

# Catalytic Degradation of Rhodamine B by Heteroatom Doped Carbon Material

Song Xiao<sup>1\*</sup>, Kai Zhu<sup>1</sup>, Shijie Liu<sup>1</sup>, Yuying Yang<sup>2</sup>, Jun'e Qu<sup>1</sup>, Hairen Wang<sup>3#</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei

<sup>2</sup>College of Chemistry and Life Sciences, Hubei University of Education, Wuhan Hubei

<sup>3</sup>Ministry of Education Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials, Hubei University, Wuhan Hubei

Email: songx52@163.com, #whr9999whr@163.com

Received: Jan. 11<sup>th</sup>, 2018; accepted: Jan. 23<sup>rd</sup>, 2018; published: Jan. 30<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

The heteroatoms (N, O, S and P) doped carbon material were prepared by a facile strategy through pyrolytic treatment of wool felt, and their properties were characterized by SEM, EDS and FTIR. Meanwhile, the material was used as electro-Fenton cathode for rhodamine B degradation. The effect of significant parameters including the initial pH and Fe<sup>2+</sup> dosage on the removal efficiency was investigated for electro-Fenton process. It was indicated that initial Fe<sup>2+</sup> concentration of 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> at pH 3 were the optimum conditions for the removal of 50 mg·L<sup>-1</sup> RhB solution. The degradation time was 120 min, and the removal rate of rhodamine B was 99.5%. Because the catalyst has the advantages of simple preparation method, low cost, high catalytic activity and good stability, the catalyst has a good application prospect in the treatment of organic waste water.

## Keywords

Heteroatoms Doped Carbon, Rhodamine B, Electro-Fenton, Oxygen Reduction Reaction, Hydroxyl Radical

# 多杂原子掺杂碳材料阴极催化降解罗丹明B

肖松<sup>1\*</sup>, 朱凯<sup>1</sup>, 刘诗杰<sup>1</sup>, 阳瑜莹<sup>2</sup>, 屈钧娥<sup>1</sup>, 王海人<sup>3#</sup>

<sup>1</sup>湖北大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉

<sup>2</sup>湖北第二师范学院, 化学与生命科学学院, 湖北 武汉

<sup>3</sup>湖北大学绿色有机功能材料重点实验室, 湖北 武汉

Email: songx52@163.com, #whr9999whr@163.com

\*第一作者。

#通讯作者。

收稿日期：2018年1月11日；录用日期：2018年1月23日；发布日期：2018年1月30日

## 摘要

以生物质材料羊毛毡为前驱体，通过热解的方法一步制备了杂原子(N、O、S和P)掺杂碳材料，并用SEM、EDS和FTIR对其进行表征。同时，用该材料作为电Fenton阴极催化降解罗丹明B废水，并对影响电Fenton过程的重要因素如：溶液的初始pH值和Fe<sup>2+</sup>的浓度进行了优化。实验结果表明，该材料有很高的催化活性，在溶液的初始pH为3，Fe<sup>2+</sup>的浓度为0.5 mmol·L<sup>-1</sup>时，用该催化剂作为电Fenton阴极降解50 mg·L<sup>-1</sup>的罗丹明B溶液，降解时间为120分钟，罗丹明B的去除率可达到99.5%。由于该催化剂制备方法简单，成本低，催化活性高，稳定性好，在处理有机废水方面有很好的应用前景。

## 关键词

杂原子掺杂碳，罗丹明B，电Fenton，氧化还原反应，羟基自由基

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



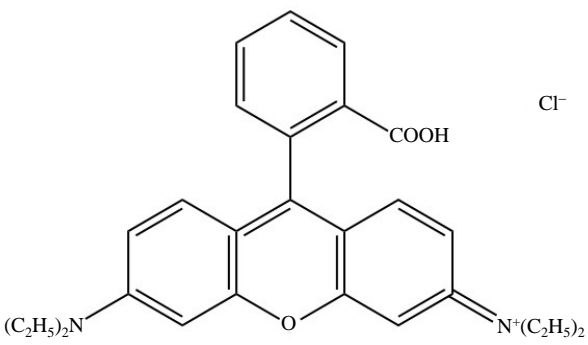
Open Access

## 1. 引言

罗丹明 B 是一种人工合成染料，在溶液中有强烈的荧光，实验证明罗丹明 B 会致癌[1]。罗丹明 B 的分子结构和性质见表 1。目前，罗丹明 B 作为一种染料在造纸业、纺织印染业、皮革制造业等行业被广泛应用，这些行业会产生大量含罗丹明 B 的废水[2]。用于印染废水处理的主要方法包括物理、化学法和生物法，以及一些组合的方法[3] [4] [5] [6]。其中，生物法是较为经济的处理方法，但是印染废水的可生化性差，生物法的处理能力有限[7]。

**Table 1.** Molecular structure and properties of rhodamine B

**表 1.** 罗丹明 B 的分子结构和性质

化学结构	
分子式	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
λ <sub>max</sub> (nm)	554
分子量	479.01

由于羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )具有很强的氧化能力,可以直接将有机分子氧化降解,近年来基于产生羟基自由基的化学方法——高级氧化技术(AOPS)逐渐受到研究者的青睐[8]。其中, Fenton 法是常用的高级氧化技术之一。Fenton 法是利用 Fenton 试剂( $\text{Fe}^{2+}$ 和  $\text{H}_2\text{O}_2$ )反应产生 $\cdot\text{OH}$ ,具有处理效果好、技术成熟、操作维护方便等优点,在实际的污水处理中得到应用[9]。但是,该方法也存在  $\text{H}_2\text{O}_2$  的运输成本高,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的利用率低等缺点[10]。将电化学方法和传统 Fenton 法相结合的电 Fenton 法,利用电化学方法原位产生 Fenton 试剂,可以弥补传统 Fenton 法的不足,而且操作简单,降解效率更高,成本更低[11]。电 Fenton 法的基本原理是将溶解的  $\text{O}_2$  在阴极还原为  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,并与  $\text{Fe}^{2+}$  发生 Fenton 反应生成 $\cdot\text{OH}$ , $\cdot\text{OH}$  继而将有机物氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,或者小分子有机物[12]。该方法中  $\text{Fe}^{2+}$  一般通过外部添加,  $\text{O}_2$  通过外界曝气的方式引入至电解反应器的阴极。该方法的关键是寻找高效的阴极催化剂,将  $\text{O}_2$  还原为  $\text{H}_2\text{O}_2$  [13]。其中,杂原子掺杂碳催化剂有较高的氧还原反应催化活性[14] [15]。掺杂原子(如 N、O、B、P、S 等)掺杂入碳结构后,因其与碳原子的键长和原子尺寸不同,相邻碳原子附近位点出现缺陷,碳材料的电中性受破坏,电荷分布不均匀,有利于形成氧分子吸附和还原的活性中心[16] [17] [18]。

本文以来源丰富、价格低廉的生物质材料羊毛毡作为前驱体,该前驱体主要成分是蛋白质,可以作为 C、N、O、P 和 S 等元素的来源。通过热解的方法一步制备 N、O、S 和 P 掺杂的碳催化剂。然后选择碳毡(GF)作为基础阴极材料,将该催化剂修饰在碳毡上制备成空气扩散电极[19]。将该电极作为电 Fenton 阴极用于降解罗丹明 B 废水,并且对影响降解反应的重要因素以及降解机理进行了研究。

## 2. 实验部分

### 2.1. 材料和仪器

罗丹明 B、硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、四水合氯化亚铁( $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )均为分析纯试剂。羊毛毡来源于河北伟科公司。碳毡(GF)来自北海炭素有限公司。

恒温箱(上海精宏);马弗炉(上海本昂);管式炉(合肥科晶);超声波清洗器(上海生析);pH 计(上海仪电);电化学工作站(CorrTest-350);紫外可见分光光计(日本岛津);扫描电子显微镜(日本电子);傅里叶变换红外光谱仪(美国热电)

### 2.2. 催化剂的制备

将羊毛毡用去离子水清洗之后置于恒温箱中干燥。干燥完毕后,将洁净的羊毛毡置于管式炉中,并通入氮气,以每分钟  $5^\circ\text{C}$  的升温速率升温至  $350^\circ\text{C}$  并稳定 1 小时,然后在氮气保护下自然冷却到室温即可得到所需的催化剂。将该催化剂用研钵磨成粉末作下一步使用。该催化剂标记为  $\text{CY}_x$ 。

将碳毡(GF)用丙酮和去离子水分别超声清洗 30 分钟,然后在  $80^\circ\text{C}$  下干燥。将 5 ml 聚四氟乙烯乳液(60%)、30 ml 超纯水、1 ml 正丁醇和 0.3 g 催化剂粉末  $\text{CY}_x$  混合,超声 30 分钟形成均匀的分散液。然后将洁净的碳毡侵入到混合液中,再超声 30 分钟,然后在  $80^\circ\text{C}$  下干燥过夜。干燥后,再将负载催化剂  $\text{CY}_x$  的碳毡置于马弗炉中  $360^\circ\text{C}$  下煅烧 1 小时,这样工作电极制备完毕。将负载了催化剂  $\text{CY}_x$  的碳毡标记为  $\text{CY}_x/\text{GF}$ 。同样的方法制备负载了炭黑(VULCAN-XC-72)的碳毡,标记为 C/GF。

### 2.3. 降解实验

罗丹明 B 的降解实验在电化学工作站(CorrTest-350)上完成。实验中,取 500 ml 浓度为  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的罗丹明 B 模拟废水,加入一定量的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )作为支持电解质,并加入一定量的  $\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )和  $\text{NaOH}$  ( $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )调节溶液的 pH 值。实验中采用标准的三电极体系,以饱和甘汞电极作为参比电极, Pt 电极作为对电极,  $\text{CY}_x/\text{GF}$  作为工作电极。在电 Fenton 降解过

程中, 通过曝气装置向阴极通入空气。

## 2.4. 分析方法

用扫描电子显微镜(SEM, JSM6510LV, 日本电子)和能谱仪(EDS, JSM6510LV, 日本电子)分析 CY<sub>x</sub> 的形貌和元素组成。用傅里叶变换红外光谱仪(FIR, 美国热电集团分子光谱部)分析 CY<sub>x</sub> 中的化学键或官能团。

本实验利用紫外-可见分光光度计(日本岛津 UV-3600)扫描罗丹明 B 的紫外-可见光谱, 确定其最大吸收波长为 554 nm, 通过测定反应前后的吸光度计算罗丹明 B 的浓度。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 催化剂的表征

图 1(a)和图 1(b)分别是羊毛毡和 CY<sub>x</sub> 的 SEM 图。对比两张图可以看出, 羊毛毡经过高温碳化之后, 形貌发生显著的变化, 这可以说明羊毛毡在热解过程中碳化较为彻底[20]。CY<sub>x</sub> 的外形变得不规则, 粒径分布较广, 大约在几微米到几十微米。表面形貌的显著变化, 表明在高温热解过程中, 前驱体中的蛋白质融化比较完全。

CY<sub>x</sub> 的元素组成用 EDS 能谱测试, 如图 2 所示。从图中可以知道, CY<sub>x</sub> 的 C 元素含量达到 91.33 At%。杂原子 N、O、S 和 P 的含量分别为 5.65 At%、2.76 At%、0.2 At% 和 0.05 At%。这些杂原子都是来自于前驱体中的蛋白质。从数据可以看出, CY<sub>x</sub> 中掺杂的杂原子主要是 N 和 O, P 元素的含量很低, 这是因为前驱体蛋白质中 P 元素含量低。元素分析表明, 杂原子(N、O、S 和 P)确实被掺杂到了碳结构中。

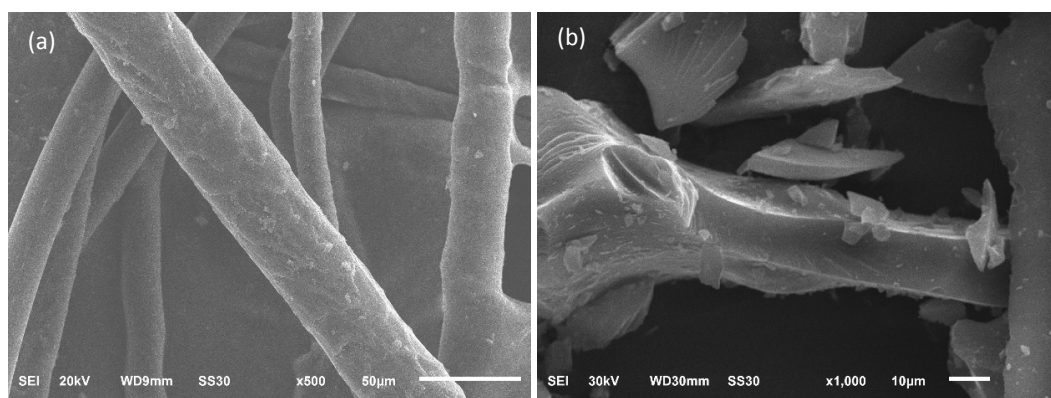
图 3 为 CY<sub>x</sub> 的红外光谱图。图中, 在 3415 cm<sup>-1</sup> 左右的峰归属于 OH 的伸缩振动, 这可能来源于 CY<sub>x</sub> 的结合水[21]。在 1100~1700 cm<sup>-1</sup> 之间有很多重的谱带, 这归属于 N 或 O 与 C 之间的化学键[22]。比如, 在 1500~1700 cm<sup>-1</sup> 之间的峰可能来源于 C-N、C=C、C-C=O 和 C=N 双键的伸缩振动[23]。在 1100~1400 cm<sup>-1</sup> 之间的峰可能是=C-H、C-O、C-O-C、O=C-O 和 C=S 的平面振动[24]。这些杂原子掺入碳结构, 以化学键的形式牢固地结合在碳材料上, 同时, 由于上述杂原子成键后, 外层还有孤对电子, 可使碳材料电荷分布不均匀, 以 sp<sup>2</sup> 杂化的碳有可自由移动的 π 电子, 更有利于氧分子的吸附和还原[25]。

### 3.2. 不同材料降解效果的比较

为了考察所制备的催化剂 CY<sub>x</sub>/GF 催化降解罗丹明 B 的效果, 对比了 GF、C/GF 和 CY<sub>x</sub>/GF 三种材料作为电 Fenton 阴极时对罗丹明 B 的降解效果。在初始 pH 值为 3, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的浓度为 0.05 mol·L<sup>-1</sup>, Fe<sup>2+</sup> 的浓度为 0.5 mmol·L<sup>-1</sup> 的条件下降解 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的罗丹明 B 溶液, 电流密度为 50 A·m<sup>-2</sup>, 实验结果如图 4。从图中可知, 以 CY<sub>x</sub>/GF 为阴极催化剂时, 经过 60 分钟的降解, 罗丹明 B 的去除率达到 92.0%, 经过 120 分钟的降解, 罗丹明 B 的去除率达到 99.5%。而在同样的条件下, 以 C/GF 和 GF 作阴极催化剂, 经过 60 分钟的降解, 罗丹明 B 的去除率分别是 83.5% 和 82.5%。相比之下, 很明显 CY<sub>x</sub>/GF 的催化效果更好。实验表明, 杂原子(N、O、S 和 P)的掺杂提高了碳材料的催化活性。

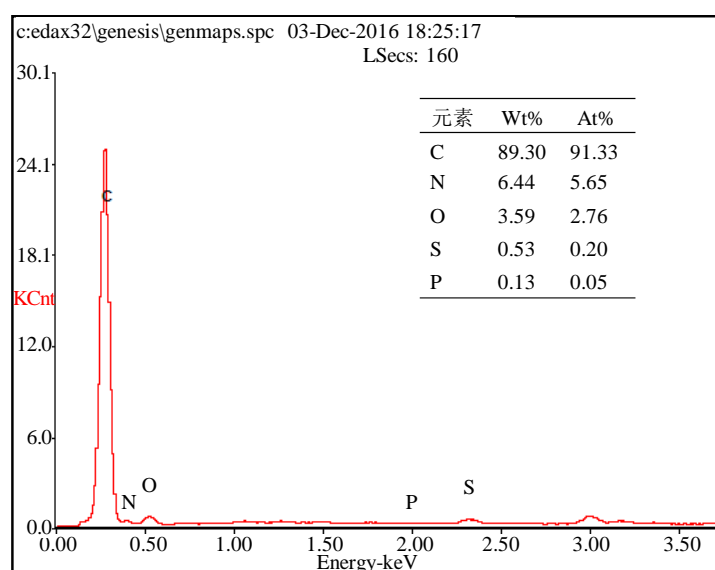
### 3.3. 初始 pH 值对降解反应的影响

溶液的初始 pH 值是电 Fenton 降解过程中的重要影响因素。根据实验原理, 在阴极发生 O<sub>2</sub> 被还原为 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的反应, 如公式(1)。很明显较低的初始 pH 值(较高的 H<sup>+</sup> 浓度)有利于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的产生。但是根据公式(2), 如果 H<sup>+</sup> 浓度过高, 会在阴极发生析氢副反应。此外, 如果初始 pH 值过高, 溶液呈碱性, OH<sup>-</sup> 离子会与溶液中的 Fe<sup>2+</sup> 反应(公式(3)), 会消耗作为 Fenton 试剂的 Fe<sup>2+</sup>, 最终不利于产生强氧化性的·OH。



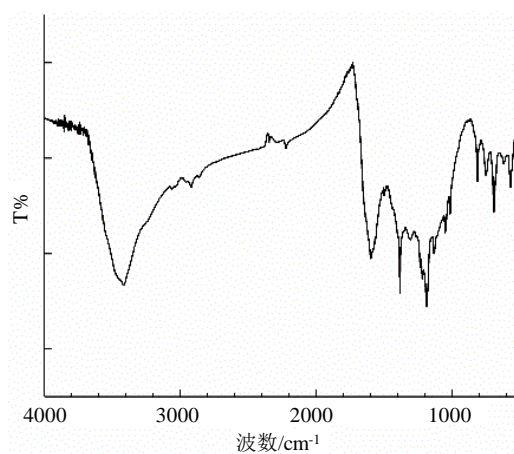
**Figure 1.** SEM images of wool felt (a) and CYx (b)

**图 1.** 羊毛毡(a)和 CYx (b)的 SEM 图



**Figure 2.** EDS spectra of CYx

**图 2.** CYx 的 EDS 谱图



**Figure 3.** FTIR spectra of CYx

**图 3.** CYx 的红外光谱

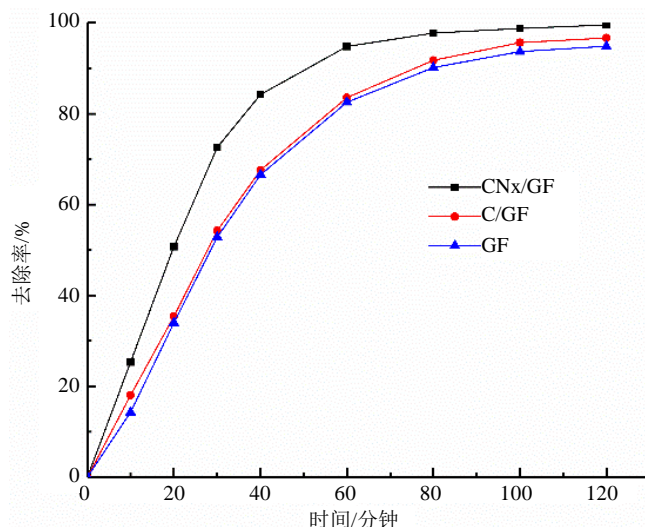


Figure 4. Different catalysts on the degradation of rhodamine B was compared

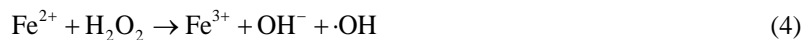
图 4. 比较不同的催化剂对罗丹明 B 的降解效果



为了探究最佳的初始 pH 值, 改变初始 pH 的值, 在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度为  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度为  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的条件下降解  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的罗丹明 B 溶液, 电流密度为  $50 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , 实验结果如图 5。从图中可知, 当初始 pH 值分别为 2.0, 3.0, 4.0, 5.0, 7.0 和 9.0 时, 经过 100 分钟的降解, 罗丹明 B 的去除率分别为 97.6%, 98.6%, 97.03%, 96.3%, 20.3% 和 19.1%。实验结果表明, 在电 Fenton 降解罗丹明 B 的过程中, 最佳的初始 pH 为 3。

### 3.4. $\text{Fe}^{2+}$ 的浓度对降解反应的影响

为了研究  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度对罗丹明 B 降解反应的影响, 在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度为  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 初始 pH 值为 3 的条件下降解  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的罗丹明 B 溶液, 电流密度为  $50 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ , 电解时间为 120 分钟, 实验结果如图 6。根据图 6 的实验结果可知, 随着  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度从 0 增加到  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 罗丹明 B 的去除率从 46.59% 增加到 99.08%。根据公式(4), 这是因为  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度与  $\cdot\text{OH}$  的产生量有直接的关系。然而当  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度继续增加到  $0.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 罗丹明 B 的去除率反而下降到 76.89%。根据公式(5), 当  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度过高时,  $\text{Fe}^{2+}$  会与产生的  $\cdot\text{OH}$  反应, 从而消耗了产生的  $\cdot\text{OH}$ , 使罗丹明 B 的去除率下降。从实验结果可以得出, 在用电 Fenton 法降解罗丹明 B 的过程中, 最佳的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。



### 3.5. 催化剂的稳定性研究

为了探究该催化剂的稳定性, 在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度为  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 初始 pH 值为 3,  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度为  $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  的条件下, 用该催化剂作为电 Fenton 阴极降解  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的罗丹明 B 溶液, 电流密度为  $50 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,

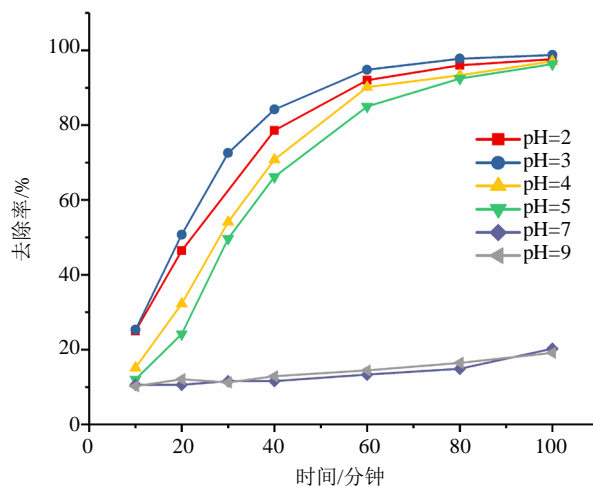


Figure 5. Effect of initial pH value on degradation of rhodamine B

图 5. 初始 pH 值对罗丹明 B 降解的影响

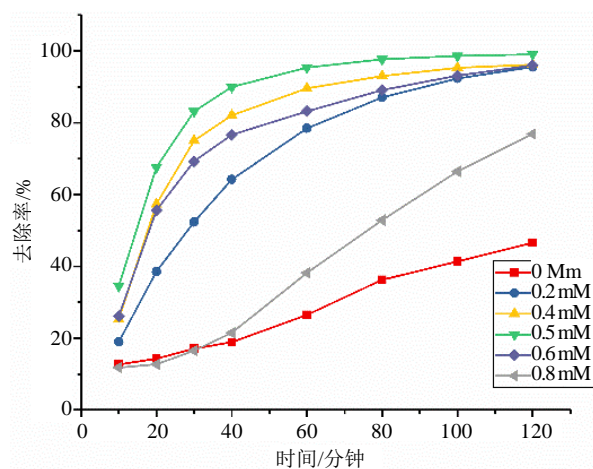


Figure 6. Effect of  $\text{Fe}^{2+}$  value on degradation of rhodamine B

图 6.  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度对罗丹明 B 降解的影响

电解时间为 120 分钟。每次实验后，用去离子水将该催化剂清洗干净，烘干后再次使用，实验结果如图 7。从实验结果看，经过多次使用后，该催化剂对罗丹明 B 的去除率略有下降。经过十次使用后，该催化剂对罗丹明 B 的去除率从 99.5% 下降到 92.8%，下降了 6.7%。此后，催化剂的催化活性基本稳定。从实验结果看，该催化剂的稳定性比较好，可以多次使用。

### 3.6. 罗丹明 B 可能的降解途径

在电 Fenton 过程中，阴极对氧还原反应有很好的催化作用，可以将空气中的氧气还原为  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，进而在溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  的催化作用下产生  $\cdot\text{OH}$ 。 $\cdot\text{OH}$  具有很强的氧化能力，可以将有机分子逐步氧化降解为小分子物质。图 8 给出了罗丹明 B 在电 Fenton 过程中可能的降解途径。首先， $\cdot\text{OH}$  进攻罗丹明 B 的氧杂蒽分子团和萘醌环，生成(II)、(III)、(IV)、(V)等物质。接着，这些化合物进一步与  $\cdot\text{OH}$  反应，发生开环反应，生成更小的脂肪链物质(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)等。最后，上述有机物进一步被  $\cdot\text{OH}$  氧化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  以及无机盐。

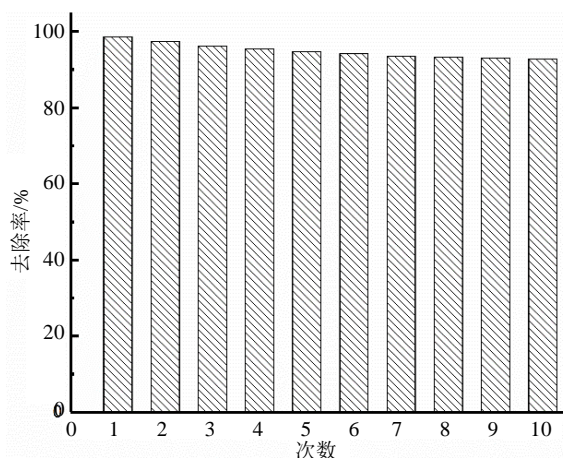


Figure 7. Stability of CYx

图 7. CYx 的稳定性

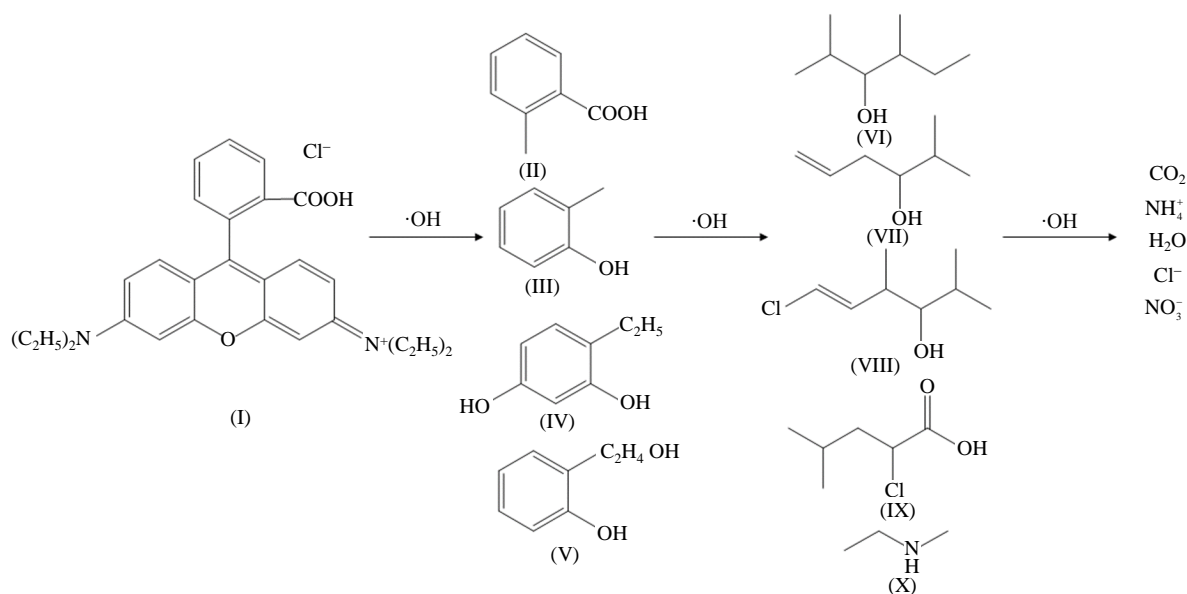


Figure 8. Possible degradation pathway of RhB in EF system

图 8. 电芬顿过程中罗丹明 B 可能的降解途径

#### 4. 结论

1) 本文选择了来源广泛、价格低廉的生物质材料羊毛毡作为前驱体，通过高温热解的方法一步制备了杂原子(N, O、S 和 P)掺杂碳材料，该碳材料具有高效的氧化还原反应催化活性。

2) 该催化剂作为电 Fenton 阴极用于降解罗丹明 B 废水，最佳初始 pH 值为 3，最佳的  $\text{Fe}^{2+}$  浓度为 0.5 mM/L。降解 2 小时后，罗丹明 B 的去除率达到 99.5%。

3) 与其他催化剂相比，该催化剂制备简单，成本低，催化效率高，稳定性好，有很好的工业化应用前景。

#### 参考文献 (References)

[1] 郑继东, 陆泉芳, 俞洁, 等. 辉光放电电解等离子体降解水体中的罗丹明 B [J]. 环境科学学报, 2017, 37(6):



2164-2170.

- [2] Tian, J., Olajuyin, A.M., Mu, T., *et al.* Efficient Degradation of Rhodamine B Using Modified Graphite Felt Gas Diffusion Electrode by Electro-Fenton Process. *Environmental Science & Pollution Research*, **23**, 11574-11583. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-6360-7>
- [3] Hayeeye, F., Sattar, M., Chinpa, W., *et al.* (2016) Kinetics and Thermodynamics of Rhodamine B Adsorption by Gelatin/Activated Carbon Composite Beads. *Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects*.
- [4] Sun, H., Shang, Y., Xu, K., *et al.* (2017) MnO<sub>2</sub> Aerogels for Highly Efficient Oxidative Degradation of Rhodamine B. *Rsc Advances*, **7**. <https://doi.org/10.1039/C7RA04345G>
- [5] Ray, S.K., Kshetri, Y.K., Dhakal, D., *et al.* (2017) Photocatalytic Degradation of Rhodamine B and Ibuprofen with Upconversion Luminescence in Ag-BaMoO<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>/K<sup>+</sup>, Microcrystals. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, **339**, 36-48. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.02.014>
- [6] 孙金香, 王海增. 废弃 Mg(OH)<sub>2</sub>/AC 焙烧产物对染料吸附性能研究[J]. 中国环境科学, 2014, 34(2): 390-395.
- [7] Sundararajan, M., Sailaja, V., Kennedy, L.J., *et al.* (2016) Photocatalytic Degradation of Rhodamine B under Visible Light Using Nanostructured Zinc Doped Cobalt Ferrite: Kinetics and Mechanism. *Ceramics International*, **43**, 540-548. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.191>
- [8] 何洋洋, 唐素琴, 康婷婷, 等. 响应面法优化硫酸根自由基高级氧化深度处理渗滤液生化尾水[J]. 中国环境科学, 2015, 35(6): 1749-1755.
- [9] 宿程远, 李伟光, 黄智, 等. 蒽醌类物质经多相类芬顿预处理前后对活性污泥特性的影响[J]. 中国环境科学, 2015, 35(8): 2351-2359.
- [10] Moreira, F.C., Rui, A.R.B., Brillas, E., *et al.* (2016) Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A Review on Their Application to Synthetic and Real Wastewaters. *Applied Catalysis B Environmental*, **202**, 217-261. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>
- [11] 汤哲人, 陈泉源, 邓东升, 等. 以黄铜矿作为颗粒三维电极的电 Fenton 氧化处理维尼纶废水中的 COD 研究[J]. 中国环境科学, 2017, 37(1): 95-101.
- [12] 何盈盈, 孟建, 马亚利, 等. 宽 pH 条件下 MnO/ACF 复合阴极类电芬顿体系降解亚甲基蓝[J]. 化工学报, 2017, 68(1): 305-312.
- [13] Guo, S., Yuan, N., Zhang, G., *et al.* (2016) Graphene Modified Iron Sludge Derived from Homogeneous Fenton Process as an Efficient Heterogeneous Fenton Catalyst for Degradation of Organic Pollutants. *Microporous & Mesoporous Materials*, **238**, 62-68. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.033>
- [14] Sharma, R. and Kar, K.K. (2015) Oxygen Reduction Reaction Activity of Nitrogen, Oxygen and Sulphur Containing Carbon Derived from Low-Temperature Pyrolysis of Poultry Featherfiber. *Electrochimica Acta*, **176**, 1054-1064. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.108>
- [15] Yuan, X., Wu, L., He, X., *et al.* (2017) Separator Modified with N, S Co-Doped Mesoporous Carbon using Egg Shell as Template for High Performance Lithium-Sulfur Batteries. *Chemical Engineering Journal*, **320**, 178-188. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.022>
- [16] Wang, F., Liu, T., Guo, Y., *et al.* (2017) Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> Activated N/S Co-Doped Carbon Tubes *In Situ* Grown on Carbon Nanofibers for Efficient Oxygen Reduction. *Rsc Advances*, **7**, 34763-34769.
- [17] Wu, J., Jin, C., Yang, Z., *et al.* (2015) Synthesis of Phosphorus-Doped Carbon Hollow Spheres as Efficient Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction. *Carbon*, **82**, 562-571. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.11.008>
- [18] Zhong, S., Zhou, L., Wu, L., *et al.* (2014) Nitrogen- and Boron-co-Doped Core-Shell Carbon Nanoparticles as Efficient Metal-Free Catalysts for Oxygen Reduction Reactions in Microbial Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, **272**, 344-350. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.114>
- [19] Wang, Y., Liu, Y., Liu, T., *et al.* (2014) Dimethyl Phthalate Degradation at Novel and Efficient Electro-Fenton Cathode. *Applied Catalysis B Environmental*, **156-157**, 1-7.
- [20] Sharma, R. and Kar, K.K. (2016) Effects of Surface Roughness and N-Content on Oxygen Reduction Reaction Activity for the Carbon-Based Catalyst Derived from Poultry Featherfiber. *Electrochimica Acta*, **191**, 876-886. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.166>
- [21] Zhu, J., Zhao, X., Xiao, M., *et al.* (2014) The Construction of Nitrogen-Doped Graphitized Carbon-TiO<sub>2</sub>, Composite to Improve the Electrocatalyst for Methanol Oxidation. *Carbon*, **72**, 114-124. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.062>
- [22] Wang, H.G., Wang, Y., Li, Y., *et al.* (2015) Exceptional Electrochemical Performance of Nitrogen-Doped Porous Carbon for Lithium Storage. *Carbon*, **82**, 116-123. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.041>
- [23] Zhao, Q., Wang, X., Xia, H., *et al.* (2015) Design, Preparation and Performance of Novel Three-Dimensional Hierar-

chically Porous Carbon for Supercapacitors. *Electrochimica Acta*, **173**, 566-574.

<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.096>

[24] Zhuo, K., Sun, D., Xu, P., *et al.* (2017) Green Synthesis of Sulfur- and Nitrogen-co-Doped Carbon Dots using Ionic Liquid as a Precursor and Their Application in  $Hg^{2+}$  Detection. *Journal of Luminescence*, **187**, 227-234.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.03.022>

[25] 丁炜, 张雪, 李莉, 等. 杂原子掺碳材料氧还原催化剂研究进展[J]. 电化学, 2014, 20(5): 426-438.

---

**Hans 汉斯**

**知网检索的两种方式:**

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>

下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询

2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>

左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [hjcet@hanspub.org](mailto:hjcet@hanspub.org)