

# Fe( II ) / CDs / CN 复合材料催化降解含酚工业废水的动力学与机理研究

孙建芳, 其布日, 徐淼鑫, 褚栋良, 杨 淼\*

(武汉理工大学化学化工与生命科学学院, 湖北 武汉 430000)

**摘要:**采用热聚合-浸渍法合成 Fe( II ) / CDs / CN 催化剂催化降解含酚废水。利用 XRD, BET, XPS 等对催化剂进行表征, 并研究了苯酚降解的最佳条件。结果表明, Fe( II ) / CDs / CN 催化剂不仅对苯酚溶液具有不错的催化降解性能, 而且在实际工业废水中也能很好地催化降解苯酚。该催化剂在处理工业含酚废水领域有一定的应用前景。

**关键词:**苯酚; 催化剂; 降解; 工业废水

**中图分类号:** TQ09

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2023)10-0126-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.024

## Kinetics and mechanism in catalytic degradation of phenol-containing industrial wastewater by Fe( II ) / CDs / CN composite

SUN Jian-fang, QI Bu-ri, XU Miao-xin, CHU Dong-liang, YANG Miao\*

(School of Chemistry, Chemical Engineering and Life Sciences, Wuhan University of Technology, Wuhan 430000, China)

**Abstract:** Fe( II ) / CDs / CN catalyst that is synthesized via hot polymerization-impregnation method is used to catalyze the degradation of phenol-containing wastewater. The catalyst is characterized by means of XRD, BET and XPS, and the optimum conditions for phenol degradation are studied. Results show that Fe( II ) / CDs / CN catalyst has good catalytic degradation performance for phenol solution, also can catalyze the degradation of phenol in actual industrial wastewater. This catalyst has a certain application prospect in the treatment of industrial phenol-containing wastewater.

**Key words:** phenol; catalyst; degradation; industrial wastewater

酚类作为工业中普遍使用的化工原料, 同时也是众多工业生产的副产物<sup>[1]</sup>, 而且苯酚类污染物还会对人体造成持久性的伤害, 如致癌、致畸、致突变等<sup>[2]</sup>。在酚类化合物中苯酚是最常见的代表, 其结构简单并且苯环稳定性较高, 酚羟基水溶性较好, 且属于原型质毒物, 即使较低浓度依然会对水环境造成严重危害<sup>[3]</sup>。因此, 如何高效降解工业废水中的苯酚污染物成为一个亟待解决的问题。

含酚工业废水的处理技术主要有物理法、化学法和生物法<sup>[4]</sup>, 物理法价格昂贵、产生大量污泥, 而生物处理法在好氧条件下不易代谢酚类工业废水<sup>[5]</sup>。相较于这 2 种处理技术, 化学法操作简单、效率高、应用范围广。1894 年 Henry J. H. Fenton 发现了芬顿氧化法<sup>[6]</sup>, 芬顿氧化法是处理水和废水的有效方法。芬顿氧化法用于去除废水中的有毒和不可生物降解物质<sup>[7]</sup>。在芬顿氧化法中, 有机物通过产生的羟基自由基进行氧化去除<sup>[8]</sup>。但是上述反应都

是受 pH 所限, 否则会产生大量污泥, 对环境造成大量污染。于是许多学者通过将 Fe 离子固定在碳基材料上来获得非均相芬顿催化剂, 如氮化碳 (CN) 材料, 该材料具有稳定的结构, 并有类石墨层状结构, 具有丰富的结合位点<sup>[8]</sup>。碳纳米点 (CDs) 是一种纳米材料 (小于 5 nm), 具有良好的生物相容性和水溶性<sup>[16-17]</sup>, 并且能独立催化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生羟基自由基。而且金属离子掺杂石墨相氮化碳/碳纳米点材料已有大量研究和应用, 并且在有机污染水处理方面有良好的效果<sup>[9-11]</sup>。

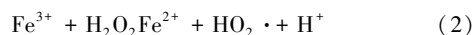
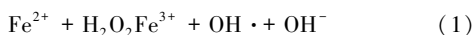
2021 年 Yang 和 Bai 等<sup>[9-11]</sup>研究的掺杂金属离子和金属氧化物的石墨相氮化碳/碳纳米点复合材料在有机污染物降解的过程中表现出优异的催化效率。CN 和 CDs 在改性之后合成的复合材料表现出高的催化活性。Liu 等<sup>[12]</sup>研究证明了 CN 和 CDs 形成的复合材料在没有光的情况下对 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解和 ·OH 产生也有一定的作用。Fang 等<sup>[14]</sup>提出了掺杂亚

收稿日期: 2022-12-15; 修回日期: 2023-07-30

基金项目: 国家自然科学基金青年项目 (21707108)

作者简介: 孙建芳 (1996-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污水处理, sunjianfang@whut.edu.cn; 杨淼 (1984-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为污水处理, 通讯联系人, yangmiao@whut.edu.cn。

铁离子的 CN/CDs 复合材料,说明了发生在该复合材料表面的  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解反应,及溶液中的 Haber-Weiss 反应[见式(1)、式(2)]<sup>[13]</sup>,同时促进了  $\cdot\text{OH}$  的生成,显著提高了有机污染物的去除效率<sup>[14]</sup>。结果表明了金属离子及金属氧化物掺杂的 CN/CDs 复合材料具有优异的催化效率。



笔者通过两步法合成 Fe(II)/CDs/CN 材料<sup>[14]</sup>,并对其表征分析,考察了催化剂用量、废水中苯酚初始质量浓度、初始 pH 和初始双氧水浓度对苯酚降解的影响。并且探究了催化剂的溶液反应、自由基捕捉实验和催化剂的循环实验。

## 1 试剂与仪器

### 1.1 试剂

尿素、一水合柠檬酸、七水合硫酸亚铁、苯酚,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;氢氧化钠、30%过氧化氢、硫酸、4-氨基安替比林、铁氰化钾、氨水、硫酸汞、硫酸银、重铬酸钾、盐酸、甲醇、对苯醌。

### 1.2 仪器

马弗炉;场发射高分辨率透射电子显微镜;X 射线衍射仪;X 射线光电子能谱仪;BET 比表面积测试仪;恒温加热磁力搅拌器;恒温鼓风干燥箱;分析天平;pH 计;紫外-可见分光光度计。

## 2 实验方法

### 2.1 催化剂的制备

采用两步法合成 Fe(II)/CDs/CN 材料<sup>[14]</sup>,首先以柠檬酸和尿素为碳点和石墨相氮化碳的原料,用热聚合的方法合成碳纳米点/石墨相氮化碳;然后使用浸渍法将亚铁离子负载在 CDs/CN 上<sup>[18]</sup>,得到灰黑色的样品,用玛瑙研钵研磨成粉末状,得到 Fe(II)/CDs/CN 材料。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 苯酚浓度的测定

苯酚溶液浓度用 4-氨基安替比林分光光度法进行测量。用吸光度与苯酚溶液浓度做标准曲线,相关系数  $R^2$  大于 0.99。工业废水的苯酚用高效液相色谱仪进行检测,液相条件为: $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=55:45$ ,总流速为  $0.5 \text{ mL/min}$ ,检测波长为  $270 \text{ nm}$ ,使用峰面积与苯酚溶液浓度做标准曲线,相关系数  $R^2$  大于 0.99。利用快速消解分光光度法(HJ/T 399—2007)检测化学需氧量。

#### 2.2.2 Fe(II)/CDs/CN 复合材料对苯酚降解的实验

量取  $100 \text{ mL}$  的苯酚溶液( $200 \text{ mg/L}$ ),用浓度为  $0.1 \text{ mmol/L}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液和  $\text{NaOH}$  溶液调节溶液的 pH,然后加入一定量的 Fe(II)/CDs/CN 复合材料,用磁子搅拌  $5 \text{ min}$  使催化剂均匀分散,最后,加入双氧水,开始反应;在设计好的时间点取样用来测量苯酚浓度。整个反应在恒温加热磁力搅拌器上进行。

对含苯酚的工业废水的降解实验,首先配制苯酚质量浓度为  $150 \text{ mg/L}$  的溶液,调节 pH 为 5,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $50 \text{ mmol/L}$ ,催化剂质量浓度为  $0.5 \text{ g/L}$ 。工业废水主要检测苯酚浓度和处理前后废水的 COD 值。

### 2.3 循环实验

为了评估催化剂的性能,在  $25^\circ\text{C}$ 、 $200 \text{ mL}$  反应器中,用  $0.5 \text{ g/L}$  催化剂催化  $200 \text{ mg/L}$  苯酚的降解,反应  $40 \text{ min}$  后,向溶液中加入高浓度苯酚溶液并且补充双氧水,将苯酚质量浓度调节至  $200 \text{ mg/L}$ ,重复上述操作 3 次,并在设置时间点检测苯酚浓度。

### 2.4 活性物质的检测

为了研究活性物质的作用,对苯酚溶液进行自由基捕捉实验,淬灭剂使用甲醇<sup>[19]</sup>和对苯醌<sup>[14]</sup>,甲醇主要作为  $\cdot\text{OH}$  的捕捉剂,对苯醌用作  $\text{O}_2\cdot^-$  的选择清除剂,通过加入不同的淬灭剂来对比苯酚的降解率来探究整个体系的活性物种。

## 3 结果与讨论

### 3.1 材料的表征

通过 XPS 研究了 Fe(II)/CDs/CN 复合材料的化学成分和化学状态,结果如图 1 所示。从图 1(c)中可以看出,通过 XPSPEAK41 软件拟合后的  $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$  和  $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$  谱图中均有 2 个峰,该拟合结果对应于 Fe(II)和 Fe(III)的结合能峰值,表明部分 Fe(II)被氧化成了 Fe(III)。该结果与 XRD 的分析结果一致。由图 1(b)可知,N 元素以 3 种键的形式存在,分别是  $\text{C}=\text{N}$  键、 $\text{N}-(\text{C})_3$  键以及  $\text{C}-\text{N}-\text{C}$  键。由图 1(d)中可以看出,C 的存在形式要比 N 元素更多样,分别为  $\text{C}-\text{C}$  键、 $\text{C}-\text{H}$  键、 $\text{C}-\text{O}$  键、 $\text{C}=\text{O}$  键和  $\text{COOR}$  键<sup>[21-28]</sup>。表明碳点(CDs)成功负载在 Fe(II)/CDs/CN 复合材料上,这和 TEM 的分析结果相对应。综合 XRD、BET、TEM 等表征结果表明催化剂的成功合成。

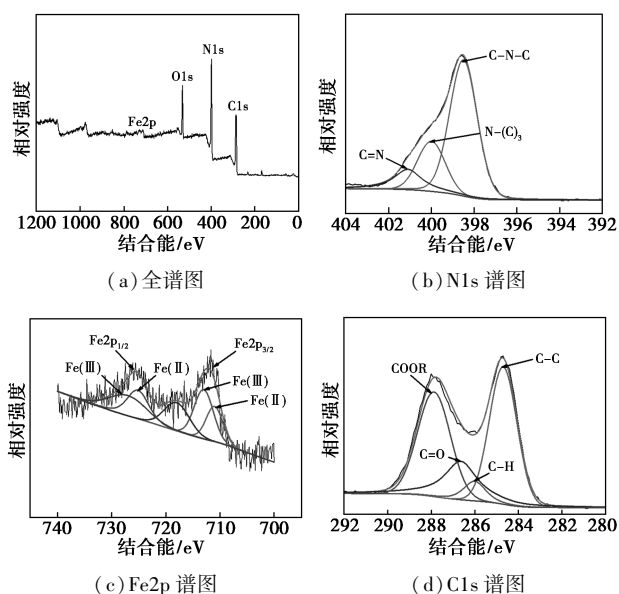
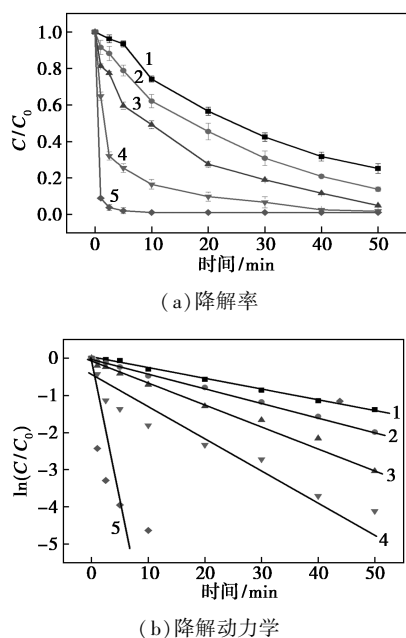


图 1 Fe(II)/CDs/CN 材料的 XPS 图

### 3.2 影响苯酚分解的因素

#### 3.2.1 催化剂质量浓度的影响

催化剂质量浓度对苯酚降解的影响如图 2(a) 所示。将图 2(a) 中数据进行动力学模型拟合, 结果如图 2(b) 所示, 其结果更符合一级反应动力学模型, 拟合结果如表 1 所示。



1—0.05 g/L; 2—0.1 g/L; 3—0.15 g/L; 4—0.2 g/L; 5—0.3 g/L

图 2 催化剂质量浓度对苯酚分解影响

注:  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 15 \text{ mmol/L}$ ,  $C_0 = 200 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 5$ 。

由图 2 和表 1 中可以看出, 随着催化剂的质量浓度的增加, 苯酚降解率和反应速率常数也逐渐增大, 原因是活化剂用量增加使得反应体系中的活性

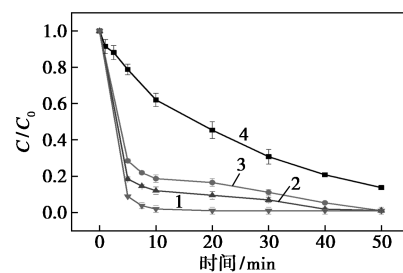
表 1 催化剂质量浓度对苯酚降解率和动力学参数的影响

催化剂的质量浓度 / ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	苯酚初始质量浓度 / ( $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	苯酚降解率 / %	$k_1$ / $\text{min}^{-1}$	$R^2$
0.05	0.2	75.9	0.0287	0.9966
0.10	0.2	86.3	0.0387	0.9986
0.15	0.2	97.4	0.0557	0.9899
0.20	0.2	99.4	0.0730	0.9344
0.30	0.2	99.9	0.3737	0.6909

位点增加, 反应速率增快。但再增加催化剂的质量浓度到 0.3 g/L 时, 降解速率虽然继续增加, 但是考虑到成本等各方面因素, 当催化剂质量浓度为 0.15 g/L 时苯酚降解率已经基本达到 100%。

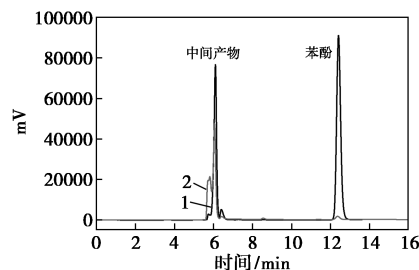
#### 3.2.2 不同苯酚质量浓度的影响

苯酚质量浓度对苯酚降解的影响如图 3(a) 所示。从图 3(a) 中可以看出, 当苯酚的质量浓度为 200 mg/L 时苯酚降解为 86.3%, 苯酚质量浓度减少 (小于 200 mg/L) 时苯酚降解率达到 100%, 这是因为苯酚处于低质量浓度时, 反应体系中强氧化性自由基充足并能降解溶液中的苯酚。苯酚及中间产物的液相色谱图如图 3(b) 所示。从图 3(b) 中可以看出, 反应 5 min 时中间产物的峰面积与反应 20 min 时的差不多, 但反应 20 min 时出现了新的峰并且苯



1—50 mg/L; 2—100 mg/L; 3—150 mg/L; 4—200 mg/L

(a) 降解率



1—反应 5 min; 2—反应 20 min

(b) 液相色谱图

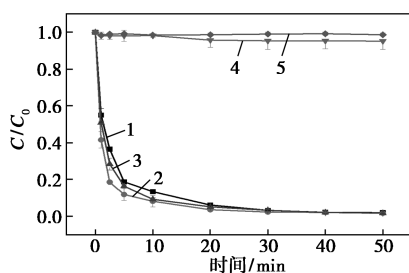
图 3 苯酚质量浓度对苯酚降解影响

注:  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 15 \text{ mmol/L}$ , 催化剂质量浓度 = 0.1 g/L,  $\text{pH} = 5$ 。

酚的特征峰基本消失,这是苯酚降解产生的中间产物再次降解产生的新中间产物导致的。而在反应 5 min 之后反应速率降低,这是因为苯酚降解产生的中间产物与苯酚降解形成竞争所致。

### 3.2.3 不同 pH 的影响

pH 可以控制催化剂活性、氧化剂和底物的活性、主要铁物种以及过氧化氢的稳定性<sup>[29-30]</sup>。因此,考察了溶液初始 pH 对降解苯酚的影响,如图 4 所示。从图 4 中可以看出,随着 pH 的增加苯酚的降解率明显降低,这是由于较高 pH 下  $H_2O_2$  的分解、羟基自由基的氧化电位降低以及催化剂失活形成氢氧化铁络合物,导致  $\cdot OH$  的还原。在溶液初始 pH 为 7 时,苯酚在反应 50 min 内完全降解。Fe(II)/CDs/CN 催化剂在中性 pH 范围内的活性高于非均相类芬顿催化剂<sup>[30-31]</sup>。因此,在中性或酸性的 pH 范围内,无需调整介质的 pH 即可实现有效氧化。



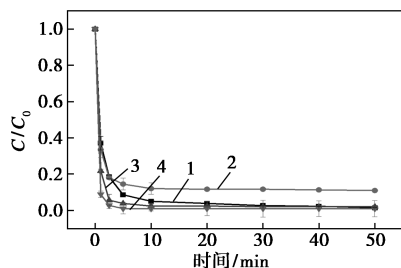
1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9; 5—pH=11

图 4 不同 pH 对苯酚降解影响

注:  $c(H_2O_2) = 15 \text{ mmol/L}$ ,  $C_0 = 200 \text{ mg/L}$ , 催化剂质量浓度 =  $0.2 \text{ g/L}$ 。

### 3.2.4 $H_2O_2$ 浓度的影响

$H_2O_2$  浓度对苯酚降解的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出,  $H_2O_2$  浓度在  $5 \text{ mmol/L}$  时苯酚的降解率为  $65.85\%$ ,  $H_2O_2$  浓度增加到  $15 \text{ mmol/L}$  时苯酚的降解率达到  $100\%$ ,这是由于  $H_2O_2$  浓度的增加会



1— $5 \text{ mmol/L}$ ; 2— $10 \text{ mmol/L}$ ; 3— $15 \text{ mmol/L}$ ; 4— $20 \text{ mmol/L}$

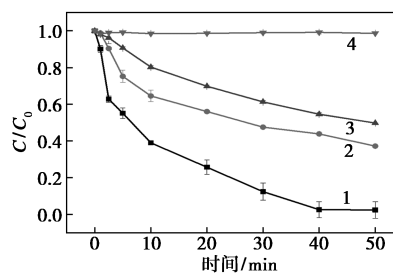
图 5 双氧水浓度对苯酚降解影响

注:  $C_0 = 200 \text{ mg/L}$ , 催化剂质量浓度 =  $0.2 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5$ 。

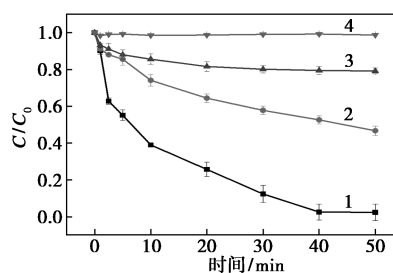
生更多的羟基自由基<sup>[33]</sup>。但是增加到  $20 \text{ mmol/L}$  时除了降解速率略微增加,在  $50 \text{ min}$  时降解率是一样的,因此,最佳  $H_2O_2$  浓度为  $15 \text{ mmol/L}$ 。

### 3.2.5 活性物种的探究实验

苯酚降解过程中参与反应的活性物种如图 6 所示。向溶液中添加不同浓度的甲醇,以清除系统中产生的羟基自由基<sup>[33]</sup>。从图 6(a)中可以看出,苯酚的降解在甲醇的作用下受到抑制,表明苯酚可以通过羟基自由基的作用进行分解。并且,在甲醇过量的情况下苯酚基本停止降解。采用对苯醌作为主要清除超氧自由基的去除剂,但也会对羟基自由基进行清除<sup>[34]</sup>。从图 6(b)中可以看出,在同等浓度下,对苯醌的抑制效果要比甲醇更强烈,这是由于对苯醌在去除超氧自由基的同时也会对羟基自由基进行清除<sup>[14]</sup>。因此,苯酚降解过程中参与反应的活性物种主要是超氧自由基和羟基自由基。



(a) 甲醇作为清除剂



(b) 对苯醌作为清除剂

1—对照; 2— $50 \text{ mmol/L}$ ; 3— $100 \text{ mmol/L}$ ; 4— $200 \text{ mmol/L}$

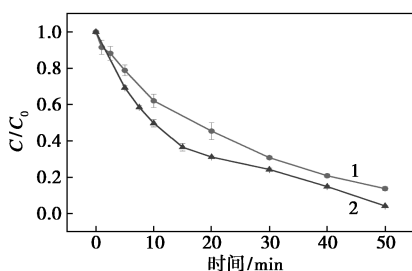
图 6 活性物种的探究实验图

注:  $C_0 = 200 \text{ mg/L}$ ,  $c(H_2O_2) = 15 \text{ mmol/L}$ , 催化剂质量浓度 =  $0.1 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5$ 。

### 3.2.6 催化剂的溶液反应

在整个降解过程中,除了催化剂表面反应外,溶液反应也起着一定的作用。反应  $1 \text{ min}$  时用  $0.22 \mu\text{m}$  的过滤头过滤出滤液,在相同条件下反应,滤液和原溶液苯酚质量浓度随时间的变化情况如图 7 所示。从图 7 中可以看出,非均相的苯酚降解率大于滤液的,表明羟基自由基在均相反应中产生。因此,可以推断降解过程存在类似之前报道的溶液

中的 Haber-Weiss 反应,并占据主导作用<sup>[13-14]</sup>,而且伴随着表面反应共同作用降解苯酚。



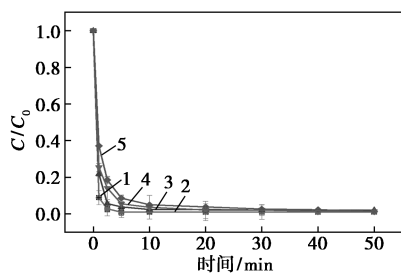
1—滤液;2—0.15 g/L

图 7 溶液反应的探究实验图

注:  $C_0 = 200 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 15 \text{ mmol/L}$ ,  $\text{pH} = 5$ 。

### 3.2.7 循环实验

苯酚降解的重复实验结果如图 8 所示。从图 8 中可以看出,经过 5 个降解循环,每个循环结束时苯酚的最终降解率分别为 100%、99.80%、99.73%、98.7%和 98.5%。Fe(II)/CDs/CN 可以通过反应连续有效地降解苯酚,这和本课题组之前研究催化剂的循环性能一致。原因是 Fe-C 络合物诱导 Fe(II)向 Fe(III)循环,以持续分解  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,并且持续产生羟基自由基<sup>[14]</sup>,表明其具有很高的稳定性。综上所述,Fe(II)/CDs/CN 具有较强的催化能力,可以有效并稳定地处理含苯酚废水。



1—第 1 次;2—第 2 次;3—第 3 次;4—第 4 次;5—第 5 次

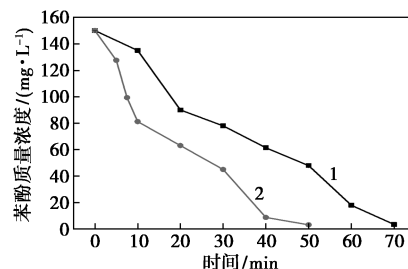
图 8 苯酚降解的循环实验

注:  $C_0 = 200 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 15 \text{ mmol/L}$ , 催化剂质量浓度 =  $0.5 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5$ 。

### 3.2.8 工业废水中苯酚降解的研究

苯酚工业废水在催化剂的作用下的降解效果如图 9(a)所示。从图 9(a)中可以看出,反应 70 min 后苯酚基本降解完全,但与纯苯酚降解的降解速率不同。工业废水的液相色谱图如图 9(b)所示。从图 9(b)中可以看出,工业废水中除了有苯酚外还有大量其他物质,这些物质与苯酚的降解反应产生竞争关系。COD 去除率为 69.8%,工业废水的 COD 没能去除完全,这是由于工业废水中的一些物质无

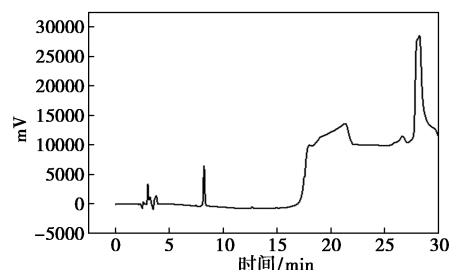
法被本催化剂催化降解,但值得关注的是苯酚的降解效果很好。



1—工业废水;2—纯苯酚

(a)工业废水中苯酚的降解率

注:工业废水:苯酚质量浓度 =  $150 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 50 \text{ mmol/L}$ , 催化剂质量浓度 =  $0.5 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5$ ;纯苯酚:苯酚质量浓度 =  $150 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 15 \text{ mmol/L}$ , 催化剂质量浓度 =  $0.1 \text{ g/L}$ ,  $\text{pH} = 5$ 。



(b)工业废水的液相色谱图

图 9 工业废水苯酚的降解

### 3.3 降解机理研究

Fe(II)/CDs/CN 催化剂降解苯酚的机理如图 10 所示。在 Fe(II)/CDs/CN 催化剂与苯酚溶液的混合体系中,苯酚可以在本体系中有效地被催化降解,并且在上面的活性物质的探究实验中得出本催化剂存在的活性物质主要是羟基自由基和超氧基自由基<sup>[14]</sup>,这些自由基与苯酚反应后形成中间产物,这些中间产物被进一步氧化,最终形成二氧化碳和水<sup>[35]</sup>。

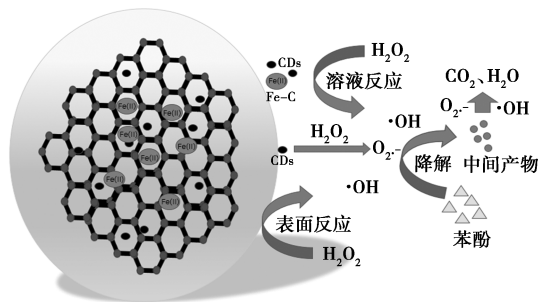


图 10 苯酚降解的机理

## 4 结论

Fe(II)/CDs/CN 催化剂能够有效降解苯酚,遵

循一级反应动力学,并且在真正的工业废水降解苯酚也十分有效,在苯酚的降解中,初始 pH 为 5 的条件下,当 Fe(II)/CDs/CN 催化剂质量浓度为 0.2 g/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度为 15 mmol/L、苯酚的质量浓度为 200 mg/L 时,50 min 内完全降解,这归因于 Fe(II)/CDs/CN 催化剂表面上或附近的类芬顿反应。清除剂的作用表明,羟基自由基是导致苯酚降解的主要氧化剂。在循环实验中 Fe(II)/CDs/CN 催化剂经过 3 个循环后苯酚的降解率也接近 100%。在处理工业废水中苯酚也有很好地降解效果,虽然 COD 的去除率只为 69.8%,但也为本催化剂作为去除废水中其他有机化合物提供了替代途径。

### 参考文献

- [1] 范荣桂,高海娟,李贤,等.含酚废水综合治理新技术及其研究进展[J].水处理技术,2013,39(4):5-8,19.
- [2] Zhang G,Zhang X,Meng Y,et al.Layered double hydroxides-based photocatalysts and visible-light-driven photodegradation of organic pollutants: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 392:123684.
- [3] Ssc A,Ch B,Chlc D,et al.De Novo synthesis of platinum-nanoparticle-encapsulated UiO-66-NH<sub>2</sub> for photocatalytic thin film fabrication with enhanced performance of phenol degradation-ScienceDirect [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 397:122431.
- [4] Gma B,Hha B,Xi L C,et al.A bibliometric analysis of industrial wastewater treatments from 1998 to 2019 [J]. Environmental Pollution (Barking, Essex), 1987,275:115785.
- [5] 李许斌,张明亮,王鹏.含酚废水处理技术的研究与进展[C]//辽宁省环境科学学会学术年会.辽宁省环境科学学会,2012.
- [6] Hendrie J D,Blumer M C,Fenton H H,et al.Two fatty liver conditions masquerading as autoimmune hepatitis [J]. Case Reports in Hepatology, 2021,2021(11):1-5.
- [7] Baiju A, Gandhimathi R, Ramesh S T, et al. Combined heterogeneous Electro-Fenton and biological process for the treatment of stabilized landfill leachate [J]. Journal of Environmental Management, 2018,210(15):328-337.
- [8] Saravanan A,Kumar P S,Srinivasan S,et al.Insights on synthesis and applications of graphene-based materials in wastewater treatment: A review [J]. Chemosphere, 2022;298:134284.
- [9] Yang J, Song H, Zhang Y, et al. Preparation of functionalization graphite carbonitride photocatalytic membrane and its application in degradation of organic pollutants [J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 24:101092.
- [10] Kang, Shifei, Cai, et al. Facile synthesis of Y-doped graphitic carbon nitride with enhanced photocatalytic performance [J]. Catalysis Communications, 2016, 8:22.
- [11] Yue W A, Xi A, Wl B, et al. Novel carbon quantum dot modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanotubes on carbon cloth for efficient degradation of ciprofloxacin [J]. Applied Surface Science, 2021, 559:149967.
- [12] Liu Z, Shen Q, Zhou C, et al. Kinetic and mechanistic study on catalytic decomposition of hydrogen peroxide on carbon-nanodots/graphitic carbon nitride composite [J]. Catalysts, 2018, 8(10):168-172.
- [13] Yang M, Inna, et al. Hydroxyl radical production in aerobic aqueous solution containing metallic tungsten [J]. Catalysis Communications, 2015, 71:93-96.
- [14] Fang L, Liu Z, Zhou C, et al. Degradation mechanism of methylene blue by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and synthesized carbon nanodots/graphitic carbon nitride/Fe(II) composite [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(44):26921-26931.
- [15] Zhu B, Xia P, Ho W, et al. Isoelectric point and adsorption activity of porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [J]. Applied Surface Science, 2015, 344(30):188-195.
- [16] Yang J, Chen W, Liu X, et al. Hydrothermal synthesis and photoluminescent mechanistic investigation of highly fluorescent nitrogen doped carbon dots from amino acids [J]. Materials Research Bulletin An International Journal Reporting Research on Crystal Growth & Materials Preparation & Characterization, 2017, 89:26-32.
- [17] Ni A, Fang L A, Dx A, et al. One-step synthesis of N, P Co-doped orange carbon quantum dots with novel optical properties for bio-imaging-ScienceDirect [J]. Optical Materials, 2020, 111:110618.
- [18] Zheng Q, Durkin D P, Elenewski J E, et al. Visible-light-responsive graphitic carbon nitride: Rational design and photocatalytic applications for water treatment [J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(23):12938.
- [19] Nickelsen M G, Cooper W J, Lin K, et al. High energy electron beam generation of oxidants for the treatment of benzene and toluene in the presence of radical scavengers [J]. Water Research, 1994, 28(5):1227-1237.
- [20] Tonda S, Kumar S, Kandula S, et al. Fe-doped and -mediated graphitic carbon nitride nanosheets for enhanced photocatalytic performance under natural sunlight [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(19):6772-6780.
- [21] Qing, Han, Bing, et al. A Graphitic-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> "seaweed" architecture for enhanced hydrogen evolution [J]. Angewandte Chemie, 2015, 127(39):11595-11599.
- [22] Hu S, Jin R, Lu G, et al. The properties and photocatalytic performance comparison of Fe<sup>3+</sup>-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite catalysts [J]. RSC Advances, 2014, 4(47):24863.
- [23] Wang M, Cui S, Yang X, et al. Synthesis of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites and application as a new sorbent for solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples [J]. Talanta, 2015, 132:922-928.
- [24] Xiang Q, Li F, Zhang D, et al. Plasma-based surface modification of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for highly efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. Applied Surface Science, 2019, 495:26-32.
- [25] Zhang H, Li W, Yan Y, et al. Synthesis of highly porous g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanotubes for efficient photocatalytic degradation of sulfamethoxazole [J]. Materials Today Communications, 2021, 27:102288.
- [26] Wang Z L, Zhang Z T, Oh W C. Photocatalytic degradation of rhodamine B using carbon-doped carbon nitride under visible light [J]. Korean Journal of Materials Research, 2020, 30(6):279-284.

- [13] Zhang Y, Zhao L, Kang M, *et al.* Insights into high CO-SCR performance of CuCoAlO catalysts derived from LDH/MOFs composites and study of H<sub>2</sub>O/SO<sub>2</sub> and alkali metal resistance [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 426: 131873.
- [14] Hendon C H, Tiana D, Fontecave M, *et al.* Engineering the optical response of the titanium-MIL-125 metal-organic framework through ligand functionalization [J]. J Am Chem Soc, 2013, 135 (30): 10942–10945.
- [15] Esania Z, Younesi H, Nowrouzi M, *et al.* Characterization and assessment of the photocatalytic activity of ZnO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite based on MIL-125 (Ti) synthesized by mixed solvo-hydrothermal and sol-gel methods [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 47: 102750.
- [16] Yoong L S, Chong F K, Dutta B K. Development of copper-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for hydrogen production under visible light [J]. Energy, 2009, 34 (10): 1652–1661.
- [17] Wang H, Yuan X, Wu Y, *et al.* In situ synthesis of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@MIL-125 (Ti) core-shell microparticle for the removal of tetracycline from wastewater by integrated adsorption and visible-light-driven photocatalysis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 186: 19–29.
- [18] Chen J, Zhang X, Bi F, *et al.* A facile synthesis for uniform tablet-like TiO<sub>2</sub>/C derived from Materials of Institut Lavoisier-125 (Ti) (MIL-125 (Ti)) and their enhanced visible light-driven photodegradation of tetracycline [J]. J Colloid Interface Sci, 2020, 571: 275–284.
- [19] Zhang Y, Hu W, Wang D, *et al.* Electron shuttle in the MOF derived TiO<sub>2</sub>/CuO heterojunction boosts light driven hydrogen evolution [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9 (10): 6180–6187.
- [20] Wen N, Su Y, Deng W, *et al.* Synergy of CuNiFe-LDH based catalysts for enhancing low-temperature SCR-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> performance: Surface properties and reaction mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 438: 135570.
- [21] Ghodselahi T, Vesaghi M A, Shafiekhani A, *et al.* XPS study of the Cu@Cu<sub>2</sub>O core-shell nanoparticles [J]. Applied Surface Science, 2008, 255 (5): 2730–2734.
- [22] Liu H, Ma Y, Chen J, *et al.* Highly efficient visible-light-driven photocatalytic degradation of VOCs by CO<sub>2</sub>-assisted synthesized mesoporous carbon confined mixed-phase TiO<sub>2</sub> nanocomposites derived from MOFs [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 250: 337–346.
- [23] Liu F, He H, Ding Y, *et al.* Effect of manganese substitution on the structure and activity of iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH<sub>3</sub> [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 93 (1–2): 194–204.
- [24] Chi G, Shen B, Yu R, *et al.* Simultaneous removal of NO and Hg (0) over Ce-Cu modified V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> based commercial SCR catalysts [J]. J Hazard Mater, 2017, 330: 83–92.
- [25] Chen Y, Liao Y, Chen L, *et al.* Performance of transition metal (Cu, Fe and Co) modified SCR catalysts for simultaneous removal of NO and volatile organic compounds (VOCs) from coal-fired power plant flue gas [J]. Fuel, 2021, 289: 119849.
- [26] Sierra-pereira C A, Urquieta-gonzález E A. Reduction of NO with CO on CuO or Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts supported on TiO<sub>2</sub> in the presence of O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and water steam [J]. Fuel, 2014, 118: 137–147.
- [27] Liu J, Li X, Zhao Q, *et al.* Effect of zirconium on the structure and activity of Cu/Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts for selective catalytic reduction of NO with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> [J]. Catalysis Science & Technology, 2012, 2 (8): 1711–1718.
- [28] Kalong M, Hongmanorom P, Ratchahat S, *et al.* Hydrogen-free hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol and 2-methylfuran over Ni and Co-promoted Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [J]. Fuel Processing Technology, 2021, 214: 106721.
- [29] Valverde J L, De Lucas A, Sánchez P, *et al.* Cation exchanged and impregnated Ti-pillared clays for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by propylene [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2003, 43 (1): 43–56.
- [30] Rada Z H, Abid H R, Shang J, *et al.* Effects of amino functionality on uptake of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and selectivity of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> on titanium based MOFs [J]. Fuel, 2015, 160: 318–327. ■
- [31] Su R, Sun J, Sun Y, *et al.* Oxidative degradation of dye pollutants over a broad pH range using hydrogen peroxide catalyzed by FePz (dtnCl<sub>2</sub>)<sub>4</sub> [J]. Chemosphere, 2009, 77 (8): 1146–1151.
- [32] Hermosilla D, Cortijo M, Huang C P. Optimizing the treatment of landfill leachate by conventional fenton and photo-fenton processes [J]. Science of The Total Environment, 2009, 407 (11): 3473–3481.
- [33] EM Rodríguez, G Márquez, Tena M, *et al.* Determination of main species involved in the first steps of TiO<sub>2</sub> photocatalytic degradation of organics with the use of scavengers: The case of ofloxacin [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2015, 178: 44–53.
- [34] Watts R J, Teel A L. Hydroxyl radical and non-hydroxyl radical pathways for trichloroethylene and perchloroethylene degradation in catalyzed H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> propagation systems [J]. Water Research, 2019, 159 (1): 46–54.
- [35] Bremner D H, Burgess A E, Houllémare D, *et al.* Phenol degradation using hydroxyl radicals generated from zero-valent iron and hydrogen peroxide [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2006, 63 (1–2): 15–19. ■

(上接第 131 页)

- [27] Prabakaran E, Velempini T, Molefe M, *et al.* Comparative study of KF, KCl and KBr doped with graphitic carbon nitride for superior photocatalytic degradation of methylene blue under visible light-ScienceDirect [J]. Journal of Materials Research and Technology, 2021, 15: 6340–6355.
- [28] 张晓峰, 王翔, 杨光, 等. Fe(VI)/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 处理模拟染料废水的脱色效果研究 [J]. 安全与环境工程, 2020, (4): 1671–1556.
- [29] Ma L, Wiame F, Maurice V, *et al.* New insight on early oxidation stages of austenitic stainless steel from in situ XPS analysis on single-crystalline Fe-18Cr-13Ni [J]. Corrosion Science, 2018, 140: 205–216.
- [30] Katsoyiannis I A, Ruettimann T, Hug S J. Response to comment on ‘pH dependence of fenton reagent generation and As (III) oxidation and removal by corrosion of zero valent iron in aerated water’ [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43 (10): 3980–3981.
- [31] Su R, Sun J, Sun Y, *et al.* Oxidative degradation of dye pollutants o-