

非均相 Fenton 催化剂 MIL-101(Fe)@Al₂O₃ 的制备及处理吡蚜酮废盐研究

孔雪鹏, 刘媛, 余翰名, 张玥, 张有贤*
(兰州大学资源环境学院, 甘肃 兰州 730000)

摘要:利用溶胶-凝胶法制备 γ -Al₂O₃、溶剂热法制备 MIL-101(Fe) 以及 2 种材料不同掺杂比的复合材料;研究了合成材料对吡蚜酮废盐溶液中 COD 的去除效果;并对材料晶体结构、表面形貌及表面元素价态进行分析。结果表明,05MIL-101(Fe)@Al₂O₃ 材料成功地将 MIL-101(Fe) 通过 γ -Al₂O₃ 纳米棒的架桥、链接方式均匀负载到介孔氧化铝上,从而拥有大量反应活性位点。吡蚜酮废盐降解实验表明,05MIL-101(Fe)@Al₂O₃ 投加质量浓度为 2.0 mg/L、双氧水浓度为 120 mmol/L、初始 pH 为 2.93 时,20℃ 下振荡反应 5 h, COD 值去除率达到 50.69%。高盐溶液体系使非均相类芬顿反应速率变慢、反应时间延长、双氧水使用量增加,但对于成分单一、有机物含量较少的废盐仍具有广阔的应用前景。

关键词:吡蚜酮废盐;介孔氧化铝;金属有机骨架;高盐溶液

中图分类号:X786

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)11-0148-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.11.031

Preparation of heterogeneous Fenton catalyst MIL-101(Fe)@Al₂O₃ and application in treatment of waste salts from pymetrozine production

KONG Xue-peng, LIU Yuan, YU Han-ming, ZHANG Yue, ZHANG You-xian*
(College of Earth and Environmental Sciences, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: γ -Al₂O₃ is prepared via sol-gel method, and MIL-101(Fe) is prepared via solvothermal method. Then the composites with different doping ratios of γ -Al₂O₃ and MIL-101(Fe) are prepared by solvothermal method. The removal effect of COD in waste salts solution from pymetrozine production by the composites is studied, and the crystal structure, surface morphology and surface element valence of the composites are analyzed. It is shown that within 05MIL-101(Fe)@Al₂O₃ materials, MIL-101(Fe) has been uniformly loaded onto mesoporous alumina through the bridging and linking mode of γ -Al₂O₃ nanorods, which makes the materials have a large number of reactive sites. The degradation experiment of pymetrozine-related waste salts shows that COD removal rate reaches 50.69% when the dosage of 05MIL-101(Fe)@Al₂O₃ is 2.0 mg·L⁻¹, the dosage of hydrogen peroxide is 120 mmol·L⁻¹, the initial pH is 2.93, and the reaction lasts for 5 h at 20℃. A high salinity solution system can cause the heterogeneous Fenton-like reaction to slow down, prolongs the reaction time, and increases the consumption of hydrogen peroxide. However, it still has a broad application prospect for waste salts with single component and less organic matters.

Key words: waste salts from pymetrozine production; mesoporous alumina; metal organic framework; high salinity solution

近年来,随着我国精细化工行业的快速发展,特别是农药、医药及其中间体和精细化学品的迅速发展,工业废盐的产生量逐年增加^[1]。化工废盐由于盐分组成复杂且含难降解有毒有机物,大多属于危险废物^[2]。传统的固化填埋占用大量的土地资源且后续还存在废盐腐蚀、淋滤问题^[3];排海处理受到地理位置限制,环境风险高并对海洋生态环境有影响^[4],因此资源化是废盐的最佳处理方式。吡蚜酮作为高效无公害农药,因其具有低毒、低残留和环

保的特点,近年来需求量逐年增加^[5]。

高级氧化法(AOPs)是一种重要的处理含难降解有机污染物废水的方法^[6],主要通过在水中产生·OH来氧化有机物,而羟基自由基(2.80 eV)是继氟自由基(3.03 eV)之后的最强氧化物质^[7]。吡蚜酮废盐氯化钠含量较高,相比高温热解法,采用条件较温和的高级氧化法不仅操作简单易控且能耗较低,处理后的氯化钠溶液无需蒸发析盐,可直接送往氯碱厂用于电解,因此反应环境为高浓度氯化钠溶

收稿日期:2020-12-28;修回日期:2021-08-31

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(lzujbky-2017-it103)

作者简介:孔雪鹏(1993-),男,硕士研究生,研究方向为工业废盐资源化利用,kongxp18@lzu.edu.cn;张有贤(1964-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事污染处理技术、环境影响评价和清洁生产研究,通讯联系人,zhangyx@lzu.edu.cn。

液。由于·OH无选择性,反应体系中的Cl⁻等无机阴离子能够捕获·OH,产生活性较低的次氯酸的前体和氯自由基,此外,Cl⁻还会与Fe³⁺/Fe²⁺发生络合反应,阻碍Fe³⁺/Fe²⁺循环,使H₂O₂分解速率降低。孔隙结构丰富和比表面积巨大的非均相催化剂可以先将污染物吸附富集,同时催化双氧水,使得产生的·OH可以与有机物优先接触,在高盐环境中减少了Cl⁻的淬灭效应,提高有机物降解去除效率。

铁基金属有机骨架化合物(Fe-MOFs)是由铁离子与有机物自组装而成的纳米颗粒^[8]。MILs(materials of institute lavoisier)系列是由三价金属离子和对苯二甲酸(或均苯二甲酸)配体自组装而成的三维有机骨架材料^[9]。γ-Al₂O₃既能充当吸附剂,又能作为催化剂和催化剂载体的特性非常适合用于非均相催化剂载体。因此,笔者通过溶剂热法和低温煅烧法制备了复合材料MIL-101(Fe)@Al₂O₃,并探究了其对吡啶酮废盐溶液COD的去除效果。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂

六水合氯化铁(FeCl₃·6H₂O)、二水和氯化铜(CuCl₂·2H₂O)、无水乙醇(C₂H₅OH)、过氧化氢(H₂O₂)、盐酸(HCl)、氯化钠(NaCl)、氢氧化钠(NaOH)、硫酸(H₂SO₄),均为分析纯。

异丙醇铝(Al(OPri)₃)、聚环氧乙烷(PEO)、对苯二甲酸(H₂BDC)和*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),均为优级纯。

吡啶酮废盐取自兰州新区精细化工园区某企业,废盐产生于噁二唑酮环合反应工序,主要成分为氯化钠、二氯乙烷、乙酰肼、噁二唑酮。

1.2 材料制备

1.2.1 γ-Al₂O₃ 的制备方法

采用溶胶-凝胶法制备γ-Al₂O₃并在其中掺入铁和铜(摩尔比为1:3),具体方法如下:分别将13.2 g 异丙醇铝、0.270 3 g FeCl₃·6H₂O(1 mmol/L)和0.511 5 g CuCl₂·2H₂O(3 mmol/L)溶解在11.32 mL乙醇和20.96 mL去离子水混合溶液中,并在3℃下磁力搅拌30 min。再将1.5 g的聚环氧乙烷(PEO)加入反应烧瓶中,通过搅拌得到均质溶胶。密封后40℃下保存24 h以进行凝胶化,湿凝胶再在50℃下干燥48 h。最后在220℃下空气煅烧3 h,600℃下煅烧2 h。

1.2.2 MIL-101(Fe)的制备方法

采用溶剂热法制备MIL-101(Fe)类芬顿催化剂。具体方法如下:分别将1.08 12 g FeCl₃·6H₂O(4 mmol/L)和0.664 5 g对苯二甲酸H₂BDC(4 mmol/L)溶解在80 mL的DMF溶剂中,磁力搅拌3 h,然后将混合溶液转移到100 mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,恒温110℃加热20 h。自然冷却至室温,所得的砖红色悬浊液用无水乙醇离心洗涤3次;在真空干燥箱中60℃干燥过夜,得到MIL-101(Fe)催化剂。

1.2.3 MIL-101(Fe)@Al₂O₃ 的制备方法

在采用上述溶剂热法制备MIL-101(Fe)过程中,加入已合成的γ-Al₂O₃,再经过低温煅烧制备MIL-101(Fe)@Al₂O₃。具体方法如下:在80 mL DMF溶液中(已溶解FeCl₃·6H₂O和对苯二甲酸)分别加入0.1、0.5 g和1.0 g已合成的γ-Al₂O₃,对应材料命名为01MIL-101(Fe)@Al₂O₃、05MIL-101(Fe)@Al₂O₃和10MIL-101(Fe)@Al₂O₃。将混合溶液转移到100 mL聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,先恒温110℃加热20 h,再在150℃下加热12 h。自然冷却至室温,用乙醇离心洗涤5次再干燥研磨,保持温度200℃在空气中煅烧4 h。

1.3 废盐净化实验

将吡啶酮废盐溶于水配成质量分数为20%的氯化钠溶液作为待处理废水,分别探究γ-Al₂O₃、MIL-101(Fe)、01MIL-101(Fe)@Al₂O₃、05MIL-101(Fe)@Al₂O₃和10MIL-101(Fe)@Al₂O₃共5种材料的单因素实验。催化剂投加质量浓度梯度设置为0、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0、2.4 g/L及2.8 g/L;H₂O₂浓度梯度设置为0、40、80、120、160、200、240 mmol/L及280 mmol/L;用0.1 mmol/L HCl或NaOH调节初始pH梯度为2、3、4、5、6、7、8和9;反应时间梯度设置为1、2、3、4、5、6、7 h和8 h。探究某一因素实验时其余因素设置为:投加质量浓度为2.0 g/L、H₂O₂浓度为120 mmol/L、初始pH为2.93、反应时间为5 h。

1.4 分析和计算方法

1.4.1 催化剂表征

利用D2 PHASER型X-射线衍射仪(XRD,德国Bruker公司生产)对材料晶体结构进行表征;利用S-3400型钨灯丝扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司生产)分析材料表面形貌;利用Kratos AXIS Ultra DLD型X射线光电子能谱仪(XPS,英国

Kratos 公司生产)分析材料表面金属价态变化。

1.4.2 COD 的测定

吡蚜酮废盐溶液中 COD 的测量方法采用快速消解分光光度法(HJ/T 399—2007),测定范围为高量程(100~1 000)mg/L。吡蚜酮废盐溶液含有大量 Cl^- ,使测定结果偏高,因此,采取以下消除氯离子措施:调整高量程试样(即水样)用量为 2.00 mL;原水稀释倍数调整为稀释 50 倍;COD 标准曲线测定时将邻苯二甲酸氢钾溶于相应氯化钠测定标准曲线,抵消氯离子对 COD 标准曲线的影响。

1.4.3 COD 的去除率

吡蚜酮废盐溶液中 COD 去除率 R 的计算式为:

$$R = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% \quad (1)$$

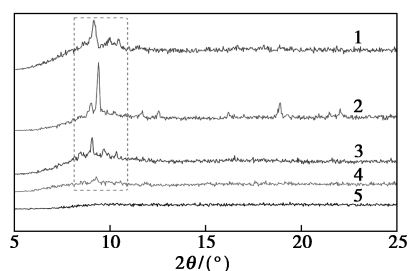
式中: R 为 COD 值的去除率; C_0 为 COD 值的初始质量浓度,mg/L; C_t 为 t 时刻的质量浓度,mg/L。

2 结果与讨论

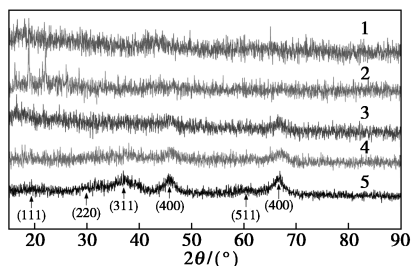
2.1 材料表征结果

2.1.1 XRD 分析

5 种材料的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1(a) 可知,MIL-101(Fe) 具有较好的晶型,在 2θ 分别为 8.6、8.9、10.2、10.6° 和 16.4° 处有 5 个明显特征峰,这与 Duan 等^[10] 的研究结果一致, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 在上述位置则无明显特征峰。由图 1(b) 中可知, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



(a) 金属有机骨架特征峰



(b) 介孔氧化铝特征峰

1—MIL-101(Fe); 2—01MIL-101(Fe)@ Al_2O_3 ;
3—05MIL-101(Fe)@ Al_2O_3 ; 4—10MIL-101(Fe)@ Al_2O_3 ;
5— $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

图 1 5 种材料的 XRD 谱图

在 2θ 为 19.41、31.23、36.94、45.60、60.56° 和 66.88° 处出现介孔氧化铝特征衍射峰,分别对应 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的 (111)、(220)、(311)、(400)、(511) 和 (440) 晶面,说明具有介孔氧化铝的晶型结构。

由复合材料中保留的 MIL-101(Fe) 的 5 个特征峰可知,在合成 MIL-101(Fe) 过程中掺入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 并未影响 Fe-MOFs 材料的形成。由于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 掺入量过少,从图 1(b) 中未发现明显的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特征峰。05MIL-101(Fe)@ Al_2O_3 与 MIL-101(Fe) 的特征峰较为接近,衍射峰强度略降低,主峰稍变宽,表明 MIL-101(Fe) 均匀包覆在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面;从图 1(b) 中可以明显发现介孔氧化铝的特征峰,说明材料负载载体为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。10MIL-101(Fe)@ Al_2O_3 也具有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征峰,但 MIL-101(Fe) 的衍射峰强度大幅降低,表明 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的过量掺入导致 MIL-101(Fe) 负载量不够,未能均匀覆盖。在所有材料中未检测到铜的特征峰,这是由于 Cu 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中高度分散所致^[11]。

2.1.2 FESEM 分析

5 种材料在 10 000 倍和 30 000 倍下的扫描电镜形貌图如图 2 所示,从图 2(a)、图 2(b) 中可以看出, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面为层片状结构,且大孔、中孔和微孔十分丰富,这是因为 PEO 具有更大的相态倾向分离特性,其结晶会导致层状形貌,使 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 比表面积和总孔容增大^[12]。由图 2(c) 中可以看出,MIL-101(Fe) 呈现独特的三维八面体结构,平均直径为 800 nm~1.5 μm ,分散性较好,这与连丽丽等^[13] 研究结果一致。

从图 2(d) 中可知,八面体的各个面的光滑和致密程度发生了明显变化,这是由于在合成过程中 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的元素溶出并对 MIL-101(Fe) 晶型结构产生影响,或者是低温煅烧影响了 MOF 的结构稳定性^[14],这与 XRD 结果相一致。从图 2(e)、图 2(f) 可知,05MIL-101(Fe)@ Al_2O_3 中的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表层新长出一层致密均匀的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米棒,纳米棒直径为 30~80 nm,长度为 200~500 nm,这种新形成的纳米棒与 Ghosh 等^[15] 通过双表面活性剂体系反相乳液法制备的介孔 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米棒相同。介孔 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米棒的存在极大地增加了材料的比表面积,有利于将有机物吸附在表面;负载的 MIL-101(Fe) 增加了其表面活性位点,提高了催化性能。

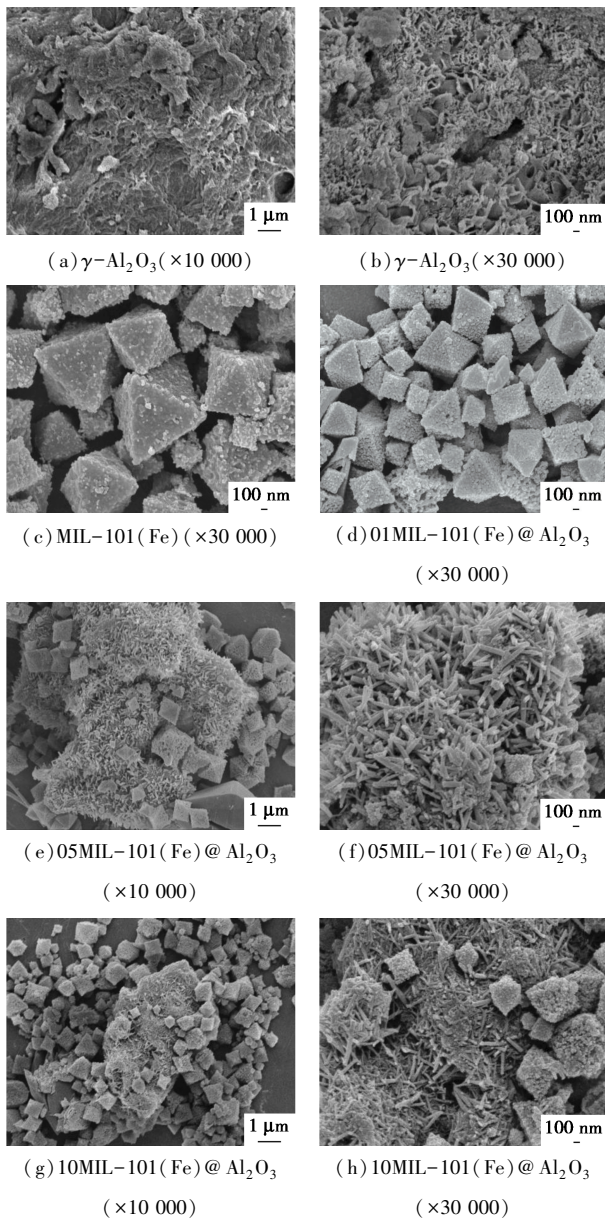
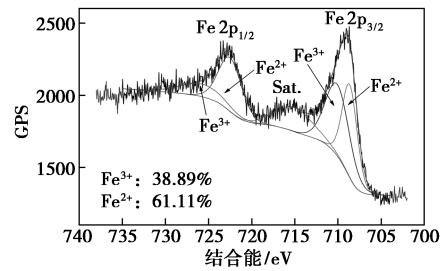
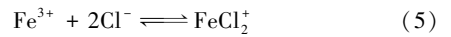
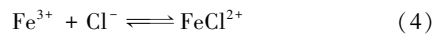
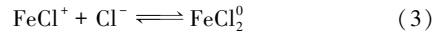
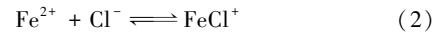


图 2 5 种催化剂的 SEM 形貌图

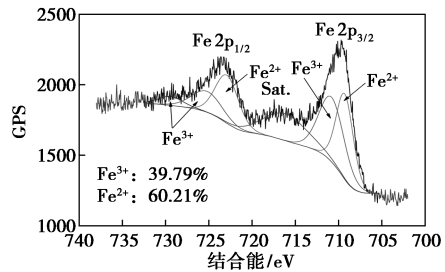
2. 1. 3 XPS 分析

5 种材料的 Fe 2p 和 Cu 2p XPS 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,全谱扫描 XPS 能谱表明 5 种材料由 C、O、Fe、Cu、Al 5 种元素组成。根据 XPS 的半定量分析,这些元素的质量分数如表 1 所示,其中复合材料的 Cu/Al(Cu 元素质量分数与 Al 元素质量分数比值)值与 γ-Al₂O₃ 相比显著降低,说明 γ-Al₂O₃ 表面上的 Cu 元素有溶出现象,也可能是被组装到复合材料内部。05MIL-101(Fe)@Al₂O₃ 的 Cu/Al 值与 γ-Al₂O₃ 的最接近,说明 Cu 离子保留最完全,催化剂中铁铜协同效应能加速界面电子转移,提高催化性能^[16],同时避免了以 H₂O₂ 为电子供体,提高了 H₂O₂ 的利用率^[17]。此外,铁铜协同作用能

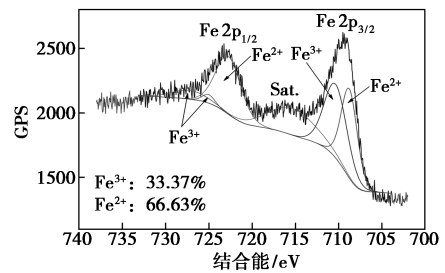
减少 Fe²⁺/Fe³⁺ 溶出,进而减少 Fe²⁺/Fe³⁺ 与 Cl⁻ 的络合作用,反应式如下:



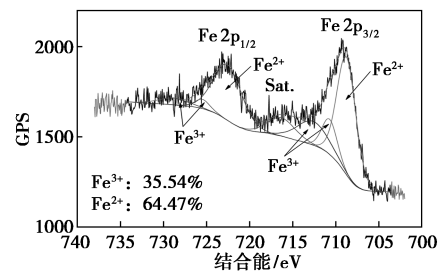
(a) MIL-101(Fe)



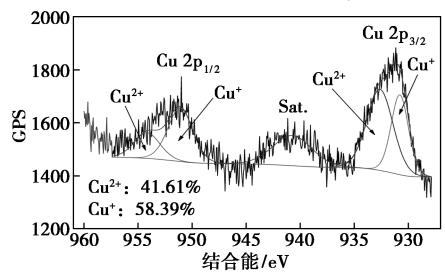
(b) 01MIL-101(Fe)@Al₂O₃



(c) 05MIL-101(Fe)@Al₂O₃



(d) 10MIL-101(Fe)@Al₂O₃



(e) γ-Al₂O₃

图 3 5 种材料的 Fe 2p 和 Cu 2p XPS 谱图

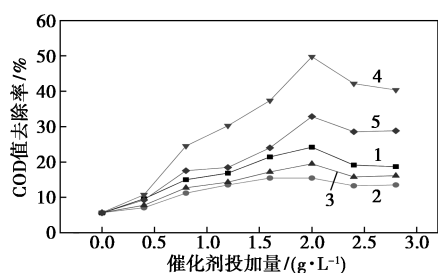
表 1 5 种催化剂表面元素质量分数

催化剂	表面原子					w(Cu)/ w(Al)
	w(C)/	w(O)/	w(Fe)/	w(Cu)/	w(Al)/	
	%	%	%	%	%	
γ -Al ₂ O ₃	5.52	22.58	0.16	15.58	26.54	0.59
MIL-101(Fe)	51.58	30.91	16.84	0.00	0.67	0.00
01MIL-101(Fe)@ Al ₂ O ₃	37.84	27.56	16.08	4.03	14.47	0.28
05MIL-101(Fe)@ Al ₂ O ₃	36.43	32.05	15.42	3.98	12.12	0.33
10MIL-101(Fe)@ Al ₂ O ₃	32.66	25.42	10.04	4.93	26.96	0.18

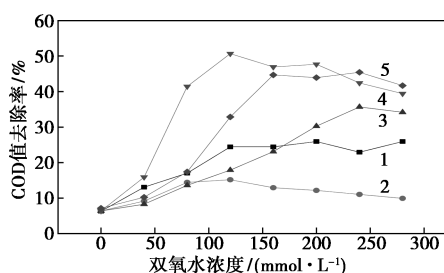
为了进一步探究 Fe 和 Cu 价态情况,在 Fe 2p 和 Cu 2p 区域进行了精细谱扫描。从图 3(a)~图 3(d)中可以看出,在 Fe 2p 区域,分别拟合出 Fe²⁺ 特征峰和 Fe³⁺ 特征峰^[18]。从图 3(e)中可以看出, γ -Al₂O₃ 高分辨 XPS 谱图在 Cu 2p 区域拟合出 5 个特征峰曲线,分别归属于 Cu⁺ 和八面体的 Cu²⁺,在 740.727 eV 处的拟合峰对应于 Cu⁺ 的卫星峰^[19]。但 3 种复合材料在 Cu 2p 区域并未出现拟合峰,说明 MIL-101(Fe) 较均匀地负载在 γ -Al₂O₃ 上,Cu⁺/Cu²⁺ 主要存在于 γ -Al₂O₃ 的晶格内部。综上所述,复合材料中铁和铜以多价态形式共存,这是因为在热合成过程中氧空位附近的 Fe³⁺ 和 Cu²⁺ 获得大量电子,从而发生了部分还原^[20-21]。

2.2 废盐溶液 COD 降解实验

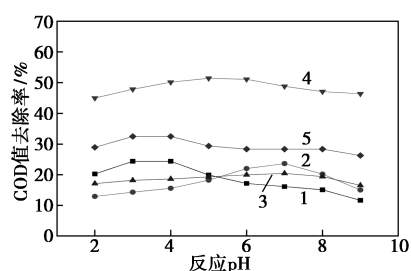
不同反应条件对 5 种催化剂类芬顿降解 COD 的影响如图 4 所示。



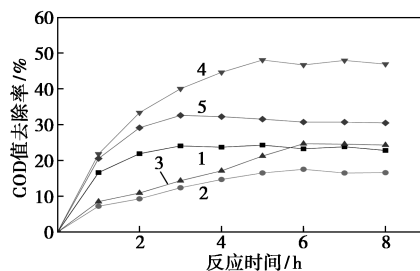
(a) 催化剂投加量的影响



(b) 双氧水浓度的影响



(c) 初始反应 pH 的影响



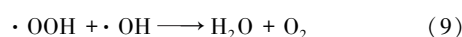
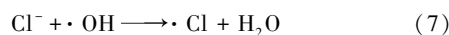
(d) 反应时间的影响

1— γ -Al₂O₃; 2—MIL-101(Fe); 3—01MIL-101(Fe)@Al₂O₃;
4—05MIL-101(Fe)@Al₂O₃; 5—05MIL-101(Fe)@Al₂O₃

图 4 不同反应条件对 5 种催化剂类芬顿降解 COD 的影响

注:催化剂投加质量浓度为 2.0 g/L, H₂O₂ 浓度为 120 mmol/L, 初始 pH=2.93, 反应时间为 5 h, 反应温度恒定为 20℃。

从图 4(a) 中可以看出,不投加催化剂时,双氧水仍对吡蚜酮废盐溶液中的 COD 有一定去除率,这是因为双氧水自身氧化能力即可去除部分小分子有机物。当投加量大于最佳投加量后,COD 去除效率反而下降,这主要是因为过量的催化剂短时间内迅速催化 H₂O₂ 产生大量的·OH,·OH 被溶液中大量 Cl⁻ 捕获并淬灭,生成氧化能力更弱的 ClOH⁻ 自由基和·Cl 自由基^[22] [见反应式(6)和反应式(7)],降低了双氧水利用效率^[23]。从图 4(b) 中可以看出,5 种催化剂对溶液中 COD 具有一定吸附去除率。含有 γ -Al₂O₃ 纳米棒的催化剂去除效率明显较高,这是由于 γ -Al₂O₃ 纳米棒能吸附富集废水中的有机物,使得产生的·OH 更易接触有机物并氧化分解,减少了 Cl⁻ 对·OH 的淬灭作用。双氧水投加过量时反而会消耗产生的·OH^[24] [见反应式(8)和反应式(9)]。



由图 4(c) 可知,5 种催化剂适用 pH 范围较广泛,MIL-101(Fe) 的最佳 pH 范围接近中性,

γ -Al₂O₃ 最佳 pH 范围为 3~4,这与文献[17,25]的实验结果一致。结合表 1 中各材料 Cu 元素质量分数,由图 4(d)可以看出,Cu 元素质量分数越大所需反应时间越短,表明铁铜协同作用会减少 Cl⁻ 与 Fe³⁺/Fe²⁺ 的络合反应,加快反应速率。姜成春等^[26]研究了无机阴离子对类 Fenton 反应的影响,实验结果显示,Cl⁻ 会使类 Fenton 反应速率降低,加入的 Cl⁻ 越多反应速度越慢。COD 降解实验结果表明,05MIL-101(Fe)@Al₂O₃ 在催化剂投加质量浓度为 2.0 g/L、H₂O₂ 浓度为 120 mmol/L、初始 pH 为 2.93、反应时间为 5 h 条件下,溶液中 COD 最高去除率为 50.69%。

3 结论

通过溶剂热法和低温煅烧成功将 MIL-101(Fe)通过 γ -Al₂O₃ 纳米棒的架桥、链接方式固定负载在 γ -Al₂O₃ 上。05MIL-101(Fe)@Al₂O₃ 材料中同时存在 γ -Al₂O₃ 和 MIL-101(Fe)晶型结构,表明 γ -Al₂O₃ 表面被 MIL-101(Fe)均匀覆盖,且其 Cu 离子保留最完全,活性位点最丰富。废盐溶液降解实验表明,介孔 γ -Al₂O₃ 纳米棒吸附富集了有机物,催化产生的·OH 更易与有机物接触并氧化,减少了 Cl⁻ 对·OH 的捕获和淬灭现象。材料中 Cu 元素质量分数增加能缩短反应时间,证明了铁铜协同作用会减少 Cl⁻ 对 Fe²⁺/Fe³⁺ 的络合反应,加快反应速率。因此,非均相类芬顿催化剂对于成分单一、有机物质质量分数较少的废盐仍具有广阔的应用前景。

参考文献

[1] 刘铮,党春阁,宋丹娜,等.精细化工园区化工废盐处理问题探究[J].化工管理,2019,513(6):159-160.
 [2] 王昱,王浩,周海云.化工废盐处理处置技术与政策的发展研究[J].污染防治技术,2017,(4):11-15.
 [3] 李绪宾,王玉斌,陈爽,等.处理工业废盐的新型流化技术[J].现代化工,2017,(10):3-5.
 [4] 吕艳红.浅谈海水淡化浓盐水排放对环境的影响及零排放技术[J].中国新技术新产品,2015,295(9):167.
 [5] 褚骏,陈献,崔咪芬,等.吡蚜酮副产废盐中污染物的鉴别及热解析工艺[J].南京工业大学学报(自然科学版),2019,41(5):626-631.
 [6] Hodnett B K. Photocatalytic purification and treatment of water and air[J]. Applied Catalysis B Environmental, 1994, 3(2-3): 22-23.
 [7] Krýsa, Josef, Mantzavinos D, Pichat P, et al. Advanced oxidation processes for water/wastewater treatment [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25: 34799-34800.
 [8] Peng Y, Li Y, Ban Y, et al. Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes [J]. Science, 2014, 346(6215): 1356-1359.

[9] 周珍宇.新型 MIL-101(Cr)@PFs 和 MIL-101(Cr,Mg) 的制备及对 CO₂ 的吸附性能[D].广州:华南理工大学,2016.
 [10] Duan, Mei-Juan, Guan, et al. A novel catalyst of MIL-101(Fe) doped with Co and Cu as persulfate activator; Synthesis, characterization, and catalytic performance [J]. Chemické Zvesti, 2018, 72: 235-250.
 [11] 惠劭华,李一兵,王雁,等.介孔 Cu-Al₂O₃ 纳米纤维类芬顿氧化降解双酚 A[J].环境化学,2020,39(10):238-248.
 [12] Passos A R, Pulcinelli S H, Valérie Briois, et al. High surface area hierarchical porous Al₂O₃ prepared by the integration of sol-gel transition and phase separation [J]. RSC Advances, 2016, 6(62): 57217-57226.
 [13] 连丽丽,姜鑫浩,邓艺辉,等.金属有机框架 MIL-101(Fe) 对水中微囊藻毒素-LR 的吸附[J].分析测试学报,2019,38(9):1073-1078.
 [14] Low J J, Benin A I, Jakubczak P, et al. Virtual high throughput screening confirmed experimentally: Porous coordination polymer hydration [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(43): 15834-15842.
 [15] Ghosh S, Naskar M K. Synthesis of mesoporous γ -alumina nanorods using a double surfactant system by reverse microemulsion process [J]. RSC Advances, 2013, 3(13): 4207-4211.
 [16] Wang, Qing, Ma, et al. Comparative study of Cu-based bimetallic oxides for Fenton-like degradation of organic pollutants [J]. Chemosphere: Environmental toxicology and risk assessment, 2018, 203(4): 450-456.
 [17] 黄壮鹏.铁铜双金属掺杂介孔氧化铝(Fe/Cu- γ -Al₂O₃)类芬顿催化剂的制备及去除对氯苯酚研究[D].广州:华南理工大学,2018.
 [18] Salman F, Zengin A, Kazici H E. Synthesis and characterization of Fe₃O₄-supported metal-organic framework MIL-101(Fe) for a highly selective and sensitive hydrogen peroxide electrochemical sensor [J]. Ionics, 2020, 26: 5221-5232.
 [19] Wang Y, Zhao H, Li M, et al. Magnetic ordered mesoporous copper ferrite as a heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of imidacloprid [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2014, 147: 534-545.
 [20] Fu L, Li X, Liu M, et al. Insights into the nature of Cu doping in amorphous mesoporous alumina [J]. Journal of Materials Chemistry, 2013, 1(46): 14592-14605.
 [21] Liu X, Zhou K, Wang L, et al. Oxygen Vacancy Clusters Promoting Reducibility and Activity of Ceria Nanorods [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(8): 3140-3141.
 [22] Pignatello J J. Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide [J]. Environmental Science and Technology, 1992, 26(5): 944-951.
 [23] Zheng H, Bao J, Huang Y, et al. Efficient degradation of atrazine with porous sulfurized Fe₂O₃ as catalyst for peroxymonosulfate activation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 259: 118056.
 [24] Hu X, Liu B, Deng Y, et al. Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17 α -methyltestosterone on nano Fe₃O₄/MWCNTs in aqueous solution [J]. Applied Catalysis B Environmental, 2011, 107(3-4): 274-283.
 [25] 梁骏,刘锐平,安晓强,等.铁铜双金属有机骨架 MIL-101(Fe, Cu) 活化双氧水降解染料性能 [J]. 环境科学, 2020, 41(10): 4607-4614.
 [26] 姜成春,庞素艳,江进,等.无机阴离子对类-Fenton 反应的影响 [J]. 环境科学学报, 2008, (5): 982-987. ■