

文章编号: 2096-3424(2023)03-0200-08

DOI: 10.3969/j.issn.2096-3424.2023.03.003

LED 光源作用下的光催化染料降解研究

王世怡, 李一鸣

(上海善施科技有限公司, 上海 200333)

摘要: 光催化处理染料类废水处理具有绿色、无二次污染的特点, 但其在可见光下较低的处理速率以及人工光源较高的电能成本限制了该技术在工业上的推广。近年来随着发光二极管(LED)技术的不断发展, LED的光电转换效率不断提高, 采用LED作为光催化污水处理中的光源或许是一种有效的手段, 与传统的光源相比, 其具有更小的体积、更长的寿命、更低的能耗和更强的可调性等优点。通过结合LED光源和光敏催化材料, 可以实现高效、绿色的光催化反应。采用平行光反应器测试几种常见的光催化剂的光催化速率, 并探究了LED的波长、辐照强度以及辐照方式对光催化速率的影响。研究表明TiO₂在365 nm的光源照射下具有最高的一阶反应速率常数, g-C₃N₄在365~420 nm的波段中均具有相对较高的一阶反应速率常数, 辐照强度以及方式的改变均有助于光催化速率的提升。
关键词: 光催化; 污水处理; 光催化剂; 发光二极管(LED)

中图分类号: TQ034

文献标志码: A

Research on the application of LED light source in photocatalytic wastewater treatment technology

WANG Shiyi, LI Yiming

(Shanghai 3S Technology Co., Ltd., Shanghai 200333, China)

Abstract: Photocatalytic dye wastewater treatment has the advantages of being green and free from secondary pollution. However, the low processing rate in visible light and the high electric energy cost of artificial light sources limit its implementation in industry. With the continuous development of light-emitting diode (LED) technology in recent years, the photoelectric conversion efficiency of LEDs has been constantly improved. Therefore, using LED as the light source for photocatalytic wastewater treatment may be an effective method to improve the efficiency of wastewater treatment. Compared to traditional light sources, LED technology has advantages such as smaller volume, longer service life, lower energy consumption and greater adjustability. By combining LED light sources with photosensitive catalysts, efficient and environmentally friendly photocatalytic reactions can be achieved. In this study, several common photocatalysts were tested for their photocatalytic rates using a parallel light reactor. The effects of LED wavelength, irradiance intensity and mode on photocatalytic rates were also investigated. The results

收稿日期: 2023-06-09

基金项目: 上海市科技型中小企业技术创新基金项目(210H1066900, 220H1096700)资助

作者简介: 王世怡(1996-), 女, 硕士研究生。E-mail: wangshiyi@3s-tech.net

通信作者: 李一鸣(1988-), 男, 博士, 主要研究方向为绿色精细化工生产工艺开发(光合成方法学研究及应用)。

E-mail: liyiming@3s-tech.net

引文格式: 王世怡, 李一鸣. LED光源作用下的光催化染料降解研究[J]. 应用技术学报, 2023, 23(3): 200-207.

Citation: WANG Shiyi, LI Yiming. Research on the application of LED light source in photocatalytic wastewater treatment technology[J]. Journal of Technology, 2023, 23(3): 200-207.



showed that TiO_2 had the highest first-order reaction rate constant under 365 nm LED irradiation, while $\text{g-C}_3\text{N}_4$ exhibited relatively high first-order reaction rate constants in the 365-420 nm wavelength range. Increasing irradiance intensity and the changes of irradiance mode were found to be conducive to improving the photocatalytic rate.

Key words: photocatalysis; wastewater treatment; photocatalyst; light-emitting diode (LED)

随着人口的增加和工业化的发展以及染料在各种行业的广泛应用,染料污染已经成为世界性的环境问题^[1]。含有染料的废水会降低光合作用速率,降低水体中氧含量,从而对水生动物产生不利影响^[2]。此外,偶氮染料对土壤微生物的毒性作用还抑制了植物的生长和萌发^[3]。工业上常用的染料主要包括偶氮染料、硫化染料、三芳甲烷染料、蒽醌染料等,对其产生污染的常用处理技术主要有物理法、化学法、生物法以及高级氧化技术。研究显示,物理法对染料的平均去除率约为 92%,其中膜过滤法去除染料的潜力最大,平均去除率可达 96%,但该方法成本高且需要定期更换过滤膜^[4]。化学法的平均去除率约为 93%,其中高级氧化和电化学方法在所有化学方法中具有最高的染料去除率,约为 98%;但是化学处理通常会产生二次污染物^[5]。生物法的平均去除率约为 84%,其中细菌辅助处理法的去除率最高,为 93%,但该方法成本高、对 pH 的变化敏感、不稳定且消耗时间长。

高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)的平均染料去除率相对较高,其中光催化处理方法具有最高的去除能力,约为 94%。该方法成本低、生产效率且环保^[6-7]。但是光催化技术在阳光下的表现不佳。为了解决这一问题,研究者对光催化剂的制备进行了深入研究,通过掺杂^[8]、复合^[9]与光敏化^[10]等方式极大的提高了光催化技术的催化效率。Anwer 等^[11]采用 FOM 指标评估了不同类型的光催化剂对染料的降解性能,FOM 的计算方法如式(1)所示,发现其中性能最优的 3 种光催化剂分别为 $\text{C}_3\text{N}_4/\text{CdS}/\text{RGO}$, Ni/TiO_2 和 $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2/\text{RGO}$, FOM 值分别为 100, 75.05 和 54.24,远高于其他类型的光催化剂。

$$\text{FOM} = \frac{\text{处理量 (L)}}{\text{催化剂用量}(\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) \times \text{处理时间 (h)} \times \text{能耗}(\text{Wh} \cdot \mu\text{mol}^{-1})} \quad (1)$$

此外,发光二极管(light-emitting diode, LED)技术的不断发展也进一步促进了光催化效率的提升^[12]。LED 的光电转化效率不断提高,能源利用率

得到提升^[13]。相比以往光催化反应中应用的汞灯,LED 具有波长可控、寿命长、无污染和体积小特点^[14],因此 LED 取代汞灯作为光催化应用的光源是未来的一大趋势^[15]。因此,针对光催化反应的特性,选择合适的 LED 光源,进行有效地排布以及精准的控制,这对促进光催化技术效率的提升具有十分重要的研究意义。以往的研究往往集中于对新型光催化剂的制备进行研究以提高光催化效率^[16-17]。与前者不同,本文采用平行光反应器,从 LED 应用角度对光催化效率的提升进行了研究,探究了不同类型波长的 LED 对不同类型光催化剂的光催化效率的影响以及 LED 光照强度和辐照方式的改变对光催化速率的影响。

1 实验部分

1.1 实验设备

本实验采用上海善施科技有限公司生产的平行光反应器进行了光催化实验,其中平行光反应器 AL 的照明方式为环照,平行光反应器 AF 的照明方式为底照。其外观和光源分布如图 1 和图 2 所示。AL 和 AF 均采用 LED 作为光源,且采用多通道设计,各个通道可选配不同波长的光源。本实验采用的光源波长为 365、385、395、400、410 和 420 nm,并可单独对各个通道的 LED 光源的功率进行调节,调节范围为 0~12 W。AL 与 AF 采用的光源波长相同,功率相同,但 LED 排布方式不同,AL 为 2 颗 LED 在试管底部,4 颗 LED 在试管两侧;



图 1 平行光反应器 AL (左) 和平行光反应器 AF (右)

Fig. 1 Parallel light reactor (left) and parallel light reactor (right)

AF 为 6 颗 LED 在试管底部。采用紫外-可见分光光度计测定光催化降解实验中溶液的吸光度。



图 2 AL 光源 (左) 和 AF 光源 (右)

Fig. 2 The light source of AL (left) and the light source of AF (right)

1.2 光催化实验

1.2.1 催化剂的制备

TiO₂ 从上海阿拉丁生化科技股份有限公司采购。

g-C₃N₄ 催化剂的制备: 将 1 g 二氰二胺置于石英舟内, 将石英舟放入管式炉并通入氮气, 氮气流速为 0.3 L/min。20 min 后, 开始以 10 °C/min 的速率升温至 550 °C, 并在该温度下维持 240 min, 随后冷却至室温。将所得的黄色样品研磨后用去离子水 and 无水乙醇分别离心洗涤 3 次, 然后放入鼓风干燥箱中干燥 6 h, 温度为 50 °C, 最终得到 g-C₃N₄ 催化剂。

TiO_{2-x} 催化剂的制备: 将二氧化钛和硼氢化钠混合后放入研钵中研磨 30 min, 得到二氧化钛和硼氢化钠的均匀混合物。将该混合物放入瓷方舟中, 并将瓷方舟放入真空管式炉中。对管式炉进行抽真空处理, 通入载气确保排除干净空气, 后将真空管式炉以 100 °C/min 的速度升高到 350 °C, 使得混合物在真空管式炉中进行还原反应, 最终得到 TiO_{2-x} 催化剂。其中 x 为还原 1 g TiO₂ 所使用硼氢化钠的质量, 单位为 mg。

1.2.2 光催化剂性能测试

采用平行光反应器 AL 测试光催化剂性能, 功率为 12 W, 测试波长分别为 365、385、395、400、410 和 420 nm。测试的光催化剂为 TiO₂、g-C₃N₄、TiO₂-400、TiO₂-600、TiO₂-750 和 TiO₂-900。将 2 mg 光催化剂加入 10 mL (0.01 mg/L) 罗丹明 B(RhB)(或甲基橙(MO)、亚甲基蓝(MB))溶液中, 在黑暗条件下搅拌 30 min 达到吸-脱附平衡, 以此时的 RhB 浓度作为光催化降解初始浓度。光照后根据实际情况进行取样, 取样后, 采用离心机在 8 000 r/min 的转速下离心 5 min, 取上清液。用紫外-可见分光光度计测定 RhB 吸光值的变化情况。最后

根据测试的数据拟合得出一阶反应速率常数。

1.2.3 LED 光源对光催化速率的影响

采用平行光反应器 AL 测试波长、光照强度对光催化速率的影响, 测试波长分别为 365、385、395、400、410 和 420 nm。选择 3 个不同的功率, 分别为 4 W、8 W 和 12 W。采用平行光反应器 AL、平行光反应器 AF 测试光照方式对光催化效率的影响, 将 2 mg 光催化剂加入 10 mL (0.01 mg/L) RhB 溶液中, 在黑暗条件下搅拌 30 min 达到吸-脱附平衡, 以此时的 RhB 浓度作为光催化降解初始浓度。光照后根据实际情况进行取样, 取样后, 采用离心机在 8 000 r/min 的转速下离心 5 min, 取上清液。用紫外-可见分光光度计测定 RhB 吸光值的变化情况。最后根据测试的数据拟合出一阶反应速率直线, 该直线的斜率即代表反应速率常数 k 。具体计算方式如式(2)所示。

$$-\ln \frac{C_A}{C_0} = kt \quad (2)$$

式中: C_A 表示染料在 t 时刻的浓度, C_0 表示染料的初始浓度。

由于 LED 的波长在实际应用中会随温度以及电流的变化而变化, 因此, 本文测试了 6 个波长不同的 LED 在 12 W 电功率下实际反应中 LED 的波长以及辐照强度。辐照强度以及 LED 的实际波长通过便携式光强计进行测量, 测量探头与 LED 之间的距离为 1 cm。其中辐照强度是指在特定位置 and 方向上每单位时间内通过单位面积的辐射能量, 单位为 W/m²。如表 1 所示。也测试了在不同电功率下 365 nm 波长 LED 的实际波长, 如表 2 所示。

表 1 6 个波长不同的 LED 在 12 W 电功率下的实测波长和辐照强度

Tab. 1 Measured wavelengths and irradiation intensity of six LEDs with different wavelengths at 12 W power

参数	LED 厂家提供的波长/nm					
	365	385	395	400	410	420
实测波长/nm	368.3	384.4	397.5	401.7	410.3	423.5
辐照强度/(W/m ²)	6 260	6 021	6 159	6 111	6 136	6 138

表 2 不同电功率下 365 nm 波长 LED 的实测波长以及光功率

Tab. 2 Measured wavelengths of 365 nm wavelength LED at different electrical powers

电功率/W	12	8	4
实测波长/nm	368.3	367.4	367.4

2 结果和讨论

2.1 不同光催化剂性能对比

光催化是一种通过催化剂吸收外部光线从而产生活性物种,参与催化反应的过程。其机理基本上可以概括为4个步骤:光激发、电子空穴对的生成、活性物种生成和反应产物生成。在光照射下,光子被催化剂表面吸收并激发其中的电子,使其从价带跃迁到导带中。在导带和价带的交界处,产生电子和电子空穴对,这是催化剂参与反应的基本单元。这些电子和电子空穴对可以参与各种化学反应,如和水或氧气中的氧发生氧化还原反应。一旦活性物种发生化学反应,生成反应产物。这些产物可以通过降解、氧化还原和去除等方式来净化环境。

反应速率常数是描述反应速率和反应物浓度之间关系的一个常数,通常用 k 来表示,主要反映反应快慢的程度。它的值越大,则表示反应速度越快,反之则反应速度越慢。不同光催化剂在不同波长下降解RhB的一阶反应速率常数 k 如表3所示。为了更好地对比不同光催化剂在相同波长下的一阶反应速率常数,柱状图数据如图3所示。从图3和表3中可以发现在365 nm的波长下 TiO_2 具有最高的一阶反应速率常数,优于其他 TiO_2 的复合材料以及 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。随着波长的增加, TiO_2 基光催化的一阶反应速率常数显著下降,而 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的一阶反应速率常数下降幅度相对较小。在

385~420 nm 之间 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 具有最高的一阶反应速率常数。对于 TiO_{2-x} 系列的光催化剂,硼氢化钠还原产生的 TiO_2 能够改变其光谱响应范围和反应速率,使其可以更好地吸附反应物,提高反应效率。但是在本实验中,采用硼氢化钠还原制备的 TiO_{2-x} 系列光催化剂的反应速率常数却低于 TiO_2 ,这可能是以下原因造成的:一方面,虽然硼氢化钠还原可以将二氧化钛表面的一些缺陷钛原子还原成钛金属,但其还原程度无法完全抑制光生电子与空穴的再结合,从而降低光催化效率。另一方面,硼氢化钠还原会产生氢气、钙离子等占据一定的表面活性位,限制 TiO_2 在催化过程中光生电子与空穴的迁移和物质传递效率,降低其催化性能^[18]。此外,硼氢化钠的用量会对所制备的 TiO_{2-x} 的光催化性能产生影响,在该实验条件下,还原1 g TiO_2 ,硼氢化钠的最佳用量为600 mg。

表3 不同光催化剂光催化性能数据

Tab. 3 Data of photocatalytic performance of different photocatalysts

参数	k					
	365 nm	385 nm	395 nm	400 nm	410 nm	420 nm
TiO_2	1.140 9	0.468 8	0.267 6	0.236 6	0.096 5	0.029 3
TiO_{2-400}	0.612 0	0.163 6	0.061 8	0.056 8	0.019 5	0.017 8
TiO_{2-600}	0.662 4	0.219 6	0.077 4	0.064 9	0.041 4	0.026 3
TiO_{2-750}	0.138 5	0.035 1	0.018 5	0.014 6	0.005 5	0.009 1
TiO_{2-900}	0.487 6	0.144 2	0.048 2	0.031 3	0.011 1	0.005 7
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	0.832 1	0.764 2	0.814 2	0.759 3	0.453 1	0.425 2

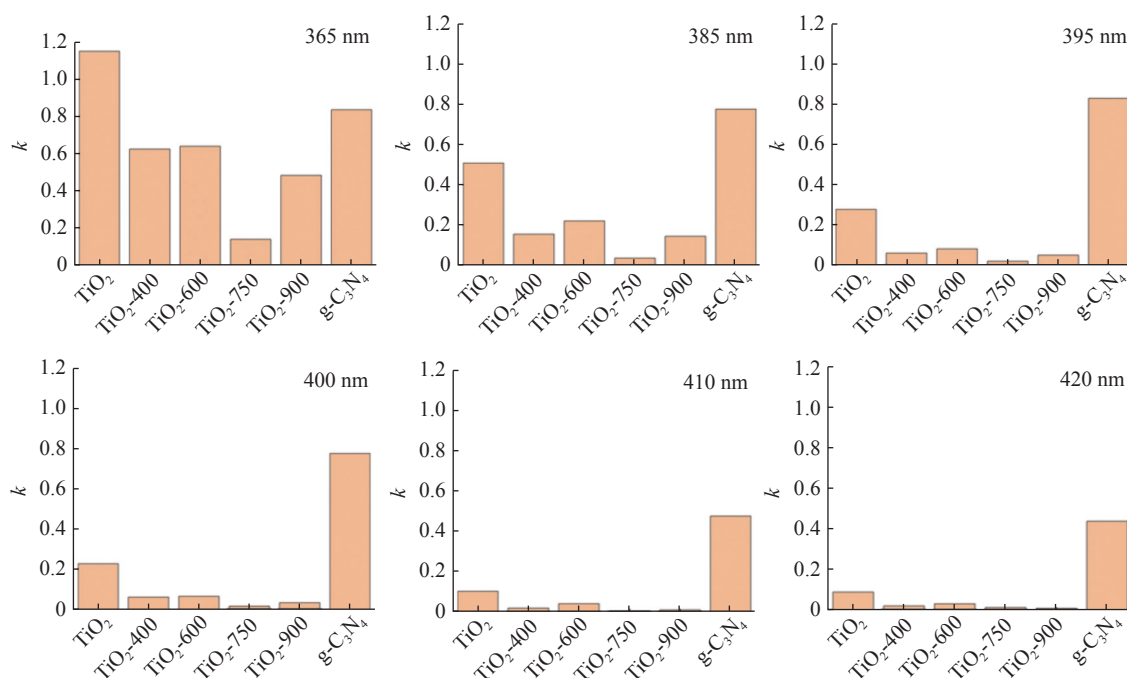


图3 相同波长下不同光催化剂的光催化速率

Fig. 3 Photocatalytic rates of different photocatalysts at the same wavelength

由于染料种类繁多,为了对比不同染料的光催化降解效果,本文采用 TiO_2 光催化剂对 3 种不同类型的染料进行了光催化降解测试。3 种染料为 RhB、MB 和 MO, 分别属于阳离子染料、硫氮杂苯染料以及偶氮染料。3 种不同类型的染料在不添加光催化剂的条件下,经过不同波长 LED 辐照 1 h 后的浓度变化如图 4 所示。3 种不同的染料经过 1 h 不同波长的 LED 照射后,浓度均得到了降低且均在采用 365 nm 波长的 LED 照射下达到了最好的降解效果,其中 MB 染料达到了最好的降解效果,降解率为 46.4%,MO 和 RhB 的降解率分别为 20.5%

和 17.8%。添加光催化剂后,3 种染料的降解速率均得到了显著提升,如图 5 所示。3 种染料均在波长为 365 nm 的 LED 的照射下得到了最好的降解效果,3 min 内的 MB、MO 和 RhB 的降解率分别为 99.2%、86.5% 和 95.6%。图 6 对比了 3 种不同染料反应速率常数,在波长为 365-410 nm 的实验中,3 种不同染料的降解速率的关系为 $\text{MB} > \text{RhB} > \text{MO}$,在波长为 420 nm 的实验中,3 种不同染料的降解速率的关系为 $\text{RhB} > \text{MB} > \text{MO}$ 。在不同波长的光源辐照条件下,MO 染料的降解速率始终最低。

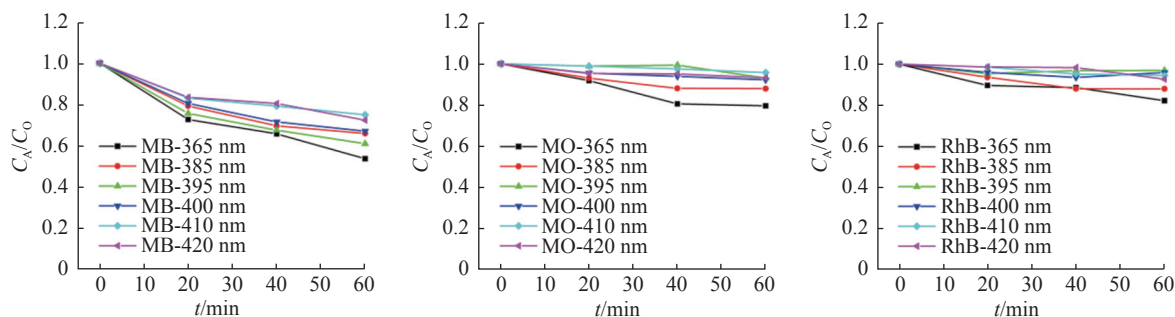


图 4 MB、MO 和 RhB 染料在仅紫外光照射条件下的降解效果

Fig. 4 The degradation effect of MB, MO, and RhB dyes under only ultraviolet light irradiation conditions

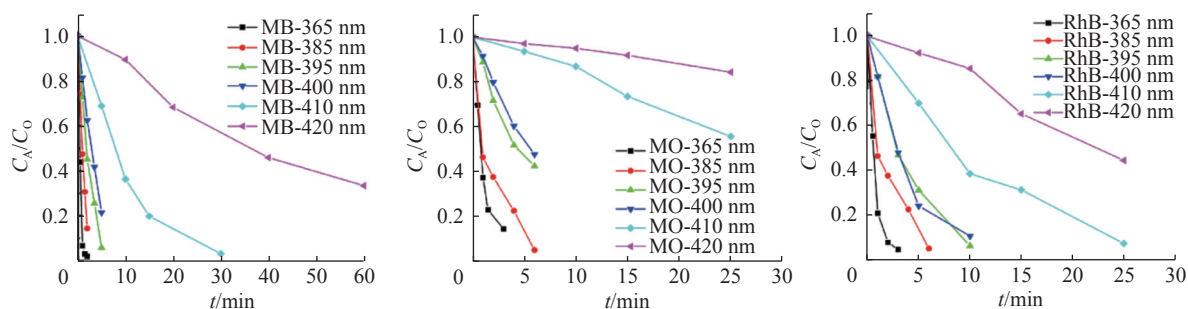


图 5 MB、MO 和 RhB 染料在催化剂以及紫外光照射共同作用下的降解效果

Fig. 5 The degradation effect of MB, MO, and RhB dyes under the combined action of catalyst and ultraviolet light irradiation

2.2 LED 光源对光催化速率的影响

2.2.1 波长

从光催化的原理中不难发现,只有当能量足够大的光子照射在光催化剂上时才能激发光催化剂进行光催化反应对污染物进行分解,而光子的能量则是由光源的波长决定的,波长越短,能量越大,因此光源的波长是能否激发光催化剂进行光催化反应的关键^[19]。如图 7 所示,随着波长的增加,所测试的光催化剂的一阶反应速率常数均降低(反应速率常数为直线的斜率),这可能是因为光催化剂对波长较短的光源具有更强的吸收。而光源波长升高后,光源中可共光催化剂吸收的光子减少,导致了一阶反应速率下降^[20]。

2.2.2 辐照强度

采用了 TiO_2 探究不同辐照强度对光催化速率的影响。从图 8 和表 4 中可以发现,随着辐照强度的提升,一阶反应速率常数逐渐提高,这是因为随着辐照强度的提升,光源中能够激发光催化剂进行光催化反应的光子数量提升,促进了羟基自由基等氧化物的产生,最终使得一阶反应速率常数得到提升^[21]。

2.2.3 光照方式

研究表明,虽然 LED 在光催化反应中具有显著的优势,但如果光源位置的布置不合理,其光催化效率就会降低^[22]。如图 9、表 5 和表 6 所示,对于 365 nm 和 395 nm 2 种不同波段的光源,采用环

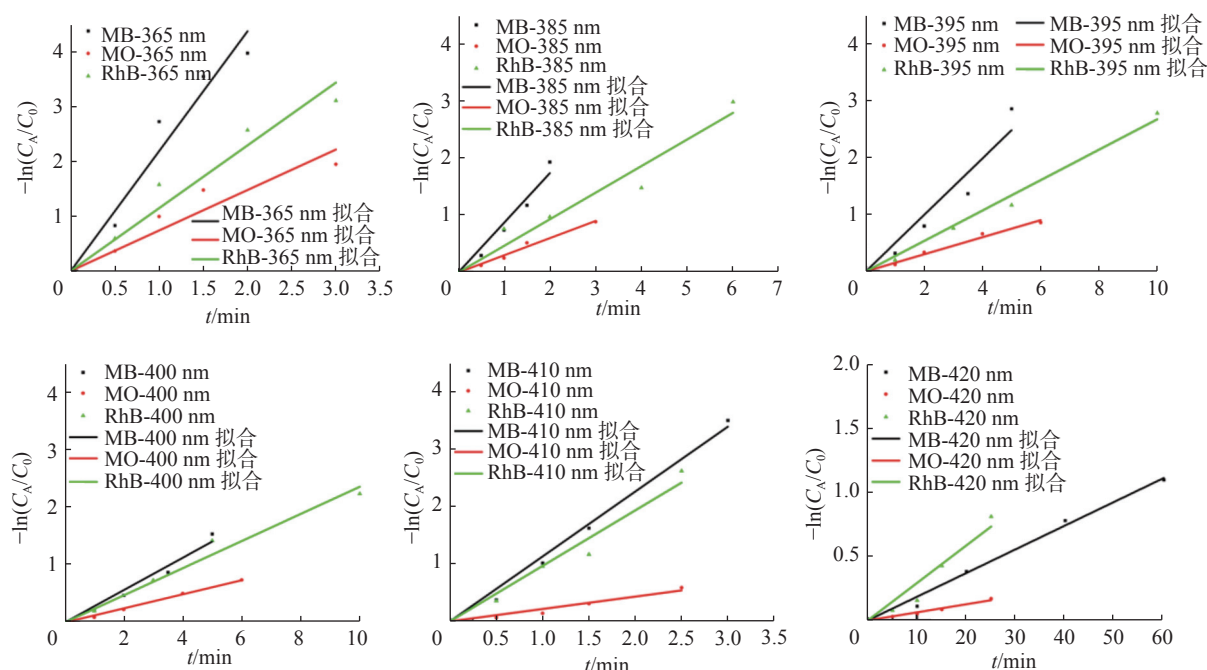


图6 不同类型的染料在不同波长光照下的光催化速率的对比

Fig. 6 Comparison of photocatalytic rates of different types of dyes under different wavelength light irradiation

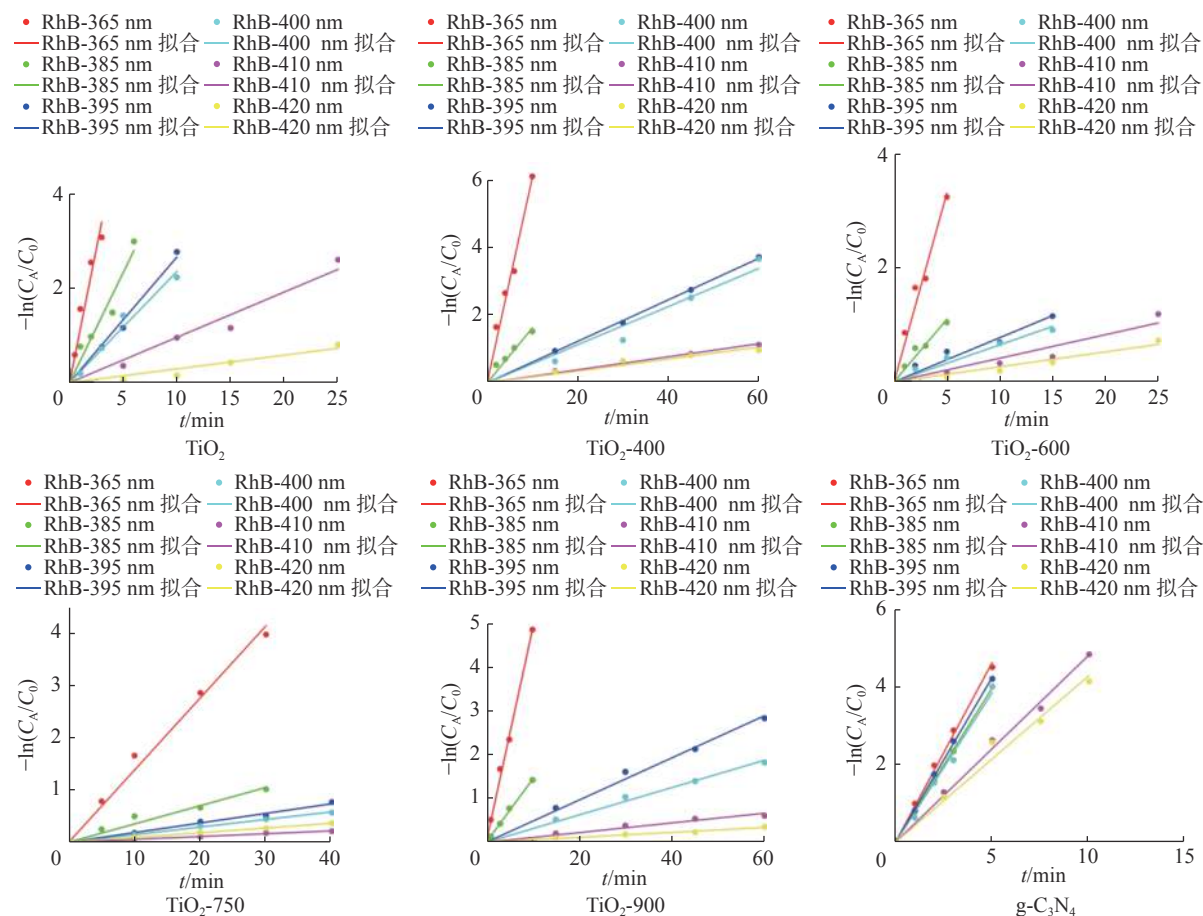


图7 不同波长下光催化剂的速率对比

Fig. 7 Rate comparison of photocatalysts at different wavelengths

照方式的一阶反应速率常数均优于采用底照方式的效果,其中采用395 nm的光源提升效果较为明

显,而采用365 nm的光源则提升效果不明显。这可能是因为光催化剂对365 nm光源具有较好的吸

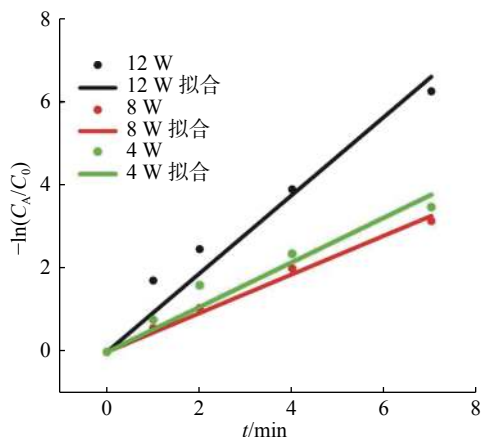


图 8 光照强度对光催化速率的影响

Fig. 8 Effect of light intensity on photocatalytic rate

收,光源照射方式的变化对反应速率的影响较小,所以改变光照方式提升效果不明显。而光催化剂

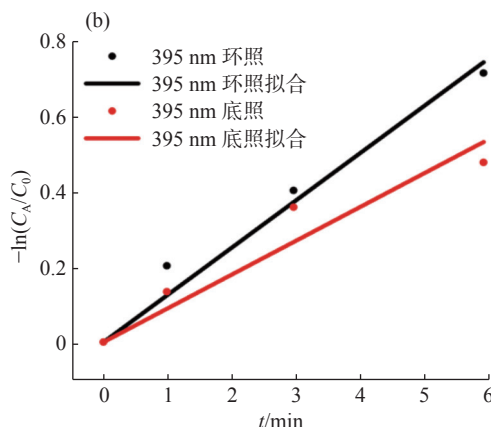
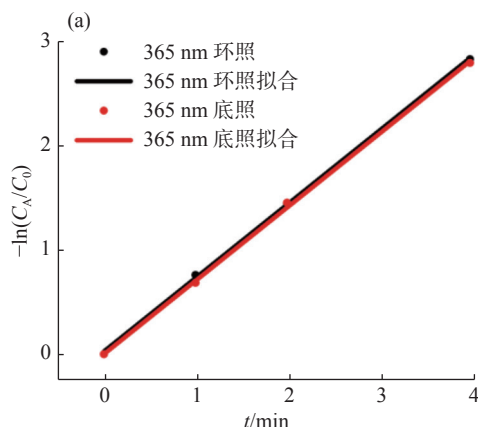


图 9 光照方式对光催化速率的影响

Fig. 9 Effect of illumination mode on photocatalytic rate

表 5 2 种光照方式的温度对比

Tab. 5 Comparison of temperature between two lighting modes

反应器	电功率/W	波长/nm	实测温度/℃
AL	12	365	45.1
AF	12	365	46.3
AL	12	395	43.4
AF	12	395	44.3

表 6 反应速率常数 (k) 与相关系数 (R^2)Tab. 6 Reaction rate constant (k) and correlation coefficient (R^2)

光源波长及位置	k	R^2
365 nm、环照	0.702	0.99
365 nm、底照	0.682	0.99
395 nm、环照	0.124	0.99
395 nm、底照	0.088	0.96

表 4 反应速率常数 (k) 与相关系数 (R^2)Tab. 4 Reaction rate constant (k) and correlation coefficient (R^2)

光照强度/W	k	R^2
4	0.446	0.994
8	0.479	0.965
12	0.943	0.983

对 395 nm 的光源吸收相对较弱,底照的方式导致部分光催化剂未受到足量光子的照射。而改变光照方式后,使得两侧的光催化剂对光子也具有较好的吸收,因此一阶反应速率常数得到了提升。为了排除温度对反应速率的影响,本文测试了 2 种光照方式下溶液的温度,如表 5 所示。2 种光照方式的温度相差并不明显,因此可以排除温度的影响。

3 结 语

综上所述,在本文测试的几种常见的光催化剂中, TiO_2 在 365 nm 的光源照射下显示出了最高的一阶反应速率常数,为 1.149 9。这些光催化剂都是随着波长的提高,一阶反应速率常数急剧下降。而 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 在 365~420 nm 的波段中均具有相对较高的一阶反应速率常数,在 385~420 nm 的波段中一阶反应速率常数显著优于其他光催化剂。由硼酸氢钠还原 TiO_2 制备的光催化剂的性能与硼酸氢钠的用量有关,当还原 1 g TiO_2 采用 600 mg 硼酸氢钠时,所制备的光催化剂具有最高的一阶反应速率常数。此外,紫外 LED 的辐照强度以及辐照方式同样对光催化反应的速率有影响,光催化一阶反应速率常数随紫外 LED 辐照强度的增强而提高。同时,改变光照方式也可以从一定程度上提高光催化速率。

本研究目前只对紫外LED在光催化反应中的应用做了初步的探索,在后面的工作中还需要对LED的波长筛选,对LED阵列的排布和LED散热与能耗的控制做进一步的研究与优化。此外,对于光催化反应机理的探究以及LED辐照均匀的特征也是接下来研究的重要方向。

参考文献:

- [1] KADHOM M, ALBAYATI N, ALALWAN H, *et al.* Removal of dyes by agricultural waste [J]. *Sustainable Chem Pharm*, 2020, 16: 100259-100289.
- [2] BUDNYAK T, AMINZADEH S, PYLYPCHUK I, *et al.* Methylene blue dye sorption by hybrid materials from technical lignins [J]. *J Environ Chem Eng*, 2018, 6 (4): 4997-5007.
- [3] TOPAC F O, DINDAR E, UCAROGLU S, *et al.* Effect of a sulfonated azo dye and sulfanilic acid on nitrogen transformation processes in soil [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 170 (2-3): 1006-1013.
- [4] CHAPLIN B P. The prospect of electrochemical technologies advancing worldwide water treatment [J]. *Acc Chem Res*, 2019, 52 (3): 596-604.
- [5] XIAO J, XIE Y, RABEAH J, *et al.* Visible-light photocatalytic ozonation using graphitic C₃N₄ catalysts: a hydroxyl radical manufacturer for wastewater treatment [J]. *Acc Chem Res*, 2020, 53: 1024-33.
- [6] XU H, LI Y, DING M, *et al.* Simultaneous removal of dissolved organic matter and nitrate from sewage treatment plant effluents using photocatalytic membranes [J]. *Water Res*, 2018, 143 (oct.15): 250-259.
- [7] NOLAN M, IWASZUK A, LUCID A, *et al.* Design of novel visible light active photocatalyst materials: surface modified TiO₂ [J]. *Adv Mater*, 2016, 28 (27): 5425-5446.
- [8] KHAKI M, SHAFEEYAN M, RAMAN A, *et al.* Application of doped photocatalysts for organic pollutant degradation: a review [J]. *J Environ Manage*, 2017, 198 (Pt 2): 78-94.
- [9] PORCU S, SECCI F, RICCI P. Advances in hybrid composites for photocatalytic applications: a review [J]. *Molecules*, 2022, 27 (20): 6828-6859.
- [10] CHU Z, QIU L, CHEN Y, *et al.* TiO₂-loaded carbon fiber: microwave hydrothermal synthesis and photocatalytic activity under UV light irradiation [J]. *J Phys Chem Solids*, 2020, 136 (19): 109138-109161.
- [11] ANWER H, MAHMOOD A, LEE J, *et al.* Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents: opportunities and challenges [J]. *Nano Res*, 2019, 12 (5): 955-72.
- [12] JO W K, TAYADE R. Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy-efficient light emitting diodes [J]. *Chin J Catal*, 2014, 35 (11): 1781-1792.
- [13] SONG K, MOHSENI M, TAGHIPOUR F. Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: A review [J]. *Water Res*, 2016, 94: 341-349.
- [14] IBRAHIM M, MACADAM J, AUTIN O, *et al.* Evaluating the impact of LED bulb development on the economic viability of ultraviolet technology for disinfection [J]. *Environ Technol*, 2014, 35 (1-4): 400-406.
- [15] PERES J A. Treatment of crystallized-fruit wastewater by UV-A LED photo-Fenton and coagulation flocculation [J]. *Chemosphere: Environmental toxicology and risk assessment*, 2016 (145): 351-359.
- [16] AL-HAMDI A, RINNER U, SILLANPÄÄ M. Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment: a review [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017 (107): 190-205.
- [17] WEN J, XIE J, CHEN X, *et al.* A review on g-C₃N₄-based photocatalysts [J]. *Appl Surf Sci*, 2017, 391: 72-123.
- [18] JANCZAREK M, KOWALSKA E. Defective dopant-free TiO₂ as an efficient visible light-active photocatalyst [J]. *Catalysts*, 2021, 11 (8): 978-993.
- [19] CHOI H, FAZLI M, RASOULIFARD M. Effect of UV-LED wavelengths on direct photolytic and TiO₂ photocatalytic degradation of emerging contaminants in water [J]. *Chem Eng J*, 2016 (300): 414-422.
- [20] MARTIN S, MIGUEL V. Wavelength dependence of the efficiency of photocatalytic processes for water treatment [J]. *Applied Catalysis B Environmental An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications*, 2018 (221): 258-265.
- [21] HEREDIA D, WOLS B, YNTEMA D, *et al.* Photocatalytic ceramic membrane: effect of the illumination intensity and distribution [J]. *J Photochem Photobiol A*, 2023 (437): 114469-114477.
- [22] MARTÍN-SÓMER M, PABLOS C, GRIEKEN R, *et al.* Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors: LED vs mercury lamps [J]. *Appl Catal B*, 2017 (215): 1-7.

(编辑 张永博)