

## WO<sub>3-x</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 缺陷类芬顿催化剂降解罗丹明 B

杨抒恬<sup>1,2</sup> 肖碧源<sup>1,2</sup> 范嘉兴<sup>1,2</sup> 黄鑫<sup>1,2</sup> 曾月俊<sup>1,2</sup> 宁颖标<sup>1,2</sup> 黄在银<sup>1,2\*</sup>

1. 广西民族大学 化学化工学院, 广西 南宁 530006

2. 广西高校食品安全与药物分析化学重点实验室, 广西 南宁 530006

**[摘要]** 本工作采用水热法制备 WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 纳米片, 并通过调控煅烧时间和煅烧温度得到不同氧空位浓度的缺陷三氧化钨(WO<sub>3-x</sub>)。以罗丹明 B 为模型污染物, 研究缺陷类芬顿催化体系 (WO<sub>3-x</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 的催化性能。研究表明, 该新型非均相类芬顿催化剂含表面氧空位, 且在较宽 pH 值范围内有效活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 可高效降解染料污染物。pH=5~7 时罗丹明 B 的降解速率常数由 11.23×10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> 增加到 13.93×10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>, 而 pH=7~10 时, 罗丹明 B 的降解速率常数由 13.93×10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> 降低到 1.67×10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>; 当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 初始浓度为 5 mmol·L<sup>-1</sup> 且初始 pH 值为 7 时, 对应 c-WO<sub>3-x</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 类芬顿体系中罗丹明 B 的降解效果最佳, 并且研究发现在一定范围内 WO<sub>3-x</sub> 催化剂表面氧空位浓度的增加可加快罗丹明 B 的催化降解速率。本工作为缺陷芬顿催化的普适性设计提供了新思路, 丰富了缺陷芬顿催化的表面物理化学理论与方法, 为新一代芬顿催化剂的量化制备和工程应用提供支撑。

**[关键词]** 水热法; 三氧化钨; 缺陷调控; 氧空位; 芬顿催化

DOI: 10.33142/nsr.v1i2.14020

中图分类号: TQ223

文献标识码: A

### Degradation of Rhodamine B by WO<sub>3-x</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Defective Fenton Catalyst

YANG Shujian<sup>1,2</sup>, XIAO Biyuan<sup>1,2</sup>, FAN Jiaying<sup>1,2</sup>, HUANG Xin<sup>1,2</sup>, ZENG Yuejun<sup>1,2</sup>, NING Yingbiao<sup>1,2</sup>, HUANG Zaiyin<sup>1,2\*</sup>

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Nanning, Guangxi, 530006, China

2. Key Laboratory of Guangxi Colleges and Universities for Food Safety and Pharmaceutical Analytical Chemistry, Nanning, Guangxi, 530006, China

**Abstract:** This work used hydrothermal method to prepare WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O nanosheets, and obtained defective tungsten trioxide (WO<sub>3-x</sub>) with different oxygen vacancy concentrations by adjusting the calcination time and temperature. Study the catalytic performance of defect based Fenton catalytic system (WO<sub>3-x</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) using Rhodamine B as a model pollutant. The research results indicate that the novel heterogeneous Fenton like catalyst contains surface oxygen vacancies and effectively activates H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> over a wide pH range, which can efficiently degrade dye pollutants. At pH=5-7, the degradation rate constant of Rhodamine B increased from 11.23 × 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> to 13.93 × 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>, while at pH=7-10, the degradation rate constant of Rhodamine B decreased from 13.93 × 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup> to 1.67 × 10<sup>-3</sup> min<sup>-1</sup>; When the initial concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is 5 mmol·L<sup>-1</sup> and the initial pH value is 7, the degradation effect of Rhodamine B in the c-WO<sub>3-x</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton like system is the best, and it has been found that the increase of oxygen vacancy concentration on the surface of WO<sub>3-x</sub> catalyst can accelerate the catalytic degradation rate of Rhodamine B within a certain range. This work provides new ideas for the universal design of defective Fenton catalysis, enriches the surface physicochemical theory and methods of defective Fenton catalysis, and provides support for the quantitative preparation and engineering application of new generation Fenton catalysts.

**Keywords:** hydrothermal method; tungsten trioxide; defect control; oxygen vacancies; fenton catalysis

### 引言

芬顿工艺因其简单灵活而广泛用于处理工业废水。经典的芬顿工艺是在酸性条件下 Fe<sup>2+</sup> 与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应。目前芬顿工艺存在反应 pH 值范围狭窄 (pH=2.5-3.5) 等局限性, 从而限制其应用的扩大。为克服这些缺点, 采用异相/均相催化剂代替 Fe<sup>2+</sup>, 包括 Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup>、黄铁矿等。与均相芬顿系统相比, 这些具有 pH 响应范围广、可实现活性组分与反应溶液分离并二次使用特性的异相芬顿系统被证明是更有前景的替代品。

Zhang 等<sup>[1]</sup> 将具有 OV 缺陷的高能面 TiO<sub>2-x</sub> 单晶作为异相催化剂, 活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生 ·OH 降解甲基橙等有机染料,

表现出良好芬顿催化活性和稳定性。其研究认为 TiO<sub>2-x</sub> 单晶的良好催化活性源于 OV 的存在产生了 Ti<sup>3+</sup>, 有缺陷存在的 TiO<sub>2-x</sub> 具有很高抗氧化性, 使其在催化过程中具有良好的稳定性。Xiao 等<sup>[2]</sup> 选择普鲁士蓝 (PB) 改性的 CeO<sub>2</sub> 催化降解诺氟沙星 (NOR), 该复合材料表现出良好的可重复利用性和宽 pH 值适用范围, 材料中 OV 的增加促进了 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 转换, 使其在 pH=2-9 下高效降解并低铁溢出, 并证实了材料表面缺陷的形成能将 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 还原为 ·OH 用于有机物降解。早期研究表明少量缺陷能大幅提升催化活性。而 OV 是非均相催化剂表面上最常见的缺陷, 能加速 ·OH 生成, 增强异相芬顿反应活性。在异相芬顿反应中, 需要

解决在近中性条件下催化剂催化活性低和稳定性差的问题。异相催化剂的催化活性与  $H_2O_2$  浓度、溶液 pH 以及催化剂本身的结构形貌、表面性质等因素密切相关。为了探索更高效的异相催化剂,研究 OV<sub>s</sub> 调控后的材料表面结构及类芬顿催化性能至关重要。

钨氧化物的氧空位 (OV<sub>s</sub>) 对其催化等应用有重要影响, 三氧化钨 ( $WO_3$ ) 薄膜中的间隙和空位等缺陷的密度随温度变化<sup>[3]</sup>。 $WO_3$  的晶格氧易失去形成富电子的 OV<sub>s</sub> 并生成不饱和 W 原子, 其表面的双活性位点为缺陷类芬顿催化体系的研究提供了理想的模型。本工作采用水热法制备  $WO_3 \cdot H_2O$  纳米片, 通过调控煅烧时间和气氛获得不同 OV<sub>s</sub> 浓度的  $WO_{3-x}$ , 以罗丹明 B (RhB) 为模型污染物, 探讨双氧水浓度、pH 值等因素对  $WO_{3-x}$  催化性能及稳定性的影响。通过初步探索主要降解机制, 构建高效、宽 pH 适用的缺陷类芬顿体系, 促进该技术在废水处理中的发展。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

钨酸钠 ( $Na_2WO_4 \cdot H_2O$ ) 分析纯, MACKULIN; 柠檬酸 ( $C_6H_8O_7$ ) 分析纯, 阿拉丁工业公司; 葡萄糖 ( $C_6H_{12}O_6$ ) 分析纯, 广东光华科技股份有限公司; 盐酸 (HCl) 分析纯, 阿拉丁工业公司; 双氧水 ( $H_2O_2$ ) 分析纯, 广东光华科技股份有限公司; 罗丹明 B (RhB) 分析纯, 科密欧化学试剂有限公司; 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO) 分析纯, 阿拉丁工业公司; 无水乙醇 ( $C_2H_5OH$ ) 分析纯, 成都市科隆化学品有限公司。

Sigma 300/500 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM), 德国卡尔蔡司公司; MiniFlex600 型 X 射线粉末衍射仪 (XRD), 日本理学株式会社; UV-2600 型固体紫外-可见漫反射 (UV-DRS), 日本岛津有限公司; UV-1800S 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 美国安捷伦科技有限公司; e-scan 型电子顺磁共振波谱仪 (EPR), 德国布鲁克科技有限公司; RT10 型磁力加热搅拌器 (A-MFD), 德国 ika 公司; DZF-6020 型真空干燥箱 (VDO), 上海精宏实验设备有限公司; JP-020S 型超声波清洗机 (UC), 深圳市洁盟清洗设备有限公司; OTF-1200X-S 型单温区管式炉 (MTF), 合肥科晶材料技术有限公司; II1850 型台式速冻冷冻离心机, 湖南湘仪实验仪器有限公司。

### 1.2 实验过程

#### 1.2.1 二维 $WO_{3-x}$ 纳米片的制备

取 1mmol  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  溶于 30mL 去离子水的烧杯中配成溶液; 在 800r/min 下搅拌 10min 的同时加入 1.5mmol 柠檬酸和 5mmol 葡萄糖; 继续加入 3mL 6mol/L 的 HCl 溶液搅拌 30min; 将溶液移至反应釜中 120°C 下反应 24h 后取出并冷却至室温, 用水和无水乙醇交替洗涤至中性后置于 60°C 的真空干燥箱中干燥 24h, 得到  $WO_3 \cdot H_2O$ 。

将制得的  $WO_3 \cdot H_2O$  在空气中用管式炉以 2K/min 的加

热速率加热至 673.15 K 煅烧 2h, 得到 a- $WO_{3-x}$ ; 将制得的  $WO_3 \cdot H_2O$  在  $H_2$  气氛中用管式炉以 2K/min 的加热速率加热至 673.15K 煅烧 30min, 得到 b- $WO_{3-x}$ ; 将制得的  $WO_3 \cdot H_2O$  在  $H_2$  气氛中用管式炉以 2K/min 的加热速率加热至 673.15K 煅烧 2h, 得到 c- $WO_{3-x}$ 。

#### 1.2.2 RhB 降解实验

室温和磁力搅拌条件下, 取 20 mmol  $\cdot L^{-1}$  RhB 置于 25mL 容量试管中作为模型污染物进行催化降解污染物实验。取 6mg  $WO_{3-x}$  催化剂加入试管, 然后加入 10mL RhB 并在黑暗中搅拌 1h 以达到吸附平衡。使用  $H_2O_2$  溶液初始浓度为 5mmol  $\cdot L^{-1}$  引发催化降解反应, 模型污染物未进行 pH 值调控。分别在 1min、30min、60min、90min、120min、180min、240min 取 1mL 反应液加入装有 100uL 无水乙醇的 1.5mL 聚乙烯塑料管 (PE) 中, 高速离心取上清液的待测样品。

#### 1.2.3 分析测试方法

采用便携式荧光光谱测定 RhB 浓度, 仪器使用前已进行标定; 配置 0mg  $\cdot L^{-1}$ 、1mg  $\cdot L^{-1}$ 、5mg  $\cdot L^{-1}$ 、10mg  $\cdot L^{-1}$ 、15mg  $\cdot L^{-1}$ 、20mg  $\cdot L^{-1}$  系列不同浓度 RhB 溶液, 采用便携式荧光光谱仪进行测定并绘制标准曲线, 如图 1 所示。

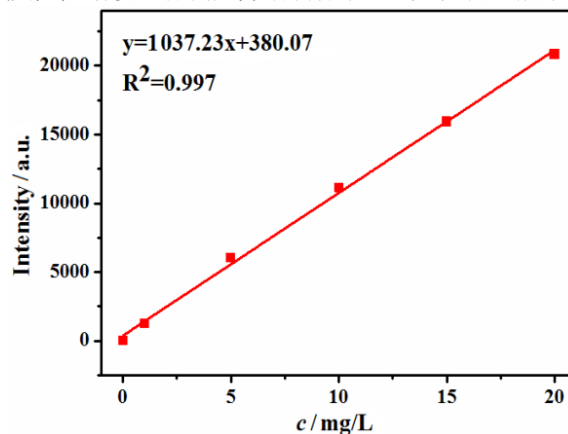


图 1 RhB 标准曲线图

## 2 结果与讨论

### 2.1 $WO_{3-x}$ 的表征

在还原性气氛下热处理  $WO_{3-x}$  可诱导其晶格表面发生氧化还原反应, 产生氧空位 (OV<sub>s</sub>), OV<sub>s</sub> 的含量随煅烧时间变化;  $WO_3$  表面晶格氧的缺乏会导致  $W^{5+}$  形成, 延长还原时间进一步引起 W 和 O 的重组并生成  $WO_2$ 。由于实验材料为有序纳米片结构, 再键合主要发生在  $WO_3$  纳米片外层。因此具有不同还原时间的系列  $WO_{3-x}$  样品仍保持纳米片形貌。图 2 (a-c) 为不同 OV<sub>s</sub> 浓度的  $WO_3$  的电子扫描电镜图 (SEM), 从图中可以看出产物均具有形貌规则、表面光滑且分布均匀的二维纳米片结构。图 2 (d) 为不同缺陷浓度  $WO_{3-x}$  的 X 射线衍射 (XRD) 图, 强烈而尖锐的峰表明所制备的产品结晶度高且纯, 与  $WO_3$  的标准卡片 (JCPDS

No. 83-0951) 匹配, 表明缺陷的存在没有导致晶体结构显著变化。

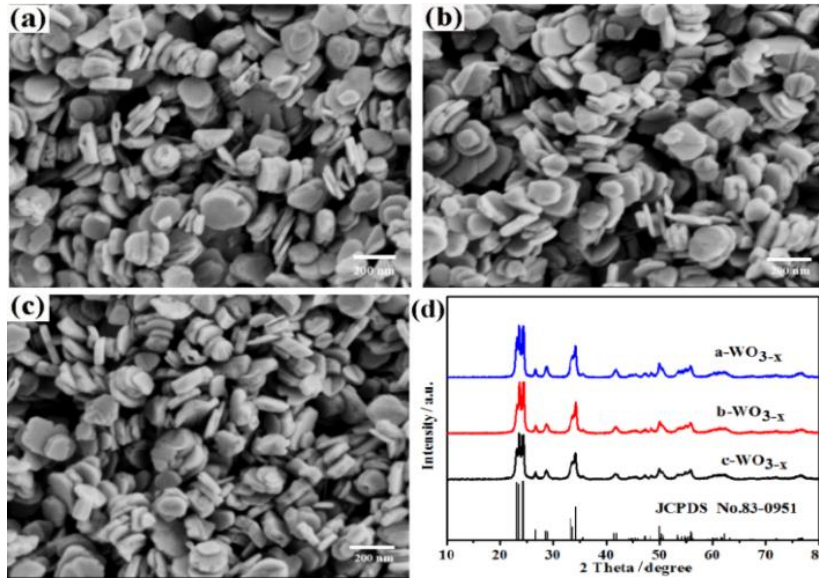


图 2 (a) - (c) 分别为 a-WO<sub>3-x</sub> (a), b-WO<sub>3-x</sub> (b), c-WO<sub>3-x</sub> (c) 的电子扫描电镜、图 (d) 为不同缺陷浓度 WO<sub>3-x</sub> 的 X 射线衍射图谱

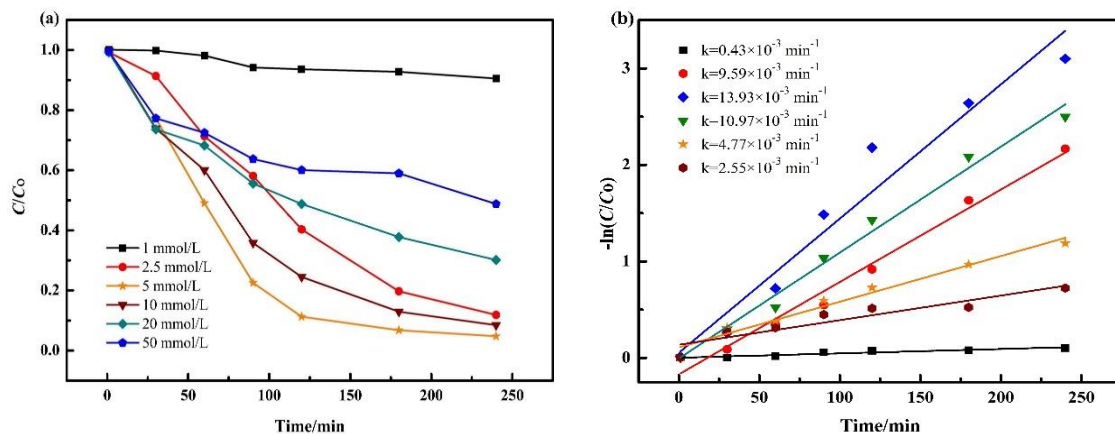


图 3 图 (a) 为不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度下 c-WO<sub>3-x</sub> 降解 RhB 浓度随时间的变化曲线、图 (b) 为 -ln(C/C<sub>0</sub>) 对时间作图

### 2.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度对 c-WO<sub>3-x</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 类芬顿体系中的降解 RhB 的影响

为探究催化降解中最适 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度, 本工作以 RhB 分子 (20mg/L) 为模型污染物, 考察不同 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度下 c-WO<sub>3-x</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系的降解效果。由图 3 (b) 见, c-WO<sub>3-x</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 体系中 RhB 在 4h 内的降解率为 99.6%, 这表明该体系能有效降解 RhB。当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度由 1mmol · L<sup>-1</sup> 增加到 5mmol · L<sup>-1</sup> 时 RhB 降解速率常数提高, 因为较高浓度的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生了更多的 ·OH<sup>[4]</sup> 提高反应速率, 当 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度继续增加到 50mmol · L<sup>-1</sup> 时, 降解速率常数下降, 可能的原因是反应体系中过量的自由基发生自猝灭反应并与 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 反应抑制了降解速率<sup>[5]</sup>。综上, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 初始浓度为 5mmol · L<sup>-1</sup> 时降解效果最佳。后续实验采用此浓度。

### 2.3 pH 值对 c-WO<sub>3-x</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 类芬顿体系中的降解 RhB 的影响

不同初始 pH 值对降解 RhB 的效果如图 4 中所示, 从

图 4 (a) 可直观看出 pH 为酸性时利于 RhB 降解, 而碱性环境下催化剂表现出相对惰性。据图 b 分析: 初始 pH 值由 5 升至 7 时, RhB 的降解速率常数上升, 而当初始 pH 值由 7 升至 10 时, RhB 的降解速率常数下降, 这可能是由于在水性环境中的金属部位会形成表面羟基, 故金属材料的催化活性对 pH 的变化非常敏感<sup>[6]</sup>。不同的 pH 值下氧化电位会发生显著变化 (E<sup>0</sup>=2.8V 在 pH=0 和 E<sup>0</sup>=1.59V 在 pH=14), 在 pH>4 时, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 优先分解为水和氧气<sup>[7]</sup>; 在高 pH 值下, 由于 OH<sup>-</sup> 的存在, 减少了自由基的形成。在强酸性 (pH<3) 下, 丰富的 H<sup>+</sup> 可作为自由基清除剂, 降低反应效率。由图可知 RhB 降解速率常数受 pH 值为弱酸性时影响较小, 受碱性时影响较大, 当初始 pH 值为 7 时降解效果最佳且在 pH8 和 9 的弱碱性下 4 小时内 RhB 的降解率仍超过 90%。综合看出, 该体系在较宽 pH 范围内保持良好降解效果, 反应在缺陷 0Vs 中进行, 其活性位点拥有路易斯酸特性, 增强了 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的区域选择性及催化效率。



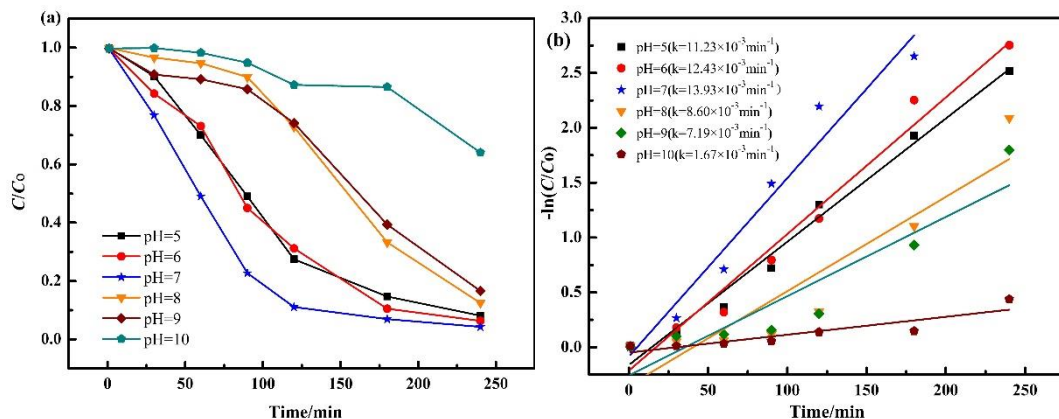


图 4 图 (a) 为不同初始 pH 值条件下  $c\text{-WO}_{3-x}$  降解 RhB 浓度随时间的变化曲线、图 (b) 为  $-\ln(C/C_0)$  对时间作图

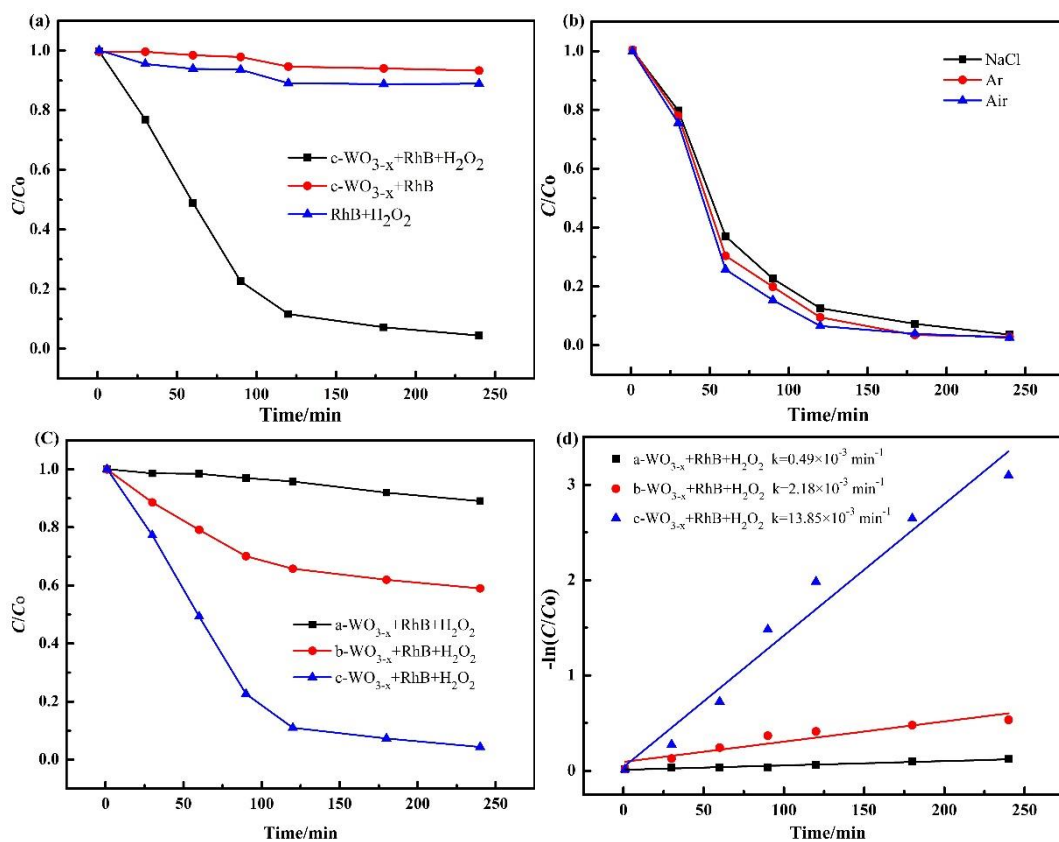


图 5 图 (a) 为不同体系降解 RhB 的时间图、图 (b) 为  $c\text{-WO}_{3-x}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系在空气，氩气或氯化钠存在下降解 RhB 的时间图、图 (c) 为不同 OV<sub>s</sub> 浓度  $\text{WO}_{3-x}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系降解 RhB 时间图、图 (d) 为  $-\ln(C/C_0)$  对时间作图

## 2.4 空白、干扰和对比实验

为了评估单一的  $c\text{-WO}_{3-x}$  或  $\text{H}_2\text{O}_2$  对罗丹明 B (RhB) 降解的效果, 分别进行了仅含  $c\text{-WO}_{3-x}/\text{RhB}$  和仅含  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{RhB}$  的对照实验。结果如图 5 (a) 所示, 在仅有  $c\text{-WO}_{3-x}$  或  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在时, RhB 的降解率低于 10%, 可以确定为基本没有降解。为排除空气中氧气的影响, 通过氩气鼓泡去除溶液中的氧气, 并使用长针穿过橡皮塞直接采样; 在探究初始 pH 值对  $c\text{-WO}_{3-x}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系降解 RhB 的影响实验中, 使用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 和 HCl 溶液调控 RhB 溶液的 pH,

图 5 (b) 表明, 两组实验在 4h 时 RhB 降解率均达到 99% 以上, 且与在空气中进行的反应结果几乎一致, 说明氧气、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  均不影响  $c\text{-WO}_{3-x}/\text{H}_2\text{O}_2$  类芬顿体系的降解效果。

图 5 (c-d) 展示了不同氧空位 (OV<sub>s</sub>) 浓度的  $\text{WO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  共同降解 RhB 的降解率:  $c\text{-WO}_{3-x}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系在 4h 内 RhB 降解率达 99.6%,  $b\text{-WO}_{3-x}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系在 4h 内 RhB 降解率为 41.2%,  $a\text{-WO}_{3-x}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系在 4h 内 RhB 降解率仅为 11.2%, 三种样品的 OV<sub>s</sub> 浓度随  $c\text{-WO}_{3-x} > b\text{-WO}_{3-x} > a\text{-WO}_{3-x}$  顺序变化, 其催化效果与 OV<sub>s</sub> 浓度变化规律一致, 这表明表面缺陷作

为反应的吸附位点和活性位点,增强了表面吸附和活化能力,从而提升了表面原子的混乱度和热力学能,在此实验范围内缺陷浓度越大活性位点越多,显著提高了催化剂对污染物的降解效果。结果表明,通过提高煅烧温度或延长煅烧时间可增加  $\text{WO}_3$  催化剂表面  $\text{OV}_s$  的浓度进而增强催化降解 RhB 的性能。

## 2.5 $c\text{-WO}_{3-x}/\text{H}_2\text{O}_2$ 类芬顿体系高效降解污染物原因

利用 DMPO 的 EPR 自旋陷阱法评价  $c\text{-WO}_{3-x}/\text{H}_2\text{O}_2$  类芬顿体系中活性氧物种 (ROS) 的产生。图 6 显示,  $a\text{-WO}_{3-x}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系中未检测到  $\cdot\text{OH}$  信号,表明 RhB 的去除仅通过吸附到纳米颗粒上而发生。 $c\text{-WO}_{3-x}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系中 EPR 信号强度比为 1:2:2:1,表明氧化性羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 降解 RhB 的生成。由 EPR 分析结果可知  $\cdot\text{OH}$  是降解 RhB 的主要活性物种,由  $\text{H}_2\text{O}_2$  和超氧自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) 活化产生,首先攻击 RhB 中的乙酰氨基和显色基团,存在于有机物中的环被降解成分子量较小的羧酸类化合物,最后,小分子中间产物矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

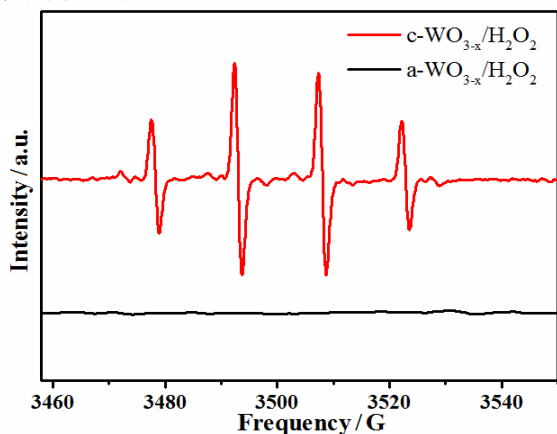


图 6 不同体系中 DMPO·OH 的 EPR 图谱

## 3 结论

本工作通过调控煅烧时间和煅烧温度制备了不同氧空位浓度的  $\text{WO}_{3-x}$ , 探究发现适当提高煅烧温度或延长煅烧时间可提高  $\text{WO}_3$  催化剂表面  $\text{OV}_s$  的浓度进而增强催化降解 RhB 的性能; 纳米  $\text{WO}_{3-x} \cdot \text{H}_2\text{O}_2$  作为类芬顿试剂, 对 RhB 表现出良好的催化氧化能力, 在弱酸性和弱碱性条件下仍能有效降解 RhB, 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  的初始浓度为  $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  且初始 pH 值为 7 时对  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  RhB 的降解率最佳; 此外, 本文中做了两组实验以排除空气中的氧气及 pH 调节剂对反应的影响, 结果与在空气中进行降解的结果一致。经过一系列实验最终表明, 在此实验范围内  $\text{OV}_s$  缺陷浓度越高, 催化效果越好, 采用 EPR 和 DMPO 确认  $\cdot\text{OH}$  为降解反应的主要活性物种, 表明  $c\text{-WO}_{3-x}$  可促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解生成  $\cdot\text{OH}$ 。

作为高级氧化技术 (AOPs) 中的主流技术, 芬顿反应的应用范围正在扩展。本工作提出的双反应中心催化体系 ( $\text{WO}_{3-x}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) 抛开依靠金属物种单一位点的价态反复变

化来实现  $\text{H}_2\text{O}_2$  的活化, 从极化理论出发, 实现了催化反应原理和催化剂设计理念的协调统一; 且在较宽 pH 值范围内能有效活化  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 克服了传统 Fenton 法需维持酸性环境的缺点。在实验室层面解决了多相芬顿反应存在的几大难题。本方向接下来将继续寻求高稳定性、零金属浸出、无二次污染的催化剂; 将实验室层面研制的催化剂转化成实际应用型催化剂将是工作重点。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (21573048, 21873022, 22263001)。

## [参考文献]

- [1]Zhang, A. Y.; Lin, T.; He, Y. Y.; Mou, Y. X., Heterogeneous activation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  by defect-engineered  $\text{TiO}(2-x)$  single crystals for refractory pollutants degradation: A Fenton-like mechanism[J]. J Hazard Mater, 2016(311):81-90.
  - [2]Zhang, Y.; Xiao, R.; Wang, S.; Zhu, H.; Song, H.; Chen, G.; Lin, H.; Zhang, J.; Xiong, J., Oxygen vacancy enhancing Fenton-like catalytic oxidation of norfloxacin over prussian blue modified  $\text{CeO}_2$ [J].: Performance and mechanism. J Hazard Mater, 2020(398):122863-122864.
  - [3]Yin, X.-T.; Lv, P.; Li, J.; Jafari, A.; Wu, F.-Y.; Wang, Q.; Dastan, D.; Shi, Z.; Yu, S.; Garmestani, H., Nanostructured tungsten trioxide prepared at various growth temperatures for sensing applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020(1):825-826.
  - [4]Li, Z.; Lyu, J.; Ge, M. Synthesis of magnetic Cu/CuFe204 nanocomposite as a highly efficient Fenton-like catalyst for methylene blue degradation[J]. Journal of Materials Science, 2018, 53(21):15081-15095.
  - [5]Zhang, Y.; Liu, C.; Xu, B.; Qi, F.; Chu, W. Degradation of benzotriazole by a novel Fenton-like reaction with mesoporous Cu/MnO<sub>2</sub>: Combination of adsorption and catalysis oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016(199):447-457.
  - [6]Lu, C.; Deng, K.; Hu, C.; Lyu, L. Dual-reaction-center catalytic process continues Fenton's story[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2020(14):5-15.
  - [7]Titouhi, H.; Belgaied, J. E. Heterogeneous Fenton oxidation of ofloxacin drug by iron alginate support[J]. Environ Technol, 2016, 37(16):2003-2015.
- 通讯作者简介: 黄在银 (1952—), 男, 湖北巴东人, 广西民族大学教授, 主要从事纳米材料的制备及应用的研究。