

基于碳化钛修饰 NiFeLDH 的非均相光芬顿催化剂处理焦化废水研究

安 宁^{1,2*}, 陈 鹏^{1,2}, 王 飞^{1,2}, 刘 芳^{1,2}, 王 永^{1,2}

(1. 海洋装备金属材料及其应用全国重点实验室, 辽宁 鞍山 114009; 2. 鞍钢集团钢铁研究院环境与资源研究所, 辽宁 鞍山 114009)

摘 要:低成本、易管理、贴实际、稳达标的废水深度处理技术是实现焦化废水稳定达标排放的关键。非均相光芬顿技术运行具有成本低、无铁泥负担、运行要求低的特点, 符合替代技术的要求。而该技术的实际应用中, 催化剂的开发是核心。近年来, 新兴的层状双金属氢氧化物(LDHs)具有比表面积大、层状结构规整、活性位点多、亲水基团丰富的特点, 是理想的光芬顿催化剂备选。然而, LDHs 光生电子空穴对的快速复合限制了其在水处理领域的应用, 具有优异导电性的 Ti_3C_2 有助于解决这一弊端。研究通过 Ti_3C_2 的介入不仅将 NiFeLDHs 的比表面积扩大了 1.4 倍, 同时提高了光生载流子的分离效率。 TiC@NiFeLDH_2 展现了良好的光芬顿深度处理焦化废水的性能, 120 min 内对焦化尾水中 COD 的去除率达到了 76.75%, 相对 NiFeLDHs 提高了 1.8 倍。

关键词:碳化钛; 层状双金属氢氧化物; 焦化废水; 光芬顿

中图分类号: TF123, X703

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2026)03-0116-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2026.03.013

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Investigation into the heterogeneous photo-Fenton processing of coking wastewater utilizing titanium carbide-enhanced NiFeLDHs

AN Ning^{1,2*}, CHEN Peng^{1,2}, WANG Fei^{1,2}, LIU Fang^{1,2}, WANG Yong^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Metallic Materials for Marine Equipment and Applications, Anshan 114009, Liaoning, China; 2. Iron & Steel Research Institute of Ansteel Group, Institute of Environment and Resources, Anshan 114009, Liaoning, China)

Abstract: Low-cost, easy-to-manage, practical, and consistently compliant advanced wastewater treatment technology is the key to ensuring stable compliant discharge of coking wastewater. The heterogeneous photo-Fenton technology, characterized by low operating cost, no iron sludge burden, and low operational requirements, meets the criteria for an alternative technology. The practical application of this technology, however, hinges on the development of catalysts. In recent years, layered double hydroxides (LDHs), with large specific surface area, regular layered structure, abundant active sites, and rich hydrophilic groups, have emerged as ideal candidates for photo-Fenton catalysts. Nevertheless, the rapid recombination of photogenerated electron-hole pairs in LDHs limits their application in water treatment; while Ti_3C_2 , with its excellent electrical conductivity, helps to address this drawback. In this study, the introduction of Ti_3C_2 not only increased the specific surface area of NiFeLDHs by 1.4 times but also improved the separation efficiency of photogenerated carriers. Consequently, TiC@NiFeLDH_2 exhibited excellent performance in the advanced treatment of coking wastewater via photo-Fenton process, achieving a COD removal rate of 76.75% in coking wastewater within 120 min, which was 1.8 times higher than that of NiFeLDHs.

Key words: Ti_3C_2 ; layered double hydroxides (LDHs); coking wastewater; photo-Fenton

收稿日期: 2025-11-14; 修回日期: 2025-12-19; 接受日期: 2025-12-29

作者简介: 安宁, 1992 年出生, 辽宁辽阳人, 硕士, 工程师, 研究方向: 水处理功能材料, E-mail: anning@hnu.edu.cn。

0 引言

钢铁企业的综合废水治理是环保工作的重点工作之一。焦化废水作为典型高浓度有机废水,其稳定达标外排,对钢铁综合废水的治理及零排放影响重大^[1-3]。因此,焦化废水的深度处理十分必要。同其他钢铁企业相比,鞍钢化学科技公司焦化废水水质处于平均水平,但氨氮指标明显低于其他企业,这势必会影响生化单元对化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand, COD) 的处理效果。因此鞍钢焦化废水处理目前均有深度处理单元,除了常规的物理吸附、混凝沉淀外,采用臭氧氧化、芬顿氧化等对生化处理后难降解有机物进行进一步处理,以保证焦化废水的达标排放^[4-5]。但在实际运行中,存在着药剂成本高、操作繁琐、运行条件严苛、有铁泥处置负担等问题,需要开发一种运行成本低、运营条件低、适应生产实际的替代技术。

作为光催化及非均相芬顿的有机结合,光芬顿技术以固相催化剂替代传统均相铁离子,在光照条件下,利用光生电子(e^-)促进 Fe^{2+} 循环再生进而加速 H_2O_2 分解产生羟基自由基($\cdot OH$),协同光生空穴(h^+)实现污染物降解,不仅催化剂容易回收,有效避免了铁泥的产生,降低运营成本,同时无需严格控制反应 pH 在 2~5 范围内,生产运行要求更低,符合焦化废水深度处理技术的要求。层状双金属氢氧化物(LDHs)作为近年来在光催化、芬顿等领域备受关注的催化材料^[6-8],其大的比表面积、规整的层状结构、丰富的表面亲水基团、大量的活性位点等特性表明了其巨大的光芬顿应用潜力。但同其他材料一样,受限于过快的光生电子空穴对的复合,LDHs 单体难以实现理想的光芬顿效果,需要对其进行针对性设计优化。

促进光生电子空穴对的分离,导电性能优异的碳化钛(Ti_3C_2)是极佳备选,在过往的研究中,其在超级电容^[9-10]、锂电池^[11]等领域展示了巨大的潜力。此外,刻蚀法制备 Ti_3C_2 往往会形成富亲水基团表面,这有利于其与同样富亲水基团的 LDHs 结合。在此基础上,笔者将刻蚀-剥离所得的多层 Ti_3C_2 通过水热法介入到 NiFeLDH 中,构建了 Ti_3C_2 修饰的 NiFeLDH 催化剂,并应用其光芬顿处理焦化废水生化出水。通过系列表征技术、废水降解试验对所制备催化剂的微观形貌、能带结构、孔结构、光电特性、降解性能等进行了全面探究,验证了 $TiC@NiFeLDH$ 的成功构建,并提出了其光芬顿降解机理。

1 药品与方法

1.1 试验药品

六水合硝酸镍(II) ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、氢氟酸(HF)、氟化钠(NaF)购自大华试剂;二甲基亚砜(DMSO)、碳化铝钛(Ti_3AlC_2)、苯酚、九水硝酸铁($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)购自阿拉丁;过氧化氢(H_2O_2)、无水乙醇、固体氢氧化钠(NaOH)购自国药化学试剂;上述药品均为分析纯($\geq 98.5\%$)且未再次提纯,用水为自制去离子水。

1.2 材料制备

1.2.1 多层 Ti_3C_2 的制备

加 500 mg Ti_3AlC_2 至 10 mL HF(49%)中,并移至水浴锅,60 °C、200 r/min 下搅拌 24 h,获得 Ti_3C_2 溶液。随后用去离子水反复冲洗所得的 Ti_3C_2 溶液,直到为中性,抽滤,得到 Ti_3C_2 。80 °C 下真空干燥 12 h 后,将研磨所得的 Ti_3C_2 倒入 15 mL DMSO 溶液中,于常温下搅拌 24 h 完成 Ti_3C_2 剥离,接着将其加入到 50 mL 超纯水中超声 5 h。所得产物经水洗、醇洗各 3 次后,于 70 °C 下真空干燥 12 h 得到多层 Ti_3C_2 ,研磨成粉,于冰箱中保存。

1.2.2 NiFeLDH 及 $TiC@NiFeLDH$ 的制备

将 0.87 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 0.41 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 加入到 50 mL 超纯水中,逐滴加入 0.2 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH=9,随后机械搅拌 18 h 后离心,用超纯水清洗产物 5 次后,于 60 °C 下真空干燥 15 h,研磨所得干燥样品成粉,得到 NiFeLDH。

将定量 Ti_3C_2 加入到 10 mL 超纯水中,超声 30 min 制成溶液 A;将 0.87 g $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 0.41 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 加入到 30 mL 超纯水中配置成溶液 B,逐滴加入 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH=9。混合溶液 A、B,机械搅拌 20 min 后移至反应釜中,于 120 °C 的烘箱中反应 18 h,所得反应产物经离心、清洗后,于 60 °C 下真空干燥 15 h,研磨所得干燥样品成粉,得到 $TiC@NiFeLDH$ 。此外,定量的 Ti_3C_2 分别为 25、50、75 mg,对应的复合材料为 $TiC@NiFeLDH1$ 、 $TiC@NiFeLDH2$ 、 $TiC@NiFeLDH3$ 。

1.3 表征方法

通过 X 射线衍射仪(XRD, SIMENS D500, 德国)分析 $TiC@NiFeLDH$ 的晶体结构;通过扫描电子显微镜(SEM, SIGMA HD, 日本)、透射电子显微镜(TEM, Titan G260-300, 美国)观察 $TiC@NiFeLDH$ 的形貌结构;利用 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific, 美国)剖析 $TiC@NiFeLDH$ 的元

素组成及化学态;通过紫外可见漫反射仪(UV-vis DRS, Hitachi U4100, 日本)表征 TiC@NiFeLDH 的光吸收性能及禁带宽度;通过全自动比表面微孔孔径分析仪(ASAP 2020 Plus HD88, 日本)分析 TiC@NiFeLDH 比表面积及孔隙度;通过哈希 DR3900 测定 COD 浓度;通过紫外分光光度计(Shimadzu 2550, 日本)测定苯酚浓度。

1.4 TiC@NiFeLDH 光芬顿深度处理焦化废水试验

将 50 mg $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{NiFeLDH}$ 置于 100 mL 取自鞍钢本部的焦化废水深度处理芬顿氧化单元进水中,进行 30 min 暗反应以达到吸附平衡。随后,加入 20 mmol H_2O_2 至反应容器中,并以装有滤波片的 300 W 氙灯($\lambda \geq 420 \text{ nm}$)为光源进行光芬顿降解 120 min,期间每隔 30 min 取样一次,测定 COD 值。并利用式(1)评定光芬顿性能。

$$R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

式中: R —COD 去除率, %;

C_0 —初始溶液 COD, mg/L;

C_t —反应 t 时刻时溶液 COD, mg/L。

2 试验方法及结果

2.1 TiC@NiFeLDH 的表征及分析

粉末 XRD 表征了 Ti_3C_2 、NiFeLDH、TiC@NiFeLDH2 的晶体结构。由图 1 可知, NiFeLDH 的曲线位于 $2\theta=11.38^\circ$ 、 23.02° 、 34.56° 、 38.84° 、 60.28° 及 61.44° 的衍射峰分别对应 NiFeLDH 的 (003)、(006)、(012)、(015)、(110) 及 (113) 晶面^[9, 12]; Ti_3C_2 的曲线出现 3 个可分别归于 (004) ($2\theta=18.06^\circ$)、(006) ($2\theta=26.92^\circ$)、(110) ($2\theta=60.64^\circ$) 晶面的衍射峰^[13]。TiC@NiFeLDH 的 XRD 曲线相对于 NiFeLDH 没有明显变化, 这表明 Ti_3C_2 的介入未对 NiFeLDH 的晶体结构产生影响。此外, TiC@NiFeLDH 的 XRD 曲线中并未出现 Ti_3C_2 的衍射峰, 原因可能是 Ti_3C_2 过少导致的。

Ti_3C_2 、NiFeLDH、TiC@NiFeLDH2 的表面形貌与微观结构如图 2 所示。图 2(a) 可见, 经 HF 刻蚀后剥离所得 Ti_3C_2 具有明显的片状堆叠结构, 且表面较为平整; 由图 2(b) 可见, NiFeLDH 由类似纳米片的片状颗粒组成, 表面呈多孔结构, 此外团聚现象较为严重; 加入 Ti_3C_2 后, TiC@NiFeLDH2 的表面呈现蜂窝多孔结构(图 2(c)), 这可能是因为水热法制备的 NiFeLDH 能够垂直生长, 可有效减少 NiFeLDH 的团聚。通过 TiC@NiFeLDH2 的 TEM 图(图 2(d)、图 2(e)), 可见到暗黑色方形结构的 Ti_3C_2 分布在

NiFeLDH 表面, NiFeLDH 并未将 Ti_3C_2 完全覆盖。而进一步的 HRTEM 图(图 2(f))中, Ti_3C_2 的晶格条纹间距约为 0.31 nm, 可归属于 Ti_3C_2 的 (110) 晶面^[14]; NiFeLDH 的晶格条纹间距约为 0.27 nm, 可归属于 NiFeLDH 的 (012) 晶面^[15]。

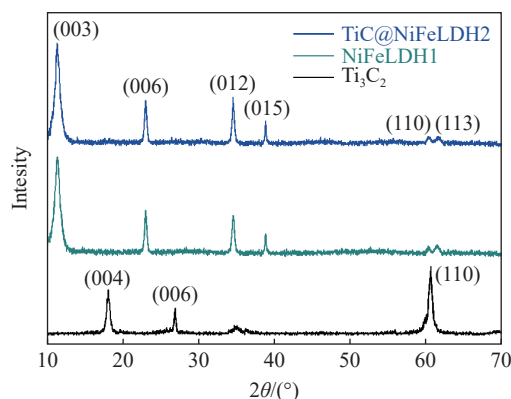
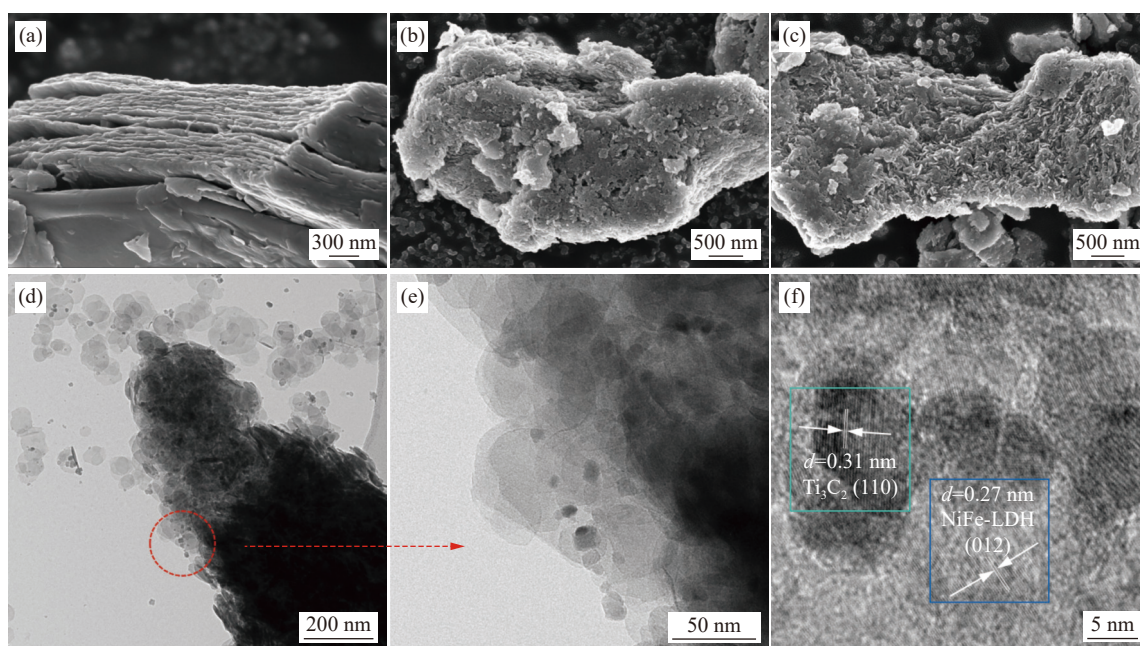


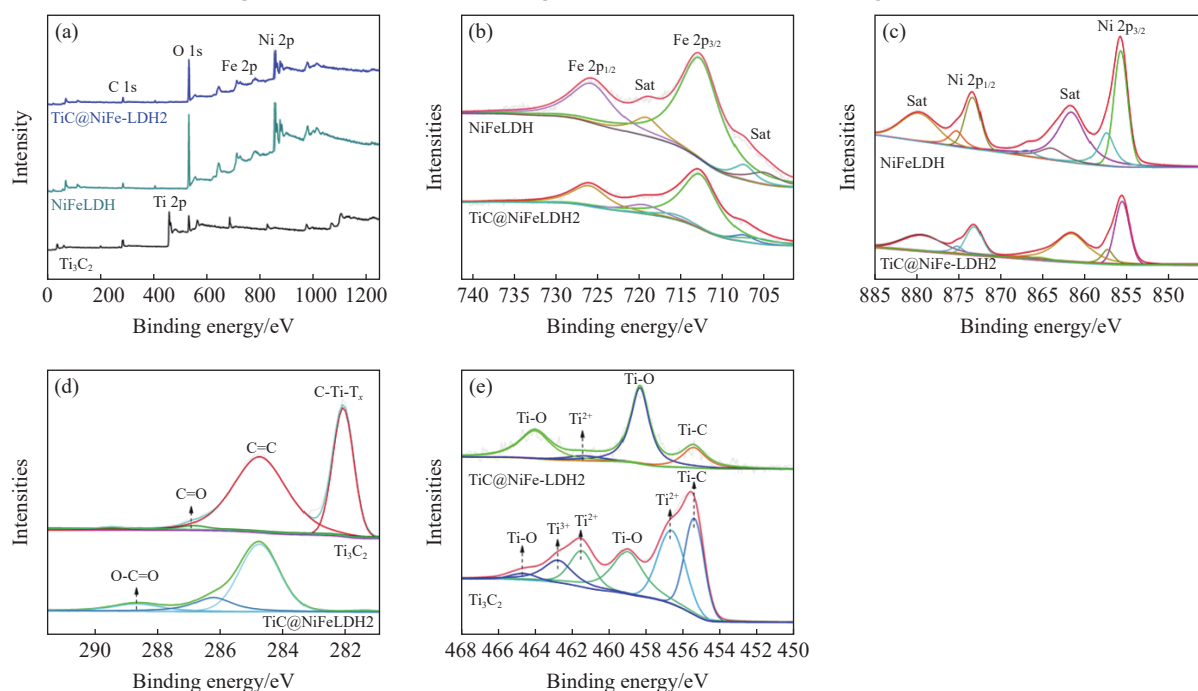
图 1 Ti_3C_2 、NiFeLDH、TiC@NiFeLDH2 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of Ti_3C_2 , NiFeLDH, and TiC@NiFeLDH2

通过 XPS 分析, 解析了 Ti_3C_2 、NiFeLDH 与 TiC@NiFeLDH2 的表面元素及化学态。图 3(a) 确认了 NiFeLDH 由 Ni、Fe、O、C 等 4 种元素组成, Ti_3C_2 由 C 和 Ti 组成。对于 TiC@NiFeLDH2, 由于 Ti_3C_2 的低量负载, 图谱中属于 Ti 2p 的特征峰几乎不可见, 而高分辨光谱图可看到 Ni、Fe、O、C、Ti 的共存, 证实了 Ti_3C_2 的负载; Fe 2p 的高分辨光谱图(图 3(b))中, NiFeLDH 位于 712.3、725.4 eV 的两处特征峰可归为 Fe^{3+} 的 Fe 2p_{3/2}、Fe 2p_{1/2}。对于 TiC@NiFeLDH2, 这两个特征峰则位于 712.5、725.3 eV; 对于 Ni 2p 高分辨能谱图(图 3(c)), 位于 855.4、873.2 eV 的特征峰可分别归于 Ni^{2+} 的 Ni 2p_{3/2}、Ni 2p_{1/2}^[16]。对于 TiC@NiFeLDH2, Ni^{2+} 的 Ni 2p_{3/2}、Ni 2p_{1/2} 的特征峰分别为位于 855.6 eV 和 873.3 eV; Ti_3C_2 的 C 1s 高分辨 XPS 图谱被分解为 3 个特征峰(图 3(d)), 分别位于 282.0 eV (C-Ti-T_x), 284.8 eV (非氧化 C=C), 286.6 eV (C=O 中的碳)^[17]。TiC@NiFeLDH2 中 C-Ti-T_x 特征峰消失可能是由于 Ti_3C_2 与 NiFeLDH 的成键反应造成的。图 3(e) 为 Ti 2p 高分辨 XPS 图谱。图中 NiFeLDH 的峰分别位于 455.4 eV (Ti-C 2p_{3/2})、456.7 eV (Ti²⁺ 2p_{3/2})、459.0 eV (Ti-O 2p_{3/2})、461.5 eV (Ti²⁺ 2p_{1/2})、462.8 eV (Ti⁶⁺ 2p_{1/2})、464.7 eV (Ti-O 2p_{1/2})^[10, 18-19]。对于 TiC@NiFeLDH2, 归属于 Ti-O 的位于 458.3、464.1 eV 处的两个特征峰明显增强, 而分别归属于 Ti-C 2p_{3/2} 及 Ti²⁺ 2p_{1/2} 的位于 455.5、461.3 eV 处的两个特征峰强度减弱, 这可能是在退火过程中, Ti_3C_2 表面的 -OH 发生反应, 导致的 Ti-O-Ti 增加、Ti-OH 基团减少及 Ti_3C_2 与 NiFeLDH 的成键反应造成的。



(a) Ti_3C_2 SEM 图; (b) NiFeLDH SEM 图; (c) TiC@NiFeLDH_2 SEM 图; (d) TiC@NiFeLDH_2 TEM 图(200 nm); (e) TiC@NiFeLDH_2 TEM 图(50 nm); (f) TiC@NiFeLDH_2 TEM 图(5 nm)

图 2 Ti_3C_2 、NiFeLDH、 TiC@NiFeLDH_2 的扫描及透射电镜图
Fig. 2 FE-SEM and TEM images of Ti_3C_2 , NiFeLDH, and TiC@NiFeLDH_2

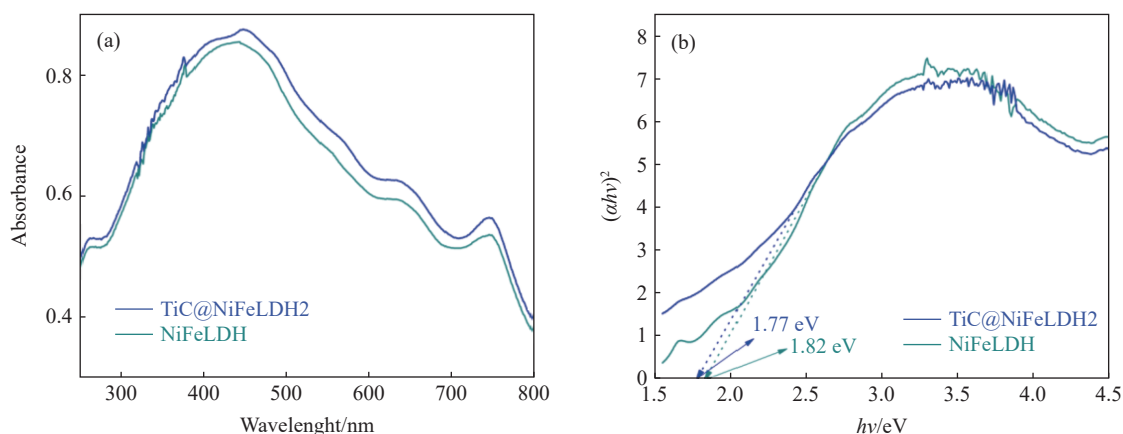


(a) 全谱; (b) Fe 2p 精细谱; (c) Ni 2p 精细谱; (d) C 1s 精细谱; (e) Ti 2p 精细谱

图 3 Ti_3C_2 、NiFeLDH、 TiC@NiFeLDH_2 的 XPS 图
Fig. 3 XPS spectra of Ti_3C_2 , NiFeLDH, and TiC@NiFeLDH_2

图 4(a) 给出了 NiFeLDH、 TiC@NiFeLDH_2 的 UV-vis DRS 表征结果。NiFeLDH 在 250 ~ 800 nm 范围内具有良好的光吸收性能。虽然 Ti_3C_2 具有全光谱性吸收^[20], 但 Ti_3C_2 的介入并没有进一步拓宽 NiFeLDH 的光响应范围, 吸光强度却略有增

加, 这可能是由于 Ti_3C_2 加入量过少导致的。此外, 基于库贝卡-芒克定律 [Kubelka-Munk function, $h\nu = A \cdot (h\nu - E_g) \cdot n/2$]^[21], 从图 4(b) 中 $(ah\nu)^2 - h\nu$ 曲线的截距来看, NiFeLDH、 TiC@NiFeLDH_2 的 E_g 分别为 1.82、1.77 eV。



(a) NiFeLDH、TiC@NiFeLDH2 的 UV-vis DRS 图; (b) NiFeLDH、TiC@NiFeLDH2 的带隙能谱图

图 4 NiFeLDH、TiC@NiFeLDH2 的 UV-vis DRS 和带隙能谱图

Fig. 4 UV-vis DRS spectra and band-gap analysis of NiFeLDH and TiC@NiFeLDH2

一般来讲,激发态载流子的复合会释放光子形成光谱。PL 光谱可用于研究 NiFeLDH、TiC@NiFeLDH2 击发后的电子空穴对的复合情况(图 5)。光生载流子的复合所激发出的 PL 衍射峰越强,则光生载流子复合率越高^[22]。由图 5 可知, TiC@NiFeLDH2 的强度远低于 NiFeLDH, 表明 Ti₃C₂ 负载有效抑制了光生载流子的复合。

通过 N₂ 吸附-脱附等温线对 NiFeLDH、TiC@NiFeLDH2 的比表面积进行了表征,结果如图 6 所示。NiFeLDH、TiC@NiFeLDH2 呈现出典型的 IV 型等温线与 H3 型滞后环。根据 Brunauer-Emmett-Teller(BET)结果, NiFeLDH、TiC@NiFeLDH2 的比表面积分别为 59.308、86.174 m²/g, 可见 Ti₃C₂ 的介入增大影响了 NiFeLDH2 生长过程, 增大了材料的比表面积, 这有利于光芬顿反应的进行。此

外,由图 6(b) 可知, TiC@NiFeLDH2 的孔径分布更为集中。

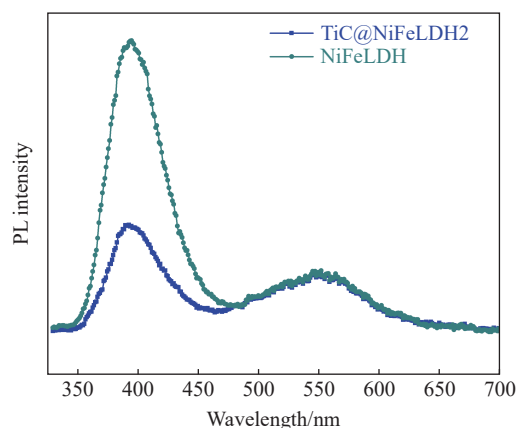
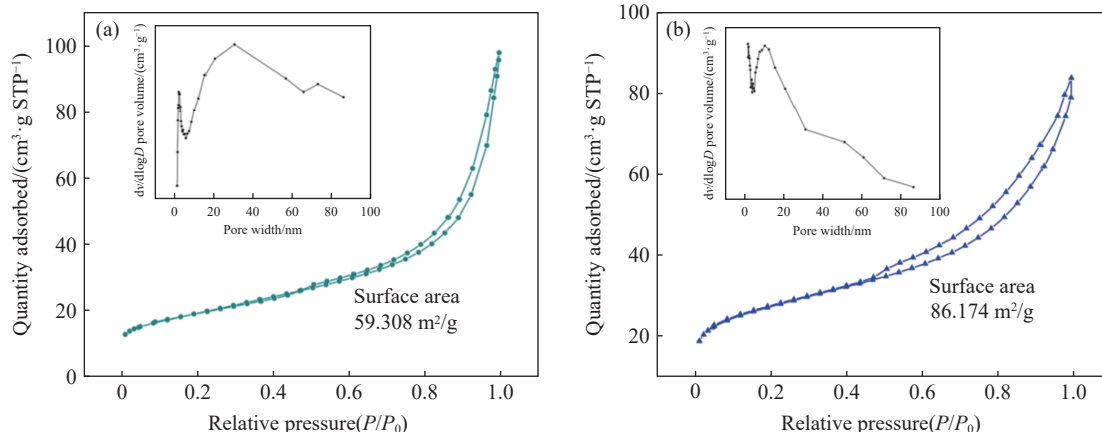


图 5 NiFeLDH、TiC@NiFeLDH2 的 PL 光谱图

Fig. 5 PL spectra of NiFeLDH and TiC@NiFeLDH2



(a) NiFeLDH 的 N₂; (b) TiC@NiFeLDH2 的 N₂

图 6 NiFeLDH、TiC@NiFeLDH2 的 N₂ 吸附-脱附等温曲线及孔径分布图

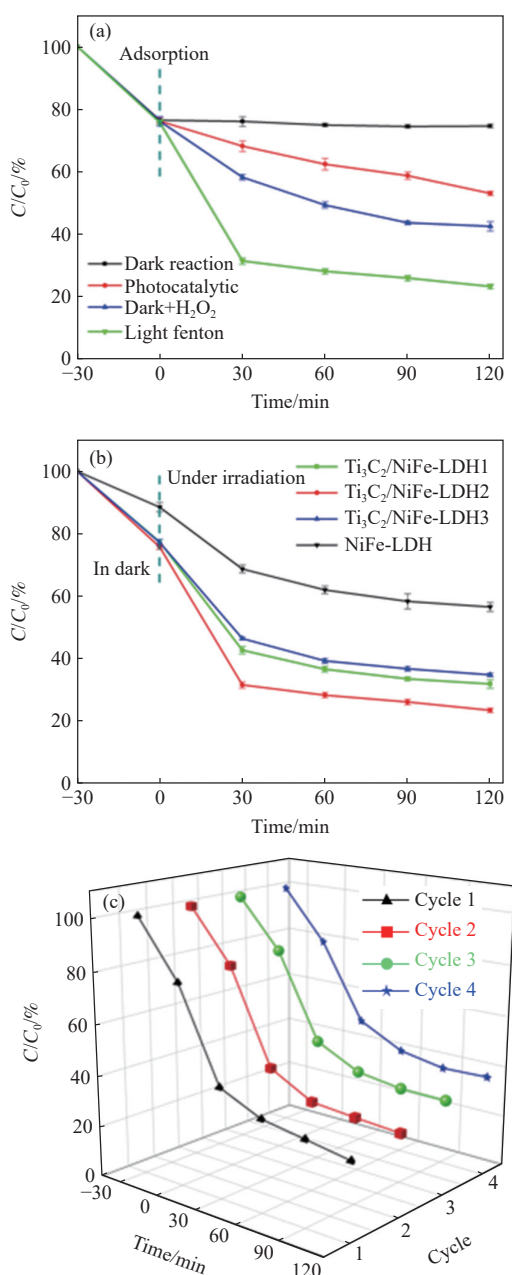
Fig. 6 Nitrogen adsorption-desorption isotherm and pore size distribution diagram of NiFeLDH and TiC@NiFeLDH2

2.2 TiC@NiFeLDH2 的光芬顿性能

以装有 420 nm 滤波片的 300 W 氙灯为光源,

用 500 mg/L 的复合材料对取自鞍钢本部的焦化废水深度处理芬顿氧化单元进水进行光芬顿降解试验,

结果如图7所示。首先探明了 TiC@NiFeLDH2 的催化降解体系,结果如图7(a)所示。在暗反应条件下, TiC@NiFeLDH2 对水中 COD 的去除主要以吸附为主。加入光照后, 120 min 内 TiC@NiFeLDH2 对水中 COD 的降解率由暗反应的 25.49% 提升至 46.97%, 这可归结于 TiC@NiFeLDH2 受光照激发产生的光催化反应; 向反应溶液中加入 20 mmol H_2O_2 后, 暗芬顿条件下, 120 min 内 TiC@NiFeLDH2 对水中 COD 的降解率为 57.53%, 加入光照后, TiC@NiFeLDH2 对 COD 的去除率提升至 73.21%。



(a)降解体系; (b) Ti_3C_2 负载量; (c)循环试验

图7 NiFeLDH、TiC@NiFeLDH2 的降解效果

Fig. 7 Photodegradation curves of NiFeLDH and TiC@NiFeLDH2

随后, 探究了不同 Ti_3C_2 负载量对光芬顿性能的影响。由图7(b)可知, 未经修饰的 NiFeLDH 具有较低的光芬顿效果, 一个周期内, COD 的光芬顿降解率为 43.56%; 相比之下, 介入 Ti_3C_2 明显改善了 NiFeLDH 的光芬顿性, TiC@NiFeLDH1、TiC@NiFeLDH2、TiC@NiFeLDH3 对 COD 的降解率分别提升到了 68.32%、76.75%、64.36%; 该结果也说明 Ti_3C_2 负载量并非越多越好, 可能的原因是黑色的 Ti_3C_2 负载过多会影响水体的光透率。最后, 通过循环试验查看了 TiC@NiFeLDH2 的光芬顿稳定性。由图7(c)可知, 4次循环降解后, TiC@NiFeLDH2 对 COD 的降解率仍高于 60%, 证明了 TiC@NiFeLDH2 的良好可循环利用性。

2.3 TiC@NiFeLDH 的光芬顿机理

反应机理的探明需要知晓反应过程中的主要活性物质, 为此选取焦化废水中典型物质-苯酚(在焦化废水中的浓度一般为 100~1 000 mg/L)为降解物进行捕获试验。选取 TEMPO、EDTA-2Na、IPA、 $AgNO_3$ 为捕获剂, 捕获反应过程中可能存在 $\cdot O_2^-$ 、 h^+ 、 $\cdot OH$ 、 e^- 等活性物质。由图8可知, 不同猝灭剂对苯酚的降解均有不同程度的抑制作用, 其中, IPA 对苯酚降解的影响最为明显, 苯酚降解效率由未加猝灭剂的 74.45% 降至 36.28%, 表面 $\cdot OH$ 是反应过程中最主要的活性物质。加入 TEMPO 后, 苯酚的降解效率为 46.49%, 这表明 $\cdot O_2^-$ 对苯酚的降解有着不可忽略的贡献。EDTA-2Na 及 $AgNO_3$ 同样对苯酚的降解产生了抑制作用, 苯酚的降解效率分别为 66.87%、59.72%, 二者对于苯酚的贡献不及 $\cdot OH$ 与 $\cdot O_2^-$, 因此可以断定 $\cdot OH$ 与 $\cdot O_2^-$ 是催化过程中的主要活性物质。

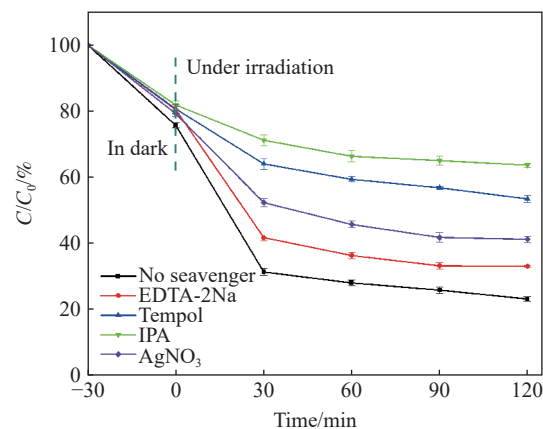


图8 TiC@NiFeLDH2 的自由基捕获试验

Fig. 8 The free radical trapping experiments for degradation of phenol over TiC@NiFeLDH2

基于以上表征分析及试验结果, 提出了 TiC@NiFeLDH2 的光芬顿机理(图9)。NiFeLDH 受光照

激发, NiFeLDH 价带(VB)上的激发态电子跃迁至导带(CB)上,在 VB 上留下非平衡态且具有氧化能力的 h^+ 。具有良好导电性的 Ti_3C_2 可提供穿梭位点并捕获光生电子,可促进 e^- 的迁移与光生电子空穴对的分离。被捕获的 e^- 可直接促进 Fe^{3+} 至 Fe^{2+} 及 Ni^{3+} 至 Ni^{2+} 的还原以促进 $\cdot OH$ 的生成,也可以直接活化 H_2O_2 生成 $\cdot OH$ 。同时, e^- 同水中溶解氧反应生成 $\cdot O_2^-$ 参与 COD 的降解。

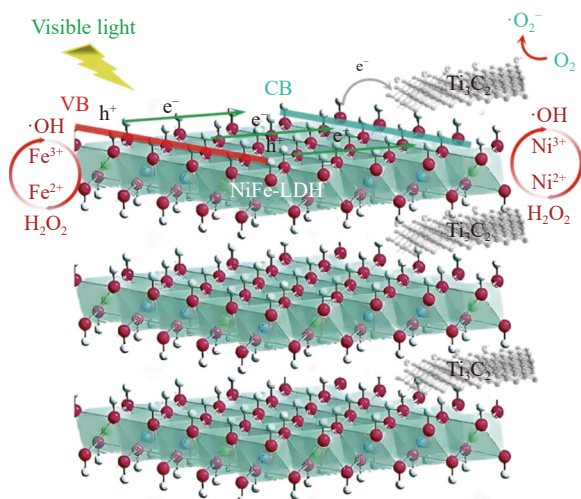


图 9 TiC@NiFeLDH 的光芬顿机理

Fig. 9 The possible photocatalytic mechanism of TiC@NiFeLDH2

3 结论及后续研究方向

通过刻蚀-剥离法制备了多层 Ti_3C_2 , 并通过水热法将 Ti_3C_2 同 NiFeLDH 相结合, 构建了 Ti_3C_2 修饰 NiFeLDHs 的非均相光芬顿催化剂并应用其深度

处理焦化废水。通过系列表征分析及焦化废水光芬顿降解测试, 验证其光芬顿性能, 揭示其光芬顿机理。结果表明:

1) 通过 XRD、FT-IR、SEM、TEM、XPS 等表征技术印证了 Ti_3C_2 在 NiFeLDH 上的成功负载; 通过 BET 测试, 证明了 Ti_3C_2 的负载将 NiFeLDH 的比表面积扩大了 1.4 倍; 通过 UV-vis 测试, 表明了 Ti_3C_2 的负载增强了 NiFeLDH 的光吸收强度; PL 测试表明, Ti_3C_2 的负载提高了光生载流子的分离效率, 有助于光芬顿性能的提升;

2) Ti_3C_2 的负载为激发态电子提供了穿梭位点, TiC@NiFeLDH2 受光照激发后, 可分离出更多的光生电子加速 Fe^{3+}/Fe^{2+} 、 Ni^{3+}/Ni^{2+} 氧化还原循环的同时, 光生电子同水中 O_2 反应产生的大量 $\cdot O_2^-$ 共同促进了光芬顿性能的提升;

3) TiC@NiFeLDH2 具有最高的光芬顿降解焦化生化出水中 COD 的效率, 其在 120 min 内对焦化尾水中 COD 的降解率达到了 76.75%, 是 NiFeLDH 的 1.8 倍。

Ti_3C_2 的负载有效提高了 NiFeLDH 的光芬顿效率, 研究过程中不难看出, TiC@NiFeLDH 对污染物的吸附十分有限, 催化剂对底物的有效吸附是实现优越降解性能的关键。下一步工作, 可通过针对性的方法, 如官能团引入、制备方法优化等提高材料对反应底物的吸附性能。同时, 通过构建异质结来调控材料的能带结构, 使得材料在光照下产生更多的光生电子, 以加速 Fe^{3+}/Fe^{2+} 及 Ni^{3+}/Ni^{2+} 的循环转化, 以此来进一步提升材料的降解性能。

参考文献

- [1] AN N, HAO Y Y, HU S W, *et al.* Photocatalytic treatment of coking wastewater by cerium oxide loading with nitrogen-doping co-modified graphite carbon nitride[J]. Industrial Water Treatment, 2024, 44(12): 186-193,206.
(安宁, 郝玉莹, 胡绍伟, 等. 二氧化铈/氮掺杂氮化碳光催化处理焦化废水[J]. 工业水处理, 2024, 44(12): 186-193,206.)
- [2] SHI Y, ZHAO Y, ZHAO X, *et al.* Effect of microwave-assisted silicon carbide on pH/COD of coking wastewater[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2018, 39(5): 106-110.
(石焱, 赵莹, 赵鑫, 等. 微波协同碳化硅对焦化废水 pH/COD 的影响[J]. 钢铁钒钛, 2018, 39(5): 106-110.)
- [3] ZHAO Y, SHI Y, ZHAO X, *et al.* Microwave-absorbing media cooperative treatment of PAHs in coking wastewater[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2020, 39(3): 75-79.
(赵莹, 石焱, 赵鑫, 等. 微波-吸波介质协同处理焦化废水中 PAHs[J]. 钢铁钒钛, 2020, 39(3): 75-79.)
- [4] ZHOU M. Wastewater application of advanced treatment of coking wastewater by ozone catalytic oxidation[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2025, 41(3): 95-98.
(周梅. 焦化废水臭氧催化氧化深度处理及应用[J]. 钢铁钒钛, 2025, 41(3): 95-98.)
- [5] AN N, HU S W, WANG F, *et al.* Carbon self-doping coupled with cerium oxide co-modified graphite carbon nitride for photocatalytic treatment of coking wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2025, 45(8): 167-173.

- (安宁, 胡绍伟, 王飞, 等. 碳掺杂耦合氧化铈共修饰氮化碳光催化处理焦化尾水[J]. 工业水处理, 2025, 45(8): 167-173.)
- [6] LAI C, AN N, LI B S, *et al.* Future roadmap on nonmetal-based 2D ultrathin nanomaterials for photocatalysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126780.
- [7] GU Z, ATHERTON J J, XU Z P. Hierarchical layered double hydroxide nanocomposites: structure, synthesis and applications[J]. Chemical Communications, 2015, 51(15): 3024-3036.
- [8] ZHONG P, YU Q Q, ZHAO J W, *et al.* Degradation of bisphenol A by Fe-Al layered double hydroxides: A new synergy of homo- and heterogeneous Fenton systems[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 552: 122-133.
- [9] ZHOU H, WU F, FANG L, *et al.* Layered NiFeLDH/MXene nanocomposite electrode for high-performance supercapacitor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(23): 13080-13089.
- [10] ZHANG D D, CAO J, ZHANG X Y, *et al.* NiMn layered double hydroxide nanosheets in-situ anchored on $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene via chemical bonds for superior supercapacitors[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(6): 5949-5964.
- [11] ANJUM D H, GOGOTSI Y, ALSHAREEFF H N. Atomic layer deposition of SnO_2 on MXene for Li-ion battery anodes[J]. Nano Energy, 2017, 34: 249-256.
- [12] LI H Y, WEN Y Y, ZHU X X, *et al.* Novel heterostructure of a MXene@NiFeLDH nanohybrid with superior peroxidase-like activity for sensitive colorimetric detection of glutathione[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 8(1): 520-526.
- [13] LI B S, LIU S Y, LAI C, *et al.* Unravelling the interfacial charge migration pathway at atomic level in 2D/2D interfacial Schottky heterojunction for visible-light-driven molecular oxygen activation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 266: 118650.
- [14] ZHANG Y, GUO B, HU L, *et al.* Synthesis of SnS nanoparticle-modified MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$) composites for enhanced sodium storage[J]. J. Alloys. Compd, 2018, 732: 448-453.
- [15] GONG M, LI Y G, WANG H L, *et al.* An advanced Ni-Fe layered double hydroxide electrocatalyst for water oxidation[J]. J. Am. Chem. Soc, 2013, 135: 8452-8455.
- [16] SU W, WU F, FANG L, *et al.* NiCo-LDH nanowires@nanosheets core-shell structure grown on carbon fiber cloth for high performance flexible supercapacitor electrode[J]. J Alloys Compd 2019;799: 15e25.
- [17] WU X, WANG L, CHEN C, *et al.* Water-dispersible magnetite-graphene-LDH composites for efficient arsenate removal[J]. J. Mater. Chem, 2011: 17353-17359.
- [18] KHATAEE A, SADEGHI RAD T, NIKZAT S, *et al.* Fabrication of NiFe layered double hydroxide/reduced graphene oxide (NiFeLDH/rGO) nanocomposite with enhanced sonophotocatalytic activity for the degradation of moxifloxacin[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 122102.
- [19] ZHANG R, XUE Z, QIN J Q, *et al.* NiCo-LDH/ Ti_3C_2 MXene hybrid materials for lithium ion battery with high-rate capability and long cycle life[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 50: 143-153.
- [20] LI M H, FANG L, ZHOU H, *et al.* Three-dimensional porous MXene/NiCo-LDH composite for high performance non-enzymatic glucose sensor[J]. Applied Surface Science, 2019, 495: 143554.
- [21] ZHANG M M, LAI C, LI B S, *et al.* Ultrathin oxygen-vacancy abundant WO_3 decorated monolayer Bi_2WO_6 nanosheet: A 2D/2D heterojunction for the degradation of ciprofloxacin under visible and NIR light irradiation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 556: 557-567.
- [22] ZUO W Y, LIANG L, YE F G, *et al.* Construction of visible light driven silver sulfide/graphitic carbon nitride p-n heterojunction for improving photocatalytic disinfection[J]. Chemosphere, 2021, 283: 131167.