

# 网状玻璃炭负载 Co 降解四环素的研究

宋瑶, 潘科峰\*, 刘双慧, 张丽鹏, 艾兵  
(山东理工大学, 山东淄博 255000)

**摘要:**利用煅烧法制备了 Co 负载网状玻璃炭, 并利用 SEM、XRD、FT-IR 和 XPS 对其进行表征。研究了不同 Co 负载质量分数、Co-C 的质量浓度、pH、四环素 (TC) 初始浓度以及过氧化氢 ( $H_2O_2$ ) 浓度对光芬顿降解四环素的影响。结果表明, 当 Co-C 质量比为 1.5:1 时, 具有最佳的降解效果。在 Co-C (1.5:1) 质量浓度为 0.5 g/L、TC 质量浓度为 5 mg/L、pH 为 5、 $H_2O_2$  浓度为 50 mmol/L 的最佳条件下, 60 min 内的降解效率达到 95% 以上。经过 4 个周期的循环降解实验, 该催化剂的催化活性和降解效率并未明显衰减。此外, 通过自由基捕获实验表明, 单线态氧 ( $^1O_2$ ) 是主要的活性物质, 参与了四环素的降解过程。

**关键词:**网状玻璃炭; Co; 芬顿; 四环素

中图分类号: TB34; TQ426.7

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)03-0141-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.03.026

## Study on degradation of tetracycline by Co-loading reticulated glassy carbon

SONG Yao, PAN Ke-feng\*, LIU Shuang-hui, ZHANG Li-peng, AI Bing  
(Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

**Abstract:** Co-loading reticulated glassy carbon is prepared via calcination method, and characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Subsequently, the influences of Co loading amount, Co-C dosage, pH, initial tetracycline concentration, and hydrogen peroxide concentration on the photo-Fenton-degradation of tetracycline are investigated. Experimental results show that the best degradation effect is achieved when the Co-C ratio is 1.5:1. The degradation efficiency of tetracycline exceeds 95% within 60 min under the optimal conditions that the mass concentration of Co-C (at a ratio of 1.5:1) is 0.5 g·L<sup>-1</sup>, the concentration of tetracycline is 5 mg·L<sup>-1</sup>, pH=5, and  $H_2O_2$  concentration is 50 mM. After the catalyst has been used for four cycles of degradation experiments, its catalytic activity and degradation efficiency for tetracycline do not decay significantly. In addition, it is shown by free radical trapping experiments that single linear state oxygen ( $^1O_2$ ) is the main active substance involved in the degradation process of tetracycline.

**Key words:** reticulated glassy carbon; Co; Fenton; tetracycline

芬顿法通过产生强氧化性自由基降解大多数有机污染物, 与其他高级氧化法相比, 具有巨大的优势<sup>[1]</sup>。为了提高芬顿系统的降解效率, 目前还利用了一些辅助手段, 如光辅助、热辅助和电辅助氧化<sup>[2-3]</sup>。其中, 利用光源提高反应速率是应用最多的手段之一。传统的均相芬顿反应主要是由铁离子主导, 但除铁之外, 可变过渡金属如 Co 也能够进行类似芬顿的反应, 并且这些反应对  $H_2O_2$  也有促进作用<sup>[4-5]</sup>。常见的 Co 复合物有单原子 Co 催化剂<sup>[6]</sup>、Cozeolite 复合催化剂<sup>[7]</sup>、氧化钴及其衍生物<sup>[8]</sup>和硅酸盐型催化剂<sup>[9]</sup>。芬顿反应中主要由羟基 ( $\cdot OH$ ) 主导, 其氧化性强, 几乎能够与所有有机物甚至部分无机物发生反应。但也正是由于这种过强的氧化性, 对污染物的降解不具选择性, 造成对目标污染物的降解效率下降<sup>[10]</sup>。

以单线态氧 ( $^1O_2$ ,  $E_0 = 2.2$  eV) 为主要活性氧化物种的非自由基氧化行为可以从根本上避免上述催化活性损失的问题<sup>[11]</sup>。 $^1O_2$  的氧化能力温和, 所以其反应不如羟基自由基剧烈。并且作为一种亲电性物种, 能优先和具有富电子成分 (如芳香环、共轭双键和氨基等) 的污染物发生反应, 体现出降解选择性<sup>[10]</sup>。此外,  $^1O_2$  的半衰期较长 (2~3  $\mu s$ ), 比  $\cdot OH$  ( $10^{-3}$   $\mu s$ ) 高 3 个数量级, 能够在水中长时间存留, 显示出在远距离迁移方面的优势<sup>[12]</sup>。综合来看,  $^1O_2$  介导的选择性非自由基氧化过程能够不受复杂环境背景的干扰, 更适用于实际降解处理持久性有机污染物。碳材料如氧化石墨烯 (GO)、碳纳米管 (CNT)、纳米金刚石 (ND) 和活性生物炭 (AC) 等由于具有特殊的内在结构和理化性质, 在活化过氧化物生成方面显示出独到的性能。其中, 网状玻璃碳

收稿日期: 2024-03-27; 修回日期: 2025-01-04

基金项目: 广东省自然科学基金 (2023A1515011122)

作者简介: 宋瑶 (1998-), 女, 硕士生, 研究方向为功能材料, sy173261@163.com; 潘科峰 (1988-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为功能材料, 通讯联系人, Kefeng\_Pan@sdu.edu.cn。

(RVC)具有刚性多孔结构、高表面积、高导电性、导热性、低密度、亲水性和高耐腐蚀性的优点,因此成为了良好的负载材料。Co 的引入还能降低局域电子密度,使得碳材料中的亚稳态结构在强氧化环境中免受破坏。

笔者合成了一批钴碳材料 (Co-C) 并用于活化  $H_2O_2$  降解四环素 (TC)。通过表征和实验探讨了不同 Co 掺杂量对材料结构和性能的影响,并选中表现最优的 Co-C (1.5:1) 进行了详细的分析。考察了催化剂质量浓度、TC 质量浓度、 $H_2O_2$  浓度以及 pH 对催化性能的影响,并对材料的稳定性进行了研究。采用猝灭实验分析阐明活化降解机理。

## 1 材料试剂与仪器

### 1.1 材料试剂

硝酸钴 ( $CoNO_3$ )、糠醇 (FFA)、丙酮、对甲苯磺酸、四环素 (TC)、氢氧化钠 (NaOH)、过氧化氢 ( $H_2O_2$ )、叔丁醇 (TBA)、对苯醌 (BQ)、乙二胺四乙酸 (EDTA),阿拉丁生产;盐酸 (HCl) 未经纯化直接使用,实验中使用的所有化学物质都是分析级。所有实验均采用电阻率为  $18.25\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  的去离子水。

### 1.2 仪器

利用 X 射线衍射仪 (XRD, Ultima IV, 日本物理学) 测定所有样品的晶体结构。利用 FT-IR 光谱仪 (Nicolet, IS10) 对样品进行 FT-IR 光谱分析。利用场发射扫描电镜 (SEM, Quanta 250) 观察样品的形貌。利用场发射高分辨透射电镜 (HRTEM, WJG S-032) 观察样品的结构特征。用 300W 氙灯 (MicroSolar300) 进行了光催化实验。用装有 Al-K $\alpha$  射线辐射源的 Thermo Escalab250XI 光电子能谱仪 (XPS) 分析样品的表面元素组成。以制备的光电极为工作电极,铂丝为对电极,Ag/AgCl 为参比电极,硫酸钠水溶液 (0.5 mol/L) 为电解质,在标准三电极结构的电化学分析仪 (CHI760E, Chi Shanghai, Inc.) 上进行瞬态光电流测试。采用玻碳电极制备工作电极,将 20 mg 光催化剂粉末和 5  $\mu\text{L}$  5% Nafion 溶液分散在 0.2 mL 乙醇和 0.3 mL 去离子水的溶液中形成均匀悬浮液。然后将 8  $\mu\text{L}$  悬浮液浸渍在玻碳电极上,然后在室温下干燥 1 h。

## 2 实验方法

### 2.1 催化剂的制备

将聚氨酯泡沫塑料样品浸入 PTSA 溶液 (1 g 在 70 mL 丙酮中) 中。取出后挤压,在  $100^\circ\text{C}$  下干燥

1 h。再浸入一定比例的硝酸钴溶液中 2 min,取出后挤压,在  $100^\circ\text{C}$  下干燥固化 20 h。在  $900^\circ\text{C}$ 、Ar 氛围下,以  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  的速度加热,在  $900^\circ\text{C}$  下保持 3 h。

### 2.2 降解实验

采用装载 420 nm UV 截止滤光片的 300 W 氙灯 (MICROSOLAR300 300) 进行降解测试,且入射辐射强度为  $(26.5\pm 0.2)\text{ mW}/\text{cm}^2$ 。样品 (0.5 g) 溶解在 5 mg/L 的 TC 溶液中,降解过程为 60 min。在相应时间内取定量悬浮液,经 0.45  $\mu\text{m}$  过滤头过滤,用紫外-可见分光光度计在最大吸收波长 330 nm 处测定 TC 的浓度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 材料的表征

#### 3.1.1 SEM 表征

利用场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对 RVC 和 Co-C 的微观结构进行表征,结果如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看出,RVC 呈现出丰富的多孔结构,孔径大小不一且无序。从图 1(b)~图 1(f) 中可以看出,Co-C 表面则表现出明显的球形颗粒。由于磁性的作用,部分颗粒会聚集在一起。Co-C 质量比为 1:1 时,Co 的分布较为分散且负载量较少。然而,当 Co:C 质量比增加到 2:1 时,RVC 表面的 Co 颗粒

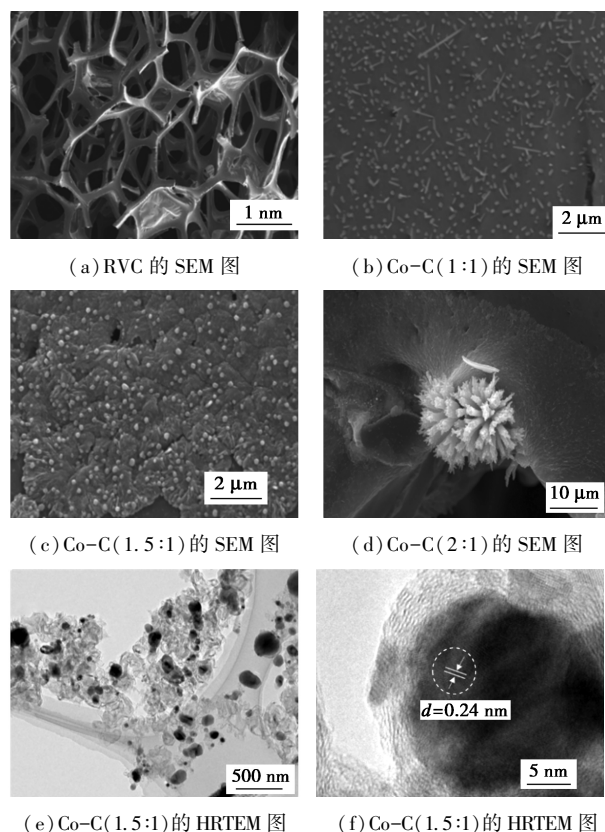
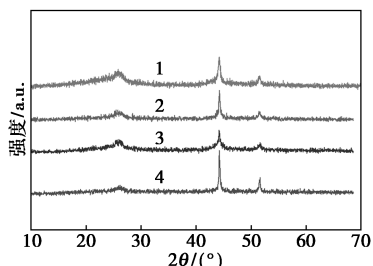


图 1 RVC、Co-C 的 SEM 和 HRTEM 图

开始出现团聚现象,呈现出花状结构。在 HRTEM 下观察发现,Co 主要负载在网状结构中,黑色部分为 CoO 纳米颗粒,其晶粒尺寸约为 0.245 nm,对应于 CoO 的(111)晶面<sup>[13]</sup>,进一步证实了 Co 在 RVC 表面的负载情况以及其与 RVC 基体的相互作用关系。

### 3.1.2 XRD 分析

利用 XRD 对 RVC、Co-C(1:1)、Co-C(1.5:1) 和 Co-C(2:1) 的晶体结构进行分析,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,位于 44.2°、51.5°、75.8°、92.2° 和 97.6° 的特征峰分别与 Co 的(111)、(200)、(220)、(311) 和 (222) 晶面相对应<sup>[14]</sup>。RVC 泡沫在 24.9° 和 43.9° 处显示出 2 个宽衍射峰,分别对应于 (002) 和 (111) 石墨平面。这 2 个峰的出现表明 RVC 泡沫具有乱层石墨结构,表现出半结晶性质,这是由结晶石墨相和无定形碳的复杂混合所形成的<sup>[15]</sup>。XRD 分析表明,在 Co 掺杂后,存在石墨碳和 Co 相,进一步证明了 Co 成功地负载到了 RVC 上。

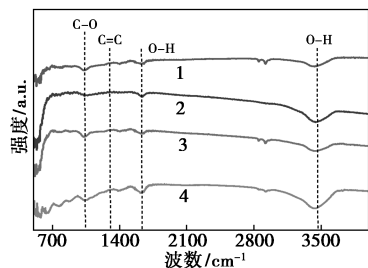


1—RVC;2—Co-C(2:1);3—Co-C(1.5:1);4—Co-C(1:1)

图 2 RVC 以及 Co-C 系统的 XRD 图

### 3.1.3 FT-IR 分析

Co-C(1:1)、Co-C(1.5:1)、Co-C(2:1) 的红外光谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,Co-C 和 RVC 的红外光谱相似。在  $3430\text{ cm}^{-1}$  的波长处的相应吸收峰是 O—H 的振动峰<sup>[16-17]</sup>,在  $1446\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是 C=C 的振动峰<sup>[18]</sup>,在约  $1627\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是 C=O 的振动峰<sup>[19]</sup>,并且在  $1041\text{ cm}^{-1}$



1—RVC;2—Co-C(1.5:1);3—Co-C(2:1);4—Co-C(1:1)

图 3 RVC 以及 Co-C 系统的 FT-IR 图

处的吸收峰是 C—O 的振动峰<sup>[20]</sup>。这可以推测出 RVC 和 Co-C 的表面可能含有 O—H 团块。

### 3.1.4 XPS 分析

Co-C(1.5:1) 的 XPS 光谱如图 4 所示。从图 4 中可以看出,C 1s、O 1s 以及 Co 2p 的谱线分别对应于 C、O 和 Co 的存在。通过分析 Co 2p 的光谱,可以确定 Co-C(1.5:1) 表面 Co 元素的价态。这一信息对于深入了解 Co 与 C 之间的相互作用以及 Co 在材料表面的电子结构至关重要。同时在 790 eV 和 774 eV 处发现  $\text{Co}^{2+}$  的特征峰,在 777 eV 和 790 eV 处发现  $\text{Co}^{3+}$  的特征峰<sup>[21-22]</sup>。

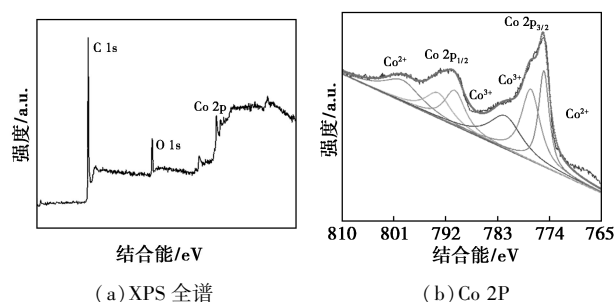
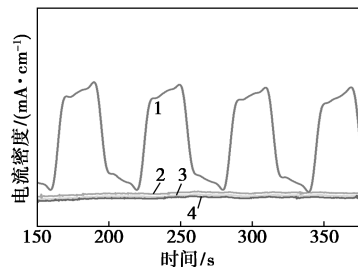


图 4 Co-C(1.5:1) 的 XPS 全谱图及 Co 2P 谱图

### 3.1.5 材料的瞬态光电流响应

光生电荷的分离和迁移在光催化性能中起着至关重要的作用。进一步测试了 RVC 和 Co-C 体系的光电流响应行为,揭示光生载流子的重组和分离效率,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,Co-C(1.5:1) 的瞬时光电流响应最高,约为  $0.78\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,而 RVC、Co-C(1:1) 和 Co-C(2:1) 几乎没有光电流的产生,只有在 Co 与 C 的质量比为 1.5:1 时才会有明显的光电流密度,证明光生电流 Co 的引入对光生电子-空穴对的分离和迁移具有良好的促进作用。



1—Co-C(1.5:1);2—RVC;3—Co-C(1:1);4—Co-C(2:1)

图 5 不同材料随时间变化的瞬态光电流响应

## 3.2 Co-C 催化 TC 降解性能的研究

通过降解实验考察了 RVC 和不同 Co-C 体系对 TC 的光催化降解性能。RVC 和 Co-C 催化剂对 TC 的降解情况如图 6 所示。从图 6 中可以看出,RVC 对 TC 的降解作用较小,Co-C 体系在 60 min

内对 TC 的降解率达到了 60% 以上。这是由于 Co 与 C 进行光芬顿反产生  $\cdot\text{OH}$ , 从而促进了 TC 的降解。在 60 min 内, Co-C(1:1) 和 Co-C(2:1) 系统的 TC 降解效率约为 60%。然而, Co-C(1.5:1) 系统在同样的时间内对 TC 的降解效率达到了 95.3%, 表明 Co 与 C 的质量比对催化剂的降解性能具有显著影响。基于上述结果, 选择 Co-C(1.5:1) 进行进一步的光催化降解 TC 实验。

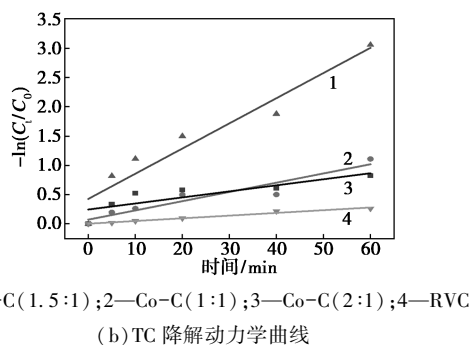
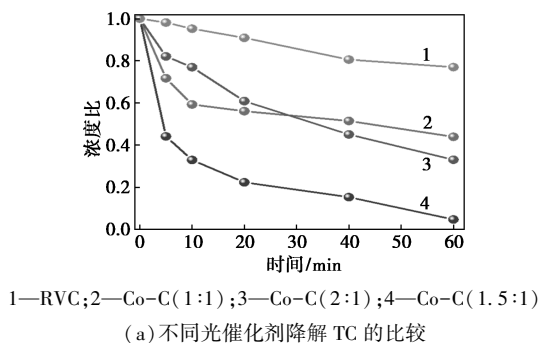


图 6 不同光催化剂对 TC 的降解及其降解动力学曲线

不同因素对降解 TC 的影响如图 7 所示。从图 7(a) 中可以看出, 随着 Co-C(1.5:1) 浓度的增加, TC 的去除率逐渐提高。表明随着催化剂浓度的增加 TC 的去除效率也随之提高。这种趋势可以归因于  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解速率的提高, 进而导致  $\cdot\text{OH}$  的产生量增加。然而, 当催化剂浓度达到 80 mmol/L 时, TC 的去除效率开始下降。这是由于高浓度的催化剂会导致催化剂凝结, 从而影响其对 TC 的清除效率。因此, 催化剂最佳浓度为 50 mmol/L。

从图 7(b) 中可以看出, 随着 TC 质量浓度的增加, Co-C(1.5:1) 对 TC 的去除率从 95.3% 降低到 20%。这主要是因为随着 TC 质量浓度的增加, 没有产生足够的  $\cdot\text{OH}$  来有效去除 TC, 导致 TC 的去除效率降低。这一现象在高浓度污染物中催化剂活性降低的情况可以被视为 HEFR 的诱导期。根据 Herney Ramirez 等<sup>[15]</sup> 的研究, 这一诱导期与捕获自

由基的中间氧化产物有关。在污染物浓度较高的情况下, 这种中间体会以较高浓度形成, 当这些中间体消失时, 催化剂的活性将再次增加。

从图 7(c) 中可以看出, 在碱性条件下, TC 溶液的去除率约为 70%。然而, 当 pH 为 5 时, 60 min 内 TC 完全降解。意味着  $\cdot\text{OH}$  可能不是此体系主要的活性氧化物种。而在碱性条件表现出的高 TC 降解率, 说明产生的主导活性氧化物种具有较强的耐碱性。

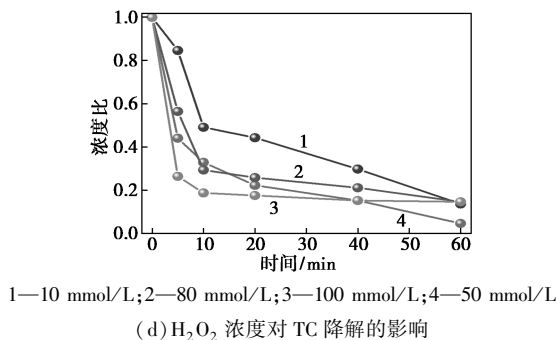
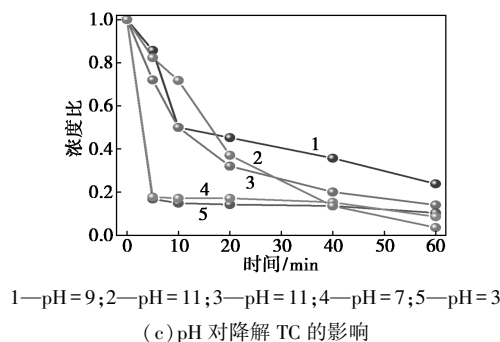
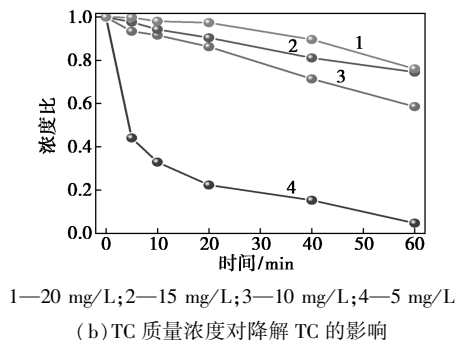
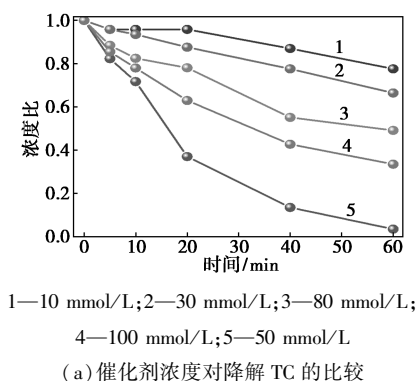


图 7 不同因素对降解 TC 的影响

从图 7 (d) 中可以看出,在  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为 10 mmol/L 时,由于溶液中的  $\cdot\text{OH}$  不足,TC 的去除效率较低。随着  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的增加,TC 的去除效率显著提高。当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度增加到 50 mmol/L 时,TC 的去除效率达到最高,接近完全去除。因为过量  $\text{H}_2\text{O}_2$  自身会分解,致使其无法与催化剂充分反应;此外,由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  既具有氧化性也具有还原性,体系中  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度过高时,氧化活性物种无法及时与污染物反应就被  $\text{H}_2\text{O}_2$  消耗。

在 TC 质量浓度为 5 mg/L 下进行了循环降解实验,以研究光催化剂的寿命和效用,结果如图 8 所示。每个实验结束时,用去离子水和乙醇对光催化剂进行洗涤。从图 8 中可以看出,经过 4 个循环后,TC 的去除率保持在 70%,表明催化剂的稳定性需要进一步提高。

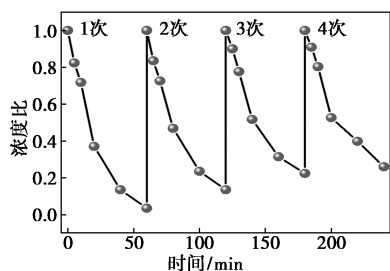


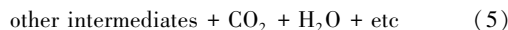
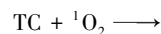
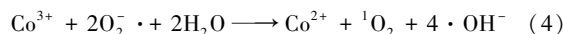
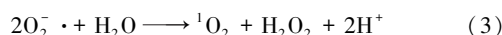
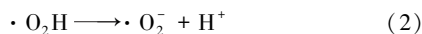
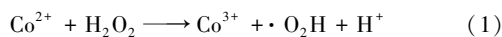
图 8 TC 在 Co-C(1.5:1) 体系中的降解循环实验

为了确定光催化降解 TC 过程中产生的活性氧化物种(ROS),进行了自由基捕获实验。在本研究中,猝灭剂 EDTA 用于捕获光催化过程中的光生空穴( $\text{h}^+$ );TBA 可以捕获体系中的  $\cdot\text{OH}$ ;BQ 用于捕获超氧自由基( $\text{O}_2^{\cdot-}$ );FFA 用于捕获  $^1\text{O}_2$ 。实验结果如表 1 所示。DTA 和 BQ 对 TC 降解基本没有明显的抑制作用,表明  $\text{h}^+$  和  $\text{O}_2^{\cdot-}$  不是主要的 ROS。相反,FFA 的存在显著降低了系统中 TC 的去除率,表明  $^1\text{O}_2$  可能在 TC 降解中起重要作用。

表 1 各种淬灭剂对 TC 降解的影响

清除剂	降解率	清除剂	降解率
乙二胺四乙酸(EDTA)	0.45295	对苯醌(BQ)	0.17297
叔丁醇(TBA)	0.12685	糠醇(FFA)	0.73530
无	0.03680		

结合文献[23]中的报道,提出了可能的活性机理:



首先,高活性  $\text{Co}^{2+}$  打破  $\text{H}_2\text{O}_2$  的 O—O 键越过  $\cdot\text{OH}$  直接生成  $-\text{O}_2\text{H}$ ,随后  $\cdot\text{O}_2\text{H}$  快速转化为  $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。 $\text{O}_2^{\cdot-}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  反应产生  $^1\text{O}_2$ ,但产率有限。而氧化得到的  $\text{Co}^{3+}$  与  $\text{O}_2^{\cdot-}$  反应加速了  $^1\text{O}_2$  的形成,自身又被还原为  $\text{Co}^{2+}$ ,这得益于 Co-C 复合物的催化活性及材料稳定性,上述过程循环往复,不断生成  $^1\text{O}_2$ ,从而实现对目标污染物 TC 的高效选择性氧化去除,TC 降解的机理如图 9 所示。

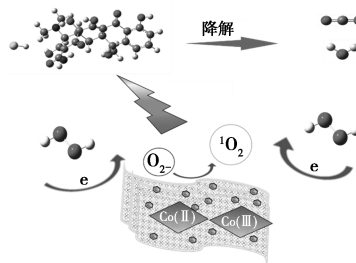


图 9 TC 降解的机理图

## 4 结论

以聚氨酯泡沫为碳源、硝酸钴为 Co 源,采用煅烧法成功制备了 Co 碳催化剂(Co-C)。对合成的 Co-C 催化剂进行了表征,证实了 Co 成功负载在网状玻璃碳(RVC)上。为了评估 Co-C 的降解性能,采用 TC 作为目标污染物,探究不同质量比的 Co-C 对降解效率的影响,实验结果表明,Co-C(1.5:1)的效果最佳,能够在 60 min 降解 TC 达到 95% 以上。表明 Co 的添加有利于 TC 的去除。机理研究表明, $^1\text{O}_2$  是反应过程的主要活性物种。Co-C 之所以具有良好的染料降解性能,归因于其独特的网状结构和一定的 Co 与 C 的质量比,这使得类芬顿反应更加充分。综上所述,Co-C(1.5:1)是一种具有良好降解性能和潜在利用价值的材料。

## 参考文献

- [1] Han H, Li J, Santos H A. Recent advances in Fenton and Fenton-like reaction mediated nanoparticle in cancer therapy [J]. Biomedical Technology, 2023, (3): 40-51.
- [2] Wang K, Li H, Yang Y, et al. Making cathode composites more efficient for electro-fenton and bio-electro-fenton systems: A review [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 304: 122302.
- [3] Pacheco-Álvarez M, Picos Benitez R, Rodríguez-Narváez O M, et al.

- A critical review on paracetamol removal from different aqueous matrices by Fenton and Fenton-based processes, and their combined methods[J]. *Chemosphere*, 2022, 303: 134883.
- [4] Yu H, Ji J, Yan Q, *et al.* Transition metal phosphides for heterogeneous Fenton-like oxidation of contaminants in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 449: 137856.
- [5] Wu Y, Xu L, Shi J, *et al.* Cobalt ferrite/cellulose membrane inserted catalytic syringe filter for facile in-situ filtration/degradation of emerging organic pollutants in water via activating peroxymonosulfate[J]. *Materials & Design*, 2022, 220: 110817.
- [6] Wang Q, Liu C, Zhou D, *et al.* Degradation of bisphenol A using peroxymonosulfate activated by single-atomic cobalt catalysts: Different reactive species at acidic and alkaline pH [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439: 135002.
- [7] Grzybek G, Góra-Marek K, Tarach K, *et al.* Tuning the properties of the cobalt-zeolite nanocomposite catalyst by potassium: Switching between dehydration and dehydrogenation of ethanol[J]. *Journal of Catalysis*, 2022, 407: 364–380.
- [8] Wang D, Zhong M, Xue J, *et al.* High thermal conductive Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Al composites supported cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Fuel*, 2022, 327: 125199.
- [9] Shao P, Tian J, Duan X, *et al.* Cobalt silicate hydroxide nanosheets in hierarchical hollow architecture with maximized cobalt active site for catalytic oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 79–87.
- [10] Kankala R K, Tsai P Y, Kuthaki Y, *et al.* Overcoming multidrug resistance through co-delivery of ROS-generating nano-machinery in cancer therapeutics [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2017, 5(7): 1507–1517.
- [11] Liu L, Li Y, Li W, *et al.* efficient degradation of sulfoxazole by singlet oxygen (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) derived from activated peroxymonosulfate (PMS) with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub>/RSBC [J]. *Environmental Research*, 2020, 187: 109665.
- [12] Huang C, Zhang C, Huang D, *et al.* Influence of surface functionalities of pyrogenic carbonaceous materials on the generation of reactive species towards organic contaminants: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404(1): 127066.
- [13] Dai T, Li C, Wang N, *et al.* Efficient degradation of azo dye by dual-doped photo-enhanced Fenton-like catalysts in magnetic suspension reactor[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 104: 104.
- [14] Chen Q, Ji F, Guo Q, *et al.* Combination of heterogeneous Fenton-like reaction and photocatalysis using Co-TiO<sub>2</sub> nanocatalyst for activation of KHSO with visible light irradiation at ambient conditions [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2014, 26(12): 2440–2450.
- [15] Dhakate S R, Kumar R, Chand M, *et al.* Improved microwave absorption in light weight resin based carbon foam by decorating with magnetic and dielectric nanoparticles [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(45): 23476–23484.
- [16] Gholami P, Khataee A, Soltani R D C, *et al.* Photocatalytic degradation of gemifloxacin antibiotic using Zn-Co-LDH@ biochar nanocomposite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121070.
- [17] Huang H, Guo T, Wang K, *et al.* Efficient activation of persulfate by a magnetic recyclable rape straw biochar catalyst for the degradation of tetracycline hydrochloride in water[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 758: 143957.
- [18] Atinafu D G, Jin Chang S, Kim K H, *et al.* Tuning surface functionality of standard biochars and the resulting uplift capacity of loading/energy storage for organic phase change materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 125049.
- [19] Silva N G S, Cortat L I C O, Mulinari D R. Effect of Alkaline Treatment and Coupling Agent on Thermal and Mechanical Properties of Macadamia Nutshell Residues Based PP Composites[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2021: 1–17.
- [20] Parlayici S, Pehlivan E. Removal of metals by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> loaded activated carbon prepared from plum stone (*Prunus nigra*): Kinetics and modelling study [J]. *Powder Technology*, 2017, 317: 23–30.
- [21] Guan T, Fang L, Lu Y, *et al.* A facile approach to synthesize 3D flower-like hierarchical NiCo layered double hydroxide microspheres and their enhanced adsorption capability [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 529: 907–915.
- [22] Azalok K A, Oladipo A A, Gazi M. UV-light-induced photocatalytic performance of reusable MnFe-LDO-biochar for tetracycline removal in water [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, 405: 112976.
- [23] Hong P, Wu Z, Yang D, *et al.* Efficient generation of singlet oxygen (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) by hollow amorphous Co/C composites for selective degradation of oxytetracycline via Fenton-like process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 10: 129594. ■

(上接第 140 页)

- [13] 亓雪, 石秋杰, 湛伟庆, 等. Mo 对非晶态合金 Ni-B/薄水铝石催化剂上噻吩加氢脱硫性能的影响 [J]. *催化学报*, 2012, 33(3): 543–549.
- [14] Long H Y, Gao D D, Wang P, *et al.* Amorphization-induced reverse electron transfer in NiB cocatalyst for boosting photocatalytic H<sub>2</sub> production [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 340: 123270.
- [15] Lu M H, Sun Y, Zhang P, *et al.* Hydrodeoxygenation of guaiacol catalyzed by high-loading Ni catalysts supported on SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> binary oxides [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(4): 1513–1524.
- [16] Huang G, Sun Z C, Yu Z Q, *et al.* Supported Ni<sub>2</sub>P catalysts derived from nickel phyllosilicate with enhanced hydrodesulfurization performance [J]. *Journal of Catalysis*, 2023, 419: 37–48.
- [17] Kang Y Q, Henzie J, Gu H J, *et al.* Mesoporous metal-metalloid amorphous alloys: The first synthesis of open 3D mesoporous Ni-B amorphous alloy spheres via a dual chemical reduction method [J]. *Small*, 2020, 16(10): 1906707.
- [18] Li H, Liu J, Xie S H, *et al.* Highly active Co-B amorphous alloy catalyst with uniform nanoparticles prepared in oil-in-water microemulsion [J]. *Journal of Catalysis*, 2008, 259(1): 104–110.
- [19] 张荣斌, 李凤仪, 杨美华. 载体 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和钨对非晶态 NiB 合金热稳定性的影响 [J]. *物理化学学报*, 2003, 19(10): 970–973.
- [20] Wei J, Ge Q J, Yao R W, *et al.* Directly converting CO<sub>2</sub> into a gasoline fuel [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 15174. ■