 代表苯环的邻位取代^[25]; $1421\sim 999\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰与 ZIF-8 环平面的 C—N 键的拉伸模式相关^[26]; 1595 cm^{-1} 处的吸收峰是由咪唑环 C=N 键的振动引起的^[27]; $3200\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ 处较宽吸收带和 2359 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 N—H…N 氢键和 N—H 的伸缩振动^[28]。结果表明, BiOI 和 ZIF-8 的主要特征峰几乎存在于 3 种 ZIF-8/BiOI 复合材料中, 证实 BiOI 和 ZIF-8 两者能够紧密结合, 并形成异质结。

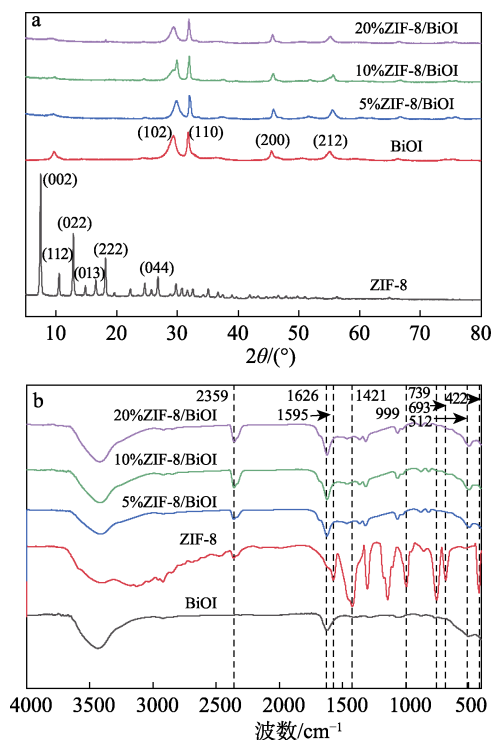


图 1 BiOI、ZIF-8 和 ZIF-8/BiOI 复合材料的 XRD 谱图 (a) 和 FTIR 谱图 (b)

Fig. 1 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of BiOI, ZIF-8 and ZIF-8/BiOI composites

2.1.3 SEM 和 EDS 分析

图 2 为 BiOI、ZIF-8 和 10%ZIF-8/BiOI 的 SEM 图和 EDS 映射图。

从图 2 可以看出, BiOI 呈 3D 球状结构, 粒径 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$, 由大量表面镂空的纳米片构成, 可提供更多活性位点, 从而显著提高光催化活性 (图 2a); ZIF-8 为正六面体结构, 粒径约 100 nm (图 2b、c); 10%ZIF-8/BiOI 中, ZIF-8 颗粒均匀地附着在球状 BiOI 上, 两者充分结合在一起, 表明 BiOI 与 ZIF-8

成功复合(图 2d)。

从图 2e 可以看出, 10%ZIF-8/BiOI 中存在 Bi、O、I、Zn 4 种元素, Bi 元素原子摩尔分数高于 I,

Zn 元素原子摩尔分数最低, 除极少量 C 元素图中未标明以外, 无其余杂质存在, 与实际元素原子摩尔分数一致, 证实 ZIF-8/BiOI 复合材料成功制备。

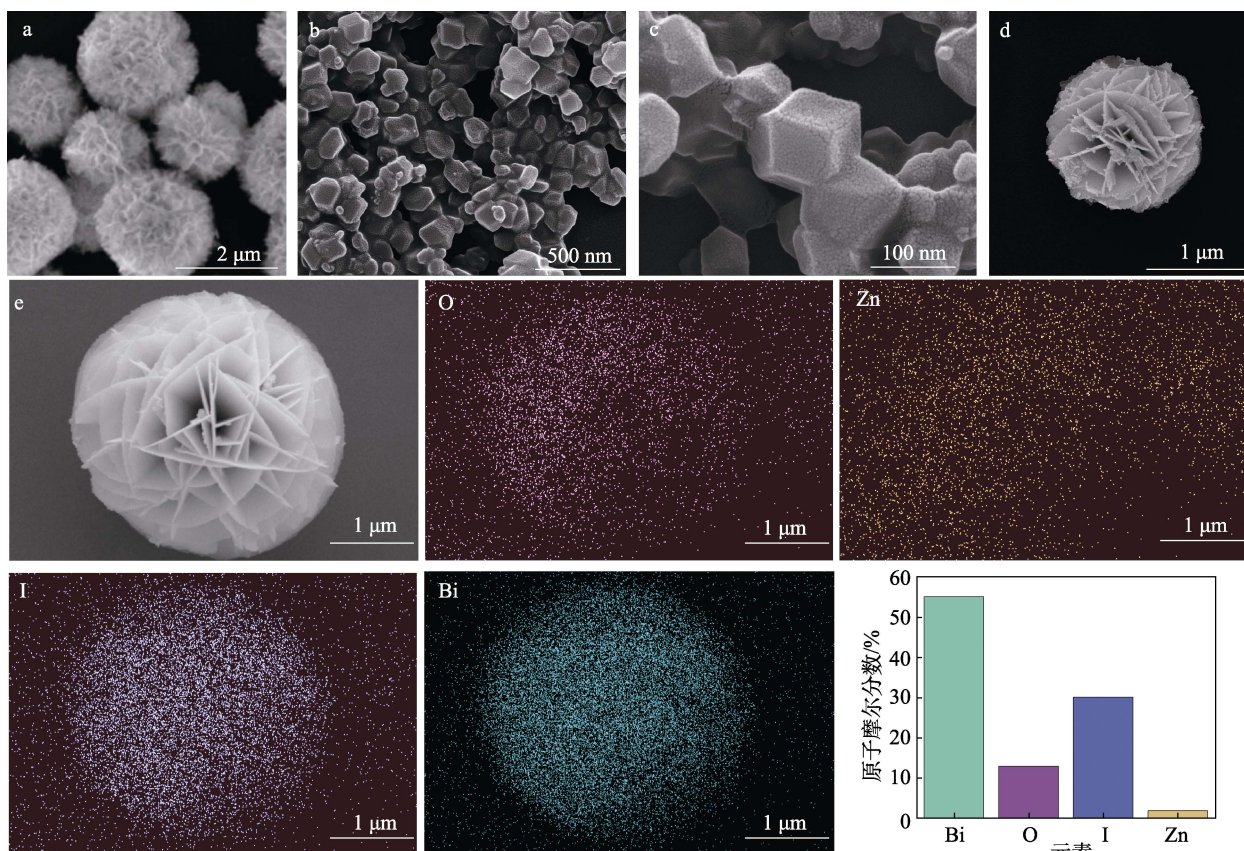


图 2 BiOI (a)、ZIF-8 (b、c) 和 10%ZIF-8/BiOI (d) 的 SEM 图; 10%ZIF-8/BiOI 的 EDS 点扫图 (e) 及表面元素摩尔分数 (f)

Fig. 2 SEM images of BiOI (a), ZIF-8 (b, c), 10%ZIF-8/BiOI (d); EDS elemental mappings (e) and molar fraction of surface element of 10%ZIF-8/BiOI

2.1.4 BET 分析

图 3 为 BiOI、ZIF-8 和 10%ZIF-8/BiOI 的 N_2 吸附-脱附等温线。

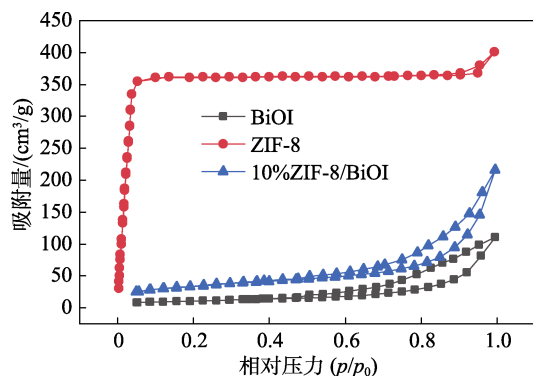


图 3 不同材料的 N_2 吸附-脱附等温线

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms of different materials

从图 3 可以看出, ZIF-8 的 N_2 吸附-脱附等温线几乎不存在滞留回环, 证明 MOF 具有较高的 N_2 吸

附率, 属于微孔材料。BiOI 和 10%ZIF-8/BiOI 的 N_2 吸附-脱附等温线在相对压力 (p/p_0) 为 0.6~1.0 处存在明显的滞留回环, 表明具有较宽的孔径。经计算, BiOI 和 ZIF-8 的比表面积为 36.5 和 1076.7 m^2/g , 而 10%ZIF-8/BiOI 的比表面积为 96.8 m^2/g 。这是因为, 10%ZIF-8/BiOI 复合形成异质结时, 利用 ZIF-8 金属有机框架的特性扩大了比表面积, 具有更大比表面积的光催化材料将提供更多的表面活性位点, 提高电子转移速率, 显著提高催化剂活性^[29]。

2.1.5 UV-Vis-DRS 分析

图 4 为 BiOI 和 ZIF-8/BiOI 复合材料的 UV-Vis-DRS 光谱及 BiOI 和 ZIF-8 的带隙曲线。

从图 4 可以看出, BiOI 的吸光边缘在 620 nm 左右(图 4a), ZIF-8 的吸光边缘在 245 nm 左右(图 4b)。ZIF-8/BiOI 复合材料的吸收边缘在 640~650 nm (图 4a), 在可见光范围内有较强的光响应能力。

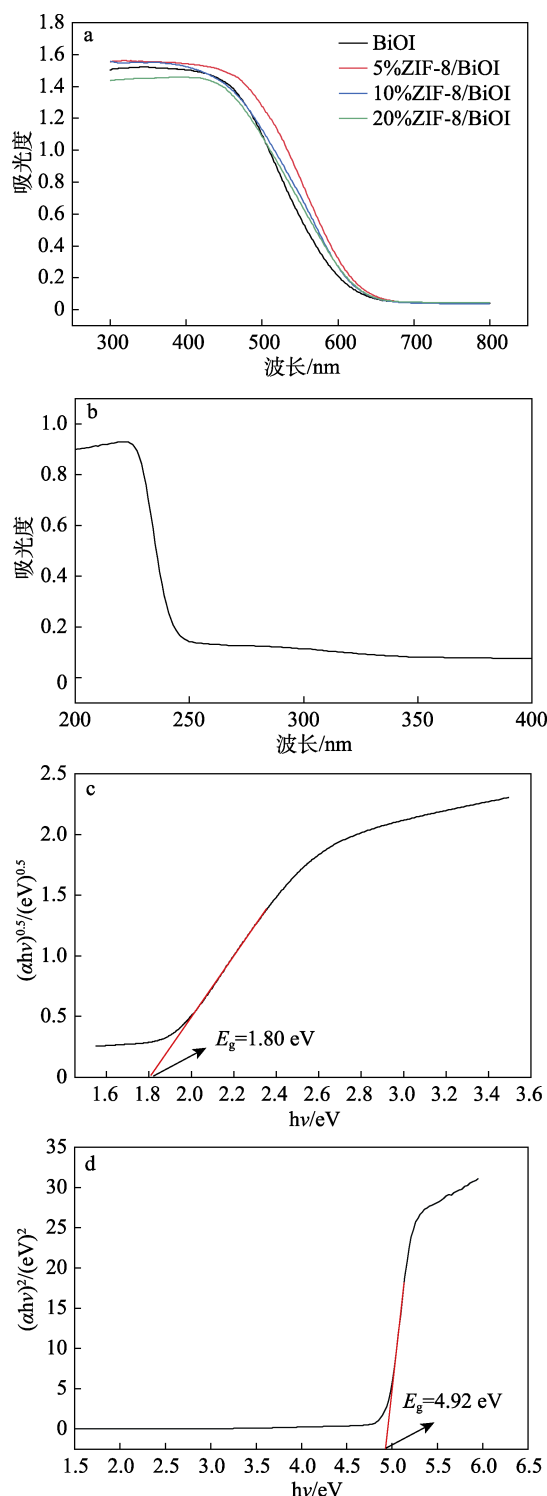


图4 BiOI 和 ZIF-8/BiOI 复合材料 (a)、ZIF-8 (b) 的 UV-Vis-DRS 光谱; BiOI (c) 和 ZIF-8 (d) 的能量带隙谱图

Fig. 4 UV-Vis DRS spectra of BiOI and ZIF-8/BiOI composites (a) as well as ZIF-8 (b); Energy band gap spectra of BiOI (c) and ZIF-8 (d)

与单一材料 (BiOI 或 ZIF-8) 相比, ZIF-8/BiOI 复合材料对可见光有更好的吸收, 这一现象或可归因于材料结合后引发的界面结合状态重构, 其不仅显著拓展了活性区域的暴露面积, 还优化了光能捕

获效率。异质界面的构建有效调控了载流子动力学行为, 通过建立定向电荷传输通道大幅降低光生载流子的再结合概率, 这是催化剂表观光催化活性提升的重要机制^[30]。根据式 (3) 的 Tauc 公式, 对 BiOI 和 ZIF-8 禁带宽度 (E_g , eV) 进行计算:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

式中: α 为吸收系数; h 为普朗克常数, $4.13567 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$; ν 为光学频率, Hz; A 为常数, n 为半导体类型指数。对于 ZIF-8, $n=2$ ^[26]; 对于间接带隙半导体 BiOI, $n=1/2$ ^[31]。

以 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ 为纵坐标时, 交点为 BiOI 禁带宽度, $E_g=1.80 \text{ eV}$ (图 4c); 以 $(\alpha h\nu)^2$ 为纵坐标, $h\nu$ 为横坐标, 曲线切线与横坐标交点为 ZIF-8 禁带宽度, $E_g=4.92 \text{ eV}$ (图 4d)。

2.2 ZIF-8/BiOI 催化活性

2.2.1 催化降解金橙 II 分析

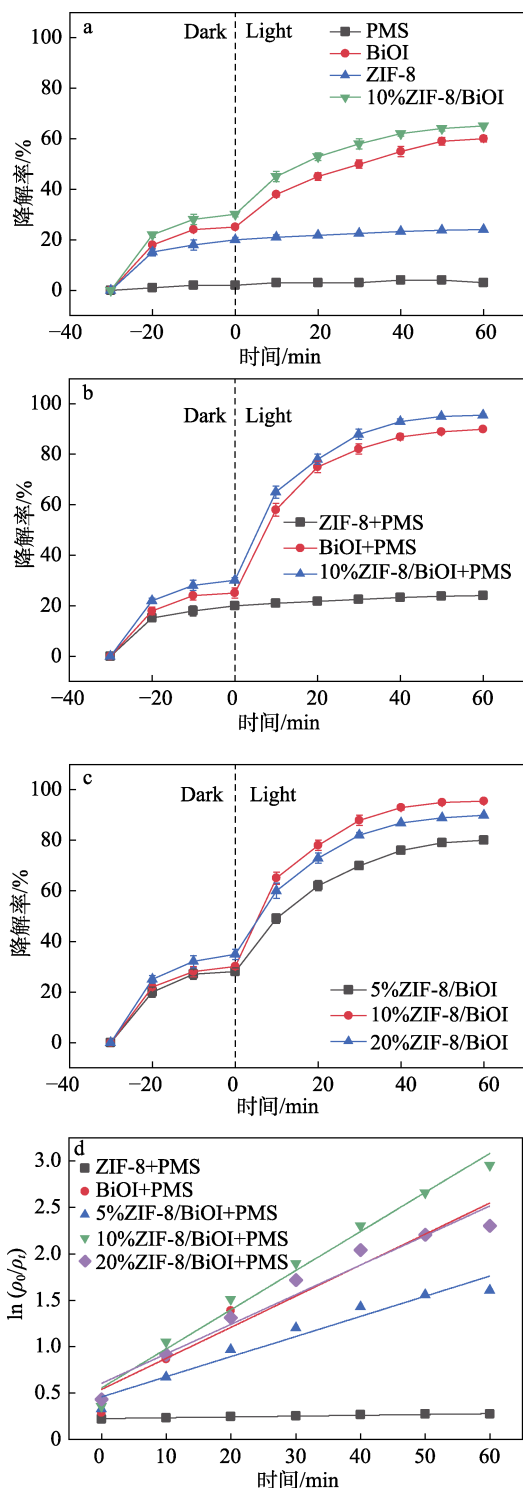
图 5 为不同反应体系对金橙 II 的降解测试结果。

从图 5a 可以看出, 在黑暗条件或模拟可见光条件下, PMS 对金橙 II 的降解率几乎为 0; ZIF-8 在 30 min 时对金橙 II 的降解率为 20%, 这是因为, ZIF-8 是一种 MOF, 具有可调节的孔隙结构, 吸附和储存分子性能较强^[32], 当金橙 II 与 ZIF-8 结合时, 前者分子能够被有效吸附至 ZIF-8 的孔隙内部; 与 BiOI 相比, 在照射 60 min 时, 10%ZIF-8/BiOI 对金橙 II 的降解率提高至 65%。这是因为, ZIF-8 优异的吸附能力增加了光催化过程中活性位点的数量, 从而提升了污染物的降解率^[33]。

从图 5b 可以看出, BiOI 和 ZIF-8/BiOI 在模拟可见光的照射下, 加入 PMS 后对金橙 II 降解率大幅提高。10%ZIF-8/BiOI 加入 PMS 对金橙 II 的降解率达到 95%, 较单一组分 ZIF-8 (24%) 和 BiOI (60%) 分别同比提高 71% 和 35%。这是由于, PMS 的引入增强了催化剂的光催化活性, 在可见光照射的条件下促进了光生载流子的迁移, 从而进一步提高了 PMS 的活化效率^[34]。而 ZIF-8+PMS 去除金橙 II 的效果主要归因于 ZIF-8 良好的吸附特性, 加入 PMS 对其影响相对较小。

从图 5c 可以看出, 10%ZIF-8/BiOI 光催化体系对金橙 II 展现出最优的降解性能, 这可能与构建的异质结密切相关, 梯度能势差显著削弱了光生电子-空穴对的非辐射复合过程, 有序的载流子迁移路径加速了界面电荷分离效率, 优化的表面反应动力学促进了高活性中间体的持续生成, 最终实现了催化效能的提升^[35]。5%ZIF-8/BiOI 或 20%ZIF-8/BiOI 对金橙 II 的降解率较 10%ZIF-8/BiOI 均呈现不同程度的下降趋势。这主要是因为, 5%ZIF-8/BiOI 中, ZIF-8 的负载量不足导致复合体系未能充分构建有效活性中心; 20%ZIF-8/BiOI 中, 过量 ZIF-8 对催化剂表面

产生覆盖效应,显著减少了活性位点与染料分子的接触几率,从而抑制了降解反应的进行^[36]。



a—单组分材料; b—单组分材料+PMS; c—ZIF-8/BiOI 复合材料;
d—材料+PMS 的一级反应动力学拟合曲线

图 5 不同反应体系对金橙 II 的降解性能

Fig. 5 Degradation properties of Orange II by different reaction systems

从图 5d 可以看出,不同反应体系中 $\ln(\rho_0/\rho_t)$ 与光照时间 t 之间均呈现良好的线性关系,符合一级

反应动力学特征。表 1 为不同反应体系的一级反应动力学拟合参数。从表 1 可知,所有体系的动力学拟合决定系数 (R^2) 均 >0.92 ,表明拟合效果较好。值得注意的是,10%ZIF-8/BiOI+PMS 体系的 k (0.0422 min^{-1}) 较单组分催化剂 ZIF-8+PMS (0.0009 min^{-1}) 或 BiOI+PMS (0.0335 min^{-1}) 提升显著,也高于 5%ZIF-8/BiOI+PMS (0.0217 min^{-1}) 和 20%ZIF-8/BiOI+PMS (0.0319 min^{-1})。因此,确定 10%ZIF-8/BiOI+PMS 作为优选催化体系。

表 1 不同反应体系的一级反应动力学拟合参数

Table 1 Kinetic fitting parameters of different reaction systems

反应体系	一级反应动力学拟合结果		
	拟合方程	k/min^{-1}	R^2
ZIF-8+PMS	$y=0.0009x+0.2269$	0.0009	0.9659
BiOI+PMS	$y=0.0335x+0.5390$	0.0335	0.9246
5%ZIF-8/BiOI+PMS	$y=0.0217x+0.4590$	0.0217	0.9438
10%ZIF-8/BiOI+PMS	$y=0.0422x+0.5544$	0.0422	0.9800
20%ZIF-8/BiOI+PMS	$y=0.0319x+0.6038$	0.0319	0.9474

2.2.2 催化降解四环素

图 6 为不同反应体系对 TC 的降解测试结果。

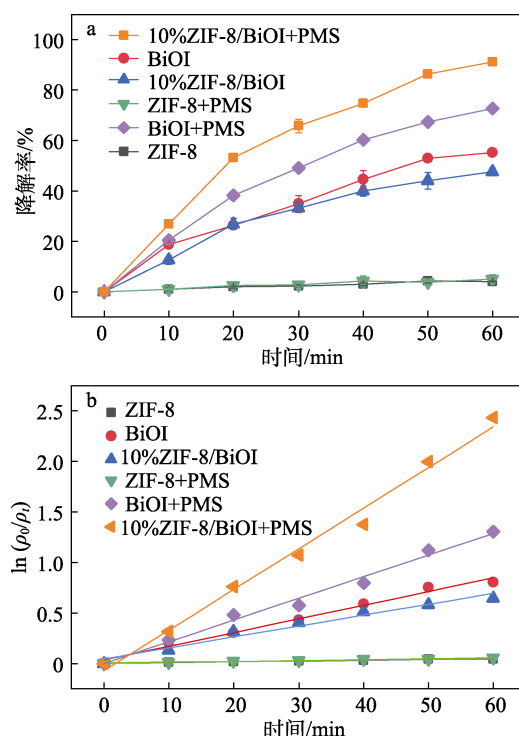


图 6 不同组分材料对 TC 的降解率 (a) 及对应的一级反应动力学拟合曲线 (b)

Fig. 6 Degradation rate of different components on TC (a) and corresponding first-order reaction kinetic fitting curves (b)

从图 6 可以看出,引入 PMS 后,BiOI+PMS 和 10%BiOI/ZIF-8+PMS 体系较 BiOI 和 10%BiOI/ZIF-8

体系表现出显著的活性提升。ZIF-8 在暗反应阶段可实现部分 TC 吸附去除, 但光照条件和 PMS 对其降解性能影响较小。10%BiOI/ZIF-8 在耦合 PMS 后展现出优异的协同效应, 60 min 时 TC 的降解率可达 91.2%。结果表明, 10%BiOI/ZIF-8+PMS 体系在有机污染物降解应用中具有有效性和协同作用机制。

2.3 因素实验结果

2.3.1 催化剂投加量的影响分析

图 7 为 10%ZIF-8/BiOI 投加量对降解金橙 II 的影响。

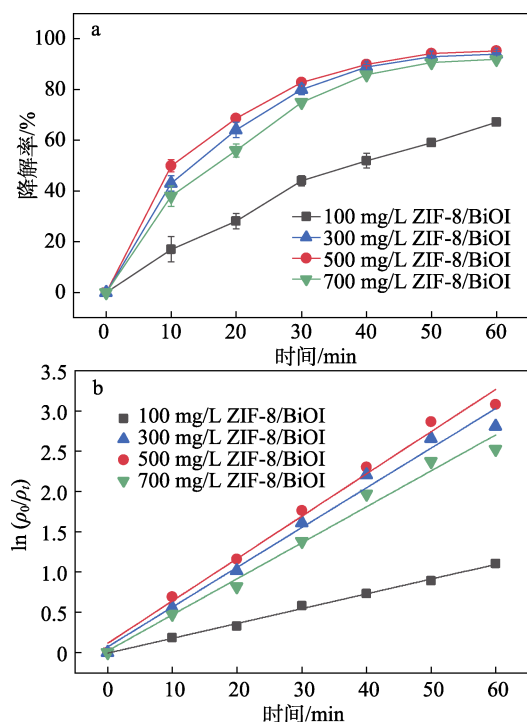


图 7 10%ZIF-8/BiOI 投加量对金橙 II 降解率的影响 (a) 及对应的一级反应动力学拟合曲线 (b)

Fig. 7 Influence of dosage of 10%ZIF-8/BiOI on degradation rate of Orange II (a) and corresponding first-order reaction kinetic fitting curves (b)

从图 7 可以看出, 当 10%ZIF-8/BiOI 投加量从 100 mg/L 提升至 300 和 500 mg/L 时, 在 60 min 时金橙 II 的降解率显著提高, 由初始的 67.6% 分别增长至 93.8% 和 95.4%。这是因为, 催化剂投加量的提升促使反应体系内活性位点数量增多, 从而增强了降解率。然而, 当 10%ZIF-8/BiOI 投加量达到 700 mg/L 时, 降解率出现小幅回落, <95.4%。这是因为, 过量的 PMS 占据催化位点, 导致生成氧化能力较弱的过氧硫酸根自由基 ($\text{SO}_5^{\bullet-}$), 同时过量催化剂会阻碍光线透射, 抑制光生电子的生成, 最终降低光催化活性^[37]。因此, 选择 500 mg/L 为最佳催化剂投加量。

2.3.2 PMS 浓度的影响分析

图 8 为不同氧化剂 PMS 浓度对降解金橙 II 的

影响。

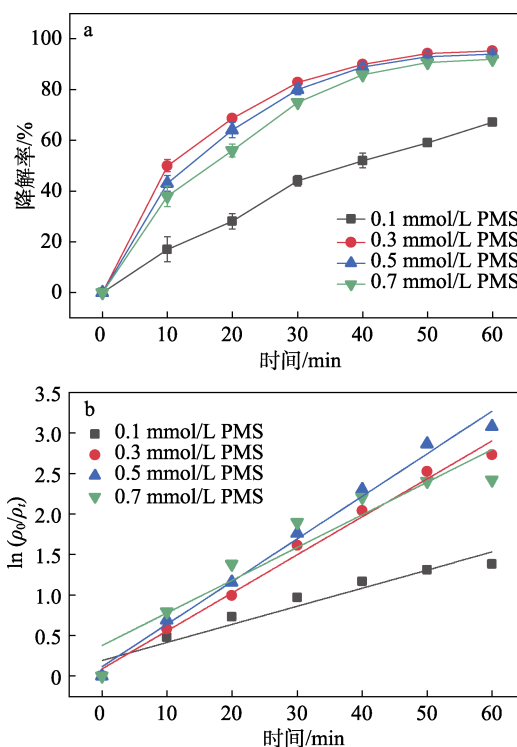
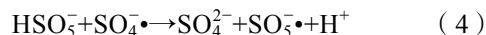


图 8 PMS 浓度对金橙 II 降解率的影响 (a) 和对应的一级动力学拟合曲线 (b)

Fig. 8 Influence of PMS concentration on degradation rate of Orange II (a) and corresponding first-order reaction kinetic fitting curves (b)

从图 8 可以看出, 随着 PMS 浓度从 0.1 mmol/L 逐步提升至 0.3 和 0.5 mmol/L, 在 60 min 时金橙 II 的降解率显著提高, 分别提升至 93.5% 和 95.4%, 较初始浓度 0.1 mmol/L 条件下的 74.8% 有明显改善。值得注意的是, 当 PMS 浓度 > 0.5 mmol/L 后, 0.7 mmol/L 时降解率降至 91.1%。这源于加入低浓度 PMS, 反应体系中活性物种数量逐渐增加, 从而使光催化降解率得到提升, 而超量 PMS 则引发自由基自猝灭效应, 导致氧化能力衰减^[38], 如式 (4) 所示。因此, 选择 0.5 mmol/L 为 PMS 最佳浓度。



2.3.3 金橙 II 质量浓度的影响分析

图 9 为金橙 II 质量浓度对降解金橙 II 的影响。

从图 9 可以看出, 金橙 II 质量浓度对反应体系具有显著影响。当金橙 II 质量浓度从 50 mg/L 增至 150 mg/L 时, 在 60 min 时降解率从 96.4% 降至 75.3%。这是因为, 固定 10%ZIF-8/BiOI 和 PMS 条件下, 活性基团总量有限, 活性自由基只能与部分金橙 II 分子相互作用, 从而表现为降解率降低^[39]。但在 150 mg/L 高质量浓度下仍保持 >75% 的降解率, 这证实该体系对高浓度染料废水具有良好适应性。因此, 选择 100 mg/L 作为金橙 II 的最佳质量浓度。

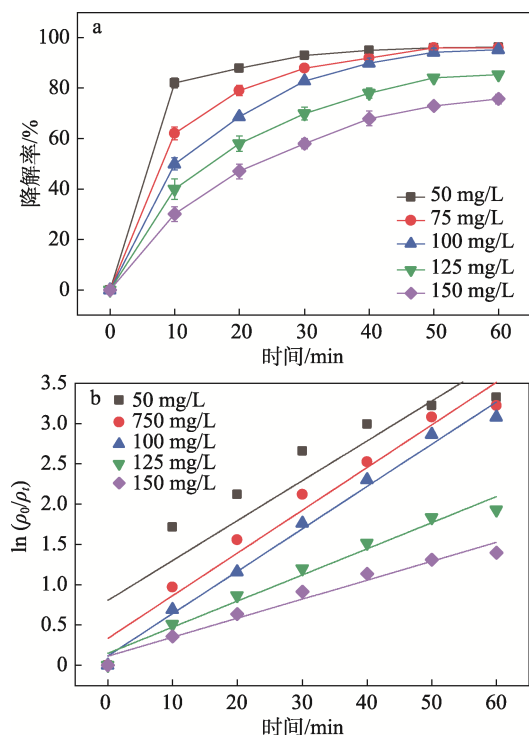


图 9 质量浓度对金橙 II 降解率的影响 (a) 及对应的一级反应动力学拟合曲线 (b)

Fig. 9 Influence of mass concentration on degradation rate of Orange II (a) and corresponding first-order reaction kinetic fitting curves (b)

2.3.4 溶液初始 pH 的影响分析

图 10 为溶液初始 pH 对降解金橙 II 的影响。

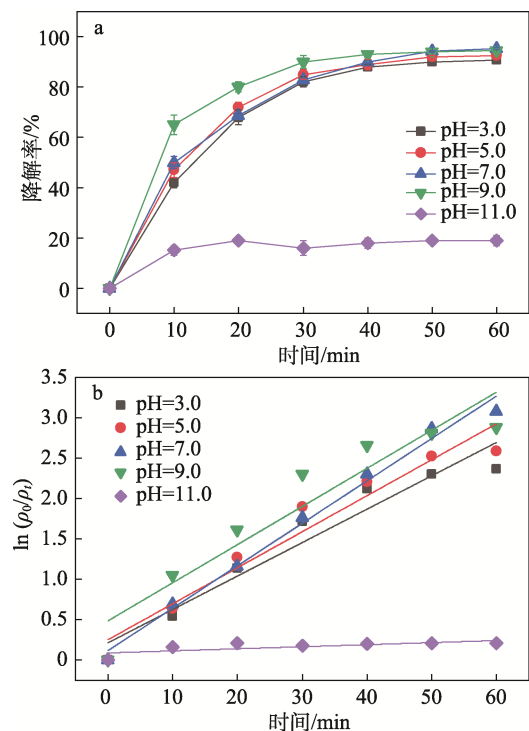
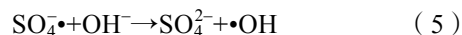


图 10 溶液初始 pH 对金橙 II 降解率的影响 (a) 及对应的一级反应动力学拟合曲线 (b)

Fig. 10 Influence of initial pH of solution on degradation rate of Orange II (a) and corresponding first-order reaction kinetic fitting curves (b)

从图 10 可以看出, 10%ZIF-8/BiOI 在溶液初始 pH 3.0~9.0 时对金橙 II 的降解率在 60 min 时始终 >90%, 展现宽泛的 pH 适用性。但在强碱性条件 (pH=11.0) 下, 60 min 时金橙 II 降解率骤降至 19.7%, 这是因为, 金橙 II 为阴离子型染料, 在 pH=11.0 的溶液中, 其与 10%ZIF-8/BiOI 表面负电荷斥力增大, 减少了与催化剂表面的接触几率^[40], 且 OH⁻与 SO₄^{•-}发生猝灭反应, 如式 (5) 所示^[41]。结合工业废水 pH 特性, 因此, 选定中性条件 (pH=7.0) 进行后续研究。



2.3.5 无机阴离子的影响分析

图 11 为无机阴离子对降解金橙 II 的影响。

从图 11 可以看出, NO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻的存在对 10%ZIF-8/BiOI+PMS 体系无显著影响, 60 min 时金橙 II 的降解率 >90%, 但 HCO₃⁻和 CO₃²⁻的存在则引发严重的光催化剂降解金橙 II 反应抑制, 金橙 II 降解率大幅度降低, 60 min 时分别降至 68.7% 和 19.3%。这是因为, 一方面, HCO₃⁻、CO₃²⁻的加入导致溶液 pH 上升; 另一方面, 溶液中存在 CO₃²⁻、HCO₃⁻、H₂CO₃ 电离平衡^[42], 清除了反应体系中的部分活性基团; 此外, HCO₃⁻还会与 PMS 发生反应, 生成 HCO₄⁻, 如式 (6) 所示^[43], 反应消耗了部分 PMS, 降低了 PMS 浓度, 因此, 金橙 II 降解率降低。因此, 实际工程应用中需严格控制碳酸盐类物质的含量水平。

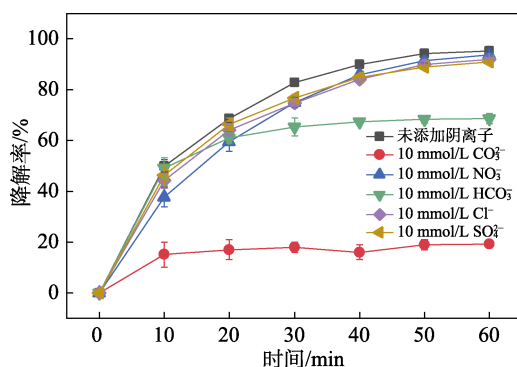
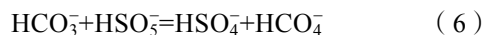


图 11 无机阴离子对金橙 II 降解率的影响

Fig. 11 Influence of inorganic anion on degradation rate of Orange II

2.4 循环稳定性

图 12 为 10%ZIF-8/BiOI 循环回收降解金橙 II 的测试结果及其 XRD 和 FTIR 谱图。

从图 12a 可以看出, 经过 4 次循环后, 10%ZIF-8/BiOI+PMS 体系对金橙 II 的降解率在 60 min 时从初始的 95.4% 降至 83.2%, 第 6 次循环后降解率降至 78.7%, 表明该催化剂具有良好的重复使用性。从图 12b、c 可以看出, 10%ZIF-8/BiOI 循环前后特征衍

射峰位及强度未明显变化, 证实其晶体结构和官能团在反应过程中稳定, 排除了结构导致性能衰减的可能性。金橙 II 降解率的降低可能是由于, 反应过程中残留染料污染物及其降解中间产物在催化剂表面吸附积累逐渐占据了活性位点, 从而降低了催化性能^[44]。

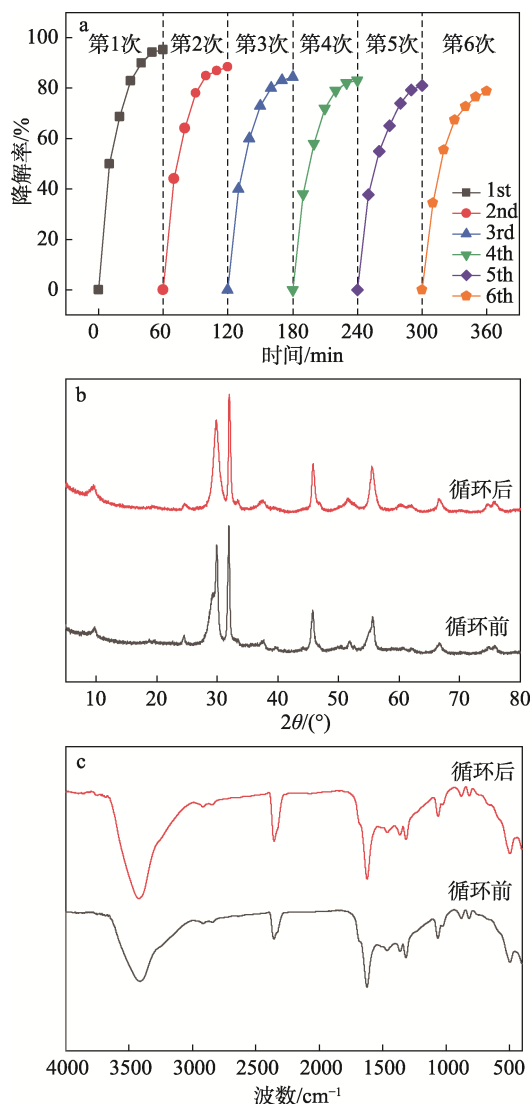


图 12 10%ZIF-8/BiOI 对金橙 II 降解的循环性能 (a) 及其循环前后的 XRD 谱图 (b)、FTIR 谱图 (c)

Fig. 12 Cycling performance of 10%ZIF-8/BiOI for degradation of Orange II (a), as well as XRD patterns (b) and FTIR spectra (c) of 10%ZIF-8/BiOI before and after cycling

2.5 催化降解机理推测

图 13a 为自由基淬灭实验结果。

从图 13a 可以看出, 加入叔丁醇、L-组氨酸和草酸钠后, 60 min 时金橙 II 降解率分别降至 35.2%、46.3%和 38.8%。这是因为, 叔丁醇、L-组氨酸和草酸钠作为自由基捕获剂, 分别捕获反应体系中的 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和空穴(h^+), 导致降解金橙 II 的活性物种减少, 因此, 金橙 II 降解率明显降低, 证实 $\cdot\text{OH}$ 、

$^1\text{O}_2$ 和 h^+ 在 10%ZIF-8/BiOI+PMS 催化光降解金橙 II 过程中起主导作用。而无水乙醇引入后, 60 min 时金橙 II 降解率维持在 82.3%, 表明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在 10%ZIF-8/BiOI+PMS 催化光降解金橙 II 过程中仅发挥辅助作用。值得注意的是, 对苯醌的加入, 未显著抑制反应 (60 min 时金橙 II 降解率 90.5%), 说明 $\cdot\text{O}_2$ 在该体系中并非主要活性物种。

为了对光催化降解机理进行具体分析, 首先根据式 (7) 和 (8) 计算 BiOI 能带结构。

$$E_{\text{VB}} = X - E_{\text{c}} + 0.5E_{\text{g}} \quad (7)$$

$$E_{\text{CB}} = E_{\text{VB}} - E_{\text{g}} \quad (8)$$

式中: E_{VB} 为价带电位, eV; X 为电负性参数; E_{c} 为氢尺度自由电子能量, eV; E_{g} 为带隙能, eV; E_{CB} 为导带电位, eV。材料能级参数通过经典半导体理论模型确定, 其中, 电负性参数引用文献数据^[45], BiOI 的 X 为 6.21。结合氢尺度自由电子能量 ($E_{\text{c}} \approx 4.5$ eV) 与带隙能 (E_{g}), 通过式 (8) 计算得到 BiOI 的 E_{VB} 和 E_{CB} 分别为 2.61 和 0.81 eV。

针对 ZIF-8 的能级表征, 基于其分子轨道理论特性, 采用 Mott-Schottky 测试测定最高占据分子轨道 (HOMO) 和最低未占分子轨道 (LUMO) 能级, 结果如图 13b 所示。

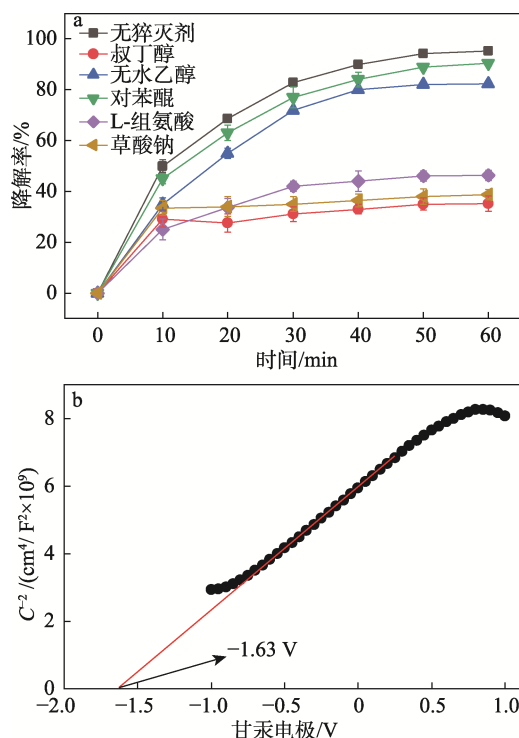


图 13 自由基淬灭实验结果 (a); ZIF-8 的 Mott-Schottky 图 (b)

Fig. 13 Experimental results of free radical quenching (a); Mott-Schottky diagram of ZIF-8 (b)

从图 13b 可以看出, ZIF-8 的平带电位为 -1.63 V, 且斜率为正。结合 n 型半导体特性及电位转换公式

$E_{\text{RHE}} = E_{\text{SCE}} + E_{\text{SCE}}^0$ 。式中： E_{RHE} 为标准氢电极电位，eV； E_{SCE} 为饱和甘汞电极电位，eV； E_{SCE}^0 为 E_{SCE} 相对于 E_{RHE} 的电位差，eV。使甘汞电极电势转换为可逆氢电极电势（RHE），当 pH 为 7.0、温度为 25 °C 时， $E_{\text{SCE}}^0 = 0.24$ eV，导致其 LUMO 能级为平带电位负偏移 0.1 eV 后的 -1.49 eV^[46]。进一步通过能级关系式（8）计算得到 HOMO 能级为 3.43 eV。

结合实验结果与材料表征，推测 ZIF-8/BiOI+PMS 催化光降解金橙 II 的机理如图 14 所示。

在模拟可见光激发下，ZIF-8/BiOI 异质结形成 I 型能带结构，形成光生电子-空穴对，其价带上的电子跃迁至导带，在价带上留下空穴，促进了光生电子-空穴对的分离。具体而言，BiOI 的导带电势（0.81 eV）较 ZIF-8 的 LUMO 能级（-1.49 eV）更正，驱动电子由 ZIF-8 向 BiOI 迁移；同时，BiOI 的价带电势（2.61 eV）低于 ZIF-8 的 HOMO 能级（3.43 eV），导致空穴反向迁移至 BiOI。此时，在

BiOI 价带上，转移后的空穴具有强氧化性，BiOI 的价带能级（2.61 eV）比 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 和 $\cdot\text{OH}/\text{OH}^-$ 电势（1.99 和 2.40 eV）更正，空穴通过氧化 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ 生成 $\cdot\text{OH}$ ^[47]，如式（9）所示。而导带电子则活化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ，由于 $E(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 1.99$ eV 小于 $E(\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^{2-}) = 3.10$ eV，因此， $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与水分子相结合生成 $\cdot\text{OH}$ ，如式（10）所示。 $\cdot\text{OH}$ 在降解金橙 II 过程中起到氧化降解作用^[48]，生成对自然界没有污染的小分子物质。此外，PMS 的自分解产生 $^1\text{O}_2$ ^[49]，如式（11）所示，协同参与金橙 II 分子的氧化降解。综上所述，ZIF-8/BiOI 复合材料形成异质结结构后，可使光生电子与空穴形成定向转移，从而抑制光生载流子的复合，提高光生电子与空穴的分离效率，促进光催化反应的进行。这种独特的载流子迁移路径最终实现污染物的高效矿化。

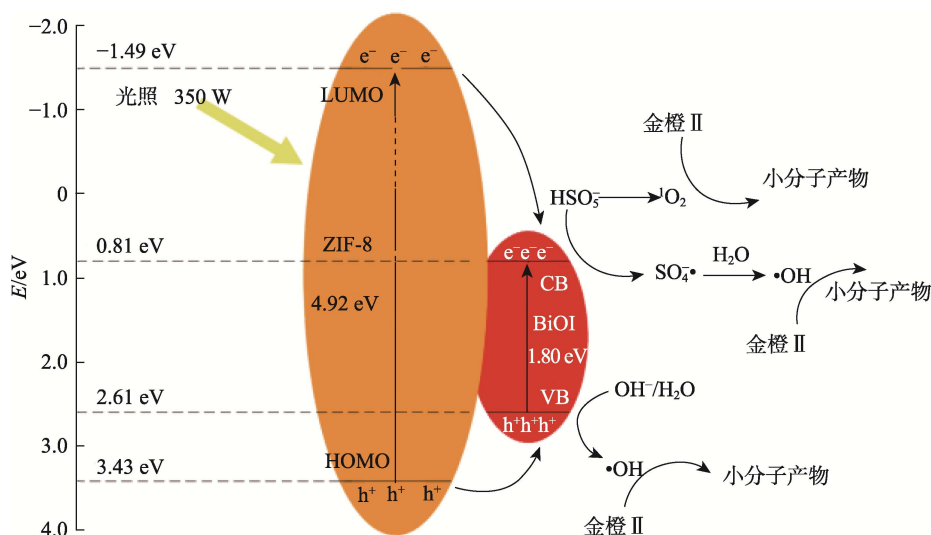
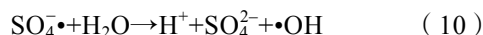


图 14 ZIF-8/BiOI+PMS 体系降解金橙 II 的机理示意图

Fig. 14 Schematic diagram of degradation mechanism of ZIF-8/BiOI+PMS system for Orange II

3 结论

（1）采用乙二醇溶剂热法（120 °C）构建了 3D 球状异质结 ZIF-8/BiOI，通过界面工程实现光生载流子高效分离，提高了催化活性位点密度，比表面积达到 96.8 m²/g。ZIF-8 微孔结构增强了污染物吸附能力，与层状 BiOI 的耦合作用突破了单一材料光吸收范围限制。

（2）在温度 25 °C、溶液初始 pH=7.0、350 W 氙灯光照、10%ZIF-8/BiOI 投加量 500 mg/L、PMS 浓度 0.5 mmol/L、金橙 II 质量浓度 100 mg/L 的条件下，体系 60 min 时对金橙 II 的降解率达 95.4%。10%ZIF-8/BiOI 在 pH=3.0~9.0 宽范围内保持对金橙

II >90% 的降解率，4 次循环后金橙 II 的降解率仍可达 83.2%，表现出良好的稳定性。

（3）光照驱动下，ZIF-8/BiOI 依托 I 型能带结构异质结与 PMS 的协同耦合效应，加速了活性物质（ $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 h^+ ）的生成，其 60 min 时对金橙 II 的降解率较单一组分 ZIF-8 和 BiOI 分别同比提升 71% 与 35%，展现出显著的动力学强化优势。ZIF-8/BiOI+PMS 体系中， $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 及 h^+ 是降解过程中的主要活性物种，而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 则起辅助作用。

参考文献：

- [1] LIN Y Z, CHEN J, CHEN J J, *et al.* Molybdenum powder induced $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ cycling enhanced activation peroxydisulfate for degradation of AO7: Cost analysis, degradation mechanism, and

- toxicity evaluation[J]. Research on Chemical Intermediates, 2024, 50: 2743-2761.
- [2] CHANG J Y, SUDESH K, BUI H M, *et al.* Biologically recovered polyhydroxyalkanoates (PHA) as novel biofilm carrier for Acid Orange 7 decolorization: Statistical optimization of physicochemical and biological factors[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 49: 103175.
- [3] WANG Z B, LI Y F, ZHANG C, *et al.* Degradation of AO7 through RGO/TiO₂ nanotube arrays photoanode in UV/electrical coupling system: Performance and mechanism analysis[J]. Optical Materials, 2024, 149: 115030.
- [4] ZHANG B F, ZHANG M T, ZHANG L, *et al.* BiOBr/MoS₂ catalyst as heterogenous peroxymonosulfate activator toward organic pollutant removal: Energy band alignment and mechanism insight[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 594: 635-649.
- [5] NUNES M J, LOPES A, PACHECO M J, *et al.* Visible-light-driven AO7 photocatalytic degradation and toxicity removal at Bi-doped SrTiO₃[J]. Materials, 2022, 15: 2465.
- [6] HUANG S Y, YUAN H Q, DONG W, *et al.* Visible-light-driven removal of AO7 by peroxymonosulfate-assisted Z-scheme AgBr/LaFeO₃ heterojunction vis accelerated electronic transfer[J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2023, 160: 107414.
- [7] CHANG X F, HUANG J, TAN Q Y, *et al.* Photocatalytic degradation of PCP-Na over BiOI nanosheets under simulated sunlight irradiation[J]. Catalysis Communications, 2009, 10: 1957-1961.
- [8] TANTRAVIWAT D, NATTESTAD A, CHEN J, *et al.* Enhanced photoactivity and selectivity over BiOI-decorated Bi₂WO₆ microflower for selective oxidation of benzylamine: Role of BiOI and mechanism[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 629: 854-863.
- [9] XIANG Y T, TAN B, LI M, *et al.* The characteristics of degradation of enrofloxacin by vis/BC-BiOI/PMS photocatalytic system based on BiOI-modified biochar[J]. Water Air & Soil Pollution, 2024, 235: 225.
- [10] CHEN S Y, BOUKHVALOV D, LI H, *et al.* Plasma etching promoting the saturable absorption of BiOI[J]. Materials Today Chemistry, 2024, 39: 102148.
- [11] YANG P H, LI Z, ZHONG J B, *et al.* Study on phase transformation of BiOI and corresponding photocatalytic activity[J]. Solid State Sciences, 2024, 147: 107387.
- [12] CHEN Y X, TENG P P, ZHU X L, *et al.* Flexible PAN-g-C₃N₄-BiOI-AgI heterojunction nanofibers for enhanced photocatalytic degradation of RhB[J]. Optical Materials, 2025, 160: 116677.
- [13] MENG S Y, LI G, WANG P, *et al.* Rare earth-based MOFs for photo/electrocatalysis[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2023, 7: 806-827.
- [14] MASOOMI M Y, MORSALI A, DHAKSHINAMOORTHY A, *et al.* Mixed-metal MOFs: Unique opportunities in metal-organic framework (MOF) functionality and design[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2019, 58: 15188-15205.
- [15] SINGH S, KAUSHAL S, KAUR J, *et al.* CaFu MOF as an efficient adsorbent for simultaneous removal of imidacloprid pesticide and cadmium ions from wastewater[J]. Chemosphere, 2021, 272: 129648.
- [16] CHANDRA R, MUKHOPADHYAY S, NATH M. TiO₂@ZIF-8: A novel approach of modifying micro-environment for enhanced photo-catalytic dye degradation and high usability of TiO₂ nanoparticles[J]. Materials Letters, 2016, 164: 571-574.
- [17] LI S, LI J H, LYU Y H, *et al.* CeO₂ nanoparticle-modified BiOI nanoflowers as visible-light-driven heterojunction photocatalyst for tetracycline degradation and antibacterial[J]. Materials Today Communications, 2024, 41: 110457.
- [18] ZHU Y, XU Q Y, WANG D, *et al.* Construction of a hollow BiOI/TiO₂/ZIF-8 heterojunction: Enhanced photocatalytic performance for norfloxacin degradation and mechanistic insight[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 914: 165326.
- [19] ZHU Y (朱禹), HAN Z G (韩志国), WANG B W (王博洵), *et al.* ZIF-8 modified hollow BiOI with follow-ball shape for enhanced visible light degradation of bisphenol A[J]. Acta Scientiae Circumstantiae (环境科学学报), 2023, 43(3): 96-103.
- [20] WANG H R (王寒蕊), LI C G (李春光), DU C Y (杜晨阳), *et al.* Preparation of HPW@UiO-66(Ce) composites and visible light catalytic degradation of tetracycline[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2025, 42(2): 411-448.
- [21] NAZIR M A, EILSADEK M F, ULLAH S, *et al.* Synthesis of bimetallic Mn@ZIF-8 nanostructure for the adsorption removal of Methyl Orange dye from water[J]. Inorganic Chemistry Communications, 2024, 165: 112294.
- [22] YE L Q, JIN X L, JI X X, *et al.* Facet-dependent photocatalytic reduction of CO₂ on BiOI nanosheets[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 291: 39-46.
- [23] CHANG C, ZHU L Y, WANG S F, *et al.* A novel mesoporous graphite carbon nitride/BiOI heterojunction for enhancing photocatalytic performance under visible light irradiation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(7): 5083-5093.
- [24] WAN M H, ZHANG Y T, HONG T, *et al.* Degradable ZIF-8/silica carriers with accropode-like structure for enhanced foliar affinity and responsive pesticide delivery[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 489: 151301.
- [25] GUO Y G, ZHANG X Q, QIAO J W, *et al.* The metal anti-corrosion performance of light cured epoxy resin modified by zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) with a core of polyaniline[J]. Materials Chemistry and Physics, 2024, 318: 129285.
- [26] ZHU M T, LIANG D, YANG Z, *et al.* Fabrication, characterization, and application of BiOI@ZIF-8 nanocomposite for enhanced photocatalytic degradation of acetaminophen from aqueous solutions under UV-Vis irradiation[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 345: 118772.
- [27] GAO J, REN J, YE H J, *et al.* Thymosin beta 10 loaded ZIF-8/sericin hydrogel promoting angiogenesis and osteogenesis for bone regeneration[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 267(1): 131562.
- [28] KULSUM U, FANSURI H, SANTOSO E, *et al.* Room temperature synthesis of copper-modified ZIF-8/Chitosan for enhanced adsorptive removal of Congo Red[J]. South African Journal of Chemical Engineering, 2024, 49: 86-98.
- [29] MOUSAVI M, HABIBI Y A. Magnetically separable ternary g-C₃N₄/Fe₃O₄/BiOI nanocomposites: Novel visible-light-driven photocatalysts based on graphitic carbon nitride[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 465: 83-92.
- [30] JIA K, WEI X H, XU Y, *et al.* Asymmetric potential barrier lowering promotes photocatalytic nonoxidative dehydrogenation of anhydrous methanol[J]. Applied Catalysis A: General, 2023, 650: 119009.
- [31] AN H, LIN B, XUE C, *et al.* Formation of BiOI/g-C₃N₄ nanosheet composites with high visible-light-driven photocatalytic activity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(4): 654.
- [32] ELAOUNI A, OUARDI M E, ZBAIR M, *et al.* ZIF-8 metal organic framework materials as a superb platform for the removal and photocatalytic degradation of organic pollutants: A review[J]. RSC Advances, 2022, 12(49): 31801-31817.
- [33] TU S H (涂盛辉), ZHONG R F (钟荣福), ZHANG C (张超), *et al.* Preparation and photocatalytic properties of ZIF-8@TiO₂ composite photocatalysts[J]. Materials Reports (材料导报), 2024, 38(16): 23030150.
- [34] YUAN X J, ZHENG W, FENG S, *et al.* Degradation of bisphenol A through Ti-BiOI/ZIF-8/peroxymonosulfate(PMS): Catalyst preparation, experimental design and catalytic mechanism[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2021, 304: 122596.
- [35] SHI A Q, SUN D Z, ZHANG X M, *et al.* Direct Z-scheme photocatalytic system: Insights into the formative factors of photogenerated carriers transfer channel from ultrafast dynamics[J]. ACS Catalysis, 2022, 12: 9570-9578.
- [36] SUN J B, LI C R, LEI Z G, *et al.* Enhanced degradation of

- carbamazepine in water over $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZIF-8}$ nanocomposites with persulfate or peroxymonosulfate as activator[J]. *Catalysis Today*, 2024, 435: 114733.
- [37] DIAO S Y, MENG L L, FENG L L. Microenvironment modulation of MoS_2 -based single-atom catalyst for accelerating electron-transfer process to activate PMS and degrade pollutant[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 112559.
- [38] KAUR P, KUMAR S, RANI J, *et al.* Rationally tailored synergy between adsorption efficiency of cotton shell activated carbon and PMS activation via biogenic Fe^0 or Cu^0 for effective mitigation of triphenylmethane dyes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 342: 127010.
- [39] CHEN P, CHENG Z L, ZHANG X Z, *et al.* Novel Fe-Mn bimetallic catalyst to activate peroxymonosulfate (PMS) for efficient degradation of medicaments: Mechanism insights and application for pharmaceutical wastewater[J]. 2023. DOI: 10.2139/ssrn.4662679.
- [40] DI L, WANG T, LU Q W, *et al.* Efficient PMS activation toward degradation of bisphenol A by metal-free nitrogen-doped hollow carbon spheres[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 339: 126740.
- [41] AN B Y, LIU J L, ZHU B J, *et al.* Returnable MoS_2 @carbon nitride nanotube composite hollow spheres drive photo-self-Fenton-PMS system for synergistic catalytic and photocatalytic tetracycline degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 478: 147344.
- [42] SATIZABAL-GÓMEZ V, COLLAZOS-BOTERO M A, SERNA-GALVIS E A, *et al.* Effect of the presence of inorganic ions and operational parameters on free cyanide degradation by ultraviolet C activation of persulfate in synthetic mining wastewater[J]. *Minerals Engineering*, 2021, 170: 107031-107040.
- [43] BARZEGAR G, SABAGHAN M, AZADBAKHT O, *et al.* Ciprofloxacin degradation by catalytic activation of monopersulfate using Mn-Fe oxides: Performance and mineralization[J]. *Water Science and Technology*, 2023, 87(5): 1029-1042.
- [44] LIU J (刘静), YANG L B (杨璐冰), LI C (李晨), *et al.* Preparation of $\text{ML-WO}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction and its photocatalytic degradation of Rhodamine B[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(12): 2456-2467.
- [45] DAI K, LU L H, LIANG C H, *et al.* A high efficient graphitic- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{BiOI}$ /graphene oxide ternary nanocomposite heterostructured photocatalyst with graphene oxide as electron transport buffer material[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44: 7903.
- [46] BAI Y J, BAI H Y, QU K G, *et al.* In-situ approach to fabricate BiOI photocathode with oxygen vacancies: Understanding the N_2 reduced behavior in photoelectrochemical system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 349-356.
- [47] ZHANG W, ZHOU L, SHI J, *et al.* Synthesis of $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite with enhanced photocatalytic performance for the photodegradation of diclofenac under visible light irradiation[J]. *Catalysts*, 2018, 8(2): 45.
- [48] SONG D, ZHENG Z X, WANG Z Z, *et al.* Catalytic PMS oxidation universality of $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{MnO}_2$ heterojunctions at multiple application scenarios[J]. *Environmental Research*, 2023, 243: 117828.
- [49] TIAN M, REN X C, DING S Y, *et al.* Effective degradation of phenol by activating PMS with bimetallic Mo and Ni Co-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite catalyst: A Fenton-like degradation process promoted by non-free radical $^1\text{O}_2$ [J]. *Environmental Research*, 2023, 243: 117848.

(上接第 959 页)

- [48] SU Y, ZHANG L, LIAO B, *et al.* Simultaneous improvement of the electrical conductivity and mechanical properties via double-bond introduction in the electrically conductive adhesives[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31: 8923-8932.
- [49] ZHANG W W, LIU J H, LIU H, *et al.* Surface functionalization of micrometer silver flakes for fabricating high-performance electrically conductive adhesives[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2022, 4(11): 5387-5396.
- [50] YU C Y, LEI J Q, WANG N, *et al.* Electrolytic synthesis and tolyltriazole modification of dendritic silver powders for high-performance electrically conductive adhesives[J]. *ChemistrySelect*, 2023, 8(14): e202300763.
- [51] ZHANG W W, WANG J T, LIU H, *et al.* Surface treatment of micron silver flakes with coupling agents for high-performance electrically conductive adhesives[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2023, 122: 103300.
- [52] LU J, HAN T L, DAI J F. Preparation of gold-decorated silver nanowires for improving conductivity of electrically conductive adhesives[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31: 14601-14607.
- [53] ZHANG S Y, QI X Q, YANG M, *et al.* A study on the resistivity and mechanical properties of modified nano-Ag coated Cu particles in electrically conductive adhesives[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30: 9171-9183.
- [54] SUN Z, CHENG N, CHEN F, *et al.* Preparation of micron-scale Cu@Ag conductive particles by displacement coating to reinforce epoxy conductive adhesives[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(22): 10089-10097.
- [55] CHENG N, SUN Z, YU X H, *et al.* Effect of flake silver-plated copper particles on the property enhancement of electrically conductive adhesives[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(14): 10022-10032.
- [56] DONG X R (董晓茹), HUANG C Y (黄楚云), HE H (贺华), *et al.* Preparation and characterization of electrically conductive adhesives of silver-coated copper powder with different morphologies[J]. *Plating & Finishing (电镀与精饰)*, 2023, 45(6): 84-89.
- [57] DAI D F, WANG Z P, YU J B, *et al.* Superstable, high-conductivity Cu conductive adhesive[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2023, 5(12): 6621-6629.
- [58] WANG S D, ZHOU Z X, GOULAS A, *et al.* The role of self-assembled monolayers in the surface modification and interfacial contact of copper fillers in electrically conductive adhesives[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(1): 1846-1860.
- [59] YAN J, WANG L, ZHAO C X, *et al.* Stretchable semi-interpenetrating carboxymethyl guar gum-based composite hydrogel for moisture-proof wearable strain sensor[J]. *Langmuir*, 2023, 39(3): 1061-1071.
- [60] YANG M K, LIU Y X, ZHANG D L, *et al.* Size-controlled low-melting-point-alloy particle-incorporated transient liquid-phase epoxy composite conductive adhesive with high performances[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(4): 2760-2773.
- [61] ZHANG W W, ZHANG Z, LIU H, *et al.* Effects of low melting point SnBi58 alloy on the properties of isotropic conductive adhesives[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2023, 125: 103419.
- [62] ZHAO S, YANG M K, LIU Y X, *et al.* The anti-electrochemical migration mechanism of Ag-based transient liquid-phase electrically conductive adhesive: Experimental and phase-field study[J]. *Applied Surface Science*, 2025, 696: 162998.
- [63] FUKUMOTO S, MAKIMOTO K, OHTA K, *et al.* Change in electrical conductivity of electrically conductive adhesives during curing process[J]. *Journal of Materials Science*, 2022, 57: 11189-11201.
- [64] WANG X Y, LIU R, LUO J. Near-infrared light induced curing of electrically conductive adhesive assisted by upconversion particles[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11: 3997-4004.