

DOI:10.11918/j.issn.0367-6234.201612067

GO/CoFe₂O₄ 催化过硫酸盐降解邻苯二甲酸二丁酯效能

赵 莹¹,任月明²,张慧玉¹,李胜男¹,马 军³

(1.哈尔滨工程大学 材料与化学工程学院,哈尔滨 150001; 2.北京德威佳业科技有限公司,北京 100020;
3.城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学),哈尔滨 150090)

摘 要:为高效地去除水中环境激素类污染物,采用共沉淀法合成了氧化石墨烯负载钴尖晶石铁氧体(GO/CoFe₂O₄)催化剂,催化过硫酸盐(PMS)去除水中邻苯二甲酸二丁酯(DBP).采用 SEM、TEM、XPS、XRD 对催化剂进行表征,研究不同条件下催化 PMS 去除水中 DBP 的效果,提出催化 PMS 反应机理.结果表明,GO/CoFe₂O₄ 为颗粒状尖晶石结构,室温下,DBP 初始浓度为 2 μmol/L、催化剂投量为 0.1 g/L、PMS 浓度为 20 μmol/L、pH 为 7 时,GO/CoFe₂O₄ 催化 PMS 体系对 DBP 的去除率可达 89%,使用 5 次后催化效果仅降低 5%.该新型复合催化剂高效、具有磁性、方便回收,具有良好的工程应用前景.

关键词:氧化石墨烯;CoFe₂O₄;DBP;PMS;高级氧化

中图分类号: O647.3

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2017)08-0031-06

Efficiency of dibutyl phthalate degradation by GO/CoFe₂O₄ catalytic oxidation of peroxymonosulfate

ZHAO Ying¹, REN Yueming², ZHANG Huiyu¹, LI Shengnan¹, MA Jun³

(1.School of Material and Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001,China; 2. Beijing Dewei Jiaye Science and Technology Co., Ltd., Beijing 100020,China; 3. State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment (Harbin Institute of Technology), Harbin 150090,China)

Abstract: GO/CoFe₂O₄ was synthesized by coprecipitation to remove the environmental pollutants efficiently in the water. Dibutyl phthalate (DBP) was removed using the GO/CoFe₂O₄-catalyzed peroxymonosulfate (PMS). GO/CoFe₂O₄ was characterized by SEM, TEM, XPS and XRD. DBP removal efficiency was studied under different conditions in the water. The results showed that, at room temperature, the removal rate of DBP in the anometer spinel granulated GO/CoFe₂O₄/PMS oxidation reaction system, with the initial DBP concentration of 2 μmol/L, catalysts dosage of 0.1 g/L, PMS concentration of 20 μmol/L and pH of 7.0. The removal efficiency of DBP only decreased 5% after 5 times. The new composite catalyst had a potential engineering application prospect due to its high efficiency and easy recovery.

Keywords: graphene oxide (GO); CoFe₂O₄; DBP; PMS; advanced oxidation processes

以邻苯二甲酸二丁酯(DBP)为代表的环境雌激素类污染物分布广泛,难以被生物降解,易进入水环境中,并通过食物链等进入生物体内进行富集,对健康造成伤害^[1-2].基于硫酸根自由基的高级氧化法因氧化力强、低能耗、二次污染小等优势,近年来受到众多学者的广泛研究^[3-5].尖晶石铁氧体是一种不溶于水且具磁性的稳定化合物,对过硫酸盐(PMS)具有一定的活化作用^[6].Lin等^[7]研究了4种不同A位金属的尖晶石铁氧体催化过硫酸盐降解水中DBP的实验,得出CoFe₂O₄

催化降解DBP效果最好且具有较强磁性.石墨烯具有较大的比表面积、良好的稳定性和吸附能力,与催化剂负载能够显著提高催化效能^[8-9].伊玉等^[10]制备出可磁性回收催化剂CoFe₂O₄/GO,并用于催化过硫酸盐降解酸性橙Ⅱ,水中COD去除率可达到90%以上.Luo等^[11]制备ZnO/石墨稀用于光催化降解亚甲基蓝,降解效果约为纯ZnO的2.5倍.目前,将复合型石墨烯催化剂用于催化氧化过硫酸盐去除水中污染物的研究较少.

本文采用共沉淀方法制得复合型GO/CoFe₂O₄催化剂,并用于催化PMS去除水中DBP,通过扫描和透射电镜、X射线衍射仪、X射线光电子能谱分析对GO/CoFe₂O₄性能进行了研究,考察了不同水质条件下GO/CoFe₂O₄催化PMS去除水中DBP的效果,提出了催化反应机理,并对催化剂的稳定性进行了研究.

收稿日期:2016-12-15

基金项目:国家自然科学基金面上科学基金(51178134);
中国博士后面上资助项目

作者简介:赵 莹(1994—),女,硕士研究生;
任月明(1974—),女,副教授,博士生导师;
马 军(1962—),男,博士生导师,长江学者特聘教授

通信作者:任月明,rym0606@163.com

1 实 验

1.1 试剂和仪器

硝酸钴(天津市巴斯夫化工有限公司),硝酸铁(天津市光复精细化工研究所),氢氧化钠(天津市大陆化学试剂厂),氧化石墨烯溶液(自制),过硫酸盐(PMS, Sigma Aldrich),邻苯二甲酸二丁酯(DBP, 天津市复宇精细化工有限公司),乙醇(EtOH, 天津市天力化学试剂有限公司),叔丁醇(TBA, 天津市福晨化学试剂厂),去离子水.除过硫酸盐为优级纯外,其余均为分析纯.

S-4800 型扫描电子显微镜(SEM, 日本日立公司);JSM-2010 型透射电子显微镜(TEM, 日本电子株式会社);XSAM 800 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, 英国岛津公司);D/max-TTR-III 系列 X 射线衍射仪(XRD, 日本理学公司);1100 型高效液相色谱仪(HPLC, 美国安捷伦公司);DK-98-1 型电热恒温水浴锅(天津泰斯特公司);DK-98-II 型电子万用炉(天津泰斯特公司);SHZ-D(III)型真空抽滤机(巩义市予华仪器有限责任公司).

1.2 GO/CoFe₂O₄ 的制备

量取 75 mL 氧化石墨烯溶液超声均匀待用,并配制 4 mol/L NaOH 溶液备用.称取 0.01 mol 硝酸钴和 0.02 mol 硝酸铁溶于 25 mL 水中,将石墨烯溶液与混合溶液置于三口瓶中,90 ℃ 水浴加热并机械搅拌均匀后缓慢滴入 30 mL NaOH 溶液,反应 2 h,重复过滤洗涤至滤液呈中性,抽滤,将反应物放入烘箱内 80 ℃ 烘干 5 h,取出研磨,获得粉末状 GO/CoFe₂O₄ 催化剂.

1.3 性能测试方法

1.3.1 物理性能表征

将样品在 80 ℃ 下烘干 12 h,采用 SEM 和 TEM 在不同放大倍数下对催化剂的表面形貌进行表征.采用 XPS 分析判断样品中所含元素种类及价态.将样品研磨干燥后采用 XRD 对催化剂晶型进行表征.测试条件为:CuK α /石墨单色器,管电压 30 kV,管电流 150 mA,步进角度为 0.1°,扫描速率为 10(°)/min,扫描角度为 10°~90°.

1.3.2 DBP 分析方法

采用 HPLC 对 DBP 进行检测,检测条件为:流动相中去离子水与甲醇的比例为 1:4,进样量为 80 μ L,波长为 280 nm,柱温为 35 ℃,流量为 1 mL/min,检测时长为 6 min.DBP 去除率

$$E = (1 - \rho / \rho_0) \times 100\%.$$

式中 ρ_0 、 ρ 分别为零时刻和 t 时刻 DBP 的质量浓度(mg/L).

1.4 催化 PMS 及反复利用实验

取 500 mL 浓度为 2 μ mol/L 的 DBP 溶液于烧杯中,量取 0.007 8 g PMS 溶于 DBP 溶液中,则 PMS 浓度为 20 μ mol/L.采用 NaOH 调节溶液 pH 为中性,然后加入 0.05 g GO/CoFe₂O₄,搅拌.每隔一定时间取样 5 mL 于比色管中,加入 0.12 mmol/L 的 NaNO₂ 作为淬灭剂,0.45 μ m 滤膜过滤,装于液相小瓶中待测.实验在自然光照下进行.分别改变温度、催化剂投量及 DBP 初始浓度,测定并计算 GO/CoFe₂O₄/PMS 体系中 DBP 去除率.反应完成后,溶液中催化剂采用磁铁收集分离,反复冲洗,80 ℃ 真空烘干回用.循环使用 5 次.

2 结果与分析

2.1 性能表征

2.1.1 催化剂形貌分析

图 1 为不同催化剂的 TEM、SEM 图.由图 1(a)可知,本实验制备的 GO 呈片状结构,由于在 GO 表面存在各种有机官能团破坏了 π 键,导致片层产生褶皱.由图 1(b)可知,CoFe₂O₄ 边界十分清晰.图 1(c)、(d)为不同放大倍数的复合 GO/CoFe₂O₄,可见 GO 与 CoFe₂O₄ 堆叠在一起,部分表面存在沉积,浅灰色区域为 GO 负载材料,而暗点则对应着 CoFe₂O₄ 颗粒的存在,在 GO/CoFe₂O₄ 边缘可见 GO 片层边界清晰.在制备过程中,机械搅拌的作用没有使铁氧体脱落,说明该催化剂具有一定机械强度.图 1(e)中 CoFe₂O₄ 呈颗粒状,形状大小不一,表面粗糙,粒径为 10 μ m 左右.图 1(f)为复合了石墨烯的 GO/CoFe₂O₄ 催化剂,仍呈颗粒状,表面凹凸不平,且存在孔隙,粒径变小至 2 μ m 左右.复合催化剂是在原位化学反应状态下合成的,在复合反应过程中,钴铁氧体在片层石墨烯表面沉积形成,石墨烯表面的基团限制了钴铁氧体的生长,所以形成的复合催化剂粒径变小.

2.1.2 X 射线光电子能谱(XPS)分析

图 2 为 GO/CoFe₂O₄ 的 XPS 谱图,可知 GO/CoFe₂O₄ 中含有 C、Co、Fe 和 O 元素,C 1s 的特征峰出现在 284.5 eV 处,说明 GO 成功与 CoFe₂O₄ 复合.O 1s 峰位置出现在 530.1 V 处,Fe 2p 的特征峰位在 710.1 V 处,表明催化剂中铁元素以 +3 价存在,Co 2p 的特征峰出现在 780.1 V 处,Co 元素以 +2 存在于催化剂中^[12].

2.1.3 催化剂的晶体结构(XRD)分析

图 3 为不同催化剂的 XRD 谱图,可知 CoFe₂O₄ 和 GO/CoFe₂O₄ 具有相似 XRD 晶型,并且样品的特征峰均与 CoFe₂O₄ 的特征峰图谱(JCPDS:22-1086)呈现出较好的匹配性,特征峰的位置分别在 $2\theta =$

18.36°、30.30°、35.58°、43.20°、53.91°、57.15° 和 62.79° 7 个位置,所对应的布拉格晶面为 (111)、(222)、(311)、(400)、(422)、(511) 以及 (440)。其中三强峰的位置为 30.30° (220)、35.58° (311) 和

62.79° (440),所属空间群为 Fd-3m (227),同时证明催化剂均属于尖晶石结构.与 CoFe₂O₄ 衍射峰相比,GO/CoFe₂O₄ 形成的衍射峰强度更高,是由于铁氧体负载到 GO 表面,增加了 CoFe₂O₄ 的结晶度^[13].

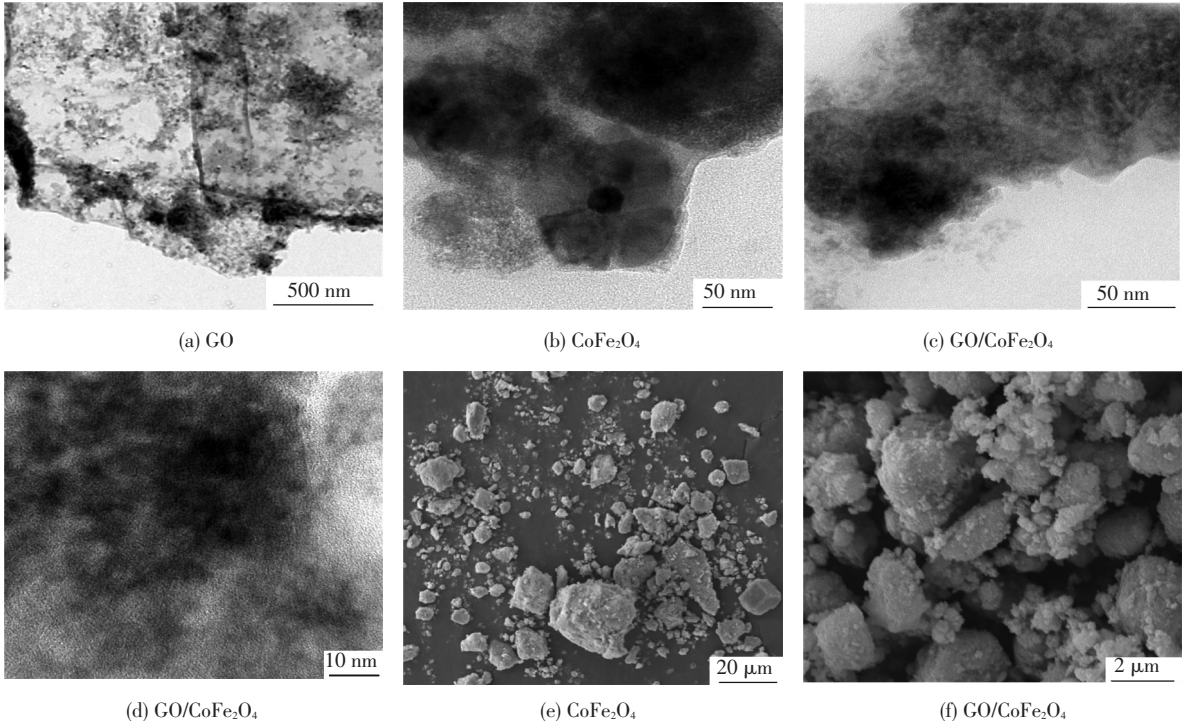


图 1 不同催化剂的 TEM、SEM 图

Fig.1 TEM,SEM charts of different catalysts

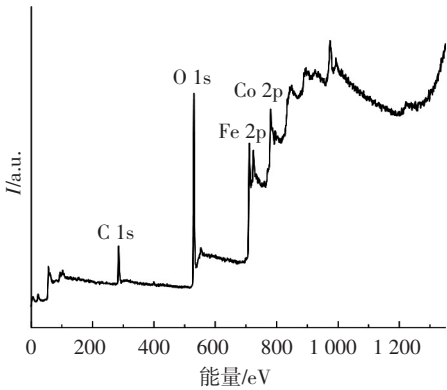


图 2 GO/CoFe₂O₄ 的 XPS 谱图

Fig.2 XPS pattern of GO/CoFe₂O₄

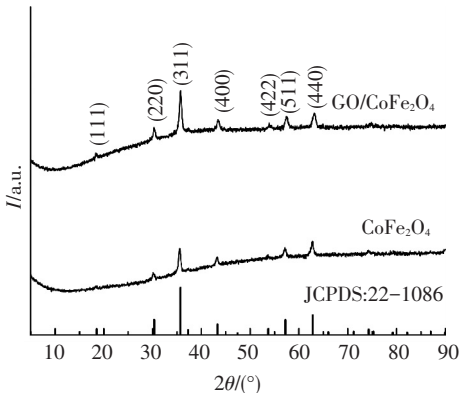


图 3 不同催化剂的 XRD 谱图

Fig.3 XRD patterns of different catalysts

2.2 不同体系 DBP 降解效果

图 4 为不同体系下催化 PMS 降解 DBP 效果曲线.在自然光照条件下,前 5 min 内两种催化剂催化 PMS 对 DBP 的降解速率非常快,随着反应的进行降解曲线逐渐趋于平稳,直至 30 min 时,降解反应基本完成. CoFe₂O₄ 催化 PMS 对 DBP 的去除率为 49%,而 GO/CoFe₂O₄ 对 DBP 去除率为 89%,相比 CoFe₂O₄ 提高 40%.说明石墨烯的加入可能改变了 CoFe₂O₄ 原有的表面结构,使其表面活性位点增多,与 PMS 接触几率增加,从而提高 DBP 的去除率.而黑暗条件下,GO/CoFe₂O₄ 催化 PMS 对 DBP 去除率为 81%,相比自然光照条件下降低 7%,可见自然光对催化降解体系影响不大.

2.3 不同催化条件对 DBP 降解效果影响

2.3.1 温度的影响

考虑在实际工程应用中,提高温度到 60 ℃ 以上会大大增加运行成本,本实验研究的温度范围为 20~50 ℃.图 5 为不同温度条件下,不同体系 DBP 的去除效果曲线.随着温度的增加,DBP 的去除率有小幅增加,当系统温度达 50 ℃ 时,单独 PMS 对 DBP 去除率为 20%左右,可见在 50 ℃ 以下,温度对 PMS 的活化作用并不明显.同样,在 GO/CoFe₂O₄ 催化 PMS 体系中,DBP 的去除率随着温度的增加而增

大,且前 3 min 内降解速率非常快,反应进行 5 min 时 DBP 降解基本完成.20 ℃ 时,体系中 DBP 的去除率为 89%.当系统温度达 50 ℃ 时,DBP 的去除率为 93%,提高 4%,相比单独 PMS 体系对 DBP 去除率提高了 73%,说明 GO/CoFe₂O₄ 活化 PMS 明显加快 DBP 的降解速率.综上,实际工程中以 20 ℃ 为反应温度,可以减少运行成本,并能保证 DBP 的有效去除.

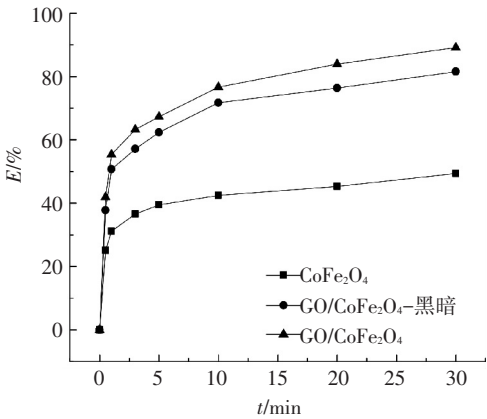


图 4 不同体系下催化 PMS 降解 DBP 效果

Fig.4 Removal efficiency of DBP by catalysis of PMS in different systems

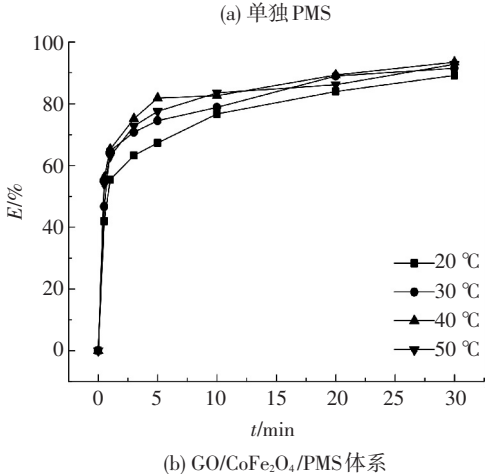
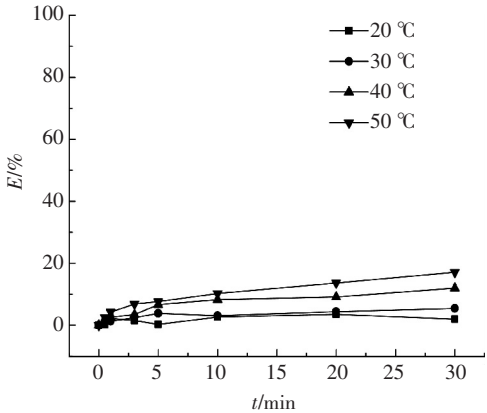


图 5 温度对单独 PMS 与 GO/CoFe₂O₄/PMS 体系降解 DBP 效果的影响

Fig.5 Effect of temperature on degradation of DBP in PMS alone and GO/CoFe₂O₄/PMS systems

2.3.2 催化剂投量的影响

图 6 为不同 GO/CoFe₂O₄ 投量对 DBP 去除效果的影响曲线.可知当催化剂的投量为 0.02 g/L 时,GO/CoFe₂O₄/PMS 氧化体系对 DBP 的去除率为 51%,随着催化剂投量增加,对 DBP 的去除率也随之提高,当催化剂投量达 0.1 g/L 时,体系对 DBP 的去除率可提高到 89%.这是由于在该催化氧化体系中,催化剂表面的活性点位对催化过程至关重要,催化剂投量的增加相当于增加了催化剂表面活性的点位数量,提高了 PMS 活化速率.继续提高催化剂投量使其达到 0.2 g/L 时,体系 DBP 去除率并没有增加.且当催化剂投量达 0.4 g/L 时,体系对 DBP 的去除率反而呈现下降的趋势为 81%.催化剂一方面可以提供催化所需的活性点位,另一方面过多的催化剂可能淬灭体系中已经产生的羟基自由基和硫酸自由基,从而使得体系对 DBP 的降解效果受到影响.

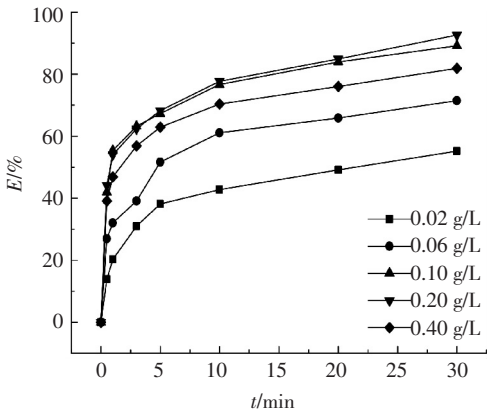


图 6 GO/CoFe₂O₄ 投量对 DBP 去除效果的影响

Fig.6 Effect of GO/CoFe₂O₄ dosage on the degradation of DBP

2.3.3 初始 DBP 浓度的影响

图 7 为 DBP 初始浓度对污染物去除效果的影响.可以看出,当 DBP 初始浓度分别为 1、2、4 μmol/L 时,GO/CoFe₂O₄/PMS 氧化体系对 DBP 去除率分别为 96%、89%、70%.当 DBP 浓度为 1 μmol/L 时,体系对 DBP 降解速率非常快,5 min 基本完全降解,由于 DBP 浓度过小,体系中 PMS 浓度相对较高,使得降解反应迅速完成.而 DBP 浓度为 2 μmol/L 时,前 3 min 内 DBP 降解速率非常快,在 10 min 左右基本达到稳定,对体系中 PMS 充分利用.当 DBP 浓度为 4 μmol/L 时,体系中 DBP 的去除率明显降低,这可能是由于溶液中 DBP 浓度过大,一方面阻止了催化剂与 PMS 的接触机会,另一方面由于 PMS 相对浓度较低,产生的羟基自由基和硫酸根自由基等活性自由基有限,无法充分降解目标物.当 DBP 初始浓度为 2 μmol/L 时,GO/CoFe₂O₄/PMS

体系对 DBP 去除效能最佳.

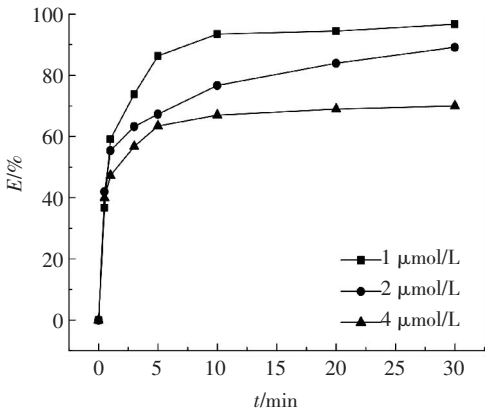


图 7 DBP 初始浓度对 DBP 降解效果的影响

Fig.7 Effect of initial concentration of DBP on the degradation of DBP

2.4 催化剂的重复利用性

催化剂能够改变化学反应的速度,但其在反应过程前后的化学性质与其本身结构并不发生变化.GO/CoFe₂O₄ 有较强的磁性,在实验结束后,可用磁铁将其与溶液分离,并进行循环利用实验.图 8 为 GO/CoFe₂O₄ 经过 5 次循环使用后,在催化 PMS 体系中对 DBP 降解效果.可以看出,循环使用该复合催化剂的催化效能没有明显的影响,催化体系仍保持较高的污染物降解性能.首次使用的 GO/CoFe₂O₄/PMS 体系对 DBP 的去除率为 89%,重复 5 次试验后,对 DBP 的去除率为 84%.DBP 去除率的降低可能是由于 GO/CoFe₂O₄ 在催化和回收洗涤过程中有少部分金属离子溶出或少部分催化剂随水流失导致其质量减少.

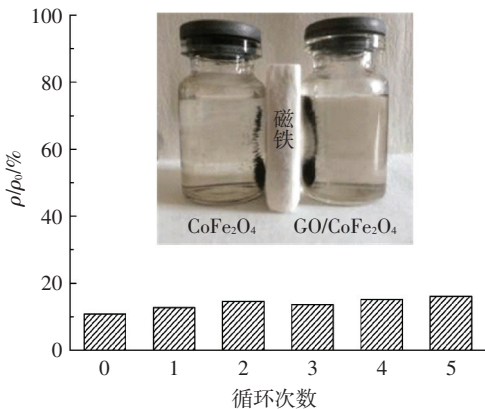


图 8 GO/CoFe₂O₄ 的循环利用实验

Fig.8 Degradation of DBP in recycling use of GO/CoFe₂O₄

2.5 GO/CoFe₂O₄ 催化 PMS 机理

为验证 GO/CoFe₂O₄ 催化 PMS 去除 DBP 体系中自由基种类,进行自由基淬灭实验.由于叔丁醇(TBA)与硫酸根自由基(SO₄^{-·})和羟基自由基(·OH)的反应速率常数分别为(4~9.1)和(3.8~

7.6)×10⁹ L·mol⁻¹·s⁻¹,前者反应速率比后者小约 10 000 倍,当反应液中同时含有两者自由基时,TBA 会淬灭·OH 反应,保留 SO₄^{-·}.而乙醇(EtOH)与 SO₄^{-·}和·OH 的反应速率常数接近,所以 EtOH 可同时淬灭两者^[14-15].图 9 为 GO/CoFe₂O₄ 催化 PMS 降解 DBP 体系中的自由基淬灭实验曲线,可见当体系中加入 TBA 时,30 min 时 DBP 去除率从 89% 降到 49%,说明在体系中存在一部分·OH 被 TBA 捕获,从而影响降解效果.另一方面,当体系中加入 EtOH 时,DBP 的去除率大幅下降,只有 17% 的 DBP 被降解,对比加入 TBA 的体系中 DBP 去除率,可说明体系中除了·OH 还存在 SO₄^{-·},且·OH 和 SO₄^{-·}对降解 DBP 的贡献率分别为 56%、44%.因此,当两者都被 EtOH 捕获时,自由基对于污染物降解效果大大降低.

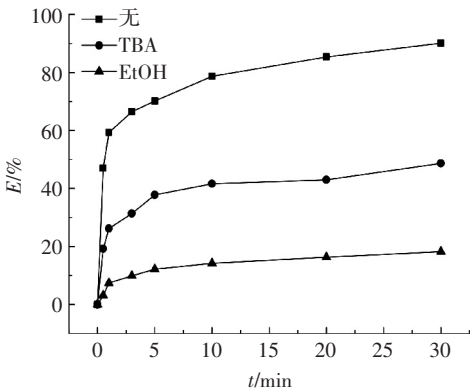


图 9 催化 PMS 降解 DBP 体系中的自由基淬灭实验

Fig.9 DBP degradation rate by activation of PMS with and without radical scavengers of TBA and EtOH

图 10 为 GO/CoFe₂O₄ 催化 PMS 降解 DBP 反应机理图,催化剂吸附水分子在其表面,形成表面羟基(·OH).由于 GO/CoFe₂O₄ 表面存在大量表面羟基点位,≡Co(II)可与·OH 相结合,与水中 PMS 反应,产生 SO₄^{-·}和·OH,同时完成≡Co(II)到≡Co(III)的转变.生成的≡Co(III)与 PMS 继续反应,进一步产生 SO₄^{-·}和≡Co(II),完成一个循环过程达到催化效果^[16].相似地,对于铁元素也有类似的反应机理.几个反应同时进行,伴随着催化剂的再生,直到 PMS 消耗完全并产生大量 SO₄^{-·}和·OH.由于 SO₄^{-·}大量分布在水中,在 SO₄^{-·}与目标物反应的同时,也会对周围的 H₂O 进行夺 H 作用,进而生成·OH,体系中的 SO₄^{-·}和·OH 共同作用将 DBP 降解.由于石墨烯的加入改善了 GO/CoFe₂O₄ 催化剂形貌及微观结构,相比 CoFe₂O₄,比表面积增大,表面羟基浓度提高,从而可以增强 GO/CoFe₂O₄ 的催化性能.

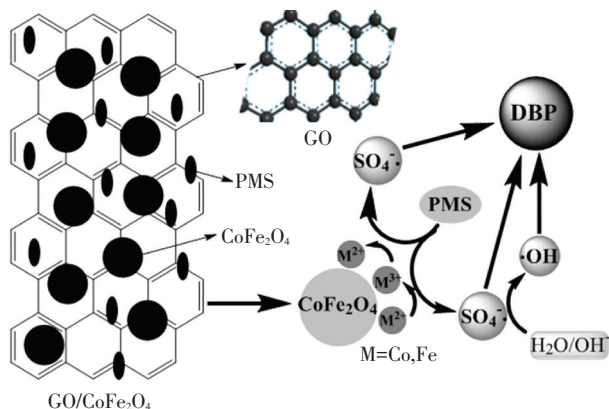


图 10 GO/CoFe₂O₄ 催化 PMS 降解 DBP 反应机理

Fig.10 Mechanism of DBP degradation by catalysis of PMS on GO/CoFe₂O₄

3 结 论

1) 制备的复合型 GO/CoFe₂O₄ 催化剂呈颗粒状, 表面粗糙, 尖晶石结构, 平均粒径为 2 μm, 该催化剂中存在 Fe、Co、O 和 C 元素, GO 成功与 CoFe₂O₄ 复合。

2) 室温下, DBP 初始浓度为 2 μmol/L、催化剂投量为 0.1 g/L、PMS 浓度为 20 μmol/L、pH 为 7 时, GO/CoFe₂O₄ 催化 PMS 对 DBP 的去除率可达 89%, 具有较好的催化效能。重复使用 5 次后, 其催化效果仅降低 5%, 该催化剂具有良好的重复使用性。

3) 在 GO/CoFe₂O₄/PMS 体系中, 由于电子转移作用, 使得 Co(II)/Co(III) 与 Fe(II)/Fe(III) 相互转换, 进而催化 PMS 产生大量的 SO₄^{•-}, 同时 SO₄^{•-} 可对 H₂O 产生夺 H 作用, 生成 ·OH, 体系中共存两种自由基对 DBP 进行降解。

参考文献

- [1] CIRILLO T, FASANO E, ESPOSITO F, et al. Di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) and dibutylphthalate (DBP) exposure through diet in hospital patients[J]. Food and Chemical Toxicology, 2012, 51(1): 434–438.
- [2] GULTEKIN I, INCE N H. Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes [J]. Journal of Environmental Management, 2007, 85 (4): 816–832. DOI: 10.1016/j.jenvman.2007.07.020.
- [3] 李丽, 刘占孟, 聂发挥. 过硫酸盐活化高级氧化技术在污水处理中的应用[J]. 华东交通大学学报, 2014(6): 114–118. DOI: 10.16749/j.cnki.jecjtu.2014.06.005.
- LI Li, LIU Zhanmeng, NIE Fahui. Application of advanced oxidation technology by activation peroxydisulfate in wastewater treatment process [J]. Journal of East China Jiaotong University, 2014, 6: 114–118. DOI: 10.16749/j.cnki.jecjtu.2014.06.005.
- [4] DO S H, JO J H, JO Y H, et al. Application of a peroxydisulfate/cobalt (PMS/Co(II)) system to treat diesel-contaminated soil [J]. Chemosphere, 2009, 77(8): 1127–1131. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.08.061.

- [5] SHI Penghui, DAI Xianfeng, ZHENG Hongai, et al. Synergistic catalysis of Co₃O₄ and graphene oxide on Co₃O₄/GO catalysts for degradation of Orange II in water by advanced oxidation technology based on sulfate radicals [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 240(11): 264–270. DOI: 10.1016/j.cej.2013.11.089.
- [6] 仙晓宁, 孙建安. CoFe₂O₄ 纳米颗粒的制备及其磁学性能 [J]. 有色金属文摘, 2015, 5: 114–115.
- XIAN Xiaoning, SUN Jian'an. Preparation and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles [J]. Nonferrous Metals Abstract, 2015, 5: 114–115.
- [7] REN Yueming, LIN Lingqiang, MA Jun, et al. Sulfate radicals induced from peroxydisulfate by magnetic ferrosilicate MFe₂O₄ (M=Co, Cu, Mn, and Zn) as heterogeneous catalysts in the water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 572–578. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.10.051.
- [8] ZOU Yuqin, KAN Jin, WANG Yong. Fe₂O₃-graphene rice-on-sheet nanocomposite for high and fast lithium ion storage [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115 (42): 20747–20753. DOI: 10.1021/jp206876t.
- [9] ZHU Xianjun, ZHU Yanwu, MURALI S, et al. Nanostructured reduced graphene oxide/Fe₂O₃ composite as a high-performance anode material for lithium ion batteries [J]. ACS Nano, 2011, 5 (4): 3333–3338. DOI: 10.1021/nm200493r.
- [10] 伊玉. 可回收磁性材料 CoFe₂O₄/GO 催化 PMS 降解染料废水的性能研究 [D]. 上海: 东华大学, 2014.
- YIN Yu. The research on the degradation of dye wastewater using PMS activation by magnetically separable CoFe₂O₄ immobilized on GO [D]. Shanghai: Donghua University, 2014.
- [11] LUO Qiuping, YU Xiaoyun, LEI Bingxin, et al. Reduced graphene oxide-hierarchical ZnO hollow sphere composites with enhanced photocurrent and photocatalytic activity [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116 (14): 8111–8117. DOI: 10.1021/jp2113329.
- [12] KONDOH H, TOYOSHIMA R, MONYA Y, et al. In situ analysis of catalytically active Pd surfaces for CO oxidation with near ambient pressure XPS [J]. Catalysis Today, 2016, 260: 14–20. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.05.016.
- [13] MENG Na, PRIESTLEY R C E, ZHANG Yanqiu, et al. The effect of reduction degree of GO nanosheets on microstructure and performance of PVDF/GO hybrid membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 501: 169–178. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.12.004.
- [14] 袁瑞霞. 基于自由基反应的高盐染料废水降解动力学及有机卤代物(AOX)生成机制研究 [D]. 上海: 东华大学, 2012.
- YUAN Ruixia. Free radicals based degradation kinetics and AOX formation mechanisms in the treatment of high salinity dye wastewater [D]. Shanghai: Donghua University, 2012.
- [15] GUAN Yinghong, MA Jun, LI Xuchun, et al. Influence of pH on the formation of sulfate and hydroxyl radicals in the UV/peroxydisulfate system [J]. Environ Sci Technol, 2011, 45(21): 9308–9314. DOI: 10.1021/es2017363.
- [16] LI Xuning, WANG Zhaohui, ZHANG Bo, et al. Fe_xCo_{3-x}O₄ nanocages derived from nanoscale metal-organic frameworks for removal of bisphenol A by activation of peroxydisulfate [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181: 788–799. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.08.050.