

水滑石负载钌催化剂的制备及其催化性能研究

贺博, 令兆祥, 丁伟, 刘浩, 顾岩岭*

(长沙理工大学材料科学与工程学院, 湖南长沙 410114)

摘要: 采用水热法制备了颗粒为球形且粒径均匀的镍铁水滑石 (NiFe-LDH) 前驱体, 并通过湿法合成手段将 Ru 负载在 NiFe-LDH 上, 制备出不同质量分数 Ru 负载的 RuNiFe-LDH 催化剂。利用 XRD、SEM 和 FT-IR 等测试方法研究 RuNiFe-LDH 的微观结构; 通过活化过氧单硫酸盐 (PMS) 降解抗生素磺胺甲噁唑 (SMX) 考察催化剂的催化性能。结果表明, 负载 Ru 后的催化剂能够在 60 min 内完全降解 SMX; 相比 NiFe-LDH, 负载 Ru 后催化剂的催化性能得到有效提升, 在复杂水体环境下的抗干扰能力优秀, 同时淬灭实验表明单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 为反应中的主要活性物种。

关键词: 水滑石; 水热法; 高级氧化法; 抗生素

中图分类号: TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)02-0193-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.034

Preparation of hydrotalcite loaded ruthenium catalyst and study on its catalytic performance

HE Bo, LING Zhao-xiang, DING Wei, LIU Hao, GU Yan-ling*

(School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha 410114, China)

Abstract: Nickel-iron hydrotalcite (NiFe-LDH) spherical particles with uniform particle size are prepared via hydrothermal method, and used as a precursor to load Ru through wet synthesis method to obtain RuNiFe-LDH catalysts with different mass fractions of Ru. The microstructure of RuNiFe-LDH is also studied by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and infrared spectroscopy (FT-IR) tests. The catalytic performance of the catalysts is exemplified in the degradation of antibiotic sulfamethoxazole by activated peroxy methane monosulfate (PMS). The results show that all the catalysts loaded with Ru are able to completely degrade sulfamethoxazole within 60 min, and they exhibit higher catalytic performance than NiFe-LDH, showing excellent anti-interference ability in complex aqueous environment. In addition, the quenching experiment demonstrates that the monoclinic oxygen ($^1\text{O}_2$) is the main active specie in the reaction.

Key words: hydrotalcite; hydrothermal; advanced oxidation process; antibiotics

随着全球水资源的紧缺, 人们对水体环境污染越发关注^[1]。抗生素因其对人类和动物健康产生危害, 已被列为新兴有机污染物^[2], 磺胺甲噁唑 (SMX) 是一种使用广泛的磺胺类抗生素, 污水、地表用水中经常被检测出来, SMX 由于化学稳定性好、生物降解性差, 传统的水处理工艺无法将其有效去除^[3-4], 因此, 开发一种高效、稳定同时对环境友好的技术处理水体中的 SMX 非常重要。

高级氧化技术 (AOPs) 由于其对难降解有机污染物的高效去除能力而受到关注^[5], 包括芬顿反应、光催化和过渡金属催化等^[6-8]。近几十年, 基于过硫酸盐的 AOPs 被广泛研究和报道, 其中过氧单硫酸盐 (PMS) 可以产生大量活性物质^[9], 如硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$)^[10]、羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)^[11]、超氧态自

由基 (O_2^-)^[12] 和单线态氧 ($^1\text{O}_2$)^[13], 这些活性物质能够在较宽的 pH 范围内有效地去除污染物, 在复杂的水体环境中也能保持很高的活性, 同时减少有害的副产物^[14]。PMS 自发分解产生活性物质的能力较弱^[15-16], 通常选择加入过渡金属催化剂进行活化, 但是均相催化剂不利于回收, 而非均相催化剂中离子浸出等问题又限制了基于 PMS 的 AOPs 技术发展^[17]。

水滑石 (LDH) 是一种阴离子层状材料, 因制备简单、稳定、便宜而备受关注, 其由二价和三价金属阳离子构成主板层, 层间存在阴离子插层^[18], 表面具有丰富的含氧官能团^[19], 其金属阳离子可以进行调节^[20], 这些特性使其广泛应用于光催化、电催化和 PMS 活化等领域^[18, 21-22]。同时其也是一种优秀

收稿日期: 2024-04-15; 修回日期: 2024-12-08

基金项目: 长沙理工大学专业学位研究生实践创新与创业能力提升项目 (CLSJCX23121)

作者简介: 贺博 (1999-), 男, 硕士生, 研究方向为材料与化工, 1551347961@qq.com; 顾岩岭 (1989-), 女, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高级氧化材料制备与应用, 通讯联系人, gyl@csust.edu.cn。

的载体,其表面能够与金属元素结合形成稳定的配位^[21,23]。

为了实现对 PMS 的高效活化用于降解 SMX。笔者采用 NiFe-LDH 作为载体,通过湿法合成将 Ru 成功负载在水滑石上,制备出不同 Ru 负载量的 RuNiFe-LDH,并对其微观结构进行了表征。利用 RuNiFe-LDH 对 PMS 进行活化降解 SMX,同时检验了该体系对 pH、阴离子和天然水体环境的抗干扰能力。

1 材料与试剂

NiFe-LDH 材料的制备:将硝酸镍、硝酸铁、尿素和氟化铵按化学计量比称取并与去离子水混合后超声 30 min,使材料充分混合;然后将混合溶液放到 100 mL 反应釜中,120℃ 水热反应 10 h,取出冷却后抽滤,用去离子水清洗 3 遍,再移至 70℃ 烘箱中干燥 12 h,得到的样品进行充分研磨。

RuNiFe-LDH 材料的制备:将 NiFe-LDH 和 RuCl₃ 按化学计量比称取,与去离子水混合后置于磁力搅拌器中,60℃ 搅拌 12 h,得到的溶液再进行抽滤处理,然后用去离子水清洗 3 遍,再移至真空干燥箱中过夜,得到 RuNiFe-LDH。实验所用的药品如表 1 所示。

表 1 实验所用化学试剂

药品名称	纯度/%	生产厂家
三氯化钨	99.99	上海麦克林生化科技有限公司
磺胺甲噁唑	98.00	上海麦克林生化科技有限公司
L-组氨酸	99.50	上海麦克林生化科技有限公司
腐殖酸	≥90.00	上海麦克林生化科技有限公司
氟化铵	96.00	国药集团
叔丁醇	99.00	国药集团
尿素	99.00	国药集团
硫代硫酸钠	99.00	国药集团
九水硝酸铁	99.00	国药集团
六水硝酸镍	98.00	国药集团
糠醇	98.50	国药集团
氢氧化钠	≥96.00	国药集团

2 实验方法

2.1 催化性能测试

催化实验在 250 mL 锥形瓶中完成,首先将配置好的 SMX 放入烧杯中,调节 pH,与催化剂混合加至锥形瓶中,再将锥形瓶置于水浴振荡箱中,转速设置

为 150 r/min,实验开始立即加入 PMS 开始反应,使用装有硫代硫酸钠的液相小瓶收集反应溶液,所得样品进行即时分析。所有实验数据重复 3 次。

2.2 污染物测定

利用高效液相色谱仪 (HPLC, Shimadzu) 对 SMX 的浓度进行分析,色谱柱使用 C18 反向色谱柱 (4.6 mm×150 mm, Agilen, USA),流动相为乙腈/水 (体积比为 40/60),流速设置为 1 mL/min,进样量为每次 10 μL,柱温为 30℃,检测波长为 270 nm。

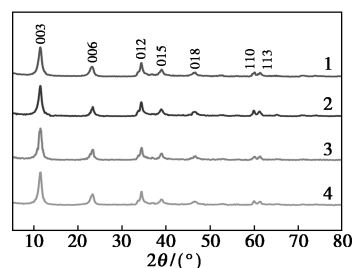
2.3 表征方法

利用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪 (XRD) (XRD, Karlsruhe, Germany) 对材料的物相进行分析,所选 XRD 的扫描区间为 10~80°,步长为 0.02°,扫速为 5°/min;利用 JEM-7900F 型场发射扫描电镜 (SEM) 观察所制备样品的微观形貌及颗粒粒径的大小及其分布;利用 SEM 所携带的能量色散光谱仪 (EDS, Oxford X Max 20) 对材料元素分布进行分析;利用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Shimadzu) 对材料表面含氧官能团进行分析。

3 结果和讨论

3.1 材料的晶体结构

NiFe-LDH 和不同质量分数 Ru 负载的 NiFe-LDH 的 XRD 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,原始 NiFe-LDH 及不同质量分数 Ru 负载的 NiFe-LDH 都在 11.5、23.3、34.4、38.9、46.5、59.9° 和 61.2° 处检测出衍射峰,分别归属于 NiFe-LDH 的 (003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110) 和 (113) 晶面。结果表明,通过水热法成功合成了 NiFe-LDH,同时负载 Ru 以后并没有改变 NiFe-LDH 的晶型结构。未出现任何相关峰是因为负载量太低所致。

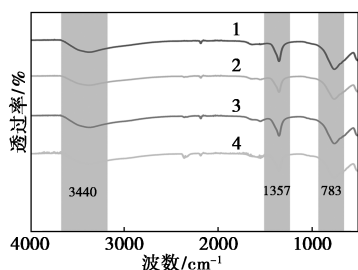


1—0.02% RuNiFe-LDH; 2—0.06% RuNiFe-LDH;
3—0.1% RuNiFe-LDH; 4—NiFe-LDH

图 1 NiFe-LDH、0.02% RuNiFe-LDH、
0.06% RuNiFe-LDH、0.1% RuNiFe-LDH 的
XRD 图

3.2 FT-IR 分析

NiFe-LDH 与不同质量分数 Ru 负载的 RuNiFe-LDH 的 FT-IR 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 3440 cm^{-1} 处为 LDH 层板间羟基伸缩振动所引起, 而 1357 cm^{-1} 和 783 cm^{-1} 则归属于 NO_3^- 和 CO_3^{2-} 的伸缩振动。FT-IR 分析进一步表明 NiFe-LDH 的成功合成, 这与 XRD 的结果一致, 同时 Ru 的负载未改变材料表面官能团。

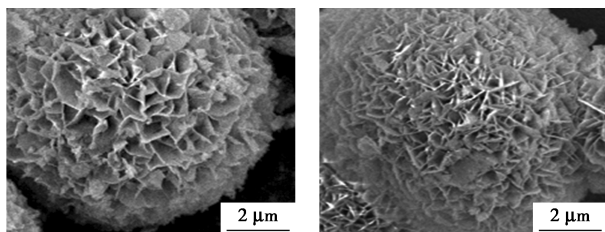


1—0.02% RuNiFe-LDH; 2—0.06% RuNiFe-LDH;
3—0.1% RuNiFe-LDH; 4—NiFe-LDH

图 2 NiFe-LDH、0.02% RuNiFe-LDH、
0.06% RuNiFe-LDH、0.1% RuNiFe-LDH 的
FT-IR 图

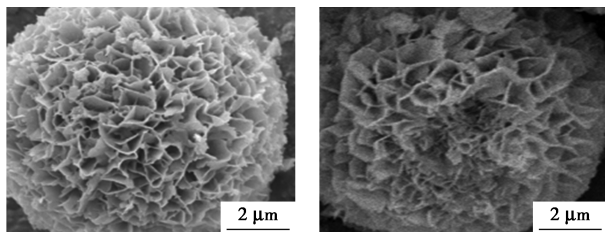
3.3 RuNiFe-LDH 的微观形貌

NiFe-LDH 及不同质量分数 Ru 负载的 RuNiFe-LDH 的 SEM 图如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出, 合成的 NiFe-LDH 由纳米块构成的三维网状花球结构。从图 3(b)~图 3(d) 中可以看出, 不同 Ru



(a) NiFe-LDH 的 SEM 图

(b) 0.02% RuNiFe-LDH 的
SEM 图



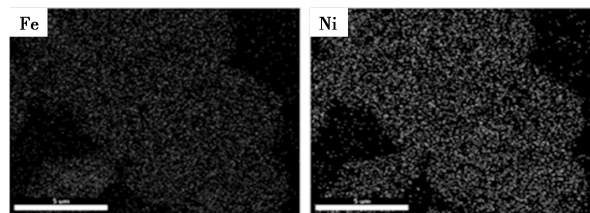
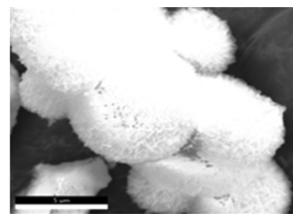
(c) 0.06% RuNiFe-LDH 的
SEM 图

(d) 0.1% RuNiFe-LDH 的
SEM 图

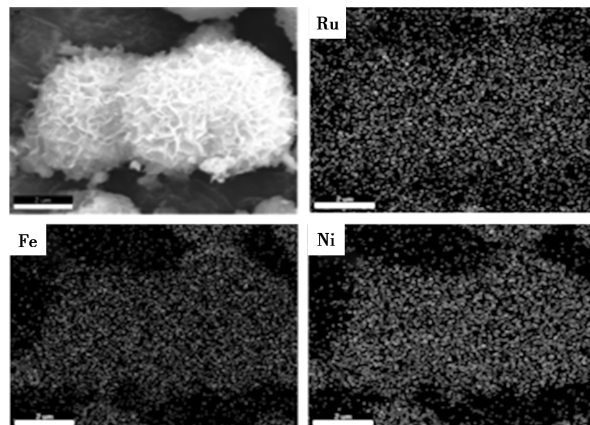
图 3 NiFe-LDH 及不同质量分数 Ru 负载的
RuNiFe-LDH 的 SEM 图

负载量的 SEM 图基本没有明显变化, 同时颗粒表面较为清洁, 表明 Ru 没有在 NiFe-LDH 表面生成纳米颗粒。从 NiFe-LDH、0.02% RuNiFe-LDH、0.06% RuNiFe-LDH 和 0.1% RuNiFe-LDH 的 SEM 图中可以看出, 他们的颗粒大小约为 $10\text{ }\mu\text{m}$, Ru 的负载并未改变 NiFe-LDH 的大小以及微观形貌。

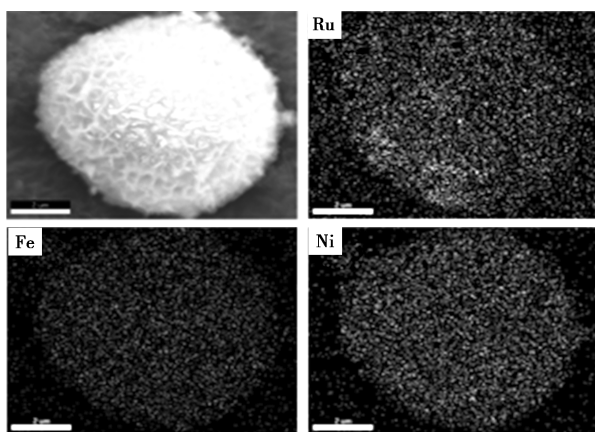
为了探究不同质量分数 Ru 负载的 NiFe-LDH 所含金属元素及其分布情况, 对 NiFe-LDH 及不同质量分数 Ru 负载的 (0.02%、0.06% 和 0.1%) RuNiFe-LDH 进行了 EDS 测试, 结果如图 4 所示。从图 4(a) 中可以看出, 所制备的 NiFe-LDH 材料中的 Ni 和 Fe 元素都能检测出来并均匀分布在材料中, 从图 4(b)~图 4(d) 中可以看出, 除了 NiFe-LDH 原有的 Ni 和 Fe 元素外, 还能够检测出 Ru 元素, 在 0.02% RuNiFe-LDH 上, Ru 分布均匀同时较少, 0.06% RuNiFe-LDH 和 0.1% RuNiFe-LDH 中 Ru 元素分布较多, 而且部分区域出现了一定聚集现象, 表明随着 Ru 负载量的提高, 在 NiFe-LDH 上 Ru 的元素也得到了提高, 证实了 RuNiFe-LDH 的成功合成。



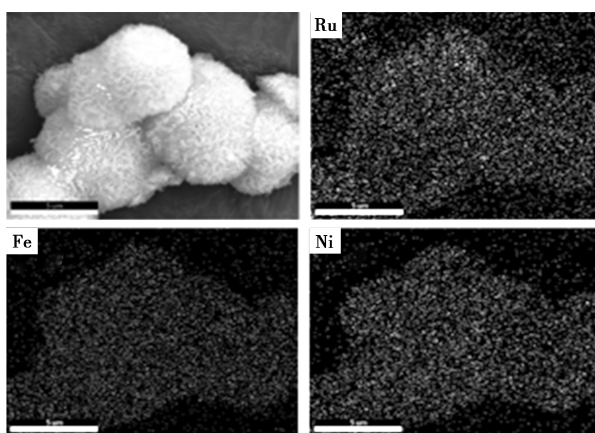
(a) NiFe-LDH 的 EDS 图



(b) 0.02% RuNiFe-LDH 的 EDS 图



(c) 0.06% RuNiFe-LDH 的 EDS 图

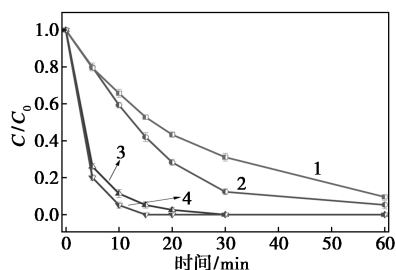


(d) 2% LLZO@LLMO 的 EDS 图

图 4 NiFe-LDH 和不同质量分数 Ru 负载的 RuNiFe-LDH 的 EDS 图

3.4 催化性能研究

NiFe-LDH 以及不同质量分数 Ru 负载的 RuNiFe-LDH 催化性能如图 5 所示。从图 5 中可以看出, NiFe-LDH 活化 PMS 对 SMX 60 min 的降解效率为 90.45%, 0.02% RuNiFe-LDH 的降解效率为 94.71%, 降解效率有一定的提升, 这是因为负载量



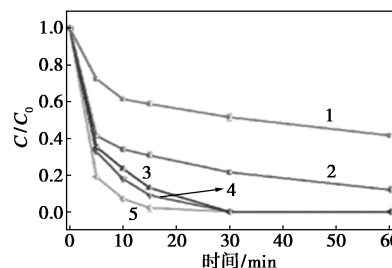
1—NiFe-LDH; 2—0.02% RuNiFe-LDH; 3—0.06% RuNiFe-LDH; 4—0.1% RuNiFe-LDH

图 5 NiFe-LDH 和不同质量分数 Ru 负载的 RuNiFe-LDH 的催化性能图

注: 反应条件: 催化剂质量浓度为 200 mg/L, PMS 质量为 30 mg, $T=25^{\circ}\text{C}$, 初始 $\text{pH}=7.0$, SMX 质量浓度为 10 mg/L。

太低导致降解效率提升明显, 而 0.06% RuNiFe-LDH 和 0.1% RuNiFe-LDH 则都可以在 30 min 内完全降解 SMX, 说明负载 Ru 对 NiFe-LDH 的催化性能得到了有效的提升, 0.06% RuNiFe-LDH 和 0.1% RuNiFe-LDH 的效果相差不大, 同时为了节约催化剂制备成本, 选取 0.06% RuNiFe-LDH 进行下一步探究。

0.06% RuNiFe-LDH 的催化性能图如图 6 所示。从图 6(a)中可以看出, 不同催化剂添加质量对 SMX 的降解有较大的影响, 催化剂质量为 5 mg 时, 在 60 min 内只能降解 58.43%, 添加催化剂质量到 10 mg 时, 60 min 降解效果达到了 87.98%, 而进一步增大催化剂质量至 20, 30 mg 和 40 mg 时, 则可以在 30 min 内对 SMX 实现完全降解, 说明催化剂的质量影响着活化 PMS 的活性位点数量。为了保持良好的催化效果同时减少材料使用量, 选取添加 20 mg 作为探究标准。从图 6(b)中可以看出, 不同添加质量都具有不错的催化性能, 在添加质量为 30, 40 mg 和 50 mg 时, 能够在 30 min 内对 SMX 实现完全降解。从图 6(c)中可以看出, 0.06% RuNiFe-LDH/PMS 催化体系在较宽的 pH 范围(3~11)内工作, 其中在酸性条件下 (pH 为 3, 5) 的降解效果不受影响, 这是由于活性物种在该条件下稳定; 而碱性环境 (pH 为 9, 11) 下受到一定抑制, 这是因为碱性环境下的去质子化导致, PMS 不容易被催化剂活化而使得催化性能降低。为了进一步探究 0.06% RuNiFe-LDH/PMS 体系在不同水体中的催化活性, 添加不同阴离子和 HA (腐殖酸) 进行实验, 从图 6(d)中可以看出, 添加 Cl^- 有轻微的抑制效果, 这个是因为 Cl^- 消耗了一定的活性物质所致; 添加 HCO_3^- 抑制效果较为明显, 这是因为添加后溶液的 pH 呈碱性, 使得催化效果降低; 添加 HA 后, 也有一定的抑制效果, 这源自于 HA 会被催化剂吸附, 导致催化剂上的一些活性位点被屏蔽, 从而导致对 SMX 的降解效果产生一定抑制。



1—5 mg; 2—10 mg; 3—20 mg; 4—30 mg; 5—40 mg

(a) 不同 RuNiFe-LDH 添加量图

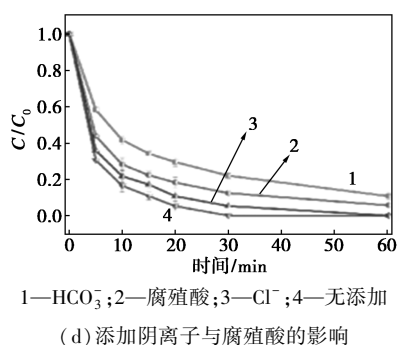
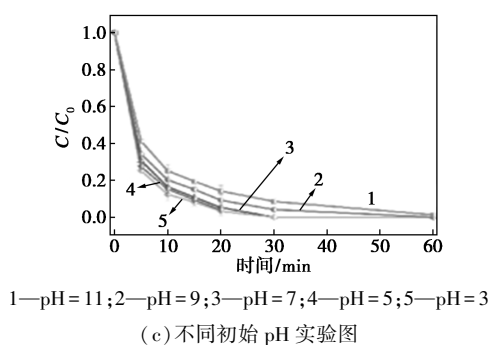
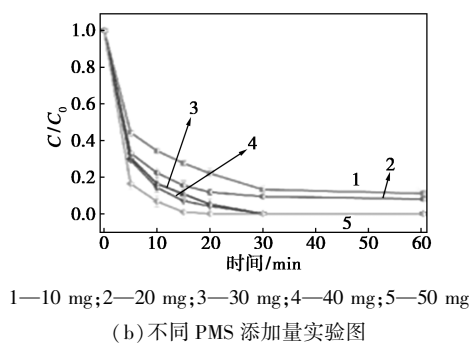


图 6 0.06% RuNiFe-LDH 催化性能图
注:反应条件: $T=25^{\circ}\text{C}$, SMX 质量浓度为 10 mg/L。

为了进一步研究 0.06% RuNiFe-LDH/PMS 催化体系中的活性物种,进行了淬灭实验,结果如图 7 所示。糠醇(FFA)和 L-组氨酸作为 $^1\text{O}_2$ 的常用淬灭剂,叔丁醇用于淬灭 $\cdot\text{OH}$,而甲醇则能够淬灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,在 0.06% RuNiFe-LDH/PMS 催化体系中分别添加 10 mmol/L FFA、10 mmol/L L-组氨酸、

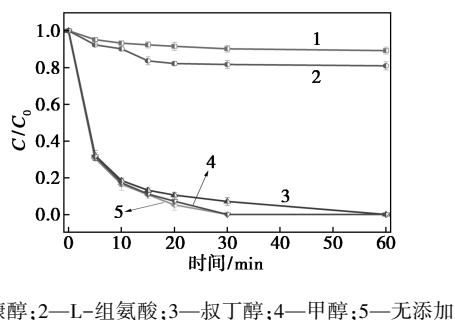


图 7 0.06% RuNiFe-LDH/PMS 淬灭实验

10 mmol/L 叔丁醇和 10 mmol/L 甲醇。从图 7 中可以看出,加入 FFA 后降解效果受到明显地抑制,从原本 30 min 内完全降解降低至 60 min 降解 10.83%,添加 L-组氨酸后 60 min 降解效果只有 17.12%,而添加叔丁醇与甲醇后,体系的降解效果没有受到太大影响,在 60 min 内仍然能够完全降解 SMX,说明该体系内的主要活性物种为 $^1\text{O}_2$ 。

4 结论

通过水热法制备了元素均匀、形貌尺寸均匀的 NiFe-LDH,采用湿法合成将 Ru 负载在 NiFe-LDH 上,成功制备了不同质量分数 Ru 负载的 RuNiFe-LDH,利用 XRD、FT-IR 和 SEM 对其进行了形貌结构表征,并探究了其活化 PMS 降解 SMX 的催化性能。结果显示,不同质量分数 Ru 的 RuNiFe-LDH 都具有良好的催化性能,0.06% RuNiFe-LDH/PMS 和 0.1% RuNiFe-LDH/PMS 体系在 30 min 内即可实现对 SMX 的完全降解,同时,0.06% RuNiFe-LDH/PMS 在较宽的 pH(3~11)范围内也能高效工作,添加无机阴离子与腐殖酸的情况下只受到轻微影响。同时通过淬灭实验表明,该体系中的主要活性物种为 $^1\text{O}_2$ 。所制备的 RuNiFe-LDH 具有简单、高催化性能的特点,为在 AOPs 体系中的应用及其对实际水体的处理提供了理论依据和技术参考。

参考文献

- [1] Chen C, Liu L, Li Y, *et al.* Insight into heterogeneous catalytic degradation of sulfamethazine by peroxymonosulfate activated with Cu-Co₂O₄ derived from bimetallic oxalate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123257.
- [2] Liu X, Garoma T, Chen Z, *et al.* SMX degradation by ozonation and UV radiation: A kinetic study [J]. *Chemosphere*, 2012, 87(10): 1134-1140.
- [3] Yin R, Guo W, Du J, *et al.* Heteroatoms doped graphene for catalytic ozonation of sulfamethoxazole by metal-free catalysis: Performances and mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 632-639.
- [4] Milh H, Cabooter D, Dewil R. Role of process parameters in the degradation of sulfamethoxazole by heat-activated peroxymonosulfate oxidation; Radical identification and elucidation of the degradation mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130457.
- [5] Wang C, Gao J, Gu C. Rapid destruction of tetrabromobisphenol A by iron(III)-tetraamidomacrocyclic ligand/layered double hydroxide composite/H₂O₂ system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(1): 488-496.
- [6] Zhang H, Nengzi L C, Wang Z, *et al.* Construction of Bi₂O₃/CuNiFe LDHs composite and its enhanced photocatalytic degradation of

- lomefloxacin with persulfate under simulated sunlight [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 383: 121236.
- [7] Wang G, Nie X, Ji X, *et al.* Enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Co and N codoped porous carbon for degradation of organic pollutants; The synergism between Co and N [J]. *Environmental Science-Nano*, 2019, 6(2): 399-410.
- [8] Wang G, Zhao Y, Ma H, *et al.* Enhanced peroxymonosulfate activation on dual active sites of N vacancy modified g-C₃N₄ under visible-light assistance and its selective removal of organic pollutants [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 756: 144139.
- [9] Liu S, Liu D, Sun Y, *et al.* Enzyme-mimicking single-atom FeN₄ sites for enhanced photo-Fenton-like reactions [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 310: 121327.
- [10] Ma W, Wang N, Fan Y, *et al.* Non-radical-dominated catalytic degradation of bisphenol A by ZIF-67 derived nitrogen-doped carbon nanotubes frameworks in the presence of peroxymonosulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 721-731.
- [11] Wang Y, Cao D, Zhao X. Heterogeneous degradation of refractory pollutants by peroxymonosulfate activated by CoOx-doped ordered mesoporous carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 328: 1112-1121.
- [12] Zhou H, Peng J, Li J, *et al.* Metal-free black-red phosphorus as an efficient heterogeneous reductant to boost Fe³⁺/Fe²⁺ cycle for peroxymonosulfate activation [J]. *Water Research*, 2021, 188: 116529.
- [13] Ren W, Cheng C, Shao P, *et al.* Origins of electron-transfer regime in persulfate-based nonradical oxidation processes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(1): 78-97.
- [14] Huang Y H, Huang Y F, Huang C I, *et al.* Efficient decolorization of azo dye Reactive Black B involving aromatic fragment degradation in buffered Co²⁺/PMS oxidative processes with a ppb level dosage of Co²⁺-catalyst [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2): 1110-1118.
- [15] Mohatt J L, Hu L, Finneran K T, *et al.* Microbially mediated abiotic transformation of the antimicrobial agent sulfamethoxazole under iron-reducing soil conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(11): 4793-4801.
- [16] Ghauch A, Ayoub G, Naim S. Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted micrometric Fe₀ in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 1168-1181.
- [17] Wu L, Sun Z, Zhen Y, *et al.* Oxygen vacancy-induced nonradical degradation of organics: Critical trigger of oxygen (O₂) in the Fe-Co LDH/peroxymonosulfate system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(22): 15400-15411.
- [18] Gong C, Chen F, Yang Q, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Fe-Co layered doubled hydroxide for efficient catalytic degradation of Rhoadmine B [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 222-232.
- [19] Zhu E, Hong X, Ye Z, *et al.* Influence of various experimental parameters on the capacitive removal of phosphate from aqueous solutions using LDHs/AC composite electrodes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 215: 454-462.
- [20] Wu X, Tan X, Yang S, *et al.* Coexistence of adsorption and coagulation processes of both arsenate and NOM from contaminated groundwater by nanocrystalline Mg/Al layered double hydroxides [J]. *Water Research*, 2013, 47(12): 4159-4168.
- [21] Lu H, Sui M, Yuan B, *et al.* Efficient degradation of nitrobenzene by Cu-Co-Fe-LDH catalyzed peroxymonosulfate to produce hydroxyl radicals [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 140-149.
- [22] Jawad A, Lang J, Liao Z, *et al.* Activation of persulfate by CuOx@Co-LDH: A novel heterogeneous system for contaminant degradation with broad pH window and controlled leaching [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 548-559.
- [23] Yang Y, Li J, Shi H, *et al.* Influence of natural organic matter on horseradish peroxidase-mediated removal of 17 α -ethinylestradiol: Role of molecular weight [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 356: 9-16. ■
- (上接第 192 页)
- [9] Badel X, Linnros J, Kleimann P, *et al.* Metallized and oxidized silicon macropore arrays filled with a scintillator for CCD-based X-ray imaging detectors [J]. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2004, 51(3): 1001-1005.
- [10] McGregor D S, Bellinger S L, Shultis J K. Present status of microstructured semiconductor neutron detectors [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, 379: 99-110.
- [11] Lehmann V, Föll H. Formation mechanism and properties of electrochemically etched trenches in n-type silicon [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1990, 137(2): 653.
- [12] Lehmann V. The physics of macropore formation in low doped n-type silicon [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140(10): 2836.
- [13] Beetz C P, Boerstler R, Steinbeck J, *et al.* Silicon-micromachined microchannel plates [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section a: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2000, 442(1/3): 443-451.
- [14] Foca E, Riemenschneider O, Lage E, *et al.* Impact of the alcohol-containing electrolytes on the macropores etching in n-Si [J]. *ECS Transactions*, 2007, 6(2): 395.
- [15] 陈奇, 王国政, 王蓟, 等. 光电化学腐蚀法制备高长径比硅微通道 [J]. *半导体技术*, 2018, 43(3): 216-220.
- [16] 李连玉, 王国政, 刘书异, 等. N 型宏孔硅电化学腐蚀中表面活性剂对 Si/HF 界面的影响 [J]. *化学研究与应用*, 2021, 33(2): 297-301.
- [17] 吴伯涛, 曹林洪, 周秀文, 等. 光电化学腐蚀条件对多孔硅阵列的影响 [J]. *广州化工*, 2020, 48(8): 45-48, 61.
- [18] 吴伯涛. 大长径比微米孔道中的电化学沉积行为研究 [D]. 绵阳: 西南科技大学, 2020.
- [19] Kolasinski K W. The mechanism of Si etching in fluoride solutions [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2003, 5(6): 1270-1278.
- [20] Barillaro G, Bruschi P, Diligenti A, *et al.* Fabrication of regular silicon microstructures by photo-electrochemical etching of silicon [J]. *Physica Status Solidi (c)*, 2005, 2(9): 3198-3202. ■