

文章编号: 1674-2869(2017)02-0147-06

微米级CuFe/CuFeO₂的制备及其类Fenton催化性能

杨文彪, 丁耀彬, 唐和清*

中南民族大学资源与环境学院, 湖北 武汉 430074

摘要: 采用两步法, 采用水热法以 Fe(NO₃)₃·9H₂O、Cu(NO₃)₂·5H₂O 作为前驱体, 水为溶剂, 正丙醛为还原剂, 制备了 CuFeO₂ 微米颗粒. 为进一步提高其催化活化 H₂O₂ 的性能, 使用硼氢化钠对其进行还原处理制备微米 CuFe/CuFeO₂ 催化剂. 利用 XRD、SEM 和 XPS 对其进行了物相、形貌和表面元素的表征, 结果表明所制备的材料为 Cu、Fe 和 CuFeO₂ 的微米级复合物. 以罗丹明 B (RhB) 为目标污染物, 评价了其 Fenton 催化性能. 结果表明: 在 25 °C, CuFe/CuFeO₂ 催化剂用量为 0.5 g/L, H₂O₂ 浓度为 40 mmol/L, RhB 浓度为 10 μmol/L, 初始 pH=5.0 时, CuFe/CuFeO₂ 催化剂在 30 min 内可降解 94.4% 的 RhB, 表观速率常数是相同条件下未处理 CuFeO₂ 的 11.6 倍. 这说明 CuFe 和 CuFeO₂ 复合可明显增强其催化活化 H₂O₂ 的能力.

关键词: CuFe/CuFeO₂; 硼氢化钠; Fenton; 降解

中图分类号: X703 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2017.02.008

Fenton-Like Catalytic Activity of CuFe/CuFeO₂ Micro-Composites Prepared from Treatment of CuFeO₂ by NaBH₄

YANG Wenbiao, DING Yaobin, TANG Heqing*

College of Resources and Environmental Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074, China

Abstract: CuFe/CuFeO₂ micro-composites were prepared via a two-step route. CuFeO₂ microparticles were first prepared through a modified hydrothermal method with Fe(NO₃)₃·9H₂O and Cu(NO₃)₂·5H₂O as precursors in the presence of distilled water and propionaldehyde, and then CuFe/CuFeO₂ micro-composites were obtained from the controllable reduction of the as-prepared CuFeO₂ microparticles by NaBH₄. The structure, morphology and surface element composition of CuFe/CuFeO₂ micro-composites were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. It was found that as-prepared products were a microscaled composite of Cu, Fe and CuFeO₂. The Fenton-like catalytic activity of CuFe/CuFeO₂ micro-composites was evaluated via the degradation of rhodamine B (RhB) as a model pollutant. It was found that 94.4% RhB (10 μmol/L) can be degraded in 30 min at initial pH 5.0 and concentration of 0.5 g/L CuFe/CuFeO₂ and 40 mmol/L H₂O₂. The first-order reaction kinetic constant for the degradation of RhB by CuFe/CuFeO₂ is 11.6 times that by CuFeO₂. These results show that the H₂O₂-activating ability of CuFe/CuFeO₂ significantly enhances by the composite of CuFe and CuFeO₂.

Keywords: CuFe/CuFeO₂; NaBH₄; fenton; degradation

收稿日期: 2016-12-29

基金项目: 国家自然科学基金(21507168, 21377169)

作者简介: 杨文彪, 硕士研究生. E-mail: 1239009767@qq.com

*通讯作者: 唐和清, 博士, 教授. E-mail: tangheqing@mail.scuec.edu.cn

引文格式: 杨文彪, 丁耀彬, 唐和清. 微米级 CuFe/CuFeO₂ 的制备及其类 Fenton 催化性能[J]. 武汉工程大学学报, 2017, 39(2): 147-152.

YANG W B, DING Y B, TANG H Q. Fenton-like catalytic activity of CuFe/CuFeO₂ micro-composites prepared from treatment of CuFeO₂ by NaBH₄[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2017, 39(2): 147-152.

染料在纺织、印染、造纸、制革等诸多领域应用广泛,过去几十年,由此带来的环境问题日益严重.由于染料稳定的化学结构使其生物降解难、毒性大,纺织印染废水的处理已引起了人们极大的关注^[1-3].在印染行业中,罗丹明B(RhB)是一种常用的稳定阳离子染料,作为一种含氮染料,其能在自然厌氧条件下还原降解生成具有致癌性的芳香胺类化合物^[4],增加了治理难度.由于其潜在的致癌性、高毒性、及难生物降解,水体中RhB的去除对环境保护具有重要意义.

现已有很多方法用于处理罗丹明B染料废水,如吸附法^[5]、光降解^[6]、离子交换^[7]、化学絮凝^[8]等,但一般染料废水中染料浓度都较高,这些方法在应用时去除效率并不高.近年来,基于Fenton反应处理难降解有机污染物的高级氧化技术受到人们广泛关注.但是, H_2O_2 自身氧化能力有限,通常需要在体系中引入Fenton试剂或过氧化氢酶等加速 H_2O_2 分解生成更多的 $\cdot OH$ 等活性物种增强体系的氧化能力.然而,传统的均相Fenton体系在应用时存在很多的不足,比如,反应的pH适用范围窄,需要在pH值较低(pH<3)的条件下操作,且随着反应的进行pH值不断升高易形成大量难处理的铁泥,给污水处理带来诸多不便;为了克服以上不足,拓宽反应的pH适用范围、避免铁泥的形成,人们尝试对均相体系进行改性,在体系中引入EDTA、草酸根、柠檬酸根和酒石酸根等^[9-12]有机配体来固定铁离子,但改性体系还是不能有效加速 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的循环,且配体引入提高了处理成本并容易带来二次污染.

针对以上问题,目前研究重点多集中在多相类Fenton体系的构建,其中以铁氧化物作为多相类Fenton催化剂的研究居多.Zhang等^[13]构建 $H_2O_2-Fe_3O_4$ 体系降解处理苯酚,反应3h后,苯酚(3mmol/L)的降解率在80%以上.Luo等^[14]采用溶胶-凝胶法制备了纳米 $BiFeO_3$ 颗粒,将其用于活化 H_2O_2 降解染料RhB,反应90min可降解95%的RhB.Wang等^[15]采用超声辅助法制备纳米 Fe_3O_4 材料,用于活化 H_2O_2 降解染料RhB,发现在较宽的pH范围内(3~9),反应1h,RhB去除率高达90%以上.但相较均相Fenton反应其降解速率明显要慢很多,为进一步提高非均相Fenton反应的催化效果,人们将微波和紫外光辐射等辅助能量引入反应体系来增强体系的氧化能力,但同时带来了反应条件苛刻、能耗高等问题,不便应用于实际废水处理,故开发处理成本低、环境友好且高效的类

Fenton催化剂是当前的研究趋势.

最近采用水热法制备了铜铁复合氧化颗粒物 $CuFeO_2$,发现其Fenton催化活性优于纳米 Fe_3O_4 颗粒和微米 Cu_2O ^[16].本文采用硼氢化钠对微米 $CuFeO_2$ 颗粒进行还原处理制备 $CuFe/CuFeO_2$ 微米级复合物,希望通过零价Cu和Fe加速 $CuFeO_2$ 中Fe(III)和Cu(II)的还原,再生Fe(II)和Cu(I)的Fenton催化活性位点,进一步增强 $CuFeO_2$ 的Fenton活性.

1 实验部分

1.1 试剂与材料

九水硝酸铁 $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 、五水硝酸铜 $[Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O]$ 、氢氧化钠、硼氢化钠、正丙醛、30%过氧化氢、硝酸、叔丁醇和罗丹明B(RhB).所用化学药品均为国药化学试剂,分析纯,实验用水为超纯水,电导率为18.2M Ω /cm.

德国布鲁克公司X射线衍射仪(D8 ADVANCE型,射线源为Cu $K\alpha$ 靶射线,石墨单色器滤波,2 θ 为10°~80°),美国热电公司X射线光电子能谱仪(VG Multilab 2000型),超纯水仪(Micropure UV, Thermo scientific),紫外可见分光光度计(EVOLVTION 201, Thermo scientific).

1.2 实验方法

1.2.1 微米 $CuFeO_2$ 的制备及还原处理 准确称取0.01mol $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和0.01mol $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ 于25mL蒸馏水中,室温下搅拌约2h至完全溶解.准确称取0.2mol的NaOH,加入50mL蒸馏水溶解,待溶液冷却后,将上述 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和 $Cu(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ 的混合溶液缓慢滴加到NaOH溶液中,边滴加边搅拌.然后,加入1mL正丙醛并搅拌均匀.最后,将该悬浊液转移至水热反应釜中,180℃反应24h.自然冷却至室温后,弃去上层溶液,用蒸馏水反复洗涤产品,抽滤,并将其分散到一定体积的蒸馏水中,保存备用.

准确称取一定量 $NaBH_4$ 于50mL蒸馏水中,加入一定体积上述制备的 $CuFeO_2$ 储备液(含250mg $CuFeO_2$),25℃下水浴搅拌至反应完全,用蒸馏水多次洗涤,然后加入一定体积蒸馏水中保存备用.

1.2.2 催化降解实验 降解实验在25℃下,于100mL反应器中进行.准确称取25mg $CuFe/CuFeO_2$ 微米级复合物分散于50mL 0.01mmol/L RhB反应液中,调节溶液初始pH,机械搅拌20min至吸附平衡后加入 H_2O_2 引发反应,定时取样,立即加入50mL叔丁醇($\cdot OH$ 淬灭剂)淬灭,离心分离后,

取上清液通过紫外可见分光光度计测其在最大吸收波长 $\lambda_{\max} = 551 \text{ nm}$ 处的吸光度值。

2 结果与讨论

2.1 物相和表面元素的表征

图 1 是样品的 XRD 图谱. 由 XRD 图谱可以看出, 处理前样品位于 $2\theta = 31.24^\circ, 35.70^\circ, 40.20^\circ, 55.21^\circ, 61.01^\circ$ 和 64.82° 处的衍射峰分别对应于 CuFeO₂ 的 (006), (012), (104), (018), (110) 和 (1010) 晶面, 表明采用水热法制备的样品为纯相的 CuFeO₂ (JCPDS File No. 75-2146). 样品衍射峰狭窄, 表明所制备的样品具有较高的结晶度. 相较于 CuFeO₂ 样品, 采用 1 000 mg 硼氢化钠处理后样品 (CuFe/CuFeO₂) 的晶体结构发生了明显的变化, 在 $2\theta = 43.32^\circ, 50.45^\circ$ 和 74.12° 处出现的新衍射峰分别对应于金属 Cu (JCPDS File No.85-1326) 的 (111), (200) 和 (220) 晶面, 表明处理后样品中有部分 Cu⁺ 被还原为 Cu⁰.

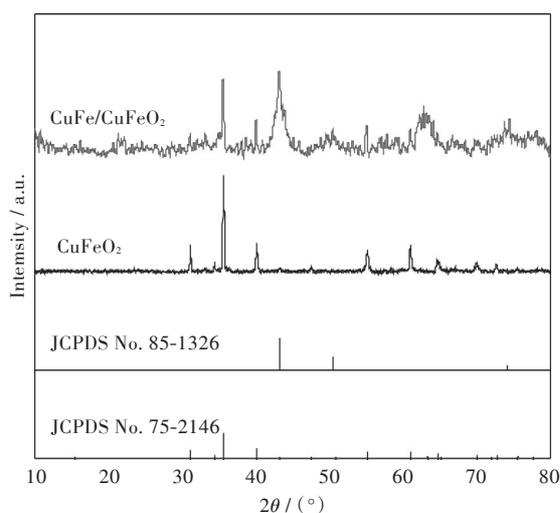


图 1 CuFeO₂ 和 CuFe/CuFeO₂ 的 X 射线衍射图谱
Fig. 1 XRD patterns of CuFeO₂ and CuFe/CuFeO₂

图 2 为 CuFeO₂ 处理前后样品的 XPS 表征图谱. 如图 2(a) XPS 谱图所示, 处理前后样品表面的组成元素并未改变, 都是 O, C, Fe 和 Cu. C 是样品接触空气的无定形碳. 图 2(b) 是 CuFeO₂ 处理前后 Cu 2p 的 XPS 谱图. 如图所示, 对于 CuFeO₂, 位于 951.8 eV 和 932.1 eV 的峰分别归属于 Cu⁺ 的 Cu 2p_{1/2} 和 Cu 2p_{3/2} 自旋轨道; 处理后, 这两处的结合能分别移动到 952.7 eV 和 932.8 eV, 说明样品表面形成了 Cu⁰, 与 XRD 结果一致. 图 2(c) 是 CuFeO₂ 处理前后 Fe 2p 的 XPS 谱图. 711.2 eV 和 725.0 eV 处的峰以及在 719.0 eV 处的卫星峰, 表明 CuFeO₂ 样品表面的 Fe 为 Fe³⁺. 处理后, 位于 713.7 eV 和

720.2 eV 的新峰归属于 Fe⁰ 的 Fe 2p_{3/2} 自旋轨道, 表明经过处理后样品表面有部分 Fe⁰ 生成. 图 2(d) 是 CuFeO₂ 处理前后 O 1s 的 XPS 谱图. O₁ (530.0 eV) 的特征峰归属于 CuFeO₂ 的晶格氧. 如图 2(d) 所示, 样品表面的晶格氧含量发生了显著的降低, 表明在处理过程中, 样品被还原.

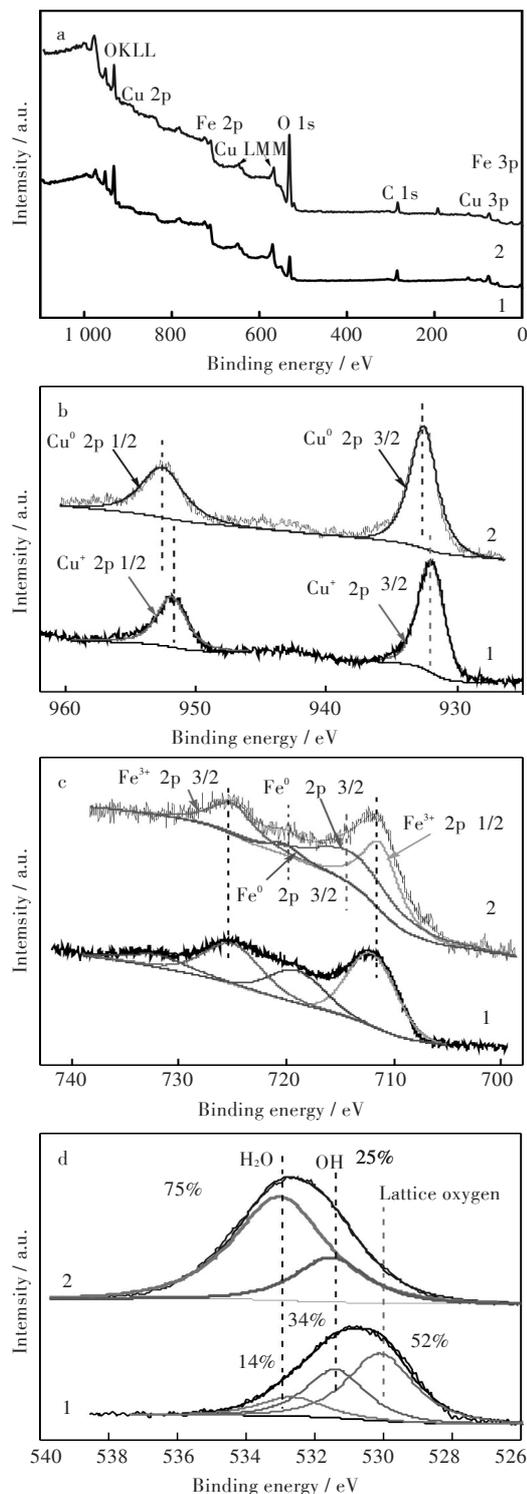


图 2 CuFeO₂ 处理前后的 XPS 谱图:
(1) CuFeO₂, (2) CuFe/CuFeO₂ 复合物

Fig. 2 XPS spectra of (1) CuFeO₂ and (2) CuFe/CuFeO₂ composites: (a) wide survey, (b) Cu 2p, (c) Fe 2p and (d) O 1s

图3是CuFeO₂和CuFe/CuFeO₂样品的SEM图.由SEM图可见,所制备的CuFeO₂为菱形六面体,表面光滑,颗粒大小约为3 μm.而采用硼氢化钠处理后,样品表面变得粗糙,被大小约为200 nm的颗粒所覆盖.根据XRD和XPS表征结果,可以推测所制备的CuFeO₂表面生成的纳米颗粒即为Cu⁰和Fe⁰.通过以上XRD,SEM和XPS的表征,表明所制备的样品为CuFe/CuFeO₂复合物.

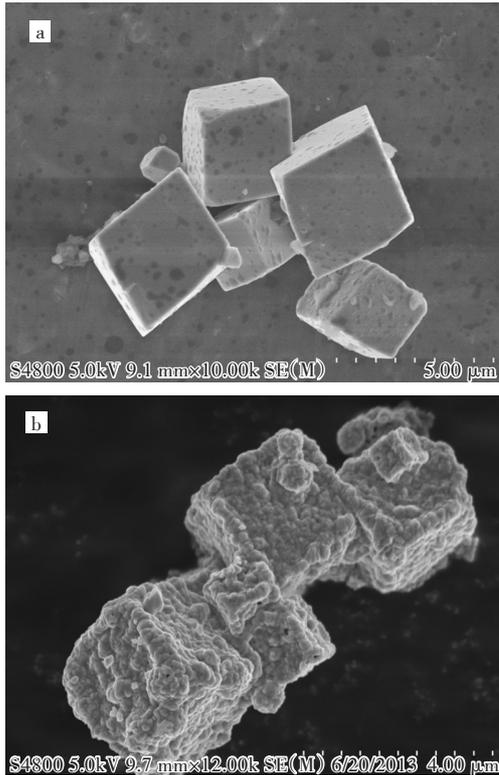


图3 (a) CuFeO₂和(b) CuFe/CuFeO₂的扫描电镜图
Fig. 3 SEM images of (a) CuFeO₂ and (b) CuFe/CuFeO₂

2.2 CuFe/CuFeO₂复合物Fenton催化性能

不同用量NaBH₄处理制备的CuFe/CuFeO₂复合物Fenton降解RhB效果如图4所示.反应条件为反应温度25℃,CuFe/CuFeO₂催化剂0.5 g/L,H₂O₂浓度40 mmol/L,RhB 10 μmol/L,pH=5.0.用200 mg NaBH₄处理制备的CuFe/CuFeO₂复合物为催化剂,相对于CuFeO₂,RhB的降解速率和去除率均得到了明显的提高.当NaBH₄用量持续增至1 000 mg时,RhB的降解率进一步增加,30 min RhB的降解率接近95%.当进一步提高NaBH₄用量至2 000 mg时,90 min RhB的降解率为94%.优化的NaBH₄用量为1 000 mg,此条件下制备的催化剂为CuFe/CuFeO₂复合物具有最优的Fenton催化活性.

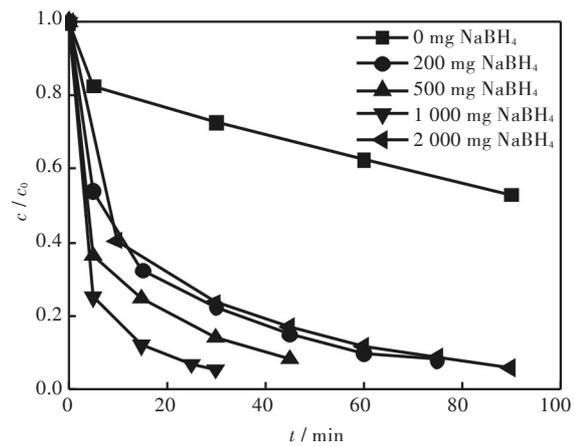


图4 NaBH₄用量对制备的CuFe/CuFeO₂复合物Fenton降解RhB效果的影响

Fig. 4 Effect of dose of NaBH₄ on Fenton degradation of RhB by CuFe/CuFeO₂ composites

催化剂用量对RhB降解效果的影响见图5.由图5可见,随着催化剂用量的增加,RhB的降解率逐渐提高.这是因为催化剂浓度的增加提供了更多的活性位点,加速了H₂O₂的分解产生更多的羟基自由基;当催化剂用量增加至1.0 g/L时,RhB降解速率和降解率提高并不明显,表明0.5 g/L CuFe/CuFeO₂复合物已足够催化活化H₂O₂,因此选择0.5 g/L为最佳催化剂用量.

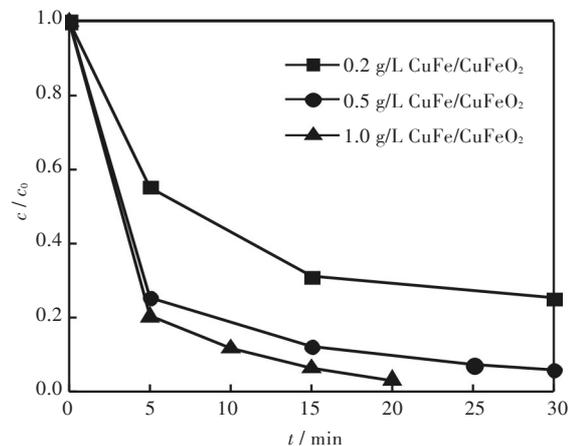


图5 催化剂用量对RhB降解效果的影响

Fig. 5 Effects of catalyst dose on degradation of RhB

H₂O₂浓度对RhB降解效果的影响见图6.由图6可见,当H₂O₂浓度由2 mmol/L增加至40 mmol/L时,RhB的降解速度和降解率均得到了显著的提高,这是因为H₂O₂浓度的增加使反应体系产生更多的羟基自由基,将RhB进行快速降解.当H₂O₂浓度为40 mmol/L时,30 min内可将10 μmol/L的RhB完全降解,因此,H₂O₂最佳浓度确定为40 mmol/L.

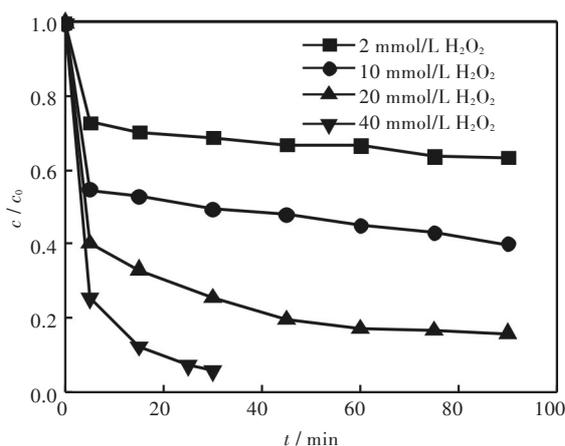


图6 H₂O₂浓度对RhB降解效果的影响

Fig. 6 Effects of H₂O₂ concentration on degradation of RhB

溶液 pH 是类 Fenton 反应的重要影响因素. 如图 7 所示, 随着溶液初始 pH 值的降低, RhB 的降解效率逐渐增高. 当溶液 pH 大于 6.0 时, RhB 的降解率有所下降, 但是相对于均相 Fenton 反应, 该体系在近中性条件下对 RhB 具有更高的降解率, 因此, 这更有利于实际应用.

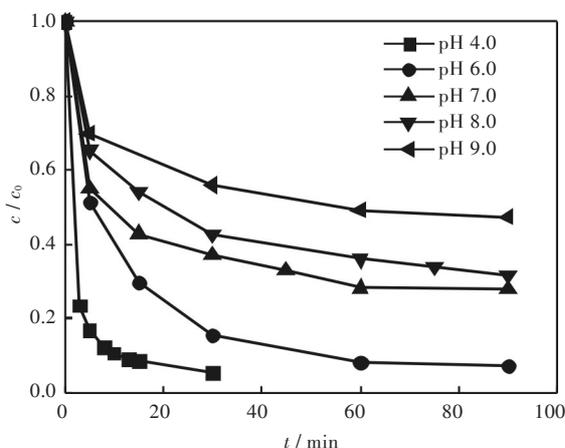


图7 初始 pH 值对 RhB 降解效果的影响

Fig. 7 Effects of initial solution pH on degradation of RhB

2.3 活性自由基的鉴定

基于铁氧化物的多相类 Fenton 反应对污染物的降解机理已有不少报道, 一般认为 ·OH 的作用占主导地位, 叔丁醇 (TBA) 常常作为 Fenton 反应中 ·OH 的淬灭剂, 为了鉴定该反应体系中的活性物种是否为 ·OH, 在反应开始时加入一定浓度的 TBA. 结果如图 8 所示, 当加入 100 mmol/L 的 TBA 时, 反应 30 min, RhB 的降解反应几乎受到了完全的抑制. 这表明 ·OH 是该体系中主要的活性物种.

2.4 CuFeO₂ 催化活化 H₂O₂ 的机理探究

根据 Zhang 等^[16] 的研究推测, CuFeO₂ 催化活化

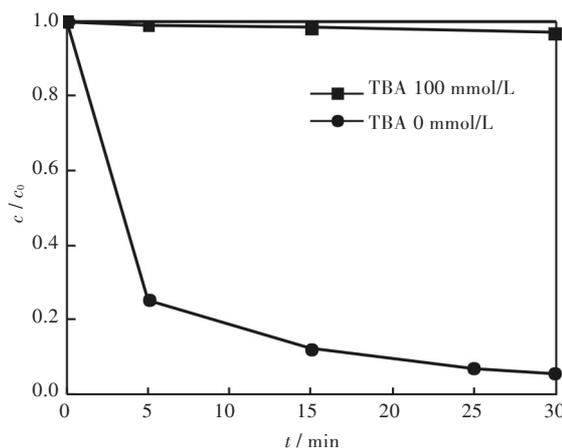


图8 100 mmol/L 叔丁醇加入对 CuFe/CuFeO₂-H₂O₂ 体系降解 RhB 的影响

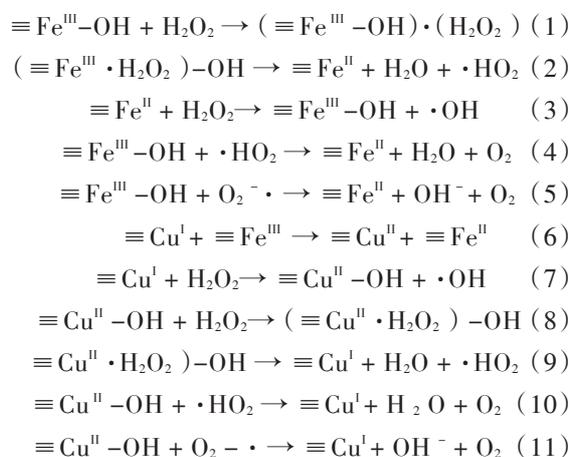
Fig. 8 Effects of added TBA (100 mmol/L) on degradation of RhB in the system of CuFe/CuFeO₂-H₂O₂

H₂O₂ 的机理大致可分为 3 部分:

1) H₂O₂ 首先与 CuFeO₂ 表面的 (≡Fe^{III}) 复合生成 ≡Fe^{III}-H₂O₂, 新生的 ≡Fe^{III}-H₂O₂ 可通过分子内电子转移作用可生成 HO₂· 和 (≡Fe^{II}), 见反应式 (1)-(2); 生成的 ·HO₂ 还原 ≡Fe^{III} 再生 ≡Fe^{II}, ≡Fe^{II} 与溶液中 H₂O₂ 发生表面 Fenton 反应产生 ·OH, 见反应式 (3), 进而将有机污染物进行降解矿化.

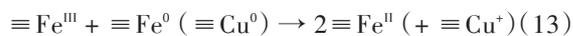
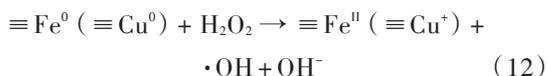
2) ≡Cu⁺ 可以与 H₂O₂ 反应生成 ·OH, 见反应式 (7), 生成的 Cu²⁺ 被 H₂O₂ 和 ·HO₂/O₂· 还原为 Cu⁺, 完成催化剂的再生, 见反应式 (9)-(11).

3) Cu²⁺/Cu⁺ 的标准还原电极电势为 0.17 V, 低于 Fe³⁺/Fe²⁺ 的标准还原电极电势 (0.77 V), 所以理论上, Cu⁺ 还原 Fe³⁺ 的反应热力学可行的, 见反应式 (6). ≡Fe^{II} 的再生利用高效活化 H₂O₂ 产生 ·OH 并将污染物降解矿化. 反应方程式如下:



采用 NaBH₄ 处理后, 在 CuFeO₂ 表面生成了 Cu⁰ 和 Fe⁰. 生成的 Cu⁰ 和 Fe⁰ 可催化活化 H₂O₂ 产生大量的 ·OH, 见反应式 (12). 同时, 表面生成的 Cu⁰ 和 Fe⁰ 可作为电子供体还原反应产生的 ≡Cu^I 和 ≡Fe^{II}, 加

速 Cu 和 Fe 的 Fenton 催化循环, 见反应式 (13)–(14), 进一步增强 CuFe/CuFeO₂ 的 Fenton 活性.



3 结 语

以 Fe(NO₃)₃·9H₂O、Cu(NO₃)₂·5H₂O 作为前驱体, 水为溶剂, 正丙醛为还原剂, 采用水热法成功制备了 CuFeO₂ 微米颗粒. 通过硼氢化钠还原处理后, 在 CuFeO₂ 表面生成了 Cu⁰ 和 Fe⁰. 生成的 Cu⁰ 和 Fe⁰ 可加速其催化活化 H₂O₂ 产生大量的 ·OH. 同时, 表面生成的 Cu⁰ 和 Fe⁰ 可作为电子供体还原反应生成的 Cu²⁺ 和 Fe³⁺, 加速 Cu 和 Fe 的 Fenton 催化循环, 进一步增强 CuFe/CuFeO₂ 的 Fenton 活性, 高效降解污染物. 该催化反应对设备要求不高, 室温下即可快速反应, 且对环境友好, 在处理含染料废水方面具有较高的应用价值.

参考文献:

- [1] SALAZAR R, BRILLAS E, SIRÉS I. Finding the best Fe²⁺/Cu²⁺ combination for the solar photoelectro-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 115: 107–116.
- [2] TIAN S, ZHANG J, CHEN J, et al. Fe₂(MoO₄)₃ as an effective photo-Fenton-like catalyst for the degradation of anionic and cationic dyes in a wide pH range [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(37): 13333–13341.
- [3] CAI C, ZHANG H, ZHONG X, et al. Electrochemical enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of Orange II in water [J]. *Water Research*, 2014, 66: 473–485.
- [4] HORIKOSHI S, HOJO F, HIDAKA H, et al. Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination technique. 8. Fate of carboxylic acids, aldehydes, alkoxy-carbonyl and phenolic substrates in a microwave radiation field in the presence of TiO₂ particles under UV irradiation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(7): 2198–2208.
- [5] 余响林, 刘琼, 黎汪周, 等. 可循环利用介孔 SiO₂ 材料的制备及其对染料的吸附性能 [J]. *武汉工程大学学报*, 2011, 33(5): 8–11.
YU X L, LIU Q, LI W Z, et al. Preparation and research on adsorption to dyes of mesoporous silica materials [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2011, 33(5): 8–11.
- [6] 刘东, 余军霞, 黄彪, 等. TiO₂ 纳米管降解罗丹明 B [J]. *武汉工程大学学报*, 2011, 33(1): 15–18.
LIU D, YU J X, HUANG B, et al. TiO₂ nanotubes degradation of Rhodamine B [J]. *Journal of Wuhan Institute of Technology*, 2011, 33(1): 15–18.
- [7] LABANDA J, SABATÉ J, LLORENS J. Experimental and modeling study of the adsorption of single and binary dye solutions with an ion-exchange membrane adsorber [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(2): 536–543.
- [8] KANG Q, GAO B, YUE Q, et al. Residual color profiles of reactive dyes mixture during a chemical flocculation process [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 299(1): 45–53.
- [9] 李春娟, 马军, 余敏, 等. EDTA 催化 Fe³⁺/H₂O₂ 降解水中孔雀石绿 [J]. *环境科学*, 2008, 29(5): 1255–1260.
LI C J, MA J, YU M, et al. Degradation of malachite green in aqueous solution by Fe³⁺/H₂O₂ catalyzed with EDTA [J]. *Environmental Science*, 2008, 29(5): 1255–1260.
- [10] MONTEAGUDO J M, DURÁN A, LÓPEZ-ALMODÓVAR C. Homogeneous ferrioxalate-assisted solar photo-Fenton degradation of Orange II aqueous solutions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 83(1): 46–55.
- [11] RASTOGI A, AL-ABED S R, DIONYSIOU D D. Effect of inorganic, synthetic and naturally occurring chelating agents on Fe (II) mediated advanced oxidation of chlorophenols [J]. *Water Research*, 2009, 43(3): 684–694.
- [12] KWON B G, KIM E, LEE J H. Pentachlorophenol decomposition by electron beam process enhanced in the presence of Fe (III)-EDTA [J]. *Chemosphere*, 2009, 74(10): 1335–1339.
- [13] ZHANG J, ZHUANG J, GAO L, et al. Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2008, 73(9): 1524–1528.
- [14] LUO W, ZHU L, WANG N, et al. Efficient removal of organic pollutants with magnetic nanoscaled BiFeO₃ as a reusable heterogeneous Fenton-like catalyst [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(5): 1786–1791.
- [15] WANG N, ZHU L, WANG D, et al. Sono-assisted preparation of highly-efficient peroxidase-like Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for catalytic removal of organic pollutants with H₂O₂ [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, 17(3): 526–533.
- [16] ZHANG X, DING Y, TANG H, et al. Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with CuFeO₂ microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: efficiency, stability and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 236: 251–262.