

DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20220058

Cu-Mg-Ce 复合氧化物活化过硫酸钠降解罗丹明 B

郭涛¹, 陈彦新², 贾青竹¹

(1. 天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457; 2. 山东省临沂市生态环境局临沭县分局, 临沂 276700)

摘要: 利用共沉淀法制备 Cu-Mg-Ce 复合氧化物, 比较不同体系活化过硫酸钠(PS)对罗丹明 B 的去除效果, 考察催化剂投加量、氧化剂 PS 浓度、底物初始质量浓度、溶液初始 pH 对罗丹明 B 去除的影响。结果表明: Cu-Mg-Ce 复合氧化物投加量为 1.0 g/L、PS 浓度为 1 mmol/L、底物初始质量浓度为 10 mg/L 时, 罗丹明 B 的最高去除率可达 99.47%; Cu-Mg-Ce/PS 体系可有效降解罗丹明 B 的初始质量浓度范围为 5~20 mg/L, pH 范围为 5~7。Cu-Mg-Ce 复合氧化物具有良好的稳定性, 循环使用 5 次后, 罗丹明 B 的去除率 >97%。Cu-Mg-Ce 复合氧化物活化 PS 的机理推演证明, Cu 与 Ce 具有协同作用, 反应过程中发生电子转移, 催化剂中 Ce^{3+}/Ce^{4+} 、 Cu^{2+}/Cu^{+} 之间进行转化产生 Cu^{+} , 进而活化 PS 形成 $SO_4^{\cdot-}$, 有效降解罗丹明 B。

关键词: Cu-Mg-Ce 复合氧化物; 过硫酸钠活化; 罗丹明 B

中图分类号: X703.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6510(2022)06-0027-06

Activation of Sodium Persulfate by Cu-Mg-Ce Composite Oxides for Degradation of Rhodamine B

GUO Tao¹, CHEN Yanxin², JIA Qingzhu¹

(1. College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
2. Linshu County Branch, Linyi Ecological Environment Bureau of Shandong Province, Linyi 276700, China)

Abstract: In our study Cu-Mg-Ce composite oxide was prepared with the use of a co-precipitation method, the effects of different systems on the removal of rhodamine B by activated sodium persulfate (PS) were compared, and the effects of catalyst dosing, PS concentration, initial rhodamine B concentration and initial pH of the solution on the removal of rhodamine B were investigated. The results of our study showed the highest removal rate of rhodamine B was 99.47% at Cu-Mg-Ce composite oxide dosage of 1.0 g/L, PS concentration of 1 mmol/L and initial rhodamine B concentration of 10 mg/L. The Cu-Mg-Ce/PS system could effectively degrade rhodamine B in the initial concentration range of 5-20 mg/L and pH range of 5-7. The Cu-Mg-Ce composite oxide had good stability and the rhodamine B removal rate was >97% after 5 cycles. The principle deduction of Cu-Mg-Ce composite oxide activation of PS demonstrates that Cu and Ce have a synergistic effect, with electron transfer occurring during the reaction and conversion between Ce^{3+}/Ce^{4+} and Cu^{2+}/Cu^{+} in the catalyst to produce Cu^{+} , which in turn activates PS to form $SO_4^{\cdot-}$ for effective degradation of rhodamine B.

Key words: Cu-Mg-Ce composite oxide; activation of sodium persulfate; rhodamine B

我国是世界染料第一大国。随着染料行业的发展, 染料废水排放量也随之增大, 我国工业废水排放总量大约为 2.28×10^{10} t/a, 其中纺织废水排放量约为 2.0×10^9 t/a, 而纺织废水中约 80% 为染料废水^[1]。染料废水具有成分复杂、有机物含量高、可生化性差、

色度高、毒性大等特点^[2-4], 常规方法很难将其处理达标, 因此, 染料废水成为近年来典型的难降解有机废水之一^[5]。罗丹明 B (RhB) 结构式如图 1 所示, 分子式为 $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$, 相对分子质量为 479.01。罗丹明 B 稳定性好、质优价廉, 被广泛应用于染料激光材

收稿日期: 2022-03-15; 修回日期: 2022-05-19

作者简介: 郭涛 (1997—), 汉, 江西赣州人, 硕士研究生; 通信作者: 贾青竹, 教授, jiaqingzhu@tust.edu.cn

料和印刷造纸业等。然而,已有研究证明罗丹明 B 能够对血液系统以及肝、脾、肾等内脏器官造成一定损害,甚至可以致癌、致畸、致死^[6]。

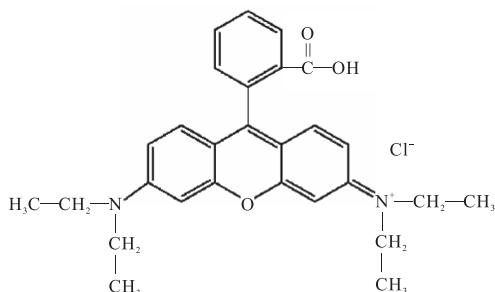


图1 罗丹明 B 的结构式

Fig. 1 Structural formula of rhodamine B

化学法可以利用强氧化剂将污染物降解,常用的化学法有臭氧氧化法、芬顿法(Fenton 法)和光催化法等^[7-9],这些方法在反应中产生的羟自由基($\cdot\text{OH}$)可与大多数有机物发生氧化还原反应。硫酸根自由基氧化技术是目前有机废水处理的热点,相比羟自由基,硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)具有更高的氧化还原电位,其官能团选择性好,对底物的氧化更具选择性^[10-11]。孙威等^[12]使用 5 种过渡金属离子(Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ag^+)活化的过硫酸盐对甲基橙进行降解,研究发现在金属离子用量相同的条件下, Fe^{2+} 活化效果最好,但对甲基橙的降解率只有 90%,且要求溶液 pH 必须控制在 5~6。Yang 等^[13]利用浸渍法制备的催化剂 Co/TiO_2 (物质的量比为 1:10)活化过一硫酸盐(PMS),其活化能力远高于 Co_3O_4 。苏冰琴等^[14]使用 Fe_3O_4 活化过二硫酸盐同步去除污染物诺氟沙星和铅,在最优条件下诺氟沙星的去除率可达 90.2%,铅的去除率可达 99.5%,但是其稳定性较差,非常容易氧化导致其催化活性降低,4 次循环使用后去除率只有 40%。

研究表明 Fenton 法^[15]、光催化法^[16]以及电化学法^[17]等对罗丹明 B 印染废水都有较好的处理效果。但是,Fenton 法会产生大量铁泥,光催化法的催化剂循环使用过后会出现性能衰减,电化学法能耗过高。最近研究发过硫酸盐活化法对罗丹明 B 有较好的降解效果。张凯等^[18]用合成出的 Fe_3O_4 /水热炭活化过硫酸盐降解罗丹明 B,降解率可达 94.6%。李静等^[19]采用 Ce-Fe 复合催化剂活化过硫酸盐用于罗丹明 B 的降解,罗丹明 B 在 45 min 后降解率达到 88.9%。

本文利用共沉淀法制备的 Cu-Mg-Ce 复合氧化

物活化过硫酸钠(PS)用于降解罗丹明 B,对比了不同体系对罗丹明 B 的去除效果,考察不同催化剂投加量、底物初始质量浓度、氧化剂 PS 浓度、溶液初始 pH 对罗丹明 B 降解的影响,并且考察催化剂的稳定性,推断出催化剂活化 PS 降解罗丹明 B 的机理。本研究作为处理其他难降解的有机废水提供了参考。

1 材料与方法

1.1 原料与仪器

硝酸铜水合物,分析纯,上海麦克林生物科技有限公司;硝酸铈水合物,分析纯,天津市光复精细化工研究所;硫酸镁水合物、无水碳酸钠,分析纯,天津市博欧特化工贸易有限公司;PS、乙醇,分析纯,天津市大茂化学试剂厂;氢氧化钠,分析纯,上海市阿拉丁生化科技有限公司;硝酸,分析纯,天津市化学试剂五厂。

TU-1810 型紫外可见-分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;Milli-Q system 型净水系统(用于制备配制溶液所使用的超纯水),德国 Merck KGaA 公司。

1.2 催化剂制备

利用共沉淀法制备 Cu-Mg-Ce 复合氧化物。具体制备过程如下:配制 50 mL $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 物质的量比为 1:1:1 的混合溶液 A;配制 50 mL NaOH 与 Na_2CO_3 物质的量比为 2:1 的混合碱性溶液 B;将混合溶液 A 滴加到 50 mL 超纯水中,恒定滴加混合碱性溶液 B 以保持 $\text{pH} = 9.0$,得到混合体系 C;将混合体系 C 在 50 °C 下陈化 24 h,使用真空泵抽滤得到沉淀物,沉淀洗涤至表面溶液 $\text{pH} = 9.0$;洗涤后在 80 °C 下干燥 12 h,再置于马弗炉中,在空气氛围中 600 °C 煅烧 5 h,得到 Cu-Mg-Ce 复合氧化物。

1.3 催化降解反应

将 Cu-Mg-Ce 复合氧化物、罗丹明 B 溶液、氧化剂 PS 一起投入 250 mL 溶液中,罗丹明 B 溶液初始质量浓度为 5~20 mg/L,Cu-Mg-Ce 复合氧化物投加量为 0.1~1.5 g/L,氧化剂 PS 浓度为 0.1~1.5 mmol/L。取样间隔 15 min,取样量 5 mL(两组平行样),取样后迅速添加无水乙醇,并充分混合。

1.4 罗丹明 B 去除率的测定

用外标法测定 554 nm 波长下罗丹明 B 的吸光度。根据罗丹明 B 的标准曲线计算样品中罗丹明 B 的质量浓度,进而计算去除率(R)。

$$R = \frac{\rho_0 - \rho_t}{\rho_0} \times 100\%$$

式中: ρ_0 为罗丹明 B 的初始质量浓度, mg/L; ρ_t 为反应至 t 时刻时罗丹明 B 的质量浓度, mg/L.

2 结果与讨论

2.1 RhB 降解效果的影响因素

2.1.1 不同体系

在催化剂投加量为 1.0 g/L、底物的初始质量浓度为 10 mg/L、氧化剂 PS 浓度为 1 mmol/L 的情况下, 通过实验对比了 8 种不同体系(仅加 PS、仅加 Cu-Mg-Ce、CuO/PS、CeO₂/PS、CuMg/PS、MgCe/PS、CuCe/PS 和 Cu-Mg-Ce/PS)对 RhB 的降解效果, 结果如图 2、表 1 所示.

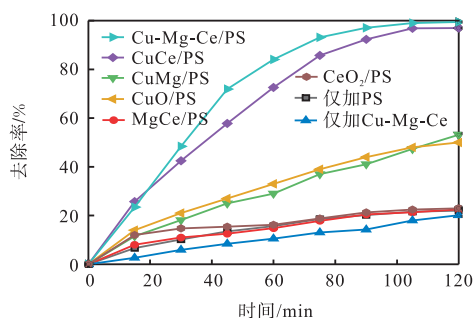


图 2 不同体系对罗丹明 B 的降解效果

Fig. 2 Degradation effects of different systems on rhodamine B

表 1 反应至 120 min 时不同体系对罗丹明 B 的去除率

Tab. 1 Removal rates of Rhodamine B in different systems at 120 min

反应体系	RhB 去除率/%	反应体系	RhB 去除率/%
仅加 Cu-Mg-Ce	20.14	CuO/PS	50.23
仅加 PS	22.04	CuMg/PS	53.18
CeO ₂ /PS	22.53	CuCe/PS	96.97
MgCe/PS	22.98	Cu-Mg-Ce/PS	99.47

由图 2 和表 1 可知, 反应至 120 min 时, RhB 的去除率变化规律是: Cu-Mg-Ce/PS > CuCe/PS > CuMg/PS > CuO/PS > MgCe/PS > CeO₂/PS > 仅加 PS > 仅加 Cu-Mg-Ce. 不加 PS 时和仅有 PS 时, RhB 去除率很低; 但是随着引入 Cu 离子或加入 PS, RhB 去除率显著提升, 表明含 Cu 离子的体系能很好地活化 PS. 并且, 在 CuO/PS 体系中再引入 Ce 离子后 RhB 去除率从 50.23% 升至 96.97%, 远高于 Mg 离子体系. 因此, Cu 与 Ce 同时存在时, 能更好地活化 PS, 降解 RhB.

2.1.2 Cu-Mg-Ce 复合氧化物投加量

Cu-Mg-Ce 复合氧化物的投加量对降解 RhB 有直接影响. 在 RhB 溶液质量浓度为 10 mg/L、氧化剂 PS 的浓度为 1 mmol/L 的条件下, 设置 4 个不同的催化剂投加量(0.1、0.5、1.0、1.5 g/L)考察 Cu-Mg-Ce 复合氧化物投加量对去除 RhB 的影响, 结果如图 3 所示. 由图 3 可知: 随着 Cu-Mg-Ce 复合氧化物投加量从 0.1 g/L 增加到 1.0 g/L, 在反应到 120 min 时 RhB 的去除率也逐渐增加, RhB 去除率最高达到 99.47%. 这可能是由于体系内 Cu-Mg-Ce 复合氧化物越多, 活性位点越多, 更多的 PS 被活化产生 SO₄⁻, 促进 RhB 降解. 当 Cu-Mg-Ce 复合氧化物投加量到达 1.5 g/L 时, RhB 的去除率达到 99.67%, 去除率略有增加, 90 min 前平均反应速率略有减慢, 90 ~ 120 min 时平均反应速率与 1.0 g/L 时相差不大. 这可能是 Cu-Mg-Ce 复合氧化物过多导致反应体系中的 Cu 离子过量, 使产生的 SO₄⁻ 被淬灭, 反应速率放缓, 且 Cu 离子活化 PS 产生的 SO₄⁻ 的量受氧化剂 PS 浓度的限制^[20]. 因此, Cu-Mg-Ce 复合氧化物催化剂的最佳投加量为 1.0 g/L.

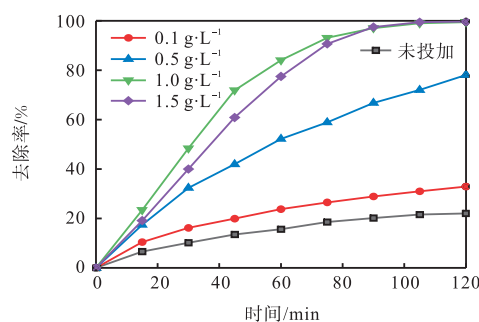


图 3 Cu-Mg-Ce 复合氧化物投加量对罗丹明 B 降解的影响

Fig. 3 Effects of Cu-Mg-Ce composite oxide dosage on rhodamine B degradation

2.1.3 PS 浓度

在 RhB 溶液质量浓度为 10 mg/L、Cu-Mg-Ce 复合氧化物投加量为 1.0 g/L 条件下, 设置 4 个不同的 PS 浓度(0.1、0.5、1.0、1.5 mmol/L), 探究 PS 浓度对 Cu-Mg-Ce/PS 体系降解 RhB 效果的影响, 实验结果如图 4 所示. 由图 4 可知: PS 浓度从 0.1 mmol/L 增加到 1 mmol/L, 反应 120 min 时, RhB 的去除率也随之增加, 最大去除率为 99.47%. 这可能是当催化剂投加量一定时, 氧化剂越多, 产生的 SO₄⁻ 越多, 促进了 RhB 的降解. 当 PS 浓度达到 1.5 mmol/L 时, PS 投加过量, 此时受 RhB 浓度的影响, 导致没有足够的

RhB 与产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 及时反应,使自由基之间发生竞争和消耗,RhB 的降解没有明显变化.因此,确定最佳 PS 浓度为 1.0 mmol/L.

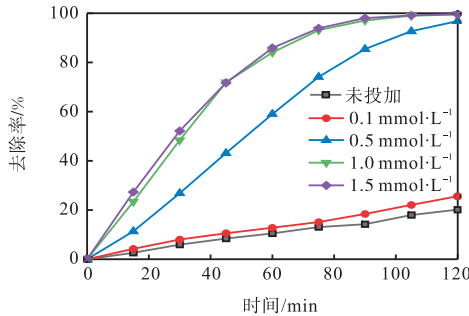


图 4 PS 浓度对罗丹明 B 降解的影响

Fig. 4 Effects of PS concentration on rhodamine B degradation

2.1.4 罗丹明 B 的初始质量浓度

为考察 RhB 初始质量浓度对 Cu-Mg-Ce/PS 体系中 RhB 去除率的影响,选定催化剂投加量为 1.0 g/L,氧化剂 PS 浓度为 1.0 mmol/L,配制不同初始质量浓度(5、10、15、20 mg/L)的 RhB 溶液,反应 120 min,并对不同罗丹明 B 初始质量浓度的反应体系进行动力学分析,实验结果见表 2.

表 2 不同罗丹明 B 初始质量浓度的降解动力学

Tab. 2 Degradation kinetics of different initial rhodamine B initial concentration

初始质量浓度/(mg·L ⁻¹)	RhB 去除率/%	动力学常数/min ⁻¹	半衰期/min
5	100.00	0.066 6	10.4
10	99.47	0.031 2	22.2
15	98.13	0.024 6	28.2
20	93.64	0.017 9	38.7

由表 2 可知:当 RhB 初始质量浓度为 5、10、15 mg/L 时,RhB 的去除率均在 98% 以上;当初始质量浓度增加至 20 mg/L 时,RhB 的去除率降至 93.64%. RhB 初始质量浓度从 5 mg/L 增加至 20 mg/L 时,动力学常数从 0.066 6 min⁻¹ 降低至 0.017 9 min⁻¹. 产生这种现象的原因很可能是受到 PS 浓度的影响. RhB 浓度过大时,RhB 与活性物质产生竞争,阻碍催化剂和氧化剂之间的接触,PS 活化受阻,因此相同时间产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 减少,从而导致反应速率减慢,去除率降低^[21].

2.1.5 溶液初始 pH

反应溶液 pH 是影响 RhB 降解效果的关键因素之一.为研究反应溶液初始 pH 对 RhB 降解的影响.配制了 5 份 pH 分别为 3、5、7、9、11 的 RhB 溶液(10 mg/L)进行降解实验,结果如图 5 所示.由图 5

可知:在 pH 为 5、7、9 的反应体系中,反应至 120 min 时,RhB 的去除率均可达到 100%;而此时,pH 为 3 的反应体系 RhB 的去除率为 57.29%,pH 为 11 的反应体系 RhB 的去除率为 68.94%.由此可以看出在弱酸、弱碱以及中性范围内,Cu-Mg-Ce 复合氧化物能够很好地去除 RhB.

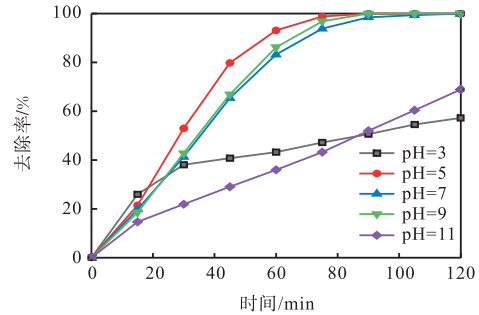


图 5 溶液初始 pH 对罗丹明 B 降解的影响

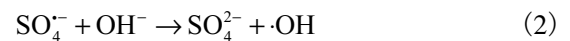
Fig. 5 Effects of initial pH on degradation of rhodamine B

在强酸性条件下, H^+ 会与生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 以及 $\cdot\text{OH}$ 反应^[22]. $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 会在强酸性条件下水解成 H_2O_2 ^[23],发生式(1)所示的反应,进而生成氧化电位低于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的 $\cdot\text{OH}$,并且还会催化 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 产生大量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,导致 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 相互淬灭,降低 RhB 的降解效果^[24].



在弱酸性、弱碱性和中性条件下,当溶液 pH 小于等电点时(CuO 等电点为 9.5)颗粒质子化,带正电,PS 带负电,因此催化剂与氧化剂产生静电吸引,促进 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的生成,增强对 RhB 的降解效果^[25].

在碱性条件下,Cu 离子会生成氢氧化铜,导致其催化活性降低.在强碱性环境下,产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 易发生式(2)所示的反应,且碱性环境下 $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电位比 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的氧化还原电位低,导致 RhB 的降解能力下降.



2.2 催化剂的稳定性

为了考察催化剂的稳定性,在 Cu-Mg-Ce 复合氧化物投加量为 1.0 g/L、PS 浓度为 1.0 mmol/L、RhB 初始质量浓度为 10 mg/L、溶液初始 pH 为 5 的条件下对催化剂进行 5 次循环实验,结果如图 6 所示.经过 5 次循环实验后,RhB 的去除率仍能大于 97%.虽然 5 次实验后 Cu^{2+} 浸出质量浓度略有上升(最高为 1.23 mg/L),但仍低于国家排放标准(2.0 mg/L).因此,Cu-Mg-Ce 复合氧化物拥有很好的稳定性.

2.3 Cu-Mg-Ce 复合氧化物活化 PS 的机理

为了验证 Cu-Mg-Ce 复合氧化物活化 PS 的机

理,使用 X 射线光电子能谱(XPS)对反应前后的 Cu-Mg-Ce 复合氧化物进行表征. Cu 的 XPS 谱图如图 7 所示. 在使用前催化剂的谱图中能看到 Cu 在 934.05 eV 和 933.0 eV 处有峰值,使用后催化剂的 Cu 结合能产生了偏移,在 934.4 eV 和 933.05 eV 处出现峰值. 大于 933.1 eV 的 Cu 2p_{3/2}的峰是 Cu²⁺的显著特征峰. 932.2 ~ 933.1 eV 处出现的 Cu 2p_{3/2}的峰是 Cu⁺的特征峰. 多金属的混合导致 Cu²⁺产生 Cu⁺, Cu⁺活化氧化剂 PS 产生 SO₄⁻,降解 RhB.

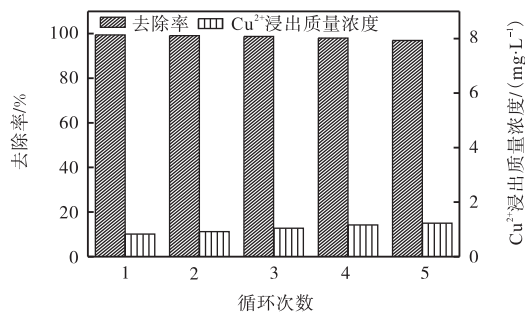


图 6 催化剂重复使用后罗丹明 B 的去除率及 Cu²⁺浸出质量浓度

Fig. 6 Removal rates of rhodamine B and leaching concentration of Cu²⁺ with reused catalysts

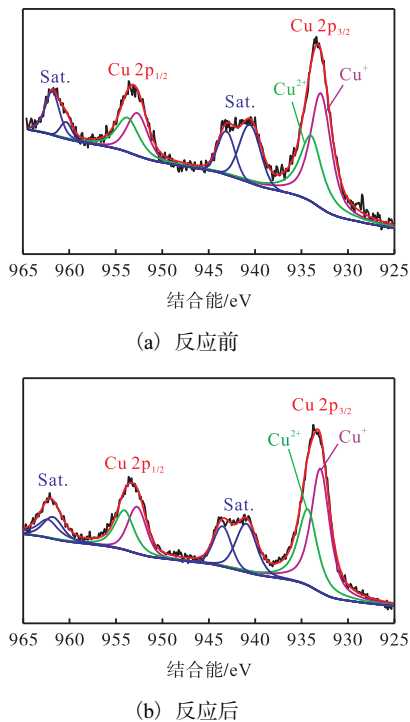


图 7 Cu-Mg-Ce 复合氧化物的 Cu 2p XPS 谱图

Fig. 7 Cu 2p XPS spectrum of Cu-Mg-Ce composite oxide

反应前后 Ce 的 XPS 谱图如图 8 所示. 反应前后 Ce³⁺和 Ce⁴⁺含量有明显的变化,反应后催化剂中的 Ce³⁺含量减少, Ce⁴⁺含量增大. 这可能是由于在反应

过程中 Ce³⁺给出了电子,使得 Cu²⁺变成了 Cu⁺.

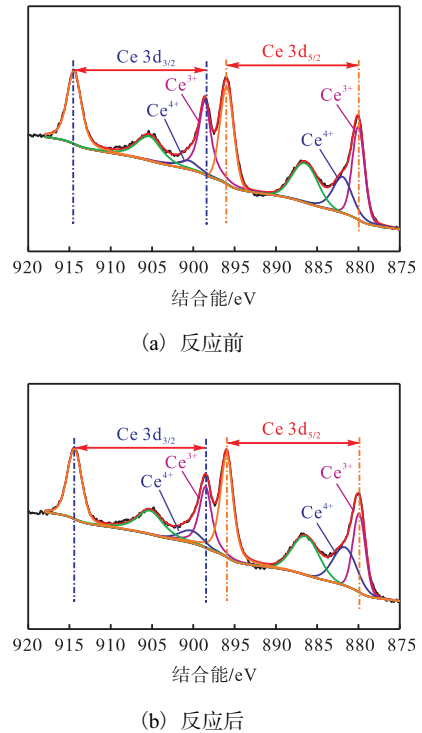


图 8 Cu-Mg-Ce 复合氧化物的 Ce 3d XPS 谱图

Fig. 8 Ce 3d XPS spectrum of Cu-Mg-Ce composite oxide

由以上分析可以看出, Cu 与 Ce 具有协同作用, Cu²⁺起主要催化作用, Ce³⁺是助催化剂起次要作用, Mg²⁺起分散 Cu²⁺的作用,减少其浸出^[26]. 根据以上分析,推导出的 Cu-Mg-Ce 复合氧化物活化 PS 的机理如图 9 所示.

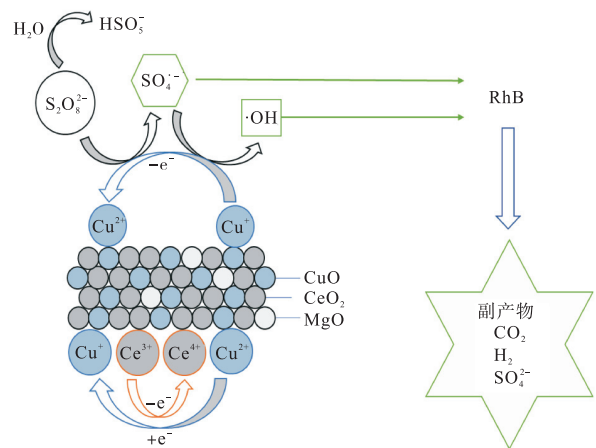


图 9 Cu-Mg-Ce 复合氧化物活化 PS 降解罗丹明 B 机制概念图

Fig. 9 Conceptual diagram of rhodamine B degradation mechanism by activated PS with Cu-Mg-Ce composite oxide

先前研究已经得出催化剂是层状结构^[27]的结论.

Cu-Mg-Ce 复合氧化物中 Cu^{2+} 与 Ce^{3+} 具有协同作用, Cu^{2+} 与 Ce^{3+} 发生电子转移, 产生的 Cu^+ 活化 PS 产生 SO_4^- , 实现 RhB 的降解. RhB 降解过程主要是2个步骤, 先是 RhB 发色基团氧杂蒽和苯基之间的键被破坏脱色, 之后苯环开环被降解成 CO_2 ^[17, 28].

3 结 语

Cu-Mg-Ce 复合氧化物能够协同活化过硫酸钠高效降解罗丹明 B. 催化剂投加量、底物初始质量浓度、过硫酸钠浓度、溶液初始 pH 对罗丹明 B 降解有显著影响; Cu-Mg-Ce 复合氧化物投加量为 1.0 g/L、氧化剂浓度为 1 mmol/L、底物质量浓度为 10 mg/L 时, 罗丹明 B 去除率高达 99.47%; Cu-Mg-Ce/PS 体系有效降解浓度范围为 5~20 mg/L, 最适宜 pH 范围为 5~7; 催化剂能够稳定使用 5 次以上, 且具有很高的活性. Cu-Mg-Ce 复合氧化物具有优异的催化活性、良好的稳定性, 制备方法简便且成本低廉, 为今后消除其他染料污染水体提供了参考.

参考文献:

- [1] 薛罡. 印染废水治理技术进展[J]. 工业水处理, 2021, 41(9): 10-17.
- [2] 陆玉. 染料废水处理技术研究进展[J]. 纺织科技进展, 2020(5): 1-4.
- [3] 吴小弟, 钱敏仁. 染料化工废水治理技术的应用与推广[C]//第五届全国水污染治理技术装备交流洽谈会论文集. 北京: 中国环境保护产业协会水污染治理委员会, 1997: 180-184.
- [4] ZHANG W J, LIU W, ZHANG J, et al. Characterisation of acute toxicity, genotoxicity and oxidative stress posed by textile effluent on zebrafish[J]. Journal of environmental sciences, 2012, 24(11): 2019-2027.
- [5] BAKHSHIAN S, KARIMINIA H R, ROSHANDEL R. Bioelectricity generation enhancement in a dual chamber microbial fuel cell under cathodic enzyme catalyzed dye decolorization[J]. Bioresource technology, 2011, 102(12): 6761-6765.
- [6] 陈艳美, 于森. 罗丹明 B 染色食品对人体的危害及检测[J]. 科学之友, 2011(18): 153-157.
- [7] FORGACS E, CSERHÁTI T, OROS G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review[J]. Environment international, 2004, 30(7): 953-971.
- [8] SALLEH M A M, MAHMOUD D K, KARIM W A W A, et al. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review[J]. Desalination, 2011, 280(1/2/3): 1-13.
- [9] ZHOU Y B, HU Y H, HUANG W W, et al. A novel amphoteric β -cyclodextrin-based adsorbent for simultaneous removal of cationic/anionic dyes and bisphenol A[J]. Chemical engineering journal, 2018, 341: 47-57.
- [10] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. Environmental science & technology, 2004, 38(13): 3705-3712.
- [11] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D, GONZALEZ M A. Cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate and sulfate radical attack on phenolic compounds. Implications of chloride ions[J]. Environmental science & technology, 2006, 40(3): 1000-1007.
- [12] 孙威, 刘春婷, 李娜. 金属离子在过硫酸盐降解甲基橙染料废水中活化作用的比较分析[J]. 辽宁化工, 2014, 43(11): 1373-1375.
- [13] YANG Q J, CHOI H, DIONYSIOU D D. Nanocrystalline cobalt oxide immobilized on titanium dioxide nanoparticles for the heterogeneous activation of peroxymonosulfate[J]. Applied catalysis B: environmental, 2007, 74(1/2): 170-178.
- [14] 苏冰琴, 刘一清, 林昱廷, 等. Fe_3O_4 活化过硫酸盐体系同步去除诺氟沙星和铅[J]. 中国环境科学, 2022, 42(2): 717-727.
- [15] 李明礼, 谭凤训, 罗从伟, 等. 钼助催化 Fenton 法降解罗丹明 B 的效能研究[J]. 工业水处理, 2022, 42(2): 143-149.
- [16] 黄璐, 常薇, 李云锋, 等. Zn/g- C_3N_4 复合材料的制备及对罗丹明 B 降解性能研究[J/OL]. 化工新型材料: 1-8[2022-04-14]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2357.TQ.20210511.1544.380.html>.
- [17] 高玉琼, 宁寒, 饶妍彦, 等. 感应铁电极激发过硫酸盐对罗丹明 B 的降解[J/OL]. 净水技术: 1-11[2022-04-14]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1513.TQ.20220221.1144.002.html>.
- [18] 张凯, 韦秀丽, 王冰, 等. Fe_3O_4 改性水热炭活化过硫酸钠降解罗丹明 B[J]. 化工进展, 2020, 39(7): 2867-2875.
- [19] 李静, 吴钦, 张资, 等. Ce 掺杂铁基催化剂活化过硫酸盐降解罗丹明 B[J]. 中国给水排水, 2021, 37(15): 95-101.

- 2019, 13 (8) : 9578–9586.
- [82] WANG L, FENG X, REN L T, et al. Flexible solid-state supercapacitor based on a metal-organic framework interwoven by electrochemically-deposited PANI[J]. Journal of the American chemical society, 2015, 137(15) : 4920–4923.
- [83] LI L, WANG Q M, ZHANG X Y, et al. Unique three-dimensional Co_3O_4 @N-CNFs derived from ZIFs and bacterial cellulose as advanced anode for sodium-ion batteries[J]. Applied surface science, 2020, 508 : 145295.
- [84] LI X, FENG Q, LU K Y, et al. Encapsulating enzyme into metal-organic framework during in-situ growth on cellulose acetate nanofibers as self-powered glucose biosensor[J]. Biosensors and bioelectronics, 2021, 171 : 112690.
- [85] CAI W, CHU C C, LIU G, et al. Metal-organic framework-based nanomedicine platforms for drug delivery and molecular imaging[J]. Small, 2015, 11 (37) : 4806–4822.
- [86] SUN C Y, QIN C, WANG X L, et al. Metal-organic frameworks as potential drug delivery systems[J]. Expert opinion on drug delivery, 2013, 10(1) : 89–101.
- [87] ORELLANA-TAVRA C, BAXTER E F, TIAN T, et al. Amorphous metal-organic frameworks for drug delivery[J]. Chemical communications, 2015, 51(73) : 13878–13881.
- [88] 齐野, 任双颂, 车颖, 等. 金属有机框架抗菌材料的研究进展[J]. 化学学报, 2020, 78(7) : 613–624.
- [89] LIU X L, XIAO Y, ZHANG Z Y, et al. Recent progress in metal-organic frameworks@cellulose hybrids and their applications[J]. Chinese journal of chemistry, 2021, 39(12) : 3462–3480.
- [90] MA S S, ZHANG M Y, NIE J Y, et al. Design of double-component metal-organic framework air filters with $\text{PM}_{2.5}$ capture, gas adsorption and antibacterial capacities[J]. Carbohydrate polymers, 2019, 203 : 415–422.
- [91] SULTAN S, ABDELHAMID H N, ZOU X, et al. Cello-MOF : nanocellulose enabled 3D printing of metal-organic frameworks[J]. Advanced functional materials, 2019, 29(2) : 1805372.
- [92] ZHOU S Y, APOSTOLOPOULOU-KALKAVOURA V, DA COSTA M V T, et al. Elastic aerogels of cellulose nanofibers@metal-organic frameworks for thermal insulation and fire retardancy[J]. Nano-micro letters, 2020, 12(1) : 9.
- [93] FEI Y, LIANG M, YAN L W, et al. Co/C@cellulose nanofiber aerogel derived from metal-organic frameworks for highly efficient electromagnetic interference shielding[J]. Chemical engineering journal, 2020, 392 : 124815.

责任编辑:周建军

(上接第32页)

- [20] FENG Y, LIU J H, WU D L, et al. Efficient degradation of sulfamethazine with CuCo_2O_4 spinel nanocatalysts for peroxymonosulfate activation[J]. Chemical engineering journal, 2015, 280 : 514–524.
- [21] ZHAO X F, NIU C G, ZHANG L, et al. Co-Mn layered double hydroxide as an effective heterogeneous catalyst for degradation of organic dyes by activation of peroxy-monosulfate[J]. Chemosphere, 2018, 204 : 11–21.
- [22] GONG C, CHEN F, YANG Q, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Fe-Co layered doubled hydroxide for efficient catalytic degradation of Rhodamine B[J]. Chemical engineering journal, 2017, 321 : 222–232.
- [23] LIANG C, BRUELL C J, MARLEY M C, et al. Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate-thiosulfate redox couple[J]. Chemosphere, 2004, 55(9) : 1213–1223.
- [24] LIANG C J, HUANG C F, CHEN Y J. Potential for activated persulfate degradation of BTEX contamination[J]. Water research, 2008, 42(15) : 4091–4100.
- [25] FAN Y, JI Y F, ZHENG G Y, et al. Degradation of atrazine in heterogeneous Co_3O_4 activated peroxymonosulfate oxidation process: kinetics, mechanisms, and reaction pathways[J]. Chemical engineering journal, 2017, 330 : 831–839.
- [26] ZHANG W, TAY H L, LIM S S, et al. Supported cobalt oxide on MgO: highly efficient catalysts for degradation of organic dyes in dilute solutions[J]. Applied catalysis B: environmental, 2010, 95(1/2) : 93–99.
- [27] ZHANG H M, JIA Q Z, YAN F Y, et al. Heterogeneous activation of persulfate by CuMgAl layered double oxide for catalytic degradation of sulfameter[J]. Green energy & environment, 2022, 7(1) : 105–115.
- [28] 张磊, 林子雨, 张文静. 紫外强化 CuO 活化过硫酸盐降解罗丹明 B 染料废水[J]. 环境科学与技术, 2020, 43(11) : 82–89.

责任编辑:周建军