

氧化钴掺杂的中空二氧化硅纳米管的制备及其催化性能研究

刘明喜,王紫竹,刘亭亭,徐彩云,周生虎*

(华东理工大学化工学院,上海市多相结构材料化学工程重点实验室,上海 200237)

摘要:以 Co^{2+} 配位的线性金属超分子聚电解质为模板,通过一锅法在水热条件下高收率地制备了 Co_xO_y 掺杂的中空二氧化硅纳米管 (Co_xO_y -HSNs)。研究了 Co_xO_y -HSNs 在过氧化氢下降解一系列染料的效果,同时考察了合成条件与反应参数对降解效率的影响,并进行了初步机理研究。结果表明,主要活性氧化物种是单线态氧,且超氧自由基、碳酸根自由基和羟基自由基也参与了降解反应。

关键词:中空纳米管;模板法;纳米反应器;氧化钴;染料降解

中图分类号:O643.36;X703

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)12-0128-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.024

Synthesis of Co_xO_y -doped hollow silica nanotubes and their catalytic properties

LIU Ming-xi, WANG Zi-zhu, LIU Ting-ting, XU Cai-yun, ZHOU Sheng-hu*

(Shanghai Key Laboratory of Multiphase Structural Materials Chemical Engineering, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Co_xO_y -doped hollow silica nanotubes (Co_xO_y -HSNs) are prepared at a high yield by a one-pot method using Co^{2+} ions-containing linear metal supramolecular polyelectrolytes as templates. The degradation effect of a series of dyes by Co_xO_y -HSNs in hydrogen peroxide is studied. The effects of the synthetic conditions for Co_xO_y -HSNs and the reaction parameters for degradation of dyes on the degradation efficiency are investigated, and the degradation mechanism is preliminarily explored. It is indicated that singlet oxygen is the main active specie, and superoxide radicals, carbonate radicals, and hydroxyl radicals also participate in the degradation reaction.

Key words: hollow nanotubes; templating method; nano scale reactor; cobalt oxide; dye degradation

纺织、造纸等行业排放的有机染料已成为废水中的主要污染物之一^[1-2]。这些染料具有毒性、致癌性、生物降解性低^[3-4],对水生生物和人类健康产生重大危害。目前,处理染料废水的主要方法有物理法^[5-6]、化学法^[7]和生物法^[8-9]。其中先进氧化技术适用于处理高浓度染料废水,因而具有广阔地应用前景^[10]。

在过渡金属离子存在下,用 H_2O_2 处理染料 (Fenton 过程) 是一种常见的染料去除方法^[11-12]。其原理是通过 H_2O_2 在金属离子催化下分解产生的羟基自由基来氧化染料,然而,这些金属离子具有毒性,如果不严格监管会造成二次水污染。因此,金属离子流失较少的多相催化剂备受青睐^[13]。如 Cu_2O - Cu/C 催化剂及负载铁物种的介孔 MnO_2 在 H_2O_2 降解染料中都表现出了良好的性能^[14-15]。

笔者以掺杂氧化钴的中空二氧化硅纳米管

(Co_xO_y -HSNs) 为催化剂,用于 H_2O_2 降解一系列染料,由于其独特的中空纳米管状结构和高度分散的钴氧化物物种,所合成的材料在双氧水降解一系列染料中展现了良好的催化性能。

1 实验方法

1.1 化学药品

1,4-双(2,2':6',2"-三联吡啶-4'-基)苯(BTPB),上海 UCHEM 公司生产;醋酸钴、亚甲基蓝(MB, 82%)、过氧化氢(H_2O_2 , 30%), Adamas Reagent 生产;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、氢氧化钾、碳酸氢钠,上海泰坦生产;乙酸,Inno-Chem 生产;新胭脂红、甲酚红, Sigma-aldrich 生产;橙黄 II、对苯醌, Macklin 生产;抗坏血酸, TCI(上海)发展有限公司生产;糠醇、罗丹明 6G 和正硅酸四乙酯(TEOS), Aladdin 生产;叔丁醇、甲醇,上海化学试剂公司生产。

收稿日期:2021-12-20;修回日期:2022-10-10

基金项目:国家自然科学基金面上项目(22078099,21776090)

作者简介:刘明喜(1996-),女,硕士研究生,研究方向为纳米催化,liumingxio@163.com;周生虎(1971-),男,博士,教授,研究方向为纳米材料及纳米催化,通讯联系人,zhoushenghu@ecust.edu.cn。

1.2 材料表征

利用X射线衍射分析仪(XRD, Bruker advance D8, Germany)分析样品的物相;利用JEM-1400透射电子显微镜观察材料微观形貌;利用能量色散光谱仪(EDS)测试样品元素组成;利用Agilent 725电感耦合等离子体光发射光谱仪(ICP-OES)确定样品的Co含量;利用Micromeritics ASAP-2020HD88物理吸附分析仪在77 K下 N_2 吸附测定 Co_xO_y -HSNs的织构性能;利用PerkinElmer Pyris Diamond热重分析仪(TG/DTG)测量样品的失重情况,检测范围为40~1 200 $^{\circ}C$,在空气中的升温速率为10 $^{\circ}C/min$;利用紫外-可见分光光度计测试染料降解过程中的吸光度变化,以纯水作为背景。

1.3 Co_xO_y -HSNs 的制备

在300 r/min磁力搅拌下,将1 440 μL 的5.0 mmol/L $Co(Ac)_2$ 水溶液、2 880 μL 的2.5 mmol/L BTBP乙酸水溶液(乙酸/水体积比为1/1)、2 880 μL 的5.0 mmol/L CTAB水溶液和32.8 g去离子水混合在烧杯中(BTBP/Co/CTAB的摩尔比为1/1/2),用氢氧化钾水溶液调节pH至3.30,随后搅拌6 h。然后向体系中加入242 μL 的TEOS(TEOS/Co的摩尔比为150/1)。继续搅拌2 h,然后转移到100 mL水热反应釜中,在80 $^{\circ}C$ 的烘箱中放置48 h。将收集到的固体在60 $^{\circ}C$ 的烘箱中干燥,并在马弗炉中于一定温度下煅烧3 h得到 Co_xO_y -HSNs。

1.4 染料降解实验

在25 $^{\circ}C$ 、500 r/min磁力搅拌下,将4.00 mL 300 mg/L的染料水溶液、50.4 mg $NaHCO_3$ 、144 μL 30.0% H_2O_2 和19.86 g去离子水混合于烧杯中。将0.012 0 g Co_xO_y -HSNs加入上述溶液中。在反应的不同时间点取出1.0 mL的反应液,用去离子水稀释并进行紫外-可见光测定。取MB、新胭脂红、橙黄II、甲酚红和罗丹明6G反应液分别稀释20、3、3、5和15倍,相应脱色率分别以664、508、485、572 nm和526 nm处吸光度进行计算。

2 结果与讨论

2.1 Co_xO_y -HSNs 的表征

Co^{2+} 离子配位的线性超分子聚电解质(Co^{2+} -MEPEs)的UV-Vis测试结果如图1所示。试验中所用 Co^{2+} 水溶液含0.009 mmol/L的 $Co(Ac)_2$, BTBP水溶液含0.009 mmol/L的BTBP和30 mmol/L的醋酸,(BTBP+ Co^{2+})水溶液含0.009 mmol/L的BTBP、0.009 mmol/L的 $Co(Ac)_2$ 和30 mmol/L的

醋酸。由图1曲线3中可以看出, Co^{2+} 没有明显的吸收峰,而BTBP在287 nm处显示1个 $\pi-\pi^*$ 跃迁吸收峰^[16]。一旦 Co^{2+} 与BTBP混合,颜色瞬间由黄变红,在约534 nm处出现1个明显的d-d跃迁特征吸收峰,表明形成了 Co^{2+} -MEPEs^[16]。以 Co^{2+} -MEPEs为模板沉积二氧化硅,形成了如图2所示的实心硅化材料。

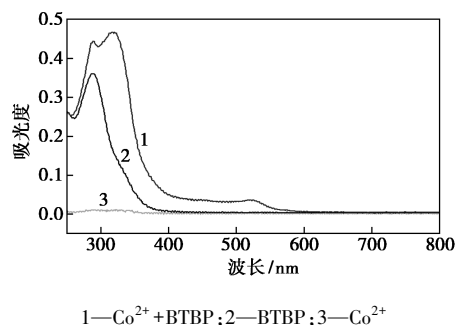


图1 Co^{2+} 与BTBP配位的UV-Vis图

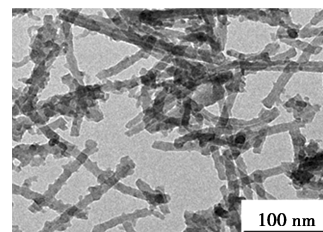
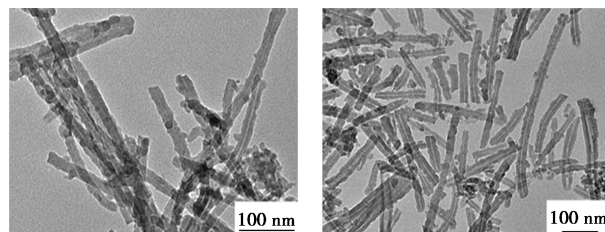


图2 未烧的含有 Co^{2+} -MEPEs的硅化材料TEM电镜图

合成过程中,pH是二氧化硅沉积的关键参数。即使在纯乙酸介质中BTBP也能与 Co^{2+} 形成 Co^{2+} -MEPEs^[16]。然而,在较低的pH下正硅酸四乙酯的水解和聚合相当缓慢。为了加速二氧化硅的沉积,体系的pH调至约3.30,并在80 $^{\circ}C$ 下进行水热处理,焙烧后的固体收率约为70%左右。

不同焙烧温度下的 Co_xO_y -HSNs的TEM图如图3所示。由图3(a)中可以看出,300 $^{\circ}C$ 处理的 Co_xO_y -HSNs由于未充分去除有机物只呈现出一些小的空隙。由图3(b)~图3(d)中可以看出,高于400 $^{\circ}C$ 煅烧的 Co_xO_y -HSNs中可以清楚地观察到中空纳米管状结构,且无明显氧化钴颗粒。



(a) Co_xO_y -HSNs-300 $^{\circ}C$

(b) Co_xO_y -HSNs-400 $^{\circ}C$

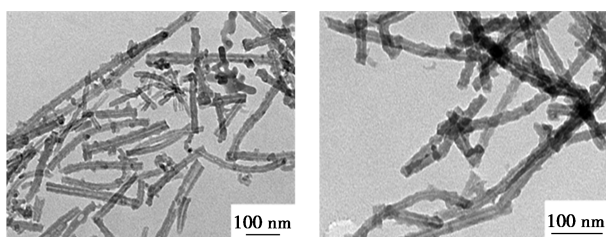
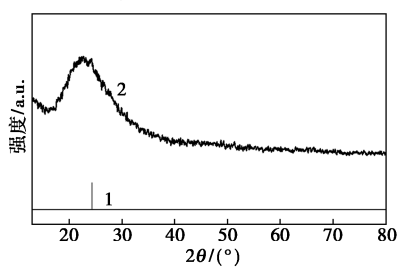
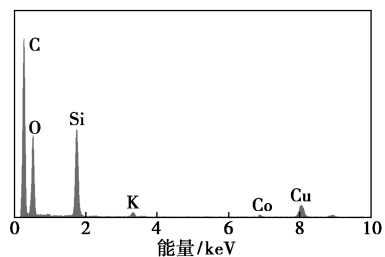


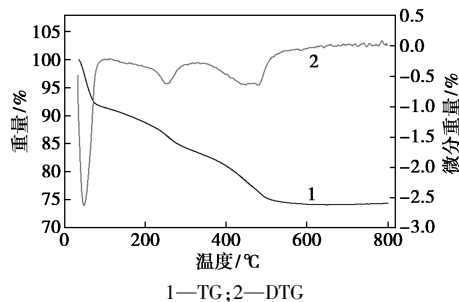
图 3 不同煅烧温度的 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs}$ 的 TEM 图

$\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs-400}^\circ\text{C}$ 的外径和内径分别为 16.8 nm 和 6.0 nm。 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs}$ 材料的 EDS、XRD、TG/DTG 表征结果如图 4 所示。由图 4(b) 中可以看出, $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs-400}^\circ\text{C}$ 仅显示了二氧化硅衍射, 而由图 4(a) 中可以看出, EDS 分析证实了钴元素的存在, 结合 XRD 研究表明, Co_xO_y 高度分散在材料中。此外, 由图 4(c) 中可以看出, 有机成分完全去除发生在 500 $^\circ\text{C}$ 。实际上, 在 400 $^\circ\text{C}$ 和 500 $^\circ\text{C}$ 下煅烧 3 h 的 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs}$ 的质量差异可忽略。由于实际焙烧中会在设定温度下保持一定的时间, 因此, 去除有机物的温度会更低。



1—JCPDS29-0085; 2— $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs-400}^\circ\text{C}$

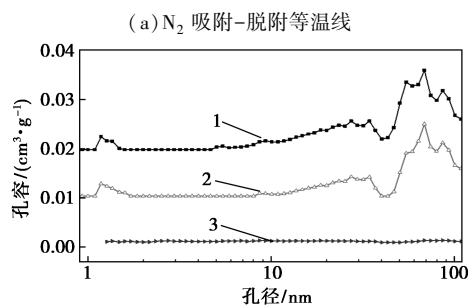
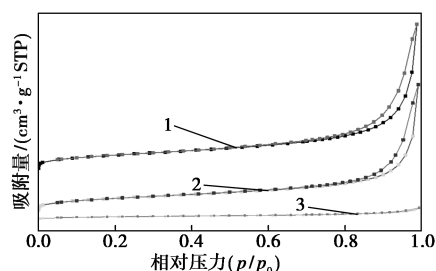
(b) $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs-400}^\circ\text{C}$ 的 XRD 图谱



1—TG; 2—DTG

图 4 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs}$ 材料的尺寸分析及表征

不同煅烧温度的 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs}$ 的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布图 5 所示。由图 5(a) 中可以看出, 400 $^\circ\text{C}$ 和 500 $^\circ\text{C}$ 处理的材料表现出介孔的特征滞后环。此外, 在 p/p_0 约为 0.9 时出现尖锐拐点, 表明 HSNs 之间存在聚集空隙。进一步提高温度至 600 $^\circ\text{C}$, 由于严重的烧结导致 N_2 的吸附量急剧下降。由图 5(b) 中可以看出, 400 $^\circ\text{C}$ 和 500 $^\circ\text{C}$ 处理的材料中存在 HSNs 之间聚集形成的约 40~100 nm 的大孔和硅壳中去除 CTAB 形成的 1~2 nm 的微孔。而在 600 $^\circ\text{C}$ 下这些孔并不明显, 这是由于在更高的温度下大孔的坍塌和烧结导致的。



1— $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs-400}^\circ\text{C}$; 2— $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs-500}^\circ\text{C}$; 3— $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs-600}^\circ\text{C}$

图 5 不同煅烧温度的 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs}$ 的 N_2 吸附-脱附等温线及孔径分布

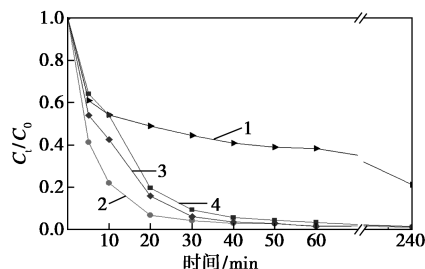
各种 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs}$ 的组构特性如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 400 $^\circ\text{C}$ 和 500 $^\circ\text{C}$ 处理的 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs}$ 的 BET 比表面积和孔体积分别在 83~90 m^2/g 和 0.12~0.16 cm^3/g 之间, 而 600 $^\circ\text{C}$ 煅烧的 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs}$ 的比表面积和孔体积分别为 20 m^2/g 和 0.02 cm^3/g , 进一步证实了 600 $^\circ\text{C}$ 煅烧导致的严重烧结现象。通过 ICP-OES 测定, 400 $^\circ\text{C}$ 煅烧的 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs}$ 的 Co 负载量为 0.54%, 接近于理论值 0.65%。

表 1 不同煅烧温度的 $\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs}$ 的组构特性

样品	BET 比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	单点吸附总孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
$\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs-400}^\circ\text{C}$	90	0.16
$\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs-500}^\circ\text{C}$	83	0.12
$\text{Co}_x\text{O}_y\text{-HSNs-600}^\circ\text{C}$	20	0.02

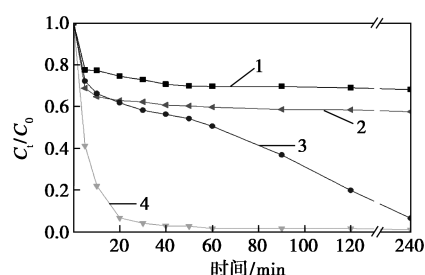
2.2 Co_xO_y -HSNs 催化染料降解性能的研究

焙烧温度、催化剂、不同染料及自由基猝灭剂对 Co_xO_y -HSNs 性能的影响如图 6 所示,反应温度为



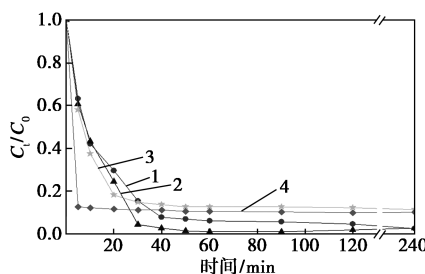
1—300°C; 2—400°C; 3—500°C; 4—600°C

(a) 不同煅烧温度的 Co_xO_y -HSNs 对 MB 的降解

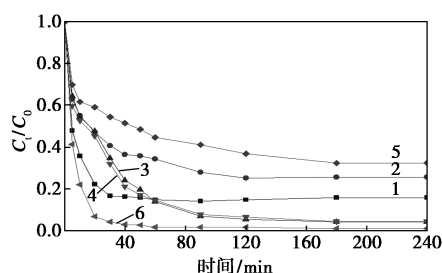


1—催化剂; 2—催化剂+ NaHCO_3 ; 3—催化剂+ H_2O_2 ;
4—催化剂+ NaHCO_3 + H_2O_2

(b) 不同反应条件下 Co_xO_y -HSNs-400°C 对 MB 的降解



1—罗丹明 6G; 2—甲酚红; 3—新胭脂红; 4—橙黄 II
(c) Co_xO_y -HSNs-400°C 对不同染料的降解



1—抗坏血酸; 2—对苯醌; 3—甲醇; 4—叔丁醇; 5—糠醇;
6—无自由基猝灭剂

(d) Co_xO_y -HSNs-400°C 的自由基猝灭实验

图 6 焙烧温度、催化剂、不同染料及自由基猝灭剂对 Co_xO_y -HSNs 性能的影响

注: NaHCO_3 的浓度为 25 mmol/L, H_2O_2 的浓度为 60 mmol/L, 染料的质量浓度为 50 mg/L, 催化剂的质量为 0.012 0 g, 猝灭剂抗坏血酸、对苯醌的浓度均为 15 mmol/L, 猝灭剂甲醇、叔丁醇和糠醇的浓度均为 1 mol/L。

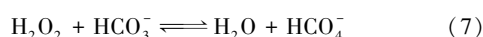
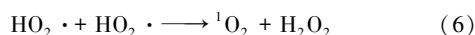
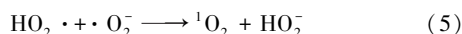
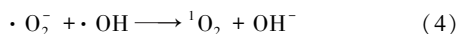
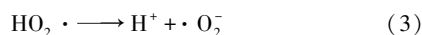
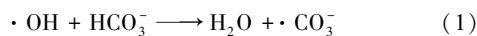
25°C, 体系体积为 24 mL。由图 6(a) 中可以看出, Co_xO_y -HSNs-300°C 的降解速率最慢, 在 20 min 内, MB 转化率仅为 51.2%, 而 Co_xO_y -HSNs-400°C 在相同时间内达到了 93.4%。进一步提高煅烧温度则会降低 Co_xO_y -HSNs 的活性。显然, Co_xO_y -HSNs-300°C 的性能差是由于未充分除去有机成分, Co_xO_y -HSNs-600°C 性能较差是由于其差的织构性能, 而 Co_xO_y -HSNs-400°C 的活性最高归因于高的比表面积和孔体积。

由图 6(b) 曲线 1 中可以看出, 只加入催化剂导致 MB 吸光度下降, 表明 Co_xO_y -HSNs 可以吸附少量的 MB。由图 6(b) 曲线 2 中可以看出, 加入催化剂和 NaHCO_3 可进一步降低 MB 的吸光度, 这是由于 HCO_3^- 和 MB 阳离子结合导致吸光度的进一步下降。由图 6(b) 曲线 3 中可以看出, 加入催化剂和 H_2O_2 会导致 MB 持续降解, 但速度相对较慢。而由图 6(b) 曲线 4 中可以看出, 加入催化剂、 NaHCO_3 和 H_2O_2 会明显促进 H_2O_2 对 MB 的降解。加入 NaHCO_3 一方面可保持溶液为碱性减少金属流失, 同时与羟基自由基反应形成更稳定的碳酸根自由基, 有利于 MB 降解^[17]。

由图 6(c) 中可以看出, 橙黄 II 在初始反应时间内表现出最快的降解速率, 在 5 min 时达到 87.4% 的脱色率, 但随着时间的延长, 脱色率并不显著增加。甲酚红和罗丹明 6G 分别在 50 min 和 240 min 时几乎完全脱色, 而新胭脂红在 40 min 时达到 86.3%, 在剩下的反应时间里脱色较少。综上所述, 虽然对不同染料脱色速率有所差异, Co_xO_y -HSNs-400°C 可以催化阳离子染料如罗丹明 6G 和 MB 及阴离子染料如新胭脂红和橙黄 II 的降解, 表明对各种染料降解均有良好适应性。这种优异性能源于其独特的中空纳米结构与高分散的 Co_xO_y 。

为了进一步探究基于 Co_xO_y -HSNs 的染料降解机理, 进行了自由基猝灭实验。抗坏血酸 (VC) 对几乎所有的自由基均有消除作用^[18]; 对苯醌 (BQ) 主要是超氧自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$) 的消除剂^[19]; 羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 消除剂主要有叔丁醇 (TBA) 和甲醇 (MeOH)^[20]; 单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 消除剂是糠醇 (FAA)^[21]。由图 6(d) 中可以看出, 加入 VC, MB 的降解受到轻微抑制, 4 h 降解率仍能达到 80%; 加入 BQ 后, 抑制作用明显, 说明 $\cdot\text{O}_2^-$ 在反应中发挥作用; 加入 FAA 可以观察到明显的抑制作用, 说明 $^1\text{O}_2$ 是主要的氧化物种; 而加入 MeOH 和 TBA 后, 反应前 40 min 有抑制效果, 但是随着反应的进行, 逐渐没有抑制效果, 说明 $\cdot\text{OH}$ 不

是主要物种。根据图 6(b) 和图 6(d) 的分析结果并结合文献 [22], 初步推断出基于 Co_xO_y -HSNs 的 NaHCO_3 活化 H_2O_2 的降解 MB 的机理如下:



反应体系中的 $\cdot\text{OH}$ 和 HCO_3^- 反应产生碳酸根自由基 ($\cdot\text{CO}_3^-$), 接着进一步反应产生 $\cdot\text{O}_2^-$, 最终产生 ${}^1\text{O}_2$ 。

3 结论

BTPB 被用来配位 Co^{2+} 离子以形成线性金属超分子聚电解质, 在 CTAB 存在下进一步自组装成棒状胶束。在水热条件下, 将二氧化硅沉积在棒状胶束上, 随后进行煅烧去除有机物, 形成了掺有 Co_xO_y 的中空二氧化硅纳米管。 Co_xO_y -HSNs 对 NaHCO_3 存在下 H_2O_2 降解一系列染料有良好的适应性和活性, 20 min 内对 MB 的降解率达到 93.4%。机理研究表明, ${}^1\text{O}_2$ 是反应过程的主要活性物种, $\cdot\text{O}_2^-$, $\cdot\text{CO}_3^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 对反应也有贡献。 Co_xO_y -HSNs 良好的染料降解性能归因于其独特的中空管状纳米结构以及高度分散的 Co_xO_y 。该合成方法可以扩展到其他金属氧化物掺杂的中空二氧化硅纳米管, 而且相关材料可以在多相催化中找到更多的应用。

参考文献

- [1] Bhattacharyya K G, Sharma A. Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder[J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 65(1): 51-59.
- [2] Vargas A M M, Cazetta A L, Kunita M H, *et al.* Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(2): 722-730.
- [3] Gobouri A A. Ultrasound enhanced photocatalytic properties of α - Fe_2O_3 nanoparticles for degradation of dyes used by textile industry[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, 42(5): 5099-5113.
- [4] Ahamad T, Naushad M, Eldesoky G E, *et al.* Effective and fast adsorptive removal of toxic cationic dye (MB) from aqueous medium using amino-functionalized magnetic multiwall carbon nanotubes[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 282: 154-161.
- [5] Singh K, Arora S. Removal of synthetic textile dyes from wastewaters: A critical review on present treatment technologies[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2011, 41(9): 807-878.
- [6] Othmani A, Kesraoui A, Seffen M. Removal of phenol from aqueous solution by coupling alternating current with biosorption[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(34): 46488-46503.

- [7] Oliveira G a R, Ferraz E R A, Chequer F M D, *et al.* Chlorination treatment of aqueous samples reduces, but does not eliminate, the mutagenic effect of the azo dyes Disperse Red 1, Disperse Red 13 and Disperse Orange 1[J]. *Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2010, 703(2): 200-208.
- [8] Othmani A, Kesraoui A, Akrouit H, *et al.* Use of alternating current for colored water purification by anodic oxidation with SS/PbO₂ and Pb/PbO₂ electrodes[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(25): 25969-25984.
- [9] Adekunle A S, Oyekunle J a O, Durosinmi L M, *et al.* Comparative photocatalytic degradation of dyes in wastewater using solar enhanced iron oxide (Fe_2O_3) nanocatalysts prepared by chemical and microwave methods[J]. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2021, 28: 100804.
- [10] Bethi B, Sonawane S H, Bhanvase B A, *et al.* Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2016, 109: 178-189.
- [11] Fu F, Dionysiou D D, Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 267: 194-205.
- [12] Zhang Y, He J, Shi R, *et al.* Preparation and photo Fenton-like activities of high crystalline CuO fibers[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 422: 1042-1051.
- [13] Jawad A, Lu X, Chen Z, *et al.* Degradation of chlorophenols by supported Co-Mg-Al layered double hydroxide with bicarbonate activated hydrogen peroxide[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(43): 10028-10035.
- [14] Sun B, Li H, Li X, *et al.* Degradation of organic dyes over fenton-like Cu₂O-Cu/C catalysts[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(42): 14011-14021.
- [15] Huang R, Liu Y, Chen Z, *et al.* Fe-species-loaded mesoporous MnO₂ superstructural requirements for enhanced catalysis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(7): 3949-3959.
- [16] Munzert S M, Schwarz G, Kurth D G. Kinetic studies of the coordination of mono- and ditopic ligands with first row transition metal ions[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(5): 2565-2573.
- [17] Yang Z, Wang H, Chen M, *et al.* Fast degradation and biodegradability improvement of reactive brilliant red X-3B by the cobalt(II)/bicarbonate/hydrogen peroxide system[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(34): 11104-11111.
- [18] Liang S X, Zhao L X, Zhang B T, *et al.* Experimental studies on the chemiluminescence reaction mechanism of carbonate/bicarbonate and hydrogen peroxide in the presence of cobalt(II)[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(4): 618-623.
- [19] Yin M, Li Z, Kou J, *et al.* Mechanism investigation of visible light-induced degradation in a heterogeneous TiO₂/eosin Y/rhodamine B system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(21): 8361-8366.
- [20] Raju T D, Veeralingam S, Badhulika S. Polyvinylidene fluoride/Zn-SnO₃ nanocube/Co₃O₄ nanoparticle thermoplastic composites for ultrasound-assisted piezo-catalytic dye degradation[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(5): 4777-4787.
- [21] Haag W R, Hoigné J R, Gassman E, *et al.* Singlet oxygen in surface waters—Part I: Furfuryl alcohol as a trapping agent[J]. *Chemosphere*, 1984, 13(5): 631-640.
- [22] Wei J, Li K, Yu H, *et al.* Controlled synthesis of manganese oxide nanoparticles encaged in hollow mesoporous silica nanoreactors and their enhanced dye degradation activity[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(12): 6852-6861. ■