

绿色合成纳米铁/铈催化剂联用过氧化氢降解甲氧苄啉的研究

张磊, 范晨, 郭波*

(太原理工大学环境科学与工程学院, 山西太原 030024)

摘要:以抗生素中常见的磺胺增效剂甲氧苄啉(TMP)为目标污染物,葡萄籽提取液合成纳米铁铈(Fe/Ce-NPs)为催化剂,采用非均相类芬顿体系对甲氧苄啉的降解进行研究。利用SEM、FT-IR、XRD和XPS等对合成的催化剂进行表征。同时考察了反应温度、H₂O₂浓度、催化剂投加量、TMP初始质量浓度和溶液初始pH对降解甲氧苄啉的影响。结果表明,在TMP初始质量浓度为30 mg/L、Fe/Ce-NPs质量浓度为0.27 g/L、H₂O₂浓度为0.6 mol/L、35℃和pH 4.0的条件下反应50 min时,TMP的去除率可达100%。伪一级和伪二阶动力学模型均能有效拟合该类芬顿法对TMP的降解过程,但伪二级拟合效果更优,表明该反应过程以化学反应为主,且Ce³⁺/Ce⁴⁺催化还原体系以及CeO₂的氧空位作用会促进Fe-NPs/H₂O₂降解TMP。

关键词:绿色合成;纳米铁/铈;类芬顿;甲氧苄啉

中图分类号:X52

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)02-0157-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.032

Degradation of trimethoprim by green synthesized iron/cerium nanoparticles and H₂O₂

ZHANG Lei, FAN Chen, GUO Bo*

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Taking trimethoprim (TMP), a common sulfonamide synergist in antibiotics, as the target contaminant, the degradation of TMP by heterogeneous Fenton system is studied over nano-Fe/Ce-NPs catalyst that is synthesized from grape seed extracts. The synthesized catalyst is characterized by SEM, FT-IR, XRD and XPS. The effects of reaction temperature, H₂O₂ concentration, catalyst dosage, TMP initial concentration and solution initial pH on the degradation are investigated. Results show that the removal rate of TMP can reach 100% as the initial concentration of TMP is 30 mg·L⁻¹, the mass content of Fe/Ce-NPs is 0.27 g·L⁻¹, H₂O₂ concentration is 0.6 mol·L⁻¹, reaction temperature remains at 35℃, the initial pH of the solution is 4.0 and the reaction has performed for 50 min. Both pseudo-first-order (0.952 1-0.980 0) and pseudo-second-order kinetics (0.985 6-0.998 0) models can effectively fit the degradation process of TMP by this Fenton method, but the latter fits better, which indicates that the reaction process is mainly chemical reaction. The Ce³⁺/Ce⁴⁺ catalytic reduction system and the oxygen vacancy of CeO₂ can promote the degradation of TMP by Fe/Ce-NPs/H₂O₂.

Key words: green synthesis; nanometer iron/cerium; Fenton-like; trimethoprim; dynamics

甲氧苄啉(TMP)作为磺胺增效剂因具有效果好和成本低等而广泛应用于医药领域,是药物及个人护理品(PPCPs)中一种具有代表性的物质。但常规污水处理工艺并不能对其进行有效去除,使得TMP普遍存在于环境中^[1-2],对生态环境和人畜健康造成潜在的威胁^[3-5]。

Fenton法作为一种重要的高级氧化技术(AOPs),广泛应用于难降解有机废水的处理^[6-7]。近年来,非均相类Fenton法如采用纳米铁(Fe-NPs)代替Fe²⁺作为体系的催化剂因反应条件缓和(如pH适用范围宽)、形成的含铁污泥少等优点而引起广泛关

注^[8]。利用纳米粒子比表面积大、表面能高的特性,还可以在Fe-NPs体系中加入另外1种金属(如镍、铜等)后形成双金属体系,从而可以促进表面电子转移、加快反应速率,进一步提高Fe-NPs的反应活性,提高对污染物的去除效率^[9-12]。

绿色合成纳米铁即采用天然植物提取液制备的纳米铁因制备工艺简单、纳米粒子较稳定、生物材料的环境友好等特点而广受关注。

因此,笔者采用绿色合成的铁铈纳米粒子(Fe/Ce-NPs)作为类芬顿体系中的催化剂,联用H₂O₂降解TMP。考察了反应温度、H₂O₂质量浓度、Fe/Ce-

收稿日期:2021-02-25;修回日期:2021-12-02

基金项目:山西省应用基础研究计划项目(201901D111070);国家自然科学基金(U1610105);山西省重点研发计划项目(201803D31040)

作者简介:张磊(1994-),男,硕士研究生,研究方向为水污染控制与水质保障,1390196279@qq.com;郭波(1968-),女,博士,副教授,研究方向为水污染控制与水质保障及污染物的纳米催化工艺,通讯联系人,guobo@tyut.edu.cn。

NPs 质量浓度、TMP 初始浓度和溶液初始 pH 对降解的影响,并对其动力学进行研究,以期为进一步的工程应用奠定理论基础。

1 实验方法

1.1 实验试剂和仪器

七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、四水合硫酸高铈($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、硫酸、氢氧化钠、无水乙醇、过氧化氢,均为分析纯;甲氧苄啶(优级纯,99%);甲酸和乙腈均为高效色谱纯;氮气,工业级;葡萄籽,当地市售。

pHS-3C 型 pH 计;HH-S6 型数显恒温水浴锅;HJ-4A 型数显磁力加热搅拌器;DZF-6021 型真空干燥箱;Agilent 1260 Infinity 型高效液相色谱仪;JSM-7100F 场发射扫描电子显微镜;Spectrum Two 型傅里叶变换红外光谱仪;TD-3500 型 XRD 衍射仪。

1.2 绿色合成 Fe-NPs 和 Fe/Ce-NPs

Fe-NPs 制备方法用多酚提取液与亚铁离子溶液制备,具体见文献[13]。

Fe/Ce-NPs 制备方法同样是利用多酚提取液,在氮气保护下,与硫酸铁铈溶液(铁铈摩尔比为 4:1)混合搅拌 5 min 后,溶液颜色变为黑色,然后经真空干燥后研磨得到 Fe/Ce-NPs。

1.3 实验方法

实验均在装有 100 mL 溶液的锥形瓶中进行。在一定浓度 TMP 的 100 mL 溶液中加入一定量的 Fe-NPs 或 Fe/Ce-NPs 和 H_2O_2 ,搅拌并于不同时间取出样品,用高效液相色谱测 TMP 浓度。每个实验点做 3 个平行样。

1.4 分析方法

利用高效液相色谱仪测定 TMP 的浓度。XDB-C18 柱(4.6 mm×250 mm, 5 μm),流动相为乙腈和甲酸水(含 0.1% 甲酸)[$V(\text{乙腈}):V(\text{甲酸水})=20:80$],流速为 1 mL/min,进样量为 20 μL ,柱温为 40 $^\circ\text{C}$,分析波长为 271 nm。

2 结果与讨论

2.1 Fe-NPs 和 Fe/Ce-NPs 表征分析

2.1.1 SEM 分析

制备的绿色 Fe-NPs 和 Fe/Ce-NPs 的扫描电镜图如图 1 所示。由图 1(a)中可以看出,绿色 Fe-NPs 催化剂近似球状,形貌大小分布均匀,粒径为

50~150 nm,这是由于多酚提取液对催化剂进行了保护,从而抑制了颗粒的团聚和氧化。由于铁颗粒之间的磁力和表面能的作用,颗粒间存在粘连而出现块状^[13]。由图 1(b)中可以看出,Fe/Ce-NPs 的颗粒偏大,但整体结构疏松多孔,说明 Ce 有利于改善催化剂结构。

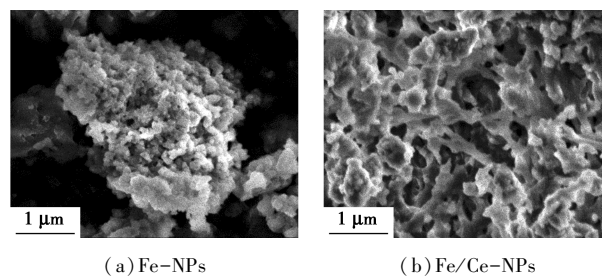


图 1 Fe-NPs 和 Fe/Ce-NPs 的扫描电镜图

2.1.2 FT-IR 分析

绿色 Fe-NPs 和 Fe/Ce-NPs 红外光谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,Fe-NPs 和 Fe/Ce-NPs 均在 2 500~3 500 cm^{-1} 处有 O—H 的伸缩振峰,分别在 1 624 cm^{-1} 和 1 636 cm^{-1} 处为 C=C 伸缩振动峰;Fe-NPs 在 1 384 cm^{-1} 和 1 111 cm^{-1} 处分别为脂肪族 C—H、C—O—C 的伸缩吸收峰;Fe/Ce-NPs 也在 1 384 cm^{-1} 和 1 103 cm^{-1} 处有相同的峰,这是由合成方法中多酚提取液的官能团所致^[14]。而 500~1 000 cm^{-1} 处的铁氧化物的存在发生变化,推测是由于铈元素导致峰发生位移。

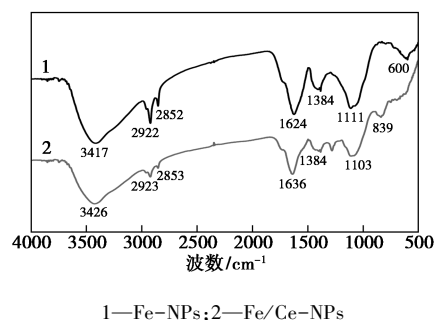


图 2 Fe-NPs 和 Fe/Ce-NPs 的红外光谱图

2.1.3 XRD 分析

绿色 Fe-NPs 和 Fe/Ce-NPs 的 XRD 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,Fe-NPs 和 Fe/Ce-NPs 的结构和组成表明两者均为无定形。均在 2θ 为 20~24 $^\circ$ 处出现 1 个宽驼峰,判断为作为封盖剂的葡萄籽提取物中的有机物质。同时在 44.68 $^\circ$ 和 45.78 $^\circ$ 处出现强度较弱的 Fe^0 衍射峰。在图 3 的谱线 2 中发现铈的氧化物特征峰, 2θ 为 28.49 $^\circ$ 处是 CeO_2 , 2θ 为 44.84 $^\circ$ 处是 Ce_2O_3 。他们的强度均很

弱,说明铈的氧化物高度分散于粒子中。

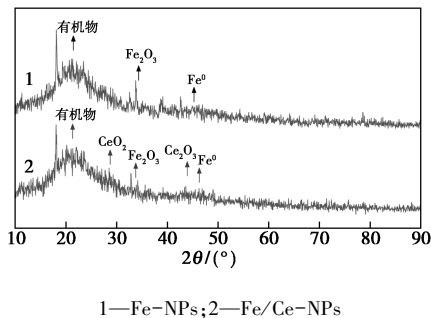


图3 Fe-NPs和Fe/Ce-NPs的XRD图

2.1.4 XPS分析

绿色Fe-NPs/Ce的XPS图如图4所示。从图4(a)可知,铁、铈、碳和氧存在于Fe/Ce-NPs的材料中。从图4(b)中可以看出,该催化剂中存在3个碳元素的拟合峰,验证了覆盖在催化剂表面的葡萄籽提取液有机成分的存在。从图4(c)中可以看出,键能在708.4 eV处和722.5 eV处为Fe 2p_{3/2}和Fe 2p_{1/2}的特征键峰以及717.5 eV处的卫星峰,证明绿色合成纳米铁/铈存在零价纳米铁,但键能比较低。在708.4 eV和722.5 eV处这2种结合能显示催化剂中存在Fe²⁺和Fe³⁺,这是由于零价铁被氧化。这与前面FT-IR和XRD分析相一致。同时也可以看出键能比较低,这是因为在制备的过程中,Fe/Ce-NPs的表面被提取液的有机成分覆盖^[15-16]。从图4(d)中可以看出,Ce(III)的3d_{5/2}和3d_{3/2}峰值分别为885 eV和904 eV左右的2个主峰。

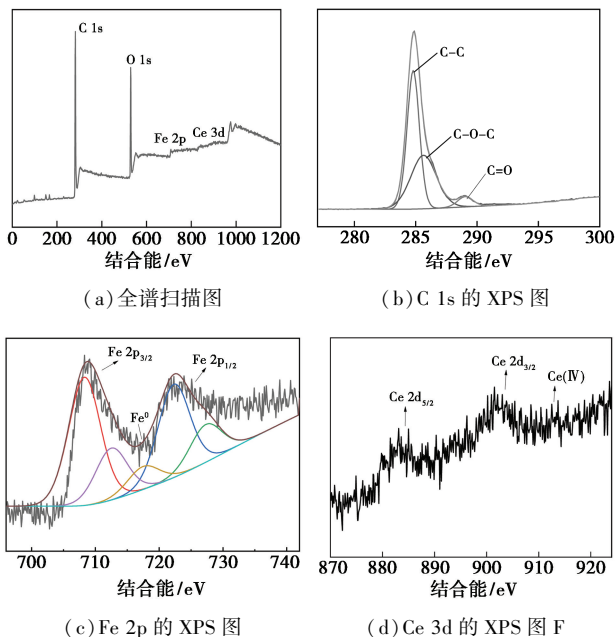


图4 Fe/Ce-NPs的XPS图

Ce(IV)在约914.5 eV的卫星峰值上清晰可见。Ce(IV)的弱结合能峰归因于合成过程中溶液中Fe⁰和Fe²⁺的还原性。因此,推断催化剂中存在铈的氧化物Ce₂O₃和CeO₂^[17],与XRD分析结果相符。

2.2 对比实验

在TMP初始质量浓度为30 mg/L、温度为30℃、初始pH为4.0、H₂O₂浓度为0.9 mol/L、Fe-NPs和Fe/Ce-NPs质量浓度均为0.27 g/L的条件下,绿色Fe/Ce-NPs、H₂O₂、Fe-NPs/H₂O₂和Fe/Ce-NPs/H₂O₂中TMP的降解情况如图5所示。由图5中可以看出,反应60 min时,单独加入绿色Fe/Ce-NPs或H₂O₂时TMP的浓度变化很小,去除率分别为10.29%和3.87%。而Fe-NPs/H₂O₂和Fe/Ce-NPs/H₂O₂体系中,反应60 min时TMP降解率分别达到76.25%、95.35%。说明Fe/Ce-NPs比Fe-NPs具有更强的催化活性,增强TMP的降解效果。

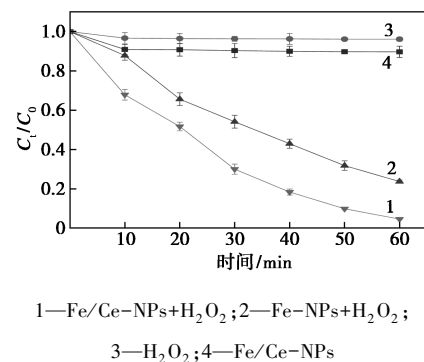


图5 不同体系对降解TMP的影响

2.3 Fe/Ce-NPs/H₂O₂降解TMP的影响因素

2.3.1 温度对降解TMP的影响

在TMP质量浓度为30 mg/L、pH为4.0、H₂O₂浓度为0.9 mol/L、Fe/Ce-NPs质量浓度为0.27 g/L的条件下,温度对TMP降解的影响如图6所示。从图6中可以看出,TMP的去除率随着温度上升而显著提高。这是由于随着温度的升高,H₂O₂产生·OH

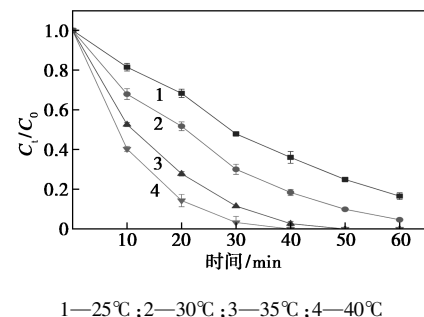
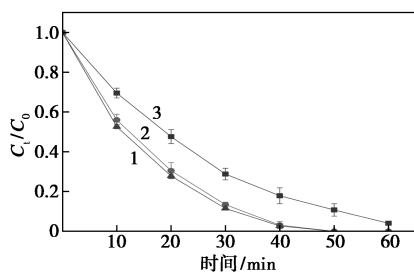


图6 温度对TMP降解的影响

自由基速度增加,热运动加快,碰撞频率增加。在 35℃ 和 40℃ 下,反应 50 min 后 TMP 降解率均能达到 100%,考虑经济和环境条件,选择实验温度为 35℃。

2.3.2 H₂O₂ 对降解 TMP 的影响

在 TMP 质量浓度为 30 mg/L、反应温度为 35℃、pH 为 4.0、Fe/Ce-NPs 质量浓度为 0.27 g/L 的条件下,H₂O₂ 浓度对 TMP 降解的影响如图 7 所示。从图 7 中可以看出,当 H₂O₂ 浓度从 0.3 mol/L 增加到 0.6 mol/L 时,降解效果增强。这是因为类芬顿体系中·OH 不足,随着 H₂O₂ 用量的增加促进了·OH 的释放,提高 TMP 降解效果。然而,当 H₂O₂ 浓度增加到 0.9 mol/L 时,反应 50 min 后,TMP 降解率增加不明显。这是由于 H₂O₂ 过量时发生羟自由基清除或 H₂O₂ 分解的活性位点趋于饱和^[18-19]。故选用 H₂O₂ 浓度为 0.6 mol/L。

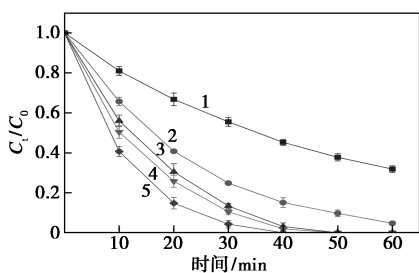


1—0.3 mol/L;2—0.6 mol/L;3—0.9 mol/L

图 7 H₂O₂ 浓度对 TMP 降解的影响

2.3.3 催化剂质量浓度对降解 TMP 的影响

在 TMP 质量浓度为 30 mg/L、pH 为 4.0、反应温度为 35℃、H₂O₂ 浓度为 0.6 mol/L 条件下,Fe/Ce-NPs 质量浓度对 TMP 降解的影响如图 8 所示。从图 8 中可以看出,Fe/Ce-NPs 质量浓度从 0.09 g/L 增大到 0.45 g/L 时,降解效果明显增强。主要是由于随着催化剂的增加,H₂O₂ 分解的活性位点数量增加,从而产生更好的降解效果。Fe/Ce-NPs 质量浓



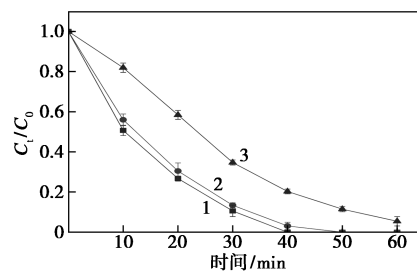
1—0.09 g/L;2—0.18 g/L;3—0.27 g/L;
4—0.36 g/L;5—0.45 g/L

图 8 催化剂投加量对 TMP 降解的影响

度为 0.27、0.36 g/L 和 0.45 g/L 时,反应 50 min 后 TMP 降解率均可达到 100%。故 Fe/Ce-NPs 的最佳质量浓度为 0.27 mg/L。

2.3.4 TMP 初始质量浓度对降解 TMP 的影响

在温度为 35℃、pH 为 4.0、H₂O₂ 浓度为 0.6 mol/L 和 Fe/Ce-NPs 质量浓度为 0.27 g/L 的条件下,TMP 初始质量浓度对 TMP 降解的影响如图 9 所示。由图 9 中可以看出,TMP 的去除率随着 TMP 初始质量浓度的增加而降低。当 TMP 初始质量浓度为 45 mg/L 时,给定条件下需要更长的反应时间才能完全降解。因为 TMP 质量浓度升高,TMP 分子占据了更多的活性位点,导致 H₂O₂ 接触活性位点的可能性减小,从而减少了羟基自由基的产生,降低反应效率。因此,选用 30 mg/L 的 TMP 溶液。

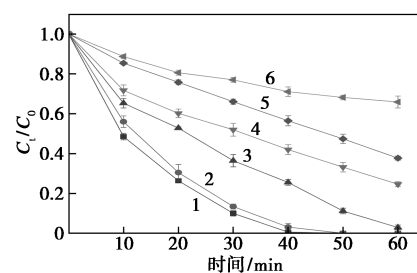


1—15 mg/L;2—30 mg/L;3—45 mg/L

图 9 TMP 初始质量浓度对 TMP 去除率的影响

2.3.5 初始 pH 对降解 TMP 的影响

在 TMP 质量浓度为 30 mg/L、反应温度为 35℃、H₂O₂ 浓度为 0.6 mol/L 和 Fe/Ce-NPs 质量浓度为 0.27 g/L 条件下,pH 对 TMP 降解的影响如图 10 所示。由图 10 中可以看出,在反应 60 min 时,pH 为 3.0、4.0、5.0、7.0、9.0 和 11.0 的降解率分别为 100%、100%、97.10%、75.37%、62.29% 和 34.14%。随着 pH 的降低,TMP 降解率升高,这是由于在酸性条件下有利于羟基自由基的释放,加快反应速度。



1—pH=3.0;2—pH=4.0;3—pH=5.0;4—pH=7.0;
5—pH=9.0;6—pH=11.0

图 10 反应初始 pH 对 TMP 降解的影响

2.4 动力学分析

分别采用伪一级和伪二级动力学模型对降解进行拟合。

伪一级动力学公式为:

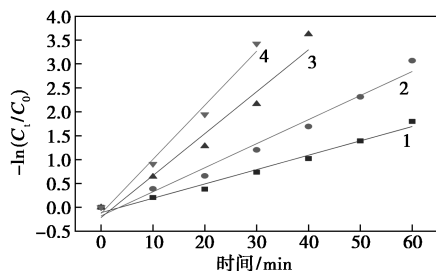
$$-\ln(C_t/C_0) = K_1 t \quad (1)$$

式中: C_t 为 TMP 在 t min 初始浓度; C_0 为 TMP 在 0 min 的浓度; K_1 是一阶反应速率常数(min^{-1})。伪一级动力学拟合结果及动力学参数如图 11(a) 所示。

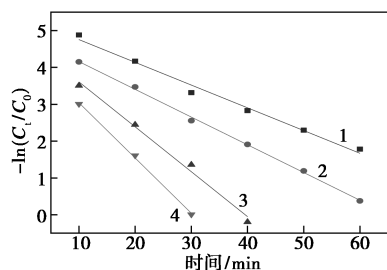
伪二级动力学公式为:

$$-\ln(1/C_t - 1/C_0) = K_2 t \quad (2)$$

式中: K_2 为二阶反应的速率常数, $\text{L}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。伪二级降解动力学拟合结果及动力学参数如图 11(b) 所示。



(a) 伪一级拟合曲线



(b) 伪二级拟合曲线

1—298 K; 2—303 K; 3—308 K; 4—313 K

图 11 TMP 降解的伪一级和伪二级拟合曲线

由图 11 中可以看出,伪一级(0.952 1~0.980 0)和伪二级(0.985 6~0.998 0)动力学模型均能较好拟合 Fe/Ce-NPs/ H_2O_2 体系对 TMP 的降解过程,其中伪二级拟合效果更佳。表明该反应过程以化学反应为主。在此体系中反应速率常数随反应温度升高而升高,说明此反应是一个吸热反应。阿伦尼乌斯公式为:

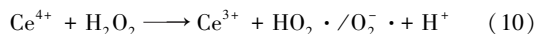
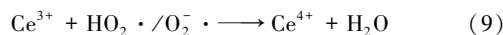
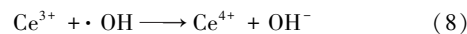
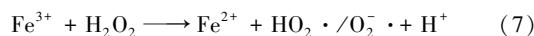
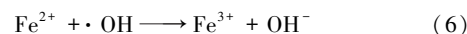
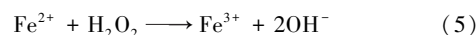
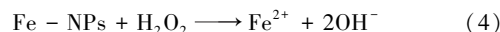
$$\ln K_1 = -E_a/RT + \ln A_0 \quad (3)$$

式中: E_a 为表观活化能, J/mol ; A_0 为指数前因子, min^{-1} ; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为反应温度, K 。

由式(3)求得降解 TMP 的表观活化能 E_a 为 $70.54 \text{ kJ}/\text{mol}$,该反应是表面控制的反应,具有较大的活化能($>29 \text{ kJ}/\text{mol}$),而扩散控制的反应活化能较小($8\sim 21 \text{ kJ}/\text{mol}$)^[20]。

2.5 反应机理分析

推导了 Fe/Ce-NPs/ H_2O_2 催化降解 TMP 的反应机理。Fe/Ce-NPs 是 Fe-NPs、 CeO_2 和 Ce_2O_3 复合纳米材料:一方面,在 Fe/Ce-NPs/ H_2O_2 体系中,Fe/Ce-NPs 与溶液中的 H_2O_2 和 TMP 反应,形成 2 个催化还原体系($\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$),这 2 个循环反应生成的中间活性基团 $\text{HO}_2 \cdot / \text{O}_2^- \cdot$ 通过链式反应相互转化,如式(4)~(10)所示^[21-23],增强 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$,加快反应速率;另一方面, CeO_2 因其具有氧空位作用^[24],会促进 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ,加快了此类芬顿体系内 $\cdot\text{OH}$ 的产生,从而显著提高了 Fe-NPs 催化性能。



3 结论

(1) Fe/Ce-NPs/ H_2O_2 体系中 TMP 的去除率显著高于 Fe-NPs/ H_2O_2 体系,Fe/Ce-NPs 比 Fe-NPs 有更强的催化活性。

(2) Fe/Ce-NPs/ H_2O_2 体系中,当 TMP 初始质量浓度为 $30 \text{ mg}/\text{L}$ 、Fe/Ce-NPs 质量浓度为 $0.27 \text{ g}/\text{L}$ 、 H_2O_2 浓度为 $0.6 \text{ mol}/\text{L}$ 、温度为 35°C 、初始 pH 为 4.0、反应时间为 50 min 时,TMP 的去除率可达到 100%。

(3) 伪一级(0.952 1~0.980 0)和伪二级(0.985 6~0.998 0)动力学模型均能较好拟合 Fe/Ce-NPs/ H_2O_2 体系对 TMP 的降解过程,伪二级模拟更优,表明该反应过程以化学反应为主。其表观活化能 E_a 为 $70.54 \text{ kJ}/\text{mol}$,说明该反应是表面控制的反应, CeO_2 的氧空位作用会提高的 Fe-NPs 催化性能。

(4) Fe/Ce-NPs/ H_2O_2 催化降解 TMP,2 个催化还原体系($\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$)同时催化 H_2O_2

分解产生·OH。同时,由于 CeO₂ 的氧空位作用,提高了 Fe-NPs 催化性能。

参考文献

- [1] Lindberg R H, Olofsson U, Rendahl P, *et al.* Behavior of fluoroquinolones and trimethoprim during mechanical, chemical, and active sludge treatment of sewage water and digestion of sludge[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(3): 1042-1048.
- [2] Narumiya M, Nakada N, Yamashita N, *et al.* Phase distribution and removal of pharmaceuticals and personal care products during anaerobic sludge digestion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 305-312.
- [3] Ebele A J, Abdallah M A E, Harrad S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment[J]. *Emerging Contaminants*, 2017, 3(1): 1-16.
- [4] Li Y, Zhang L, Ding J, *et al.* Prioritization of pharmaceuticals in water environment in China based on environmental criteria and risk analysis of top-priority pharmaceuticals[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 253: 109732.
- [5] Hou J, Wan W, Mao D, *et al.* Occurrence and distribution of sulfonamides, tetracyclines, quinolones, macrolides, and nitrofurans in livestock manure and amended soils of Northern China[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(6): 4545-4554.
- [6] Andreozzi R, Campanella L, Frayse B, *et al.* Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals[J]. *Water Science and Technology*, 2004, 50(5): 23-28.
- [7] Ay F, Kargi F. Advanced oxidation of amoxicillin by Fenton's reagent treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1-3): 622-627.
- [8] Pi Y, Feng J, Song M, *et al.* Degradation potential of ofloxacin and its resulting transformation products during Fenton oxidation process[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2014, 59(21): 2618-2624.
- [9] Liu A, Liu J, Zhang W. Transformation and composition evolution of nanoscale zero valent iron (nZVI) synthesized by borohydride reduction in static water[J]. *Chemosphere*, 2015, 119: 1068-1074.
- [10] Fu F, Dionysiou D D, Liu H. The use of zero-valent iron for ground-water remediation and wastewater treatment: A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 267: 194-205.
- [11] Xu F, Deng S, Xu J, *et al.* Highly active and stable Ni-Fe bimetal prepared by ball milling for catalytic hydrodechlorination of 4-chlorophenol[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(8): 4576-4582.
- [12] Lai B, Zhang Y, Chen Z, *et al.* Removal of p-nitrophenol (PNP) in aqueous solution by the micron-scale iron-copper (Fe/Cu) bimetallic particles[J]. *Applied catalysis B: Environmental*, 2014, 144: 816-830.
- [13] Fazlzadeh M, Rahmani K, Zarei A, *et al.* A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions[J]. *Advanced Powder Technology*, 2017, 28(1): 122-130.
- [14] Arshadi M, Abdolmaleki M K, Mousavinia F, *et al.* Nano modification of NZVI with an aquatic plant *Azolla filiculoides* to remove Pb(II) and Hg(II) from water: Aging time and mechanism study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 486: 296-308.
- [15] Ali I, Peng C, Khan Z M, *et al.* Green synthesis of phyto-genic magnetic nanoparticles and their applications in the adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2018, 43(11): 6245-6259.
- [16] Luo F, Chen Z, Megharaj M, *et al.* Simultaneous removal of trichloroethylene and hexavalent chromium by green synthesized agarose-Fe nanoparticles hydrogel[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 294: 290-297.
- [17] Lakshmi R V, Aruna S T, Anandan C, *et al.* EIS and XPS studies on the self-healing properties of Ce-modified silica-alumina hybrid coatings: Evidence for Ce(III) migration[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 309: 363-370.
- [18] Chen Z, Jin X, Chen Z, *et al.* Removal of methyl orange from aqueous solution using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 363(2): 601-607.
- [19] He J, Yang X, Men B, *et al.* Heterogeneous Fenton oxidation of catechol and 4-chlorocatechol catalyzed by nano-Fe₃O₄: Role of the interface[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 258: 433-441.
- [20] Lien H L, Zhang W X. Nanoscale Pd/Fe bimetallic particles: Catalytic effects of palladium on hydrodechlorination[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 77(1-2): 110-116.
- [21] Martins R C, Amaral-Silva N, Quinta-Ferreira R M. Ceria based solid catalysts for Fenton's depuration of phenolic wastewaters, biodegradability enhancement and toxicity removal[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99(1-2): 135-144.
- [22] Zhang N, Chen J, Fang Z, *et al.* Ceria accelerated nanoscale zero-valent iron assisted heterogenous Fenton oxidation of tetracycline[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 588-599.
- [23] Huang X, Zhu N, Mao F, *et al.* Enhanced heterogeneous photo-Fenton catalytic degradation of tetracycline over γ-CeO₂/Fh composites: Performance, degradation pathways, Fe²⁺ regeneration and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123636.
- [24] Lamba R, Umar A, Mehta S K, *et al.* CeO₂ZnO hexagonal nanodisks: Efficient material for the degradation of direct blue 15 dye and its simulated dye bath effluent under solar light[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 620: 67-73. ■