

FeAl-LDH@FeS_x-NBC 光催化 降解水中的对氨基苯甲酸

王琬玥, 濮宇豪, 夏睿笛, 黄嘉诚, 任新, 赵雪松

(吉林师范大学 工程学院, 吉林 四平 136000)

摘要: 针对对氨基苯甲酸(PABA)结构稳定且难以分解, 长期存在会导致水体污染的问题, 采用水热法制备以生物质炭(BC)为基底的三维层状 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 催化剂, 构建光催化降解体系, 降解水中的 PABA. 结果表明: FeAl-LDH@FeS_x 成功负载在掺杂 N 元素的生物质炭(NBC)上; 当催化剂用量为 0.3 g/L, pH=5 时, 光催化体系降解 PABA 的效果最佳, 210 min 后去除率可达 95.4%; 在 5 次循环实验后, FeAl-LDH@FeS_x-NBC 仍对 PABA 有较高的去除率, 即可重复利用率较好. 在该体系中主要降解作用的自由基为超氧根自由基(O₂⁻)和光生空穴(h⁺). 光照射使催化剂表面光生电子(e⁻)与 h⁺ 分离, e⁻ 被氧气捕获生成 O₂⁻, h⁺ 被氢氧根捕获生成羟基自由基(·OH), 进而促进整个体系的活性组分产生.

关键词: 对氨基苯甲酸; FeAl-LDH@FeS_x-NBC; 光催化降解体系

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5489(2025)02-0647-08

Photocatalytic Degradation of *p*-Aminobenzoic Acid in Water by FeAl-LDH@FeS_x-NBC

WANG Wanyue, PU Yuhao, XIA Ruidi, HUANG Jiacheng, REN Xin, ZHAO Xuesong

(College of Engineering, Jilin Normal University, Siping 136000, Jilin Province, China)

Abstract: Aiming at the problem of the structural stability and difficulty in decomposition of *p*-aminobenzoic acid (PABA), its long-term existence could lead to water pollution, we prepared a three-dimensional layered FeAl-LDH @ FeS_x-NBC catalyst based on biochar (BC) by using hydrothermal method, and constructed photocatalytic degradation system to degrade PABA in water. The results show that FeAl-LDH@FeS_x is successfully loaded onto biochar doped with N element. When the catalyst dosage is 0.3 g/L and the pH = 5, the photocatalytic system exhibits the best degradation effect of PABA, with a removal rate of 95.4% after 210 min. After 5 cycle tests, FeAl-LDH@FeS_x-NBC still has a high removal rate of PABA, indicating good repeatable utilization. The main free radicals for degradation in this system are superoxide radical (O₂⁻), photogenerated hole (h⁺), light irradiation causes the separation of photogenerated electrons (e⁻) and h⁺ on the catalyst surface, where e⁻ is captured by oxygen to form O₂⁻ and h⁺ is captured by hydroxide ions to form hydroxyl radical (·OH), thereby promoting the generation of active components in the entire system.

收稿日期: 2024-02-27.

第一作者简介: 王琬玥(1998—), 女, 汉族, 博士研究生, 从事高级氧化技术降解水中持久性污染物的研究, E-mail: 15834814573@163.com. **通信作者简介:** 任新(1984—), 男, 汉族, 博士, 副教授, 从事高级氧化技术去除水中新型污染物的研究, E-mail: renxin_hit@126.com.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52270038)和吉林省科技厅面上项目(批准号: 20230101220JC; 20220101073JC).

Keywords: *p*-aminobenzoic acid; FeAl-LDH@FeS_x-NBC; photocatalytic degradation system

近年来,由于人口快速增长和生产过剩,因此产生了各种难降解的有机化合物^[1-2],其中药品和个人护理产品(PPCP)作为一种新兴污染物已引起人们广泛关注^[3].对氨基苯甲酸(PABA)存在于多种类型的 PPCP 中^[4].PABA 的结构稳定且难以分解,在水中长期存在会导致水体污染,针对其独特的理化属性^[5],可开发一种高效去除水中 PABA 的方法.

通常采用高级氧化法去除水中的 PABA.在光催化技术中,层状双金属氢氧化物(LDH)是阴离子二元金属氢氧化物^[6-10],具有优异的光催化性能,是常用的光催化剂.为进一步提高光催化剂效率,可将生物质炭(BC)作为光催化剂的基底.由于其粗糙的表面和丰富的碳空心微管可提供更大的反应面积,从而提高光催化剂的效率^[11-12],因此可将 LDH 和 BC 结合作为光催化剂复合材料.研究人员设计了多种方法以提高复合材料的性能,包括使用硫化钠蚀刻 LDH 和氮掺杂,其中氮掺杂后的生物质炭(NBC)可改善光生电子-空穴对的分离^[13-15].基于此,本文将改性的 LDH 与改性的 BC 结合,制备三维 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 光催化剂,构建光催化体系降解水中的 PABA,并研究该体系对 PABA 的降解效能,揭示光催化降解机制,为光催化高效降解 PABA 提供新方法.

1 材料与方法

1.1 试剂

生物质为吉林省四平市农作物玉米秸秆,氯化铝(AlCl₃)、氯化亚铁(FeCl₂)、氢氧化钠(NaOH)、硫化钠(Na₂S)、氟化铵(NH₄F)和尿素(CH₄N₂O)均为分析纯试剂,购于国药集团化学试剂有限公司.

1.2 材料制备方法

NBC 样品的制备方法:将玉米秸秆洗净,晾干水分后对其进行破碎,过筛得到生物质粉末.称取 1.0 g 生物质粉末和 2.0 g CH₄N₂O 并混合,将混合物置于管式炉中 500 °C 热解 2 h,最终得到的产物记为 NBC.

FeAl-LDH 制备流程:将 FeCl₂ 和 AlCl₃ 按比例溶解于 150 mL 去离子水中,用 1 mol/L 的 NaOH 将 pH 值调节至中性.先将混合物置于 100 mL 反应器中,在 140 °C 加热 24 h 后,再将混合液分别倒至离心管中,用高速离心机水洗 3 次,转速为 5 000 r/min,每次 5 min,得到产物 FeAl-LDH,将产物移至蒸发皿,干燥过夜.

FeAl-LDH@FeS_x-NBC 制备流程:将 FeCl₂ 和 AlCl₃ 按比例溶解于 150 mL 去离子水中,用 1 mol/L 的 NaOH 将 pH 值调节至中性,加入 2 g NBC,超声处理 30 min 后,离心干燥,得到 FeAl-LDH@NBC.将 FeAl-LDH@NBC 在 0.2 mol/L Na₂S 溶液中原位蚀刻 1 h,离心干燥后,得到 FeAl-LDH@FeS_x-NBC.

1.3 材料表征

采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F 型,日本电子公司)观察光催化剂的表面形貌;采用 X 射线衍射(XRD)仪(X-MAX500 型,日本理学株式会社)测定光催化剂的物相组成;采用 Fourier 变换红外(FT-IR)光谱仪(Bruker Vertex 70 型,德国 Bruker 公司)分析光催化剂表面存在的官能团;采用固体紫外可见(UV-Vis)漫反射光谱仪(DRS 型,美国 PE 公司)表征光催化剂的光吸收范围,通过计算可得到光催化剂的能带间隙.

1.4 光催化体系的建立

将 100 mL 特定浓度的 PABA 置于双层烧杯中,加入不同种类催化剂,先进行 30 min 暗反应,再迅速打开光源(300 W,光密度 67 mW/cm² 的氙灯),实验方法同上.间隔相应的时间从反应器中取 2 mL 液体,并用 0.20 μm 的滤膜过滤,利用紫外可见分光光度计测定 PABA 的吸光度,计算降解率.

2 实验结果分析与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 为不同样品的 SEM 照片.由图 1(A)可见,FeAl-LDH 呈纳米片状结构.由图 1(B)可见,

NBC 呈不规则的纤维条状结构. 由图 1(C)可见, FeAl-LDH@FeS_x 和 FeAl-LDH 的结构相似, 均为纳米片状结构, 但 FeAl-LDH@FeS_x 的纳米片状边缘呈模糊虚化状态. 由图 1(D)可见, FeAl-LDH@FeS_x 颗粒随机分布在 NBC 中, 形成一种新型结构, 其中 NBC 起载体作用, 搭载呈纳米片状结构的 FeAl-LDH@FeS_x. 该结构具有良好的均匀性和分散性, 同时催化剂的比表面积增大.

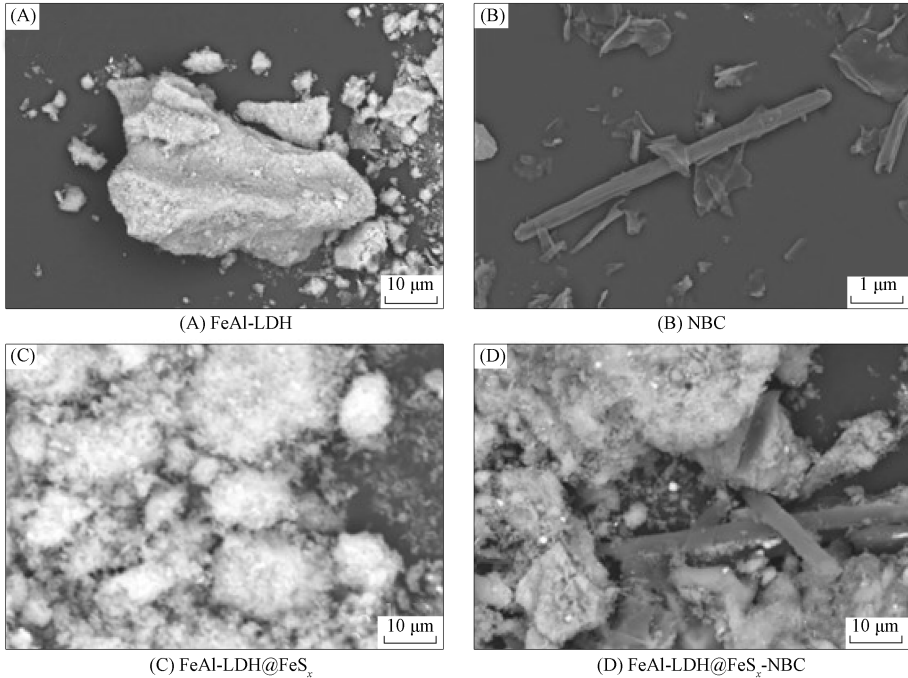


图 1 不同样品的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of different samples

FeAl-LDH 和 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 的 XRD 谱如图 2 所示. 由图 2 可见, FeAl-LDH 的衍射峰 (003) 和衍射峰 (006) 较强, FeAl-LDH 和 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 的 XRD 谱基本相同, 表明制备过程中 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 的结构未发生明显变化^[16]. 在 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 的 XRD 谱中, 位于 18° 处的峰表示存在 NBC.

FeAl-LDH 和 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 的 FT-IR 光谱如图 3 所示. 由图 3 可见, 在 3 400, 522 cm⁻¹ 处出现大量官能团的吸收峰, 分别对应—OH 基团和烯烃基的 C=C 吸收峰. 在 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 中, 存在对应层状双金属氢氧化物—OH 基团的氢键拉伸振动吸收峰^[17].

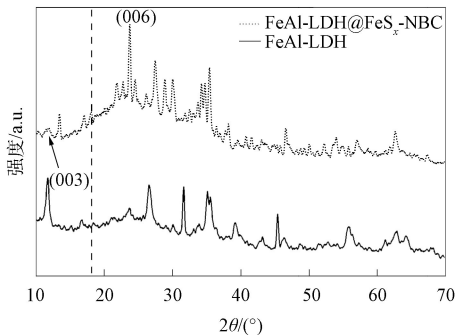


图 2 FeAl-LDH 和 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of FeAl-LDH and FeAl-LDH@FeS_x-NBC

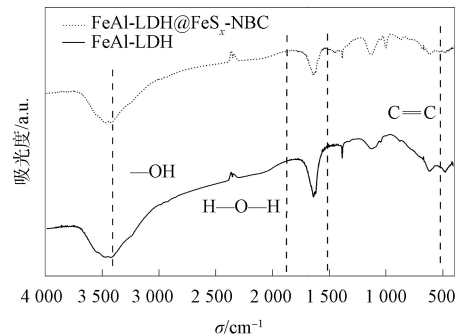


图 3 FeAl-LDH 和 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 的 FT-IR 光谱

Fig. 3 FT-IR spectra of FeAl-LDH and FeAl-LDH@FeS_x-NBC

为研究 FeAl-LDH 和 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 的光学吸收性能, 对二者进行紫外可见漫反射吸收光谱测试, 结果如图 4 所示. 数据经 Kubelka-Munk 算法转换为吸收光谱, 结果如图 5 所示. 由图 4 可见, FeAl-LDH 和 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 的光学吸收主要集中在可见光范围内.

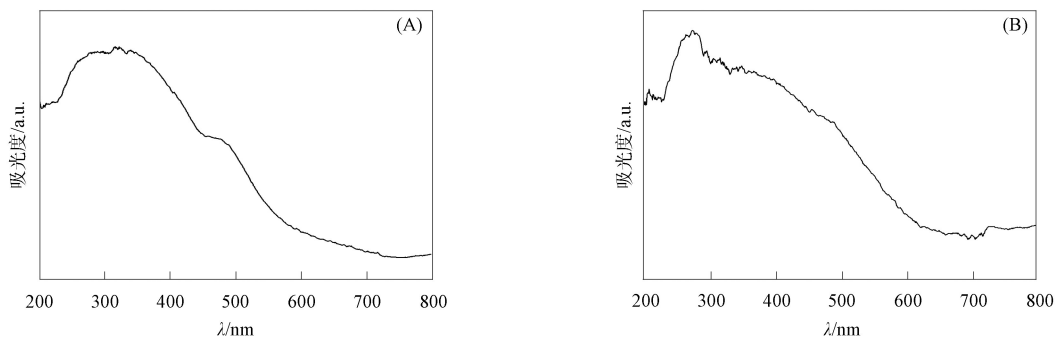


图 4 FeAl-LDH(A)和 FeAl-LDH@FeS_x-NBC(B)的 UV-Vis 漫反射吸收光谱

Fig. 4 UV-Vis diffuse reflectance absorption spectra of FeAl-LDH (A) and FeAl-LDH@FeS_x-NBC (B)

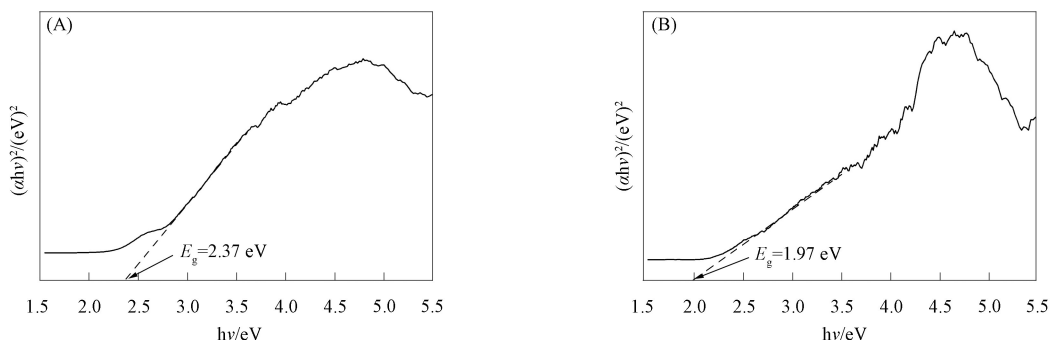


图 5 FeAl-LDH(A)和 FeAl-LDH@FeS_x-NBC(B)的禁带宽度

Fig. 5 Forbidden bandwidth of FeAl-LDH (A) and FeAl-LDH@FeS_x-NBC (B)

为更直观体现复合材料的优越性能,利用 Tauc plot 公式^[18]

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (1)$$

确定二者的禁带宽度,其中 α 为吸收系数, h 为 Planck 常数,间接带隙跃迁 $n=1/2$,直接带隙跃迁 $n=2$, A 为常数, ν 为光的频率, E_g 为禁带宽度。

通过紫外可见漫反射吸收光谱测试,计算($n=2$)得到 FeAl-LDH 和 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 的能带间隙为 2.37,1.97 eV,表明改性后 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 的能带间隙减小,光催化剂的性能增强。由于禁带宽度决定催化剂的光谱吸收范围,因此经改性处理的 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 可充分利用太阳能中的可见光,改善光的利用效率,从而提升光催化剂性能。

2.2 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 光催化体系对 PABA 的降解效果

2.2.1 FeAl-LDH, FeAl-LDH@FeS_x 和 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 催化剂性能评价

催化剂各组分对 PABA 的降解率和一级动力学直线如图 6 所示。由图 6(A)可见,在氙灯照射下,FeAl-LDH@FeS_x-NBC 均高于 FeAl-LDH 和 FeAl-LDH@FeS_x 的降解率。当反应 210 min 时,对 PABA 的降解率可达 95.4%,表明 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 是一种高效的光催化剂材料。

在不同催化剂条件下降解 PABA 的一级反应动力学方程为

$$\ln \frac{\rho_0}{\rho_t} = kt, \quad (2)$$

其中 $k(\text{min}^{-1})$ 为反应速率常数, $\rho_0(\text{mg/L})$ 为反应开始前溶液中 PABA 的质量浓度, ρ_t 为反应 t 时刻溶液中 PABA 的质量浓度。由图 6(B)可见,各种光催化剂对 PABA 的降解效果顺序为 FeAl-LDH@FeS_x-NBC > FeAl-LDH@FeS_x-BC > FeAl-LDH@FeS_x > FeAl-LDH@NBC > FeAl-LDH@BC > FeAl-LDH > NBC > BC,其中 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 复合催化剂的 k 最大,对 PABA 的降解效果最好。

2.2.2 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 用量对 PABA 降解率的影响

FeAl-LDH@FeS_x-NBC 用量对 PABA 降解率的影响及其一级动力学直线如图 7 所示。由图 7(A)可见,随着 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 用量的增加,对 PABA 的降解效果逐渐变差。当催化剂用量从

0.3 g/L 增加至 0.75 g/L 时, PABA 的降解率从 95.4% 下降至 93.8%。这可能是由于大量的催化剂使整体降解液浊度升高, 从而光线透过水层时受到更多阻碍, 导致催化体系的光利用率下降。图 7(B) 的反应一级动力学直线也证明了该结果。因此, 选择催化剂用量为 0.3 g/L 进行后续实验。

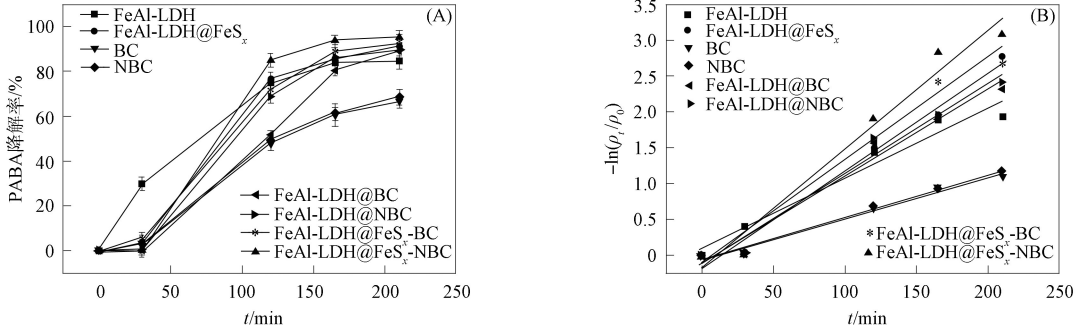


图 6 催化剂各组分对 PABA 的降解率(A)和一级动力学直线(B)

Fig. 6 Degradation rate of PABA by catalyst component (A) and first-order kinetic straight line (B)

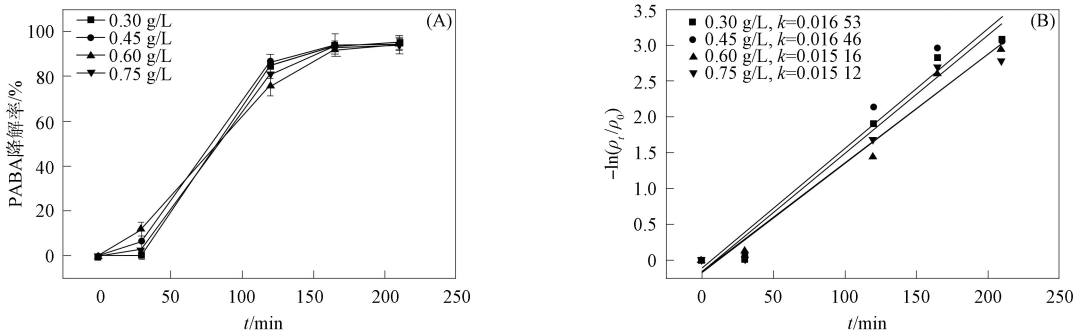


图 7 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 用量对 PABA 降解率的影响(A)和一级动力学直线(B)

Fig. 7 Effect of FeAl-LDH@FeS_x-NBC dosage on degradation rate of PABA (A) and first-order kinetic straight line (B)

2.2.3 PABA 质量浓度对降解率的影响

在催化反应体系中, PABA 质量浓度是影响整体降解效果的重要因素。PABA 质量浓度对降解率的影响和一级动力学直线如图 8 所示。由图 8(A)可见, 降解率随 PABA 质量浓度的增大呈先升高后降低的趋势: 当体系中的 $\rho(\text{PABA})=10\sim 20\text{ mg/L}$ 时, PABA 的降解率呈上升趋势; 当 $\rho(\text{PABA})=30\sim 40\text{ mg/L}$ 时, 体系对 PABA 的降解率下降。出现该现象的原因: 当 PABA 质量浓度较低时, 催化剂用量始终保持在最佳剂量, PABA 质量浓度适当增加会使体系中更多的催化剂参与反应, 所以 PABA 的降解率呈上升趋势; 另一方面, 当 PABA 的质量浓度过高时, 若催化剂的用量不变, 则需更多的活性物质对 PABA 进行降解, 从而使 PABA 的降解率呈下降趋势。因此, 选择 20 mg/L 的 PABA 进行后续实验。

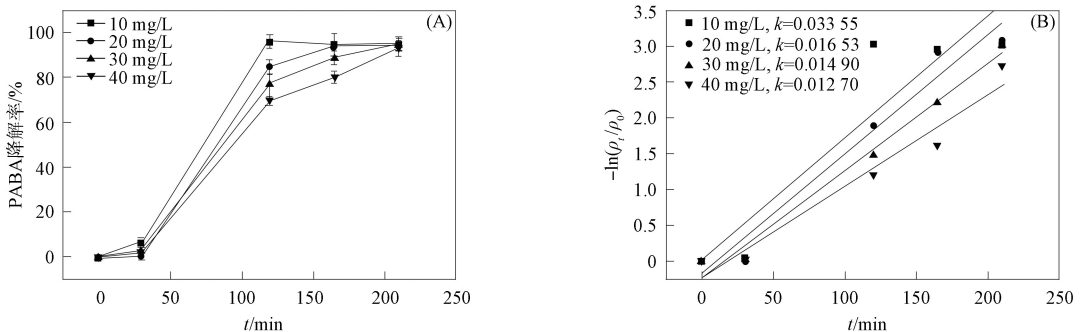


图 8 PABA 质量浓度对降解率的影响(A)和一级动力学直线(B)

Fig. 8 Effect of degradation rate by mass concentration of PABA (A) and first-order kinetic straight line (B)

2.2.4 pH 值对 PABA 降解效果的影响

不同 pH 值对 PABA 降解率的影响和一级动力学直线如图 9 所示. 由图 9(A)可见: 当反应体系的 pH=5 时, PABA 的降解率最大, 为 95.4%; 当反应体系的 pH=8~11 时, PABA 的降解率略下降. 表明对 PABA 降解率的 pH 值适用范围较广, 其中 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 催化剂在碱性条件下也具有良好的催化性能. 由图 9(B)可见, 当反应 210 min 时, pH=5 体系的 PABA 降解效果最好, $k=0.016\ 53\ \text{min}^{-1}$. 在强酸(pH=2)条件下, 整个体系的降解率明显下降. 该现象可归因于酸性条件下不利于生成活性物质, 导致催化剂的光催化性能下降. 因此, 该光催化反应体系在中性或弱酸强碱的条件下可较好地降解 PABA.

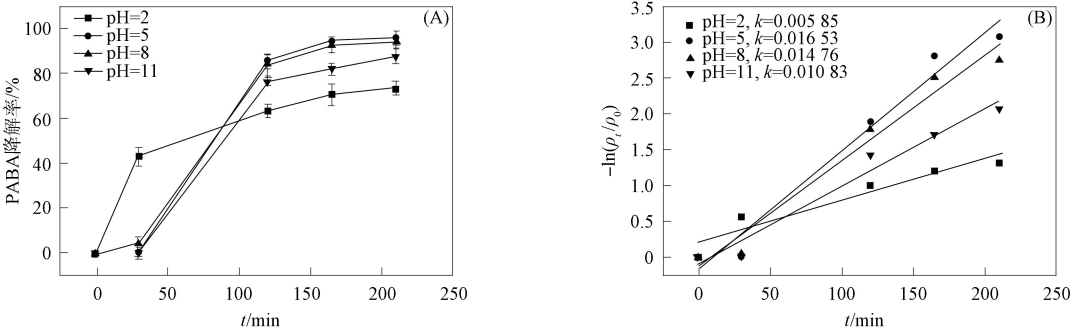


图 9 不同 pH 值对 PABA 降解率的影响(A)和一级动力学直线(B)

Fig. 9 Effect of different pH values on degradation rate of PABA (A) and first-order kinetic straight line (B)

2.3 催化剂稳定性实验

为考察 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 催化剂的稳定性能, 采取回收催化剂的方法, 在氙灯照射下, 用相同的实验条件进行 5 次重复降解 PABA 实验, 结果如图 10 所示. 由图 10 可见, 在进行 5 次重复实验后, FeAl-LDH@FeS_x-NBC 对 PABA 的降解率略降低, 但其降解率仍大于 80%, 表明复合催化剂 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 的结构稳定, 具有良好的光催化性能. 这是由于复合催化剂的复合底物结构稳定, 且可有效阻止层状双金属氢氧化物团聚所致.

为进一步研究复合催化剂在重复使用中稳定性变化的原因, 对比分析降解前后 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 的 X 射线光电子能谱(XPS)数据. 图 11 为光催化降解 PABA 前后样品 Fe 2p 的 XPS. 由图 11 可见, 所有样品在 710, 714 eV 处的峰分别对应 Fe(II)和 Fe(III)的吸收峰. 在光催化反应后, 部分 Fe²⁺ 转化为 Fe³⁺, 这可能是导致复合

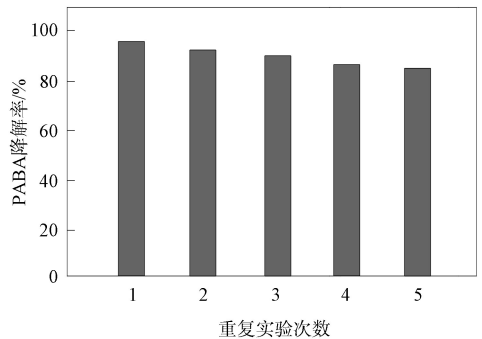


图 10 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 重复 5 次的降解率
Fig. 10 Degradation rate of FeAl-LDH@FeS_x-NBC repeated 5 times

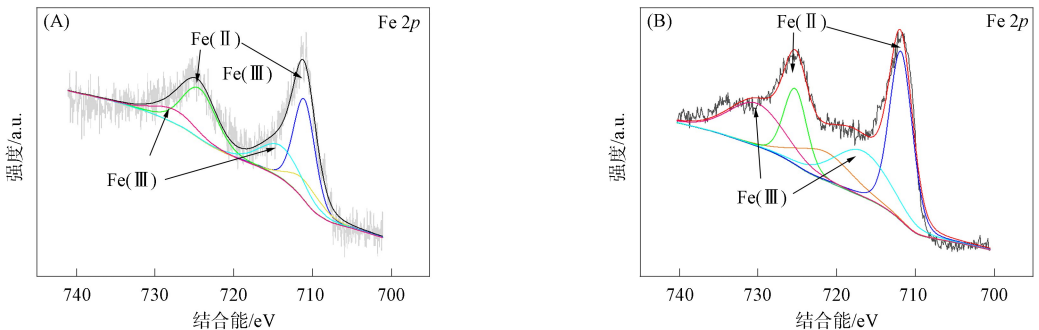


图 11 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 使用前(A)和使用后(B)Fe 2p 的 XPS

Fig. 11 XPS of Fe 2p before (A) and after (B) FeAl-LDH@FeS_x-NBC use

催化剂在重复使用中稳定性变化的原因之一。

2.4 降解机理分析

2.4.1 活性物种捕获实验

FeAl-LDH@FeS_x-NBC 复合催化剂在双效催化体系降解 PABA 过程中, 涉及羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧根自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)、单线态氧($^1\text{O}_2$)以及光生空穴(h^+)4 种活性组分参与反应。FeAl-LDH@FeS_x-NBC 的活性组分捕获实验结果如图 12 所示。由图 12 可见, 加入对苯醌和 EDTA-2Na 后, 催化剂对 PABA 的降解效果明显下降, 而加入叔丁醇和糠醇时并未明显影响整体降解效果, 表明 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 h^+ 在体系中起主要作用, 而 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 在体系中不起主要作用, 对实验结果的影响较小。

2.4.2 降解反应机理

FeAl-LDH@FeS_x-NBC 复合催化剂光降解 PABA 的机理如下:

1) 在反应体系中, 从 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 中分离出光生电子(e^-)和 h^+ , 其中 NBC 在可见光激发下改善了光生电子-空穴对分离, 同时也有效改善了 FeAl-LDH@FeS_x 的团聚, 从而增强了复合催化剂的光催化性能;

2) 在反应体系中, 光照射使 e^- 和 h^+ 分离, e^- 可被氧气捕获生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$, h^+ 可被氢氧根捕获生成 $\cdot\text{OH}$, 进而促进整个体系的活性组分产生。结合实验数据分析, 该体系中少部分 h^+ 被捕获生成 $\cdot\text{OH}$, 大部分 h^+ 直接参加反应;

3) 改性后的复合催化剂可提供一定的 $^1\text{O}_2$, 这是 Na₂S 改性带来的活性物质, 反应过程为



上述光催化剂机理如图 13 所示。

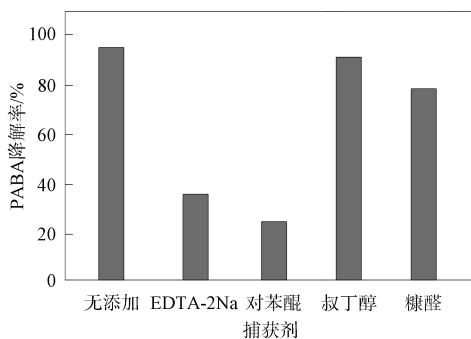


图 12 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 的活性组分捕获实验结果
Fig. 12 Results of ROS capture experiment of FeAl-LDH@FeS_x-NBC

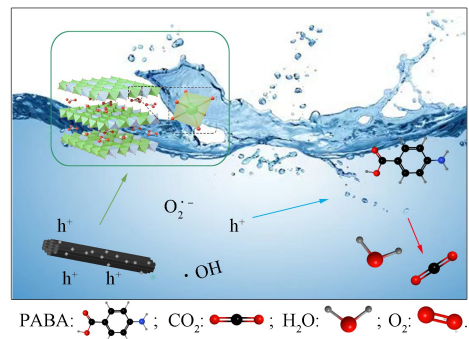


图 13 光催化机理
Fig. 13 Photocatalytic mechanism

3 结论

1) 与 FeAl-LDH 相比, 负载 NBC 的 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 复合催化剂稳定性更好, 产生活性组分的能力更强, 对 PABA 的降解性能更好。

2) 在室温条件下, 当催化剂用量为 0.3 g/L, pH=5 时, 光催化体系降解 PABA 的效果最佳, 210 min 后 PABA 的降解率可达 95.4%。在 5 次循环实验后, FeAl-LDH@FeS_x-NBC 仍对 PABA 有较高的去除率, 即可重复利用性较好。

3) 在该体系中起主要作用的自由基为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 h^+ , 光照射使 e^- 和 h^+ 分离, e^- 被氧气捕获生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$, h^+ 被氢氧根捕获生成 $\cdot\text{OH}$, 进而促进整个体系的活性组分产生。

4) 通过水热法制备的 FeAl-LDH@FeS_x-NBC 复合催化剂可光催化降解 PABA, 效果良好, 具有

广阔的应用前景.

参 考 文 献

- [1] GHOLAMI P, KHATAEE A, SOLTANI R D C, et al. Photocatalytic Degradation of Gemifloxacin Antibiotic Using Zn-Co-LDH@Biochar Nanocomposite [J]. J Hazard Mater, 2020, 382: 121070-1-121070-12.
- [2] LI L X, HAN J Z, HUANG X H, et al. Organic Pollutants Removal from Aqueous Solutions Using Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Adsorbents: A Review [J]. Environ Chem Eng, 2023, 11: 111217-1-111217-24.
- [3] SU C, CUI Y, LIU D, et al. Endocrine Disrupting Compounds, Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Aquatic Environment of China: Which Chemicals Are the Prioritized Ones [J]. Sci Total Environ, 2020, 720: 137652-1-137652-10.
- [4] TSOUMACHIDOU S, VELEGRAKI T, POULIOS I. TiO₂ Photocatalytic Degradation of UV Filter *para*-Aminobenzoic Acid under Artificial and Solar Illumination [J]. J Chem Technol Biotechnol, 2016, 91: 1773-1781.
- [5] KHAN J A, SAYED M, SHAH N S, et al. Synthesis of Eosin Modified TiO₂ Film with Co-exposed {001} and {101} Facets for Photocatalytic Degradation of *para*-Aminobenzoic Acid and Solar H₂ Production [J]. Appl Catal B: Environ, 2020, 265: 118557-1-118557-12.
- [6] SOLAR S, GETOFF N, ZONA R, et al. Oxidation of *ortho*- and *para*-Aminobenzoic Acid. A Pulse Radiolysis- and Gamma Radiolysis Study [J]. Radiat Phys Chem, 2011, 80: 932-936.
- [7] ZHOU L, JI Y F, ZENG C, et al. Aquatic Photodegradation of Sunscreen Agent *p*-Aminobenzoic Acid in the Presence of Dissolved Organic Matter [J]. Water Res, 2013, 47: 153-162.
- [8] LI L X, FU R, ZOU J L, et al. Research Progress of Iron-Based Catalysts in Ozonation Wastewater Treatment [J]. ACS ES&T Water, 2023, 3(4): 908-922.
- [9] ZHU J Y, ZHU Z L, ZHANG H, et al. Enhanced Photocatalytic Activity of Ce-Doped Zn-Al Multi-metal Oxide Composites Derived from Layered Double Hydroxide Precursors [J]. Colloid Interface Sci, 2016, 481: 144-157.
- [10] GHOLAMI P, DINPAZHGH L, KHATAEE A, et al. Facile Hydrothermal Synthesis of Novel Fe-Cu Layered Double Hydroxide/Biochar Nanocomposite with Enhanced Sonocatalytic Activity for Degradation of Cefazolin Sodium [J]. J Hazard Mater, 2020, 381: 120742-1-120742-16.
- [11] WANG Z R, CAI X W, XIE X Y, et al. Visible-LED-Light-Driven Photocatalytic Degradation of Ofloxacin and Ciprofloxacin by Magnetic Biochar Modified Flower-Like Bi₂WO₆: The Synergistic Effects, Mechanism Insights and Degradation Pathways [J]. Sci Total Environ, 2021, 764: 142879-1-142879-13.
- [12] VELO-GALA I, LÓPEZPEÑALVER J J, SÁNCHEZPOLO M S, et al. Role of Activated Carbon Surface Chemistry in Its Photocatalytic Activity and the Generation of Oxidant Radicals under UV or Solar Radiation [J]. Appl Catal B: Environ, 2017, 207: 412-423.
- [13] FANG Q Z, YE S J, YANG H L, et al. Application of Layered Double Hydroxide-Biochar Composites in Wastewater Treatment: Recent Trends, Modification Strategies, and Outlook [J]. J Hazard Mater, 2021, 420: 126569-1-126569-15.
- [14] ZENG H X, DENG L, ZHANG H J, et al. Development of Oxygen Vacancies Enriched CoAl Hydroxide@Hydroxysulfide Hollow Flowers for Peroxymonosulfate Activation: A Highly Efficient Singlet Oxygen-Dominated Oxidation Process for Sulfamethoxazole Degradation [J]. J Hazard Mater, 2020, 400: 123297-1-123297-10.
- [15] WANG T Y, LIU S X, MAO W, et al. Novel Bi₂WO₆ Loaded N-Biochar Composites with Enhanced Photocatalytic Degradation of Rhodamine B and Cr(VI) [J]. J Hazard Mater, 2020, 389: 121827-1-121827-11.
- [16] YE Q Y, HUANG Z Y, WU P X, et al. Promoting the Photogeneration of Hydrochar Reactive Oxygen Species Based on FeAl Layered Double Hydroxide for Diethyl Phthalate Degradation [J]. J Hazard Mater, 2020, 388: 122120-1-122120-12.
- [17] SAIHAH F B D, SU B L, BETTAHAR N. Nickel-Iron Layered Double Hydroxide (LDH): Textural Properties upon Hydrothermal Treatments and Application on Dye Sorption [J]. J Hazard Mater, 2009, 165(1/2/3): 206-217.
- [18] GHOLAMI P, KHATAEE A, SOLTANI R D C, et al. Photocatalytic Degradation of Gemifloxacin Antibiotic Using Zn-Co-LDH@Biochar Nanocomposite [J]. J Hazard Mater, 2020, 328(15): 121070-1-121070-12.