



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202105023

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

方若超, 吴代赦, 杨昱, 等. H_2O_2 协同强化 CuCoAl-LDHs/GO 复合材料光催化效能[J]. 环境工程学报, 2021, 15(9): 2914-2922.

FANG Ruochao, WU Daishe, YANG Yu, et al. Photocatalytic performance of CuCoAl-LDHs/GO composites synergistically enhanced by H_2O_2 [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(9): 2914-2922.

H_2O_2 协同强化 CuCoAl-LDHs/GO 复合材料光催化效能

方若超¹, 吴代赦¹, 杨昱², 陈晨^{2,3}, 龚天成³, 马志飞^{1,*}

1. 南昌大学资源环境与化工学院鄱阳湖环境与资源利用教育部重点实验室, 南昌 330031

2. 中国环境科学研究院环境保护地下水污染模拟与控制重点实验室, 北京 100012

3. 中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所, 北京 100012

第一作者: 方若超 (1995—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制技术。E-mail: 1075039668@qq.com

*通信作者: 马志飞 (1986—), 男, 博士, 助理研究员。研究方向: 水土微界面污染迁移及修复材料。E-mail: zfma919@163.com

摘 要 采用单滴共沉淀法制备了氧化石墨烯负载到铜钴铝水滑石 (CuCoAl-LDHs/GO) 复合材料, 并以罗丹明 (RhB) 和苯酚为目标降解物, 开展了 H_2O_2 协同 CuCoAl-LDHs/GO 强化光催化降解的实验。结果表明: 通过 XRD、SEM、XPS 及 UV-Vis 表征, 发现复合材料中存在石墨烯和金属离子 (Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Cu^{+} 、 Al^{3+}), 且具备较高的光催化活性; H_2O_2 存在的条件下, $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ CuCoAl-LDHs/GO 对 RhB 和苯酚的光催化降解率分别为 99.3% 和 97.6%; H_2O_2 和 CuCoAl-LDHs/GO 投加量增加有助于 RhB 的降解, 循环 6 次后降解率仍达 82.65%, 表明 H_2O_2 可有效促进 CuCoAl-LDHs/GO 光催化降解性能, 并具备多次循环利用的能力。以上研究结果可为实际水环境中微污染的治理修复提供参考。

关键词 CuCoAl-LDHs/GO; 可见光; H_2O_2 ; 效能; 强化作用

难降解有机污染废水具有生物毒性, 甚至致癌等严重问题^[1]。因此, 迫切需要开发经济有效的有机污染物废水处理技术^[2]。高级氧化法作为一种能高效氧化降解有机污染物技术方法, 被广泛应用于难降解有机污染物废水处理, 其中的光催化法和类 Fenton 试剂法因其处理成本低、降解效率高和无二次污染等优点, 具有很好的应用前景。然而, 光催化法需要更加高效的催化剂, 以提高废水中有机物的去除率。

水滑石 (LDHs) 是一种具有特殊层状结构的双金属氢氧化物, 其化学式为 $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 因其具有主体层板金属阳离子可调变、层间阴离子可交换及粒径尺寸可调控等特点, 故可成为优良催化材料的前驱体^[3-4]。同时, LDHs 具有易制备、合成成本低廉、比表面积较大、不产生二次污染等特点, 属于环境友好型催化剂, 近年来受到国内外各界学者的关注^[5]。在可见光催化过程中, 污染物的降解效率受限的主要原因有 LDHs 的电子传递效率低以及较弱的载流子迁移速率和

收稿日期: 2021-05-06; 录用日期: 2021-08-23

基金项目: 国家自然科学基金 (41907168); 国家重点研发计划 (2019YFC1904301)

较快的电子-空穴复合速率,从而导致光催化效率和光催化活性偏低^[9]。有研究^[8]表明, Cu²⁺、Co²⁺及 Fe²⁺等过渡金属具有良好的供电子能力,往往作为金属阳离子用于制备 LDHs,以提高电子传递效率。目前,针对二元水滑石制备的报道较多,如 MgAl-LDHs^[6]、ZnAl-LDHs^[7]等。另外,石墨烯是一种具有特殊结构和性质的单层石墨片,其具备高载流子迁移率和高比表面积等优点^[10]。同时,石墨烯巨大的比表面积可以有效吸附有机污染分子,且增加光催化反应的活性位点,从而提高污染物降解效率^[11]。YANG 等^[12]成功制备了 CoZnAl-LDH/RGO/g-C₃N₄ 复合催化剂,可将 CO₂ 光催化还原为 CO。此外,在可见光或 UV 氧化体系下,通过添加 H₂O₂ 促进 Cu₂O、CuO 等催化效率,提高体系中超氧自由基 (·O₂⁻) 和羟基自由基 (·OH) 生成效率,实现废水中难降解有机物的快速去除^[13]。但在光催化体系下,通过将 LDHs、石墨烯、H₂O₂ 三者有机组合以实现光催化去除有机物的研究尚鲜有报道^[14]。

基于此,本研究采用单滴共沉淀方法制备 CuCoAl-LDHs/GO 复合材料,以 RhB 和苯酚作为目标污染物,通过添加 H₂O₂ 协同 CuCoAl-LDHs/GO 光催化体系降解目标污染物,并进一步分析不同 H₂O₂ 和催化剂添加量下对目标污染物的降解效率影响。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

三水合硝酸铜 (Cu(NO₃)₂·3H₂O)、六水合硝酸钴 (Co(NO₃)₂·6H₂O)、九水合硝酸铝 (Al(NO₃)₃·9H₂O)、片状氢氧化钠 (NaOH)、无水碳酸钠 (Na₂CO₃) 和过氧化氢 (H₂O₂) 均购自上海麦克林生化科技有限公司,石墨粉、浓硫酸 (H₂SO₄)、盐酸 (HCl) 和无水乙醇 (C₂H₅OH) 则购自国药化学试剂有限公司。实验用水均为自制超纯水。

1.2 催化剂的合成

CuCoAl-LDHs 的制备: 采用单滴共沉淀法制备三元 CuCoAl-LDHs: 称取 Co(NO₃)₂·6H₂O (12 mmol)、Cu(NO₃)₂·3H₂O (4 mmol) 和 Al(NO₃)₃·9H₂O (8 mmol) 溶解于 200 mL 的超纯水中,移入 1 L 三口烧瓶中,磁力搅拌至混合均匀;用蠕动泵以 1 mL·min⁻¹ 的滴速将 2 mol·L⁻¹ NaOH 和 1 mol·L⁻¹ Na₂CO₃ 混合溶液在磁力搅拌下缓缓滴入上述溶液中,至溶液 pH 达到 10,随后 65 °C 油浴 24 h;将悬浊液取出后抽滤并用超纯水洗涤至上层清液 pH 至中性后,冷冻干燥得到三元 CuCoAl-LDHs 产物。

CuCoAl-LDHs/GO 的制备: 按照改进的 Hummers 法进行氧化石墨烯 (GO) 的制备^[15],称取 Co(NO₃)₂·6H₂O (12 mmol)、Cu(NO₃)₂·3H₂O (4 mmol) 和 Al(NO₃)₃·9H₂O (8 mmol) 加入事先溶解好的 5 mg·mL⁻¹ 的 GO 分散液 40 mL 中,超声分散 1 h 后,用超纯水稀释至 200 mL,移入 1 L 三口烧瓶中,磁力搅拌 30 min 至混合均匀;用蠕动泵以 1 mL·min⁻¹ 的滴速将 2 mol·L⁻¹ NaOH 和 1 mol·L⁻¹ Na₂CO₃ 混合溶液在磁力搅拌下缓缓滴入上述溶液中,至溶液 pH 达到 10,随后 65 °C 油浴 24 h;将悬浊液取出后抽滤并用超纯水洗涤至上层清液 pH 至中性后,冷冻干燥得到三元 CuCoAl-LDHs/GO 复合产物。

1.3 催化剂的表征

采用德国 Bruker 公司生产的 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 对催化剂进行物相分析。其中,加速电压 60 kV,电流 80 mA, Cu 靶 Kα 为射线源, λ=0.154 06 nm,扫描范围为 5°~80°,扫描速率 10°·min⁻¹;催化剂的微区形貌和表面微区成分的定性和半定量通过美国 FEI 公司所生产的场发射环境扫描电子显微镜 (SEM) 和英国 Oxford 的型号为 AZtec X-Max 80 型 X 射线能量色散谱仪分析 (EDS),工作电压 80~200 kV;使用美国赛默飞公司生产的型号为 ESCALAB250Xi 的 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 对样品的表面成分、电子结构和能带结构进行分析,测试波长为 400~400 cm⁻¹;采用安捷伦科技有限公司的型号为 Cary 100 的紫外-可见分光光度计测定催化剂的紫外可见漫反射谱

图, 波长扫描范围为 200~800 nm。

1.4 催化性能测试

考察 H_2O_2 强化催化剂光催化性能, 采用添加 H_2O_2 的光催化法降解染料 RhB 和有机污染物苯酚。在不同体系下对催化剂的投加量和投加 H_2O_2 的浓度分别进行了分析, 其中光催化降解反应采用北京中教金源光催化专用反应器 250 mL, 标准磨口, 石英上盖, 法兰接口, 采用 10 mL 注射器扎针取样。采用 300W 氙灯模拟太阳光源, 镜头采用 UVIRCUT400 紫外截止滤光片, 出射光谱为 400~780 nm, 光照时间为 1 h, 取样间隔 10 min。采用赛默飞型号为 UltiMate300 的液相色谱对苯酚浓度进行分析测定, 本实验使用的 RhB 和苯酚浓度均为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

RhB 在 554 nm 处有最大吸收波长, 利用这一特性采用紫外分光光度法实时检测染料吸光度的变化, 再根据朗伯-比尔定律 ($A=εbc$, A 为吸光度, c 为浓度), 吸光度的变化可以反映污染物的残留量, 污染物的去除率 η 按照式 (1) 计算^[16]。

$$\eta = \frac{C_i - C}{C_i} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_i 为污染物的初始浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; C 为 t 时污染物的浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

CuCoAl-LDHs 和 CuCoAl-LDHs/GO 材料的 XRD 表征结果如图 1 所示。两者的 XRD 峰形相似, 均表现出 LDHs 结构的特征衍射峰。在 $2\theta=11.6^\circ$ 、 23.56° 、 34.66° 、 39.16° 、 46.56° 、 60.36° 、 61.7° 处均存在强衍射峰, 对应水滑石结构的 (003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110) 和 (113) 特征衍射峰^[17]; CuCoAl-LDHs/GO 在 11.6° 左右的峰形比 CuCoAl-LDHs 有明显增强, 对应的是氧化石墨烯 (002) 特征衍射峰。此外, 没有观察到与 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 有关的衍射峰, 表明所制备的 CuCoAl-LDHs 和 CuCoAl-LDHs/GO 具有较纯的 LDHs 相^[18-19]。

2.2 SEM 表征

图 2 为催化剂的 SEM 电镜和 EDS 能谱表征图。由图 2(a) 可知, 制备的 CuCoAl-LDHs 材料具有典型的六边形层状结构, 这与 CHENG 等^[20] 所报道的水滑石结构相一致, LDHs 纳米片均匀的分散在氧化石墨烯表面 (图 2(b))。

2.3 TEM 表征

图 3 为催化剂的 TEM 电镜表征图。由图 3(a) 可知, 合成的 CuCoAl-LDHs 材料为薄片状, 其大小约为 50 nm, 厚度约为 10 nm。在图 3(b) 中可清晰地观察到 CuCoAl-LDHs 材料的存在, 且

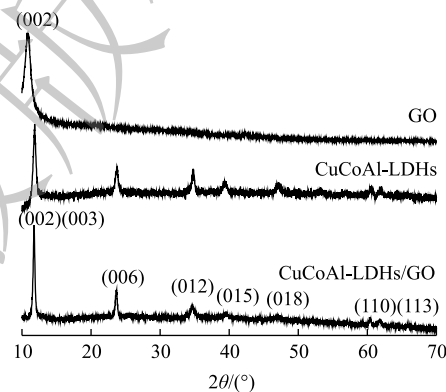


图 1 催化剂的 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of the catalyst

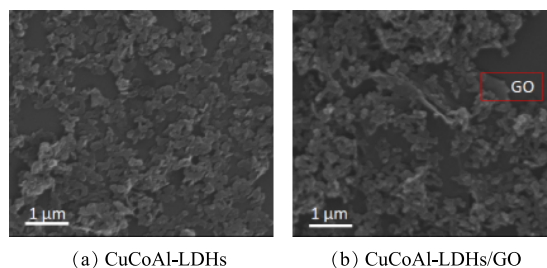


图 2 催化剂的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of the catalyst

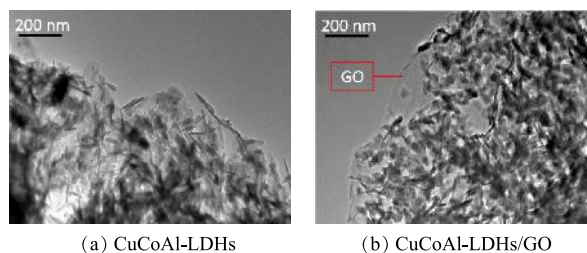


图 3 催化剂的 TEM 图

Fig. 3 TEM images of the catalyst

均匀分布在清晰的透明氧化石墨烯薄膜表面, 进一步证明所合成出的 CuCoAl-LDHs/GO 具备石墨烯负载 LDHs 材料特征。

2.4 XPS 表征

CuCoAl-LDHs 和 CuCoAl-LDHs/GO 的 XPS 全谱扫描图如图 4 所示。对比 2 种材料 XPS 可知, 均存在 Co、Cu、Al、C、O 元素的峰, 表明两者具有相同的 Co、Cu、Al 组成的三元 LDHs 结构, 而 CuCoAl-LDHs/GO 中 C 元素含量明显增强, 证明三元结构的 LDHs 成功引入氧化石墨烯中, 这与 WANG 等^[21]报道的结果一致。图 5(a) 为 CuCoAl-LDHs/GO 在 Co2p 处的 XPS 谱图, 在 Co2p_{3/2} 轨道上, 结合能为 779.8 eV 和 780.8 eV 处的 2 个峰对应于 Co²⁺ 和 Co³⁺, 其比例为 1.65:1^[22]。由图 5(b) 可见, 在 Cu2p_{3/2} 轨道上, 结合能为 934.4 eV 和 932.5 eV 处的 2 个峰对应于 Cu²⁺ 和 Cu⁺, 其比例为 2.06:1^[23]。图 5(c) 为 C1s 处的 XPS 谱图, 其中结合能为 284.4 eV 的强峰对应于氧化石墨烯上的 C—C 单键, 而在 288.4 eV 左右的小峰归因于 CO₃²⁻ 中的 C—O 键。图 5(d) 为 O1s 核水平上的 XPS 谱图, 其中结合能为 529.9 eV 和 531.2 eV 处的 2 个峰对应于晶格氧 (O²⁻) 和 O—OH, 其中 O lattice/O—OH 的比例为 1.2:1^[24], 进一步表明催化剂中存在 Co³⁺、Co²⁺、Cu²⁺、Cu⁺ 和 Al³⁺ 等金属离子, 可参与氧化还原反应。

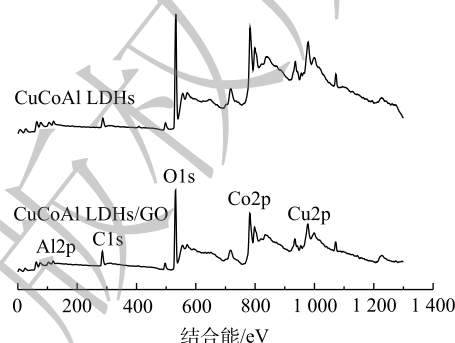


图 4 催化剂的 XPS 全谱图

Fig. 4 XPS full spectra of catalysts

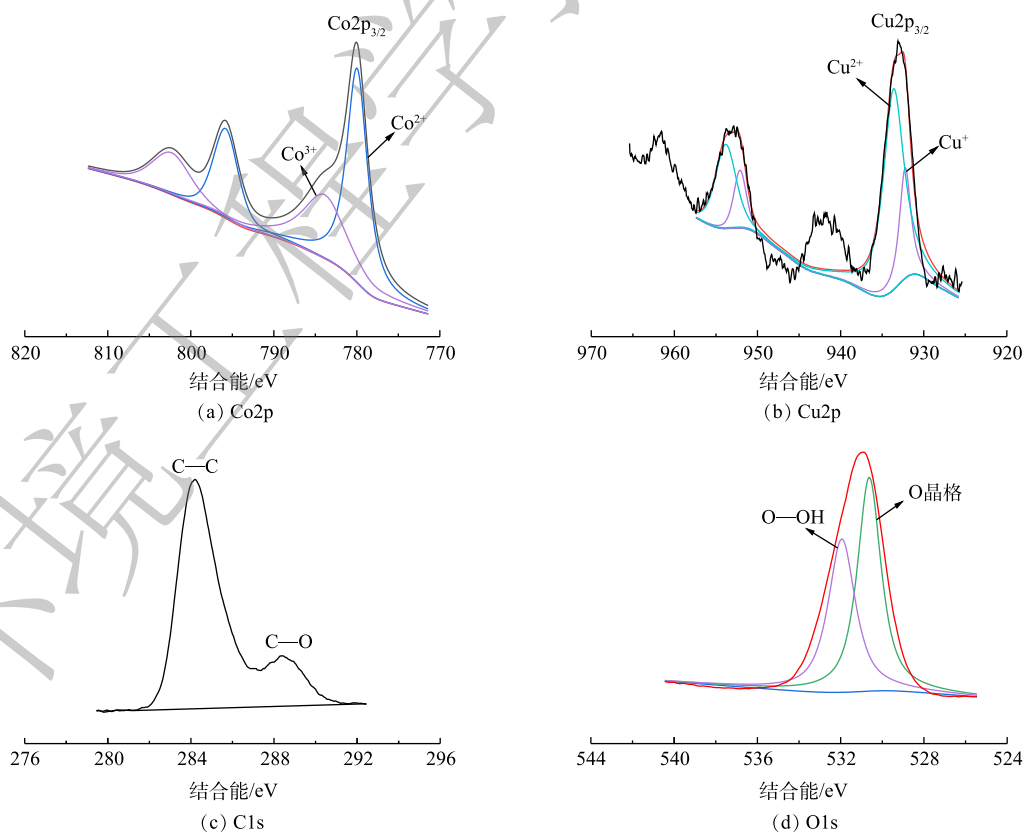


图 5 催化剂的各元素 XPS 图

Fig. 5 XPS spectra of the catalysts

2.5 UV-Vis DRS 表征

利用 UV-Vis DRS 研究 CuCoAl-LDHs/GO 的光响应特性。如图 6(a) 所示, LDHs 具有 2 个较为明显的吸收峰: 在紫外范围内 (200~400 nm) 出现的波段可归因于配体到金属的电荷转移 ($O^{2-} \rightarrow Mn^{+}$); 位于可见光范围内 (490~560 nm) 出现的吸收波段则是 Co^{2+} 在 LDHs 内层中的跃迁所引起的^[25-26]。负载了 GO 的 LDHs 符合氧化石墨烯的吸收谱图特征, 并且 CuCoAl-LDHs/GO 复合材料在可见光波段的吸光度存在明显提升。此外, 根据 Kubelka-Munk 函数计算, CuCoAl-LDHs 和 CuCoAl-LDHs/GO 的带隙如图 6(b) 所示, 其带隙分别为 2.07 eV 和 0.79 eV, GO 基对光的吸收强度越高, 其光催化活性越高^[27]。

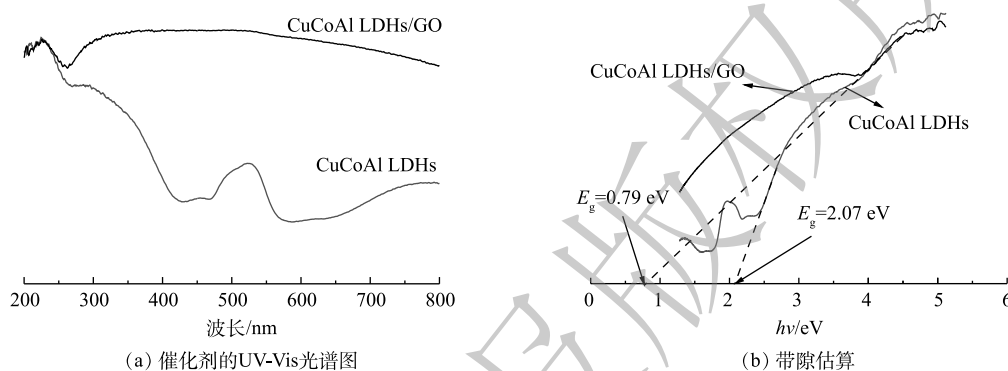


图 6 催化剂的 UV-Vis 漫反射光谱图

Fig. 6 UV-Vis diffuse reflectance spectra of the catalyst

2.6 不同体系降解 RhB 和苯酚性能

为了探究 H_2O_2 的加入是否对 CuCoAl-LDHs/GO 材料的催化性能起到增效作用, 分别对 RhB 和苯酚进行了不同体系的催化降解。由图 7(a) 可知, 在不添加催化剂且 H_2O_2 为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和氙灯照射强度为 300 W 的条件下, 对 RhB 的降解效果不明显。在仅使用可见光和只添加 H_2O_2 不使用可见光照射的条件下, 在 60 min 时 CuCoAl-LDHs/GO 对 RhB 的光催化降解率分别为 26.7% 和 46.4%。同样, 在 CuCoAl-LDHs 和 H_2O_2 共同存在时, 光催化降解 RhB 效率为 80.1%; 在 CuCoAl-LDHs/GO 和

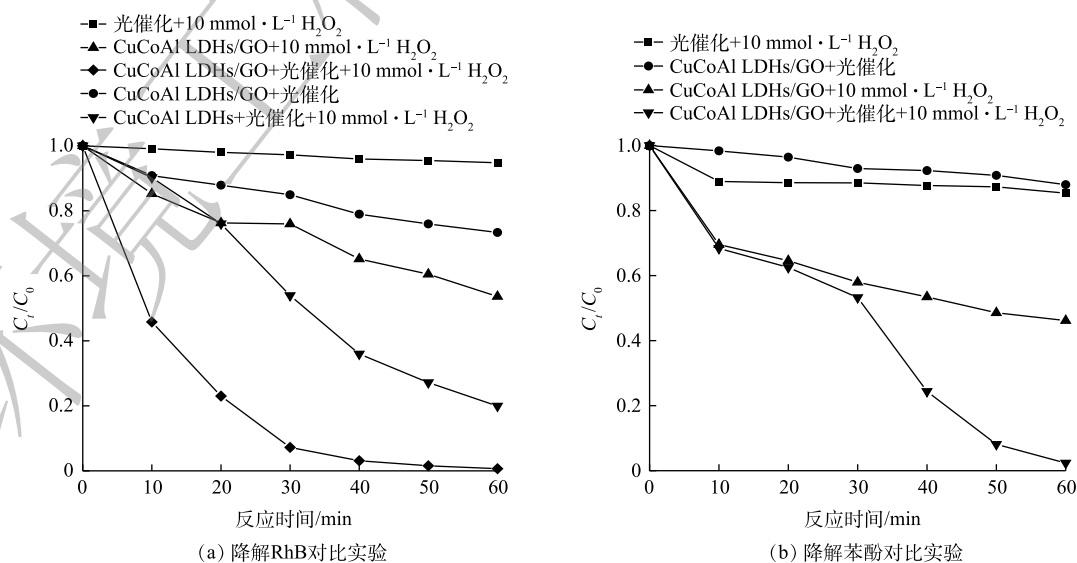


图 7 不同体系光催化降解性能

Fig. 7 Performance of photocatalytic degradation in different systems

H_2O_2 共同存在条件下, RhB 的光催化降解率达到 99.3%, 降解率提升了 19.2%。由图 7(b) 可知, 仅 H_2O_2 存在时, 对苯酚存在一定去除效果; 在不添加催化剂且仅存在 H_2O_2 和可见光照射的条件下, 苯酚的降解率为 14.6%, 这是由于 H_2O_2 自身具备一定的氧化能力。在无可见光照射下, H_2O_2 与 CuCoAl-LDHs/GO 共同作用对苯酚的降解率为 53.9%。在可见光照射下, 仅 CuCoAl-LDHs/GO 对苯酚的光催化降解效果同样效率低; 但当 H_2O_2 和 CuCoAl-LDHs/GO 复合光催化体系下, CuCoAl-LDHs/GO 对苯酚降解率达到了 97.6%, 可以证明 H_2O_2 强化了 CuCoAl-LDHs/GO 光催化性能。导致以上结果的可能原因为, 在可见光和催化剂共同作用下, 负载氧化石墨烯可提高 CuCoAl-LDHs 的光吸收性能, 加快电子传递速率, 减少光生电子和空穴的复合^[28], 加速 H_2O_2 的分解, 从而提高自由基的生成效率, 促进污染物的降解。

2.7 不同浓度 H_2O_2 对光催化性能影响

为进一步证明 H_2O_2 的加入可提升 CuCoAl-LDHs/GO 的光催化效率, 探究了 H_2O_2 浓度对催化剂降解 RhB 性能的影响。由图 8(a) 可知, 在催化剂的投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 且保持可见光照射下, 当 H_2O_2 浓度分别为 0、2.5、5、7.5、10 和 15 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CuCoAl-LDHs/GO 对 RhB 的降解率依次为 26.7%、60.6%、83.1%、91.2%、99.3% 和 99.2%。可见, 在 H_2O_2 浓度为 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时降解效果最好, 此时 RhB 几乎完全降解。如图 8(b) 所示, RhB 光催化降解符合一级动力学。可以看出, 降解速率常数 k_a 随着 H_2O_2 浓度的升高而增大, 在 H_2O_2 浓度为 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 降解速率常数 k_a 达到最大值, 继续增大 H_2O_2 浓度则 k_a 不再增大。这进一步表明 H_2O_2 的增加会强化体系中 CuCoAl-

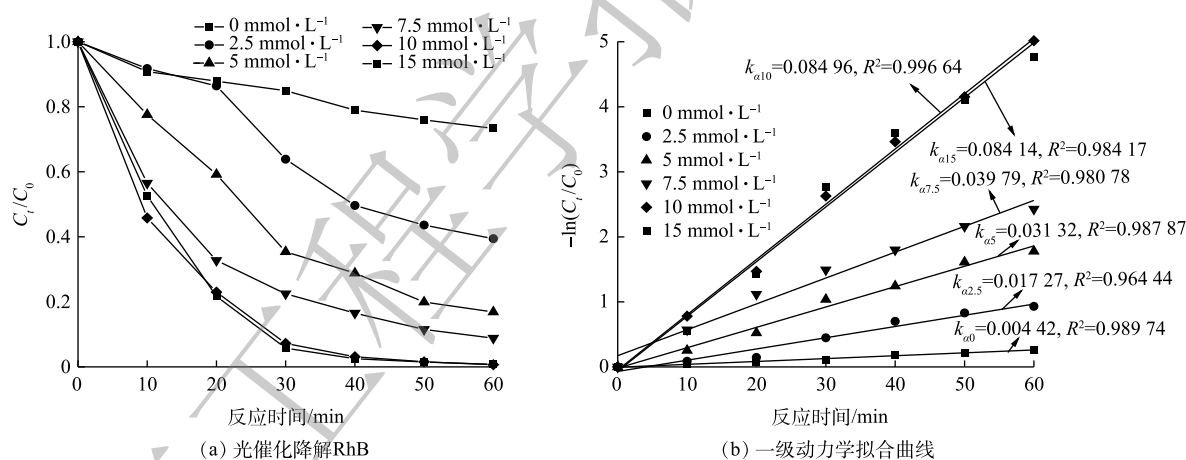


图 8 不同浓度 H_2O_2 对 CuCoAl-LDHs/GO 光催化降解 RhB 的影响和其一级动力学拟合曲线

Fig. 8 Influence of H_2O_2 at different concentrations on photocatalytic degradation of RhB by CuCoAl-LDHs/GO and its first-order kinetics fitting curve

LDHs/GO 光催化性能, 但达到一定浓度后, 受到催化剂影响, 污染物降解率提升有限。

2.8 CuCoAl-LDHs/GO 投加量对光催化性能影响

图 9(a) 反映了 CuCoAl-LDHs/GO 在保持 300 W 氙灯光源照射, 添加的 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2O_2 时催化剂投加量对 RhB 降解效果的影响。在可见光照射下, 未投加催化剂时, H_2O_2 对 RhB 的降解率较低, 仅为 5%。在 H_2O_2 为 10 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、催化剂投加量为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、反应 60 min 时, RhB 降解率达到最高, 继续增大催化剂投加量后 RhB 降解率变化不明显。结合图 9(b) 可知, 催化剂投加量对 RhB 的降解速率影响较大, 降解速率常数与投加量呈正比例关系, 降解速率随着催化剂的投加量的增大而增大。这是由于催化剂投加量的增加, 增加活性位点数量, 提高了体系的单位时间效率。

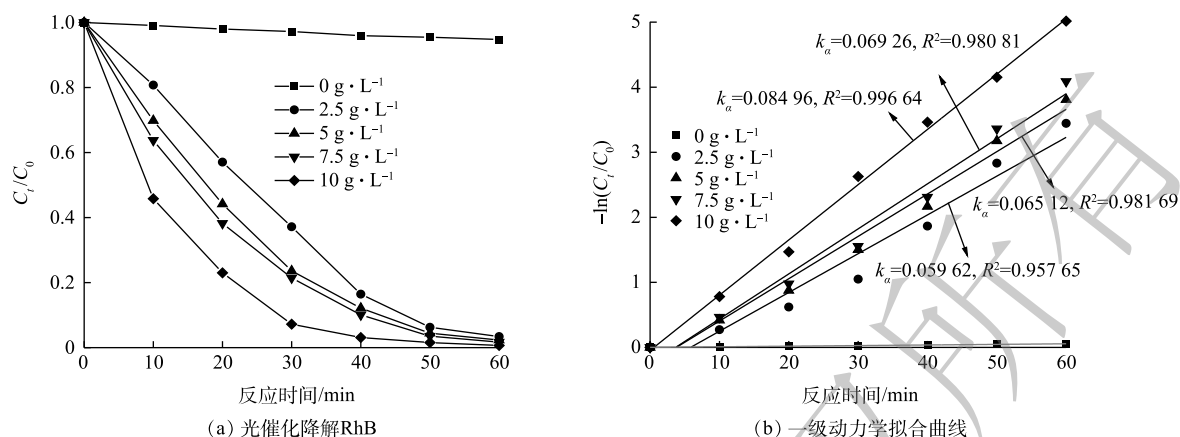


图9 不同投加量对 CuCoAl-LDHs/GO 光催化降解 RhB 的影响和其一級动力学拟合曲线

Fig. 9 Influence of different dosage on photocatalytic degradation of RhB by CuCoAl-LDHs/GO and its pseudo-first-order kinetics fitting curve

2.9 催化剂循环利用

除了良好的催化性能之外, 催化剂可循环利用性是实际应用的关键因素。通过每次活化反应结束后的催化剂回收、水洗、干燥后再次进行光催化降解 RhB 实验, 以验证其稳定性和可重复使用性(图 10)。由图 10 可知, 在 H_2O_2 存在条件下, 经过 6 次循环后, CuCoAl-LDHs/GO 仍具备良好的光催化降解性能, 降解率达到 82.65%, 这表明制备的 CuCoAl-LDHs/GO 复合催化剂具备良好的稳定性和可循环利用性。

3 结论

1) 通过单滴共沉淀法成功制备了 CuCoAl-LDHs/GO 复合材料, 该催化剂较普通的三元 CuCoAl-LDHs 水滑石具有更窄的禁带宽度和更高的催化活性。

2) 通过 H_2O_2 协同 CuCoAl-LDHs/GO 对 RhB 和苯酚的光催化降解, H_2O_2 复合光催化体系较其他体系对催化剂催化性能的提升更大, 对 RhB 和苯酚的降解率分别达到了 99.3% 和 97.6%。因此, 光催化体系中, H_2O_2 与 CuCoAl-LDHs/GO 具备协同增效作用。

3) 所制备的 CuCoAl-LDHs/GO 复合材料在循环 6 次后降解率仍可以达到 82.65% 以上, 说明其具备良好的稳定性和可循环利用性。

参考文献

- [1] LUO L, WANG Y, ZHU M, et al. Co-Cu-Al layered double oxides as heterogeneous catalyst for enhanced degradation of organic pollutants in wastewater by activating peroxymonosulfate: performance and synergistic effect[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58: 8699-8711.
- [2] 张冠华, 陈语芙, 孟跃, 等. AuCu/ZnAl-LDO 复合光催化剂的制备及其光催化性能[J]. 无机化学学报, 2020, 36(5): 109-118.
- [3] ZIARATI A, BADI EI A, GRILLO R, et al. 3D Yolk@Shell TiO_2 -x/LDH architecture: tailored structure for visible light CO_2

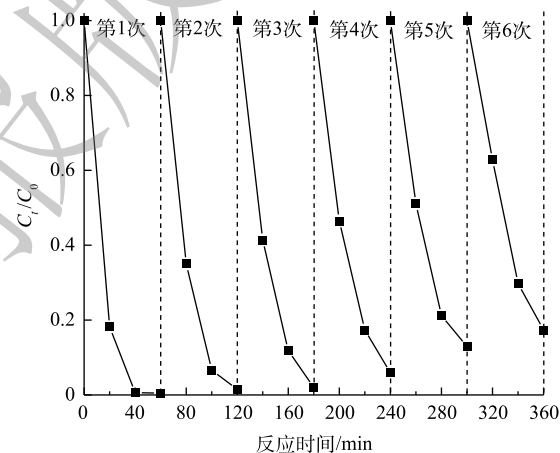


图10 CuCoAl-LDHs/GO 循环使用对 RhB 降解效率
Fig. 10 Effect of CuCoAl-LDHs/GO recycling on the degradation rate of RhB

- conversion[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(6): 5903-5910.
- [4] MENG Y, CHEN Y F, ZHOU X B, et al. Experimental and theoretical investigations into the activity and mechanism of the water-gas shift reaction catalyzed by Au nanoparticles supported on Zn-Al/Cr/Fe layered double hydroxides[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(1): 464-476.
- [5] 苏荣军, 魏澜, 赵仁波, 等. 可见光催化剂ZnNiAl-LDOs的表征及降解PNP的研究[J]. *南昌大学学报:理科版*, 2020(2): 148-154.
- [6] QIN, Z., YANG, et al. Synthesis and characterization of polyoxyethylene sulfate intercalated Mg-Al-nitrate layered double hydroxide[J]. *Langmuir*, 2003, 19(14): 5570-5574.
- [7] FENG Y, LI D, WANG Y, et al. Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn-Al layered double hydroxide[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(4): 789-794.
- [8] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D, RADICAL, et al. Generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(13): 3705.
- [9] LIANG J, WEI Y, YAO Y, et al. Constructing high-efficiency photocatalyst for degrading ciprofloxacin: Three-dimensional visible light driven graphene based NiAlFe LDH[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 540: 237-246.
- [10] CHOI W, LAHIRI I, SEELABOYINA R, et al. Synthesis of graphene and its applications: A Review[J]. *Critical Reviews in Solid State & Materials Sciences*, 2010, 35(1): 52-71.
- [11] NICHELA, D A, BERKOVIC, et al. Nitrobenzene degradation in fenton-like systems using Cu(II) as catalyst. comparison between Cu(II)- and Fe(III)-based systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 228: 1148-1157.
- [12] 徐君君, 张熙茹, 杜义平, 等. UV/Cu₂O/H₂O₂耦合强化降解左旋氧氟沙星[J]. *环境化学*, 2021: 1-10.
- [13] 苏翠伟, 李媛媛, 佟冶, 等. H₂O₂协同提高单斜晶相BiVO₄可见光催化性能的研究[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(S1): 64-68.
- [14] 吕来, 胡春. 多相芬顿催化水处理技术与原理[J]. *化学进展*, 2017, 29(9): 981-999.
- [15] LI Y, CHEN J, LIANG H, et al. Highly compressible macroporous graphene monoliths via an improved hydrothermal process[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(28): 4789-4793.
- [16] 张启彦. TiO₂-GO/LDHs复合材料光催化降解VOCs的研究[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- [17] PEREZ-RAMIREZ J, MUL G, KAPTEIJN F, et al. In situ investigation of the thermal decomposition of Co-Al hydrotalcite in different atmospheres[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2001, 11(3): 821-830.
- [18] CAI P, HONG Z, CHONG W, et al. Competitive adsorption characteristics of fluoride and phosphate on calcined Mg-Al-CO₃ layered double hydroxides[J]. *Journal of hazardous materials*, 2012, 213-214(30): 100-108.
- [19] DAS D P, DAS J, PARIDA K. Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTLC) towards removal of fluoride from aqueous solution[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 261(2): 213-220.
- [20] CHENG X, HUANG X, WANG X, et al. Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn-Al layered double hydroxides from excess sludge liquor[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1-3): 516-523.
- [21] WANG H, JING M, WU Y, et al. Effective degradation of phenol via Fenton reaction over CuNiFe layered double hydroxides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018(353): 53-61.
- [22] DUAN, X G, SU C, et al. Insights into perovskite-catalyzed peroxymonosulfate activation: Maneuverable cobalt sites for promoted evolution of sulfate radicals[J]. *Applied Catalysis, B. Environmental: An International Journal Devoted to Catalytic Science and Its Applications*, 2018, 220: 626-634.
- [23] LU S, WANG G, CHEN S, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by LaCo_{1-x}Cu_xO₃ perovskites for degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 353: 401.

- [24] REN Y, LIN L, MA J, et al. Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by magnetic ferrosipinel MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}$, Cu , Mn , and Zn) as heterogeneous catalysts in the water[J]. *Applied Catalysis B Environmental An International Journal Devoted to Catalytic Science & Its Applications*, 2015, 165: 572-578.
- [25] JO W K, TONDA S. Novel $\text{CoAl-LDH/g-C}_3\text{N}_4/\text{RGO}$ ternary heterojunction with notable 2D/2D/2D configuration for highly efficient visible-light-induced photocatalytic elimination of dye and antibiotic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368(APR. 15): 778-787.
- [26] RUDOLF C, DRAGOI B, UNGUREANU A, et al. NiAl and CoAl materials derived from takovite-like LDHs and related structures as efficient chemoselective hydrogenation catalysts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(1): 179-189.
- [27] KUMAR S, ISAACS M A, TROFIMOVAITE R, et al. P25@CoAl layered double hydroxide heterojunction nanocomposites for CO_2 photocatalytic reduction[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2017, 35(1): 394.
- [28] KUMAR S, KUMAR A, et al. Enhanced photocatalytic activity of rGO-CeO_2 nanocomposites driven by sunlight[J]. *Materials Science and Engineering B*, 2017, 223(9): 98-108.

(责任编辑: 曲娜)

Photocatalytic performance of CuCoAl-LDHs/GO composites synergistically enhanced by H_2O_2

FANG Ruochao¹, WU Daishe¹, YANG Yu², CHEN Chen^{2,3}, GONG Tiancheng³, MA Zhifei^{1,*}

1. Key Laboratory of Poyang Lake Environment and Resource Utilization (Ministry of Education), School of Resources Environmental & Chemical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China

2. State Environmental Protection Key Laboratory of Simulation and Control of Groundwater Pollution, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China

3. Research Institute of Solid Waste Management, Chinese Research Academy of Environmental Sciences

*Corresponding author, E-mail: zfma919@163.com

Abstract The CuCoAl-LDHs/GO composite supported by GO was prepared by single drop co-precipitation method. The photocatalytic performance of CuCoAl-LDHs/GO reinforced by H_2O_2 was studied using rhodamine (RHB) and phenol as the target degradants. The results showed that through XRD, SEM, XPS and UV-Vis characterization, the presence of graphene and metal ions (CO^{3+} , CO^{2+} , Cu^{2+} , Cu^+ , Al^{3+}) in the composites was conducive to their high photocatalytic activity. The photocatalytic degradation rates of RhB and phenol by $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ CuCoAl-LDHs/GO were 99.3% and 97.6% in the presence of H_2O_2 , respectively. The dosage of H_2O_2 and CuCoAl-LDHs/GO were positively proportional to the degradation rate of RhB; In the presence of H_2O_2 , CuCoAl-LDHs/GO catalyst has good stability and photocatalytic degradation performance, the degradation rate of RhB was still up to 82.65% after six cycles, which can provide a new technical support for the treatment and remediation of micropollutants in the actual water environment.

Keywords CuCoAl-LDHs/GO ; visible light; H_2O_2 ; efficiency; reinforcement