

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.01.012

高活性类 Fenton 铜钴双金属催化剂的制备与性能研究

刘 强¹, 沈 健¹, 姜成春², 李锦卫², 董紫君²

(1. 沈阳建筑大学 市政与环境工程学院, 辽宁 沈阳 110168; 2. 深圳职业技术学院 城市水良性循环工程研发中心, 广东 深圳 518055)

摘 要: 采用水热合成法制备具有高催化活性的纳米铜钴双金属氧化物(NCCO), 并采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线衍射仪(XRD)、X 射线光电子能谱仪(XPS)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、比表面与孔隙度分析仪(BET)等方法对其进行表征。通过改变制备条件, 研究了 NCCO 在不同的前驱物用量配比、水热时间、水热温度以及有无超声预处理、有无丙醛添加等条件下的合成情况, 并以硝基苯(NB)的降解效果为评价指标, 确定 NCCO 的最佳制备条件。结果表明, 在前驱物用量配比 Cu : Co 为 1 : 1、水热时间为 48 h、水热温度为 200 ℃、超声预处理、添加丙醛的条件下, 制得的 NCCO 具有最优的催化活性。此外, NCCO 即使在连续使用 4 次后, 45 min 内对 NB 的降解率依然为 100%, 表明其具有优异的化学稳定性。

关键词: 铜钴双金属氧化物; 纳米催化剂; 非均相 Fenton 体系; 硝基苯

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000 - 4602(2021)01 - 0069 - 07

Preparation of High Activity Fenton Copper – Cobalt Bimetallic Catalysts and Its Properties

LIU Qiang¹, SHEN Jian¹, JIANG Cheng-chun², LI Jin-wei², DONG Zi-jun²

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110168, China; 2. Urban Water Benign Cycle Engineering Research and Development Center, Shenzhen Polytechnic, Shenzhen 518055, China)

Abstract: The nano copper – cobalt bimetallic oxide (NCCO) with high catalytic activity was prepared by hydrothermal synthesis method, and it was characterized by SEM, TEM, XRD, XPS, FTIR and BET methods. By changing the preparation conditions, the synthesis of NCCO under the conditions of different dosage ratio of precursor, hydrothermal time, hydrothermal temperature, presence or absence of ultrasonic pretreatment, and presence or absence of propionaldehyde addition were explored, and the degradation effect of nitrobenzene (NB) was used as evaluation index to determine the best preparation condition of NCCO. When the precursor dosage ratio Cu : Co was 1 : 1, hydrothermal time was 48 h and hydrothermal temperature was 200 ℃ with ultrasonic pretreatment and the addition of propionaldehyde, the synthesized NCCO had the best catalytic activity. In addition, NB degradation efficiency was still 100% within 45 min even after using NCCO for four consecutive times, indicating that NCCO had excellent chemical stability.

Key words: copper – cobalt bimetallic oxide; nano catalyst; heterogeneous Fenton system; nitrobenzene

硝基苯(NB)是化工、农业、医药等一些重要的化学生产过程中必不可少的化工原料^[1],但由于其在自然环境中具有毒性和持久性等有害特性,对人类健康构成了巨大威胁,因此被世界卫生组织列为2B类致癌物质。硝基苯在水中吸电子能力非常强,对生物系统也具有一定的抗性,使得一些常规的处理方法如光催化氧化^[2]、电化学氧化^[3]、臭氧氧化^[4]、Fenton法^[5]和生物法^[6]等难以达到理想的去除效果。

Fenton法作为一种高级氧化技术(AOPs),通常基于产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)而有着较强的氧化作用,但也存在一些固有的缺陷:由 Fe^{2+} 与 H_2O_2 触发反应,反应中不但会产生大量的铁泥,影响反应提前终止,并且还需要在较低的pH值条件下进行^[5],苛刻的反应条件和后续繁琐的处理,限制了Fenton法的应用。为了解决上述问题,研究人员开发了黄铁矿^[7]、零价金属^[8]、双金属复合物^[9]、nZVI/GAC负载型催化剂^[10]等固相催化剂的类Fenton体系,其中双金属复合物在近几年引起了研究人员的广泛关注。Ding等人^[11]以硝酸铜和硝酸铁为金属前驱体,以柠檬酸为络合剂,采用溶胶-凝胶燃烧法制备 CuFe_2O_4 磁性纳米粒子(MNPs)。Lu等人^[12]以氯化铜、氯化铁和氯化钴为金属前驱体,通过共沉淀法合成了层状金属氧化物 Cu-Co-Fe-LDH 。这些双或多金属复合物被用于类Fenton体系中去除难降解有机物,并取得了较好的效果。研究发现:铜离子和钴离子在非均相催化体系中都表现出一定的反应活性^[13-14],然而在铜钴双金属氧化物的合成和应用等方面的研究报道很少。基于此,笔者采用水热合成法制备纳米铜钴双金属复合氧化物(NCCO),考察前驱物用量配比、水热时间、水热温度、丙醛还原剂、超声预处理等条件对催化剂结构和性能的影响,探索NCCO的最佳合成条件;并以硝基苯(NB)的降解效果为评价指标,通过X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、比表面与孔隙度分析仪(BET)、X射线光电子能谱仪(XPS)及透射电子显微镜(TEM)等手段对催化剂进行表征,探索催化剂氧化性能与结构的构效关系。

1 材料与方 法

1.1 实验材料

硝基苯 NB,三水合硝酸铜 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,九水合硝酸铁 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,六水合硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,硝酸钠 NaNO_3 ,氢氧化钠 NaOH ,过氧化氢 H_2O_2 ,正丙醛 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$;针式水系滤膜(0.22 μm)。实验所配制的溶液均使用 Milli-Q 超纯水(电阻率 $>18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$,Millipore 制备)。

1.2 实验过程

实验采用水热合成法制备 NCCO。取一定量的硝酸铜、硝酸钴(0.01 mol)溶解于适量超纯水中,然后滴加到 NaOH 溶液(3.3 mol/L)中生成混合沉淀,继续在磁力搅拌器上搅拌片刻后,进行 10 min 超声波预处理,使其成为胶体悬浮液,并继续搅拌 8 min,再向悬浮液中加入少量正丙醛预防氧化,再搅拌 2 min 后,将悬浮液转移到不锈钢高压反应釜中,在 200 $^\circ\text{C}$ 的条件下反应 48 h 后取出,待反应釜自然冷却至室温后,过滤,用超纯水洗涤多次,80 $^\circ\text{C}$ 下干燥 4 h,催化剂合成结束。

实验中所配制的 NB 溶液浓度为 10 mg/L,置于 3~4 $^\circ\text{C}$ 环境下储存备用。分批模式的多相 Fenton 反应均在 200 mL 封口锥形瓶中进行,在室温条件下,调好 pH 值后,通过往 NB 溶液中添加 NCCO 和 H_2O_2 的方式引发氧化降解反应(溶液总体积为 100 mL),在降解期间,pH 值不控制。在指定的时间点进行取样,用无水甲醇作为淬灭剂终止反应,经 0.22 μm 针式水系滤膜过滤后,进入 HPLC 检测 NB 浓度。为了测试催化剂的稳定性和可循环利用性,在投加的 NB 几乎降解完全后,在自然重力作用下,使催化剂沉淀,然后固液分离,用超纯水多次洗涤后,在室内自然风干,最后回收循环利用,重复上述降解 NB 的过程。

1.3 催化剂的表征

通过 XRD 测定催化剂的 X 射线衍射图谱,分析催化剂的物质成分。通过 SEM 和透射电子显微镜(TEM)对催化剂的表观形态、颗粒大小、微观晶型和晶格条纹、表面元素分布等进行分析。通过 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析催化剂的化学元素种类以及各元素之间的价态关系。通过比表面与孔隙

度分析仪 (BET) 分别采用 BET 法和 BJH 法 (使用吸附等温线) 计算催化剂的比表面积、孔容和孔径。通过傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 记录波数范围为 $400 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 的红外光谱, 分析催化剂中所含化学键。

1.4 分析项目与方法

溶液中的 NB 浓度由配有 waters 2998UV 检测器的高效液相色谱仪 (HPLC, waters 2695) 进行检测。色谱柱: Symmetry C18, $4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm} \times 5 \mu\text{m}$ 。流动相为甲醇和 0.1% 乙酸溶液, 流动相比为 70 : 30, 流速均为 1 mL/min , 检测波长为 264 nm , 出峰时间为 5.130 s , 样品进样量均为 $50 \mu\text{L}$ 。

2 结果与讨论

2.1 不同 Cu、Co 用量对比对催化剂的影响

在合成铜钴双金属氧化物催化剂过程中, 控制前驱物硝酸铜与硝酸钴物质的量之比分别为 5 : 1、3 : 1、1 : 1、1 : 3、1 : 5, 将所合成的催化剂与 H_2O_2 构建非均相 Fenton 体系, 在室温、催化剂投加量为 2.5 g/L 、 H_2O_2 投加量为 0.8 mol/L 、pH 值为 7、NB 浓度为 10 mg/L 的条件下, 考察前驱物 Cu : Co 值对催化剂氧化降解 NB 性能的影响, 结果见图 1。

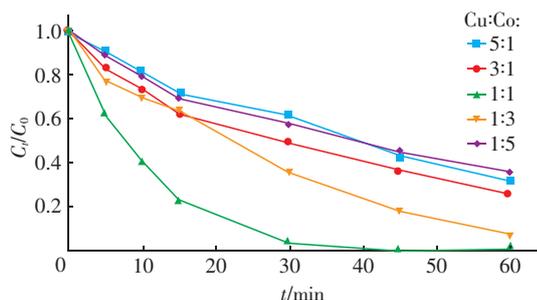


图 1 前驱物用量对比对催化剂降解硝基苯的影响

Fig. 1 Effect of precursor ratios on degradation of nitrobenzene by catalysts

由图 1 可以看出, 不同的前驱物用量对比所制得的催化剂活性差异较大, 催化剂对硝基苯的去除效能随着 Cu : Co 值的增大呈单峰型变化, 从 Cu : Co 值为 5 : 1 开始, 催化剂对硝基苯的去除率随着铜含量的降低而逐渐提高, 当 Cu : Co 值为 1 : 1 时, 所制得的催化剂活性最好, 硝基苯总去除率和去除速率均达到最大, 可在 45 min 内将 10 mg/L 的 NB 完全去除; 当铜含量继续降低时, 催化剂对硝基苯的去除率也随之逐渐下降。

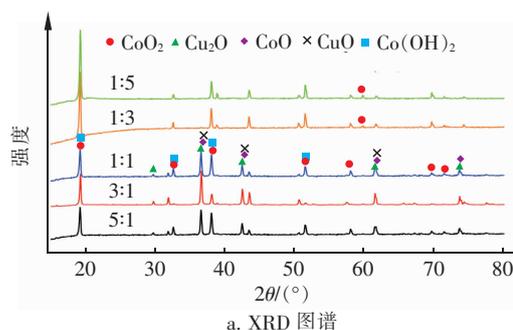
为了探究铜钴双金属氧化物催化剂催化氧化水

中难降解有机物的反应机理, 对催化剂结构和性能进行了表征。采用比表面与孔隙度分析仪对不同前驱物用量配比条件下制得的催化剂的孔结构进行表征, 结果见表 1。可以发现, 所制得的催化剂比表面积都不大, 孔容较小, 说明催化剂合成过程材料十分密实, 几乎没有形成有效的孔道, 结合图 1 中各催化剂的催化效能, 说明前驱物用量对比对催化剂比表面积的影响不明显, 并且催化剂的比表面积不是影响其性能的决定因素。

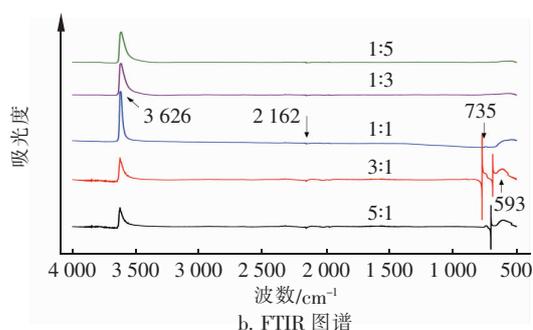
表 1 不同前驱物用量对比下制得的催化剂的孔结构
Tab. 1 Pore structure of catalysts prepared with different precursor ratios

Cu : Co	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm
1 : 5	1.1	0.001 3	0.46
1 : 3	0.8	0.000 6	0.30
1 : 1	1.1	0.001 6	0.59
3 : 1	1.3	0.000 7	0.23
5 : 1	0.8	0.000 4	0.73

不同前驱物用量对比条件下制得的催化剂的 XRD 图谱如图 2(a) 所示。与标准数据库卡片对比发现, 所制得的铜钴双金属氧化物不是单一的物种, 而是多物种的混合物。



a. XRD 图谱



b. FTIR 图谱

图 2 不同前驱物用量对比制得的催化剂的 X 射线衍射图谱和红外光谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern and infrared spectrum of catalysts prepared with different precursor ratios

当 Cu : Co 值为 1 : 5、1 : 3 (铜含量较低) 时, XRD 图谱中仅在 2θ 角为 62.4° 处出现极小的 CuO 衍射峰; 图谱中第一强峰 ($2\theta = 19^\circ$) 为 CoO_2 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 衍射峰的叠加, 该峰的峰高随着铜物种含量的增加而逐渐弱化; 当 Cu : Co 值为 1 : 1 时, 对图谱中的衍射峰分析得出, 催化剂为 CoO_2 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoO 、 Cu_2O 、 CuO 的混合物; 随着前驱物硝酸铜用量的增加, 制得的催化剂所含物质种类没有发生变化, 但是随着前驱物硝酸钴用量的增加, 可以清晰地看出制得的催化剂的物质种类主要为钴物种。从图 2 (b) 所示的 FTIR 图谱也可以得到验证, 随着铜用量的增加, 制得的催化剂在 593 cm^{-1} 处产生由 Cu—O 键振动所引起的特征峰^[15]; 而随着钴用量的增加, 制得的催化剂在此处几乎就没有产生峰。此外, 在 $3\ 626\text{ cm}^{-1}$ 处产生的特征峰是由游离的 O—H 键引起的^[16]。

2.2 不同水热温度对催化剂的影响

通过改变水热温度 (140、170、200、230 $^\circ\text{C}$) 制备不同的铜钴双金属氧化物催化剂, 并采用 X 射线衍射仪和红外光谱仪对其进行表征分析。对 XRD 图谱中衍射峰的比对分析发现, 随着水热温度的升高, 制备出的催化剂所含物种几乎是一致的, 都是由 CoO_2 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoO 、 Cu_2O 、 CuO 混合而成; 并且红外光谱分析发现, 各个水热温度下制得的催化剂表面的化学键也相差无异。

采用比表面与孔隙度分析仪测定不同水热温度下制得的催化剂的孔结构, 结果见表 2。

表 2 不同水热温度下制得的催化剂的孔结构

Tab. 2 Pore structure of catalysts prepared with different hydrothermal temperatures

水热温度/ $^\circ\text{C}$	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
140	0.38	0.000 37	0.39
170	1.43	0.000 60	0.51
200	1.06	0.001 60	0.59
230	0.25	0.000 28	0.44

由表 2 可知, 在相对高温 (230 $^\circ\text{C}$) 或低温 (140 $^\circ\text{C}$) 的条件下制得的催化剂, 比表面积要小于中间温度条件下的; 200 $^\circ\text{C}$ 下制得的催化剂的孔容与孔径相对最大。通过与 H_2O_2 构建非均相 Fenton 体系氧化降解硝基苯, 来评估各催化剂的活性。结果表明, 相比其他温度, 200 $^\circ\text{C}$ 下制得的催化剂活性要稍微好一些, 但差异也不是特别明显, 反应 60 min 时

各催化剂体系对 NB 的降解率均能达到 100%。综上所述可知, 水热温度对催化剂的物相种类构成以及性能影响甚小。

2.3 不同水热时间对催化剂的影响

在不同的水热时间 (24、36、48、60 h) 条件下制备不同的铜钴双金属氧化物催化剂, 并采用 X 射线衍射仪和红外光谱仪对其进行表征分析。对 XRD 图谱中衍射峰的比对分析发现, 随着水热时间的增加, 制备出的催化剂所含物种几乎没有发生变化, 都是由 CoO_2 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoO 、 Cu_2O 、 CuO 混合而成; 并且通过红外光谱分析发现, 各个水热时间下制得的催化剂表面的化学键也接近相同。

采用比表面与孔隙度分析仪测定不同水热时间下制得的催化剂的孔结构, 结果如表 3 所示。在 48 h 水热时间下制得的催化剂的比表面积和孔容相对最大。通过与 H_2O_2 构建非均相 Fenton 体系氧化降解硝基苯, 来评估各催化剂的活性。结果表明, 相比其他水热时间, 在 48 h 水热时间下制得的催化剂活性要稍微好一些, 但差异甚小, 在 45 min 内各催化剂体系对 NB 的降解率均能达到 100%。综上所述可知, 水热时间对催化剂的物相种类构成以及性能的影响微乎其微。

表 3 不同水热时间制得的催化剂孔结构

Tab. 3 Pore structure of catalysts prepared with different hydrothermal times

水热时间/ h	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
24	0.4	0.000 6	0.58
36	0.2	0.000 3	0.78
48	1.1	0.001 6	0.59
60	0.7	0.000 1	0.64

2.4 不同处理方式对催化剂的影响

研究了有无超声预处理、有无丙醛添加等不同处理方式对催化剂的合成及其性能的影响。不同处理方式下制得的催化剂的 XRD 图谱和 FTIR 图谱如图 3 所示, 其中, 标准条件为有超声预处理且添加丙醛。从 XRD 图谱可以很明显地发现, 没有添加丙醛条件下制得的催化剂为单一晶体 CoCuO_2 , 而其他两种条件下均为多种物质的混合, 可见有无丙醛的添加对催化剂的物种合成影响很大。从 FTIR 图谱也可以发现, 没有添加丙醛条件下制得的催化剂, 在 $3\ 626\text{ cm}^{-1}$ 处并没有产生其他条件下所出现的特征峰, 这样就可以确定 $3\ 626\text{ cm}^{-1}$ 处产生的峰可能是

由于 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 中的 O—H 键或添加的醛基被氧化为羧基后游离的 O—H 键振动所致^[16]。

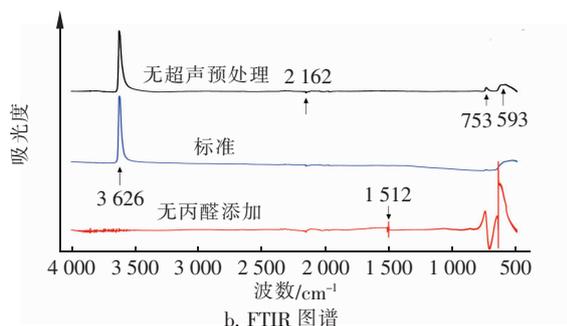
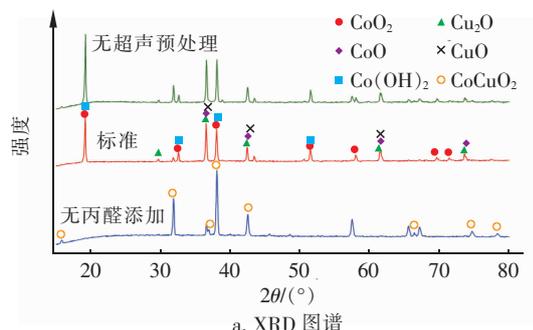


图 3 不同处理方式下制得的催化剂的 XRD 图谱和 FTIR 图谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern and infrared spectrum of catalysts prepared by different treatment methods

采用比表面与孔隙度分析仪测定不同处理方式下制得的催化剂的孔结构,结果见表 4。

表 4 不同处理方式制得的催化剂孔结构

Tab. 4 Pore structure of catalysts prepared by different treatment methods

项 目	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm
无超声预处理	1.1	0.001 0	0.62
标准条件	1.1	0.001 6	0.59
无丙醛添加	1.2	0.001 3	0.47

由表 4 可以看出,不同处理方式对催化剂的比表面积、孔容和孔径的大小几乎没有影响。通过与 H_2O_2 构建非均相 Fenton 体系氧化降解硝基苯,来评估各催化剂的活性,结果如图 4 所示。在没有添加丙醛条件下制得的催化剂构建的非均相 Fenton 体系中,反应 45 min 对 NB 的降解率只有 24.57%,而其他两种条件下均可以达到 100% 降解,这充分说明丙醛对催化剂的合成及其性能具有很大的影响,也表明单一的 CoCuO_2 作为非均相 Fenton 体系的催化剂的效果并不好。

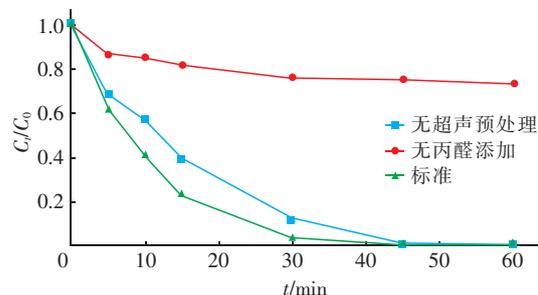


图 4 不同处理方式对催化剂降解硝基苯的影响
Fig. 4 Effect of different treatment methods on degradation of nitrobenzene by catalysts

2.5 最佳条件下制得的催化剂的表征

采用 SEM 和 TEM 对在最佳条件下制得的铜钴双金属氧化物催化剂进行表征,结果如图 5 所示。

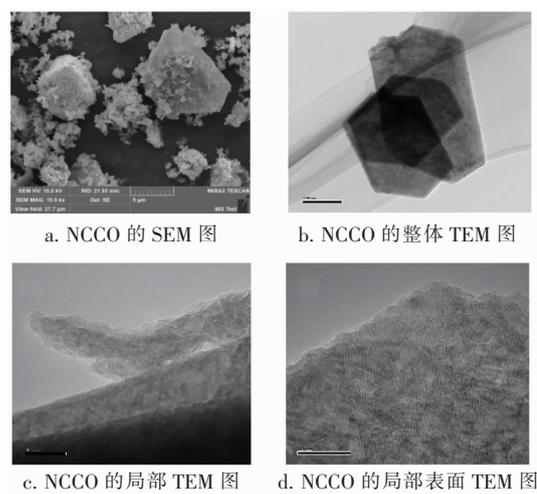


图 5 NCCO 的 SEM 和 TEM 图像

Fig. 5 SEM image and TEM image of NCCO

从图 5(a)、(b)、(c) 可以看出,制备的 NCCO 呈规则的片状堆积,具有有序可见的晶格条纹,颗粒大小为纳米级,并且有的片状颗粒表面被一些看似絮状物质不完全覆盖或深度覆盖,也有单独成团存在的絮状物,这表明元素分布不是很均匀。从图 5(d) 可以看出,NCCO 颗粒的边缘呈现出一些凹凸不平,说明结晶后的晶型不是非常完美,存在着一些缺陷。然而,正是由于这些缺陷的存在,使得活化位点变多,体系中各种物质互相接触到的可能性加大,进而使得催化剂表现出较高的催化活性。结合 XRD 结果进一步分析,推测片状颗粒有可能主要是钴元素的混合物种,而表面不完全覆盖或单独成团的絮状物质可能是铜元素的混合物种。

采用 X 射线光电子能谱仪对 NCCO 进行能谱

分析,结果如图6所示。

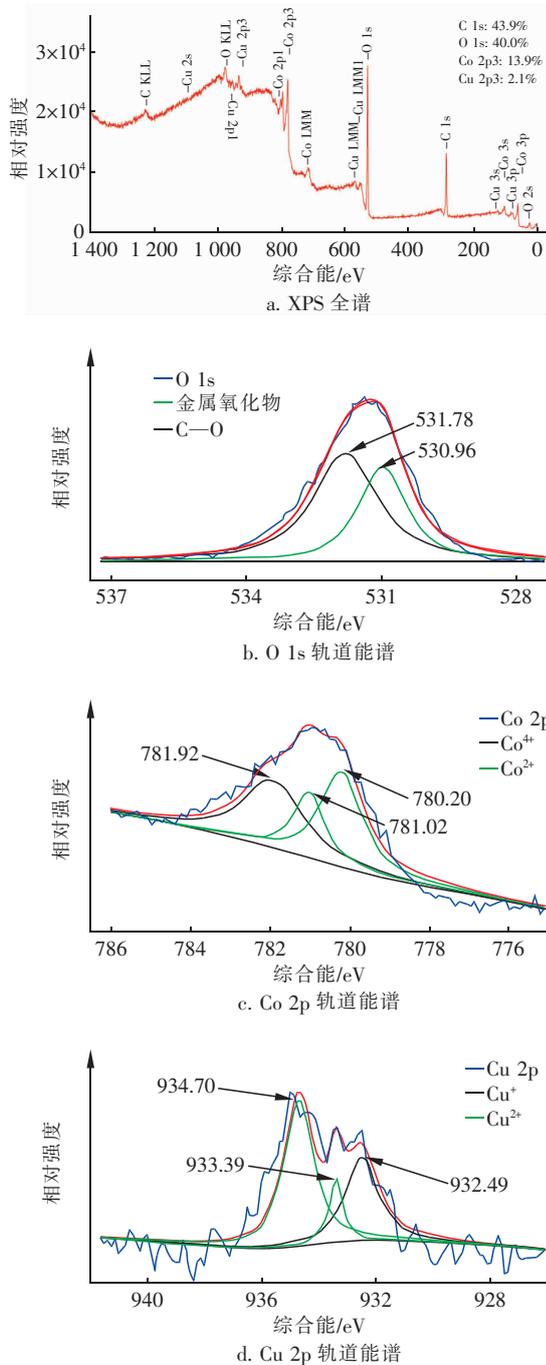


图6 NCCO的XPS表征能谱

Fig.6 XPS characterizing energy spectrum of NCCO

从图6(a)可以看出,在934.0、780.4、530.8、284.4 eV处出现的自旋轨道尖峰分别对应Cu 2p、Co 2p、O 1s、C 1s的特征峰,表明催化剂中确实含有Cu、Co、O三种主要元素,C元素可能来自于仪器和环境空气或是制备催化剂过程中加入的微量丙醛。而O 1s轨道能谱在530.96 eV和531.78 eV处有两

个特征峰,分别表示的是催化剂中的金属晶格氧含量和C—O含量。在Co 2p轨道能谱中,从780.20、781.02、781.92 eV处显示的特征峰来看,催化剂中钴元素的价态为+2价^[17]和+4价^[18],与相关研究报道一致^[17];Co(II)与Co(IV)的比大约为1.52:1。Cu 2p轨道能谱显示,在932.49、933.39、934.70 eV处出现了特征峰,这些峰分别归因于Cu₂O、CuO的振动^[19],也说明了催化剂中铜元素的价态为+1价和+2价,两者之比大约为1:1.97。

2.6 催化剂的化学稳定性

对使用过的催化剂利用重力作用进行回收,并在相同的实验条件下,进行2~4次循环再利用,结果如图7所示。可以看出,在经过多次循环使用后,NCCO在45 min内依然可以完全降解10 mg/L的NB,表明NCCO具有良好的可重复利用性。

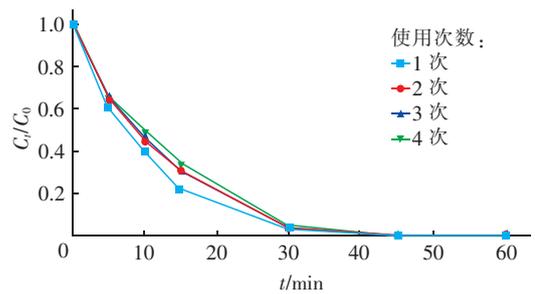


图7 不同循环使用次数的NCCO对NB的降解效果

Fig.7 Degradation effect of NB by NCCO with different recycling times

3 结论

采用水热合成法制备出具有高催化活性的纳米铜钴双金属氧化物(NCCO)。在前驱物用量配比Cu:Co为1:1、水热时间为48 h、水热温度为200℃、超声预处理、添加丙醛的条件下,所制备的NCCO具有最优的催化活性,其主要组分为CoO₂、Co(OH)₂、CoO、Cu₂O、CuO,组分中铜钴双金属的高低价态对催化氧化起到了重要作用;并且,NCCO即使是在连续使用4次后,在45 min内对NB的降解率依然为100%,说明NCCO作为非均相Fenton体系中的催化剂具有很好的化学稳定性。

参考文献:

[1] YAN Z G,ZHANG Z S,WANG H,et al. Development of aquatic life criteria for nitrobenzene in China [J]. Environmental Pollution,2012,162:86-90.

- [2] AYATI A, TANHAEI B, BAMOHARRAM F F, *et al.* Photocatalytic degradation of nitrobenzene by gold nanoparticles decorated polyoxometalate immobilized TiO₂ nanotubes [J]. *Separation & Purification Technology*, 2016, 171: 62 – 68.
- [3] CHEN Y, LI H Y, LIU W J, *et al.* Electrochemical degradation of nitrobenzene by anodic oxidation on the constructed TiO₂-NTs/SnO₂-Sb/PbO₂ electrode [J]. *Chemosphere*, 2014, 113: 48 – 55.
- [4] ABDEDAYEM A, GUIZA M, RIVAS TOLDEO F J, *et al.* Nitrobenzene degradation in aqueous solution using ozone/cobalt supported activated carbon coupling process: a kinetic approach [J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 184: 308 – 318.
- [5] BAI J F, LIU Y, YIN X H, *et al.* Efficient removal of nitrobenzene by Fenton-like process with Co-Fe layered double hydroxide [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416: 45 – 50.
- [6] LIN Y Z, HAN X K, LU H, *et al.* Study of archaea community structure during the biodegradation process of nitrobenzene wastewater in an anaerobic baffled reactor [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2013, 85: 499 – 505.
- [7] ZHANG Y L, ZHANG K, DAI C M, *et al.* An enhanced Fenton reaction catalyzed by natural heterogeneous pyrite for nitrobenzene degradation in an aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 244: 438 – 445.
- [8] ELSHAFEI G M S, YEHIA F Z, ESHAQ G, *et al.* Enhanced degradation of nonylphenol at neutral pH by ultrasonic assisted-heterogeneous Fenton using nano zero valent metals [J]. *Separation & Purification Technology*, 2017, 178: 122 – 129.
- [9] WEN Z P, ZHANG Y L, DAI C M, *et al.* Nanocasted synthesis of magnetic mesoporous iron cerium bimetal oxides (MMIC) as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for oxidation of arsenite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 287: 225 – 233.
- [10] HU S H, YAO H R, WANG K F, *et al.* Intensify removal of nitrobenzene from aqueous solution using nano-zero valent iron/granular activated carbon composite as Fenton-like catalyst [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2015, 226: 155.
- [11] DING Y B, ZHU L H, WANG N, *et al.* Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic CuFe₂O₄ as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129: 153 – 162.
- [12] LU H T, SUI M H, YUAN B J, *et al.* Efficient degradation of nitrobenzene by Cu-Co-Fe-LDH catalyzed peroxymonosulfate to produce hydroxyl radicals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 140 – 149.
- [13] MU J S, ZHANG L, ZHAO M, *et al.* Co₃O₄ nanoparticles as an efficient catalase mimic: properties, mechanism and its electrocatalytic sensing application for hydrogen peroxide [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2013, 378: 30 – 37.
- [14] ZHANG Y Y, HE C, DENG J H, *et al.* Photo-Fenton-like catalytic activity of nano-lamellar Fe₂V₄O₁₃ in the degradation of organic pollutants [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2009, 35: 727 – 737.
- [15] HABIBI M H, REZVANI Z. Nanostructure copper oxocobaltate fabricated by co-precipitation route using copper and cobalt nitrate as precursors; characterization by combined diffuse reflectance and FT infrared spectra [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 130: 309 – 312.
- [16] CHENG J P, LIU L, ZHANG J, *et al.* Influences of anion exchange and phase transformation on the supercapacitive properties of α -Co(OH)₂ [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 722/723: 23 – 31.
- [17] ZHANG G G, ZANG S H, WANG X C. Layered CO(OH)₂ deposited polymeric carbon nitrides for photocatalytic water oxidation [J]. *ACS Catalysis*, 2015, 5: 941 – 947.
- [18] PARK K, HAKEEM D A, CHA J. Synthesis and structural properties of thermoelectric Ca_{3-x}Ag_xCo₄O₉ + δ powders [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45 (16): 6990 – 6997.
- [19] ZENG S H, ZHANG W L, SLIW W, *et al.* Comparative study of CeO₂/CuO and CuO/CeO₂ catalysts on catalytic performance for preferential CO oxidation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(9): 3597 – 3605.

作者简介:刘强(1966 –),男,辽宁沈阳人,硕士,教授,主要研究方向为水资源污染控制技术。

E – mail: liuqiang6652@163.com

收稿日期:2019 – 09 – 20

修回日期:2019 – 12 – 03

(编辑:刘贵春)