

刘璇, 王稳, 李贵亮. 普鲁士蓝对养殖液中亚甲基蓝的光热催化降解 [J]. 华南农业大学学报, 2022, 43(2): 42-48.
LIU Xuan, WANG Wen, LI Guiliang. Photothermal catalytic degradation of methylene blue in culture solution by Prussian blue[J]. Journal of South China Agricultural University, 2022, 43(2): 42-48.

普鲁士蓝对养殖液中亚甲基蓝的光热催化降解

刘璇¹, 王稳¹, 李贵亮²

(1 上海海洋大学 工程学院, 上海 201306; 2 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315000)

摘要:【目的】探究亚微米普鲁士蓝 (Submicron Prussian blue, smPB) 的光热转化效果对其光芬顿催化降解亚甲基蓝 (Methylene blue, MB) 污染物的促进作用。【方法】以亚铁氰化钠和聚乙烯亚胺为主要材料, 在酸性条件下, 通过水热缓慢结晶法, 利用聚乙烯亚胺链上的氨基基团控制普鲁士蓝 (Prussian blue, PB) 的结晶过程, 制备出具有光热及光芬顿催化降解能力的 smPB。使用扫描电子显微镜 (SEM)、紫外-可见漫反射吸收光谱 (UV-Vis)、透射电子显微镜 (TEM)、傅里叶红外分光光度计 (FTIR)、X 射线衍射仪 (XRD) 等测试仪器对 smPB 进行结构和形貌表征。利用太阳光模拟器照射的阳光测试了 smPB 在水溶液中的光热转化效果。在不同的催化条件下, 测试了 smPB 的芬顿、光芬顿以及光热芬顿催化降解效率。【结果】smPB 的光热转化率约为 90%。太阳光模拟器以 1 个太阳光功率照射 1 h 的情况下, 含有 smPB 20 mg 的 100 mL 水溶液温度上升 8.8 ℃ 左右。在光热的条件下, 使用 20 mg 的 smPB 对 100 mL 的 MB 溶液 ($\rho=20\text{ mg/L}$) 进行光热芬顿催化降解, 在 40 min 内降解率达到 99% 以上。【结论】smPB 制备方法简单, 兼备光热转化、芬顿、光芬顿等多种功能。当 smPB 进行光热芬顿时, 其催化降解效率与芬顿、光芬顿相比大大提升, 光热效应对光芬顿具有促进作用。

关键词: 养殖废水; 光热催化; 降解; 普鲁士蓝; 亚甲基蓝

中图分类号: X714

文献标志码: A

文章编号: 1001-411X(2022)02-0042-07

Photothermal catalytic degradation of methylene blue in culture solution by Prussian blue

LIU Xuan¹, WANG Wen¹, LI Guiliang²

(1 College of Engineering Science and Technology, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China;

2 Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315000, China)

Abstract: 【Object】To explore the promoting action of photothermal conversion effect of submicron Prussian blue (smPB) on its photo-Fenton catalytic degradation of methylene blue (MB) pollutants. 【Method】Using sodium ferrocyanide and polyethylenimine (PEI) as main materials, smPB with photothermal and photo-Fenton-catalytic degradation was prepared by hydrothermal slow crystallization method using amino groups on PEI chain to control the process of PB crystallization. The structure and morphology of smPB were characterized by SEM, TEM, FTIR, UV-vis and XRD. The photothermal conversion effect of smPB in aqueous solution was tested by sunlight from the solar simulator. The catalytic degradation efficiencies of smPB Fenton, photo-Fenton

收稿日期: 2021-02-09 网络首发时间: 2021-09-30 15:33:07

网络首发地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/44.1110.S.20210930.1223.002.html>

作者简介: 刘璇, 副教授, 博士, 主要从事电纳米器件等研究, E-mail: xliu@shou.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (51673209, 51973230); 浙江省杰出青年自然科学基金 (LR20E030002); 浙江省“万人计划”高层次人才专项支持计划 (ZJWR0108020)

and photothermal-Fenton were tested under different catalytic conditions. 【Result】 The results showed that the photothermal conversion rate of smPB was about 90%. The temperature of 100 mL aqueous solution containing 20 mg smPB increased by about 8.8 °C at the condition of sunlight power irradiation for 1 h. Under the photothermal condition, the degradation rate was more than 99% within 40 min when 100 mL MB(ρ =20 mg/L) was degraded by 20 mg smPB in photothermal-Fenton catalysis. 【Conclusion】 The preparation method of smPB is simple and has many functions such as photothermal conversion, photo-Fenton and Fenton. The catalytic degradation efficiency of smPB photothermal-Fenton is greatly improved compared with Fenton or photo-Fenton, and the photothermal effect has a promoting effect on photo-Fenton.

Key words: Aquaculture wastewater; Photothermal catalysis; Degradation; Prussian blue; Methylene blue

亚甲基蓝 (Methylene blue, MB) 属噻嗪类的染料类化合物。在淡水鱼类养殖中, MB 对水霉病、红嘴病、小瓜虫病等淡水鱼常见疾病都有较好的预防和治疗的效果^[1-2]。但随着渔业养殖行业的快速发展, 也产生了含有大量 MB 的养殖废水, 而高浓度的 MB 溶液具有一定的毒性, 对自然环境和人体健康均有严重的影响^[3-5], 因此对养殖废水中的 MB 进行有效处理显得尤为重要。普鲁士蓝 (Prussian blue, PB) 是一种配位聚合物, 属于有机骨架类, 由无机金属中心内配位层与桥连的有机结构外配位层配体相互连接而成的、具有周期性框架结构的晶体材料^[6-7]。在普鲁士蓝晶体中, 每相邻的铁呈现 2 种不同的价态: Fe^{II} 和 Fe^{III} , 并且与 $-\text{CN}-$ 一起构建成有机骨架。当 $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ 混合后发现, Fe^{II} 可以催化 H_2O_2 分解, 产生氧化性较强的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 可将有机污染物快速氧化分解, 同时 Fe^{II} 转变成 Fe^{III} , 因此芬顿 (Fenton) 催化降解成为一种治理环境的高效方法^[8]。与此同时发现, Fe^{III} 具有光芬顿 (Photo-Fenton) 催化效果, $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的混合体系被光照射时, Fe^{III} 在光的作用下催化 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$, 对污染物有相似的降解效果, 并且 Fe^{III} 转变成 Fe^{II} ^[9]。PB 的组成元素中富含 Fe^{II} 和 Fe^{III} , 当 $\text{PB}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系受到光照射后, PB 中的 $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$ 发生芬顿、 $\text{Fe}^{\text{III}}/\text{H}_2\text{O}_2$ 发生光芬顿、该过程中的 2 种催化反应耦合, 使 Fe^{II} 与 Fe^{III} 相互循环转化, 加快了 $\cdot\text{OH}$ 产生, 提高了有机污染物的降解速率^[10]。

在催化降解过程中对体系加热, 热会激活活性氧的连续形成^[11]。虽然热可以提高降解速率, 但额外引入的热源浪费自然资源, 不利于可持续化发展^[12]。运用催化材料的光热效应来促进催化降解已经成为一种重要的节能方式^[13-14]。PB 独特的金属有机框架结构在近红外区域有着较强的光吸收, 使之

具有优异的光热转化效率。Fang 等^[15]研究表明, 缓慢结晶形成的立方晶形 PB 的光热转化效率达到 73.9%。为了高效利用太阳能, 快速处理养殖溶液中 MB 这类有机污染物, 本文制备出亚微米尺寸类球形普鲁士蓝 (Submicron Prussian blue, smPB), 并对 smPB 进行了光热转化性能的研究, 以期进一步提高污染物的降解速率和太阳能的利用率, 同时达到节约能源目的。

1 材料与方法

1.1 材料

体积分数为 30% 的 H_2O_2 溶液、盐酸 (HCl) 和聚乙烯亚胺 (PEI) 均为分析纯, 购自上海国药集团化学试剂有限公司 (中国, 上海), 十水合亚铁氰化钠 [$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$] 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司 (中国, 上海), 所有药品均未进一步纯化使用。扫描电子显微镜 (SEM) 在 Hitachi S4800 仪器上测试 (产自日本; 供应商: 天美仪拓实验设备有限公司, 中国, 上海); 透射电子显微镜 (TEM) 在 FEI Tecnai F20 仪器上测试 (产自美国; 供应商: FEI 香港有限公司, 中国, 香港); XRD 在 BRUKER D8 ADVANCE X 射线衍射仪上测定 (产自德国; 供应商: 布鲁克科技有限公司, 中国, 北京), 2θ 范围为 $5^\circ \sim 50^\circ$; 红外光谱在 Thermo NICOLET 6700 红外光谱仪上测试 (产自美国; 供应商: 赛默飞世尔科技有限公司, 中国, 北京), 测试范围 $4\,000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$, KBr 压片法; 电子顺磁共振在 Bruker A300 上测试 (产自德国; 供应商: 布鲁克科技有限公司, 中国, 北京); 亚甲基蓝的吸光度在 TU-1810 上测试 (产自中国; 供应商: 苏州赛力威仪器设备有限公司, 中国, 苏州); 紫外可见光漫反射在 LAMBDA 950 上测试 (产自美国; 供应商: 珀金埃尔默仪器有限公司, 中国, 上海); 太阳光经 SAN-

EIELECTRIC 模拟照射 (产自日本; 供应商: 巨力科技有限公司, 中国, 北京)。

1.2 亚微米尺寸类球形普鲁士蓝的制备

采用水热缓慢结晶法制备 smPB。在温室条件下, 称取 0.3 g 的 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 100 mL 去离子水中; 随后, 向溶液里滴加 0.1 g 聚乙烯亚胺 (Polyethylenimine, PEI, 相对分子质量为 1 000), 搅拌 10 min 后, 向溶液里滴加 6 mL 浓盐酸 (体积分数为 5%); 接着, 在 60 °C 油浴锅里加热 6 h; 然后, 使用真空抽滤装置收集沉淀物, 并分别用水和乙醇溶液 (体积分数为 50%) 清洗若干次; 最后, 在 60 °C 的真空烘箱里干燥 4 h。

1.3 光热转化试验

取 20 mg 的 smPB 置于 100 mL 的去离子水中, 放置在太阳光模拟器下, 使用 1 个太阳光的功率对其进行 1 h 的照射, 每隔 2 min 记录 1 次溶液温度。smPB 在 200~2 500 nm 波长范围内的光热转化效率 (η) 计算公式如下:

$$\eta = \frac{\sum A_i \eta_i}{\sum \eta_i} \times 100\%,$$

式中, A_i 表示特定波长下的吸光率, %; η_i 表示特定波长下的能量; $i = 200 \sim 2\,500$ 。

1.4 芬顿、光芬顿以及光热芬顿催化试验

取 20 mg 的 smPB 置于 100 mL 的 MB 溶液 ($\rho = 20 \text{ mg/L}$) 中, 黑暗中搅拌 30 min, 使 smPB 达到吸附饱和平衡。芬顿催化降解时, 向体系中加入 1 mL 的 H_2O_2 溶液 (质量分数为 30%), 每隔 5 min 取出 4 mL 溶液, 测量 MB 浓度; 光芬顿催化降解时, 将体系置于通入循环水的双层烧杯中, 保持溶液温度 26 °C 恒定, 在 1 个太阳光功率照射下, 向体系中加入 1 mL 的 H_2O_2 溶液, 每隔

5 min 取出 4 mL 溶液, 测量 MB 浓度; 光热芬顿催化降解时, 将体系置于太阳光模拟器下, 用 1 个太阳光的功率照射, 然后向体系中加入 1 mL 的 H_2O_2 溶液, 每隔 5 min 取出 4 mL 溶液, 测量 MB 浓度。

MB 浓度测量方法: 测量前期, 首先准备 0、0.1、0.2、0.4、0.8、1.0、5.0、10.0、15.0、20.0、25.0、30.0 mg/L 的 MB 溶液, 分别在 TU-1810 上测量 MB 不同质量浓度的吸光度, 并以吸光度为横坐标, MB 质量浓度为纵坐标绘制标准曲线。催化降解 MB 时, 在 TU-1810 上测量出 MB 实时吸光度后, 通过标准曲线找到 MB 实时质量浓度。MB 去除效率 (E) 按照下式计算:

$$E = \frac{\rho_t}{\rho_0} \times 100\%,$$

式中, ρ_0 表示初始 MB 质量浓度, ρ_t 表示 t 时刻 MB 质量浓度, mg/L。

采用伪一级反应速率方程对 MB 催化反应过程的动力学进行分析, 伪一级动力学公式如下:

$$C_t = C_0 e^{-kt},$$

式中, C_t 为反应时间为 t 的 MB 质量浓度, C_0 为初始 MB 质量浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$; k 为伪一级反应速率常数, min^{-1} ; t 为时间, min。

2 结果与分析

2.1 形貌表征

根据文献中报道的合成 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 立方体微粒的方法^[13], 向溶液中添加 PEI, 在 PEI 链上的氨基基团作用下, 控制 PB 的结晶过程形成 smPB 粒子。如图 1a 所示, smPB 粒子直径范围在 200~300 nm 之间, 形貌、尺寸大小较为均一。如

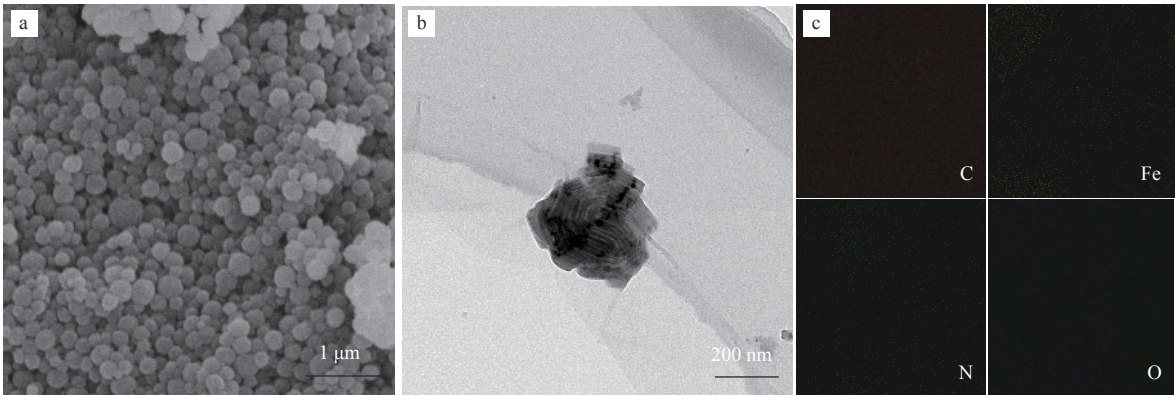


图 1 亚微米普鲁士蓝的 SEM 图 (a), TEM 图 (b) 和元素分布图 (c)
Fig. 1 SEM image (a), TEM image (b) and element distribution map (c) of submicron Prussian blue

图 1b 所示, smPB 表面呈蜂窝状纹路, 层层复合。溶液里的 PEI 会影响普鲁士蓝表面生长, 当普鲁士蓝初期缓慢结晶形成一个晶种时, PEI 会附着在晶种表面, 普鲁士蓝在表面附着 PEI 的晶种上生长, 当长到一定厚度时, 溶液中的 PEI 又会附着在刚长成的晶体表面, 以此方式循环生长, 直到尺寸变为一定大小时停止生长, 形成类层层堆叠的结构形状。如图 1c 所示, 可以清晰地观察到, smPB 中 C、Fe、N 和 O 等元素, 且分布较为均匀。

2.2 红外光谱和 XRD 表征

图 2 为 smPB 的红外光谱图, 其中, $3\,430\text{ cm}^{-1}$ 属于水分子的振动吸收峰, $2\,066\text{ cm}^{-1}$ 属于氰基的振动吸收峰, 表示—CN—的振动^[16], 表明 smPB 具有 PB 的特征峰。

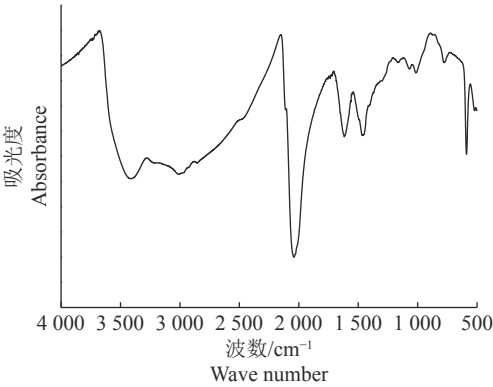


图 2 亚微米普鲁士蓝的红外光谱图

图 3 为未经 PEI 调控所制备的 PB 标准 XRD 谱图和经过 PEI 调控后制备的 smPB 的 XRD 谱图。从图 3 中可以发现, PB 和 smPB 均在 17.5° 、 24.8° 、 28° 、 35.1° 、 39.5° 出现衍射峰, 这与 Fang 等^[15]报道的立方晶形 PB 衍射峰基本相同, 表明 smPB 具有 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 的晶体结构。

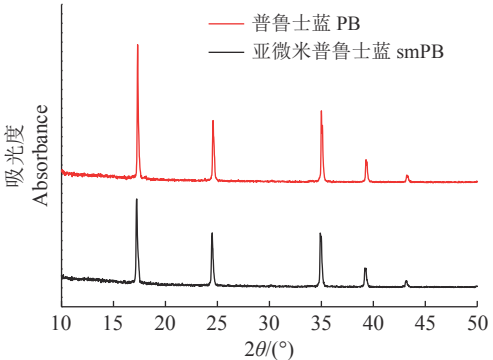


图 3 普鲁士蓝和亚微米普鲁士蓝 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of Prussian blue (PB) and submicron Prussian blue (smPB)

2.3 XPS 表征

为了进一步分析 smPB 材料的表面特性, 对其进行 XPS 表征分析。由图 4 的 XPS 总谱图可以知道, smPB 材料由 C、N、O、Fe 组成, 无其他元素, 这与 XRD 表征结果一致。

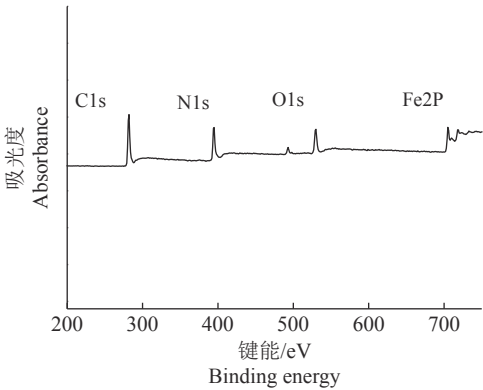


图 4 亚微米普鲁士蓝的 X 射线光电子能谱总谱图
Fig. 4 XPS total spectrum of submicron Prussian blue

由图 5 的精细谱可以知道, Fe2P 有 6 个主峰, 分别为 $\text{Fe}^{\text{II}}2\text{P}_{3/2}$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}}2\text{P}_{3/2}$ 、 $\text{Fe}^{\text{II}}2\text{P}_{1/2}$ 、 $\text{Fe}^{\text{III}}2\text{P}_{1/2}$ 以及 2 个卫星峰; 706.5 和 719.9 eV 处的结合能峰代表分别为 $\text{Fe}^{\text{II}}2\text{P}_{3/2}$ 和 $\text{Fe}^{\text{II}}2\text{P}_{1/2}$, 708.9 和 722.4 eV 处的结合能峰代表分别为 $\text{Fe}^{\text{III}}2\text{P}_{3/2}$ 和 $\text{Fe}^{\text{III}}2\text{P}_{1/2}$, 712.2 和 725.1 eV 处的结合能峰代表 2 个卫星峰。XPS 表征结果与 XRD 表征结果一致, 证明 smPB 为 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 的材料。

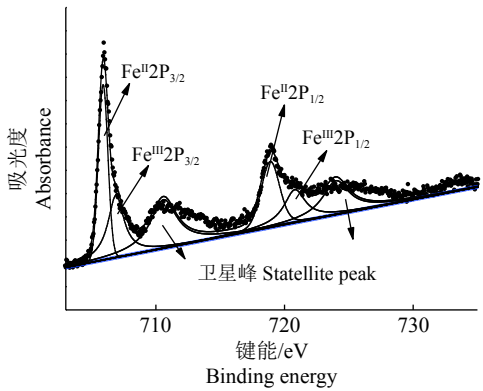


图 5 亚微米普鲁士蓝的 Fe2P X 射线光电子能谱精细谱图
Fig. 5 XPS high-resolution spectra of Fe2P of submicron Prussian blue

2.4 全光谱吸光率

为了研究 smPB 的吸光性能, 在波长为 $200\sim 2\,500\text{ nm}$ 的范围内对其进行测试。如图 6 所示, 在太阳能主要分布的近红外区域 $200\sim 1\,200\text{ nm}$ 的范围内, smPB 的吸光率较高, 对近红外光的吸光率达到 90% 左右; 在太阳能分布较弱的其他波段也维持较高的吸收率; 全光谱太阳光的照射下, smPB 光热转化率达到 89.8% 。

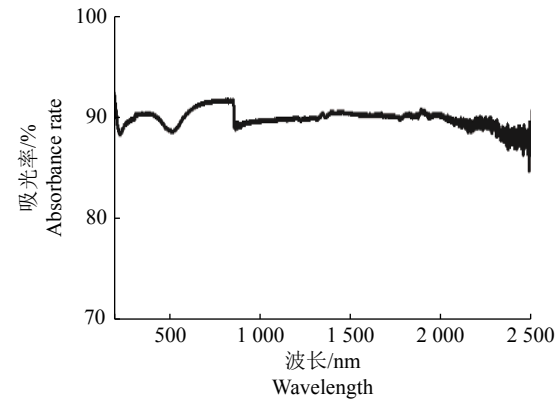


图 6 亚微米普鲁士蓝的吸光率

Fig. 6 Absorbance rate of submicron Prussian blue

2.5 羟基自由基检测结果

在芬顿催化降解反应体系中， $\bullet\text{OH}$ 对有机污染物的催化降解起到重要作用。图 7 的结果表明，当 smPB 与 H_2O_2 共存于反应溶液中，在有、无光照的条件下均可以清晰地观察到强度对比为 1:2:2:1 的 $\bullet\text{OH}$ 特征信号，表明在芬顿以及光芬顿催化降解过程中，smPB 有效激活 H_2O_2 产生 $\bullet\text{OH}$ 。在没有太阳光照射的情况下，smPB 与 H_2O_2 共存的体系产生 $\bullet\text{OH}$ 的量较少，催化能力弱；但在有光照的条件下， $\bullet\text{OH}$ 的特征信号峰强度远高于黑暗条件下的强度，太阳光加速 $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ 的循环转化并促进了 $\bullet\text{OH}$ 的产生，从而加快催化降解速率。芬顿以及光芬顿催化降解过程和最终产物如下^[17]：

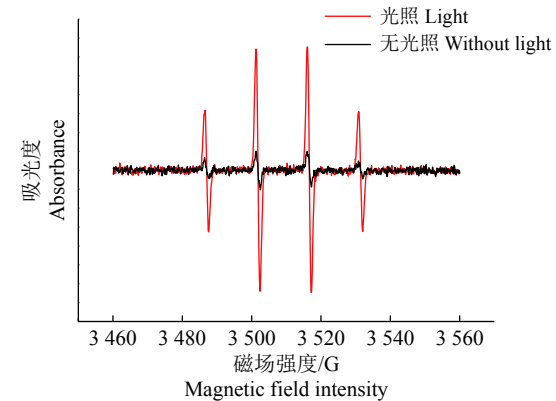
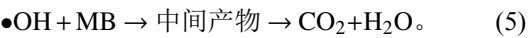
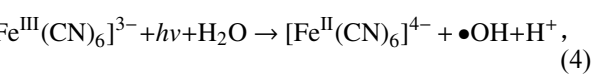
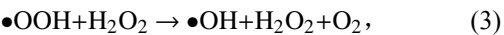
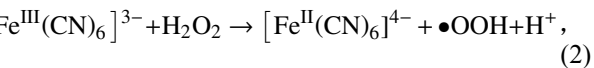
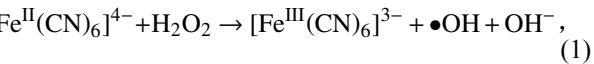


图 7 亚微米普鲁士蓝的电子顺磁测试

Fig. 7 EPR spectra of submicron Prussian blue

2.6 光热转化能力

smPB 具有将光转化为热的能力。在 1 个太阳光的照射下，对有 (无) smPB 粒子的水溶液的温度进行了监测，结果见图 8。由图 8 可见，纯水溶液在 1 个太阳光下照射 1 h 后，纯水的温度从 26℃ 上升到 31℃ 左右；含有 smPB 的水溶液，经过 1 h 的照射，温度由 26.0℃ 上升到 34.8℃ 左右。在纯水体系中，水对近红外光有一定的吸收能力，从而导致纯水温度上升。在 0~15 min 时，2 条曲线重合，在这个阶段，2 个体系中溶液温度的提升主要源自水对近红外光的吸收而产生的热；在 15~60 min 时，含有 smPB 粒子的溶液温度明显高于纯水溶液的温度，在此阶段，smPB 进行光热转化作用产生的热远高于水吸收近红外产生的热，使含有 smPB 粒子体系的温度比纯水的温度高。

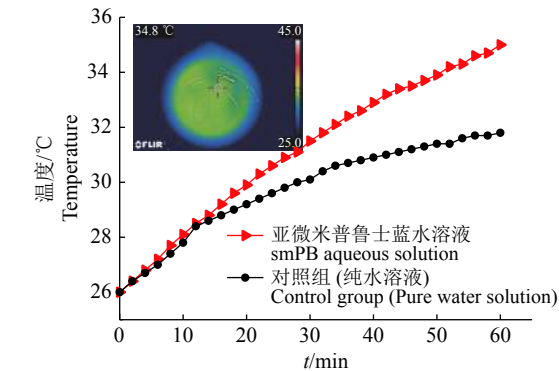


图 8 亚微米普鲁士蓝在 1 个太阳光下溶液温度变化曲线以及平衡状态下红外热成像

Fig. 8 The temperature change curve of submicron Prussian blue solution under the solar illumination of one sun and its infrared image in equilibrium status

2.7 催化降解速率

为了考察光热、光以及无光等条件下，smPB 对 MB 的催化降解情况，分别进行了光热芬顿催化降解、光芬顿催化降解以及芬顿催化降解，试验结果如图 9 所示。由图 9 可见，在可见光的照射且有光热产生的情况下，smPB 的光热芬顿催化降解速率明显高于光芬顿和芬顿降解速率；在光热芬顿催化时，smPB 在 40 min 时将 20 mg/L 的 MB 基本完全降解，而光芬顿催化降解率为 50%、芬顿催化降解率为 20%。没有加入 smPB 仅含有 H_2O_2 的对照组中，在有光照以及水吸收红外产生热的条件下，40 min 时对 MB 的降解速率为 40%(图 9a)；仅含有 H_2O_2 的对照组中，在光照且使用循环水装置去除热的条件下，40 min 时的降解速率为 10%(图 9b)；仅含有 H_2O_2 的对照组，在没有光照的条件下降解速率为 0(图 9c)。光热芬顿催化降解时，在光和热的作用

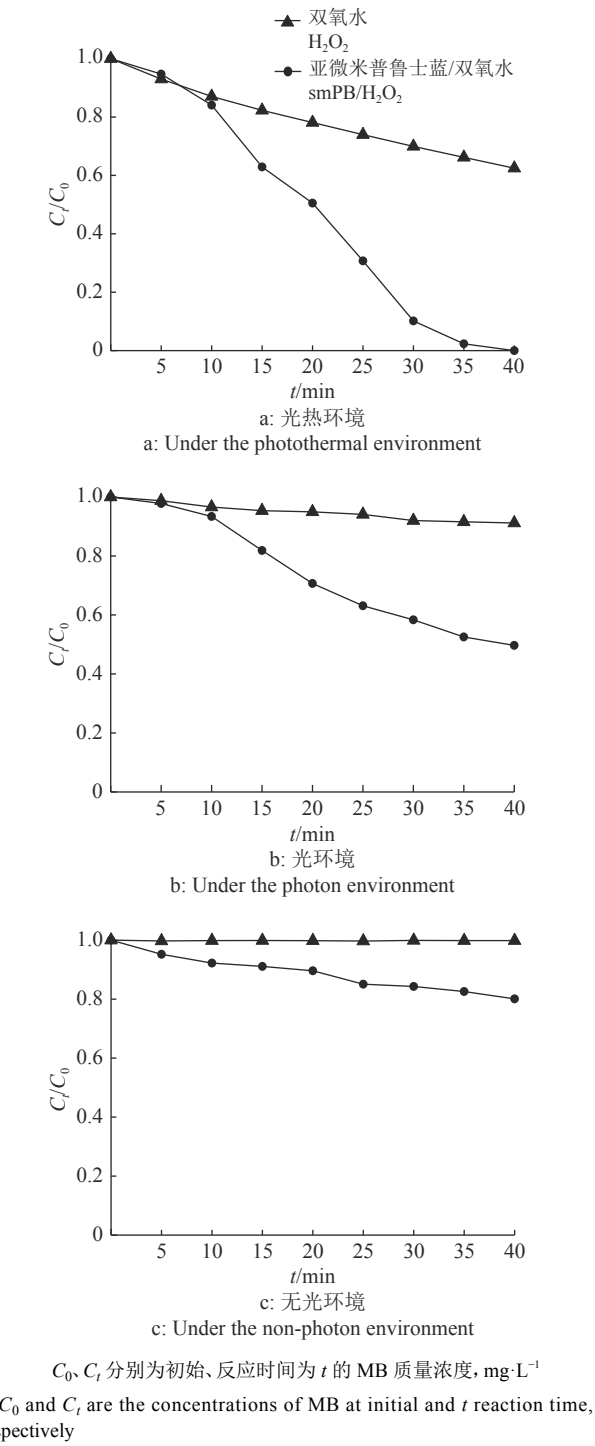


图 9 亚微米普鲁士蓝不同条件下的催化降解

Fig. 9 The catalytic degradation of submicron Prussian blue at different conditions

下, 加速 Fe^{II} 和 Fe^{III} 的循环转化速率, 加快 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 热会促进催化降解速率, 光和热的耦合提高了有机污染物的催化降解速率。

采用伪一级反应速率方程进一步分析 MB 催化反应过程的动力学, 结果见图 10。从图 10 中可以看出, 在光热条件下, smPB 的反应速率常数达到 0.058, 高于其他条件下的反应速率常数。这是因为在光和热的作用下, 加快了 MB 的催化降解速率。

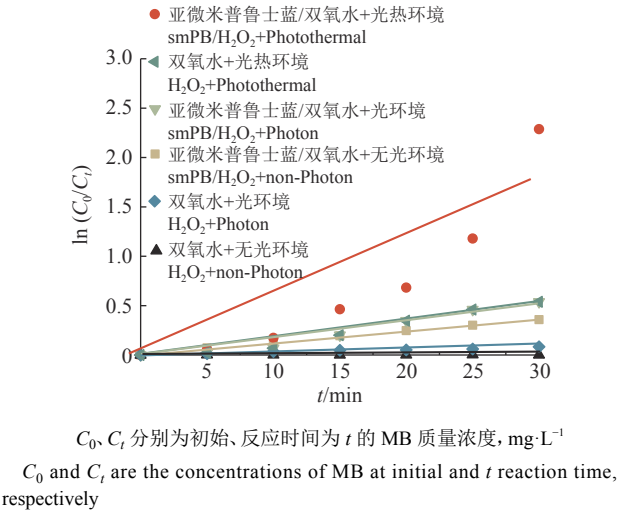


图 10 亚微米普鲁士蓝伪一级催化拟合曲线

Fig. 10 The fitting curve of pseudo first-order catalysis of submicron Prussian blue

3 结论

采用 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 与 PEI 为主要原料, 通过水热缓慢结晶法, 利用 PEI 链上的氨基基团, 控制 PB 的结晶过程, 研制出具有良好的光热转化性能以及光热芬顿催化性能的 smPB 催化剂。当自然界中最为丰富的清洁能源太阳能被 smPB 利用时, smPB 可以将太阳能转化为热能, 兼备光芬顿性能的 smPB, 将光和热 2 种功能耦合在一起, 不仅提高了太阳能的利用率, 同时加速对污染物的降解。在 1 个太阳光辐射 1 h 的情况下, 含有 smPB 粒子的溶液温度提高 $8.8\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 比无 smPB 粒子的对照组溶液温度高 $3.8\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。在催化降解时, H_2O_2 的降解能力较低, 加入 smPB 催化剂后, 对 MB 的催化降解速度有所提高; 当利用太阳光对该体系进行光热芬顿催化降解时, 在光和热的作用下, Fe^{II} 和 Fe^{III} 的循环转化速率加快, 与光芬顿和芬顿条件下相比, MB 的降解速度大大提升, 40 min 内可以将 100 mL 溶液 (MB 质量浓度为 20 mg/L) 中的 MB 污染物降解 99%。

参考文献:

- [1] SAFARIK I, SAFARIKOVA M. Detection of low concentrations of malachite green and crystal violet in water[J]. *Water Research*, 2002, 36(1): 196-200.
- [2] 杨方, 刘正才, 胡小钟, 等. 噻嗪类染料在动物体内的代谢及检测研究进展[J]. *药物分析杂志*, 2008, 28(8): 1395-1400.
- [3] LÓPEZ-GUTIÉRREE N, ROMERO-GONZÁLEZ R, MARTINEZ J L M, et al. Analysis of triphenylmethane dyes in seafood products: A review of extraction methods and determination by liquid chromatography coupled

- to mass spectrometry[J]. *Analytical Methods*, 2013, 5(14): 3434-3449.
- [4] HOSSEIN T, MASTANEH O. Trace spectrophotometric determination of brilliant green in fish farming water samples[J]. *International Journal of Chemtech Research*, 2009, 1(2): 974-4290.
- [5] GEORGE L, VIJI C, MAHEEN M, et al. Synthesis, characterization of Mg/Mn substituted Ni-Zn ferrites and mechanism of their visible light photo catalysis of Methylene Blue and Rhodamine B dyes under magnetic influence[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(1): 015003.
- [6] CARNÉ-SÁNCHEZ A, IMAZ I, STYLIANOU K C, et al. Metal-organic frameworks: From molecules/metal ions to crystals to superstructures[J]. *Chemistry: A European Journal*, 2014, 20(18): 5192-5201.
- [7] BIRADHA K, GOSWAMI A, MOI R. Coordination polymers as heterogeneous catalysts in hydrogen evolution and oxygen evolution reactions[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(74): 10824-10842.
- [8] PIGNATELLO J J, OLIVEROS E, MACKAY A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2007, 37(3): 273-275.
- [9] DE LAAT J D, GALLARD H, ANCELIN S, et al. Comparative study of the oxidation of atrazine and acetone by H_2O_2 /UV, Fe(III)/UV, Fe(III)/ H_2O_2 /UV and Fe(II) or Fe(III)/ H_2O_2 [J]. *Chemosphere*, 1999, 39(15): 2693-2706.
- [10] 陈思, 白波, 王洪伦, 等. 普鲁士蓝@酵母菌催化剂的合成及其 Fenton 性能[J]. *环境科学*, 2018, 39(8): 3759-3766.
- [11] 王静, 邓黎玲, 薛罡, 等. 物化-生化-高级氧化处理涂料废渣热催化废液[J]. *水处理技术*, 2019, 31(3): 253-255.
- [12] SIDHU A S, POLLITT M G, ANAYA K L. A social cost benefit analysis of grid-scale electrical energy storage projects: A case study[J]. *Applied Energy*, 2018, 212(15): 881-894.
- [13] XU J, LI X M, WU X, et al. Hierarchical CuO colloids and their structure enhanced photothermal catalytic activity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(23): 12666-12672.
- [14] REN L, MAO M, LI Y, et al. Novel photothermocatalytic synergetic effect leads to high catalytic activity and excellent durability of anatase TiO_2 nanosheets with dominant {001} facets for benzene abatement[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 198(35): 303-310.
- [15] FANG Q, LI G, LIN H, et al. Solar-driven organic solvents purification enabled by robust cubic Prussian blue[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(7): 8960-8966.
- [16] 蒋钰宙, 李锦春, 傅水标, 等. 普鲁士蓝大尺寸复合膜的制备和结构表征[J]. *化工新型材料*, 2015, 43(12): 58-60.
- [17] LI X, LIU J, RYKOV A I, et al. Excellent photo-Fenton catalysts of Fe-Co Prussian blue analogues and their reaction mechanism study[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 179(34): 196-205.

【责任编辑 周志红】