

ZnCo-ZIF 制备及其活化过硫酸盐降解罗丹明 B 性能研究

王 艺, 张艺凡, 龙世伟, 罗世鑫

(南京工程学院环境工程学院, 江苏南京 211167)

[摘要] 采用醋酸钴、醋酸锌和苯并咪唑为原料, 在常温下一步合成一种双金属节点的沸石咪唑骨架材料(ZIFs), 用于活化过一硫酸盐(PMS)降解罗丹明 B(RhB)。通过 SEM、XRD 和 FTIR 对材料进行表征。结果表明, 所制备的材料颗粒形貌规则并具有典型金属有机骨架材料特征。考察 Zn/Co 物质的量比、溶液初始 pH、催化剂投加量、PMS 浓度对反应的影响, 其中 Zn/Co 物质的量比为 3:1 所制备的 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF 活化效能最佳, 受 pH 影响小, RhB、PMS 初始质量浓度分别为 50、250 mg/L, $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF 投加量为 0.05 g/L 时, RhB 在初始 pH 为 3~10 的溶液中反应 30 min 后, 降解率均高于 99%; 催化剂具有良好的稳定性, 在第 5 次循环使用中, RhB 的降解率依然高于 95%。

[关键词] 沸石咪唑骨架材料; 罗丹明 B; 过一硫酸盐; 催化降解

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)05-0077-06

Preparation of ZnCo-ZIF and its application in persulfate activation for Rhodamine B degradation

WANG Yi, ZHANG Yifan, LONG Shiwei, LUO Shixin

(College of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

Abstract: Cobaltous acetate, zinc acetate, benzimidazole were applied as the raw materials to prepare a bimetallic nodes zeolite imidazole frameworks (ZIFs) to activate peroxymonosulfate (PMS) for Rhodamine B (RhB) degradation. The prepared materials were characterized by SEM, XRD and FTIR. The results showed that the prepared materials possess the characteristics of typical metal organic frameworks materials with regular morphology. Influencing factors including Zn/Co molar ratio, initial solution pH, catalyst dosage and PMS concentration were investigated. $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF with Zn/Co molar ratio of 3:1 had the best activation efficiency. The material was less affected by solution pH. When the initial concentration of RhB, PMS and the catalyst were 50 mg/L, 250 mg/L and 0.05 g/L, respectively, RhB could be degraded by more than 99% within 30 min with the initial solution pH ranging from 3 to 10, the recyclability test revealed that the catalyst could be used continuously with stable and effective catalytic activity, the degradation rate of RhB was still higher than 95% in the fifth cycle use of catalyst.

Key words: zeolite imidazole frameworks; Rhodamine B; peroxymonosulfate; catalytic degradation

随着我国城镇化、工业发展及人口数量的不断增长, 水污染形势日趋严峻, 中国是纺织大国, 每年有大量未经有效处理的染料废水排放地表水中, 污染水体。染料废水具有成分复杂、有机物含量高、色度大、毒性强、难降解等特点, 是难以处理的工业废水^[1-2]。

基于过硫酸盐的高级氧化技术具有适用范围广、效率高、便于运输和储存等优点, 在近几年得到了广泛关注^[3]。在一定条件下, 过一硫酸盐与过二

硫酸盐经活化后可产生具有强氧化能力的活性自由基(如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$), 能够高效快速降解水体中的有机污染物^[4-5]。因此, 关于过硫酸盐活化方法的探究一直是过硫酸盐高级氧化技术的核心内容。目前, 过硫酸盐的活化方法主要有热活化、碱活化、紫外光活化、过渡金属活化等^[6]。其中, 热活化与紫外光活化需要提供外加能量, 导致废水处理成本大幅增加; 相比而言, 过渡金属活化法, 由于无需向体系提供外

[基金项目] 国家自然科学基金项目(22006066); 南京工程学院引进人才科研启动基金项目(YKJ2019100); 污染控制与资源化研究国家重点实验室开放基金(PCRRF20038); 江苏省大学生创新创业训练计划项目(202111276088H)

加能量、无需加入大量碱液调节 pH, 从而更具优势。

沸石咪唑骨架材料 (Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIFs) 是一种由过渡金属离子与咪唑配体络合后形成的沸石类新型金属有机骨架材料 (Metal Organic Frameworks, MOFs)。ZIFs 不仅具有 MOFs 的许多优良特征, 如合成工艺简单、反应条件温和、比表面积大、可调孔隙率和多孔结构等, 还拥有传统沸石的高稳定性及导电性, 实际应用价值和潜能更为明显^[7]。双金属 MOFs 材料的催化效果往往优于单金属 MOF 材料^[8], 但并非任意金属均可用于合成双金属 MOF 材料, 需考虑二者的配位属性。ZIF8 和 ZIF67 是以 Zn、Co 为中心金属离子的 ZIFs 材料, 两者的形貌及晶体结构具有高度相似性, 使得构造以 Zn、Co 为双金属的 ZIF 材料成为可能。同时, Zn 来源较 Co 广泛, 而 Co 的变价金属属性是确保材料能够活化过硫酸盐的关键。因此, 综合催化性能和成本控制, ZnCo 双金属 ZIF 均比 Zn 或 Co-ZIF 更具优势, 但目前有关 Zn、Co 双金属 ZIF 材料的制备和应用的报道还较少。基于此, 本研究采用 Zn、Co 为金属源, 在常温下一步合成 ZnCo-ZIF 材料并用于活化过硫酸盐降解典型染料罗丹明 B 以评估材料的催化性能。研究结果表明 ZnCo-ZIF 在活化过硫酸盐氧化处理染料废水方面具有非常好的应用前景。

1 材料和方法

1.1 试剂

$\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、甲醇 (CH_3OH)、苯并咪唑 ($\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$)、叔丁醇 ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)、异丙醇 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$), 试剂均为分析纯级别, 购于国药集团化学试剂有限公司。RhB 为分析纯, PMS 为过一硫酸氢钾复合盐 (KHSO_5 basis $\geq 47\%$)。实验用水均为去离子水。

1.2 $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}$ -ZIF 制备与表征

称取 1.25 g $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、1.2 g 苯并咪唑和 0.6 g $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 在 69 g 乙醇中混合, 室温下反应 3 h, 用 50 mL 离心管离心, 用乙醇洗 3 遍, 再用去离子水洗 3 遍, 最后在 60 °C 烘干得到 Co-ZIF。采用相同方法, 增加 $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 制备 $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}$ -ZIF (x 分别为 1、0.75、0.5、0.25、0), 依次记为 Zn-ZIF、 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF、 $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}$ -ZIF、 $\text{Zn}_{0.25}\text{Co}_{0.75}$ -ZIF、Co-ZIF 材料。分别采用扫描电镜 (Quanta FEG 250 型 SEM, 美国 FEI)、X 射线衍射仪 (D8 AXS 型 XRD, 德国布鲁克) 和傅里叶变换红外光谱仪

(Vertex70v 型 FTIR, 德国布鲁克) 对所制备材料的形貌特征、晶型结构和表面官能团进行表征。

1.3 材料活化 PMS 对 RhB 的降解

通过材料活化 PMS 对 RhB 的降解性能评价所制备材料的催化性能。具体操作步骤: 称取 0.01 g 材料于 200 mL 锥形瓶中, 加入一定浓度的 RhB 溶液, 搅拌使材料均匀分散后, 加入一定浓度的 PMS 溶液, 最终使得 $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}$ -ZIF、RhB、PMS 的质量浓度分别为 0.05 g/L、50 mg/L、250 mg/L, 反应温度为 (25 ± 1) °C, 初始溶液 pH 为 6, 在一定反应时间 (0、1、3、5、10、15、20、30 min) 内取样, 并用等体积的甲醇猝灭 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 采用 0.22 μm 滤膜对样品进行过滤, 最后用分光光度计在 554 nm 下测定溶液中 RhB 的浓度。Zn/Co 比例的影响实验为其他条件不变, 投入不同 Zn/Co 比例的 ZIF 催化剂进行实验; pH 的影响实验为其他条件不变, 用 0.1 mol/L HCl 和 NaOH 调节溶液初始 pH 分别为 3、5、7、10 进行实验; 催化剂的投加量影响实验为其他条件不变, 在催化剂投加量分别为 0、0.01、0.02、0.05、0.2、0.5 g/L 下进行实验; PMS 浓度影响实验为其他条件不变, 在 PMS 质量浓度分别为 0、50、150、250、350 mg/L 下进行实验。

1.4 自由基鉴定实验

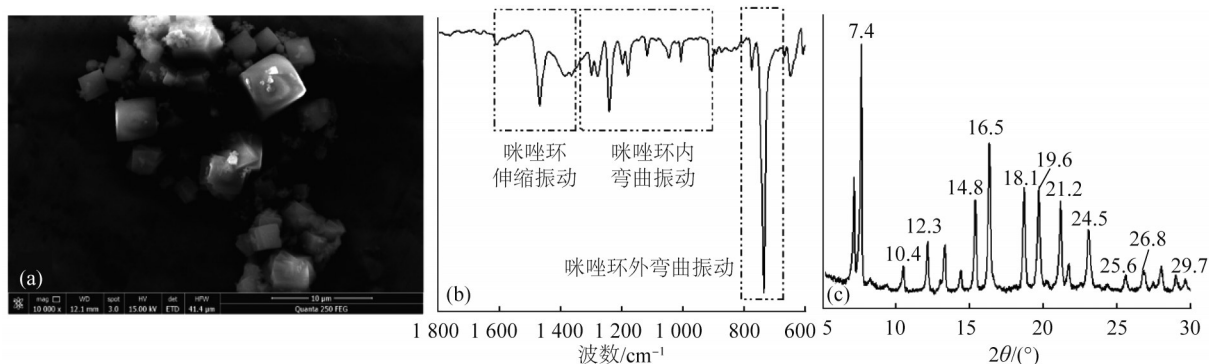
通过自由基猝灭实验对 ZnCo-ZIF/PMS 体系中主要活性自由基的种类进行推断。根据不同自由基与不同猝灭剂的反应速率差异, 选用异丙醇和叔丁醇为猝灭剂, 其中异丙醇为 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 猝灭剂, 叔丁醇为 $\cdot\text{OH}$ 的猝灭剂。根据 1.3 的结果, 选择最适条件进行实验, 在反应启动前向反应体系中分别加入 300 mmol/L 的异丙醇、叔丁醇以及不添加猝灭剂 3 组, 按 1.3 的方法进行 RhB 降解实验。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF 的表征

经预实验证明 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF 在所制备的材料中催化效果最佳, 因此本研究对该材料进行了 SEM、XRD 和 FTIR 表征, 结果见图 1。

由图 1(a) 可知, 该材料为六面体, 颗粒形状较规则。据文献报道, 以 Zn 作为金属供体所制备的 ZIF-8 和以 Co 制备的 ZIF-67 主要为十二面体^[9]。本研究在制备中采用氨水并混合 Zn、Co 金属盐溶液, 这些制备条件的差异可能导致 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF 与 ZIF-8 和 ZIF-67 在形貌上存在一定差异; 由图 1(b) 可知, 图中出现的峰主要为有机配体苯并咪唑的特性吸收峰: 波长 650~

图1 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF的SEM(a)、FTIR(b)和XRD(c)图谱Fig. 1 The SEM(a), FTIR(b) and XRD(c) of $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF

800 cm^{-1} 处的特征吸收波段属于咪唑环外弯曲振动, 波长 $900\sim 1\,300\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收波段属于咪唑环内弯曲振动, $1\,306\sim 1\,600\text{ cm}^{-1}$ 为咪唑环中的伸缩振动, 其中 $1\,584\text{ cm}^{-1}$ 为 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动特征吸收峰^[9];由图1(c)可知,该材料的晶型较好,且特征吸收峰与ZIFs材料相似。在 2θ 分别为 7.4° 、 10.4° 、 12.3° 、 14.8° 、 16.5° 、 18.1° 、 19.5° 、 22.1° 、 24.5° 、 25.6° 、 26.6° 、 29.7° 处存在与ZIF-8、ZIF-67晶体(110)、(200)、(211)、(220)、(310)、(222)、(321)、(411)、(332)、(422)、(510)、(440)晶面高度吻合的特征衍射峰^[10-11]。其余特征衍射峰与文献报道的ZIF系列材料常出现的晶面相似。以上表征结果表明本研究所制备材料的主要特征与ZIF系列材料相同^[12-13]。

2.2 不同Zn/Co物质的量比对ZnCo-ZIF活化PMS降解RhB的影响

在初始pH为6, RhB质量浓度为 50 mg/L , PMS质量浓度为 250 mg/L , 催化剂投加量为 0.05 g/L 的条件下, 考察不同Zn/Co物质的量比的ZIF活化PMS降解RhB情况, 结果见图2。

由图2可知, 以Zn/Co物质的量比为3:1制备的ZnCo-ZIF材料 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF催化效果最佳, 在反应20 min时, RhB的降解率便达到了94%, 在反应30 min时, RhB的降解率>99%。而在只含Zn的ZIF为催化剂的体系中, RhB基本没有降解。另外3种比例制备的ZIF材料活化PMS降解RhB的效果基本相同, 在30 min的反应时间, RhB的平均降解率达到94%。由此可见, 以Zn、Co为金属源制备的双金属结ZIF比单一金属制备的ZIF催化性能更高, 这是由于2种金属元素间的协同效应优化了体系的电子结构, 减少电荷传输阻力, 有利于

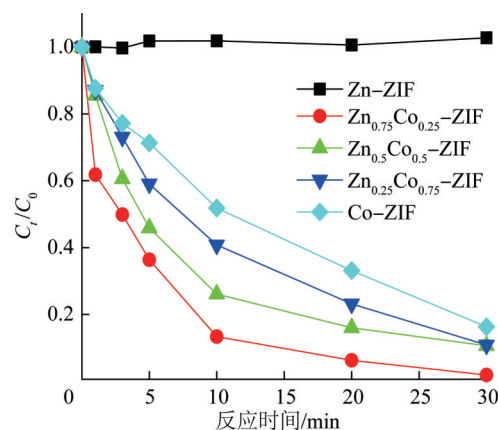


图2 不同Zn/Co物质的量比对ZnCo-ZIF活化PMS降解RhB的影响

Fig. 2 Effect of different Zn/Co molar ratios on the degradation of RhB by ZnCo-ZIF activation PMS

形成有效的能量传递系统^[14]。单独Zn源制成的Zn-ZIF由于缺乏变价金属在本体系中几乎没有催化活性, 添加一定量Co制成ZnCo双金属ZIF能够显著提高催化剂的催化性能。同时, 就Zn、Co而言, Zn的来源比Co更为广泛, 相对于Co-ZIF, ZnCo-ZIF除催化性能更佳外, 在材料的制备成本上也更具优势^[2]。基于以上结果, 选取 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF作为催化剂, 进行后续实验。

2.3 不同溶液初始pH对 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF活化PMS降解RhB的影响

在RhB质量浓度为 50 mg/L , PMS质量浓度为 250 mg/L , 催化剂投加量为 0.05 g/L 的条件下, 考察不同溶液初始pH时, $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF活化PMS降解RhB的情况, 结果见图3。

由图3可知, 溶液初始pH对催化反应的影响较小, 在初始pH为3~10的条件下, $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF均表现出

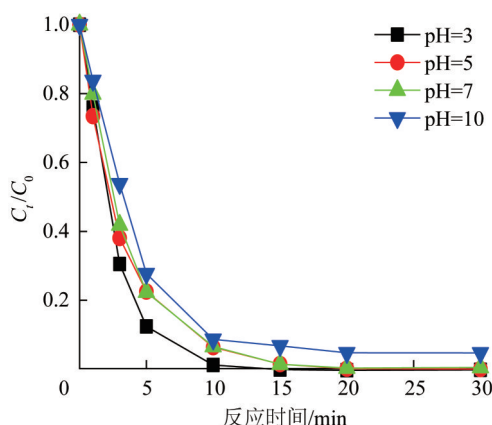


图3 不同溶液初始 pH 对 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF 活化 PMS 降解 RhB 的影响

Fig. 3 Effect of different initial solution pH on the degradation of RhB by ZnCo-ZIF activation PMS

较高的催化活性,其中在 pH 为 3~7 时,反应速率略高于碱性条件。据报道 ZIFs 材料的等电点 $>8^{[15]}$,说明催化剂在 pH 为 10 条件下带负电荷,催化剂表面与 PMS 阴离子(HSO_5^-)间的电荷排斥作用不利于 PMS 的分解^[16],从而导致此时 RhB 的降解率略低。总之,所制备的材料对溶液 pH 的适应性强,有利于进一步将材料用于实际染料废水污染物的催化降解。

2.4 不同催化剂投加量对 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF 活化 PMS 降解 RhB 的影响

在初始 pH 为 6, RhB 质量浓度为 50 mg/L, PMS 质量浓度为 250 mg/L 的条件下,考察催化剂投加量对 RhB 降解效率的影响,结果见图 4。

由图 4 可知,有催化剂的投加是引发 RhB 降解的一

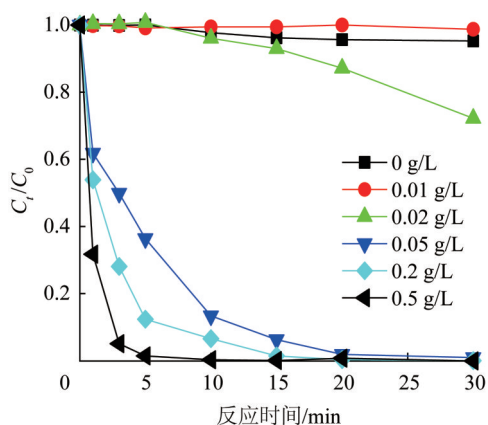


图4 不同催化剂投加量对 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF 活化 PMS 降解 RhB 的影响

Fig. 4 Effect of different catalyst dosage on the degradation of RhB by ZnCo-ZIF activation PMS

个必要条件,当无催化剂投加时, RhB 几乎没有被降解,说明 PMS 在常温下对 RhB 的氧化能力弱,在短时间(30 min)可忽略不计。当 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF 投加量低于 0.02 g/L 时, RhB 的降解率小于 30%;然而当催化剂投加量升至 0.05 g/L 时, RhB 的降解得到了显著的提升。这是因为随着 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF 用量的增加,催化剂提供的活性位点将增多,从而有利于产生更多活性自由基降解 RhB^[17]。进一步增加催化剂投加量至 0.2 g/L,在反应 15 min 时 RhB 的降解率便超过了 99%;当催化剂投加量增至 0.5 g/L 时,在反应 5 min 时 RhB 的降解率便超过了 99%。尽管进一步增加催化剂投加量能加快反应速率,但反应 30 min 时, 0.2 g/L 和 0.5 g/L 催化剂投加量体系与 0.05 g/L 投加量体系中 RhB 的降解率没有显著性差异,因此本实验确定的最佳催化剂投加量为 0.05 g/L。

2.5 不同 PMS 浓度对 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF 活化 PMS 降解 RhB 的影响

在初始 pH 为 6, RhB 质量浓度为 50 mg/L, 催化剂投加量为 0.05 g/L 的条件下,考察 PMS 浓度对 RhB 催化降解效率的影响,结果见图 5。

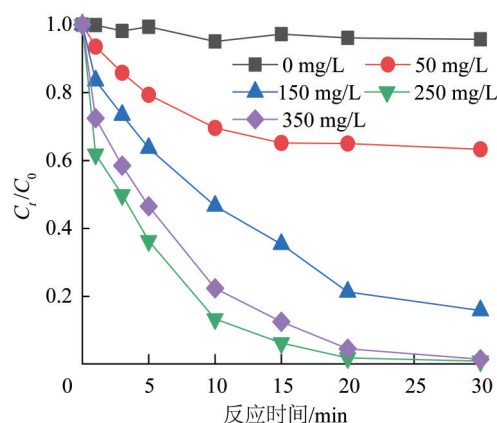


图5 不同 PMS 浓度对 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF 活化 PMS 降解 RhB 的影响

Fig. 5 Effect of different PMS concentration on the degradation of RhB by ZnCo-ZIF activation PMS

由图 5 可知,当无 PMS 加入时, RhB 几乎没有被降解,说明催化剂对 RhB 的吸附量较低,可以忽略不计。当 PMS 质量浓度为 50 mg/L 时,体系反应 30 min 后, RhB 的降解率约为 38%; PMS 质量浓度提高至 150 mg/L 后, RhB 的降解率增至 85%,说明此时体系产生的活性自由基仍不足以将 RhB 完全降解,进一步提高 PMS 的质量浓度至 250 mg/L, RhB 降解率可超过 99%。然而,进一步提高 PMS 质量浓度(350 mg/L),

RhB的降解率没有进一步增加,甚至出现略微下降,这可能是因为当PMS浓度过高时,产生的瞬态活性自由基发生了自我猝灭^[18]。因此,本实验确定的最佳PMS质量浓度为250 mg/L。

2.6 催化剂的稳定性

为评估催化剂的稳定性,在初始pH为6,RhB质量浓度为50 mg/L,PMS质量浓度为250 mg/L,催化剂投加量为0.05 g/L,反应时间为30 min的条件下,考察Zn_{0.75}Co_{0.25}-ZIF催化剂被用于循环降解实验的情况,催化剂循环使用不同次数时RhB的降解情况见图6。

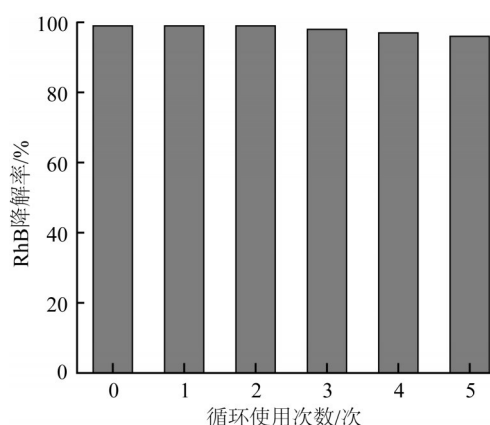


图6 Zn_{0.75}Co_{0.25}-ZIF活化PMS降解RhB的循环降解实验

Fig. 6 Cyclical performance of Zn_{0.75}Co_{0.25}-ZIF to activate PMS for RhB degradation

由图6可知,在前两次循环使用中,RhB降解率与初次使用的催化剂体系中RhB的降解率相同,尽管随后随着催化剂循环使用次数的增多,RhB的降解率会出现略微下降,但是在催化剂进行第5次使用中,RhB的降解率依然高于95%,这一结果表明Zn_{0.75}Co_{0.25}-ZIF可以被多次循环使用并具有相当稳定的催化活性。据报道^[19],在ZIF-67用于活化PMS降解RhB中,该催化剂经第5次循环使用时,RhB的降解率将降至90%,低于本研究结果,说明Zn的引入有利于提升材料的稳定性。

2.7 降解机理

在初始pH为6,RhB质量浓度为50 mg/L,PMS质量浓度为250 mg/L,催化剂投加量为0.05 g/L的条件下,考察猝灭剂的加入对RhB降解的影响,结果见图7。

异丙醇对·OH和SO₄^{·-}均有较好的猝灭作用,可以用来作为·OH+SO₄^{·-}的指示剂。叔丁醇与·OH的反应速率常数比与SO₄^{·-}反应速率常数高三个数量级,可以用来指示·OH在反应中的作用^[16]。由图7

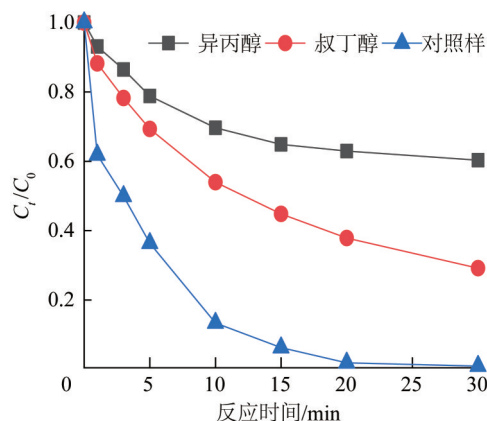
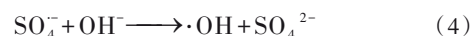
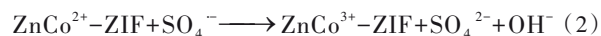
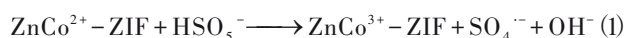


图7 猝灭剂加入对RhB降解的影响

Fig. 7 Effect of quenching agent on degradation of RhB

可知,在不添加任何猝灭剂时,对照组中RhB的降解率在反应时间为30 min时高于99%,而当加入异丙醇、叔丁醇后RhB降解率分别降至40%和71%。由此可估计SO₄^{·-}和·OH的猝灭分别使RhB的降解率分别降低了31%和28%,说明SO₄^{·-}和·OH均是本体系中降解RhB的主要活性物质。

结合因素实验和自由基猝灭实验结果以及参考类似研究^[18-19],推导本体系催化剂活化PMS降解RhB的主要过程为:在ZnCo-ZIF/PMS/RhB体系中,ZnCo-ZIF中的Co²⁺与PMS中的HSO₅⁻反应生成SO₄^{·-}(式1),同时Co²⁺也能够与SO₄^{·-}反应(式2),使生成的SO₄^{·-}失去活性,不利于SO₄^{·-}进攻RhB分子,而金属Zn的存在一定程度上有利于抑制这一反应从而使得双金属ZIF的催化活性高于单金属ZIF,生成的SO₄^{·-}能够进一步转化为·OH(式3和式4),体系中的SO₄^{·-}和·OH将RhB分子氧化分解为其他中间产物并最终转化为CO₂和H₂O(式5)。



3 结论

(1)采用简单一步法,以Zn、Co为金属源,苯并咪唑为有机框架,在常温下制备掺杂不同比例金属Zn和Co的ZnCo-ZIF催化剂,构建的ZnCo-ZIF/PMS体系可高效降解RhB。

(2) ZnCo-ZIF的催化性能显著高于单金属ZIF,其中 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF活化PMS降解RhB的效果最佳,对溶液pH的适应性强,在 $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF的投加量为0.05 g/L,PMS质量浓度为250 mg/L,RhB质量浓度为50 mg/L条件下,pH为3~10的体系中RhB在反应30 min后均能降解完全(降解率>99%);该材料能够多次循环使用,在第5次使用中,RhB的降解率依然高于95%。

(3) 自由基猝灭实验表明, $\text{Zn}_{0.75}\text{Co}_{0.25}$ -ZIF/PMS体系中降解污染物的主要活性物质为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,催化剂中变价金属Co起到关键活化作用,金属Zn的存在能够抑制 Co^{2+} 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的复合,有利于形成有效的能量传递系统从而进一步提高催化剂的催化性能。

参考文献

- [1] SUN Yongjun, LI Deng, ZHOU Shengbao, et al. Research progress of advanced oxidation water treatment technology [J]. *Advances in Wastewater Treatment II*, 2021, 102: 1-47.
- [2] PAVITHRA K G, KUMAR P S, JAIKUMAR V, et al. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 75: 1-19.
- [3] DING Xinxin, GUTIERREZ L, CROUE J P, et al. Hydroxyl and sulfate radical-based oxidation of RhB dye in UV/ H_2O_2 and UV/persulfate systems: Kinetics, mechanisms, and comparison [J]. *Chemosphere*, 2020, 253: 126655.
- [4] AHMAD M, TEEL A L, WATTS R J. Mechanism of persulfate activation by phenols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(11): 5864-5871.
- [5] FURMAN O S, TEEL A L, WATTS R J. Mechanism of base activation of persulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(16): 6423-6428.
- [6] 张怡晨, 白雪, 石娟, 等. 可见光驱动下罗丹明B自活化过硫酸盐降解双酚A [J]. *环境科学*, 2021, 42(5): 2353-2359.
ZHANG Yichen, BAI Xue, SHI Juan, et al. Activation of permonosulfate by rhodamine B for BPA degradation under visible light irradiation [J]. *Environmental Science*, 2021, 42(5): 2353-2359.
- [7] 马克伟, 朱琳娜, 孙丽霞, 等. MOF模板法制备 Co_3O_4 及其光催化降解罗丹明B [J]. *水处理技术*, 2020, 46(9): 58-62.
MA Kewei, ZHU Linna, SUN Lixia, et al. MOF-templated synthesis of Co_3O_4 material and photocatalytic degradation of rhodamine B [J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(9): 58-62.
- [8] ZHAN Wenwen, SUN Liming, HAN Xiguang. Recent progress on engineering highly efficient porous semiconductor photocatalysts derived from metal-organic frameworks [J]. *Nano-Micro Letters*, 2019, 11(1): 1.
- [9] ÖZTÜRK Z, FILEZ M, WECKHUYSEN B M. Decoding nucleation and growth of zeolitic imidazolate framework thin films with atomic force microscopy and vibrational spectroscopy [J]. *Chemistry*, 2017, 23(45): 10915-10924.
- [10] ZHAO Jujiao, QUAN Xie, CHEN Shuo, et al. Cobalt nanoparticles encapsulated in porous carbons derived from core-shell ZIF67@ZIF₈ as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(34): 28685-28694.
- [11] LI Yanbo, WEE L H, MARTENS J A, et al. Interfacial synthesis of ZIF-8 membranes with improved nanofiltration performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 523: 561-566.
- [12] AMARANTE S F, FREIRE M A, MENDES D T S L, et al. Evaluation of basic sites of ZIFs metal organic frameworks in the Knoevenagel condensation reaction [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 548: 47-51.
- [13] 刘丽丽, 周小晶, 辛春玲, 等. 台夕市. ZIF-67负载Pd/Pd-Cu复合纳米催化剂的制备及其加氢催化性能 [J]. *复合材料学报*, 2021. doi: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210916.005.
LIU Lili, ZHOU Xiaojin, XIN Chunling, et al. ZIF-67 supported Pd nanoparticles and Pd-Cu nanoparticles for selective hydrogenation of 1,3-butadiene [J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2021. doi: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210916.005.
- [14] LIU Shaohong, WANG Zhiyu, ZHOU Si, et al. Metal-organic-framework-derived hybrid carbon nanocages as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(31): 1700874.1-1700874.10.
- [15] 庞达, 王崇臣, 王鹏, 等. ZIF-67高效吸附去除水中的洛克沙肿 [J]. *环境化学*, 2020, 39(6): 1451-1463.
PANG Da, WANG Chongchen, WANG Peng, et al. Efficiently adsorptive removal towards roxarsone with ZIF-67 [J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(6): 1451-1463.
- [16] CHEN Ning, FANG Guodong, ZHU Changyin, et al. Surface-bound radical control rapid organic contaminant degradation through peroxymonosulfate activation by reduced Fe-bearing smectite clays [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 121819.
- [17] LIN Yan, WU Shaohua, LI Xiang, et al. Microstructure and performance of Z-scheme photocatalyst of silver phosphate modified by MWCNTs and Cr-doped SrTiO_3 for malachite green degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 227: 557-570.
- [18] 黎素, 张博, 谢春生, 等. Bi- FeC_2O_4 复合催化剂活化过硫酸盐降解罗丹明B [J]. *环境科学学报*, 2021, 41(7): 2796-2805.
LI Su, ZHANG Bo, XIE Chunsheng, et al. Catalytic degradation of Rhodamine B by Bi- FeC_2O_4 composite activated persulfate [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2021, 41(7): 2796-2805.
- [19] LIN K Y A, CHANG H A. Zeolitic Imidazole Framework-67 (ZIF-67) as a heterogeneous catalyst to activate peroxymonosulfate for degradation of Rhodamine B in water [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2015, 53: 40-45.

[作者简介] 王艺(1988—), 讲师, 博士研究生。电话: 13951650966, E-mail: yiwang@njit.edu.cn。

[收稿日期] 2022-03-13(修改稿)