PROGRESS
IN CHEMISTRY
化学进展
DOI:10.7536/pc200562

铁基金属-有机骨架及其复合物高级氧化降解水中新兴有机污染物*

衣晓虹[1,2]　　王崇臣[1,2**]

(1. 北京建筑大学建筑结构与环境修复功能材料北京市重点实验室　北京　100044；2. 北京建筑大学环境与能源工程学院　北京　100044)

摘　要　新兴有机污染物(emerging organic contaminants，EOCs)是对人体健康及生态环境具有潜在或实质威胁的新型化学污染物。由于其被频繁使用且能在水生生态系统中持久性存在而对水生生物健康和安全造成严重威胁，故引起大众越来越多的关注。以活性污泥法为代表的传统水处理工艺通常不足以消除这些新兴有机污染物。为高效去除新兴有机污染物，基于新材料的高级氧化技术是最主要的深度处理技术之一。铁基金属-有机骨架(Fe-MOFs)及其复合物在诸多领域得到了广泛的应用，特别是在催化氧化去除水中有机污染物方面展现出良好的应用前景。通过改进合成方法、合成后改性及与特定功能材料复合等方法可有效提升 Fe-MOFs 及其相关材料的吸附性能、增强其光吸收特性、促进载流子有效分离等。本文重点综述了 Fe-MOFs 及其复合物高级氧化(光催化、类芬顿和硫酸根自由基($SO_4^{\bullet-}$)介导的氧化)去除水中新兴有机污染物的研究进展，并探讨了未来研究所面临的机遇和挑战。

关键词　新兴有机污染物　金属-有机骨架　高级氧化　催化　降解

中图分类号：O641.4；X703　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1005-281X(2020)-0000-00

Elimination of Emerging Organic Contaminants in Wastewater by Advanced Oxidation Process over Iron-based MOFs and Their Composites*

Xiao-Hong, Yi[1], *Chong-Chen, Wang*[1**]

(1. Beijing Key Laboratory of Functional Materials for Building Structure and Environment Remediationt, Beijing 100044, China; 2. School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract　The emergence of emerging organic contaminants (EOCs) has attracted increasing attention due to their

收稿：2020 年 5 月 25 日，收修改稿：2020 年 8 月，网络出版：　　年　月　日

* 国家自然科学基金项目(No. 51878023)、北京自然科学基金(No. 8202016)、北京市属高等学校长城学者培养计划(CIT&TCD20180323)和北京市百千万人才工程(2019A22)资助

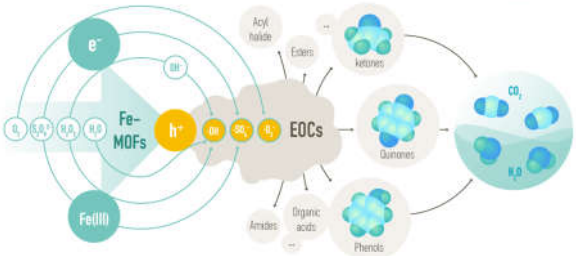
The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51878023), Beijing Natural Science Foundation (No. 8202016), Great Wall Scholars Training Program Project of Beijing Municipality Universities (CIT&TCD20180323) and Beijing Talent Project (2019A22).

** Corresponding author e-mail: chongchenwang@126.com

wide distribution and persistence in aquatic ecosystems, as well as the potential threat to the health and safety of aquatic organisms. Traditional water treatment processes represented by activated sludge processes are generally insufficient to eliminate these persistent pollutants. For efficient removal of EOCs, advanced oxidation technology based on new materials is one of the most important advanced treatment technologies. Fe-MOFs and their composites have been widely used in many fields, especially in the catalytic oxidation of pollutants in wastewater. With the aid of the improvement of synthesis methods, post-synthetic modification and being composited with specific functional materials, Fe-MOFs can be used to effectively improve the adsorption performance, enhance the light absorption characteristics, and promote the effective separation of charge carriers. The review focuses on the progress of advanced oxidation processes (photocatalysis, Fenton-like reaction and sulfate radical ($SO_4^{\bullet-}$) mediated oxidation) of Fe-MOFs and their composites to remove emerging organic contaminants in wastewater. As well, the opportunities and challenges of Fe-MOFs in the field of EOCs removal were proposed.

Keywords Emerging organic contaminants; metal-organic frameworks; advanced oxidation process; catalysis; degradation

图文提要



Emerging organic contaminants are degraded into small-molecular organics compounds and even mineralized into CO_2 and H_2O in the process of advanced oxidation induced by iron-based MOFs and their composites.

Contents

1 Introduction
2 Preparation of Fe-MOFs and Their Composites for Oxidative Degradation of EOCs
2.1 MIL-100(Fe) and its Composites
2.2 MIL-101(Fe) and its Composites
2.3 MIL-53(Fe) and its Composites
2.4 MIL-88(Fe) and its Composites
3 The Application of Fe-MOFs and Their Composites in Advanced Oxidation Degradation of EOCs
3.1 Advanced Oxidative Degradation of Drugs in Wastewater by Fe-MOFs and Their Composites
3.2 Advanced Oxidative Degradation of Environmental Hormone in Wastewater by Fe-MOFs and Their Composites
3.3 Advanced Oxidative Degradation of Pesticide in Wastewater by Fe-MOFs and Their Composites
3.4 Advanced Oxidative Degradation of Multiple EOCs in Wastewater by Fe-MOFs and Their Composites
4 The Influencing Factors and Mechanism of Advanced Oxidation Degradation of EOCs by Fe-MOFs and Their Composites
4.1 The Influence of Physical Properties of Materials
4.2 The Influence of Operation Conditions
4.3 The Influence of Active Substances
5 Conclusions and Prospects

1 引言

水作为最必要的自然资源之一，是生命所不可缺少的。然而，随着人类活动的加剧和现代工业的迅速发展，水污染已成为一个严重的世界性问题。迄今为止，水污染的根源主要包括工业废水、生活污水、石油泄漏、核废物泄漏和农药使用等，这些均在水中留下了多样化的有害残留物[1-3]。近年来，

人们日益关注的新兴有机污染物(EOCs)，不仅是指新研发的化合物，也包括在环境中新发现的化合物（通常是随着分析测试技术的发展才被归类为污染物的化合物），包括但不限于内分泌干扰物(EDCs)、药品及个人护理用品(PPCPs)、致癌类多环芳烃(PAHs)、溴化阻燃剂、全氟化合物(PFOS、PFOA)等[4, 5]。

以活性污泥法为代表的传统污水处理技术难以降解去除结构复杂且稳定的新兴顽抗污染物[6-8]。随着含各种新兴有机污染物废水排放量剧增，包括臭氧氧化、光催化、(光)芬顿反应及上述技术耦合在内的高级氧化法(advanced oxidation processes，AOPs)有望用于去除废水中的各种危险或顽固性新兴有机污染物[1, 9]。通常，AOPs 通过羟基自由基(hydroxyl radical, •OH)、超氧自由基(superoxide radical, $•O_2^-$)、硫酸根自由基(sulfate radical, $SO_4^{•-}$)等高活性自由基实现高效氧化分解有机污染物[1, 10-12]。其中，光催化、类芬顿反应由于其具有较高的自由基生成速率、温和的反应条件、简单的操作而被广泛应用[9]。到目前为止，各种铁基催化剂(如零价铁[13]、铁氧化合物[14, 15]和铁基金属玻璃[16])被证明具有高效催化活化能力，成为诸多高级氧化反应催化剂中的佼佼者。以芬顿反应为例，相比于均相芬顿反应，异相芬顿催化剂通常能在较宽的 pH 范围(酸性或中性均可)内表现出良好的催化活性。但是，在实际操作过程中，一般的异相芬顿催化剂(比如零价铁、铁氧化合物等)仍不能完全避免铁离子溶出，随着反应的进行依然有可能产生铁污泥，从而导致催化剂因铁离子溶出而遭破坏、回收受到限制并可能导致二次污染[13-15, 17, 18]。因此，研发更高效、稳定的铁系高级氧化反应催化剂成为这一领域的研究热点。

金属-有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)是由含 O 或 N 原子的多齿有机配体与过渡金属离子通过配位及自组装而形成的多孔无机-有机功能材料，具有序结构且在空间上可无限延伸[19]。MOFs 具独特的结构和迷人的特性，如超大的比表面积、丰富的纳米空腔、可调谐的孔隙率、开放的孔通道和后修饰的无限可能性。因此，MOFs 材料近年来成为新材料领域的宠儿，在气体吸附/分离、药物传递、荧光传感和(光)催化等领域表现出巨大的应用潜力[1, 20-24]。特别是，MOFs 骨架中丰富的纳米级空腔和开放的孔道可为待处理靶物的进入和处理后产物的排出提供有利通道，有助于促进催化反应的传质过程。除上述的令人瞩目的性质外，MOFs 中分散良好的金属组分还可提供充足的催化反应活性中心[25]，从而实现高效的催化活性。当然，MOFs 材料也面临一些需要克服的瓶颈问题。比如，在做光催化剂时，大多数 MOFs 由于带隙较宽而不能对可见光产生响应，使得这些材料在利用太阳光时受到限制。然而，含氧有机配体和铁离子形成的 Fe-MOFs 由于形成的铁氧团簇(Fe-O clusters)无机节点，表现出对可见光的本征吸收特性，引起了研究者的极大兴趣[26]。此外，Fe-MOFs 还显示出优异的热稳定性和化学稳定性，且铁金属元素在地壳中含量丰富、廉价易得，对环境表现出友好性[27]。2013 年，Roeffaers 等[26]首次评估了 MIL-88B(Fe)、NH_2-MIL-88B(Fe)、MIL-100(Fe)、NH_2-MIL-101(Fe)和商业 Basolite F300 (FeBTC)等 5 种 Fe-MOFs 作为可见光活性催化剂降解罗丹明 6G (Rh6G)的效率，引发了研究人员对 Fe-MOFs 作为高级氧化反应催化剂的兴趣和热情。其中，有研究者提出，Fe-MOFs 材料主要的光催化机制是源于其中的 Fe-O 簇受到

光辐射激发而产生活性物质，甚至有机配体也能受光辐射激发产生配体-金属电荷转移(LMCT)机制，进一步增强其光催化活性[28-30]。此外，在 H_2O_2 存在下，Fe-MOFs 在芬顿过程中协同光催化作用，形成光-芬顿反应体系：(1) Fe-MOFs 和 H_2O_2 表面相互作用会引发 Fenton 反应产生•OH (公式 1-2)；(2) H_2O_2 会捕获 MOFs 中的光生电子而产生•OH，从而抑制电子-空穴的复合增强污染物的降解效率(公式 3-4)[31, 32]。与系统中存在 H_2O_2 类似，Fe-MOFs 表面存在的丰富配位不饱和位点还能活化过硫酸盐(PS)，在与光生电子反应抑制光生电子-空穴复合的同时生成$SO_4^{-\bullet}$，从而加速有机物的降解[33, 34]。

$$\text{Fe(III) species} + H_2O_2 \rightarrow \text{Fe(II) species} + HO_2^{\bullet} + H^+ \quad (1)$$

$$\text{Fe(II) species} + H_2O_2 \rightarrow \text{Fe(III) species} + \bullet OH + OH^- \quad (2)$$

$$\text{Fe-MOFs} + h\upsilon \rightarrow h^+ + e^- \quad (3)$$

$$H_2O_2 + e^-(\text{Fe-MOFs}) \rightarrow \bullet OH + OH^- \quad (4)$$

到目前为止，尽管 Fe-MOFs 在高级氧化方面表现出了卓越性能，但研究人员已逐渐认识到将其作为单组分催化剂存在一些缺陷。比如，在光催化过程中，光生电子-空穴的快速复合限制了其光催化活性。为克服单独 Fe-MOFs 作为催化剂的瓶颈问题，通过引入一些半导体、导电聚合物或贵金属原子对 MOFs 进行复合改性是提升其催化活性的一种有效策略[22, 23, 35-37]。本文综述了几种采用 Fe-MOFs 及其复合物进行 AOPs (含光催化、类芬顿和$SO_4^{-\bullet}$氧化)氧化降解去除水中 EOCs 方面的研究工作(表 1)，总结了利用高级氧化技术去除 EOCs 的现状，并提出了系列有待解决的问题和未来发展趋势。

2 用于氧化降解 EOCs 的 Fe-MOFs 及其复合物的制备

由硬酸 Fe^{3+}和有机羧酸配体构建的 Fe-MOFs 具有牢固的配位键，骨架非常稳定，且 Fe-O 簇的存在使其可被可见光激发并具较窄带隙，因此此类 Fe-MOFs 可成为高效氧化降解有机物的备选光催化剂[38, 39]。Fe-MOFs 种类多样，包括 MIL 系列(Materials from Institut Lavoisier，比如 MIL-53(Fe)、MIL-88(Fe)、MIL-100(Fe)和 MIL-101(Fe)等)、MOF-74(Fe)、MOF-525(Fe)、PCN-222(Fe)、PCN-223(Fe)等。本章将重点介绍用于高级氧化降解 EOCs 的 Fe-MOFs 及其复合物。目前，主要集中于 MIL 系列 Fe-MOFs，包括以对苯二甲酸为配体的 MIL-53(Fe)、MIL-88B(Fe)、MIL-101(Fe)、以均苯三甲酸为配体的 MIL-100(Fe)以及以富马酸为配体的 MIL-88A(Fe)等。其中，对苯二甲酸还可被替代为氨基对苯二甲酸，形成增强可见光吸收性能的氨基化 Fe-MOFs。图 1 列出了构建 Fe-MOFs 的几种羧酸配体结构示意图及常见 Fe-MOFs 结构图[40-43]。

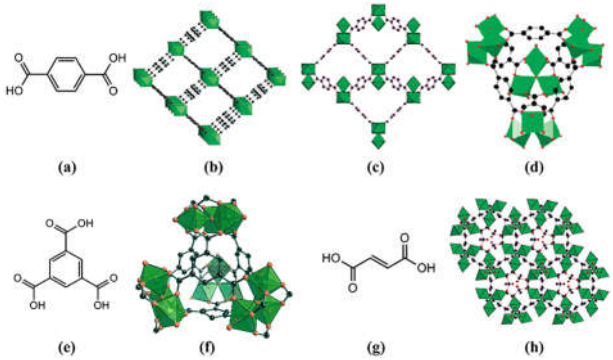


图 1 各羧酸配体图和 Fe-MOFs 结构图：(a) 对苯二甲酸；(b) MIL-53(Fe)[42]；(c) MIL-88B(Fe)[42]；(d) MIL-101(Fe)[42]；(e) 均苯三甲酸；(f) MIL-100(Fe)[44]；(g) 富马酸；(h) MIL-88A(Fe)[43]

Fig. 1 Diagrams of carboxylic acid ligands and Fe-MOFs structure: (a) 1,4-Dicarboxybenzene; (b) MIL-53(Fe)[42]; (c) MIL-88B(Fe)[42]; (d) MIL-101(Fe)[42]; (e) 1,3,5-Benzenetricarboxylic acid; (f) MIL-100(Fe)[44]; (g) fumaric acid; (h) MIL-88A(Fe)[43]

表 1 铁基 MOFs 及其复合材料对 EOCs 的降解性能
Table 1 The degradation performance of iron-based MOFs and their composites for EOCs

Catalysts/Dosage (g L^{-1})	Target Pollutants/Volume (mL)/concentration (mg L^{-1})/pH	Light Source	Reaction Time (min)	Degradation Efficiency (%)	Reference
Photocatalytic oxidation					
WO_3/MIL-53(Fe)/0.2	2,4-dichlorophenoxyacetic acid/100/45/2.5	sun light	240	~100	[45]
CdS/MIL-53(Fe)/0.75	ketorolac tromethamine/100/10/6	85 W Oreva CFL bulb (λ≥ 420 nm)	330	80	[46]
MIL-88A/g-C_3N_4/1.0	tetracycline/100/10/NA	1000W iodine tungsten lamp (λ≥ 420 nm)	120	22	[47]
Ag/AgCl@MIL-88A(Fe)/0.4	ibuprofen/50/10/NA	500 W Xe lamp (λ≥ 420 nm)	210	100	[48]
BiOI/MIL-88B(Fe)/0.3	ciprofloxacin/100/10/NA	150 W Xe lamp (AM 1.5G)	270	80	[49]
MIL-100(Fe)/PANI/0.25	tetracycline/200/10/NA	300 W Xe lamp	120	84	[36]
Fenton-like reaction					
1T-MoS_2@MIL-53(Fe)+20 mM·H_2O_2/0.4	ibuprofen/50/10/7.0	500 W Xe lamp (λ≥ 420 nm)	120	100	[50]
g-C_3N_4/PDI@NH_2-MIL-53(Fe)+10 mM·H_2O_2/0.4	tetracycline/50/50/6.0	5 W LED white lamp (380-800 nm)	40	90	[51]
g-C_3N_4/PDI@NH_2-MIL-53(Fe)+10 mM·H_2O_2/0.4	carbamazepine/50/50/6.0	5 W LED white lamp (380-800 nm)	150	78	[51]
g-C_3N_4/PDI@NH_2-MIL-53(Fe)+10 mM·H_2O_2/0.4	bisphenol A/50/50/6.0	5 W LED white lamp (380-800 nm)	10	100	[51]
g-C_3N_4/PDI@NH_2-MIL-53(Fe)+10 mM·H_2O_2/0.2	bisphenol A/50/2/6.0	5 W LED white lamp (380-800 nm)	10	100	[51]
MIL-88A(Fe)+100 μL H_2O_2/0.2	bisphenol A/50/10/NA	350 mW LED visible light	60	~100	[52]
PANI/MIL-88A(Fe)+20 μL H_2O_2/0.2	bisphenol A/50/10/5.1	5 W LED visible light	30	100	[53]
CUS-MIL-100(Fe)+6 mM H_2O_2/0.5	sulfamethazine/80/20/3.0	in dark	60	100	[17]
Pd@MIL-100(Fe)+40 μL H_2O_2/0.125	theophylline/40/20/4.0	300 W Xe lamp (λ≥ 420 nm)	150	99.5	[54]
Pd@MIL-100(Fe)+40 μL H_2O_2/0.125	ibuprofen /40/20/4.0	300 W Xe lamp (λ≥ 420 nm)	150	100	[54]
Pd@MIL-100(Fe)+40 μL H_2O_2/0.125	bisphenol A/40/20/4.0	300 W Xe lamp (λ≥ 420 nm)	150	68	[54]
Pd-PTA-MIL-100(Fe)+40 μL H_2O_2/0.125	theophylline/40/20/4.0	300 W Xe lamp (λ≥ 420 nm)	150	99.5	[55]
Pd-PTA-MIL-100(Fe)+40 μL H_2O_2/0.125	ibuprofen/40/20/4.0	300 W Xe lamp (λ≥ 420 nm)	180	99.5	[55]

(*continued on next page*)

表 1 铁基 MOFs 及其复合材料对 EOCs 的降解性能
Table 1 The degradation performance of iron-based MOFs and their composites for EOCs

Catalysts/Dosage (g L^{-1})	Target Pollutants/Volume (mL)/concentration (mg L^{-1})/pH	Light Source	Reaction Time (min)	Degradation Efficiency (%)	Reference
WO_3/MIL-100(Fe)+40 μL H_2O_2/0.25	bisphenol A/80/10/3.0	25 W LED visible light	20	100	[56][56][56][56]
MIL-100(Fe)/g-C_3N_4+50 μL H_2O_2/0.5	diclofenac sodium/200/0.1 mM/NA	300 W Xe lamp	50	100	[21]
MIL-100(Fe)/Fe-SPC+40 mM·H_2O_2/1.0	thiamethoxam/50/60/7.5	600 W ultrasonic probe	100	100	[57]
Cu_2O/MIL-100(Fe/Cu)+49 mM H_2O_2/0.5	thiacloprid/50/80/7.47	500 W Xe lamp	25	90	[58]
MIL-100(Fe)/TiO_2+20 μL H_2O_2/0.05	tetracycline /100/100/NA	450 W Xe arc lamp	60	85.8	[59]
MIL-100(Fe)@Fe_3O_4/CA+H_2O_2/0.2	tetracycline /50/10/5.0	150 W Xe lamp (λ≥ 400 nm)	210	85	[60]
M.MIL-100(Fe)@ZnO +10 mM·H_2O_2/0.2	bisphenol A/50/5/2.0	LSH-500 W Xe arc lamp	60	~100	[61]
M.MIL-100(Fe)@ZnO +10 mM·H_2O_2/0.2	atrazine/50/5/2.0	LSH-500 W Xe arc lamp	120	>80	[61]
Oxidation of activated persulfate					
$AgIO_3$/MIL-53(Fe)+50 mg·L^{-1} PS/0.5	methyl malathion/100/20/5.0	sun light	120	93	[37]
$AgIO_3$/MIL-53(Fe)+50 mg·L^{-1} PS/0.5	chlorpyrifos/100/20/5.0	sun light	120	97	[37]
$AgIO_3$/MIL-53(Fe)+50 mg·L^{-1} PS/0.5	methyl malathion (binary mixture)/100/20/5.0	sun light	180	100	[37]
$AgIO_3$/MIL-53(Fe)+50 mg·L^{-1} PS/0.5	chlorpyrifos (binary mixture)/100/20/5.0	sun light	180	50	[37]
MIL-88A@MIP+10.8 mM PS/0.5	dibutyl phthalate/100/3.5/ not adjusted	in dark	480	77.4	[62]
MIL-88A@MIP+10.8 mM PS/0.5	dibutyl phthalate/100/4.0/ not adjusted	in dark	480	>80.4	[62]
MIL-88A@MIP+10.8 mM PS/0.5	dibutyl phthalate/100/5.0/ not adjusted	in dark	480	80.4	[62]
MIL-88B(Fe)+2 mM PS/0.6	bisphenol A/100/10/6.5-7.2	300 W Xe lamp (λ≥ 420 nm)	25	100	[63]
$Bi_{12}O_{17}Cl_2$/MIL-100(Fe)+0.2 mM PS/0.25	bisphenol A/200/10/5.2	300 W Xe lamp	40	100	[64]
g-C_3N_4/MIL-101(Fe)+1 mM PS/0.5	bisphenol A/NA/10/NA	300 W Xe lamp (λ≥ 400 nm)	60	98	[34]
AQS-NH-MIL-101(Fe)+10 mM PS/0.2	bisphenol A/25/60/5.76	in dark	120	97.7	[35]

2.1 MIL-100(Fe)及其复合物

MIL-100(Fe)由铁(III)八面体和均苯三甲酸配体以氧为中心的三聚体构建的超四面体单元组成，在其三维立方结构中具有介孔及微孔[65]。同时，金属纳米颗粒(M-NPs)的物理和化学性质不同于体相金属颗粒(bulk metal particles)。例如，M-NPs 的热导率和电导率因其自由电子的离域性而优于体相金属颗粒。然而，由于 M-NPs 具有巨大表面积和高表面能，其热力学稳定性严重降低，阻碍了对尺寸和形状的高均匀性控制。为了控制 M-NPs 的成核和生长，将 M-NPs 包封于材料中是一种有效策略[66]。Wu 等[54]首次将 M-NPs/MOFs 材料应用于高级氧化降解药物及个人护理品(PPCPs)。他们通过简单的醇还原方法成功制备了一种高度分散的新型 Pd@MIL-100(Fe)纳米复合材料(图 2a)。

在上述 Pd/MIL-100(Fe)催化剂的合成过程需要添加表面活性剂(PVP)，这可能会导致贵金属 Pd 与 MIL-100(Fe)的界面接触不够充足。因此，Wu 等在后续研究中采用原位还原法合成了钯纳米颗粒(Pd NPs)修饰的磷钨酸(PTA)-MIL-100(Fe)纳米复合材料 Pd-$H_3PW_{12}O_{40}$-MIL-100(Fe) (Pd-PTA-MIL-100(Fe))(图 2b)[55]。带负电荷的多金属氧酸盐(POMs)，特别是 Keggin 型$[XM_{12}O_{40}]^{n-}$离子(例如 X = P^{5+}、Si^{4+}、Al^{3+}；M = Nb^{5+}、Mo^{6+}、W^{6+})是具有多种拓扑结构的金属氧化物团簇，可在不经历结构变化的情况下进行逐步多电子氧化还原反应。POMs 的大小适中，使其能够被封装于 MOFs 的空腔中，形成高度分散的分子，可作为金属 NPs 原位锚定的“配位点”，并且带负电荷的 POMs 的表面有利于附着在带正电荷的金属离子上，从而稳定金属 NPs 并抑制其聚集[67]。此外，封装的磷钨酸(PTA)不仅作为一种受紫外光激发的还原剂，而且还作为稳定剂在 MIL-100(Fe)基体中修饰 Pd NPs。

在多数 MOFs 中，金属节点往往被有机配体的配位原子完全占据，这限制了金属中心的活性，使其难以活化 H_2O_2。在 MOFs 中引入不饱和配位金属中心(CUS)可暴露其中的活性金属位点，催化活化 H_2O_2 产生•OH。Wang 等[17]合成了一种新型的类芬顿催化剂 CUS-MIL-100(Fe) (含 Fe^{II}/Fe^{III} 混合价态不饱和配位铁中心的 MIL-100(Fe))用于催化活化 H_2O_2 降解磺胺甲嘧啶(SMT)。如图 2c 内嵌图，制备的 MIL-100(Fe)粒径为 250 - 500 nm，而图 2c 中的经真空热活化引入 CUS 后所生成的 CUS-MIL-100(Fe)保留了 MIL-100(Fe)的形貌和尺寸，但其表面变得较为粗糙。CUS 的加入诱导形成了容易使反应物扩散到内部结构中的中孔，并使反应介质与内部和外部的活性中心充分接触。此外，孔道中的铁 CUS 由于呈现 Lewis 酸性，对 H_2O_2 具有区域选择性，从而提升了 H_2O_2 与活性中心接触的机会。

近年来，很多从植物和动物中提取的各种天然生物质被转化为生物炭材料，其成本低，产量高，是很有前途的传统催化剂的潜在替代品[68]。Zhao 等[57]采用原位生长的方法将 Fe 掺杂的纳米海绵状多孔生物炭(Fe-SPC)嵌入到 MIL-100(Fe)晶体中，通过 Fe 桥联效应形成具有强化界面的导电异质结 MIL-100(Fe)/Fe-SPC (注：原文中将此材料命名为 MIL(Fe)Fe-SPC)。MIL(Fe)/Fe-SPC 作为类 Fenton 催化剂高效降解二代新烟碱类农药噻虫嗪(THIA)。如图 2d，异质结为具有丰富通道的珊瑚状结构，即 Fe-SPC 与 MIL-100(Fe)之间形成了多重界面。但是，只有适量 Fe-SPC 才能有效提高最终产物 MIL(Fe)/Fe-SPC 的结晶度。为此，Zhao 等[57]建议在

MIL-100(Fe)生长之前对多孔生物炭预先进行 Fe 掺杂。同样，Zhao 等[58]为加强无机材料与有机材料之间的界面，将 Cu(II)作为理想的介质，通过金属配位作用预掺杂到 MIL-100(Fe)中。然后，将 Cu_2O 与 Cu(II)掺杂的 MIL-100(Fe)复合，形成通过 Cu 桥联效应形成的新型 Cu_2O/MIL-100(Fe/Cu)复合材料(注：原文将此材料命名为 Cu_2O/MIL(Fe/Cu))。如图 2e，Cu_2O/MIL(Fe/Cu)形貌与 MIL(Fe/Cu)相似，比单纯的 MIL-100(Fe)表面粗糙，而图 2f 中无 Cu 桥的 Cu_2O/MIL(Fe)与 Cu_2O/MIL(Fe/Cu)形貌完全不同，在 MIL(Fe)表面嵌入了一些片状颗粒。此外，这些片状颗粒仅与 MIL-100(Fe)部分连接，表明原位生长的 Cu_2O 与 MIL-100(Fe)之间复合界面结构松散，无 Cu(II)参与到与 MOFs 的连接。这也证明了将 Cu(II)预先加载到 MOFs 中的策略有效提升了 Cu_2O 在 MIL(Fe/Cu)表面的分散性。此外，前驱体溶液中 MOFs 的存在可能影响了 Cu_2O 的生成，从而导致了之后晶体形态的巨大差异。

TiO_2 为最经典的半导体光催化剂。Wang 等[59]以表面包覆 FeOOH 的市售 P25 (粒径小于 25 nm 的 TiO_2)为前驱体，在 TiO_2 上负载 MIL-100(Fe)晶体，制备了 MIL-100(Fe)/TiO_2 复合材料(注：文中命名为 M/P)。如图 2g，MIL-100(Fe)包裹在 P25 的表面形成核壳结构。

介孔结构有助于光催化污染物降解体系中的传质过程，但是由于一些 MOFs 结构不稳定，所以导致其介孔结构的形成较困难。Quan 等[61]采用不稳定金属-有机组件(MOAS)作为模板，采用原位自组装的方法构建了稳定的介孔材料 M.MIL-100(Fe)。为了促进催化材料的电子-空穴的有效分离，Quan 等[61]借鉴了 Wu 等[54]醇还原法合成 M@MIL-100(Fe) (M = Pd、Au 和 Pt) 的方法合成了 M.MIL-100(Fe)@ZnO。如图 2h 内嵌图，MIL-100(Fe)为光滑的八面体，图 2h 中的 M.MIL-100(Fe)则为棒状结构，较小的球形 ZnO 纳米颗粒负载在 M.MIL-100(Fe)表面。

如何从处理过的水中有效分离光催化剂是限制粉末光催化剂使用的瓶颈问题。引入磁性材料 Fe_3O_4 与光催化剂复合，不仅能利用磁铁实现催化剂的分离回收，还能保持光催化剂的催化活性[60]。近年来，碳气凝胶(CA)以其较大的比表面积、低密度、热稳定性和无毒性，并且有助于污染物的吸附而引起了人们的极大兴趣[69]。Lv 等[60]在低温下合成了 MIL-100(Fe)，并将其与 Fe_3O_4 和 CA 进行复合得到 MIL-100(Fe)@Fe_3O_4/CA 磁性纳米光催化剂 (MNPCs) (图 2i)，并且提高了材料的比表面积和孔隙率。

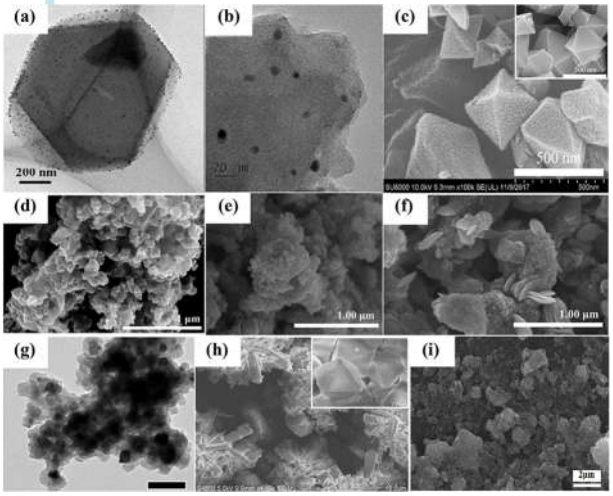


图 2 (a) Pd/MIL-100(Fe)[54]、(b) Pd-PTA-MIL-100(Fe)[55]、(c) CUS-MIL-100(Fe)[17]、(d) MIL-100(Fe)/Fe-SPC[57]、(e) Cu_2O/MIL(Fe/Cu)[58]、(f) Cu_2O/MIL(Fe)[58]、(g) MIL-100(Fe)/TiO_2[59]、(h) M.MIL-100(Fe)@ZnO[61] 和 (i) MIL-100(Fe)@Fe_3O_4/CA[60]的形貌图

Fig. 2 The morphologies of (a) Pd/MIL-100(Fe)[54], (b) Pd-PTA-MIL-100(Fe)[55], (c) CUS-MIL-100(Fe)[17], (d) MIL-100(Fe)/Fe-SPC[57], (e) Cu_2O/MIL(Fe/Cu)[58]; (f) Cu_2O/MIL(Fe)[58]; (g) MIL-100(Fe)/TiO_2[59]; (h) M.MIL-100(Fe)@ZnO[61] and (i) MIL-100(Fe)@Fe_3O_4/CA[60]

另一种明星光催化剂类石墨相 C_3N_4(g-C_3N_4)是一种无金属半导体材料。由于其具有 π-π 共轭电子结构、较窄的带隙(~2.7eV)、优异的化学稳定性、良好的热稳定性及较低的成本，已经被越来越多的学者所关注[22]。Wang 等[21]通过简单球磨和淬火方法，制备了 MIL-100(Fe)/g-C_3N_4 异质结。如图 3a，具光滑层状结构 g-C_3N_4 包裹在多面体 MIL-100(Fe)结构的边缘。Wang 等还在后续工作中使用简单机械球磨的方法将 MIL-100(Fe)与具有 π-π 共轭结构的导电聚苯胺(PANI)、可有效吸收可见光的 n 型半导体三氧化钨(WO_3)和导带位置足够负(约为-0.56 eV)的富氧 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 进行复合，制备出了 Z 型 MIL-100(Fe)/PANI[36]、Z 型 WO_3/MIL-100(Fe)[56]和 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$/MIL-100(Fe)[64] 异质结复合材料(图 3b-3d)。

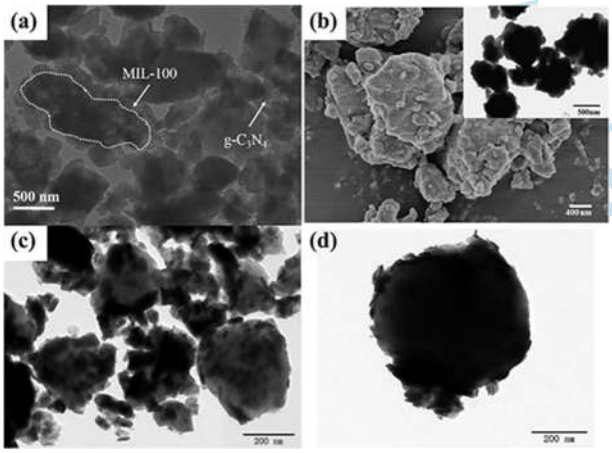


图 3 (a) MIL-100(Fe)/g-C_3N_4[21]、(b) MIL-100(Fe)/PANI[36]、(c) WO_3/MIL-100(Fe)[56]和(d) $Bi_{12}O_{17}Cl_2$/MIL-100(Fe)[64]的形貌图

Fig. 3 The morphologies of (a) MIL-100(Fe)/g-C_3N_4[21], (b) MIL-100(Fe)/PANI[36], (c) WO_3/MIL-100(Fe)[56] and (d) $Bi_{12}O_{17}Cl_2$/MIL-100(Fe)[64]

2.2 MIL-101(Fe)及其复合物

与 MIL-100(Fe)相似，MIL-101(Fe)也是由两种孔笼结构组成的沸石型晶体材料。Zhao 等[34]报道了采用简单的水热法制备 g-C_3N_4 和 MIL-101(Fe)组成的异质结构复合材料。如图 4a 内嵌图与图 4a 所示的 SEM 图像，表面光滑的 MIL-101(Fe)引入 g-C_3N_4 后表面变得粗糙，并且被致密的片状纳米片紧密地包裹。与 POMs 相似，醌类化合物亦可加速还原或氧化过程中电子的转移[70]。其中，2-蒽醌磺酸盐(AQS)作为一种氧化还原介质，可以作为污染物降解过程中的电子穿梭体[35]。Guo 等[35]在温和的条件下用简单的化学方法合成了一种新型的 AQS 改性 NH_2-MIL-101(Fe)(文中命名为 AQS-NH-MIL-101(Fe))。如图 4b 所示，AQS-NH-MIL-101(Fe)呈现表面光滑的八面体，尺寸在 500~800 nm 之间，表明醌修饰未对 NH_2-MIL-101(Fe)结构造成明显影响。用于修饰 NH_2-MIL-101(Fe)的 AQS 作为氧化还原介质，促进了对过硫酸盐的活化，从而提高了对 BPA 的降解效率。

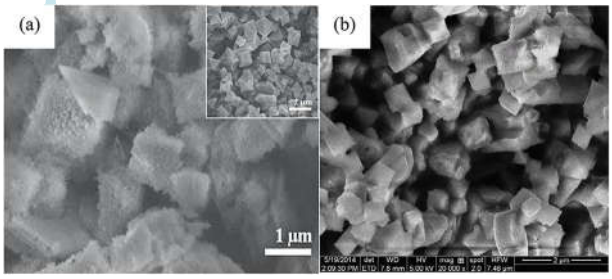


图 4 (a) g-C_3N_4/MIL-101(Fe)[34] 和 (b) AQS-NH-MIL-101(Fe)[35]的形貌图

Fig. 4 The morphologies of (a) g-C_3N_4/MIL-101(Fe)[34] and (b) AQS-NH-MIL-101(Fe)[35]

2.3 MIL-53(Fe)及其复合物

MIL-53(Fe) 是一种由无限一维链-Fe-O-O-Fe-O-Fe-和 1,4-对苯二甲酸连接而成的三维多孔材料[71]，具结构稳定和能被可见光激发等优点。为结合 MIL-53(Fe)和 WO_3 的光催化性能并产生协同效果，Oladipo[45]成功地将团簇宏晶聚集体 WO_3 均

匀分布于褶皱板状结构的 MIL-53(Fe)表面(图 5a)。考虑到具丰富活性中心和优异金属电导率的 1T-MoS_2能提高可见光诱导催化活性[72]，Zhang 等[50]采用一锅溶剂热法将 1T-MoS_2 与 MIL-53(Fe)结合构建了 1T-MoS_2@MIL-53(Fe) (TSMF)异质结材料，并用于光催化降解有机污染物。TSMF 异质结比表面积大(337 m^2g^{-1})，比单独的 MIL-53(Fe)高约 16 倍，能提供更多吸附和反应位点，有利于界面电荷快速转移。加入具花状结构的 1T-MoS_2(图 5b 内嵌图)后，TSMF-5 复合材料(其中 1T-MoS_2 的质量分数为 5%)中 MIL-53(Fe)的结构从无特殊形状转变为微棒针状。这可能是 1T-MoS_2 引入后改变了 MIL-53(Fe)中有机配体与金属离子之间的平衡，影响了其成核和生长过程，最终导致 MIL-53(Fe)形貌发生变化。

在各种半导体光催化剂中，CdS 作为一种窄带隙半导体(2.2 eV ~ 2.4 eV)，已被证明是一种有发展潜力的可见光催化剂，可用于降解污染物、分解水析氢及转化有机物等[73]。然而，其产生的光生电子-空穴容易复合，抑制了其光催化性能。为解决 CdS 作为光催化剂存在的缺陷，Kansal 等[46]采用两步超声辅助溶剂热技术制备了 CdS/MIL-53(Fe)。从图 5c 中可看出，两种材料复合后，MIL-53(Fe)微棒上包裹了一层 CdS 纳米颗粒。

近年来，由于 IO_3^-中的孤对电子有利于层状结构的形成并使其极化，所以金属碘酸盐得到了广泛的研究[74]。层状结构和极性可能在减少光诱导电子和空穴的复合方面起到重要作用，从而提高光催化活性。Oladipo 等[37]成功地合成了一种由真实太阳光驱动的 $AgIO_3$/MIL-53(Fe)纳米杂化复合材料(NC)。该 NC 表现出粗糙的木质表面形貌，其中 $AgIO_3$ 纳米颗粒高度分散附着在 MIL-53(Fe)表面，形成了稳固的杂化物异质结构(图 5d)。

此外，掺杂了均苯四甲酸二酰亚胺(PDI)的 g-C_3N_4，可有效地使材料的能带结构适应特定的光反应并有效抑制光生电子空穴的复合[75, 76]。Lu 等[51]在溶剂热合成 NH_2-MIL-53(Fe)时加入了提前制备好的 g-C_3N_4/PDI，最终得到了 g-C_3N_4/PDI@NH_2-MIL-53(Fe) (CPM)复合材料。SEM 显示纺锤形 NH_2-MIL-53(Fe)表面上堆积了层压板块状 g-C_3N_4/PDI(图 5e)。

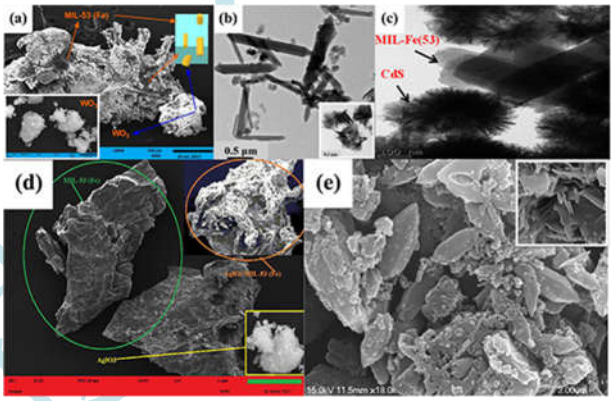


图 5 (a) WO_3/MIL-53(Fe)[45]、(b) 1T-MoS_2@MIL-53(Fe)[50]、(c) CdS/MIL-53(Fe)[46]、(d) $AgIO_3$/MIL-53(Fe)[37]和 (e) g-C_3N_4/PDI@NH_2-MIL-53(Fe)[51]的形貌图

Fig. 5 The morphologies of (a) WO_3/MIL-53(Fe)[45], (b) 1T-MoS_2@MIL-53(Fe)[50], (c) CdS/MIL-53(Fe)[46], (d) $AgIO_3$/MIL-53(Fe)[37] and (e) g-C_3N_4/PDI@NH_2-MIL-53(Fe)[51]

2.4 MIL-88(Fe)及其复合物

目前，多数 MOFs 采用溶剂(水)热法合成[77]。然而，室温合成 MOFs 不仅可降低能耗，还有利于在温和的条件下实现 MOFs 的宏量生产，因此得到越来越多研究者的关注[78]。Wang 等[52]报道了 MIL-88A(Fe)的室温制备方法，利用水促进富马酸脱质子及铁盐水解，从而加速晶体成核。所得产物 MIL-88A(Fe)的尺寸可通过改变反应物的量予以控制。反应物浓度对形貌无影响，但是高浓度的反应物有助于减小产物粒径(图 6a 和 6b)。Wang 等还采

用简单的一锅溶剂热法制备了PANI/MIL-88A(Fe)复合材料用于LED可见光照射下光-芬顿降解BPA(图6c)[53]。Zhang 等[47]采用简便的原位水热法合成了MIL-88A/g-C_3N_4 (注：原文记作M88/g-C_3N_4)异质结光催化剂(图6d)。在可见光照射下，MIL-88A/g-C_3N_4光催化剂对典型抗生素四环素(TC)具有良好的光催化活性。

分子印迹(MIP)是在制备材料过程中加入目标靶物作为模板分子(印迹分子)，除去模板分子后，在聚合物中会留下与模板分子相似的孔穴，会对目标靶物表现出高度的识别性[79]。Guan 等[62]首次将邻苯二甲酸二丁酯(DBP)作为目标印迹分子改性MIL-88A，得到MIL-88A@MIP以及未加模板分子DBP的MIL-88A@NIP (如图6e和6e内嵌图)。MIL-88A@NIP的表面较为光滑，而MIL-88A@MIP表面则形成了一些大小不一的孔穴，其作用是增强对目标污染物的吸附能力。

一般来说，Ag/AgCl也是一种典型复合型光催化剂，具有较高的表面等离子体共振(SPR)效应，能够显著增强对可见光的吸收[80]。然而，由于Ag/AgCl的吸附性能较弱，其在可见光照射下的光催化效果受到限制。Liu 等[48]采用一锅溶剂热法将等离子体Ag/AgCl与金属-有机骨架MIL-88A(Fe)复合成Ag/AgCl@MIL-88A(Fe) (ACMA)纳米复合材料。如图6f内嵌图MIL-88A(Fe)表面光滑，而ACMA表面变得粗糙。

MIL-88B(Fe)是1,4-对苯二甲酸和三聚铁八面体(Fe_3-μ_3-O)簇构建的水稳定MOF材料[26]。Hu 等[63]合成了典型纺锤形的MIL-88B(Fe) (图6g)，并构建了MIL-88B(Fe)/过硫酸盐/可见光(M88/PS/Vis)体系，用于光催化降解水溶液中的BPA。考虑到BiOX具有层状四方结构，其$[Bi_2O_2]^{2+}$层与双卤素原子层相互作用会产生垂直于每一层的内部静电场，会增强光生电子空穴对的分离[81]。Kim 等[49]采用原位合成的方法成功制备了Z型异质结BiOI/MIL-88B(Fe)，其中BiOI具有较窄的带隙，有利于利用可见光。如图6h所示的MIL-88B(Fe)为不规则的纺锤形，而图6h内嵌图中的BiOI则为三维分级花状微球结构。在BiOI/MIL-88B(Fe)复合材料中，BiOI非常紧密地填充在复合材料中，并由MIL-88B(Fe)连接着各个分层(图6i)。

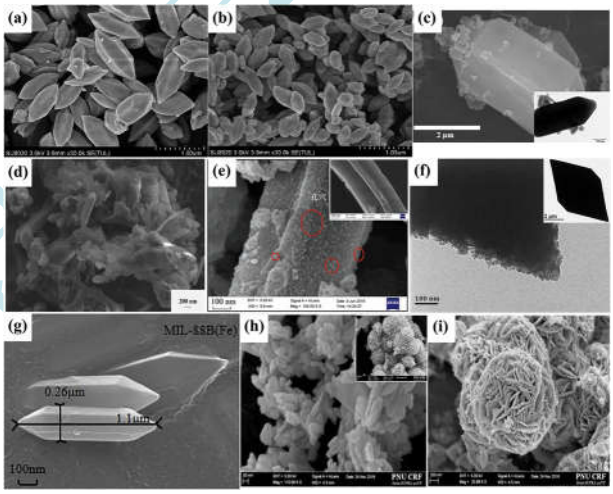


图6 (a) MIL-88A-1[52]、(b) MIL-88A-2[52]、(c) PANI/MIL-88A(Fe)[53]、(d) MIL-88A/g-C_3N_4[47]、(e) MIL-88A@MIP[62]、(f) Ag/AgCl@MIL-88A(Fe)[48]、(g) MIL-88B(Fe)[63]、(h) MIL-88B(Fe)[49]和(i) BiOI/MIL-88B(Fe)[49]的形貌图

Fig. 6 The morphologies of (a) MIL-88A-1[52], (b) MIL-88A-2[52], (c) PANI/MIL-88A(Fe)[53], (d) MIL-88A/g-C_3N_4[47], (e) MIL-88A@MIP[62], (f) Ag/AgCl@MIL-88A(Fe)[48], (g) MIL-88B(Fe)[63], (h) MIL-88B(Fe)[49] and (i) BiOI/MIL-88B(Fe)[49]

3 Fe-MOFs及其复合物高级氧化降解EOCs的应用

在世界范围内，随着人口增长、城市开发以及气候变化，水资源短缺已成为一个巨大的问题。如今，新兴有机污染物(EOCs)在垃圾渗滤液、下水道渗漏、暴雨径流和废水处理厂废水排放等方面变得

无处不在[82]。其中，药物由于被人类和禽畜大量使用而被认为是最重要的 EOCs 中的一类[82]。所以很多研究者将 Fe-MOFs 及其复合物用于高级氧化降解水中的药物[17, 46, 47, 50]。同时也有一些研究者将其用于降解能够抑制或模仿正常性腺激素的环境激素及用于农业生产的农药甚至是实现对多种 EOCs 的同时去除[52, 54, 61, 63]。

3.1 Fe-MOFs 及其复合物高级氧化降解水中药物

在过去几十年中，抗生素在水中的存在引起了人们相当大的关注，四环素(TC)类和磺胺(SAs)类均为广谱抗生素，已广泛应用于人类、畜牧业及水产养殖业。各种抗生素被高强度使用甚至滥用，导致水环境中存在较多的抗生素残留，造成极高的抗生素选择压力，最终形成一定规模的抗生素耐药细菌(ARBs)和耐药基因(ARGs)对生态系统和人类健康构成严重威胁[83, 84]。Zhang 等[47]将 MIL-88A/g-C_3N_4 (M88/g-C_3N_4)Z 型异质结用作光催化剂实现了在可见光照射下光催化降解 TC。其中，M88/g-C_3N_4-10 (MIL-88A 在复合物中的质量占比为 10%)表现出最佳光催化活性，在 30 min 内即完成对 TC (初始浓度为 10 mg/L)的降解。Wang 等[36]探究了 Z 型 MIL-100(Fe)/PANI 异质结在白光照射下光催化降解 TC 的活性。结果表明，MIL-100(Fe)/PANI 能在 120 min 内降解 84%的 TC(初始浓度为 10 mg/L)。Wang 等[59]在 H_2O_2 存在下探究了 MIL-100(Fe)/TiO_2 (M/P-*x*)复合材料降解 TC 的活性。其中，M/P-10 (注：数字 10 表示合成过程中加入的 $Fe(NO_3)\cdot 9H_2O$ 的初始摩尔浓度)性能最好，在 60 min 内能够降解 85.8%的 TC (初始浓度为 100 mg/L)。Lv 等[60]利用 MIL-100(Fe)@Fe_3O_4/CA 在光芬顿反应过程中催化分解 H_2O_2 产生•OH，在 3.5 h 内降解 TC(初始浓度为 10 mg/L)的效率为 85%，远高于 MIL-100(Fe)@Fe_3O_4 (c.a. 42%)。此外，磁性 Fe_3O_4 的加入提高了材料的稳定性和可回收性，促进了环境友好型的水净化过程。Wang 等[17]使用新型类芬顿催化剂 CUS-MIL-100(Fe)降解磺胺类抗生素磺胺甲嘧啶(SMT)。结果表明 CUS-MIL-100(Fe)对 SMT 的降解效率远优于单独的 MIL-100(Fe)。环丙沙星(CIP)是一种广谱抗菌剂，由于其在环境中的高稳定性而引起了严重的环境问题[80]。Kim 等[49]采用 Z 型异质结 BiOI/MIL-88B(Fe) 光催化降解 CIP。BiOI/MIL-88B(Fe)在 4.5 h 时可去除 80%以上的 CIP (初始浓度为 10 mg/L)，而单独的 BiOI 只能去除不到 30%的 CIP。

酮咯酸氨丁三醇(KTC)、布洛芬(IBP)及双氯芬酸钠(DCF)是常用的非甾体类抗炎药(NSAIDs)，其残留物具有遗传毒性、水生环境毒性，并且容易导致生物体内分泌紊乱[85-88]。Kansal 等[46]使用 CdS/MIL-53(Fe)在最优条件下光催化降解 KTC (初始浓度为 10 mg/L)的效率达 80%，明显优于 MIL-53(Fe) (降解率仅为 36%)。Liu 等[48]合成的 Ag/AgCl@MIL-88A(Fe) (ACMA)纳米复合材料在可见光照射下对 IBP 具有优异的光催化降解效果。具体来讲，在可见光照射下，ACMA-2 (Fe：Ag=2：1)对 IBP (初始浓度为 10 mg/L)的光催化降解效率最高，比单独的 MIL-88A(Fe)和 Ag/AgCl 分别高出 10.8 倍和 40.4 倍。在 ACMA-2 的催化作用下，总有机碳(TOC)去除率高达 91%。Zhang 等[50]使用 1T-MoS_2@MIL-53(Fe) (TSMF)异质结构在可见光及 H_2O_2 的共同作用下降解了 IBP (初始浓度为 10 mg/L)。与单独 MIL-53(Fe)和 1T-MoS_2 相比，最佳比例 TSMF 纳米复合材料对 IBP 的类芬顿氧化效果

最好，其降解速率常数为 1.183 h^{-1}，分别为纯 1T-MoS_2 (0.126 h^{-1})和 MIL-53(Fe) (0.158 h^{-1})的 2.7 和 8 倍。此外，经可见光照射 1 h，TOC 去除率可达 70%以上。当光照时间延长至 2 h 时，矿化效率达到 95%。这说明 TSMF 能通过催化作用对 IBP 实现高效矿化。这也表明在光照时间较短时，IBP 降解过程中会产生中间产物，而不能直接被完全矿化为 CO_2 和 H_2O。Wang 等[21]也在模拟太阳光照射下，测试了 MIL-100/g-C_3N_4 (MG-*x*)异质结系催化分解 H_2O_2 产生•OH降解 DCF 的活性，结果表明在 50 min 内 100%的 DCF(初始浓度为 0.1 mM)被降解。

3.2 Fe-MOFs 及其复合物高级氧化降解水中环境激素

塑料单体和增塑剂双酚 A (BPA)是世界上生产量最高的化学品之一。BPA 可在正常使用条件下从食品和饮料容器及一些牙科密封剂和复合材料中溶出[89]。研究结果还表明，BPA 可增加巨噬细胞的活性，减少抗体，引起免疫系统紊乱[90]。Wang 等[52]使用室温合成的 MIL-88A-1 和 MIL-88A-2 在可见光照射以及 H_2O_2 存在下对 BPA 进行光-芬顿催化降解，并且尺寸较小的 MIL-88A-2 比尺寸略大的 MIL-88A-1 表现出更好的光芬顿催化活性；同样，PANI/MIL-88A(Fe)和 WO_3/MIL-100(Fe)在 LED 可见光照射下亦表现出优异的光-芬顿降解 BPA 活性[53]。如图 7 所示，Wang 及其同事探究了实验过程中 BPA 的降解路径以了解高级氧化过程的机理机制。三个体系中对 BPA 的光芬顿降解均通过•OH作用，将 BPA 羟基化，之后产生酚类、醌类及酮类等中间体，最后再通过开环反应将中间体彻底氧化为 CO_2 和 H_2O。

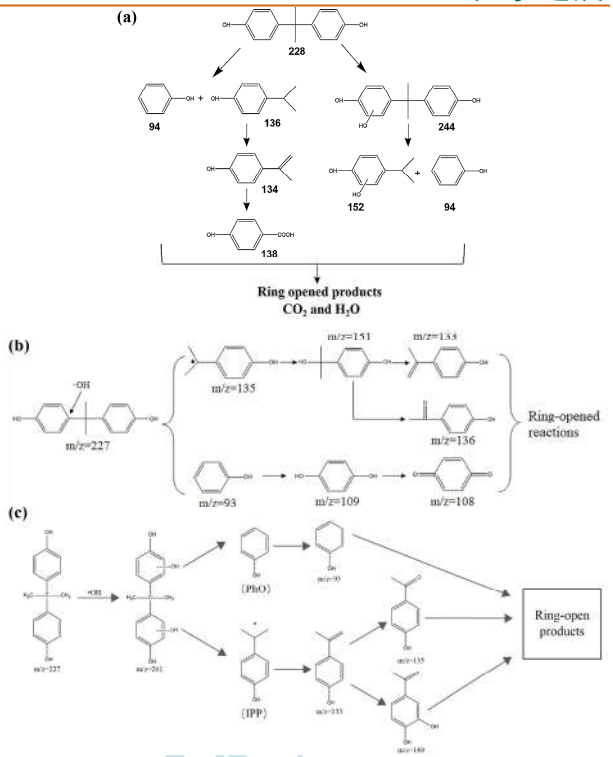


图 7 (a) MIL-88A-2[52]、(b) PANI/MIL-88A(Fe)[53]和 (c) WO_3/MIL-100(Fe)[53]光芬顿降解 BPA 路径图

Fig. 7 The proposed pathways for the photo-Fenton degradation of BPA by (a) MIL-88A-2[52], (b) PANI/MIL-88A(Fe)[53] and (c) WO_3/MIL-100(Fe)[56]

Hu 等[63]构建了 MIL-88B(Fe)/过硫酸盐/可见光(M88/PS/Vis)体系，用于催化降解水溶液中的 BPA。在 M88/PS/Vis 系统中存在协同效应，初始浓度为 10 mg/L 的 BPA 可在 25 min 内下被完全去除，而 M88/Vis 或 M88/PS 的对 BPA 的去除率分别仅为 26.0%和 34.1%。此外，M88/PS/Vis 中 BPA 降解速率(0.107 min^{-1})分别比 M88/PS (0.023 min^{-1})高 4.7 倍，比 M88/Vis (0.012 min^{-1})高 8.9 倍。在此反应体系中，BPA 并未完全被矿化，而是形成了一些中间产物。如图 8a，首先，BPA (标记为 A)的苯环和异丙基之间的 C-C 键被自由基攻击断裂，生成异丙基苯酚自由基。一方面，其受到光生 h^+的攻击，通过去饱和及不饱和过程（Desaturation and unsaturation progress）形成 4-异丙基苯酚(标记为 C1)(绿色箭头)。另一方面，通过•OH和$SO_4^{\bullet-}$共同作用，生成了比 BPA 分子

量大的 4,4′-((4-羟基-1,3-苯基)双(丙烷-2,2-二基))苯酚(标记为 A1)，然后进一步被分解为苯酚(标记为 A2)和 4-叔丁基-2-(α,α-二甲基苄基)苯酚(标记为 B1)。随后，生成的苯酚逐渐氧化为对苯二酚(标记为 A3)和对苯醌(标记为 A4)。同时，4-叔丁基-2-(α,α-二甲基苄基)苯酚则转化为苯酚和 2,4-双(1,1-二甲基乙基)(标记 B2) (红色箭头)。第三个转化途径是 BPA 的羟基化，即当芳香环通过亲电效应被水分子攻击时，会发生一系列多羟基化反应(D1 和 D2) (黑色箭头)。羟基化的 BPA 随后脱水形成醌(D3)和羧基化合物(E1)。最后，芳香族化合物转化为开环中间体，最终被矿化为 CO_2 和 H_2O。

为明确 BPA 和降解中间产物对环境的潜在影响，该研究利用 ECOSAR 评价模型对 BPA 及其降解中间产物进行了风险评估，并对 BPA 的急性毒性及其在鱼类、水蚤和绿藻上的转化副产物进行了预测。如图 8b，虽然产生了比 BPA 具更高生物毒性的中间体 A1、B1 和 B2，但大多数中间体的毒性比 BPA 低。说明 M88/PS/Vis 中 BPA 的降解产物毒性低于 BPA 本身，即 M88/PS/Vis 体系中 BPA 处于一个脱毒的过程中。所以，Hu 等[63]利用 CCK-8 法中“细胞中脱氢酶活性产生的甲臜染料的数量与活细胞的数量成正比”的原理进行了细胞增殖毒性检测(如图 8c)。结果显示，反应 10 min 后体系中的 CCK-8 相对吸收强度变弱，表明此时活细胞数量下降，即此时的中间产物具有比 BPA 更高的毒性。但是，随着反应时间延长，进一步的降解产物毒性低于 BPA，这表明 M88/PS/Vis 能有效降解 BPA，并逐步实现脱毒。该体系反应 30 min 后 BPA 被完全去除(如图 8d)，而 TOC 去除效率仅为 67.5%，表明在 30 min 内 BPA 不能被完全矿化；当反应时间延长至 45 min，BPA 被完全矿化，表明通过延长反应时间可彻底消除污染物 BPA 的毒性。

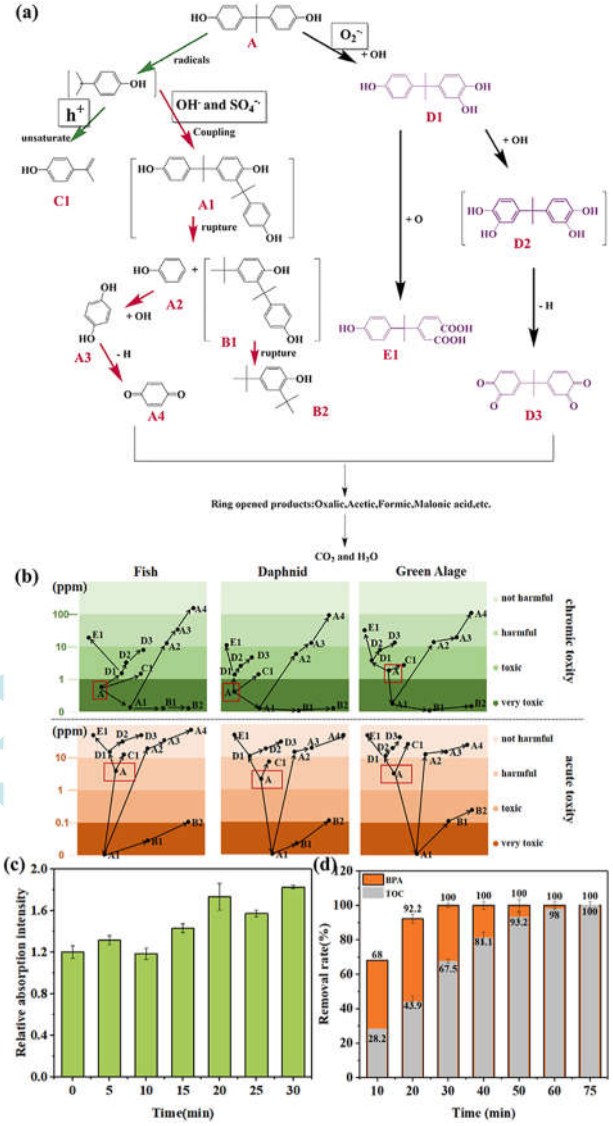
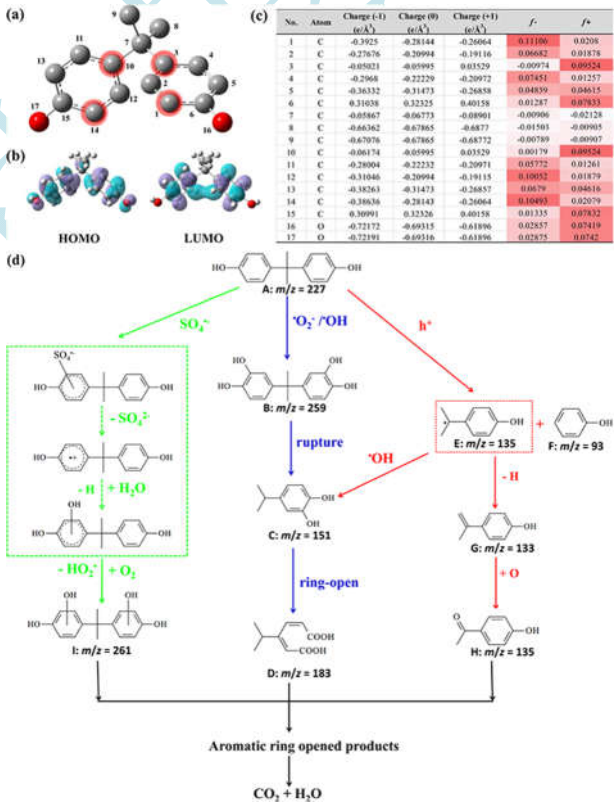


图 8 (a) M88/Vis/PS 系统中 BPA 降解的可能转化路径；(b) M88/PS/Vis 体系中 BPA 及其副产物的风险评估；(c) M88/PS/Vis 体系对 CCK-8 的相对吸收强度变化；(d) M88/PS/Vis 体系对 BPA 的矿化效率[63]

Fig. 8 (a) Proposed transformation pathways for BPA degradation in M88/Vis/PS system; (b) Risk assessment of BPA and it's by-products via ECOSAR in M88/PS/Vis system; (c) The relative absorption intensity variation of M88/PS/Vis system to CCK-8; (d) The efficiency of BPA mineralization by the M88/PS/Vis system[63]

Wang 等[64]使用简便球磨法制备的 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$/MIL-100(Fe) (BM*x*)复合材料作为催化剂在白光作用下激发 PS 产生硫酸根自由基降解 BPA。在 BM200/白光/PS 体系中(其中 BM200 表示球磨过

程中 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$ 和 MIL-100(Fe)均为 200 mg)，BPA (初始浓度为 10 mg/L)能在 60 min 内被完全消除。为探究 BPA 的可能降解途径，Wang 等首先根据 BPA 分子的自然种群分析 BPA 分子的电荷分布，计算了亲核(f^-)和亲电(f^+)攻击的 Fukui 指数，并通过 DFT 计算了解 BPA 的精确光降解途径。以往的研究已经证明，HOMO 和 LUMO 轨道可以分别描述高级氧化过程中 BPA 分子上电子的易损失或增益的位点。如图 9b，紫色代表富电子区，浅蓝色代表缺电子区。因此，对称的苯环容易逃逸电子，并会受到$SO_4^{\bullet-}$、$\bullet O_2^-$和•OH亲核自由基的攻击；同时，酚羟基对位的碳原子倾向于获得电子，并可能受到 h^+亲电自由基的攻击。图 9c 中红色框的阴影强度表示不同水平的 f^-和 f^+，其中，BPA 中的 C(1)、C(3)、C(10)和 C(14) (红色突出显示)将是自由基最有可能攻击的活性位点。最终，Wang 等[64]依据 UHPLC-MS 测试结果，并结合 DFT 计算来确定反应过程中自由基对 BPA 的优先进攻位置，提出了 BPA 的可能降解途径主要分为三条：(1) $\bullet O_2^-$/•OH加成(蓝线)；(2) h^+攻击 C(7)-C(3)或 C(7)-C(10)裂解(红线)；(3) $SO_4^{\bullet-}$致羟基化过程(绿线)。其中，致羟基化导致产生二羟基化 BPA (B, m/z = 259)，是 BPA 被降解时普遍存在的过程。同时，大量的$\bullet O_2^-$倾向于通过亲核效应攻击芳香环，这也是一系列多羟基化过程的原因。随后，苯环与异丙醇之间的 BPA 的 C-C 键被•OH破坏，形成中间体 C (m/z = 151)，再经过进一步的开环过程，BPA 可被迅速转化为 2-异丙基木糖酸(D, m/z = 183)；其次，C(3)和 C(10)的 f^+值最高为 0.09524，表明上述两个 C 位极易受到亲电攻击。因此，它被光生 h^+裂解，形成 4-异丙基苯酚自由基(化合物 E)和苯酚(F, m/z = 93)。4-异丙基苯酚自由基倾向于形成稳定的 4-异丙基苯酚分子(G, m/z = 133)，通过进一步氧化形成 4'-羟基-乙酰苯酮(H, m/z = 135)。此外，•OH对化合物 E 和 F 的攻击也可能产生相同的中间体 C；当$SO_4^{\bullet-}$攻击 BPA 分子时，从 BPA 分子中转移一个电子，生成以 C 为中心的 BPA 阳离子自由基。这种阳离子自由基经过水解过程形成 OH 加合物(OH)($BPA^{\bullet+}$)或$(OH)_2$($BPA^{\bullet+}$)，进一步氧化为羟基 BPA 自由基，如化合物 I (m/z = 261)。总体上，高级氧化过程中，降解 BPA 的中间体可以进一步被降解为低分子量化合物(如短链脂肪酸)，最终被完全矿化为 CO_2 和 H_2O。



No.	Atom	Charge (-1) (e/Å³)	Charge (0) (e/Å³)	Charge (+1) (e/Å³)	f-	f+
1	C	-0.3925	-0.28144	-0.26064	0.11106	0.0208
2	C	-0.27676	-0.20994	-0.19116	0.06682	0.01878
3	C	-0.05021	-0.05995	0.03529	-0.00974	0.09524
4	C	-0.2968	-0.22229	-0.20972	0.07451	0.01257
5	C	-0.36332	-0.31473	-0.26858	0.04859	0.04615
6	C	0.31038	0.32325	0.40158	0.01287	0.07833
7	C	-0.05867	-0.06773	-0.08901	-0.00906	-0.02128
8	C	-0.66362	-0.67865	-0.6877	-0.01503	-0.00905
9	C	-0.67076	-0.67865	-0.68772	-0.00789	-0.00907
10	C	-0.06174	-0.05995	0.03529	0.00179	0.09524
11	C	-0.28004	-0.22232	-0.20971	0.05772	0.01261
12	C	-0.31046	-0.20994	-0.19115	0.10052	0.01879
13	C	-0.38263	-0.31473	-0.26857	0.0679	0.04616
14	C	-0.38636	-0.28143	-0.26064	0.10493	0.02079
15	C	0.30991	0.32326	0.40158	0.01335	0.07832
16	O	-0.72172	-0.69315	-0.61896	0.02857	0.07419
17	O	-0.72191	-0.69316	-0.61896	0.02875	0.0742

图 9 (a) BPA 的化学结构；(b) BPA 的 HOMO 和 LUMO 轨道；(c) BPA 的自然种群分析电荷分布与 Fukui 指数；(d) $Bi_{12}O_{17}Cl_2$/MIL-100(Fe)活化 PS 降解 BPA 的可能路径[64]

Fig. 9 (a) BPA chemical structure; (b) HOMO and LUMO orbitals of BPA; (c) NPA charge distribution and Fukui index of BPA; (d) Proposed pathways of photocatalytic degradation of BPA over BM200/light/PS system[64]

在可见光照射下，g-C_3N_4/MIL-101(Fe)激发 PS

在 60 min 内对 BPA 的去除率和矿化率分别为 98%和 82%[34]，优于单独 g-C_3N_4 和 MIL-101(Fe)。Guo 等[35]也发现，与游离的 NH_2-MIL-101(Fe)/AQS 以及 NH_2-MIL-101(Fe)相比，AQS-NH-MIL-101(Fe)具有更好的催化降解 BPA 的性能。研究还表明，以 AQS-NH-MIL-101(Fe)为催化剂实现 BPA 的降解速率常数比 NH_2-MIL-101(Fe) 高 9 倍，比 NH_2-MIL-101(Fe)/AQS 高 7 倍。

3.3 Fe-MOFs 及其复合物高级氧化降解水中农药

有机氯除草剂由于能够控制杂草的生长，已在全球范围内被大规模应用于农业生产中。在有机氯除草剂中，2,4-二氯苯氧乙酸(2,4-D)由于其生物稳定性及较高的流动性，很难被分解。国际癌症研究所(IARC)将 2，4-D 列为生物系统中可能的诱变剂、致畸剂和致癌物[91]。Z 型 WO_3/MIL-53(Fe)异质结经真实太阳光照射 240 min，可实现完全光催化氧化降解去除 2,4-D，性能显著优于单独 WO_3 和 MIL-53(Fe)[45]。在此过程中，WO_3/MIL-53(Fe)对 2,4-D 的矿化率高达 96.5%，而单独的 WO_3 和 MIL-53(Fe)仅能达到 63.8%和 51.9%。值得一提的是，WO_3/MIL-53(Fe)复合材料能够实现同步氧化 2,4-D 和还原 Cr(VI)。

新烟碱类农药具有很强的杀虫活性，对各种商业上重要的吸虫和剪虫有持续的抗菌保护作用，而噻虫嗪(THIA)和噻虫啉(TCL)分别属于第二代和第三代新烟碱类农药，通过口服、皮肤和吸入接触途径具有哺乳动物毒性[92, 93]。Zhao 等[57]采用导电异质结 MIL(Fe)/Fe-SPC 对 THIA 进行了超声-芬顿催化降解。其中，有趣的是，Zhao 等[57]在实验过程中发现单独的 Fe-SPC 材料在 40 min 时即去除了接近 100%的 THIA，比复合材料快了 1 h，为查明原因，Zhao 等[57]进一步从该催化剂中提取样品，并以甲醇为溶剂进行洗涤，结果经过计算得到的和从反应介质中提取的 THIA 含量几乎相同，表明 Fe-SPC 对 THIA 没有降解能力，而仅仅是吸附导致了其含量的下降。相反，在 MIL(Fe)/Fe-SPC 复合反应介质中的提取物中没有检测到 THIA，表明它们具有高效的降解活性，并且 MIL(Fe)/Fe-SPC_6 (Fe-SPC 占 MIL-100(Fe)的质量分数为 6%)在 3 h 内的 TOC 去除率达 95.4%。Zhao 等则采用 Cu_2O/MIL-100(Fe/Cu)复合材料光芬顿降解 TCL[58]，其中 Cu_2O/MIL-100(Fe/Cu)复合材料的催化速率(0.0279 min^{-1})是纯 MIL-100(Fe) (0.025 min^{-1})的 2.5 倍。

3.4 Fe-MOFs 及其复合物高级氧化同时降解水中多种 EOCs

茶碱(TP)是一种黄嘌呤，用于治疗哮喘、气短和喘息等肺部疾病[94]。在自然界中，TP 的累积可能会对人类和各种动物造成不良的健康影响，比如，人们发现 TP 对哺乳动物具有中度毒性(LD50 > 200 mg kg^{-1})[95]。Wu 等[54]在可见光照射下将 Pd@MIL-100(Fe)用于光芬顿降解 3 种 PPCPs (TP、IBP 和 BPA)，其比原材料 MIL-100(Fe)具有更高的光催化活性。为确保贵金属与 MOFs 的界面接触充分，Wu 等[55]在后续研究中，将 MOFs 与钯纳米颗粒 (Pd NPs) 修饰的磷钨酸 (PTA) 结合 (Pd-PTA-MIL-100(Fe))。在可见光照射下，显著提高了 TP 和 IBP 的降解效率。本工作展示了一种控制制备 Pd-PTA-MIL-100(Fe)杂化物的简便方法，并强调了将杂多酸作为多功能还原剂设计更高效的贵金属/MOFs 复合光催化剂用于太阳能捕获和转换的前景。

除草剂阿特拉津能改变植物的生长、酶过程和

光合作用，会导致水生动物和非靶动物中脂质合成错误、激素失衡，甚至具有致突变性和遗传毒性[96]。Quan 等[61]对制备的 M.MIL-100(Fe)@ZnO NS 的光芬顿降解去除有机污染物 BPA 和阿特拉津的性能进行了评价。结果表明，M.MIL-100(Fe)@ZnO NS 对 BPA 和阿特拉津的光催化降解率最高。其中，可见光照射 120 min 时 TOC 去除率为 43%～49%高于单独的 MIL-100(Fe) (<30%)。

卡马西平(CBZ)是一种被广泛应用的抗癫痫药物，对生物降解具有抵抗力，传统的生物处理工艺无法对其进行有效去除[97]。Lu 等[51]使用 g-C_3N_4/PDI@NH_2-MIL-53(Fe) (CPM)协同异质结在可见光照射下对几种水溶性和有毒有机污染物(TC、CBZ 和 BPA)的去除表现出优异的光-芬顿催化降解性能，TC 降解效率可达 90% (50 ppm，1 h)，CBZ 降解效率也达到了 78% (50 ppm，2.5 h)，而降解相同浓度的 BPA 在 10 min 时即可达到 100%。此外，低浓度的 BPA (2 ppm)也可以在 10 min 内被迅速降解，这对去除环境中的痕量污染物有着重要意义。

近年来，甲基马拉硫磷(MP)和氯吡硫磷(CP)等有机磷农药(OPPs)因其能够有效消灭多种害虫而经常被使用。这些 OPPs 对人体内的重要酶(如乙酰胆碱酯酶(AChE)具有不可逆的抑制作用，即使浓度很低，也会对肝脏造成长期损害[98]。Oladipo 等[37]制备的 $AgIO_3$/MIL-53(Fe)纳米杂化复合材料(NC)在真实太阳光驱动下，能够活化 PS 降解 MP 和 CP。反应 120 min 后，$AgIO_3$/MIL-53(Fe)在 MP 和 CP 的光降解中具有较高的活性，转化率超过 93%~97%。同时，在二元混合物(MP+CP)同步氧化中，在 180 min 内实现了接近 70%的矿化。此研究还将实验数据与人工神经网络(ANN)分类算法的预测数据进行了比较，以了解光降解过程的机理细节，为之后的水环境净化提供了更多的依据。

邻苯二甲酸酯类(PAEs)作为新兴污染物是典型的内分泌干扰物质，其中邻苯二甲酸二丁酯(DBP)具有类雌激素作用，可产生致畸、致癌、致突变作用[99]。Guan 等[62]探究了 MIL-88A@MIP 催化剂活化 PS 氧化降解 DBP 的能力。相比于纯的 MIL-88A，靶向改性有效地提高了 MIL-88A@MIP 的催化活性。同时，未加模板分子 DBP 的 MIL-88A@NIP 催化剂的远不如 MIL-88A@MIP。表明了采用分子印迹法对 MIL-88A 进行改性能够大大地提高催化剂的催化能力。同时，Guan 等[62]也探究了 MIL-88A@MIP 对 PAEs 这一类物质的降解效果。可以看出该催化剂对于邻苯二甲酸二甲酯(DMP)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)以及邻苯二甲酸二丁酯(DBP)的去除效果依次为 DEP＞DBP＞DMP，并且降解效果差异很小，表明 MIL-88A@MIP 可催化活化 PS 降解 PAEs 这一类物质，所以该改性材料对于内分泌干扰物质的去除具有重要的意义。

4 Fe-MOFs 及其复合物高级氧化降解 EOCs 的影响因素及机理探究

4.1 材料本身物理性质的影响

对于一些通过利用光照进行高级氧化过程的材料的催化效率(η)一般受到材料的吸光效率(η_{abs})、载流子分离效率(η_{cha})和载流子利用效率(η_{use})的影响。其四者之间的关系大致可以描述为 $\eta = \eta_{abs} \times \eta_{cha} \times \eta_{use}$[100]。其中，很多研究致力于通过增强催化剂的光吸收以及载流子分离效率来提升其催化活性，比如研究者们通过紫外-可见漫反射(UV-Vis DRS)扫描发现明显拓展了催化剂对可见光的吸收，表明

其可利用更多的太阳能[45-51]。同时，除了对光的吸收增强外，很多研究者也通过光致发光光谱(PL)、瞬时光电流响应和交流阻抗(EIS)扫描等探究了复合材料光催化过程中的光生载流子的寿命，复合材料的 PL 强度明显降低、光电流响应明显增强以及 EIS 半径明显减小，均能证实复合材料具有更低的电子-空穴对复合速率[34-36, 47-51]。但是，Kim 等[49]则发现复合材料 BiOI/MIL-88B(Fe)的 PL 强度与其他研究结果恰恰相反，呈明显增强趋势，这可能是由于 BiOI/MIL-88B(Fe)纳米复合材料含有表面缺陷或氧空位，导致对污染物的光催化性能最佳。另一个可能原因是 BiOI/MIL-88B(Fe)复合材料利用了具有更高氧化与还原能力的 Z 型异质结体系。同时，Hu 等发现 M88/PS/Vis 体系相比于 M88/Vis 具有较低的光电流响应，这可能是由于 PS 消耗了光生电子生成硫酸根自由基[63]。其变化直接揭示了 MIL-88B(Fe)在过硫酸盐和可见光的存在下可以清除电子，防止电子和空穴的复合，实现对电荷载流子的有效分离。

除此之外，催化剂的高比表面积和孔隙率将提供更多的活性中心，有利于对催化底物的吸附和扩散，并提供更快的电荷载流子传输能力，从而提高催化性能。同时，复合材料的结晶度和配位不饱和中心也会影响其催化活性，例如，在 MIL(Fe)/Fe-SPC$_X$ 复合材料中，MIL(Fe)/Fe-SPC$_6$ 具有最高的结晶度，其降解 THIA 活性最高[57]；而在 CUS-MIL-100(Fe)中由于具还原性的 Fe^{II}/Fe^{III} 混合价态配位不饱和中心 CUS 的存在，促进了 CUS 与 H_2O_2 的相互作用，进一步促进 H_2O_2 分解为•OH，从而提升其降解 SMT 的催化性能[17]。此外，Cu_2O/MIL-100(Fe/Cu)中的原位 Cu 掺杂可以显著增强 Cu_2O 与 MOFs 之间的界面连接，从而缩短光诱导电子与自由基之间的反应途径以提升催化活性[58]。

4.2 工艺运行条件的影响

4.2.1 pH 的影响

众所周知，溶液 pH 会对催化反应产生很大的影响，其主要通过以下几个方面影响材料的催化活性：(1) pH 通过影响催化剂的表面电负性，从而影响其对污染物的吸附性能，最终导致催化效率的不同[45, 46, 54, 55, 64]。比如，WO_3/MIL-53(Fe)在 pH 高于 4.2 时表面带负电荷，在 pH 低于 4.2 时带正电荷，当初始溶液 pH 低于 4.2 时，2,4-D 与 WO_3/MIL-53(Fe)通过静电作用而发生吸附，有助于将 2,4-D 吸附到催化剂的活性位点，从而提高光催化降解效率，然而，当 pH 值高于 4.2 时，由于 2,4-D 阴离子与带负电荷的 WO_3/MIL-53(Fe)表面发生排斥，2,4-D 的降解速率逐渐降低[45]；(2) pH 通过影响催化剂的稳定性从而影响催化活性[50, 57]。例如，Liu 等在 pH = 1~11 范围内使用 TSMF-5 进行了降解 IBP 的性能探究。结果表明，TSMF-5 在 pH = 1~7 的 pH 范围内均具有高效催化活性。然而，TSMF-5 在强碱性溶液(pH > 9)中的去除效率较差。研究者通过 XRD 图谱分析发现 TSMF-5 在碱性条件下不稳定，从而其催化活性降低[50]；(3) pH 通过影响 H_2O_2 的自分解而影响催化活性[61]。有研究证明 H_2O_2 在碱性环境中倾向于被分解为分子氧和 H_2O，同时，过酸条件(pH = 2)下的催化活性也可能降低，主要是因为 $H_3O_2^+$的形成可抑制•OH的生成，从而影响催化活性[61]；(4) pH 通过影响•OH的氧化电位(在 pH = 0 时 E_0 = +2.8 V；在 pH = 14 时 E_0 = +2.0 V)而影响催化活性[17, 61]；(5) pH 通过影响污染物的存在形式而影响催化活性。例如，TC 有三个酸解离常数(3.3、7.68 和 9.68)，在不同的 pH 条件下，TC 作为阳离子、两性离子和阴离子存

在，从而影响催化剂对其的吸附作用，进而影响了最终的催化活性[60]；(6) pH 通过影响活性物种的生成而影响催化活性。一般来说，$SO_4^{\bullet-}$倾向于在酸性环境下产生。然而，在碱性环境下，$SO_4^{\bullet-}$也可以转化为 SO_4^{2-}离子和•OH，但是$SO_4^{\bullet-}$具有较高的氧化电位($SO_4^{\bullet-}$: 2.6 V ~ 3.1 V *vs* •OH: 1.8 V ~ 2.7 V)，并具有较长的半衰期($SO_4^{\bullet-}$：30 μs ~ 40 μs *vs* •OH：< 1 μs)，所以酸性条件下的催化反应速率相对较快[64]。

4.2.2 外来离子的影响

众所周知，无机阳离子和阴离子在地表水、地下水和废水中很常见，常常与有机污染物共存。为了光催化在水修复中的实际应用，Lu 等评估了在光芬顿体系中无机盐对光催化剂 g-C_3N_4/PDI@NH_2-MIL-53(Fe)去除目标污染物性能的影响[51]。研究者发现 2.5 mM 的阳离子(Ca^{2+}、K^+、Mg^{2+}、Na^+)对 TC 的降解速率无明显不同的影响，同时 2.5 ~10 mM 的阴离子 NO_3^-对 TC 的降解同样几乎无影响；然而有趣的是，SO_4^{2-}的加入可生成$SO_4^{\bullet-}$，从而与•OH协同促进 TC 的降解；然而，当溶液中的阴离子 Cl^-和 HCO_3^-浓度逐渐升高时，其降解速率下降，这可能是由于 Cl^-和 HCO_3^-可竞争消耗•OH而生成$Cl^{\bullet}$和$HCO_3^{\bullet}/CO_3^{\bullet-}$，并且$HCO_3^{\bullet}/CO_3^{\bullet-}$主要与富电子化合物反应，活性低于•OH和$SO_4^{\bullet-}$。Hu 等则讨论了无机阴离子对催化剂在活化 PS 降解 BPA 过程中的影响[63]。同样，HCO_3^-可抑制 BPA 的降解，主要原因为 HCO_3^-可竞争消耗体系中的•OH和$SO_4^{\bullet-}$而生成具有弱氧化性的$HCO_3^{\bullet}/CO_3^{\bullet-}$；同样，$NO_3^-$易与$SO_4^{\bullet-}$反应生成$NO_3^{\bullet-}$，但是加入 NO_3^-体系中的 BPA 降解效率要高于 CO_3^-体系，其可能是由于 CO_3^-更易与•OH和$SO_4^{\bullet-}$反应，从而消耗更多的高活性自由基；据报道，$H_2PO_4^-$可作为螯合剂附着在光催化剂表面，并对自由基产生猝灭效应，从而影响催化活性；通常情况下，Cl^-的加入会竞争消耗•OH和$SO_4^{\bullet-}$，抑制材料的催化活性，但是在此研究中，Cl^-的加入反而增强了材料的催化活性，其主要原因有：Cl^-的加入使体系中的•OH增多；Cl^-无法与光催化剂竞争吸收可见光；PS 氧化 Cl^-产生的活性氯物种 HClO 和 Cl_2 将参与去除体系中的 BPA。

4.2.3 其它工艺运行条件的影响

由于催化剂的用量可影响反应活性中心，在催化反应中起着至关重要的作用。例如，随着催化剂用量的逐渐增加，催化降解污染物的效率逐渐提升，这可能是由于催化反应活性中心逐渐增多所致。随着催化剂剂量的进一步增加，降解效率将下降，这可能是由于在溶液中过多催化剂的聚集，影响了光在溶液中的穿透性，从而阻碍了催化剂的光吸收[17, 34, 46, 50]；同时，Lu 等[51]的研究也发现过量的催化剂也可能导致竞争反应，从而减少可用自由基的数量。

污染物的初始浓度也会对反应过程产生一定的影响。当污染物初始浓度较低时，由于催化材料具有相对较多的活性中心，其降解速率会随着污染物浓度的增加而提升[45]，但当初始浓度达到某一限值时，降解速率则会随着污染物浓度的增加而下降，其主要原因可能是由于催化剂上活性中心被覆盖，阻碍其继续参与反应[17, 34, 37, 46]，此外，浓度较高的污染物会产生更多的中间体，这可能导致其对自由基的竞争性消耗，从而降低降解速率[17]。同时，适量的 H_2O_2 与 PS 的加入能够增强催化活性，但是投加过量则会与污染物竞争消耗自由基，导致活性降低[61-64]。Kim 等[49]分别在可见光(λ ≥ 425 nm)、紫外光(λ ≤ 425 nm)和模拟太阳光照射下探究 Z 型异质结 BiOI/MIL-88B(Fe)对污染物的降解，结果表明，模

拟太阳光照射下的光催化效率比其他光源都要高，表明光源的选择也会影响催化剂的活性。

4.3 活性物质的影响

4.3.1 光催化反应中的活性物质

AOPs 依赖于自由基反应[101]，其中光催化技术能借助光催化剂将光能(包括太阳能)转化为化学能，反应条件温和、能耗低、反应效率高。光催化技术已广泛应用于光降解水制氢制氧、二氧化碳还原和环境污染物去除等领域[1, 6, 20, 22, 47]。到目前为止，各种材料包括金属氧化物、石墨烯、类石墨相氮化碳、金属-有机骨架(MOFs)及其复合材料等作为高效光催化剂而被广泛研究[21, 102-104]。自 García 等[104]在 2008 年首次证明 MOF-5 在紫外光照射下能实现光催化降解苯酚以来，越来越多的研究人员对各种 MOFs 及其复合物的光催化活性进行了系统的研究[1, 20, 23]。

光催化过程往往由于催化剂受光激发而产生电子-空穴对的分离，从而产生•OH和$•O_2^-$，生成的•OH和$•O_2^-$又可能协同 e^-和 h^+对污染物进行催化降解，但是相同活性物质在不同体系中的参与程度不同。比如，在 WO_3/MIL-53(Fe)光催化体系中 h^+和•OH是降解 2,4-D 过程中的主要活性物质，而$•O_2^-$自由基对 2,4-D 的降解作用较小[45]；CdS-MIL-53(Fe)体系中，•OH、h^+和$•O_2^-$等自由基协同作用促成了对 KTC 分解去除，但是•OH 起到了主导作用[46]；Ag/AgCl@MIL-88A(Fe)体系中，$•O_2^-$、h^+和 e^-是去除 IBP 的主要反应物种。此外，Cl^0 原子也是反应物种，能够氧化 IBP，并被还原为 Cl^-，从而使 ACMA 体系保持稳定[48]；MIL-88A/g-C_3N_4 体系中，•OH是光催化反应的主要活性物种，h^+和$•O_2^-$也对催化反应有轻微的影响[47]；Z 型异质结 MIL-100(Fe)/PANI 光催化降解 TC 体系中，ESR 电子自旋共振能谱检测了光催化过程中涉及的主要反应物种为•OH和$•O_2^-$[36]；Z 型异质结 BiOI/MIL-88B(Fe)光催化降解 CIP 过程中 h^+是主要活性物种，•OH也参与了部分反应，$•O_2^-$反而对催化反应有轻微的影响[49]。

4.3.2 类芬顿反应中的活性物质

均相 Fenton 法是一种非常典型的 AOPs，其反应原理比较简单。如公式(5-6)所示[105, 106]，在酸性条件下，Fe^{2+}/Fe^{3+}与 H_2O_2 反应，生成可与污染物反应的自由基，从而最终达到去除污染物的目的。之后研究者们又寻找出能够提高反应效率的方法，即在反应的过程中增加一些能量，如紫外线、太阳光等，这被称为均相光-芬顿法(如公式 7-8)[107]。然而，均相 Fenton 反应的几个固有缺点，如工作所需 pH 范围窄、含铁污泥的产生和催化剂不可再生等，都显著阻碍了其进一步大规模的应用[108]。为了克服均相 Fenton 反应中的问题，采用不溶性固体催化剂进行非均相 Fenton 反应，其具有稳定性高、pH 范围宽、回收方便等优点[17]。迄今为止，各种铁基催化剂，如零价铁、铁氧化合物、Fe-MOFs 等[109]，已被用于 H_2O_2 的催化氧化。其中，(i) Fe-MOFs 和 H_2O_2 表面相互作用会引发 Fenton 反应产生•OH (公式 1-2)；(ii) H_2O_2 会捕获 MOFs 中的光生电子而产生•OH，从而抑制电子空穴复合以增强污染物的降解(公式 3-4)。

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + •OH + OH^- \quad (5)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^• + H^+ \quad (6)$$

$$Fe^{3+} + H_2O + h\upsilon \rightarrow Fe^{2+} + •OH + H^+ \quad (7)$$

$$H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^• + H^+ \quad (8)$$

与光催化反应不同，类芬顿反应主要产生•OH 对污染物进行降解。Wang 等[17]发现

CUS-MIL-100(Fe)对 SMT 的降解主要归因于类芬顿体系中•OH的优异氧化能力；MIL(Fe)/Fe-SPC、g-C_3N_4/PDI@NH_2-MIL-53(Fe) 与 M.MIL-100(Fe)@ZnO NS 光-芬顿降解有机物的过程主要也是由于•OH的参与[51, 57, 61]；而 Wu 等[54]合成的 Pd@MIL-100(Fe)对 TP 的光-芬顿降解是由于e^-和•OH对 PPCPs 的降解起主要作用，Wu 等还发现 Pd-PTA-MIL-100(Fe) 也是通过•OH 的产生而对 PPCPs 有较强的催化降解作用[55]；Wang 等[53]制备的 Z 型 WO_3/MIL-100(Fe)复合材料在 LED 可见光照射下，表现出的优异的光-芬顿降解 BPA 活性主要是由于•OH的存在，其中 h^+也参与了部分•OH的生成，而 $•O_2^-$ 对 BPA 的降解则无作用；MIL-100(Fe)@Fe_3O_4/CA 作为去除水中 TC 的光催化剂，其体系中 h^+对降解有轻微的影响，但是$•O_2^-$和•OH是 MIL-100(Fe)@Fe_3O_4/CA 降解 TC 的更活跃的物种[60]；Zhang 等发现$•O_2^-$、•OH和 e^-均参与到 1T-MoS_2@MIL-53(Fe)降解 IBP 的光-芬顿过程中[50]。

4.3.3 活化过硫酸盐反应中的活性物质

最近，过硫酸盐(PS)作为一种新兴的氧化剂受到越来越多的关注，但它直接与大多数污染物的反应太慢以至于需要被活化用于产生活性物种以降解有毒的和难降解的污染物。如公式(9-12)，PS 可以被激发产生$SO_4^{•-}$，其行为类似于具有非选择性氧化模式的•OH，以及也会产生$•O_2^-$ (公式 12) 和•OH (公式 13 和 14)[110-115]。在前一阶段形成的•OH和$•O_2^-$能反应生成单线态氧($^1O_2$)和氢氧化物离子(OH^-) (公式 15)[116]。此外，$•O_2^-$可与自身反应生成 H_2O_2 和 $^1O_2$ (公式 16)[117]。同时公式(17)和(18)能够合成更多的反应中间体[110]，过氧单硫酸盐(HSO_5^-)可能被激发生成$SO_4^{•-}$。活化 PS 氧化的原位修复可能比•OH过程更可取，因为$SO_4^{•-}$更稳定，并且在较宽的 pH 范围内与广泛的污染物反应[110]。活化 PS 的方法有很多，包括紫外光照射和热[118]或使用过渡金属离子(如 Fe^{2+}、CO^{2+}和 Mn^{2+})[111]。与系统中存在 H_2O_2 类似，Fe-MOFs 表面存在的丰富配位不饱和位点还能活化 PS，在与光生电子反应抑制载流子复合的同时生成$SO_4^{•-}$，从而加速有机物的降解[33, 34]。

$$S_2O_8^{2-} + \text{energy input} \rightarrow 2SO_4^{•-} \quad (9)$$

$$S_2O_8^{2-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{•-} \quad (10)$$

$$S_2O_8^{2-} + M^{n+} \rightarrow M^{n+1} + SO_4^{2-} + SO_4^{•-}\text{,其中 M 代表金属} \quad (11)$$

$$S_2O_8^{2-} + 2H_2O \xrightarrow{OH^-} 2SO_4^- + SO_4^{•-} + •O_2^- + 4H^+ \quad (12)$$

$$SO_4^{•-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + •OH + H^+ \quad (13)$$

$$SO_4^{•-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + •OH \quad (14)$$

$$•O_2^- + •OH \rightarrow {}^1O_2 + OH^- \quad (15)$$

$$2•O_2^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + {}^1O_2 \quad (16)$$

$$SO_4^{•-} + •OH \rightarrow HSO_5^- \quad (17)$$

$$2•OH \rightarrow H_2O_2 \quad (18)$$

Guan 等[62]发现 MIL-88A@MIP 降解 DBP 过程中主要活性物种是$SO_4^{•-}$，同时•OH也有部分贡献，但相比于$SO_4^{•-}$可忽略不计；Hu 等[63]在 M88/PS/Vis 体系中，通过活性物质捕捉实验发现$•O_2^-$和$SO_4^{•-}$起主导作用；Wang 等[64]发现 $Bi_{12}O_{17}Cl_2$/MIL-100(Fe)复合材料主要是通过$SO_4^{•-}$和$•O_2^-$对 BPA 进行降解，同时 h^+也是 BM200/光/PS 系统中降解 BPA 的一个原因；g-C_3N_4/MIL-101(Fe)复合材料降解 BPA 的主要活性物质为$SO_4^{•-}$、$•O_2^-$和•OH，并且产生的•OH自由基来源于$SO_4^{•-}$[34]；同时，Guo 等发现$SO_4^{•-}$、•OH和$•O_2^-$都是 AQS-NH-MIL-101(Fe)降解 BPA 的活性物种，但$SO_4^{•-}$是主要的自由基物种，其原因是 AQS、Fe(II)和 Fe(III)在过硫酸盐活化过程中协同作用的结果[35]。

5 结论与展望

新兴有机污染物(EOCs)，由于其具有在环境中持久性存在的特点，即使在痕量水平也能产生很强的毒性，可能导致生物累积，从而对生态系统造成环境风险。因此，去除这些新兴有机污染物是目前水处理过程中的重要任务和目标。本文不仅介绍了用于 EOCs 降解的 AOPs 技术，而且还介绍了用于实现 EOCs 完全去除和矿化的先进材料 Fe-MOF 及其复合物。目前的研究主要集中在增强太阳光的有效吸收、降低载流子的复合和增加更多的反应活性物种。但是，为了大大拓宽 MOFs 在催化水净化过程中的应用，需要更深入地理解并控制其反应过程。(1)常规的 MOFs 合成方法时间长产量低、使用有机溶剂可能导致环境污染、原料非化学计量比投入导致原料利用率有待于提高、使用试剂级原料导致成本居高不下，因此低成本、宏量生产 MOFs 是解决其规模使用瓶颈所面临的主要问题，也是今后的研究重点；(2) MOFs 具有丰富的孔道结构、表面电荷、官能团及活性位点，应充分利用 MOFs 材料的显著吸附和催化特性，实现其对低浓度污染物富集并进行高级氧化处理；(3)为增强高级氧化性能，可以将 MOFs 与其他材料进行复合构建异质结，并通过各种表征、贵金属沉积实验、LC-MS 和 DFT 计算等技术手段探明催化剂增强性能的机理及高级氧化处理 EOCs 的机理，并采用数学模型评价、生物毒性检测等研究高级氧化过程中脱毒进程及机理机制；(4)与光化学和/或电化学技术、甚至生物处理等其他工艺耦合，实现可持续废水处理；(5)目前对催化剂的有效分离研究较少，应增加材料磁性或者将其加工为负载型催化剂，便于分离并应用于实践。此外，如何将良好的降解性能、可回收性和低成本相结合也是一个必须解决的关键问题。尽管在这一领域存在着问题和挑战，但 MOFs 材料及其复合物在去除废水中的污染物方面前景可期。有理由相信经过诸多领域内研究者的不断努力，MOFs 及其复合物有望在水净化方面得到实际应用。

参 考 文 献

[1] Wang C-C, Li J-R, Lv X-L, Zhang Y-Q, Guo G. Energy Environ. Sci., 2014, 7 (9): 2831.

[2] Gao Q, Xu J, Bu X-H. Coord. Chem. Rev., 2019, 378: 17.

[3] Zhao C, Wang Z, Li X, Yi X, Chu H, Chen X, Wang C-C. Chem. Eng. J., 2019: 123431.

[4] Sharma V K, Feng M. J. Hazard. Mater., 2019, 372: 3.

[5] Fono L J, McDonald H S. J. Am. Water Works Ass., 2008, 100 (11): 50.

[6] Yu M, Wang J, Tang L, Feng C, Liu H, Zhang H, Peng B, Chen Z, Xie Q. Water Res., 2020, 175: 115673.

[7] Deng Y, Tang L, Zeng G, Zhu Z, Yan M, Zhou Y, Wang J, Liu Y, Wang J. Appl. Catal. B: Environ., 2017, 203: 343.

[8] Deng Y, Tang L, Zeng G, Wang J, Zhou Y, Wang J, Tang J, Wang L, Feng C. J. Colloid Interface Sci., 2018, 509: 219.

[9] Wang J, Wang S. J. Environ. Manage., 2016, 182: 620.

[10] Chong M N, Jin B, Chow C W K, Saint C. Water Res., 2010, 44 (10): 2997.

[11] Hu P, Long M. Appl. Catal. B: Environ., 2016, 181: 103.

[12] Wang J, Wang S. Chem. Eng. J., 2018, 334: 1502.

[13] Minella M, Bertinetti S, Hanna K, Minero C, Vione D. Environ. Res., 2019, 179: 108750.

[14] Guo S, Wang H, Yang W, Fida H, You L, Zhou K. Appl.

Catal. B: Environ., 2020, 262: 118250.

[15] Xu X, Chen W, Zong S, Ren X, Liu D. J. Hazard. Mater., 2019, 377: 62.

[16] Liang S X, Jia Z, Zhang W C, Li X F, Wang W M, Lin H C, Zhang L C. Appl. Catal. B: Environ., 2018, 221: 108.

[17] Tang J, Wang J. Environ. Sci. Technol., 2018, 52 (9): 5367.

[18] 王彦斌(Wang Y B), 赵红颖(Zhao H Y), 赵国华(Zhao G H), 王宇晶(Wang Y J), 杨修春(Yang X C). 化学进展(Progress in Chemistry), 2013, 25 (8): 1246.

[19] 黄刚(Huang G), 陈玉贞(Chen Y Z), 江海龙(Jiang H L). 化学学报(Acta Chimica Sinica), 2016, 74 (2): 113.

[20] Wang C-C, Du X-D, Li J, Guo X-X, Wang P, Zhang J. Appl. Catal. B: Environ., 2016, 193: 198.

[21] Du X-D, Yi X-H, Wang P, Deng J, Wang C-C. Chin. J. Catal., 2019, 40 (1): 70.

[22] Wang C-C, Yi X-H, Wang P. Appl. Catal. B: Environ., 2019, 247: 24.

[23] Wang C-C, Wang X, Liu W. Chem. Eng. J., 2019: 123601.

[24] 郭瑞梅(Guo R M), 白金泉(Bai J Q), 张恒(Zhang H), 谢亚勃(Xie Y B), 李建荣(Li J R). 化学进展(Progress in Chemistry), 2016, 28 (2/3): 232.

[25] Gao C, Chen S, Quan X, Yu H, Zhang Y. J. Catal., 2017, 356: 125.

[26] Laurier K G M, Vermoortele F, Ameloot R, De Vos D E, Hofkens J, Roeffaers M B J. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135 (39): 14488.

[27] Wang D, Wang M, Li Z. ACS Catal., 2015, 5 (11): 6852.

[28] Zhang T, Lin W. Chem. Soc. Rev, 2014, 43 (16): 5982.

[29] Li Y, Xu H, Ouyang S, Ye J. Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18 (11): 7563.

[30] Wang D, Li Z. Res. Chem. Intermed., 2017, 43 (9): 5169.

[31] Ai L, Zhang C, Li L, Jiang J. Appl. Catal. B: Environ., 2014, 148-149: 191.

[32] Zhang C, Ai L, Jiang J. J. Mate. Chem. A, 2015, 3 (6): 3074.

[33] Gao Y, Li S, Li Y, Yao L, Zhang H. Appl. Catal. B: Environ., 2017, 202: 165.

[34] Gong Y, Yang B, Zhang H, Zhao X. J. Mate. Chem. A, 2018, 6 (46): 23703.

[35] Li X, Guo W, Liu Z, Wang R, Liu H. J. Hazard. Mater., 2017, 324: 665.

[36] Chen D-D, Yi X-H, Zhao C, Fu H, Wang P, Wang C-C. Chemosphere, 2020, 245: 125659.

[37] Oladipo A A, Vaziri R, Abureesh M A. J. Taiwan Inst. Cheme., 2018, 83: 133.

[38] Farrusseng D, Aguado S, Pinel C. Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48 (41): 7502.

[39] Li X, Le Z, Chen X, Li Z, Wang W, Liu X, Wu A, Xu P, Zhang D. Appl. Catal. B: Environ., 2018, 236: 501.

[40] Horcajada P, Surblé S, Serre C, Hong D-Y, Seo Y-K, Chang J-S, Grenèche J-M, Margiolaki I, Férey G. Chem. Commun., 2007, (27): 2820.

[41] Hupp J T, Poeppelmeier K R. Science, 2005, 309 (5743): 2008.

[42] Bauer S, Serre C, Devic T, Horcajada P, Marrot J, Férey G, Stock N. Inorg. Chem., 2008, 47 (17): 7568.

[43] Chalati T, Horcajada P, Gref R, Couvreur P, Serre C. J. Mate. Chem., 2011, 21 (7): 2220.

[44] Llewellyn P L, Bourrelly S, Serre C, Vimont A, Daturi

化学进展

M, Hamon L, De Weireld G, Chang J-S, Hong D-Y, Kyu Hwang Y, Hwa Jhung S, Férey G. Langmuir, 2008, 24 (14): 7245.

[45] Oladipo A A. Process Saf. Environ., 2018, 116: 413.

[46] Chaturvedi G, Kaur A, Kansal S K. J. Phys. Chem. C, 2019, 123 (27): 16857.

[47] Shao Z, Zhang D, Li H, Su C, Pu X, Geng Y. Sep. Purif. Technol., 2019, 220: 16.

[48] Huang W, Jing C, Zhang X, Tang M, Tang L, Wu M, Liu N. Chem. Eng. J., 2018, 349: 603.

[49] Jahurul Islam M, Kim H K, Amaranatha Reddy D, Kim Y, Ma R, Baek H, Kim J, Kim T K. Dalton Trans., 2017, 46 (18): 6013.

[50] Liu N, Huang W, Tang M, Yin C, Gao B, Li Z, Tang L, Lei J, Cui L, Zhang X. Chem. Eng. J., 2019, 359: 254.

[51] Li Y, Fang Y, Cao Z, Li N, Chen D, Xu Q, Lu J. Appl. Catal. B: Environ., 2019, 250: 150.

[52] Fu H, Song X-X, Wu L, Zhao C, Wang P, Wang C-C. Mater. Res. Bull., 2020, 125: 110806.

[53] Chen D-D, Yi X-H, Ling L, Wang C-C, Wang P. Appl. Organomet. Chemi., 2020, 34: e5795.

[54] Liang R, Luo S, Jing F, Shen L, Qin N, Wu L. Appl. Catal. B: Environ., 2015, 176-177: 240.

[55] Liang R, Huang R, Ying S, Wang X, Yan G, Wu L. Nano Res., 2018, 11 (2): 1109.

[56] Wang J-W, Qiu F-G, Wang P, Ge C, Wang C-C. J. Clean. Prod., 2021, 279: 123408.

[57] Wei Y, Wang B, Cui X, Muhammad Y, Zhang Y, Huang Z, Li X, Zhao Z, Zhao Z. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10 (41): 35260.

[58] Zhong Z, Li M, Fu J, Wang Y, Muhammad Y, Li S, Wang J, Zhao Z, Zhao Z. Chem. Eng. J., 2020, 395: 125184.

[59] He X, Fang H, Gosztola D J, Jiang Z, Jena P, Wang W-N. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11 (13): 12516.

[60] Rasheed H U, Lv X, Zhang S, Wei W, ullah N, Xie J. Adv. Powder Technol., 2018, 29 (12): 3305.

[61] Ahmad M, Chen S, Ye F, Quan X, Afzal S, Yu H, Zhao X. Appl. Catal. B: Environ., 2019, 245: 428.

[62] 王九妹(Wang J M), 关泽宇(Guan Z Y), 万金泉(Wan J Q), 王艳(Wang Y), 马邕文(Ma Y W), 闫志成(Yan Z C), 张桂华(Zhang G H). 环境科学(Environmental Science), 2017, 38 (12): 5124.

[63] Lin J, Hu Y, Wang L, Liang D, Ruan X, Shao S. Chem. Eng. J., 2020, 382: 122931.

[64] Zhao C, Wang J, Chen X, Wang Z, Ji H, Chen L, Liu W, Wang C-C. Sci. Total Environ., 2020, 752: 141901.

[65] Seo Y-K, Yoon J W, Lee J S, Lee U H, Hwang Y K, Jun C-H, Horcajada P, Serre C, Chang J-S. Microporous Mesoporous Mater., 2012, 157: 137.

[66] Moon H R, Lim D-W, Suh M P. Chem. Soc. Rev, 2013, 42 (4): 1807.

[67] Bayaguud A, Chen K, Wei Y. Nano Res., 2016, 9 (12): 3858.

[68] Zhou L, Fu P, Wen D, Yuan Y, Zhou S. Appl. Catal. B: Environ., 2016, 181: 635.

[69] Shi M, Wei W, Jiang Z, Han H, Gao J, Xie J. Rsc Adv., 2016, 6 (30): 25255.

[70] Leng Y, Guo W, Shi X, Li Y, Wang A, Hao F, Xing L. Chem. Eng. J., 2014, 240: 338.

[71] Araya T, Jia M, Yang J, Zhao P, Cai K, Ma W, Huang Y. Appl. Catal. B: Environ., 2017, 203: 768.

化学进展

[72] Xu H, Yi J, She X, Liu Q, Song L, Chen S, Yang Y, Song Y, Vajtai R, Lou J, Li H, Yuan S, Wu J, Ajayan P M. Appl. Catal. B: Environ., 2018, 220: 379.

[73] Hu L, Deng G, Lu W, Pang S, Hu X. Appl. Surf. Sci., 2017, 410: 401.

[74] Song S, Hong F, He Z, Cai Q, Chen J. J. Colloid Interface Sci., 2012, 378 (1): 159.

[75] Chu S, Wang Y, Guo Y, Feng J, Wang C, Luo W, Fan X, Zou Z. ACS Catal., 2013, 3 (5): 912.

[76] Wang L, Zhang X, Yu X, Gao F, Shen Z, Zhang X, Ge S, Liu J, Gu Z, Chen C. Adv. Mater., 2019, 31 (33): 1901965.

[77] Guo Y, Jia Z, Shi Q, Liu Z, Wang X, Li L. Microporous Mesoporous Mater., 2019, 285: 215.

[78] Yan J, Yu Y, Xiao J, Li Y, Li Z. Ind. Eng. Chem. Res., 2016, 55 (45): 11767.

[79] Qian K, Fang G, Wang S. Chem. Commun., 2011, 47 (36): 10118.

[80] Yang S, Xu D, Chen B, Luo B, Shi W. Appl. Catal. B: Environ., 2017, 204: 602.

[81] Huang H, Han X, Li X, Wang S, Chu P K, Zhang Y. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7 (1): 482.

[82] Anjali R, Shanthakumar S. J. Environ. Manage., 2019, 246: 51.

Air Soil Poll., 2014, 225 (5): 1954.

[83] Reardon S. Nature, 2014, 509: 141.

[84] García-Galán M J, González Blanco S, López Roldán R, Díaz-Cruz S, Barceló D. Sci. Total Environ., 2012, 437: 403.

[85] Kaur A, Umar A, Kansal S K. J. Colloid Interface Sci., 2015, 459: 257.

[86] Wang J, Tang L, Zeng G, Deng Y, Liu Y, Wang L, Zhou Y, Guo Z, Wang J, Zhang C. Appl. Catal. B: Environ., 2017, 209: 285.

[87] Rubasinghege G, Gurung R, Rijal H, Maldonado-Torres S, Chan A, Acharya S, Rogelj S, Piyasena M. Water Res., 2018, 131: 22.

[88] Sun J, Guo Y, Wang Y, Cao D, Tian S, Xiao K, Mao R, Zhao X. Chem. Eng. J., 2018, 332: 312.

[89] Vandenberg L N, Hauser R, Marcus M, Olea N, Welshons W V. Reprod. Toxicol., 2007, 24 (2): 139.

[90] Lan H, Zhang G, Zhang H, Liu H, Liu R, Qu J. Catal. Commun., 2017, 98: 9.

[91] Qiu P, Yao J, Chen H, Jiang F, Xie X. J. Hazard. Mater., 2016, 317: 158.

[92] Meijide J, Gómez J, Pazos M, Sanromán M A. J. Hazard. Mater., 2016, 319: 43.

[93] Banić N D, Šojić D V, Krstić J B, Abramović B F. Water

211.

[94] Al Hakim S, Jaber S, Zein Eddine N, Baalbaki A, Ghauch A. Chem. Eng. J., 2020, 380: 122478.

[95] Blake K V, Massey K L, Hendeles L, Nickerson D, Neims A. Ann. Emerg. Med., 1988, 17 (10): 1024.

[96] Singh S, Kumar V, Chauhan A, Datta S, Wani A B, Singh N, Singh J. Environ. Chem. lett., 2018, 16 (1):

[97] Wang S, Wang J. J. Hazard. Mater., 2017, 321: 639.

[98] Deng S, Chen Y, Wang D, Shi T, Wu X, Ma X, Li X, Hua R, Tang X, Li Q X. J. Hazard. Mater., 2015, 297: 17.

[99] Li H, Wan J, Ma Y, Wang Y, Chen X, Guan Z. J. Hazard. Mater., 2016, 318: 154.

化学进展

[100] Gu T Doctoral Dissertation of The Chinese University of Hong Kong (Hong Kong), Hong Kong, 2015.

[101] 李午阳(Li W Y), 徐乐瑾(Xu L J). 化学学报(Acta Chimica Sinica), 2019, 77 (8): 705.

[102] Liu X, Lv T, Pan L, Sun Z, Sun C Q. Desalin. Water Treat., 2012, 42 (1-3): 216.

[103] Wang P, Wang J, Wang X, Yu H, Yu J, Lei M, Wang Y. Appl. Catal. B: Environ., 2013, 132-133: 452.

[104] Alvaro M, Carbonell E, Ferrer B, Llabrés i Xamena F X, Garcia H. Chem.-Eur. J., 2007, 13 (18): 5106.

[105] Kavitha V, Palanivelu K. Chemosphere, 2004, 55 (9): 1235.

[106] De Luna M D G, Briones R M, Su C-C, Lu M-C. Chemosphere, 2013, 90 (4): 1444.

[107] Mirzaei A, Chen Z, Haghighat F, Yerushalmi L. Chemosphere, 2017, 174: 665.

[108] Pignatello J J, Oliveros E, MacKay A. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 2006, 36 (1): 1.

[109] Costa R C C, Moura F C C, Ardisson J D, Fabris J D, Lago R M. Appl. Catal. B: Environ., 2008, 83 (1): 131.

[110] Waldemer R H, Tratnyek P G, Johnson R L, Nurmi J T. Environ. Sci. Technol., 2007, 41 (3): 1010.

[111] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Environ. Sci. Technol., 2004, 38 (13): 3705.

[112] Hayon E, Treinin A, Wilf J. J. Am. Chem. Soc., 1972, 94 (1): 47.

[113] Liang C, Su H-W. Ind. Eng. Chem. Res., 2009, 48 (11): 5558.

[114] Zhang M, Chen X, Zhou H, Murugananthan M, Zhang Y. Chem. Eng. J., 2015, 264: 39.

[115] Matzek L W, Carter K E. Chemosphere, 2016, 151: 178.

[116] Li X, Liu J, Rykov A I, Han H, Jin C, Liu X, Wang J. Appl. Catal. B: Environ., 2015, 179: 196.

[117] Burns J M, Cooper W J, Ferry J L, King D W, DiMento B P, McNeill K, Miller C J, Miller W L, Peake B M, Rusak S A, Rose A L, Waite T D. Aquat. Sci., 2012, 74 (4): 683.

[118] Tan C, Gao N, Deng Y, An N, Deng J. Chem. Eng. J., 2012, 203: 294.

化学进展