

梁晓雅, 赵丹, 董延茂, 等. CeO<sub>2</sub>/γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>复合材料活化过一硫酸盐降解RhB的研究[J]. 环境科学与技术, 2025, 48(4): 65-77. Liang Xiaoya, Zhao Dan, Dong Yanmao, et al. Activation of CeO<sub>2</sub>/γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> composites for RhB degradation by peroxymonosulfate[J]. Environmental Science & Technology, 2025, 48(4): 65-77.

# CeO<sub>2</sub>/γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>复合材料活化过一硫酸盐降解RhB的研究

梁晓雅<sup>1</sup>, 赵丹<sup>1\*</sup>, 董延茂<sup>2</sup>, 范书祺<sup>1</sup>,  
巫衡<sup>1</sup>, 朱雨婷<sup>1</sup>

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏 苏州 215009;  
2. 苏州科技大学化学生命与科学学院, 江苏 苏州 215009)

**摘要:** 文章采用水热-共沉淀-原位生长法制备了CeO<sub>2</sub>/γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>(CBM)复合材料, 通过SEM、XRD、XPS、FTIR、EPR、ICP-OES及UV-Vis DRS等手段对其结构和性质进行表征, 并评估了CBM活化过一硫酸盐(PMS)降解罗丹明B(RhB)的性能, 以及阴离子和腐殖酸对RhB降解的影响。结果表明, 在中性条件(pH=7)、PMS浓度为1 mmol/L、催化剂用量为5 mg/L、RhB的浓度为30 mg/L的条件下, CBM在14 min内对RhB的降解率达到99.9%。动力学分析表明, 该催化氧化过程符合准一级反应动力学模型。通过自由基淬灭实验和电子顺磁共振测试, 确定了该体系中的主要活性物质为单线态氧(<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)、羟基自由基(·OH)和硫酸根自由基(SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>), 并基于此提出了可能降解的机理。进一步的循环实验显示, CBM在经历5次重复使用后, RhB的降解效率仍可保持在88.4%, 表明其具有良好的催化稳定性和可重复使用性。

**关键词:** 钨酸铋; 氧化铈; 复合材料; 过一硫酸盐; 罗丹明B

中图分类号: X703.1 文献标志码: A doi: 10.19672/j.cnki.1003-6504.2006.24.338 文章编号: 1003-6504(2025)04-0065-13

## Activation of CeO<sub>2</sub>/γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> Composites for RhB Degradation by Peroxymonosulfate

LIANG Xiaoya<sup>1</sup>, ZHAO Dan<sup>1\*</sup>, DONG Yanmao<sup>2</sup>, FAN Shuqi<sup>1</sup>,  
WU Heng<sup>1</sup>, ZHU Yuting<sup>1</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China;  
2. College of Chemical Life and Science, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009, China)

**Abstract:** CeO<sub>2</sub>/γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> (CBM) composites were successfully prepared using a hydrothermal-co-precipitation-*in situ* growth method and characterized using SEM, XRD, XPS, FTIR, EPR, ICP-OES, and UV-Vis DRS to analyze their structural and functional properties. The study assessed the performance of CBM in activating peroxymonosulfate (PMS) for the degradation of Rhodamine B (RhB) and explored the impact of anions and humic acids on the degradation process. Under neutral conditions (pH=7), with a PMS concentration of 1 mmol/L, a catalyst dosage of 5 mg/L, and an RhB concentration of 30 mg/L, CBM achieved a RhB degradation rate of 99.9% within 14 minutes. Kinetic analysis revealed that the catalytic oxidation process followed a pseudo-first-order reaction kinetic model. Through radical quenching experiments and electron paramagnetic resonance tests, the primary reactive species in the system were identified as singlet oxygen (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>), hydroxyl radicals (·OH), and sulfate radicals (SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>). A possible degradation mechanism was proposed based on these findings. Furthermore, recycling experiments demonstrated that CBM retained 88.4% of its RhB degradation efficiency after five reuse cycles, highlighting its excellent catalytic stability and reusability.

**Key words:** Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>; CeO<sub>2</sub>; composites; peroxymonosulfate; Rhodamine B

随着纺织、造纸和塑料行业的发展, 大量难以处理的染料废水对环境治理提出了严峻挑战<sup>[1,2]</sup>。罗丹

明B(RhB)是一种常用的红色染料, 广泛应用于纺织印染领域。其高度水溶性和复杂的化学结构使其会

《环境科学与技术》编辑部: (网址)http://fjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期: 2024-11-18; 修回 2025-01-05

基金项目: 苏州区域水质改善和水生态安全技术与综合示范项目(2017ZX07205); 苏州市产业化前瞻项目(SYG201744); 国家自然科学基金项目(22202142); 苏州市科技计划项目(SYC2022150)

作者简介: 梁晓雅(2001-), 女, 硕士研究生, 研究方向为环境污染控制理论与技术, (电子信箱)929428688@qq.com; \*通讯作者, (电子信箱)2285431495@qq.com。

对动植物造成严重危害,并表现出较高的化学稳定性,难以通过生化手段有效降解<sup>[3,4]</sup>。因此,研究高效染料废水处理技术对于保护水环境和人类健康至关重要。目前,已有多种染料去除方法被提出,包括吸附<sup>[5]</sup>、膜分离<sup>[6]</sup>、生物处理<sup>[7]</sup>、高级氧化工艺(AOP)等。其中,基于硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )的AOP因其适用pH范围广、活性物种氧化能力强、存在时间长等优点<sup>[8]</sup>而备受关注。过一硫酸盐(PMS)是一种常用的氧化剂,可以高效生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。研究表明,基于PMS的高级氧化技术在氧化效率和操作便捷性方面相较于传统的芬顿及类芬顿氧化技术具有显著优势,逐步成为替代传统技术的重要发展方向<sup>[9]</sup>。

钼基催化剂因其表面多价态金属的存在,在环境领域得到了广泛应用<sup>[10]</sup>。其中, $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 作为一种典型的钼基催化剂,凭借较大的比表面积和丰富的反应活性位点,能够充分与PMS反应,生成多种活性基团( $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ ),实现有机污染物高效降解。此外, $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 具有成本低、无毒性和高稳定性的显著优势<sup>[11]</sup>。然而,在 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 催化PMS的过程中,由于 $\text{Mo}^{4+}$ 的持续消耗以及 $\text{Mo}^{6+}$ 向 $\text{Mo}^{4+}$ 转化速率缓慢, $\text{Mo}^{4+}$ 的再生能力不足,导致催化剂活性降低,并增加操作成本。因此,如何提升钼基催化剂中 $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 的转化效率已成为该领域研究的重点和难点。

研究表明,过渡金属的引入能够改善 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 在催化PMS非均相反应中的性能。在过渡金属离子的活化过程中,PMS的O—O键断裂,生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ <sup>[12]</sup>。铈(Ce)作为过渡金属,其氧化物 $\text{CeO}_2$ 中 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 循环对有着较高的反应活性,表现出了特殊的催化性能<sup>[13-15]</sup>。 $\text{CeO}_2$ 还因其出色的储氧和释氧能力,常被用于复合金属氧化物催化剂的制备<sup>[16]</sup>。Mavuso等<sup>[17]</sup>通过共沉淀法制备了 $\text{CeO}_2\text{-Mo}$ 复合催化剂,增强了Mo的电荷转移能力,从而优化了催化性能。Mosrati等<sup>[18]</sup>采用溶胶-凝胶与湿浸渍方法,促进了Ce与Mo之间的相互作用,通过调控活性表面氧含量进一步提升了催化效率。除此之外, $\text{CeO}_2$ 具有独特的氧化-还原性能,主要表现在 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 之间可逆的转换实现<sup>[19]</sup>,进而导致铈离子与氧的配位关系发生变化,并在 $\text{CeO}_2$ 晶格中促成氧空位的形成<sup>[20]</sup>。

本研究将过渡金属离子Ce引入催化氧化体系,以 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 作为非均相催化剂,旨在提高 $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{6+}$ 的转化效率。研究了溶液初始pH值、催化剂投加量、PMS浓度、RhB的浓度,以及阴离子和腐殖酸等因素对催化反应的影响。通过自由基清除实验和电子顺磁共振(EPR)分析,进一步揭示了可能的降解机制,为优化催化剂性能和高效处理有机污染物提供了理

论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

二水合钼酸钠( $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )购于天津恒兴化学试剂有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB,  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ )购于上海润捷化学试剂有限公司;五水合硝酸铋( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、乙二醇( $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ )、六水合硝酸铈( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、氢氧化钠(NaOH)、罗丹明B(RhB)、过氧单硫酸钾(PMS)( $\text{KH}_2\text{S}_4\text{O}_{18}$ )、无水乙醇( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ )、亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ )、甲醇(MeOH)、叔丁醇( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ )、L-组氨酸( $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$ )、对苯醌( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ )、氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )、腐殖酸均购于国药集团化学试剂有限公司,以上药品均为分析纯。实验室用水为去离子水。

### 1.2 催化剂制备

$\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的制备:称取8 mmol的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 加入到60 mL的乙二醇溶液中,超声分散30 min,记为溶液A;将4 mmol的 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 加入到60 mL的乙二醇溶液中,超声分散30 min,记为溶液B;将溶液A缓慢加入到溶液B中,边搅拌边加入0.6 g CTAB,并调节pH值至8,持续搅拌1 h,得到溶液C;将溶液C分装至2个100 mL的聚四氟乙烯高压反应釜中,于160 °C下进行水热反应24 h;反应结束后,冷却至室温,利用离心机进行固液分离,弃去上清液,再用去离子水和无水乙醇水洗数次沉淀;最后,将沉淀于60 °C下干燥过夜,经玛瑙研磨后,得到黄色粉末,即 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 。

$\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 的制备:将0.5 g的 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 加入到100 mL的去离子水中,超声分散30 min,制备悬浮液;为合成不同比例的 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 复合材料,向悬浮液中加入不同量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,并调节pH值至9,在磁力搅拌下反应1 h后静置老化3 h;随后,利用离心机进行固液分离,弃去上清液,并用去离子水和无水乙醇交替多次洗涤沉淀。

将所得沉淀于60 °C下干燥过夜,然后置于马弗炉中于400 °C下煅烧3 h。冷却后,将固体研磨成粉末,即得到 $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ (CBM)复合材料,制备流程如图1所示。根据 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的加入量,制备了含有10 wt%、20 wt%、30 wt%、50 wt%和70 wt%  $\text{CeO}_2$ 的复合材料,分别命名为10-CBM、20-CBM、30-CBM、50-CBM和70-CBM。

### 1.3 催化剂表征

通过扫描电子显微镜(SEM,德国ZEISS Sigma 300)观察催化剂的形貌结构;X射线衍射仪(XRD,日

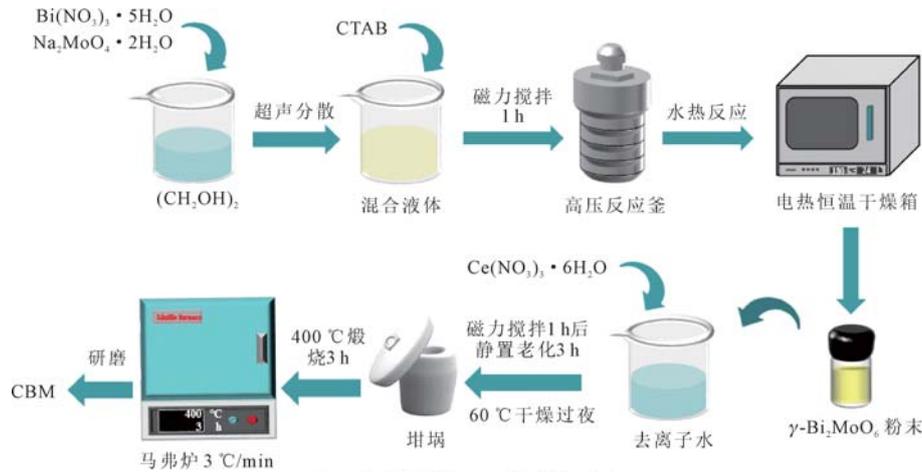


图1 复合材料CBM的制备流程  
Fig.1 The preparation process of CBM composites

本 Rigaku SmartLab SE)对催化剂的晶体结构进行表征;X射线光电子能谱仪(XPS,美国 Thermo Scientific K-Alpha)分析催化剂元素组成和元素价态;傅立叶红外光谱(FTIR,美国 Thermo Fisher Scientific Nicolet iS20)分析催化剂中含有的官能团种类;顺磁共振波谱仪(EPR,德国 Bruker EMXplus-6/1)表征活性自由基;紫外/可见/近红外漫反射仪(UV-Vis DRS,日本 ShimadzuUV-3600i Plus)研究样品在200~800 nm的紫外可见漫反射光谱。

#### 1.4 降解实验

首先,取3 mL浓度为1 g/L的RhB溶液置于烧杯中,加入去离子水稀释并定容至100 mL,制备浓度为30 mg/L的RhB溶液;将反应溶液置于恒温水浴锅中,反应温度设置为室温((25±1) °C),并进行恒温磁力搅拌;称取一定量的30-CBM催化剂加入反应溶液,进行30 min的暗吸附-平衡实验;吸附平衡后,向反应溶液加入1 mmol/L的PMS,并在避光条件下开展反应实验;加入PMS后,每相隔2 min取4 mL的反应溶液,通过0.45 μL滤头过滤后,加入到预先准备的1 mL的NaNO<sub>2</sub>(0.2 mol/L)淬灭剂中;最后,将处理后的过滤液置于双面透光的石英比色皿中,通过紫外-可见分光光度计在554 nm波长下检测RhB浓度的变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征分析

#### 2.1.1 SEM分析

通过SEM对催化剂的形貌和微观结构进行分析。从图2(a)和图2(b)可见,γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>由大小不均匀的片状堆积组成,表面光滑,呈层状,尺寸范围在50~500 nm;纯CeO<sub>2</sub>由不规则的颗粒组成,颗粒直径范围在50~200 nm。通过共沉淀法制备的复合催化剂

30-CBM在不同放大倍数下的形貌特征(图2(c)、(d))显示,CeO<sub>2</sub>均匀分布于γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>的表面,复合材料由片状和颗粒结构组成。这种结构显著增大了催化剂的比表面积,表明CeO<sub>2</sub>成功负载在γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>表面。此外,从图2(e)~(h)的元素Mapping图可以看出,复合材料催化剂中的Bi、Mo、Ce和O元素均匀分布在其表面,进一步证实了复合材料的均匀性与结构特性。

#### 2.1.2 XRD分析

通过XRD分析γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>、CeO<sub>2</sub>和30-CBM的物相结构,如图3所示。结果显示,γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>的衍射峰与标准卡片PDF#01-071-2086一致,CeO<sub>2</sub>的衍射峰与标准卡片PDF#01-089-8436一致。在2θ=10.9°、23.5°、28.3°、32.6°、36.1°、55.6°处观察到γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>的强衍射峰,分别对应(020)、(111)、(131)、(002)、(151)、(133)晶面。CeO<sub>2</sub>的特征衍射峰出现在2θ=28.5°、76.7°、79.1°和88.4°,分别对应(111)、(331)、(420)和(422)晶面。此外,部分衍射峰(如2θ=33.1°、47.1°、56.3°、58.4°)因与两种物相的特征峰接近,无法准确区分。30-CBM的XRD谱图同时显示γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>和CeO<sub>2</sub>的衍射峰,且并无其他杂峰,表明30-CBM纯度较高。由于复合材料中含有CeO<sub>2</sub>,衍射峰强度有所降低,进一步证明CeO<sub>2</sub>成功分散于γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>表面。值得注意的是,CeO<sub>2</sub>纳米颗粒暴露面为(111)晶面<sup>[21]</sup>,在该晶面容易形成氧空位<sup>[22]</sup>,这一特性增强了CeO<sub>2</sub>与γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>之间的相互作用,有助于提高复合材料的催化性能。

#### 2.1.3 XPS分析

通过XPS对催化剂γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>、CeO<sub>2</sub>和30-CBM的元素组成和化学价态进行表征。如图4(a)所示,光谱中检测到Bi、Mo、Ce、O元素,表明30-CBM中γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>、CeO<sub>2</sub>成功共存。图4(b)为Bi 4f光谱,

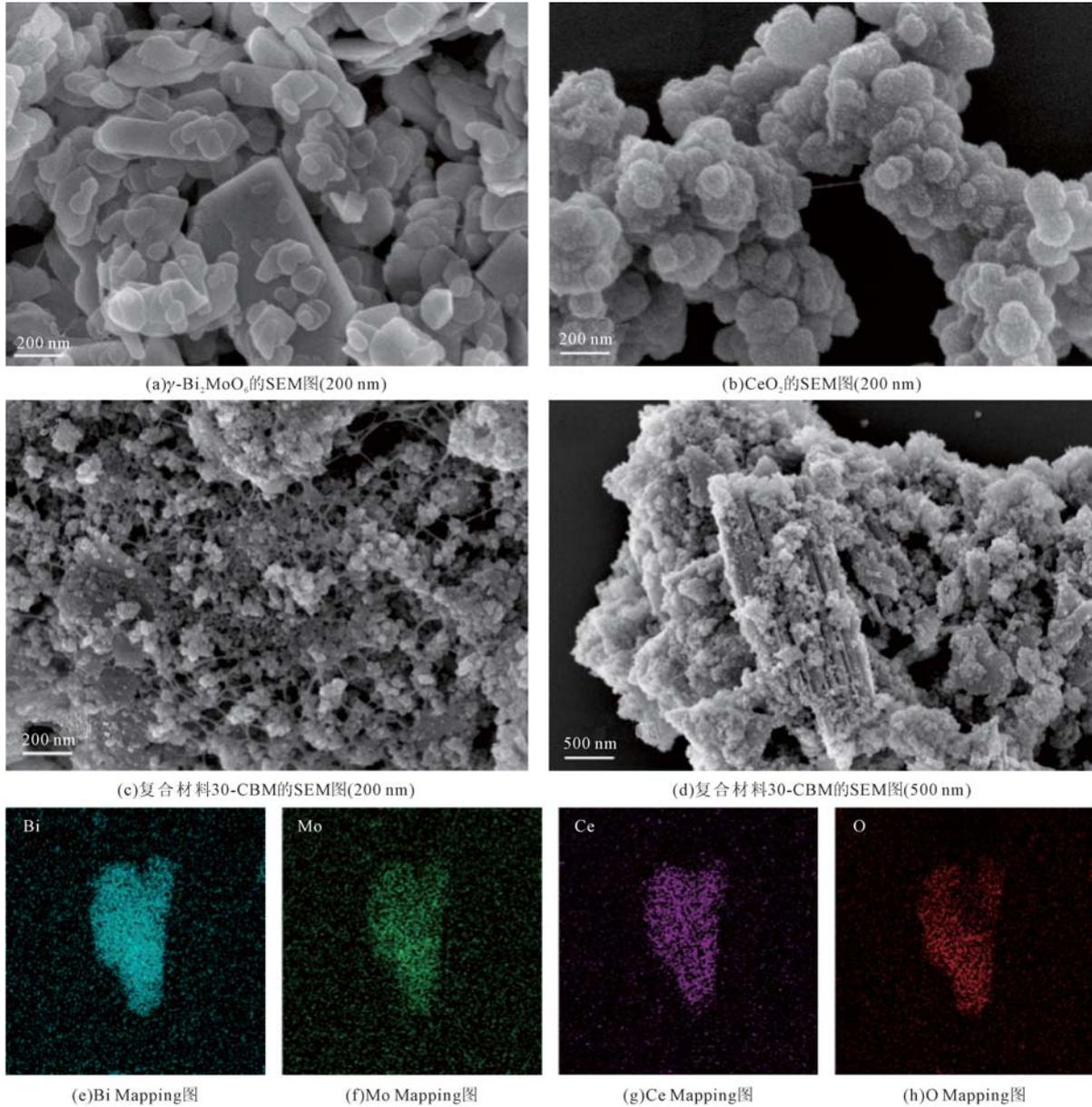


图2 微观形貌与元素分布分析  
Fig.2 Microscopic morphology and elemental distribution analysis

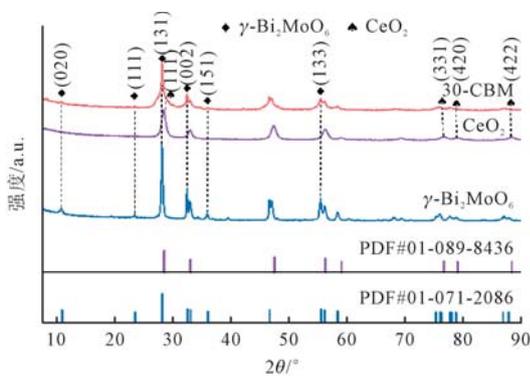


图3  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{CeO}_2$ 和30-CBM的XRD图谱  
Fig.3 XRD patterns of  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{CeO}_2$  and 30-CBM

处于163.9 eV、158.6 eV的峰,分别对应Bi 4 $f_{5/2}$ 、Bi 4 $f_{7/2}$ ,表明Bi以+3价存在<sup>[23]</sup>。图4(c)显示的是Mo 3d光谱,在235.1 eV、232.0 eV处的结合能,对应于Mo 3 $d_{3/2}$ 、

Mo 3 $d_{5/2}$ ,说明Mo为+6价<sup>[24]</sup>。图4(d)显示的是Ce 3d光谱,分为3 $d_{3/2}$ 和3 $d_{5/2}$ 两类自旋轨道,自旋-轨道劈裂峰分别出现在900.2 eV和915.8 eV<sup>[25]</sup>,其中6个峰,915.8 eV、906.4 eV、900.2 eV分别对应Ce 3 $d_{3/2}$ 轨道,897.3 eV、886.8 eV、881.8 eV分别对应Ce 3 $d_{5/2}$ 轨道,Ce的结合能在880~925 eV,CeO<sub>2</sub>中Ce元素以+4氧化态存在<sup>[26,27]</sup>。图4(e)为O 1s光谱,其中529.1 eV处的峰归属为晶格氧,530.7 eV处的峰归属为氧空位。氧空位缺陷可促进配位数较低的原子嵌入材料内部结构,形成有利于氧物质化学吸附的配位不饱和位点<sup>[19]</sup>。综上所述,XPS分析结果验证了30-CBM复合催化剂的成功制备。

#### 2.1.4 FT-IR分析

$\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ 、 $\text{CeO}_2$ 和30-CBM在4 000~400  $\text{cm}^{-1}$

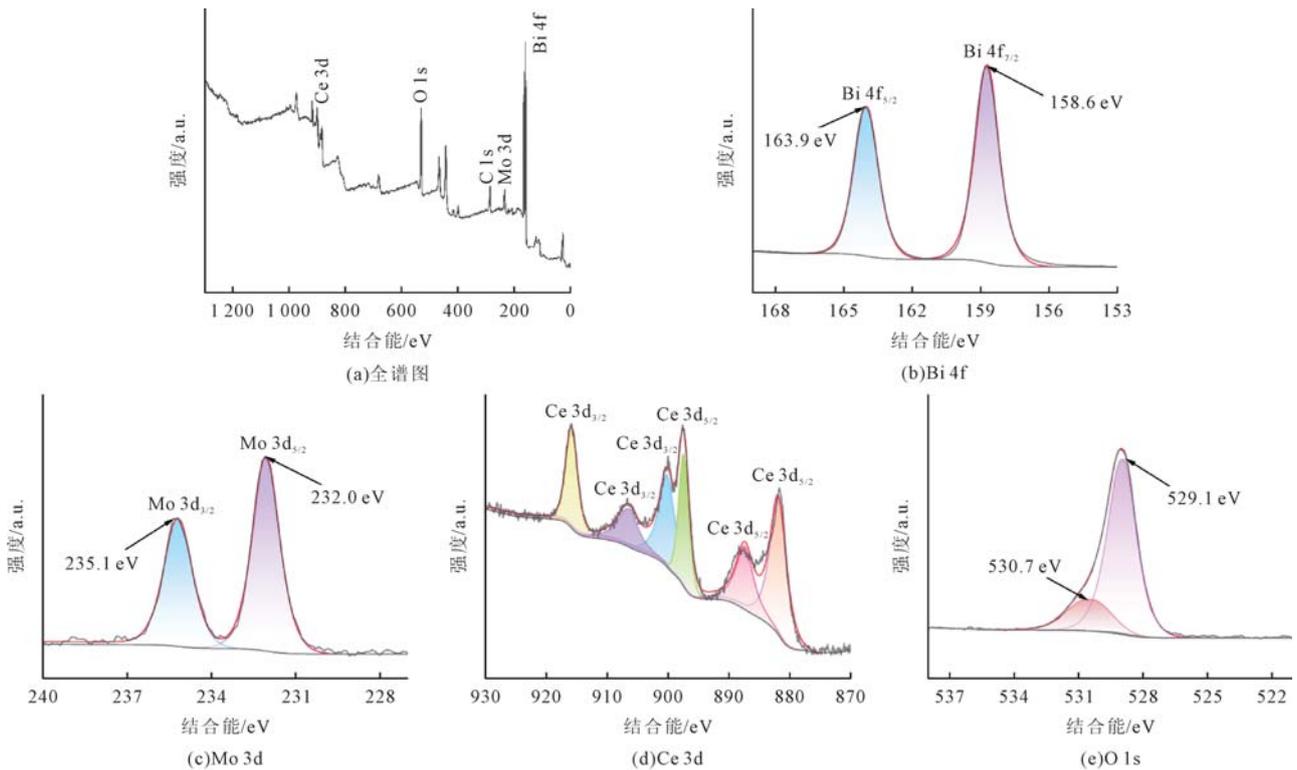


图4 γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>、CeO<sub>2</sub>和30-CBM的XPS谱图  
Fig.4 XPS spectra of γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, CeO<sub>2</sub> and 30-CBM

波长范围的FT-IR 光谱如图5所示。3 430 cm<sup>-1</sup>和1 630 cm<sup>-1</sup>附近的宽峰归因于吸附H<sub>2</sub>O分子中O—H基团的伸缩振动和变形振动。在纯γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>的光谱中,950~700 cm<sup>-1</sup>范围内的吸收峰(800 cm<sup>-1</sup>和730 cm<sup>-1</sup>)与Mo—O振动相关<sup>[28]</sup>,其中在840 cm<sup>-1</sup>附近存在的特征吸收峰源于扭曲的八面体[MoO<sub>6</sub>]结构中Mo=O键的伸缩振动<sup>[29]</sup>。此外,570 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是由于Bi—O键的伸缩振动<sup>[30]</sup>,在480 cm<sup>-1</sup>处的特征峰是CeO<sub>2</sub>中Ce—O基团的振动特征峰。30-CBM的FT-IR 光谱显示出γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>和CeO<sub>2</sub>的特征吸收峰,进一步验证了30-CBM复合材料的成功制备。

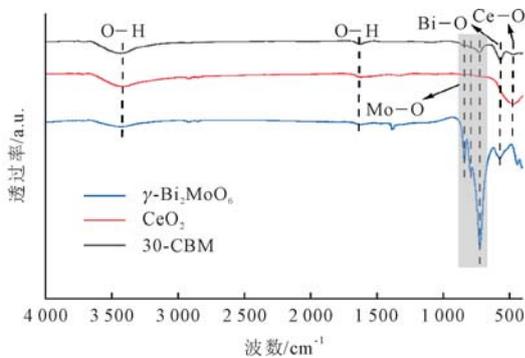


图5 γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>、CeO<sub>2</sub>和30-CBM的FT-IR谱图  
Fig.5 FT-IR spectra of γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, CeO<sub>2</sub> and 30-CBM

## 2.2 催化剂降解性能分析

### 2.2.1 不同体系和不同复合比例对RhB的降解效果

如图6(a)所示,不同催化剂在活化PMS降解

RhB 中的效果存在显著差异。单独使用催化剂时,γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/PMS体系和CeO<sub>2</sub>/PMS体系的降解效率分别为43.8%和39.2%,明显高于未投加催化剂的PMS体系(32.1%)。尽管加入催化剂后降解效果有所提升,但这3个体系在实验进行的14 min内均未能完全降解RhB。与之相比,使用复合材料催化剂30-CBM时,RhB的降解效率在14 min内显著提升至99.9%,表现出良好的催化性能。进一步分析表明,该体系的反应速率常数k<sub>obs</sub>为0.339 58 min<sup>-1</sup>(图6(b)),显著高于其他体系,表明30-CBM/PMS体系在RhB降解中具有最佳性能。

图6(c)展示了复合材料不同质量比对RhB降解效率的影响。随着复合材料中CeO<sub>2</sub>含量的增加,RhB的降解效率逐渐提高,这归因于降解过程中含氧活性物种的增多,从而促进了RhB的降解。在30-CBM/PMS体系中,表现出最高的催化活性。如图6(d)所示,30-CBM的反应速率常数k<sub>obs</sub>在所研究的5种不同比例的复合材料中达到最大值,因此被确定为最佳比例的复合材料。然而,当CeO<sub>2</sub>含量进一步增加时,催化性能却出现了下降的趋势。这可能是由于过量的CeO<sub>2</sub>覆盖了γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>表面的活性中心,阻碍了催化反应的进行,从而导致整体活性降低<sup>[31]</sup>。以上结果表明,30-CBM具有最佳的催化活性和比例优化特性。

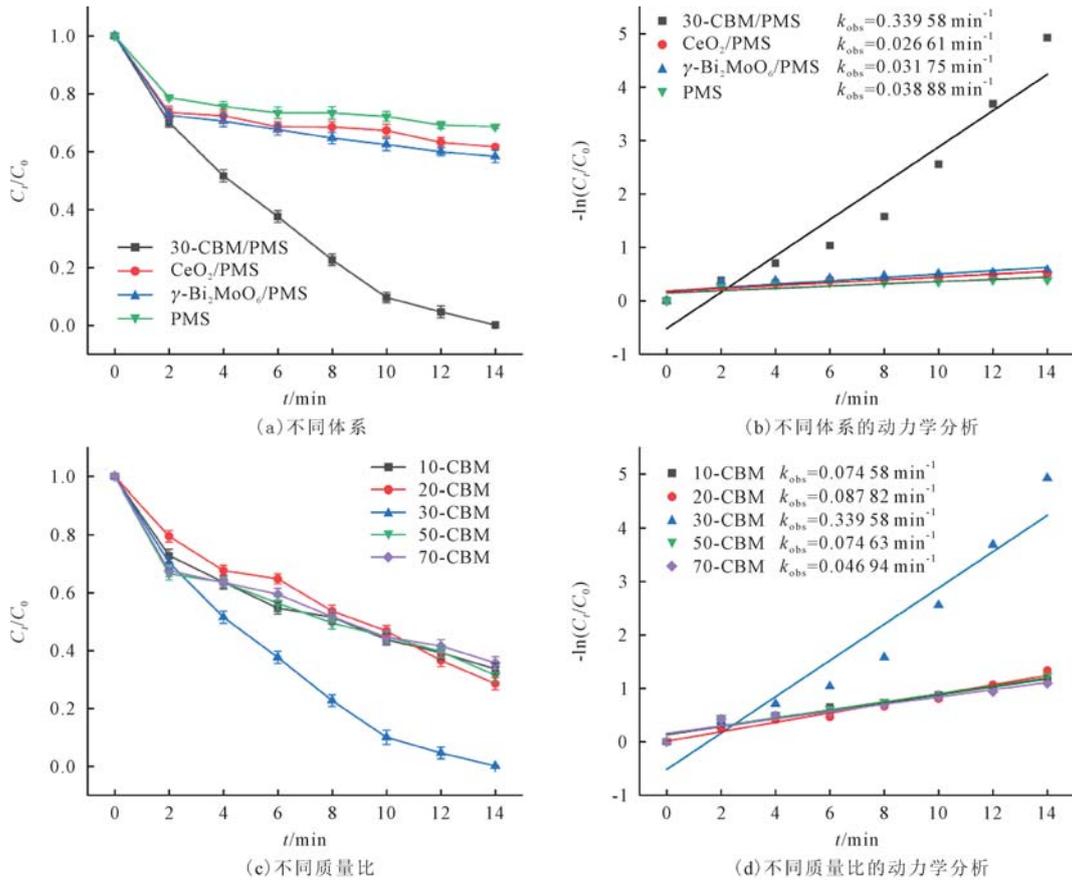


图6 RhB降解动力学：不同体系与质量比影响  
Fig.6 RhB degradation kinetics: effect of different systems and mass ratios

## 2.2.2 RhB降解影响因素分析

为进一步研究30-CBM/PMS体系中的影响因素,如pH值、PMS投加量、30-CBM投加量以及污染物浓度,进行了控制实验,如图7所示。

图7(a)展示了反应溶液初始pH值对30-CBM/PMS体系降解RhB的影响。在pH值范围为3~9时,RhB的降解效率均达到99.9%。随着pH值的增加,降解效率呈现下降趋势,表明酸性条件更有利于RhB的降解。这主要是因为酸性条件下,自由基以硫酸根自由基( $SO_4^{\cdot-}$ )为主<sup>[32]</sup>,其强氧化性促进了降解过程。而当pH值过高(pH=11),降解效率显著下降,仅为61.7%。这是由于在碱性条件下,30-CBM表面负电荷增加<sup>[33]</sup>,导致催化剂表面与PMS之间的静电斥力增强<sup>[34]</sup>。此外,PMS在碱性环境下主要分解为硫酸盐离子与水分子,此过程导致自由基的生成量减少<sup>[35]</sup>,从而降低了催化剂的降解性能。

从图7(b)中可见,随着PMS投加量从0.5 mmol/L增至2.0 mmol/L,RhB的降解效率逐步提升,这是因为PMS浓度的增加生成更多自由基,从而加速了RhB的降解。然而,当PMS投加量过高时,30-CBM对污染物的去除率趋于稳定,降解速率未明显提升,达到

平衡状态。这可能是由于高浓度PMS引发了自由基的自清除效应,导致活性物种浓度降低<sup>[36]</sup>,从而抑制了RhB的进一步降解。这表明,适量的PMS投加对实现最佳降解效率至关重要。

通过分析30-CBM复合材料催化剂对RhB降解效果的影响(图7(c)),可以得出以下结论:当催化剂投加量从1.0 mg增加至5.0 mg时,RhB的降解效率显著提升,从49.1%提高至99.9%。这表明催化剂投加量的增加为PMS提供了更多的活性位点,从而加速了活性氧的生成,提高了目标污染物的降解效果。然而,当催化剂投加量进一步增加至7.5 mg时,由于PMS所需的活性位点接近饱和,反应速率的增长幅度逐渐减小。综合考虑经济成本和降解效率,5.0 mg被确定为催化剂的最佳投加量,以实现高效且经济的降解效果。

如图7(d)所示,初始污染物浓度对RhB降解效率有显著影响。当初始浓度为20、30、50、80 mg/L时,14 min内RhB的去除效率分别为100.0%、99.9%、92.0%、65.9%。结果表明,随着污染物浓度的增加,RhB的去除效率逐渐降低。这可能是由于自由基的生成量有限,而过量的RhB及其中间产物与催化剂表面的活性位点及活性氧竞争<sup>[37]</sup>,从而影响了降解效率。

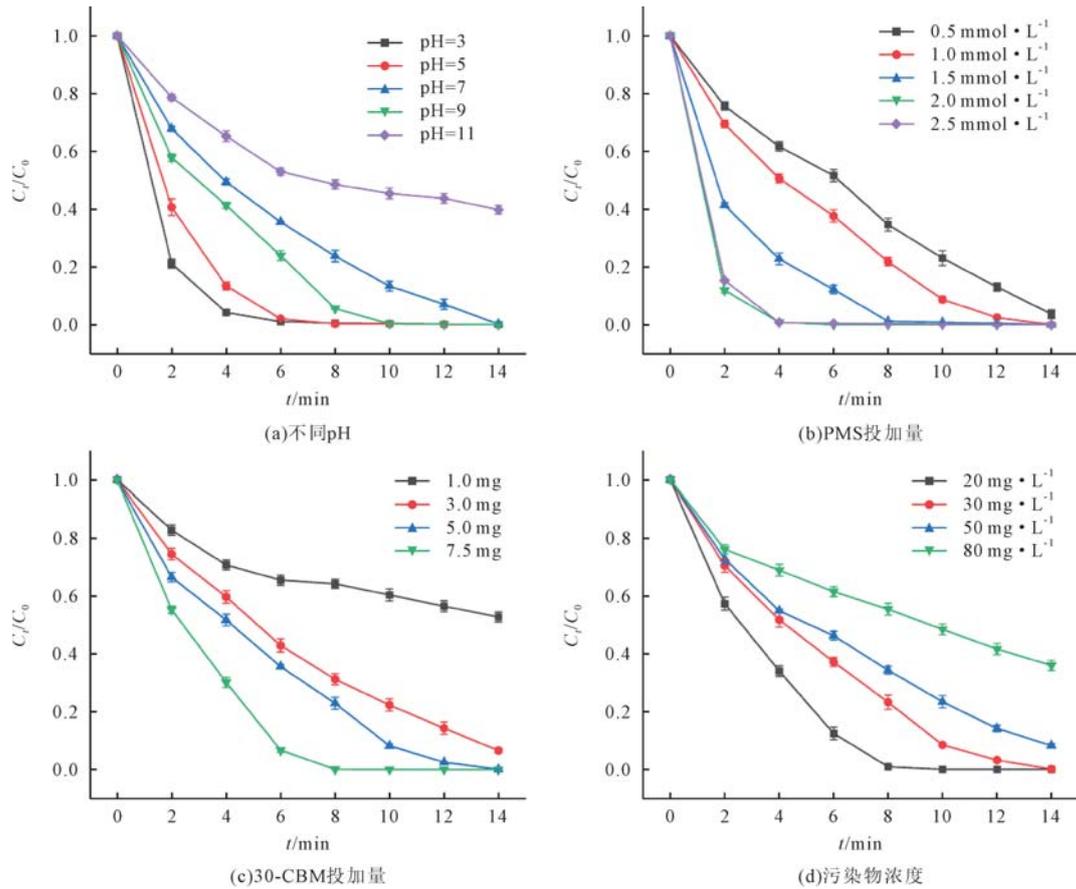
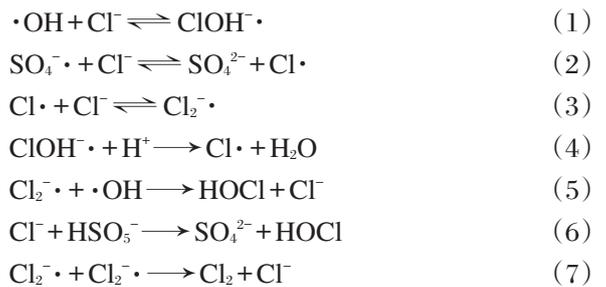


图7 30-CBM/PMS降解体系中的影响因素  
Fig.7 Influencing factors in 30-CBM/PMS degradation system

除此之外,水中的阴离子和腐殖酸也会对PMS的活化过程产生一定的影响,因此研究了水中常见的Cl<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和HA对30-CBM/PMS体系的影响。图8(a)考察的是1 mmol/L和20 mmol/L两种情况下Cl<sup>-</sup>对RhB降解的影响,随着Cl<sup>-</sup>的浓度增加,RhB的降解速率得到显著提升,这可能是归结于以下原因:(1)当加入Cl<sup>-</sup>时,可能会与·OH、SO<sub>4</sub><sup>-</sup>·反应生成氧化选择性较强的Cl·、Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>·和HOCl(式(1)~(5)),这些物质能够更有效地与RhB分子反应<sup>[38]</sup>,这与前者报道的一致<sup>[39]</sup>。(2)Cl<sup>-</sup>与HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>反应生成Cl<sub>2</sub>和HOCl(式(6)、(7))<sup>[40,41]</sup>,能快速使RhB脱色<sup>[42]</sup>。在反应体系中加入

Cl<sup>-</sup>,其本身并不直接作为氧化剂参与RhB的分解,但添加Cl<sup>-</sup>后,生成的次级氧化剂可以有效地与RhB分子反应。



HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>对RhB的降解效果见图8(b)。从图中可以

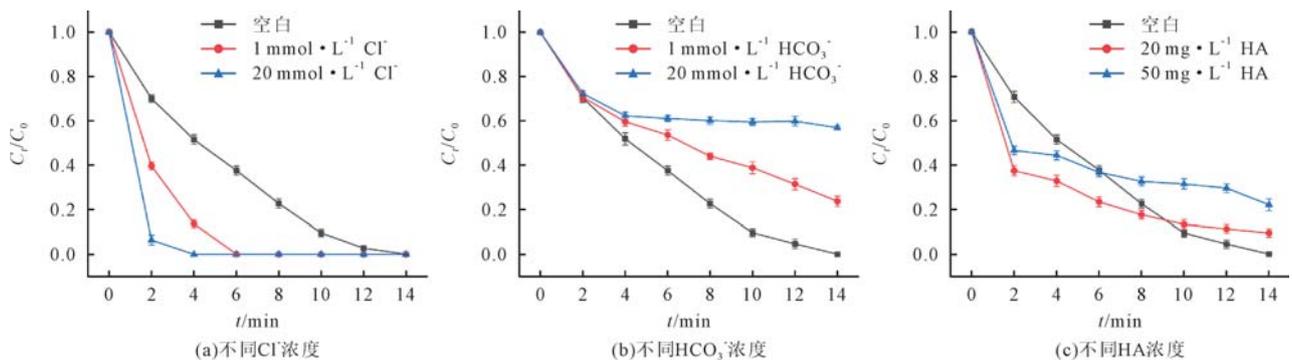
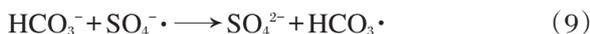
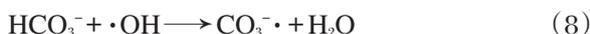


图8 阴离子和腐殖酸对RhB降解的影响  
Fig.8 Effect of anions and humic acids on RhB degradation

看出,随着 $\text{HCO}_3^-$ 浓度的增加,RhB降解效率降低,这是由于 $\text{HCO}_3^-$ 对于 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^-\cdot$ 有很强的猝灭作用<sup>[36]</sup>,并且还会与其反应生成活化性较低的自由基 $\text{CO}_3^-\cdot$ 和 $\text{HCO}_3\cdot$ (式(8)、(9))。与此同时,在30-CBM/PMS体系中引入 $\text{HCO}_3^-$ 离子,会导致pH值升高,溶液呈碱性<sup>[43]</sup>,因此不利于RhB的去除。



除了阴离子之外,水体中的天然有机质(NOM)也会抑制RhB的降解效果。本研究以腐殖酸(HA)作为NOM的代表进行研究,结果见图8(c)。当向该体系中分别加入20 mg/L和50 mg/L的HA时,RhB的降解率分别降至92.3%和80.8%。随着HA浓度的增加,在14 min内的RhB降解效果逐渐减弱。这一现象归因于HA能有效清除反应溶液中的活

性物质,同时其复杂的结构和丰富的官能团会干扰自由基中间体的形成<sup>[44]</sup>,从而抑制了RhB的降解效率。

### 2.2.3 RhB的降解动态分析

为进一步探讨RhB在30-CBM复合材料催化剂体系中的降解行为,进行了紫外可见光谱扫描分析,如图9(a)所示。RhB的最大吸收波长为554 nm,是其主要结构的特征吸收峰。随着反应时间的延长,RhB光谱的特征峰逐渐降低,表明发色团基团发生断裂,RhB被矿化为 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。图9(b)是30-CBM、 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 和 $\text{CeO}_2$ 在黑暗条件下的吸附活性结果,实验在黑暗条件下进行,加入一定量的催化剂至RhB溶液中并吸附40 min。从图中可以看出,30-CBM、 $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ 和 $\text{CeO}_2$ 在30 min内达到了吸附-解吸平衡,吸附率分别为9.5%、7.6%和7.1%。

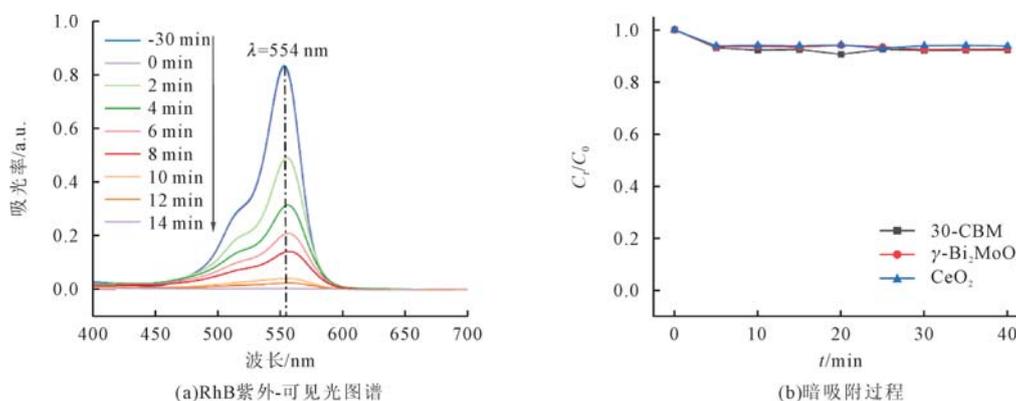


图9 降解RhB紫外-可见光图谱及暗吸附过程  
Fig.9 Degradation of RhB UV-Vis profile and dark adsorption process

### 2.2.4 活性自由基对RhB的降解分析

为了探究参与30-CBM/PMS体系中活性氧(ROS)种类,使用MeOH(甲醇)作为 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^-\cdot$ 的猝灭剂,TBA(叔丁醇)、L-Histidine(L-组氨酸)、p-BQ(对苯醌)分别作为 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 的猝灭剂。在未加入猝灭剂时,该体系的降解率为99.9%。向体系分别加入100 mmol/L的MeOH、TBA、L-Histidine、p-BQ,猝灭实验结果如图10(a)所示。可以观察到,4种猝灭剂均对RhB的降解产生抑制的作用,抑制率分别为9.9%、28.9%、68.5%、7.8%。结果表明, $\text{SO}_4^-\cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 4种自由基均为30-CBM/PMS体系的活性物种,其中L-组氨酸抑制的作用最为明显,说明 $^1\text{O}_2$ 在该体系中贡献率最高,其次为 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^-\cdot$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 。

为了进一步验证30-CBM/PMS体系中ROS种类,通过电子顺磁共振(EPR)进行实验,以DMPO(5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物)作为 $\text{SO}_4^-\cdot$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的捕获剂,TEMP(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮

盐酸盐)作为 $^1\text{O}_2$ 的捕获剂。如图10(b)、(c)所示,在黑暗条件下2 min和5 min,检测到DMPO- $\cdot\text{OH}$ 与DMPO- $\text{SO}_4^-\cdot$ 的典型四重特征加和信号峰(1:2:2:1)以及属于 $^1\text{O}_2$ 的三重特征峰信号峰(1:1:1),而DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$ 的信号峰较弱(图10(d)),表明体系中主要存在 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^-\cdot$ 和 $^1\text{O}_2$ 3种活性物质。结合自由基猝灭实验,进一步证明在30-CBM/PMS体系中, $^1\text{O}_2$ 为主要活性物种,对RhB的降解起主导作用。这一发现为阐明体系中的ROS作用机制提供了重要依据。

### 2.2.5 催化剂的稳定性研究

为评估催化剂30-CBM的实际应用价值,研究了其稳定性和可重复利用性,在相同的实验条件下对30-CBM进行了5次循环稳定性实验,结果如图11(a)所示。经过5次循环,RhB的降解率分别为98.1%、97.4%、93.1%、90.3%、88.4%,表明30-CBM具有较高的循环催化性能。为进一步评价催化剂的稳定性,采用ICP-OES循环实验研究金属离子Mo和Ce的浸出情

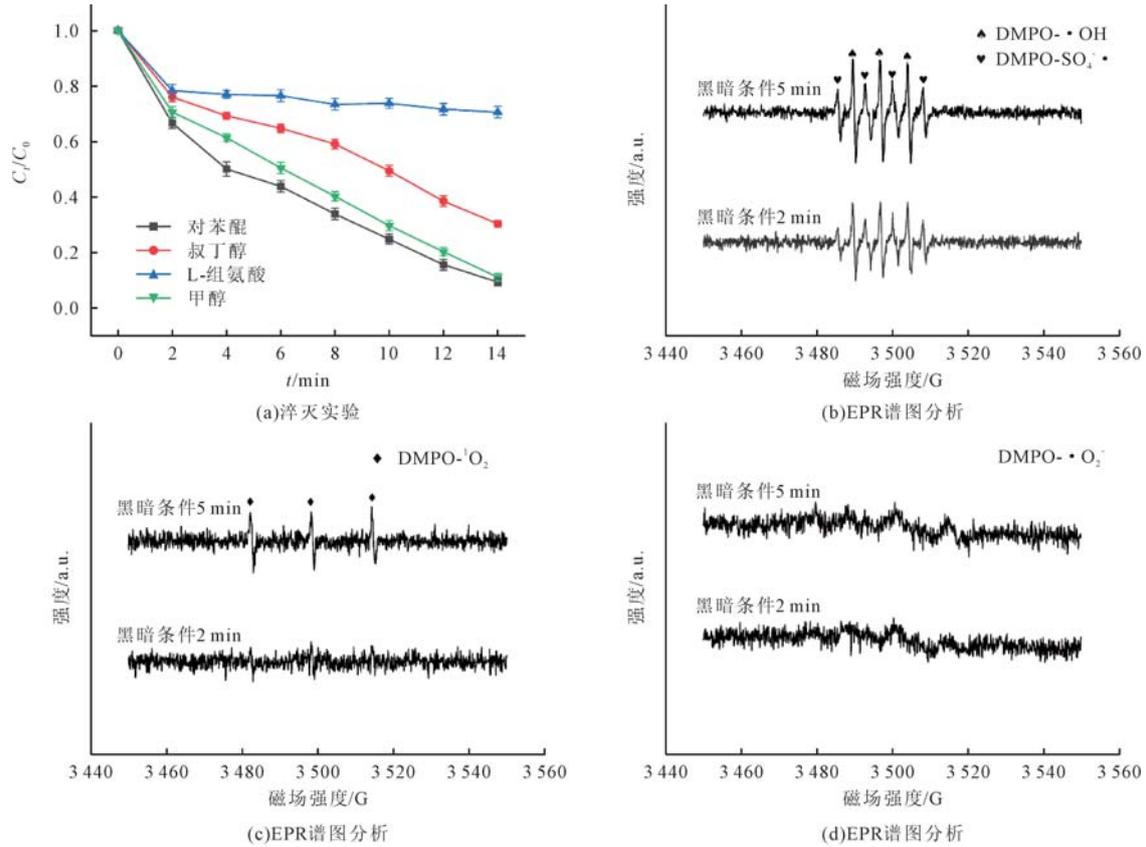


图10 30-CBM/PMS体系中自由基的鉴定研究  
Fig.10 Identification of free radicals in 30-CBM/PMS system

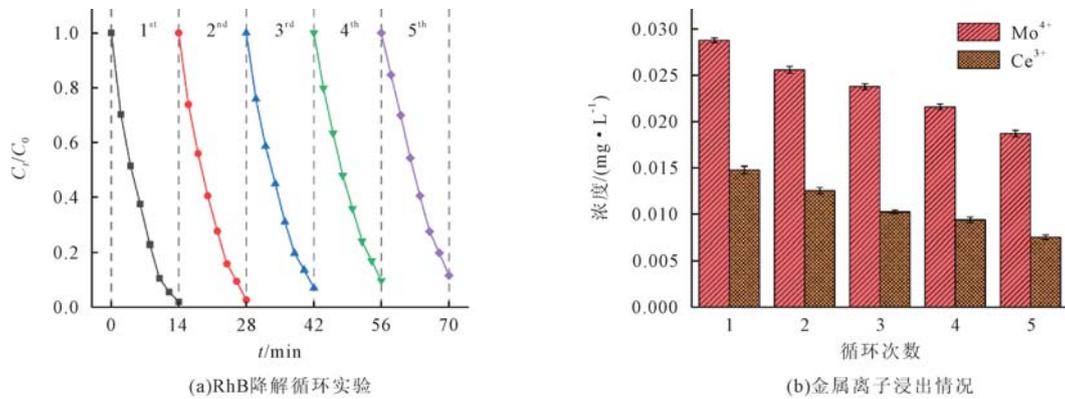


图11 30-CBM催化剂稳定性能评估  
Fig.11 30-CBM catalyst stability performance assessment

况,见图11(b)。结果显示,5次循环实验中,Mo<sup>6+</sup>最大浸出浓度为0.0285 mg/L,低于总催化剂的0.57%;Ce<sup>3+</sup>最大浸出浓度为0.0144 mg/L,低于总催化剂的0.32%。以上结果表明,30-CBM具有良好的稳定性和重复利用性,为其在实际环境污染治理中的应用提供了可靠依据。

### 2.3 机理分析

可能的30-CBM活化PMS降解RhB机制如图12所示。部分<sup>1</sup>O<sub>2</sub>可以由PMS本身解离的HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>和SO<sub>5</sub><sup>2-</sup>产生,如式(10)、(11)<sup>[45]</sup>;Mo<sup>6+</sup>/Mo<sup>4+</sup>和Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>之间由HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>引起的价循环,形成双循环机制,如式(12)、

(13)<sup>[46]</sup>;同时,由于Ce<sup>4+</sup>/Ce<sup>3+</sup>的价循环引起的明显晶格变化导致氧空位(O<sub>vac</sub>)的产生,如式(14)<sup>[47]</sup>,Ce<sup>3+</sup>离子与氧空位等结构缺陷相结合,形成催化反应的活性位点,对提升催化反应活性起着至关重要的作用<sup>[48]</sup>;产生的氧空位被释放为活性氧(O\*),然后与HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>结合形成高活性和稳定性的<sup>1</sup>O<sub>2</sub>和HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>,式(15)、(16)<sup>[45]</sup>;Ce<sup>3+</sup>促进了Mo<sup>6+</sup>到Mo<sup>4+</sup>的循环,如式(17)<sup>[49]</sup>;此外,Mo<sup>4+</sup>活化PMS过程中的电荷转移,产生SO<sub>4</sub><sup>-·</sup>和·OH(式(18)、(19))<sup>[50]</sup>;在PMS激活催化剂的作用下,S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>可以通过HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>的分解生成,与·OH相互作用也会生成SO<sub>4</sub><sup>-·</sup>(式(20))<sup>[51]</sup>。

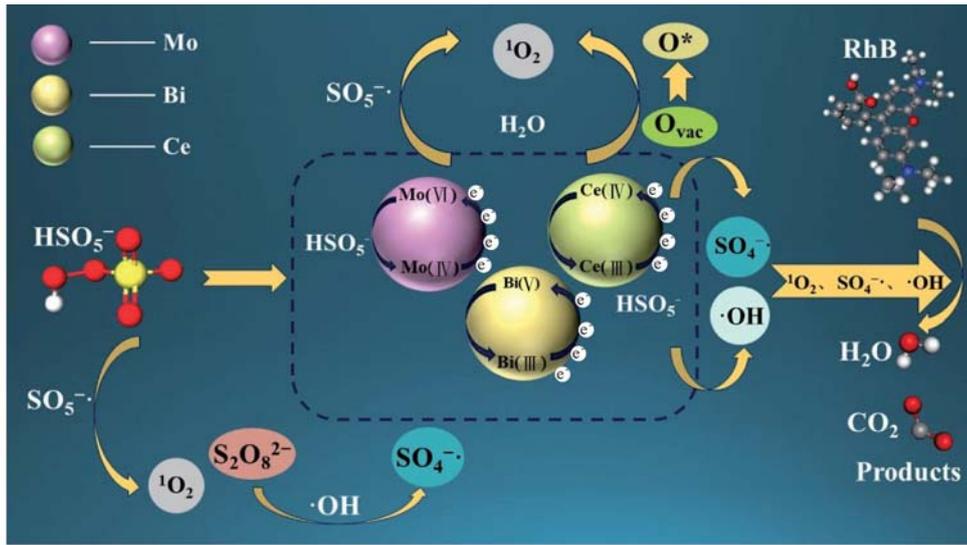
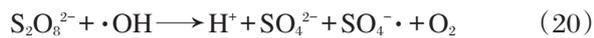
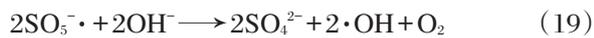
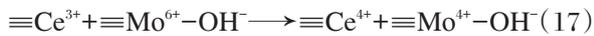
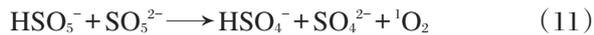
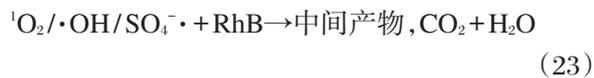


图12 CeO<sub>2</sub>/γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>复合材料活化过一硫酸盐降解RhB的机理示意图

Fig.12 Schematic diagram of the mechanism of activation of persulfate degradation of RhB by CeO<sub>2</sub>/γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> composites



与此同时, Bi<sup>3+</sup>也可以与 PMS 反应, 产生 SO<sub>4</sub><sup>·-</sup> 和 ·OH<sup>[52]</sup>, 形成了 Bi<sup>3+</sup>/Bi<sup>5+</sup> 机制 (式 (21)、(22))。综上所述, 体系中产生的 <sup>1</sup>O<sub>2</sub>、·OH 和 SO<sub>4</sub><sup>·-</sup> 可将 RhB 分解<sup>[53-55]</sup>, 见式 (23)。



### 3 结论

(1) 本研究通过水热-共沉淀的方法成功制备了原位生长的 CBM 复合材料, CeO<sub>2</sub> 附着于片状 γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 的表面, 增大了 CBM 催化剂的比表面积。与 CeO<sub>2</sub> 和 γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 相比, CBM 展现出更突出的催化活性。在 30-CBM 投加量为 5.0 mg/L、PMS 浓度为 1.0 mmol/L、RhB 浓度为 30 mg/L 条件下, RhB 可以在 14 min 内完全降解 (>99.9%)。此外, 经过 5 次循环使用后, 30-CBM 对 RhB 的降解率仍保持在 88.4%, 表明其具有良好的稳

定性。

(2) 30-CBM/PMS 体系在较宽的 pH 值 (pH=3~9) 内表现出优异的降解性能, 降解率始终保持在 99.9% 以上。通过共存阴离子和腐殖酸实验发现, Cl<sup>-</sup> 和 HA 的加入促进了 RhB 的降解, 而 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 则对降解产生抑制作用。

(3) 自由基淬灭实验和 EPR 分析表明, 在 30-CBM/PMS 体系中存在多种活性物种, 包括 <sup>1</sup>O<sub>2</sub>、·OH、SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>, 且协同作用实现了 RhB 的高效降解。其中, 单线态氧 (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) 起主导作用, 对 RhB 降解的活化贡献率最高, 贡献率从高到低依次为 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> > ·OH > SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>。

(4) 在催化体系中引入金属离子 Ce, 以 γ-Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 作为非均相催化剂, 有效提高了 Mo<sup>6+</sup> 向 Mo<sup>4+</sup> 的转化效率, 减少了 Mo<sup>4+</sup> 的持续消耗, 进而降低了操作成本, 增强了催化剂的实用性和经济性。

### [参考文献]

- [1] Liu Y K, Zhang X X, Li X, et al. Z-scheme heterojunction and photothermal effect synergistic induced simultaneous removal and mechanism of Cr(VI) and RhB by GQDs/BiOBr/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 66: 105914.
- [2] Fu Z T, Zhao X, Zhang S, et al. Preparation of nano-Zn<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub>/rGO composite photocatalyst and its treatment of synthetic dye wastewater[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 259: 124004.
- [3] Xu M Y, Deng Y C, Li S H, et al. Bacterial cellulose flakes loaded with Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> nanoparticles and quantum dots for the photodegradation of antibiotic and dye pollutants[J]. Chemosphere, 2023, 312: 137249.

- [4] Yan Z, Liu Y, Zhang L X, et al. Green synthesis strategy of template-free S-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with cystine for efficient photocatalytic degradation of RhB[J]. *Langmuir*, 2023, 39(38):13705–13716.
- [5] 陈莲欣,余帆. 染料废水处理技术研究及应用进展[J]. *能源与环境*, 2024(4):94–97.  
Chen Lianxin, Yu Fan. Research and application progress of dye wastewater treatment technology[J]. *Energy and Environment*, 2024(4):94–97.
- [6] Ye W Y, Liu H W, Lin F, et al. High-flux nanofiltration membranes tailored by bio-inspired co-deposition of hydrophilic g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for enhanced selectivity towards organics and salts[J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6(10):2958–2967.
- [7] 田肖,王栋,张海峰,等. 纺织印染废水处理技术现状及研究进展[J]. *天津城建大学学报*, 2024,30(4):281–289.  
Tian Xiao, Wang Dong, Zhang Haifeng, et al. Present situation and research progress of textile printing and dyeing wastewater treatment[J]. *Journal of Tianjin Chengjian University*, 2024,30(4):281–289.
- [8] Zhao G Q, Zou J, Chen X Q, et al. Iron-based catalysts for persulfate-based advanced oxidation process: microstructure, property and tailoring[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,421:127845.
- [9] Kiejza D, Kotowska U, Polińska W, et al. Peracids—new oxidants in advanced oxidation processes: the use of peracetic acid, peroxymonosulfate, and persulfate salts in the removal of organic micropollutants of emerging concern—a review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 790:148195.
- [10] Zhou H Y, Xie Z H, Liu Y M, et al. Recent advances in molybdenum disulfide-based advanced oxidation processes[J]. *Environmental Functional Materials*, 2022,1(1):1–9.
- [11] Wang J F, Zhao C R, Yuan S D, et al. One-step fabrication of Cu-doped Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> microflower for enhancing performance in photocatalytic nitrogen fixation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023,638:427–438.
- [12] Huang Y Y, Li X Q, Feng K. Effect of chloride ions on the reactive species change pathway and removal performance in the MW/Co<sup>2+</sup>/PMS process[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024,12(6):114537.
- [13] Wang H L, Jin B F, Wang H B, et al. Study of Ag promoted Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@CeO<sub>2</sub> as superior soot oxidation catalysts: the role of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystal plane and tandem oxygen delivery[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018,237:251–262.
- [14] 刘辉. Ce-Ti 复合氧化物催化类芬顿氧化 As(III) 特性、机理与活性调控[D]. 南京:南京大学, 2020.  
Liu Hui. Characteristics, Mechanism and Activity Regulation of Fenton-like Oxidation of As(III) Catalyzed by Ce-Ti Composite Oxide[D]. Nanjing: Nanjing University, 2020.
- [15] Li G J, Lu F F, Wei X, et al. Nanoporous Ag-CeO<sub>2</sub> ribbons prepared by chemical dealloying and their electrocatalytic properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013,1(16):4974–4981.
- [16] Jin R B, Liu Y, Wang Y, et al. The role of cerium in the improved SO<sub>2</sub> tolerance for NO reduction with NH<sub>3</sub> over Mn-Ce/TiO<sub>2</sub> catalyst at low temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014,148:582–588.
- [17] Mavuso M A, Makgwane P R, Sinha Ray S. Construction of heterojunctions CeO<sub>2</sub> interfaced Nb, Sn, Ti, Mo and Zn metal oxide catalysts for photocatalytic oxidation of α-pinene inert C-H[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2022, 137:109199.
- [18] Mosrati J, Atia H, Eckelt R, et al. Ta and Mo oxides supported on CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> for the selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> with NH<sub>3</sub> at low temperature[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 395:325–339.
- [19] 张迎,朱文杰,张黎明,等. CeO<sub>2</sub>中氧空位形成、表征及其作用机制研究进展[J]. *中国稀土学报*, 2022,40(1):14–23.  
Zhang Ying, Zhu Wenjie, Zhang Liming, et al. Research progress on formation, characterization and mechanism of oxygen vacancies in cerium oxide[J]. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 2022,40(1):14–23.
- [20] 兰苑培. 纳米二氧化铈颗粒的制备及氧空位对其性能的影响研究[D]. 重庆:重庆大学, 2017.  
Lan Yuanpei. Study on Synthesis of Nanoceria and the Effects of Oxygen Vacancies on Properties of Ceria[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [21] Jang M G, Yoon S, Shin D, et al. Boosting support reducibility and metal dispersion by exposed surface atom control for highly active supported metal catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2022,12(8):4402–4414.
- [22] 籍伟花. 二氧化铈基催化剂CO氧化反应催化机理研究[D]. 北京:北京科技大学, 2023.  
Ji Weihua. Study on the Catalytic Mechanism of CO Oxidation Reaction with Ceria-based Catalysts[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2023.
- [23] 徐梦秋,柴波,闫俊涛,等. Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>复合光催化剂的制备及其光催化性能[J]. *硅酸盐学报*, 2018,46(1):93–100.  
Xu Mengqiu, Chai Bo, Yan Juntao, et al. Preparation of Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> composites with enhanced photocatalytic activities[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2018, 46(1):93–100.
- [24] Li H P, Liu J Y, Hou W G, et al. Synthesis and characterization of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> heterojunctions with enhanced visible light photocatalytic activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014,160:89–97.
- [25] 梁皓,于耀翔,孟锦宏,等. CeO<sub>2</sub>助剂对NiO/ZrO<sub>2</sub>载氧体结构及性能的影响[J]. *石油化工*, 2024,53(10):1394–1399.  
Liang Hao, Yu Yaoliang, Meng Jinhong, et al. Effect of

- CeO<sub>2</sub> additive on structure and properties of NiO/ZrO<sub>2</sub> oxygen carrier[J]. *Petrochemical Technology*, 2024,53(10):1394-1399.
- [26] 马先鸣,汪璐,陶亮亮,等. 纳米氧化铈掺杂菊芋桔杆芯碳材料的制备及对日落黄的检测[J]. *合肥工业大学学报:自然科学版*, 2023,46(9):1284-1291.  
Ma Xianming, Wang Lu, Tao Liangliang, et al. Preparation of nano-sized cerium oxide doped carbon material of Jerusalem artichoke straw and detection of sunset yellow[J]. *Journal of Hefei University of Technology: Natural Science Edition*, 2023,46(9):1284-1291.
- [27] 晁刘伟. CeO<sub>2</sub>@MOF@MoS<sub>2</sub> 复合材料的制备及其对环氧涂层耐蚀性能的提升作用[D]. 北京:北京化工大学, 2024.  
Chao Liuwei. Preparation of CeO<sub>2</sub>@MOF@MoS<sub>2</sub> Composites and Their Enhancement of Corrosion Resistance of Epoxy Coatings[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2024.
- [28] Gao Q, Sun K, Cui Y C, et al. In situ growth of 2D/3D Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>/CeO<sub>2</sub> heterostructures toward enhanced photodegradation and Cr(VI) reduction[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022,285:120312.
- [29] 赵强,郭智楠,李淑英,等. Z型异质结Cu<sub>2</sub>O/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>的构建及光催化降解性能[J]. *无机化学学报*, 2024,40(5):885-894.  
Zhao Qiang, Guo Zhinan, Li Shuying, et al. Cu<sub>2</sub>O/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> Z-type heterojunction: construction and photocatalytic degradation properties[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2024,40(5):885-894.
- [30] Wang S Y, Ding X, Zhang X H, et al. In situ carbon homogeneous doping on ultrathin bismuth molybdate: a dual-purpose strategy for efficient molecular oxygen activation[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017,27(47):1703923.
- [31] Zhang X H, Zhang H R, Jiang H T, et al. Hydrothermal synthesis and characterization of Ce<sup>3+</sup> doped Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> for water treatment[J]. *Catalysis Letters*, 2020,150(1):159-169.
- [32] 李亚峰,刘奕含,李姝. Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>活化PMS降解染料AO7效果及机理[J]. *水处理技术*, 2024,50(11):45-50.  
Li Yafeng, Liu Yihan, Li Shu. Effect and mechanism of dye AO7 degradation by Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activated PMS[J]. *Technology of Water Treatment*, 2024,50(11):45-50.
- [33] 宋伟强,吕小凡,张森,等. 壳聚糖改性的Co-Fe双金属催化剂高效催化过一硫酸盐降解罗丹明B[J]. *环境科学学报*, 2024,44(12):105-117.  
Song Weiqiang, Lyu Xiaofan, Zhang Miao, et al. Chitosan-modified Co-Fe bimetallic catalyst efficiently catalyzing the degradation of Rhodamine B by peroxymonosulfate[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2024,44(12):105-117.
- [34] 景凌云,刘莎莎,张泽强,等. ZnO促进多级孔ZIF-8衍生Co-Ni-N-C活化PMS降解水中左氧氟沙星[J]. *化工进展*, 2025,44(3):1683-1694.  
Jing Lingyun, Liu Shasha, Zhang Zeqiang, et al. ZnO promotes the degradation of levofloxacin in water by hierarchical porous ZIF-8 derived Co-Ni-N-C activated PMS[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2025, 44(3): 1683-1694.
- [35] 李春全,宁晓田,杨珊珊,等. FeS<sub>2</sub>/高岭石复合材料活化过一硫酸盐降解苯并芘性能[J]. *硅酸盐学报*, 2024,52(10):3093-3105.  
Li Chunquan, Ning Xiaotian, Yang Shanshan, et al. Performance of activating peroxymonosulfate to remove benzo [a] pyrene by FeS<sub>2</sub>/kaolinite composite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2024,52(10):3093-3105.
- [36] 陆正义,王永全,蔡蓝燕,等. MOF衍生FeOOH-MnO<sub>2</sub>活化PMS降解盐酸四环素[J]. *中国环境科学*, 2024,44(12):6935-6948.  
Lu Zhengyi, Wang Yongquan, Cai Lanyan, et al. MOF-derived FeOOH-MnO<sub>2</sub> activated permonosulfate to degrade tetracycline hydrochloride[J]. *China Environmental Science*, 2024,44(12):6935-6948.
- [37] 卢孜,向铃,张珺,等. 氮掺杂碳纳米管负载四氧化三钴活化过氧单硫酸盐去除磺胺甲恶唑[J/OL]. *环境化学*, 1-13 [2025-02-21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1844.X.20240830.1559.008.html>.  
Lu Zi, Xiang Qian, Zhang Jun, et al. Degradation of sulfamethoxazole by N-CNT-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> activated peroxymonosulfate[J/OL]. *Environmental Chemistry*, 1-13 [2025-02-21]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1844.X.20240830.1559.008.html>.
- [38] 刘伟利. 臭氧/过一硫酸盐降解泛影酸钠效能及机理研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2016.  
Liu Weili. Study on the Degradation Efficacy and Mechanism of Diatrizoate Sodium by Ozone with Peroxymonosulfate[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016.
- [39] Guo Q, Xu Z X, Jin W. Selective oxidation of ammonia nitrogen to nitrogen gas by Fe<sup>2+</sup>/PMS/Cl<sup>-</sup>: the role of reactive chlorine species[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024,342:127024.
- [40] Tan J K, Xu C J, Zhang X D, et al. MOFs-derived defect carbon encapsulated magnetic metallic Co nanoparticles capable of efficiently activating PMS to rapidly degrade dyes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022,289:120812.
- [41] Zhang X H, Li H X, Xu S D, et al. Selective oxidation of organic pollutants by unactivated and carbonate-activated peroxymonosulfate (PMS): mechanism, kinetics, and transformation pathway[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025,356:129472.
- [42] Huang D L, Zhang G X, Yi J, et al. Progress and challenges of metal-organic frameworks-based materials for SR-AOPs applications in water treatment[J]. *Chemosphere*, 2021,263:127672.

- [43] 张海洋,汪黎东,刘玮男,等. 半胱氨酸协同Fe(III)活化过一硫酸盐降解氧氟沙星的效果和机制[J]. 环境科学学报, 2024,44(8):250-258.
- Zhang Haiyang, Wang Lidong, Liu Weinan, et al. Efficiency and mechanism of cysteine synergistic Fe(III) activated PMS degradation of OFX[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2024,44(8):250-258.
- [44] Canonica S, Schönenberger U. Inhibitory effect of dissolved organic matter on the transformation of selected anilines and sulfonamide antibiotics induced by the sulfate radical[J]. Environmental Science and Technology, 2019,53(20): 11783-11791.
- [45] Zhu Z S, Yu X J, Qu J, et al. Preforming abundant surface cobalt hydroxyl groups on low crystalline flowerlike Co<sub>3</sub>(Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> for enhancing catalytic degradation performances with a critical nonradical reaction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020,261:118238.
- [46] Tian M, Ren X C, Ding S Y, et al. Effective degradation of phenol by activating PMS with bimetallic Mo and Ni co-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite catalyst: a Fenton-like degradation process promoted by non-free radical <sup>1</sup>O<sub>2</sub>[J]. Environmental Research, 2024,243:117848.
- [47] Qin Q D, Liu T, Zhang J X, et al. Facile synthesis of oxygen vacancies enriched α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for peroxymonosulfate activation: a non-radical process for sulfamethoxazole degradation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021,419:126447.
- [48] Tan Z C, Zhang J R, Chen Y C, et al. Unravelling the role of structural geometry and chemical state of well-defined oxygen vacancies on pristine CeO<sub>2</sub> for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> activation[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020,11(14): 5390-5396.
- [49] Fang G D, Zhang T, Cui H B, et al. Synergy between iron and selenide on FeSe<sub>2</sub> (III) surface driving peroxymonosulfate activation for efficient degradation of pollutants[J]. Environmental Science and Technology, 2020,54(23): 15489-15498.
- [50] 罗婷,李为为,吴桐,等. 二硫化钼-磁性铈铁氧化物活化过一硫酸盐降解橙黄 II [J]. 环境工程学报, 2021,15(7):2274-2286.
- Luo Ting, Li Weiwei, Wu Tong, et al. Peroxymonosulfate activation by MoS<sub>2</sub> supported magnetic Ce-Fe oxide for removal of AO7 from wastewater[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021,15(7):2274-2286.
- [51] Lee Y, Cui M C, Choi J, et al. Treatment of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans contaminated soil using S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> with ferrous ion and heat as activating methods[J]. Chemical Engineering Journal, 2020,384:123299.
- [52] 谭斌,郝慧茹,向宇桐,等. 基于BC-BiOI/PMS的光催化体系降解恩诺沙星的研究[J]. 工业水处理, 2024,44(6):143-150.
- Tan Bin, Hao Huiru, Xiang Yutong, et al. Degradation of enrofloxacin by photocatalytic system based on BC-BiOI/PMS[J]. Industrial Water Treatment, 2024,44(6):143-150.
- [53] Pang Y X, Kong L J, Chen D Y, et al. Facilely synthesized cobalt doped hydroxyapatite as hydroxyl promoted peroxymonosulfate activator for degradation of Rhodamine B[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,384:121447.
- [54] Xu Y S, Hu E Z, Xu D Y, et al. Activation of peroxymonosulfate by bimetallic CoMn oxides loaded on coal fly ash-derived SBA-15 for efficient degradation of Rhodamine B [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 119081.
- [55] Harikumar B, Okla M K, Alaraidh I A, et al. Robust visible light active CoNiO<sub>2</sub>-BiFeO<sub>3</sub>-NiS ternary nanocomposite for photo-Fenton degradation of Rhodamine B and methyl orange: kinetics, degradation pathway and toxicity assessment[J]. Journal of Environmental Management, 2022,317: 115321.