

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2025010804

CSTR:32061.14.hjhx.2025010804

夏惜缘, 王兰, 程飞, 等. 基于碳/铁基催化剂的非均相芬顿技术及物理场辅助体系的研究进展[J]. 环境化学, 2026, 45(5): 1-11.

XIA Xiyuan, WANG Lan, CHENG Fei, et al. Research progress of heterogeneous Fenton technology based on carbon/iron-based catalysts and physical field-assisted systems[J]. Environmental Chemistry, 2026, 45 (5): 1-11.

基于碳/铁基催化剂的非均相芬顿技术及物理场 辅助体系的研究进展*

夏惜缘¹ 王 兰^{1**} 程 飞¹ 王 兵² 王 森¹ 王传义¹

(1. 陕西科技大学环境科学与工程学院, 西安, 710021; 2. 西安净水处理有限责任公司第五再生水厂, 西安, 710077)

摘 要 非均相芬顿技术利用固体催化剂活化 H_2O_2 产生强氧化性的羟基自由基 ($\cdot OH$), 可氧化去除各种有机污染物. 目前的非均相芬顿催化剂中, 铁基催化剂研究最为广泛, 但存在活性位点不足、 $Fe(III)/Fe(II)$ 循环效率低等问题. 通过将其与碳材料复合, 可增加活性位点并促进 $Fe(II)$ 再生, 从而有效提高非均相芬顿催化反应效率. 本文综述了近年来碳/铁基非均相芬顿催化剂的研究进展, 分析了不同碳/铁基材料用于非均相芬顿去除有机污染物的反应机理和特点, 探讨了外加物理场增强非均相芬顿反应的途径, 并对未来碳/铁基催化剂应用于非均相芬顿技术的发展进行了展望.

关键词 非均相芬顿, 碳材料, 铁基催化剂, $Fe(III)/Fe(II)$ 循环.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Research progress of heterogeneous Fenton technology based on carbon/iron-based catalysts and physical field-assisted systems

XIA Xiyuan¹ WANG Lan^{1**} CHENG Fei¹ WANG Bing²
WANG Sen¹ WANG Chuanyi¹

(1. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an, 710021, China;

2. Xi'an Sewage Treatment Co., Ltd. Fifth Reclaimed Water Plant, Xi'an, 710077, China)

Abstract Heterogeneous Fenton technology is capable of activating H_2O_2 to produce highly reactive hydroxyl radicals ($\cdot OH$) using a solid catalyst, which can oxidize and remove various organic pollutants. Among the various types of reported heterogeneous Fenton catalysts, iron-based catalysts are the most popular but still suffer from the knotty problems of insufficient active sites and low recycling efficiency of $Fe(III)/Fe(II)$. To avoid the shortcomings, carbon/iron-based composites with abundant active sites and efficient $Fe(III)/Fe(II)$ cycling are developed, which significantly improve heterogeneous Fenton catalytic efficiency. This paper reviews the research progress on carbon/iron-based heterogeneous catalysts in recent years, analyzes the catalytic mechanisms and characteristics of different carbon/iron-based catalysts for the removal of organic pollutants via heterogeneous Fenton process. Furthermore, external energy field-assisted enhancement strategies for heterogeneous Fenton reaction systems are discussed, and the future development of carbon/iron-based Fenton-like catalytic materials is prospected.

2025 年 1 月 8 日收稿 (Received: January 8, 2025).

* 国家自然科学基金 (22076114) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (22076114).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: wanglan@sust.edu.cn

Keywords heterogeneous Fenton, carbon materials, iron-based catalysts, Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ) cycling.

随着社会快速发展和工业化进程加剧,大量有机污染物进入水体,导致水资源面临愈发严重的污染问题^[1],为了生态环境和人类社会的可持续发展,开发一种绿色、高效的水处理技术刻不容缓^[2].均相芬顿技术作为一种典型的高级氧化技术,在酸性条件下可以利用 Fe^{2+} 和过氧化氢 (H_2O_2) 反应产生具有强氧化能力的 $\cdot\text{OH}$ ^[3],能够将有机污染物氧化分解为低毒或无毒物质.但传统的芬顿技术仍存在 pH 应用范围窄、易产生铁泥和 H_2O_2 利用率低等缺点,在一定程度上限制了此项技术的规模化应用.与均相芬顿技术相比,非均相芬顿技术能显著拓宽 pH 适用范围,避免铁泥的产生,并提高 H_2O_2 利用率,但其仍然面临活性位点不足与 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ) 循环效率低等问题^[4].

铁基催化剂因具有良好的生物相容性和较低的生物毒性,受到科研人员的广泛关注^[5].非均相芬顿反应主要发生在催化剂的表面或亚表面,因此,增加铁基催化剂表面的活性反应位点,加速 Fe(Ⅱ) 的还原以促进 H_2O_2 活化是提高芬顿反应性能的主要策略.近些年,研究者通过不同方式改性铁基催化剂,以提高其在芬顿反应中的催化活性,扩大其适用范围.石墨烯、碳纳米管等碳材料因为其比表面积大、电子丰富以及良好的导电性等优势,被许多研究人员用于非均相芬顿催化剂的改性研究.研究发现,将碳材料与铁基材料复合可以增加催化剂的活性位点并加速 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ) 氧化还原循环,从而提高催化剂的氧化降解能力^[6-8].通过搜索引擎 Web of science 检索关键词 Carbon、Fe 和 Fenton 可知近些年相关研究的发文量,如图 1 所示,近十年来有关碳材料与铁基材料结合用于芬顿技术的研究呈现增长趋势.

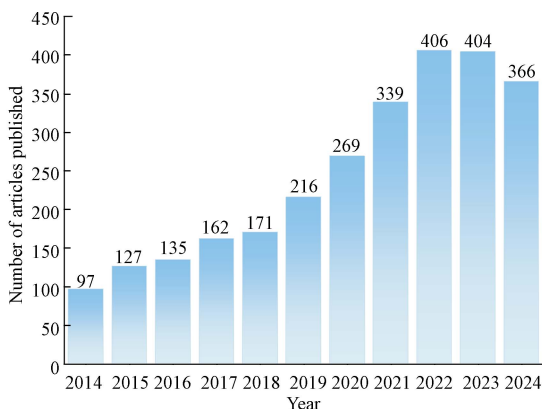


图 1 近十年来有关碳/铁基催化剂用于芬顿技术研究的发文量

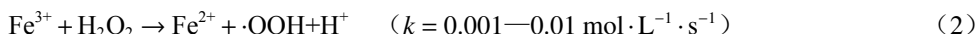
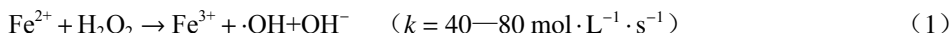
Fig.1 The number of published papers on carbon/iron-based catalysts for Fenton technology in the past decade

本文围绕科研人员的研究,总结了近几年关于碳/铁基催化剂在非均相芬顿技术领域研究进展,以期后续非均相芬顿催化剂的设计和芬顿技术的发展提供科学依据.

1 传统芬顿与非均相芬顿技术(Traditional Fenton and heterogeneous Fenton technologies)

1.1 传统芬顿技术

传统芬顿技术的历史始于 1894 年,一名英国化学家芬顿发现在酸性溶液中同时加入 Fe^{2+} 与 H_2O_2 后得到的混合溶液氧化能力远比单独使用 H_2O_2 时更强.因此,研究人员也将 Fe^{2+} 与 H_2O_2 的组合命名为芬顿试剂^[9].传统芬顿反应过程如以下反应式 1—3 所示,芬顿反应的主反应为反应 1,反应速率一般是 $40\text{--}80\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,在这个反应过程中生成的 $\cdot\text{OH}$ 会无选择性的攻击有机污染物,将有机污染物逐步降解转换为小分子物质,直至最终矿化成 CO_2 和 H_2O ^[10].因此,传统芬顿技术可以有效降解大部分有机污染物.



虽然传统芬顿工艺的优势明显,但仍然存在难以大规模应用、pH 适用范围窄和 H₂O₂ 利用效率低等缺陷. 在实际的工业应用中,污染物浓度高并且具有复杂性,导致需要投加大量的 Fe²⁺和 H₂O₂ 使废水处理后达到排放标准. 此外, pH 值对芬顿体系的影响十分显著,当 pH 值过低时, H₂O₂ 容易质子化形成 H₃O₂⁺,当 pH 值超过 3 时, Fe²⁺开始形成 Fe(OH)₂,反应 1 中生成的 Fe³⁺也开始以无活性的含水氢氧化物的形式沉淀,故而产生大量铁泥. 因此芬顿反应速率通常在 pH 值为 2—3 时达到最大值. 在芬顿体系中,铁物种的循环主要依靠反应 2 进行,这导致了一部分的 H₂O₂ 不能被有效利用生成·OH,并且该反应产生的·OOH 还会与有机物竞争·OH(反应 3),从而导致芬顿反应活性下降^[11-12].

1.2 非均相芬顿技术

为克服传统芬顿技术的缺陷,研究者在此基础上不断改善,发展出非均相芬顿技术,以提高对有机污染物的处理效率并降低对环境的危害. 非均相芬顿技术是指利用能加速或替代 Fe²⁺的非均相催化剂(金属、非金属和金属-非金属络合物等)活化 H₂O₂ 产生·OH 等活性氧物种的一类技术的总称^[13]. 与传统的芬顿技术不同,非均相芬顿技术中使用的固体催化剂对 pH 的依赖较低,能够在更宽的 pH 范围内活化 H₂O₂ 生成·OH. 并且催化剂中金属离子的浸出有限,产生的铁泥量可以忽略不计,消除了后处理需求. 此外,催化剂很容易从反应介质中回收,部分催化剂通过适当的活化程序再生,实现回收利用.

在目前探究的催化剂中,铁基催化剂最受欢迎,除环境因素外,铁的价格要低于其他过渡金属,并且铁基催化剂可通过多种方法合成,因此铁基催化剂的研究一直受到科研人员的密切关注. 铁基催化剂与 H₂O₂ 之间主要有两种反应途径:(1)催化剂中浸出的铁离子与 H₂O₂ 的反应(即反应式 1、2);(2)表面铁(≡Fe(Ⅱ)、≡Fe(Ⅲ))与 H₂O₂ 的反应(见反应式 4、5)^[4]. 与传统芬顿反应相比,只有小部分暴露在催化剂外表面的活性位点可用于非均相芬顿反应,这无疑降低了芬顿体系的反应速率^[5]. 此外,在非均相芬顿反应中,Fe(Ⅱ)与 H₂O₂ 的反应是降解有机污染物最关键的步骤,而低效的 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)循环也被认为是限制 H₂O₂ 活化的限速步骤. 有研究表明,可通过将电子从富电子材料引入铁基催化剂表面或施加外部物理场以增强电子传递来提高 Fe(Ⅱ)再生速率^[7].



2 用于非均相芬顿技术的碳/铁基催化剂(Carbon/iron-based catalysts for heterogeneous Fenton technology)

碳材料因其结构特点及优异的性能常被研究人员选择作为催化剂载体材料(图 2),碳的多孔结构使其与铁基催化剂复合可以有效改善铁基催化剂反应活性位点的数量和性质,使活性位点在材料表面和内部大量分布,碳材料大的比表面积有助于接触并活化 H₂O₂ 生成·OH. 并且碳材料具有丰富的电子和优异的导电性,可提供电子或提高电子利用效率来加速 Fe(Ⅱ)的再生,从而克服铁基催化剂在 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)循环效率上的不足^[14-16].

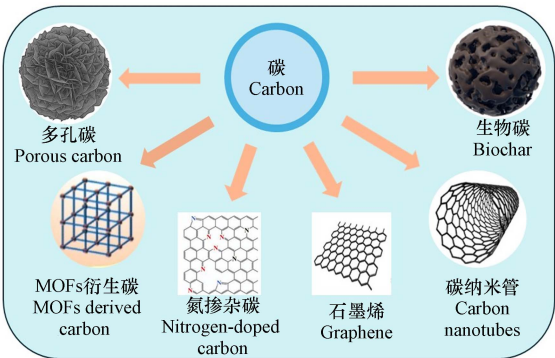


图 2 碳/铁基非均相催化剂中常用的碳材料

Fig.2 Common types of carbon materials in the carbon/iron-based heterogeneous catalysts

2.1 多孔碳-铁基复合催化剂

多孔碳材料具有优异的导电性和导热性、良好的机械强度、结构孔隙结构可调等优点, 以及通过不同前驱体的各种合成程序修饰表面与调整孔隙的能力^[17]. 其孔结构主要分为三类: 微孔(<2 nm)、介孔(2—50 nm)和大孔(>50 nm). 微孔可作为功能位点, 实现基于尺寸/形状或封闭性的选择性; 介孔可促进质量传输并提高活性位点的活性; 而大孔则有助于各种分子的快速扩散, 如氧化还原反应中的氧气^[18]. 由于其出色且可调节的特性, 它们已被广泛研究用作构建环境修复的非均相芬顿催化剂, 它们可用作吸附剂、催化剂的载体或直接作为催化剂, 有效去除有机污染物.

在非均相芬顿体系中, 铁基催化剂在反应过程中会发生铁物质(主要催化活性位点)浸出的问题, 将铁基纳米颗粒固定在多孔碳质材料上是一种有效的改善策略. Tang 等^[19] 制备了一种介孔碳壳包覆铁铜双金属纳米颗粒的催化剂($\text{FeCu}@C$)用于降解磺胺二甲嘧啶(SMT). 介孔碳壳可通过自身石墨结构与 SMT 的芳香环之间的 π - π 相互作用将 SMT 吸附在 $\text{FeCu}@C$ 表面, 还可促进 Cu—Fe 之间的电子转移, 并减少 Cu 和 Fe 离子的浸出, 从而表现出优异的降解性能与稳定性. 该课题组通过热解制备了一种铁基磁性纳米颗粒的杂化物($\text{Fe}@MesoC$)作为降解磺胺甲恶唑(SMX)的高效非均相芬顿催化剂^[20]. 如图 3(a)所示, 具有高孔隙率和大比表面积的外层碳基体可促进反应物与内部活性位点的接触和吸附, 碳基体还可促进石墨碳与铁活性中心之间的电子转移, 加速 $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$ 氧化还原循环, 从而为 H_2O_2 的活化提供更多的反应位点. 为制备多孔碳负载铁基材料作为非均相芬顿催化剂以去除水中有机污染物带来参考.

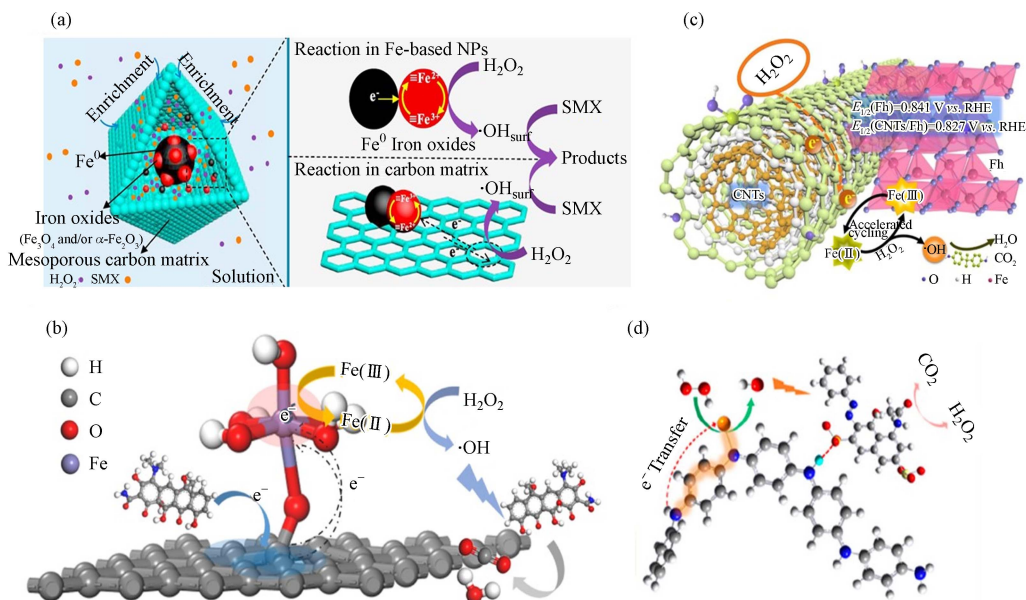


图 3 不同材料的非均相芬顿催化反应机制: (a) $\text{Fe}@MesoC$ ^[20]、(b) rGF ^[24]、(c) CNTs/Fh ^[28] 以及 (d) Fe-PANI ^[32]

Fig.3 The mechanisms of heterogeneous Fenton reaction by catalysts: (a) $\text{Fe}@MesoC$ ^[20], (b) rGF ^[24], (c) CNTs/Fh ^[28] and (d) Fe-PANI ^[32]

2.2 石墨烯-铁基复合催化剂

石墨烯是一种具有六角芳香环结构的二维单层 sp^2 杂化碳原子, 是碳的一种重要同素异形体. 石墨烯优异的电子导电性、超强的机械强度及良好的热稳定性, 使其成为一种应用范围广的功能材料^[21]. 为提高石墨烯的功能性并降低成本, 又探究出氧化石墨烯(GO)和还原氧化石墨烯(rGO). GO 是石墨烯的高度氧化形式, 含有高密度的氧官能团, 在水中具有极高的胶体稳定性, 可通过去除表面的含氧官能团恢复共轭结构, 将 GO 转化为 rGO, rGO 具有类似石墨烯的特性. 这些特性赋予石墨烯及其衍生物可作为增强催化性能的纳米催化剂平台的潜力^[22-23].

将铁纳米颗粒通过锚定分散在大面积的碳材料上可有效改善铁纳米颗粒在水中聚集成大颗粒或团簇, 导致的比表面积与催化活性降低问题. Zhang 等^[24] 通过水热法在 rGO 上锚定超小型 Fe_3O_4 纳米球, 合成了一种高效的非均相芬顿催化剂(rGF). 如图 3(b)所示, 构建了 $\text{C}-\text{O}-\text{Fe}$ 键作为双电子反

应中心和高效电子传输路径,介导 rGO 的电子转移到 Fe_3O_4 ,形成富电子的铁反应微中心,可加速 $\text{Fe}(\text{II})$ 的再生速率,促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成,从而提高了非均相芬顿的反应速率.在 $\text{pH}=4.5$ 和 $\text{pH}=6.7$ 下,催化剂在 60 min 内和 90 min 内分别对盐酸四环素(TCH)降解去除了 98.7% 和 96.1%.为具有良好催化活性和循环稳定性的高效非均相催化剂的理论构建和实验制备提供了一定启发.

2.3 碳纳米管-铁基复合催化剂

碳纳米管(CNTs)是具有纳米直径和微米轴向长度的一维纳米材料,其独特的空心管状结构,使其具备特殊的物理和化学性质,CNTs 的多孔结构和大比表面积有利于其对污染物的吸附^[25].此外,表面丰富的官能团(如羧基、羟基、醚基等),有利于电子的传递,也能够使其与芬顿催化剂之间产生很强的亲和力.这些特点使 CNTs 在催化领域的应用中表现出很大潜力^[26-27].

将具有丰富官能团的碳纳米管与铁基催化剂结合在一起,不仅可以加速铁 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 的氧化还原循环,还可以降低铁 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 的氧化还原电位,从而促进 H_2O_2 的活化.Zhu 等^[28]通过搅拌的方法将不同尺寸的水铁矿(Fh)纳米颗粒负载到碳纳米管上,以合成新型高效的非均相芬顿催化剂(CNTs/Fh).该催化剂对双酚 A(BPA)的降解效率显著提升,可达到纯 Fh 的 7.1 倍.如图 3(c)所示,引入碳纳米管后,增强了复合材料的电子传导性,并加速了复合材料与 H_2O_2 之间的电子转移.此外,CNTs 的引入降低了 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 的氧化还原电位,这都能够有效促进催化剂的 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 循环.说明与富电子材料结合是提高非均相芬顿催化性能的一个有效策略.

2.4 氮掺杂碳-铁基复合催化剂

氮掺杂碳是一种常用于非均相催化反应的材料,N 掺杂会改变碳的表面化学性质和电子能带结构,有效降低碳材料的带隙并增强电荷迁移率.N 的电负性高于 C,因此 N 掺杂会引起相邻碳原子的变化,诱导不对称的电荷和自旋密度,使 N 掺杂碳的氧还原反应活性更强.因此,N 掺杂碳材料在开发高性能催化剂方面展现出巨大潜力^[29-31].

含氮基团位点能够通过形成 Fe-N 配位来固定 Fe 原子,从而提高 Fe 原子在非均相 Fenton 反应中的稳定性. Shi 等^[32]通过简单的浸渍工艺将 Fe 单原子负载到氮掺杂碳上得到催化剂(Fe-PANI),可在 Fe-PANI/ H_2O_2 体系中有效降解阴离子偶氮染料(ARG).如图 3(d)所示,高密度的 Fe 原子分散在氮掺杂碳表面,Fe-PANI 中的 Fe 原子和含氮基团分别是催化活性位点和污染物吸附位点,含氮基团可吸附有机分子,减少活性自由基与有机物之间的迁移距离,并且含氮基团中的电子会转移到 Fe 原子,有助于 $\text{Fe}(\text{III})$ 还原成 $\text{Fe}(\text{II})$,以进一步增强非均相芬顿反应速率.碳材料的 N 原子可以产生更多的边缘缺陷和促进 PMS 激活的独特位点,本课题组^[33]制备了磁性 N 掺杂石墨碳封装 $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ 纳米颗粒的($\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{NC}$),该催化剂表现出优异的芬顿性能,可降解各种芳香族污染物,并具有理想的稳定性.来自 N 掺杂石墨碳的电子被转移到 Fe_3C 和 Fe 上,在 $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}$ NPs 和 N 掺杂石墨碳之间形成内置电场,提供内部驱动力加速 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 循环.此外,石墨碳中的官能团和缺陷结构加速了催化剂与 H_2O_2 之间的电子传递,促进 H_2O_2 的活化. $\text{Fe}_3\text{C}/\text{Fe}@\text{NC}$ 在降解难降解有机污染物方面表现出优异的催化活性,并表现出较低的铁浸出率、良好的耐阴离子性和通用性.为构建高活性和稳定的金属-氮掺杂碳催化剂提供了一种设计策略.

2.5 其它碳-铁基复合催化剂

除去上述碳材料,还有其它类型的碳材料可作为非均相催化剂或催化剂载体,如生物炭、金属有机骨架材料(MOFs)衍生碳材料等.生物炭是一种固体富碳材料,可通过生物质的热化学转化生产,具有广泛的制备来源.生物炭通常具有丰富的表面官能团($\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 COOH 和 OH 等),内部存在缺陷,使其易于与金属离子结合并促进其分散,同时减少金属离子的浸出.此外,生物炭可以加速电子的转移,能在芬顿催化过程中发挥重要作用^[34].MOFs 是由金属离子或金属簇和有机配体之间配位而成的一类新型多孔材料,可通过热解等方法转换成碳基纳米材料.MOFs 衍生碳材料具有高表面积、多孔结构和丰富的氮原子,在热解过程中会形成牢固的金属-氮配位键,大大提高了材料的热稳定性和化学稳定性,使其能够在各种环境应用中用作多功能材料^[35-36].如表 1 所示,将不同碳材料与铁基材料复合后具备优异的非均相芬顿性能.

表 1 碳/铁基催化剂用于非均相芬顿对有机污染物的去除效果

Table 1 Carbon/iron-based catalysts for heterogeneous Fenton removal effect of organic pollutants

催化剂 Catalyst	污染物及浓度/(mg·L ⁻¹) Pollutant and concentration	反应条件 Reaction condition	去除率 Removal	参考文献 Reference
FeCu@C	[SMT]=20	[Cat.]=0.25 g·L ⁻¹ , pH=3.0, H ₂ O ₂ =1.5 mmol·L ⁻¹ , t=90 min	100%	[19]
Fe@MesoC	[SMX]=20	[Cat.]=0.2 g·L ⁻¹ , pH=4.0, H ₂ O ₂ =3 mmol·L ⁻¹ , t=120 min	100%	[20]
rGF	[TCH]=35	[Cat.]=0.25 g·L ⁻¹ , pH=4.5, H ₂ O ₂ =9 mmol·L ⁻¹ , t=60 min	98.7%	[24]
Fe ₃ O ₄ /RGO	[甲基橙]=50	[Cat.]=1.0 g·L ⁻¹ , pH=3.0, H ₂ O ₂ =9.69 mmol·L ⁻¹ , t=60 min	94%	[37]
CNTs/Fh	[BPA]=30	[Cat.]=1 g·L ⁻¹ , pH=3.0, H ₂ O ₂ =20 mmol·L ⁻¹ , t=30 min	96%	[28]
CNTs-SCH	[四环素]=15	[Cat.]=0.8 g·L ⁻¹ , pH=6.5, H ₂ O ₂ =1.8 mmol·L ⁻¹ , t=60 min	92.8%	[38]
Fe-PANI	[ARG]=100	[Cat.]=1.0 g·L ⁻¹ , pH=6.0, H ₂ O ₂ =2.4 mmol·L ⁻¹ , t=60 min	100%	[32]
Fe ₃ C/Fe@NC	[苯酚]=20	[Cat.]=0.1 g·L ⁻¹ , pH=4.0, H ₂ O ₂ =4 mmol·L ⁻¹ , t=7 min	100%	[33]
FeS ₂ /BC	[SMX]=50	[Cat.]=0.2 g·L ⁻¹ , pH=5.16, H ₂ O ₂ =1.25 mmol·L ⁻¹ , t=10 min	100%	[39]
Fe-CN	[亚甲基蓝]=100	[Cat.]=0.2 g·L ⁻¹ , pH=7.21, H ₂ O ₂ =199.4 mmol·L ⁻¹ , t=60 min	100%	[40]
MnFe ₂ O ₄ /C-NH ₂	[阿莫西林]=30	[Cat.]=1.0 g·L ⁻¹ , pH=3.0, H ₂ O ₂ =29.4 mmol·L ⁻¹ , t=180 min	99.1%	[41]
Fe-GAC	[TC]=10	[Cat.]=0.8 g·L ⁻¹ , pH=3.0, H ₂ O ₂ =8 mmol·L ⁻¹ , t=180 min	89.5%	[42]

将碳材料与铁基催化剂复合能够使其具有较高的比表面积, 有助于接触并活化 H₂O₂ 生成·OH, 提高催化效率; 并且碳材料优异的导电性可促进电子转移来加速 Fe(Ⅱ)再生. 不同碳材料在增强铁基催化剂非均相芬顿反应中各有优势, 但也存在一些缺陷, 如表 2 所示. 因此在改善铁基催化剂时需要根据具体的应用需求、成本效益等因素综合考虑, 选择合适的碳材料.

表 2 不同碳材料在改性铁基催化剂性能的优势与不足

Table 2 Advantages and demerits of different carbon materials in modifying the performance of iron-based catalysts

碳材料 Carbon material	优势 Advantages	不足 Demerits
多孔碳	比表面积大; 良好的吸附性能; 可调控的孔结构; 相对较低的成本	导电性相对较差; 稳定性与机械强度相对较低; 孔道结构容易堵塞
石墨烯	优异的电子传导性; 易于改性; 良好的化学稳定性和机械强度	制备过程复杂, 生产成本低; 容易发生堆叠, 导致比表面积降低
碳纳米管	机械强度高, 耐高温和化学腐蚀; 表面可功能化改性, 良好的电子传导性	分散性差, 容易团聚; 制备成本较高; 在碳纳米管上均匀负载铁基催化剂较难
氮掺杂碳	改变碳材料电子结构, 增强电子转移; 活性位点密度高; 表面官能团丰富	制备工艺复杂, 成本较高; 实现氮在碳材料中的均匀掺杂较难
金属有机框架衍生碳材料	具有高度有序的孔结构; 可通过选择前驱体, 调节碳材料的化学组成与表面性质	材料的合成与碳化过程较为复杂; 在热解过程中, 结构可能会部分塌陷
生物炭	制备材料来源广泛, 成本较低; 具有高比表面积和多孔结构	稳定性较差; 回收利用较难; 原料的多样性导致催化剂存在批次差异

3 物理场辅助的非均相芬顿技术(Physical field-assisted heterogeneous Fenton technologies)

通过将碳材料与铁基材料复合能够有效改善铁基催化剂反应活性位点的数量和性质, 并提供电子或介导电子迁移来加速 Fe(Ⅱ)的再生, 从而提高非均相芬顿性能. 但在一些催化体系中, 去除率仍然不理想, 故研究者引入紫外-可见光、电场、微波辐射和超声等外部物理场来辅助增强非均相芬顿反应, 如表 3 所示, 外加物理场可通过不同途径来增强非均相芬顿反应^[43-45].

3.1 非均相光-芬顿技术

非均相光-芬顿氧化技术是基于非均相芬顿技术的基础上发展起来的, 可利用光催化协同促进 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)循环并提升有机污染物降解效率, 从而实现水中有机污染物的高效去除. 其作用机理为: 催化剂在光的照射下可激发产生光生电子(e⁻)和空穴(h⁺), 与吸附的污染物和 H₂O₂ 反应, 生成活性物种(反应式 6—10), 同时高氧化性空穴也能促进污染物的矿化^[46-47]. 但是, 催化剂中 e⁻和 h⁺的快速复合限制了电子的迁移, 从而抑制了光-芬顿催化效率, 构建能够快速分离 e⁻和 h⁺的催化剂对于光-芬

顿体系至关重要. 此外, 光的穿透能力有限, 无法有效作用于高浓度或深度较大的废水. 部分光芬顿催化剂在长期光照下可能会发生光腐蚀并失活. 该技术适用于处理含有难降解有机物的废水, 尤其适合光照条件较好的场景.

表 3 物理场辅助的非均相芬顿技术

技术 Technique	外加能量 External physical field	反应途径 Reaction pathway
非均相光-芬顿	紫外-可见光(hv)	$\text{catalyst} + h\nu \rightarrow e^- + h^+$ (6)
		$\equiv\text{Fe}(\text{III}) + e^- \rightarrow \equiv\text{Fe}(\text{II})$ (7)
		$h^+ + \text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- \rightarrow \cdot\text{OH}$ (8)
		$e^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$ (9)
		$e^- + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$ (10)
非均相电-芬顿	电场	$2e^- + 2\text{H}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ (11)
		$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ (12)
		$\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$ (13)
		$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+ + e^-$ (14)
微波辅助非均相芬顿	微波(MW)	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{MW} \rightarrow 2\cdot\text{OH}$ (15)
		$\text{catalyst} \xrightarrow{\text{MW}} \text{hot spots}$ (16)
		$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{hot spots} \rightarrow 2\cdot\text{OH}$ (17)
超声辅助非均相芬顿	超声波(“))”)	$\text{H}_2\text{O} + \cdot\cdot\cdot \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{H}$ (18)
		$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \cdot\cdot\cdot \rightarrow 4\cdot\text{OH}$ (19)
		$4\cdot\text{H} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$ (20)
		$\equiv\text{Fe}(\text{III}) + \text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\cdot\cdot \rightarrow \equiv\text{Fe}(\text{II}) + \cdot\text{OOH} + \text{H}^+$ (21)
		$\equiv\text{Fe}(\text{II}) + \text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\cdot\cdot \rightarrow \equiv\text{Fe}(\text{III}) + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$ (22)

碳材料与铁基催化剂都可作为可见光驱动的光催化剂, 将二者复合能改善电子和空穴的分离, 协同提升光催化性能^[48]. Wang 等^[49]利用废弃 PET 塑料合成了 g-C₃N₄/Fe-MOFs 复合材料用于光-芬顿降解去除多西环素(DOX). 如图 4(a)所示, 在可见光照射下, g-C₃N₄和 Fe-MOFs 表面激发产生了 e⁻和 h⁺, 其中 e⁻定向转移到 Fe-MOFs 表面, 促进 Fe(III)/Fe(II)循环, 有利于活化 H₂O₂, 产生更多的·OH, 也可直接与 H₂O₂ 反应生成·OH, 用于 DOX 降解, 从而展现出比 Fe-MOFs 更强的光-芬顿性能.

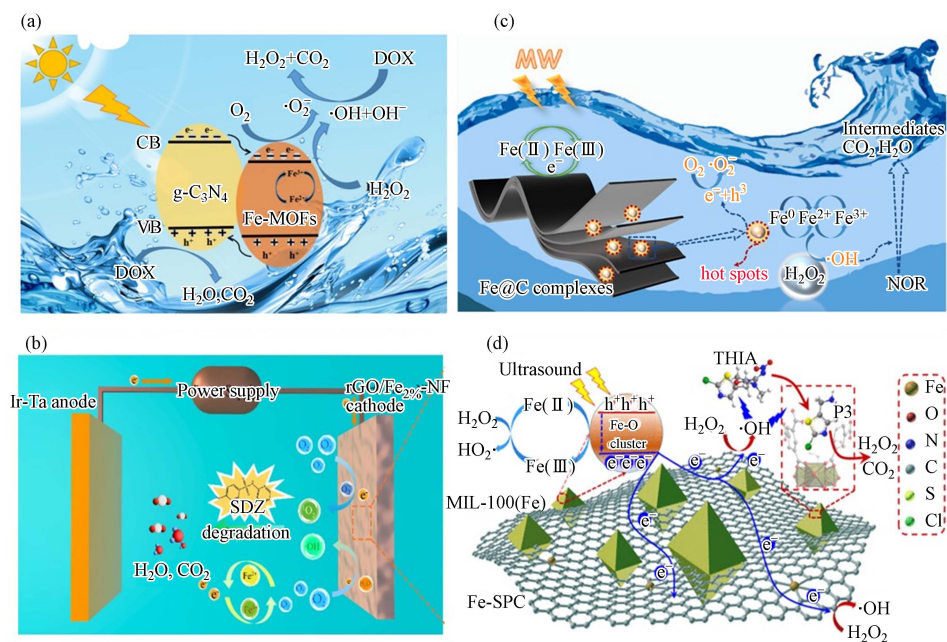


图 4 g-C₃N₄/Fe-MOFs 光芬顿反应机制^[49] (a)、rGO/Fe-NF 电芬顿反应机制^[52] (b)、Fe@C₇₀₀ 微波辅助芬顿反应机制^[56] (c)以及 MIL(Fe)/Fe-SPC 超声辅助芬顿反应机制^[59] (d)

Fig.4 Mechanisms of g-C₃N₄/Fe-MOFs photo-Fenton reaction^[49] (a), rGO/Fe-NF electro-Fenton reaction^[52] (b), Fe@C₇₀₀ microwave-assisted Fenton reaction^[56] (c), and MIL(Fe)/Fe-SPC ultrasound-assisted Fenton reaction^[59] (d)

Moztahid 等^[50]通过共沉淀法合成的 rGO 负载磁铁矿复合材料(rGF),被证明可在非均相光-芬顿体系中有有效去除卡马西平. rGO 提高了复合材料的吸附能力,减少了 Fe_3O_4 纳米粒子的聚集,提供了更多的活性位点,并且在只存在 Fe_3O_4 时, e^- 和 h^+ 在产生后会立即复合,而 rGO 可将 Fe_3O_4 导带电子转移到表面,随后与溶解氧反应产生超氧自由基,从而改善了 e^- 和 h^+ 容易复合的问题.

3.2 非均相电-芬顿技术

非均相电-芬顿技术是将电催化氧化还原技术与非均相芬顿技术结合起来,相比于非均相芬顿技术,非均相电-芬顿技术的优势体现在:1)原位生产 H_2O_2 (反应式 11),缓解芬顿体系中 H_2O_2 浓度后期不足的缺陷;2)阴极可将 Fe^{3+} 再生为 Fe^{2+} (反应式 12),减少了铁泥产生,提高了非均相芬顿反应速率;3)电-芬顿反应同时会发生电氧化反应,能进一步增强该体系去除污染物的性能^[16,51]. 还可通过调节电流密度等参数,灵活控制反应条件. 但非均相电-芬顿技术对电极材料要求高,需要合适的电极材料以提高 H_2O_2 的生成效率和催化剂的负载性能;并且对电能消耗量大,运行成本相对较高. 因此适用于需要精确控制反应条件的场合.

石墨烯因其优异的导电性和大的比表面积,可作为电芬顿技术原位生成 H_2O_2 的阴极,铁元素的掺入可以在加速电子转移和增强材料稳定性方面发挥关键作用. Liu 等^[52]将 rGO 和过渡金属铁在泡沫镍基板上组成阴极(rGO/Fe-NF),60 min 对磺胺嘧啶(SDZ)的去除率可达到 99.83%,表现出优异的电-芬顿活性. rGO 可以阻止铁元素的浸出,提高催化剂的稳定性,连续 5 次循环后,SDZ 在 60 min 时去除率仍可保持 97.7% 以上. 如图 4(b)所示,通过构建的 Fe—C 键有助于电子更快转移到 Fe 纳米团簇上,有助于 Fe^{3+} 转变为 Fe^{2+} ,活化 H_2O_2 反应生成 $\cdot\text{OH}$,这使得催化剂在非均相电-芬顿体系中的性能要远高于非均相芬顿体系.

3.3 微波辅助非均相芬顿技术

微波辐射是电磁波谱的一个波段,频率范围为 300 MHz 至 300 GHz,微波不但可以使 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$ (反应式 15),而且具有很强的穿透作用,能够直接加热反应物分子,改变体系的热力学函数,降低反应活化能. 当微波被非均相芬顿催化剂吸收时,由于外加磁场交替,偶极子会对齐并翻转,形成“热点”(hot spots),“热点”会诱导分子旋转,降低活化能,还可以促进 $\cdot\text{OH}$ 的产生(反应式 16-17),从而有效提高污染物去除的反应速率^[53-55]. 但是微波对不同物质的加热效果存在差异,对材料种类有一定要求;并且微波设备价格较高,且需要特殊的防护措施. 适用于处理需要快速升温以促进反应的废水.

目前,能够吸收微波的材料主要分为磁性损耗材料、介电损耗材料和多孔隙材料三大类,而 MOFs 材料作为一种多孔复合材料有望成为一种高效的微波辅助非均相芬顿催化剂. Wang 等^[56]通过热解 MIL-101-Fe 前驱体制备了一种铁基磁性纳米粒子嵌入介孔碳的杂化物($\text{Fe}@\text{C}_{700}$), $\text{Fe}@\text{C}_{700}$ 在微波辅助非均相芬顿体系中表现出最高的反应活性. 如图 4(c)所示, $\text{Fe}@\text{C}_{700}$ 的介孔碳基底可快速吸附 H_2O_2 和诺氟沙星(NOR),介导电子促进 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 循环,并且能够吸收微波能量在表面形成“热点”,降解部分 NOR,从而实现了 NOR 的超高效降解.

3.4 超声辅助非均相芬顿技术

超声波是一种频率高于人类听觉上限(约 20 kHz)的声波,可以在液体中产生膨胀和压缩循环以降低压力. 如果超声压力的振幅足够大,超声会导致声空化,即在极短的时间间隔内,微气泡或空腔形成、增长并随后坍塌,释放出大量能量,当这些气泡爆炸性坍塌时,气泡中的压力和温度分别达到几百个大气压和几千开尔文,这有助于非均相芬顿体系的降解^[57]. 在超声辅助下,能够解离 H_2O 和 O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 (反应式 18-20),此外,超声波还可以促进 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 的氧化还原循环(反应式 21、22)^[58]. 但是该技术需要专门的超声设备,设备的维护和操作相对复杂;并且超声设备需要消耗一定的电能,增加了运行成本. 该技术适用于处理含有细胞结构的废水(如污泥),可有效破坏细胞壁,提高处理效果.

超声辅助的非均相芬顿是一种很有前途的技术,Wei 等^[59]通过 MIL-100(Fe)在 Fe 掺杂纳米海绵多孔碳上原位生长,成功制备 MIL(Fe)/Fe-SPC 复合材料,用于噻虫嗪的降解去除. 如图 4(d)所示,碳基质高效的电荷分离和化学吸附协同提升了催化剂的催化活性,并且超声波促进了 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 氧化还原循环,为活化 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 提供了更多活性位点,从而极大提高了催化剂对污染物的去除率和

矿化率。

4 结论与展望(Conclusions and prospects)

铁基催化剂因其稳定性优异, pH 应用范围广, 污染物去除效率高和运营成本低等优点, 受到了研究人员的广泛研究并将其应用于非均相芬顿技术。碳材料由于其优异的导电性, 较大的比表面积和独特的结构, 常被用做非均相催化剂的载体, 将其与铁基催化剂复合, 可增加铁基催化剂的活性位点分布并提高 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)循环效率。此外, 还可在非均相芬顿体系中引入光、电、超声等额外能量, 以此促进电子的转移, 原位生成 Fe(Ⅱ)或 H₂O₂, 从而提高非均相芬顿性能。尽管目前碳/铁基催化剂在非均相芬顿去除污染物的研究已经取得很大进展, 但想将其实际应用和推广, 仍有许多待完善之处, 可以从以下几个方向进行改进。

1) 研究能将铁基材料与碳材料更好复合的方法。将铁基催化剂与碳材料复合可显著增强非均相芬顿反应活性, 提高对有机污染物的去除率, 但在催化剂进行非均相芬顿反应过程中仍然会面临铁离子浸出的问题。因此, 将二者更好复合, 制备出一种活性高, 稳定性好, 可多次循环使用的催化剂, 是下一步研究的重要方向之一。

2) 探寻提高催化剂效率或降低外界能量输入的策略。在非均相芬顿体系中外加物理场, 可以促进 Fe(Ⅲ)/Fe(Ⅱ)循环或生成更多的 H₂O₂, 从而提高反应速率。物理场辅助的方法不会产生新的有机负担, 降低了催化剂的用量, 但需要外界能量的持续输入, 这无疑会增加废水处理的成本。未来可进一步研究如何提高催化剂效率, 还可尝试将自然光与非均相芬顿体系结合, 从而达到减少甚至无需外界能量的输入。

3) 开发与其他技术联用的新系统。目前大多数碳/铁基催化剂的研究和应用还局限在实验室内, 缺乏对实际废水处理的应用。因此, 如何将非均相芬顿技术与其他已经得到广泛验证的废水处理技术(如混凝沉淀、生物滤池等污水处理工艺)联用, 构建处理效果更好的新系统会是以后研究的重点方向。

参考文献 (References)

- [1] LU F, ASTRUC D. Nanocatalysts and other nanomaterials for water remediation from organic pollutants[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 408: 213180.
- [2] PARVULESCU V I, EPRON F, GARCIA H, et al. Recent progress and prospects in catalytic water treatment[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(3): 2981-3121.
- [3] 高文艳, 赵玄, 周曦琳, 等. 提高非均相芬顿催化活性策略、研究进展及启示 [J]. *化学进展*, 2022, 34(5): 1191-1202.
GAO W Y, ZHAO X, ZHOU X L, et al. Strategies, research progress and enlightenment of enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: A critical review[J]. *Progress in Chemistry*, 2022, 34(5): 1191-1202(in Chinese).
- [4] ZHU Y P, ZHU R L, XI Y F, et al. Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: A review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 255: 117739.
- [5] WANG J L, TANG J T. Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: Preparation, characterization and modification[J]. *Chemosphere*, 2021, 276: 130177.
- [6] LAI C, SHI X X, LI L, et al. Enhancing iron redox cycling for promoting heterogeneous Fenton performance: A review[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 775: 145850.
- [7] WANG Z J, DU Y, ZHOU P, et al. Strategies based on electron donors to accelerate Fe(III)/Fe(II) cycle in Fenton or Fenton-like processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140096.
- [8] 吕来, 胡春. 多相芬顿催化水处理技术与原理 [J]. *化学进展*, 2017, 29(9): 981-999.
LYU L, HU C. Heterogeneous Fenton catalytic water treatment technology and mechanism[J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(9): 981-999(in Chinese).
- [9] 马泽浩, 董文强, 夏琦兴. 基于零价金属材料的类芬顿氧化技术研究进展 [J]. *环境化学*, 2023, 42(11): 3976-3985.
MA Z H, DONG W Q, XIA Q X. Research progress of Fenton-like oxidation processes based on zero valent metal materials[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(11): 3976-3985(in Chinese).
- [10] LI L, YIN Z, CHENG M, et al. A potential link between the structure of iron catalysts and Fenton-like performance: From fundamental understanding to engineering design[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(24): 12788-12804.
- [11] 侯琳萌, 清华, 吉庆华. 类芬顿反应的催化剂、原理与机制研究进展 [J]. *环境化学*, 2022, 41(6): 1843-1855.

- HOU L M, QING H, JI Q H. Research progress on catalysts, principles and mechanisms of Fenton-like reactions[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(6): 1843-1855(in Chinese).
- [12] 邵适衡, 韩爱娟, 李亚平, 等. 水滑石作为芬顿反应催化剂的研究进展 [J]. *中国科学: 化学*, 2021, 51(5): 509-520.
SHAO S H, HAN A J, LI Y P, et al. Research progress of LDHs as Fenton reaction catalysts[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2021, 51(5): 509-520(in Chinese).
- [13] THOMAS N, DIONYSIOU D D, PILLAI S C. Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124082.
- [14] YU T, CHEN H, HU T, et al. Recent advances in the applications of encapsulated transition-metal nanoparticles in advanced oxidation processes for degradation of organic pollutants: A critical review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 342: 123401.
- [15] SCARIA J, GOPINATH A, RANJITH N, et al. Carbonaceous materials as effective adsorbents and catalysts for the removal of emerging contaminants from water[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 350: 131319.
- [16] 沈意, 杨靖依, 朱超, 等. 碳基材料电芬顿降解污染物的研究进展 [J]. *中国科学: 化学*, 2022, 52(3): 452-464.
SHEN Y, YANG J Y, ZHU C, et al. Research progress of carbon-based materials for electro-Fenton degradation of pollutants[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2022, 52(3): 452-464(in Chinese).
- [17] LIN Y M, YU J, ZHANG X, et al. Carbohydrate-derived porous carbon materials: An ideal platform for green organic synthesis[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(1): 186-196.
- [18] SAM D K, LI H Y, XU Y T, et al. Advances in porous carbon materials for a sustainable future: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2024, 333: 103279.
- [19] TANG J T, WANG J L. MOF-derived three-dimensional flower-like FeCu@C composite as an efficient Fenton-like catalyst for sulfamethazine degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 122007.
- [20] TANG J T, WANG J L. Fenton-like degradation of sulfamethoxazole using Fe-based magnetic nanoparticles embedded into mesoporous carbon hybrid as an efficient catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 1085-1094.
- [21] WANG X D, YIN R L, ZENG L X, et al. A review of graphene-based nanomaterials for removal of antibiotics from aqueous environments[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 253: 100-110.
- [22] KUMARI N, KUMAR S, CHAUHAN P, et al. Environmentally sustainable techniques for rGO synthesis: Focus on spun calcination and clean technology advances[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2024, 35: 699-723.
- [23] 姚有智, 华飞, 吴康, 等. 石墨烯基复合材料光催化降解废水有机污染物的研究进展 [J]. *工业水处理*, 2024, 44(11): 1-8.
YAO Y Z, HUA F, WU K, et al. Research progress on photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater by graphene-based composites[J]. *Industrial Water Treatment*, 2024, 44(11): 1-8(in Chinese).
- [24] ZHANG X, YAO Z P, ZHOU Y, et al. Theoretical guidance for the construction of electron-rich reaction microcenters on C–O–Fe bridges for enhanced Fenton-like degradation of tetracycline hydrochloride[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128535.
- [25] PENG J L, HE Y L, ZHOU C Y, et al. The carbon nanotubes-based materials and their applications for organic pollutant removal: A critical review[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021, 32(5): 1626-1636.
- [26] LIU D, SHI L, DAI Q B, et al. Functionalization of carbon nanotubes for multifunctional applications[J]. *Trends in Chemistry*, 2024, 6(4): 186-210.
- [27] 张迎晓, 周帆, 赖陈, 等. 碳纳米管材料的制备及其应用研究进展 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2024, 53(6): 1781-1796.
ZHANG Y X, ZHOU F, LAI C, et al. Research progress on the preparation and application of carbon nanotubes[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2024, 53(6): 1781-1796(in Chinese).
- [28] ZHU R L, ZHU Y P, XIAN H Y, et al. CNTs/ferrihydrite as a highly efficient heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of bisphenol A: The important role of CNTs in accelerating Fe(III)/Fe(II) cycling[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 270: 118891.
- [29] PEERA S G, MENON R S, DAS S K, et al. Oxygen reduction electrochemistry at F doped carbons: A review on the effect of highly polarized C-F bonding in catalysis and stability of fuel cell catalysts[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 500: 215491.
- [30] FU Y H, DONG Y L, SHEN Y L, et al. Recent advances in developing high-performance anode for potassium-ion batteries based on nitrogen-doped carbon materials[J]. *Small*, 2024, 20(51): 2406630.
- [31] 杨又鸣, 王焦飞, 张玉洁, 等. 氮掺杂技术在碳基材料中的应用进展 [J]. *环境化学*, 2025, 44(1): 41-52.
YANG Y M, WANG J F, ZHANG Y J, et al. Application Progress of nitrogen doping technology in carbon-based materials[J]. *Environmental Chemistry*, 2025, 44(1): 41-52(in Chinese).
- [32] SHI B F, LI H, FU X J, et al. Fe single-atom catalyst for cost-effective yet highly efficient heterogeneous Fenton catalysis[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(48): 53767-53776.
- [33] WANG L, WANG Y, ZHANG W, et al. Fabrication of N-doped graphitic carbon encapsulated Fe₃C/Fe nanoparticles with dual-reaction centers for highly effective Fenton-like degradation of organic pollutants[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 49: 104388.
- [34] SHAN R, HAN J, GU J, et al. A review of recent developments in catalytic applications of biochar-based materials[J]. *Resources*,

- [Conservation and Recycling](#), 2020, 162: 105036.
- [35] SHARMA V K, FENG M B. Water depollution using metal-organic frameworks-catalyzed advanced oxidation processes: A review[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2019, 372: 3-16.
- [36] HAN A J, WANG B Q, KUMAR A, et al. Recent advances for MOF-derived carbon-supported single-atom catalysts[J]. [Small Methods](#), 2019, 3(9): 1800471.
- [37] XU H Y, LI B, SHI T N, et al. Nanoparticles of magnetite anchored onto few-layer graphene: A highly efficient Fenton-like nanocomposite catalyst[J]. [Journal of Colloid and Interface Science](#), 2018, 532: 161-170.
- [38] CUI Q T, LI Y G, CHAI S Y, et al. Enhanced catalytic activation of H_2O_2 by CNTs/SCH through rapid Fe(III)/Fe(II) redox couple circulation: Insights into the role of functionalized multiwalled CNTs[J]. [Separation and Purification Technology](#), 2022, 282: 120000.
- [39] WEN Z Q, SHI X G, GU Y W, et al. Enhanced Fenton performance of wet-mechanochemically synthesized FeS_2 /Biochar: The multiple synergistic effect derived from mutual element doping[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2024, 493: 152080.
- [40] WANG X H, NAN Z D. Highly efficient Fenton-like catalyst Fe-g- C_3N_4 porous nanosheets formation and catalytic mechanism[J]. [Separation and Purification Technology](#), 2020, 233: 116023.
- [41] QIN H D, CHENG H, LI H, et al. Degradation of ofloxacin, amoxicillin and tetracycline antibiotics using magnetic core-shell $MnFe_2O_4@C-NH_2$ as a heterogeneous Fenton catalyst[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2020, 396: 125304.
- [42] HE Z M, XU X Y, WANG B, et al. Evaluation of iron-loaded granular activated carbon used as heterogeneous Fenton catalyst for degradation of tetracycline[J]. [Journal of Environmental Management](#), 2022, 322: 116077.
- [43] BABUPONNUSAMI A, MUTHUKUMAR K. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment[J]. [Journal of Environmental Chemical Engineering](#), 2014, 2(1): 557-572.
- [44] WANG N N, ZHENG TZHANG G S, et al. A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment[J]. [Journal of Environmental Chemical Engineering](#), 2016, 4(1): 762-787.
- [45] WANG C, SHI P, WANG Z B, et al. Efficient wastewater disinfection through $FeOOH$ -mediated photo-Fenton reaction: A review[J]. [Journal of Environmental Chemical Engineering](#), 2023, 11(6): 111269.
- [46] WANG X N, ZHANG XC, ZHANG Y, et al. Nanostructured semiconductor supported iron catalysts for heterogeneous photo-Fenton oxidation: A review[J]. [Journal of Materials Chemistry A](#), 2020, 8(31): 15513-15546.
- [47] 林爱秋, 程和发. 芬顿及光芬顿法降解氟喹诺酮类抗生素研究进展[J]. [环境化学](#), 2021, 40(5): 1305-1318.
- LIN A Q, CHENG H F. Recent development in the degradation of fluoroquinolones by Fenton and photo-Fenton processes[J]. [Environmental Chemistry](#), 2021, 40(5): 1305-1318(in Chinese).
- [48] DENG Y X, XING M Y, ZHANG J L. An advanced $TiO_2/Fe_2TiO_5/Fe_2O_3$ triple-heterojunction with enhanced and stable visible-light-driven Fenton reaction for the removal of organic pollutants[J]. [Applied Catalysis B: Environmental](#), 2017, 211: 157-166.
- [49] WANG C L, KONG X W, YU Z X, et al. Construction of g- C_3N_4 /Fe-MOFs Type- II heterojunction promotes photo-Fenton degradation of doxycycline[J]. [Separation and Purification Technology](#), 2023, 326: 124790.
- [50] MOZTAHIDA M, JANG J, NAWAZ M, et al. Effect of rGO loading on Fe_3O_4 : A visible light assisted catalyst material for carbamazepine degradation[J]. [Science of the Total Environment](#), 2019, 667: 741-750.
- [51] GANIYU S O, ZHOU M H, MARTÍNEZ-HUITLE C A. Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment[J]. [Applied Catalysis B: Environmental](#), 2018, 235: 103-129.
- [52] LIU R L, MA J R, ZHENG X Y, et al. Enhanced electrochemical degradation of aromatic organic pollutants through accelerated electron transfer using Fe-C structured rGO/Fe-NF[J]. [Separation and Purification Technology](#), 2024, 330: 125269.
- [53] LV S S, CHEN X G, YE Y, et al. Rice hull/ $MnFe_2O_4$ composite: Preparation, characterization and its rapid microwave-assisted COD removal for organic wastewater[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2009, 171(1/2/3): 634-639.
- [54] LI S, ZHANG G S, ZHANG W, et al. Microwave enhanced Fenton-like process for degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) using $Pb-BiFeO_3$ /rGO as heterogeneous catalyst[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2017, 326: 756-764.
- [55] CAI M Q, ZHU Y Z, WEI Z S, et al. Rapid decolorization of dye Orange G by microwave enhanced Fenton-like reaction with delafossite-type $CuFeO_2$ [J]. [Science of the Total Environment](#), 2017, 580: 966-973.
- [56] WANG Y, WANG R T, LIN N P, et al. Degradation of norfloxacin by MOF-derived lamellar carbon nanocomposites based on microwave-driven Fenton reaction: Improved Fe(III)/Fe(II) cycle[J]. [Chemosphere](#), 2022, 293: 133614.
- [57] NIDHEESH P V, GANDHIMATHI R, RAMESH S T. Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: A review[J]. [Environmental Science and Pollution Research International](#), 2013, 20(4): 2099-2132.
- [58] KHATAEE A, GHOLAMI P, VAHID B, et al. Heterogeneous sono-Fenton process using pyrite nanorods prepared by non-thermal plasma for degradation of an anthraquinone dye[J]. [Ultrasonics Sonochemistry](#), 2016, 32: 357-370.
- [59] WEI Y N, WANG B F, CUI X F, et al. Highly advanced degradation of thiamethoxam by synergistic chemisorption-catalysis strategy using MIL(Fe)/Fe-SPC composites with ultrasonic irradiation[J]. [ACS Applied Materials & Interfaces](#), 2018, 10(41): 35260-35272.