

Cu-Ce-Al 复合金属氧化物催化 H_2O_2 高效氧化降解苯酚

王晓岳^{a, c}, 董力维^b, 任真^b, 李亚楠^b, 李金山^b, 国媛媛^b, 夏传海^{b, c}

(鲁东大学 a. 化学与材料科学学院; b. 资源与环境工程学院; c. 滨海生态高等研究院, 山东 烟台 264039)

摘要: 本文采用共沉淀法制备了 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物, 实现了苯酚污染物的高效氧化降解。利用 XRD、BET、SEM 等方法对材料进行了表征; 考察了不同 pH、温度、催化剂用量、 H_2O_2 用量对苯酚($470\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 降解率的影响。结果表明, 在 $\text{pH}=3\sim 6$ 范围内, 苯酚可实现高效降解: $\text{pH}=4$ 、温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应 40 min , 苯酚完全降解, COD 去除率高达 85.37% 。催化剂重复使用三次, 苯酚降解率依然在 99% 以上, 说明 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物具有较高的催化活性和良好的稳定性。

关键词: 类芬顿; Cu-Ce-Al 复合金属氧化物; 苯酚; COD 去除

中图分类号: X592 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-8020(2022)04-0366-07

苯酚、氯酚等酚类物质是重要的化工产品, 也是一类重要的环境污染物^[1-2]。芬顿(Fenton)氧化法是深度处理含酚废水最常用的技术之一。然而, Fenton 工艺存在一些缺点, 包括 pH 值操作条件窄、铁污泥的产生以及 H_2O_2 的低效利用^[3-6]。在过去十年中, 与铁基催化剂相比, 铜基类芬顿工艺因其在更宽 pH 范围内的优越性能而备受关注^[7-8]。如 Zhou 等^[9]制备的 Cu-Ni-Al 水滑石对 $250\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚(Phenol) 在 120 min 内完全降解; Chen 等^[10]合成的 Cu-Al₂O₃ 双金属氧化物对 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 双酚 A 在 90 min 的降解率为 90% ; Othmane 等^[11]制备的 CuO@CeO₂ 对 $470\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 苯酚在 180 min 的降解率为 54.62% 等。上述研究表明, 其他多价金属与铜共存时, 可增强催化剂活性。近年来还发现, 在催化氧化反应中, CeO₂ 具有丰富的氧空位缺陷和较高的储氧能力, 可以提高复合氧化物的催化氧化性能^[12-15]。

基于铈氧化物在芬顿氧化中协同催化和储氧特性, 在 Cu-Al 水滑石类材料的研究基础上^[9, 16-17], 本文将硝酸铜、硝酸铈、硝酸铝三种金属盐溶液混合, 以 NaOH、Na₂CO₃ 为沉淀剂, 利用共沉淀法制得了 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物。研

究了该催化剂催化双氧水氧化降解苯酚的性能, 并系统考察初始溶液 pH、温度、催化剂用量、 H_2O_2 用量等对 Cu-Ce-Al/ H_2O_2 体系催化降解苯酚效率及 COD 去除率的影响, 可为含酚类工业废水的类芬顿催化氧化深度处理提供支持。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

九水合硝酸铝 [Al(NO₃)₃·9H₂O]、六水合硝酸铈 [Ce(NO₃)₃·6H₂O]、三水合硝酸铜 [Cu(NO₃)₂·3H₂O]、苯酚(Phenol) 等试剂均购自阿拉丁试剂有限公司, 无水碳酸钠(Na₂CO₃) 购自国药集团化学试剂有限公司, 氢氧化钠(NaOH) 购自天津市永大化学试剂有限公司, 以上试剂均为分析纯。

1.2 催化剂的制备与表征

利用共沉淀法, 以 Cu:Ce:Al=1:1:0.6 的比例(mol) 配制总金属离子浓度为 1.5 M 的金属盐溶液; 以 Na₂CO₃:NaOH=1:3 的比例(mol),

收稿日期: 2021-11-15; 修回日期: 2022-01-19

基金项目: 国家自然科学基金(22006063, 21976076); 山东省自然科学基金青年项目(ZR2020QB145); 固体废弃物资源化利用福建省高校工程研究中心开放基金(LYGF-201803)

第一作者简介: 王晓岳(1997—), 女, 山东潍坊人, 硕士研究生, 研究方向为污染物控制研究。E-mail: w19853569150@163.com

通信作者简介: 夏传海(1976—), 男, 山东潍坊人, 教授, 博士, 研究方向为污染物控制研究。E-mail: chxia_ldu@163.com

其中 Na₂CO₃ 为 0.5 M 配制碱液。控制碱液的初始 pH=12.5 将碱液在水浴中加热至 60 °C 后,向碱液中慢慢滴加上述金属盐溶液,24 min 内滴完。在水浴中继续搅拌 1 h,最终的 pH 控制在 8~9。将沉淀连同母液一起转移到微波消解仪中,在 65 °C 条件下微波老化 2 h,老化完毕后,将沉淀用去离子水多次洗涤至中性,并在 60 °C 条件下干燥 24 h,干燥完成后,将其研磨成粉状,制成 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物前驱体。然后在马弗炉中 600 °C 煅烧 4 h,制成 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物催化剂。

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, 布鲁克公司,德国)分析确定所制备样品的物相组成和晶体结构,测试条件为 Co 靶 K α 线为辐射源($\lambda = 0.179\ 026\ \text{nm}$),管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描衍射角度为 20°~90°,扫描速度为 4°·min⁻¹;采用场发射扫描电子显微镜(SEM, S4800,日立公司,日本)观察所制备样品的微观形貌,扫描加速电压为 1.5 kV;采用孔径与比表面积分析仪(BET, Kubo X1000,北京彼奥德电子技术有限公司,中国)根据氮气吸附法原理测定样品的比表面积大小,在测试之前,样品经过 300 °C、减压 3 h 的前处理,N₂ 为吸附质,在 -196 °C 吸附。比表面积根据吸附曲线采用五点 BET 法计算并利用 BJH 计算多孔体积和孔径分布。

1.3 催化活性实验

向 100 mL 三口圆底烧瓶中加入 60 mL、470 mg·L⁻¹ 苯酚溶液,加入 0.12 g 催化剂,在 50 °C、750 rpm、pH=4 的条件下,一次性加入 1 mL 15% H₂O₂,间断取 80 μL 反应液,加入 920 μL 甲醇,终止反应,并用高效液相色谱仪分析反应液中苯酚浓度,剩余反应液离心后取上清液,测试反应后的化学需氧量(COD)值,计算 COD 去除率。COD 去除率(R_{COD})如式(1)^[18]所示:

$$R_{\text{COD}} = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}_t}{\text{COD}_0} \times 100\%, \quad (1)$$

式中:COD₀ 表示反应液初始 COD 值;COD_t 表示反应液反应 60 min 后的 COD 值。

1.4 分析方法

采用 Thermo UltiMate 3000 高效液相色谱仪对

降解苯酚的中间产物及终产物进行跟踪检测;色谱柱为 Agilent Extend C18(250 mm×4.6 mm×5 μm),柱温为 30 °C,二极管阵列检测器(DAD)检测波长为 254 nm,流动相:甲醇:20 mM 甲酸铵水溶液(体积比)=50:50,流速为 1.0 mL·min⁻¹。

采用盛奥华 6B-500A 型水质(多参数)快速测定仪测定 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物催化剂对苯酚氧化降解的 COD 去除率;采用重铬酸钾氧化消解光度法测定原理,经过 165 °C 消解样品后,在 600 nm±20 nm 波长处测定 Cr³⁺ 吸光度并换算成试样的 COD 值。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

2.1.1 XRD 分析

图 1 为 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物样品的 XRD 图。如图 1 所示,样品在 $2\theta = 41.46^\circ$ 、 45.29° 、 72.89° (PDF#45-0937) 为 CuO 的特征衍射峰; $2\theta = 33.28^\circ$ 、 38.61° 、 66.50° 、 82.78° (PDF#75-0120) 为 CeO₂ 的特征衍射峰;样品在 $2\theta = 55.91^\circ$ (PDF#35-0121) 为 Al₂O₃ 的特征衍射峰。由图 1 可知,材料中氧化物晶型衍射峰尖锐且较高,说明形成了结晶度较高的复合氧化物材料^[17-19]。铜元素以二价形式存在 CuO 中,铈元素以四价态存在 CeO₂ 中,铝元素以三价形式存在于 Al₂O₃ 中。由此说明,成功制备了 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物。

2.1.2 孔结构特征

对 Cu-Ce-Al 前驱体、Cu-Al 及 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物的比表面积和孔径、孔径分布进行分析,结果如表 1 和图 2 所示。由图 2((a)~(c))可知,Cu-Ce-Al 前驱体、Cu-Al 复合金属氧化物及 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物均表现出 IV 型毛细凝聚性曲线,滞后环类型为 H3 型,表明具有介孔结构^[7-8,19]。且根据图 2((a)~(c))中的插图可知,三种材料的孔径主要分布在 2~50 nm 区间,而 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物只有少量微孔和大部分介孔组成,孔径分布相对均匀;Cu-Al 复合金属氧化物和 Cu-Ce-Al 前驱体中除含有少量微孔,大部分介孔,还含有大孔,孔径分布无序。

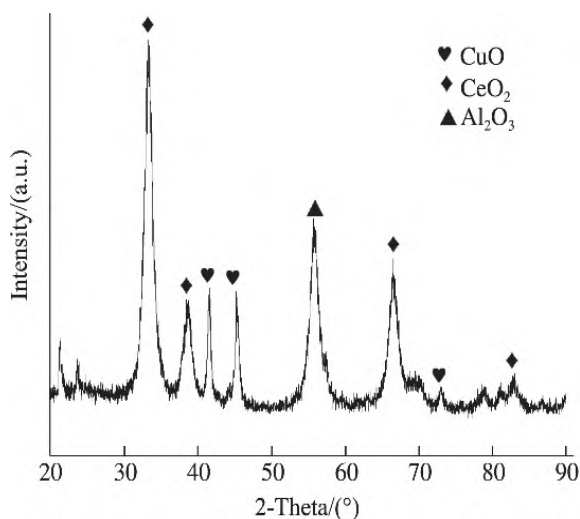
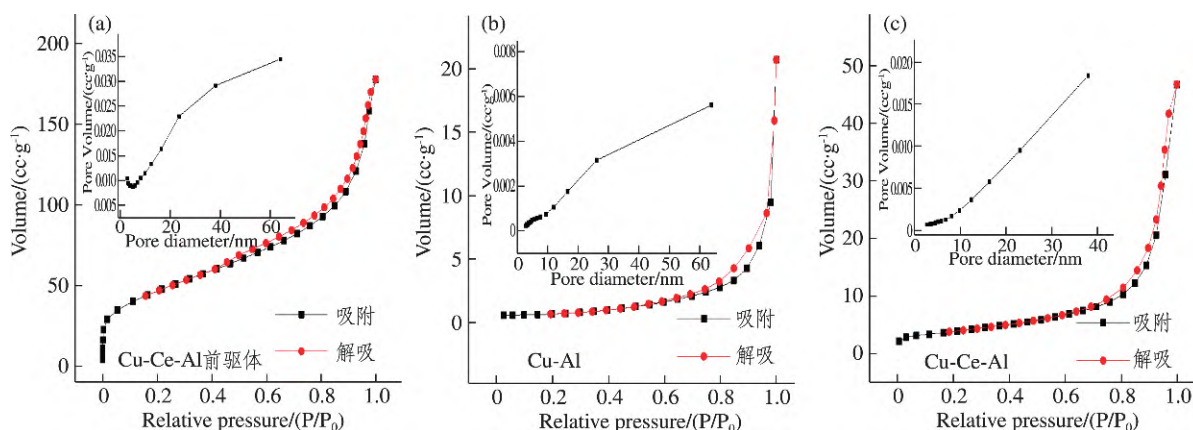


图 1 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物 XRD 谱图

Fig.1 XRD of Cu-Ce-Al catalysts

图 2 Cu-Ce-Al 前驱体 (a)、Cu-Al (b)、Cu-Ce-Al 复合金属氧化物 (c) 的 N_2 吸脱附等温曲线图以及 BJH 孔径分布图Fig.2 BET N_2 -adsorption/desorption isothermal curve and distribution curve of pore volume and pore diameter of Cu-Al (a), Cu-Ce-Al precursor (b), Cu-Ce-Al (c)

2.1.3 形貌分析

如图 3 所示,图 3((a)~(b))分别为 Cu-Ce-Al 前驱体及 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物的 SEM 图。通过 SEM 图像可以看出,两者均呈现不规则形状。对前驱体而言,其颗粒大小不均一,表面粗糙,孔径较小;Cu-Ce-Al 复合材料表面由小颗粒堆积而形成大颗粒,大颗粒之间形成较大空隙,材料表面凸起,形成较大的孔。这与 BET 的表征结果是一致的。与前驱体材料相比,Cu-Ce-Al 复合材料之所以比表面积较小,孔径较大,可能是在煅烧后,前驱体中含有的含氢氧根的碳酸盐分解成 H_2O 和 CO_2 脱去,使孔径变大。

表 1 Cu-Ce-Al 前驱体及复合金属氧化物的 BET 比表面积、孔容和孔径尺寸

Tab.1 BET analysis of Cu-Ce-Al and the precursor

| 样品 | BET 比表面积/ $(m^2 \cdot g^{-1})$ | 孔容/ $(cc \cdot g^{-1})$ | 孔半径/nm |
|------------------|--------------------------------|-------------------------|--------|
| Cu-Ce-Al 前驱体 | 168.39 | 0.27 | 3.27 |
| Cu-Al 复合金属氧化物 | 2.27 | 0.03 | 28.18 |
| Cu-Ce-Al 复合金属氧化物 | 13.67 | 0.07 | 10.57 |

表 1 显示了不同催化剂的详细表征数据,Cu-Ce-Al 前驱体的比表面积最大,为 $168.39 m^2 \cdot g^{-1}$,孔径最小,为 $3.27 nm$;Cu-Al 复合金属氧化物的比表面积最小,为 $2.27 m^2 \cdot g^{-1}$,孔径最大,为 $28.18 nm$;Cu-Ce-Al 复合金属氧化物比表面积为 $13.67 m^2 \cdot g^{-1}$,孔径为 $10.57 nm$ 。结果表明,在掺入 CeO_2 后,比表面积明显变大,虽然孔径变小,但仍然在介孔范围内,平均孔径在 $10 nm$ 以上。

2.2 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物催化 H_2O_2 降解苯酚

2.2.1 Cu-Ce-Al 与 Cu-Al 催化性能比较

研究了 Cu-Ce-Al 催化剂与 Cu-Al 催化剂催化氧化性能,结果如图 4((a)~(b))所示。为验证催化剂是否存在吸附作用引起苯酚的降解及 COD 的去除,实验设计空白对照。反应 $60 min$,Cu-Ce-Al- H_2O_2 、Cu-Al- H_2O_2 、Cu-Ce-Al-空白催化剂对苯酚的降解率分别为 100% 、 27.5% 、 13.09% ;COD 去除率分别为 85.37% 、 36.72% 、 15.92% 。可见,催化剂对苯酚的吸附作用很小,苯酚的降解以及 COD 的去除主要是催化剂的催化氧

化降解作用。由图可知, Cu-Al 复合金属氧化物的降解性能较低, 不能完全降解苯酚, 而 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物在 40 min 内实现苯酚的完全降解。进

一步比较两种催化材料的 COD 去除率, Cu-Ce-Al 的 COD 去除率远高于 Cu-Al, 表明 Cu-Ce-Al 催化剂活性高于 Cu-Al, 并且提高了苯酚矿化率^[20]。

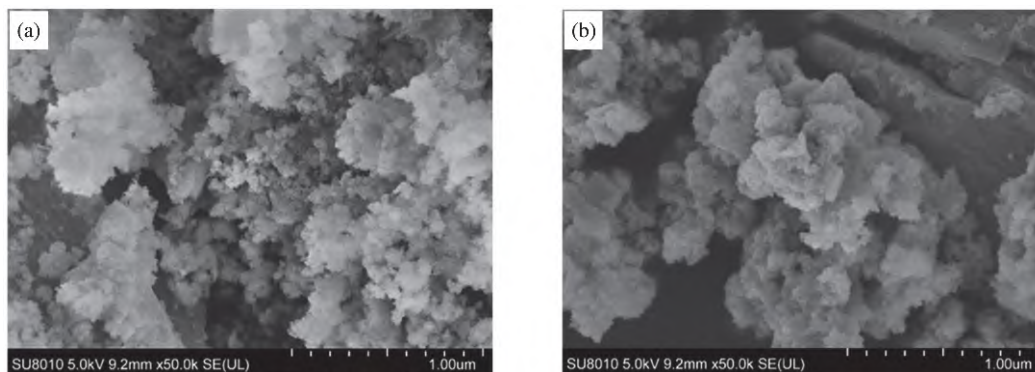


图3 Cu-Ce-Al 前驱体 (a) 及 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物 (b) 的 SEM

Fig.3 SEM images of the precursor (a) and Cu-Ce-Al (b)

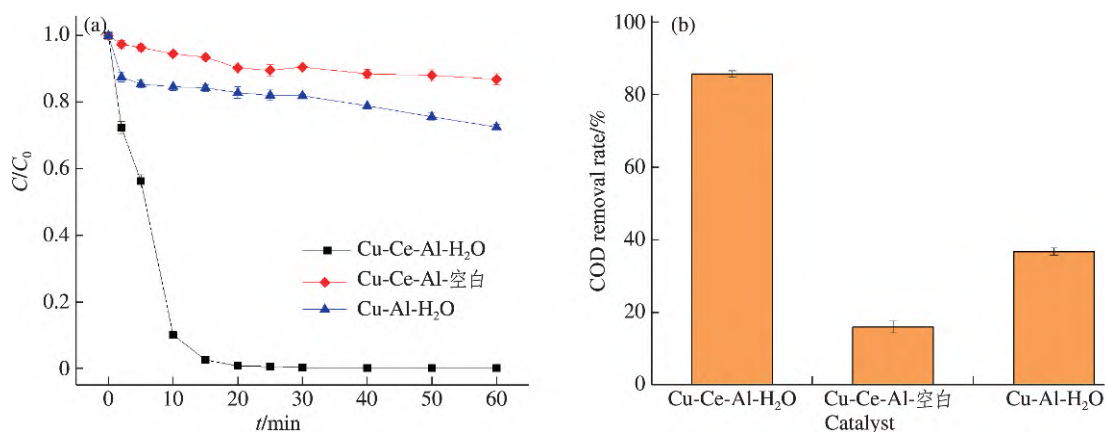


图4 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物与 Cu-Al 对苯酚降解率 (a) 和 COD 去除率 (b) 的比较

Fig.4 Degradation ratio (a) and COD removal ratio (b) of phenol over Cu-Ce-Al and Cu-Al composite metal oxide

另外, 据文献报道, Ce 具有显著的储氧/释氧能力, 能够改变催化剂表面的氧含量, 提高氧空位的迁移率, 并且 Ce 的变价性能能够与铜形成协同催化作用, 增强 $\cdot OH$ 的生成速率^[13-15], 而关于 Cu 与 Ce 之间协同催化具体的化学反应机制正在作更深入的研究, 在这里只研究掺入 Ce 是否能提高催化剂的催化活性。由本实验结果可知, Ce 的加入使催化剂比表面积增大, 有利于催化剂与水溶液之间的传质, 大大提高了催化剂的催化活性, 这与文献所报道的一致^[17]。

2.2.2 其他因素对 Cu-Ce-Al 催化氧化降解苯酚的影响

本文对 Cu-Ce-Al 在不同条件下催化氧化降解苯酚的性能进行了研究。

如图 5 所示, 探究了 Cu-Ce-Al 催化剂在不

同 pH 条件下对苯酚降解的催化降解活性。在 pH = 2、3、4、5、6、7 时, 苯酚的降解率分别为 52.86%、97.58%、100%、97.63%、83.52%、41.74%。可以看出, Cu-Ce-Al 催化剂在 pH = 3~5 的范围内能够高效降解苯酚溶液, 降解率均在 97% 以上, 当 pH = 4 时, 催化剂表现出最高活性, 能够彻底降解苯酚。由此可见, Cu-Ce-Al 拓宽了类芬顿反应的 pH, 在较宽 pH 范围内, 有较高催化活性, 同时也表明, 在 pH < 2 时 Cu-Ce-Al 催化活性显著降低, 强酸性条件下不利于 Cu-Ce-Al 催化氧化降解反应。由于实际工业废水 pH 为近中性, 所以 Cu-Ce-Al 催化剂在实际工业废水的类芬顿氧化降解处理中有更广泛的应用价值。

如图 6 所示, 改变 H_2O_2 用量分别为 50、60、73、100 $mmol \cdot L^{-1}$, 苯酚的降解率为 74.59%、

89.33%、100%、22.15%。据文献报道 苯酚与 H_2O_2 完全反应的化学计量为 $1:14^{[9]}$, $73 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ H_2O_2 用量时 $n(\text{苯酚}):n(H_2O_2)=1:14.7$, 由此看出, 本文所制备催化剂有较高的 H_2O_2 利用率。当减少 H_2O_2 用量时, 催化剂的催化氧化性能降低, 增加 H_2O_2 用量到 $100 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ 时, 苯酚降解率大大降低。推测可能的原因是: 过多的 H_2O_2 与生成的 $\cdot OH$ 反应, 使 $\cdot OH$ 猝灭^[21], 大大降低了 H_2O_2 利用率, 降低了催化剂催化反应活性。所以, 本文所制备催化剂的最佳 H_2O_2 用量为 $73 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ 。

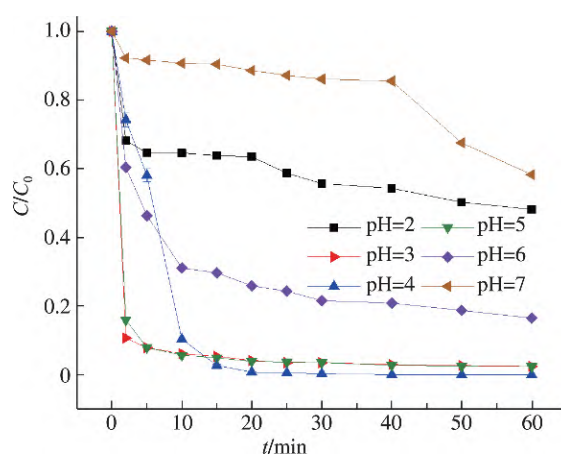


图5 pH对苯酚降解率的影响

Fig.5 Effect of pH on degradation ratio of phenol

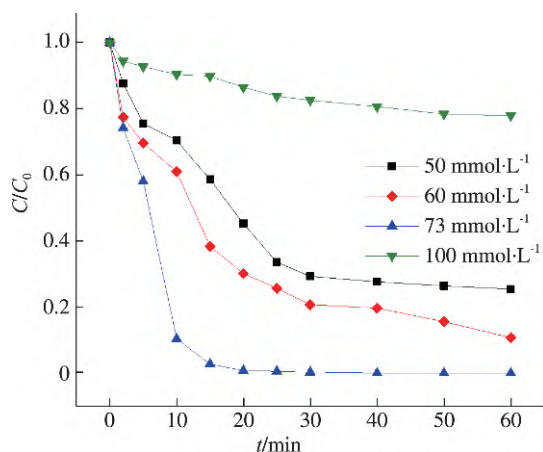


图6 H_2O_2 用量对苯酚降解率的影响

Fig.6 Effect of amount of H_2O_2 on degradation ratio of phenol

如图7所示, 考察了不同反应温度对 Cu-Ce-Al 催化降解苯酚的降解率, 当反应温度分别为 40、50、60、70 °C 时, 苯酚降解率为 67.81%、100%、100%、84.4%。结果表明, 降低温度催化剂活性降低, 升高温度到 60 °C 时苯酚降解速率加快, 当温度

继续升高到 70 °C 催化剂活性降低, 推测可能是由于温度过高, 使部分 H_2O_2 分解成 H_2O 和 O_2 ^[22], 所以对于该催化体系, 温度升高有利于提高降解速率, 但超过 70 °C 时苯酚降解率下降。

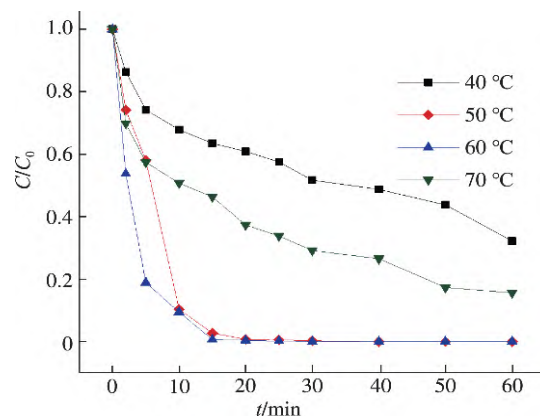


图7 温度对苯酚降解率的影响

Fig.7 Effect of temperature on degradation ratio of phenol

如图8所示, 改变催化剂用量分别为 0.5、1、2、4、6 $g \cdot L^{-1}$, 苯酚降解率为 98.93%、100%、100%、76.24%、26.45%。由以上结果看出, 当催化剂减少为 $0.5 g \cdot L^{-1}$ 时, 苯酚仍有很高的去除率, 说明催化剂有很高的催化活性, 能充分利用 H_2O_2 , 另外, 催化剂用量减少大大降低了污水处理成本, 当催化剂用量增加时, 苯酚降解率下降, 可能是由于过量的催化剂瞬间产生过多的 $\cdot OH$, 不能与苯酚完全接触反应, 更多的 $\cdot OH$ 相互碰撞后发生反应猝灭失活^[23], 降低了苯酚去除率。为实现苯酚的高效降解, Cu-Ce-Al 催化剂的最佳用量为 $1 g \cdot L^{-1}$ 。

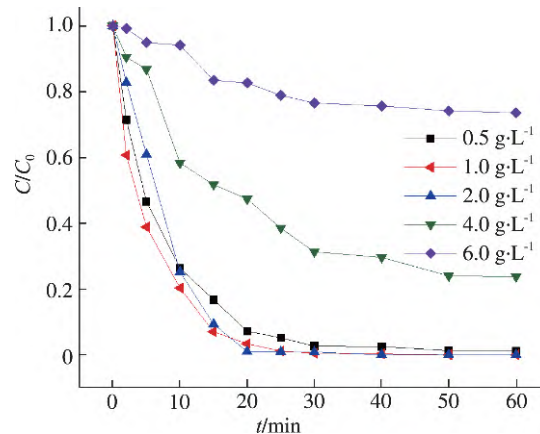


图8 催化剂用量对苯酚降解率的影响

Fig.8 Effect of amount of catalyst on degradation ratio of phenol

2.3 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物稳定性研究

对 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物的重复使用性和稳定性进行了评价,连续反应五次后,苯酚的降解率分别为 100%、100%、99.07%、66.84%、55.67%。可见,催化剂至少可重复使用三次,苯酚降解率均在 99% 以上,在第四次使用时降解率明显降低。据文献报道,铜基催化剂中铜离子流失是催化剂催化活性降低的主要原因^[24],就 Cu-Ce-Al 复合氧化物在循环使用中催化活性显著降低的原因有待作更深入研究。

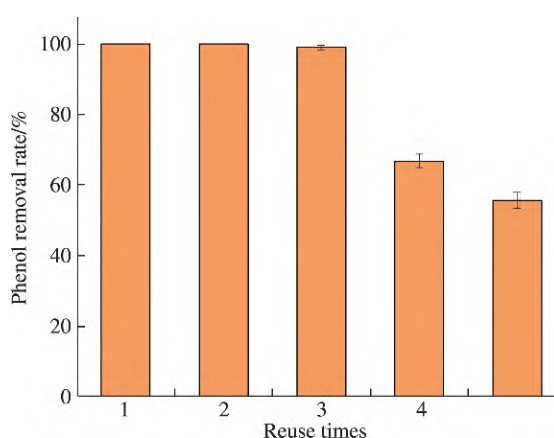


图9 催化剂重复利用降解苯酚

Fig.9 Catalyst reuse of phenol degradation

3 结论

本文通过共沉淀法,以 NaOH、Na₂CO₃ 为沉淀剂制备了 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物,该催化剂在 pH=3~6 范围内可催化双氧水氧化降解苯酚,呈现良好催化活性和宽 pH 适用范围;其中 pH=3~5 范围内,反应 60 min 可实现 97% 以上的苯酚降解率; pH=4 时,苯酚 100% 转化, COD 去除率高达 85.37%。

Cu-Ce-Al 复合金属氧化物具有良好的稳定性和重复使用性。在 3 个连续降解循环中,苯酚的降解率仍接近 100%。Ce 的存在是 Cu-Ce-Al 复合金属氧化物具有较高催化活性的一个重要因素。

参考文献:

[1] LIU T, CUI K, CHEN Y, et al. Removal of chlorophenols in the aquatic environment by activation of peroxydisulfate with nMnO₂@ Biochar hybrid composites: performance and mechanism[J]. Chemosphere 2021, 283: 131188.

[2] GOSU V, DHAKAR A, SIKARWAR P, et al. Wet peroxidation of resorcinol catalyzed by copper impregnated granular activated carbon[J]. Journal of Environmental Management 2018, 223: 825-833.

[3] MANSOORI S, DAVARNEJA R, OZUMCHELOUEI E J, et al. Activated biochar supported iron-copper oxide bimetallic catalyst for degradation of ciprofloxacin via photo-assisted electro-Fenton process: a mild pH condition[J]. Journal of Water Process Engineering 2021, 39: 101888.

[4] COHA M, FARINELLI G, TIRAFERRI A, et al. Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: potential, configurations, and research needs[J]. Chemical Engineering Journal 2021, 414: 128668.

[5] LAI C, SHI X, LI L, et al. Enhancing iron redox cycling for promoting heterogeneous Fenton performance: A review[J]. Science of the Total Environment, 2021, 775: 145850.

[6] RIBEIRO J P, NUNES M I. Recent trends and developments in Fenton processes for industrial wastewater treatment - A critical review[J]. Environmental Research 2021, 197: 110957.

[7] HAN X, GOU L, TANG S, et al. Enhanced heterogeneous Fenton-like degradation of refractory organic contaminants over Cu doped (Mg, Ni) (Fe, Al)₂O₄ synthesized from laterite nickel ore[J]. Journal of Environmental Management 2021, 283: 111941.

[8] WANG Q, MA Y, XING S. Comparative study of Cu-based bimetallic oxides for Fenton-like degradation of organic pollutants[J]. Chemosphere, 2018, 203: 450-456.

[9] ZHOU S, QIAN Z, SUN T, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of Phenol over Cu-Ni-Al hydrotalcite[J]. Applied Clay Science 2011, 53 (4): 627-633.

[10] CHEN Y, SU R, WANG F, et al. In-situ synthesis of CuS@ carbon nanocomposites and application in enhanced photo-fenton degradation of 2,4-DCP[J]. Chemosphere 2021, 270: 129295.

[11] AMADINE O, ESSAMLALI Y, FHIRI A, et al. Effect of calcination temperature on the structure and catalytic performance of copper-ceria mixed oxide catalysts in Phenol hydroxylation[J]. RSC Advances, 2017, 7 (21): 12586-12597.

[12] ZHU J, ZHANG G, XIAN G, et al. A high-efficiency CuO/CeO₂ catalyst for diclofenac degradation in Fenton-Like system[J]. Frontiers in Chemistry 2019, 7: 12586-12597.

- 7: 796.
- [13] GENG L, CHEN B, YANG J, et al. Synergistic effect between Mn and Ce for active and stable catalytic wet air oxidation of Phenol over MnCeO_x [J]. *Applied Catalysis A: General* 2020, 604: 1–10.
- [14] NIU L, WEI T, LI Q, et al. Ce-based catalysts used in advanced oxidation processes for organic wastewater treatment: a review [J]. *Journal of Environmental Sciences* 2020, 96: 109–116.
- [15] LI W, LI Y, ZHANG D, et al. $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4@ \text{CeO}_2$ as a heterogeneous catalyst for efficient degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by peroxymonosulfate [J]. *Journal of Hazardous Materials* 2020, 381: 121209.
- [16] ZHOU S, GU C, QIAN Z, et al. The activity and selectivity of catalytic peroxide oxidation of chlorophenols over Cu–Al hydrotalcite/clay composite [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 357 (2): 447–452.
- [17] ZHOU S, ZHANG C, HU X, et al. Catalytic wet peroxide oxidation of 4-chlorophenol over Al–Fe–Al–Cu–, and Al–Fe–Cu–pillared clays: sensitivity, kinetics and mechanism [J]. *Applied Clay Science*, 2014, 95: 275–283.
- [18] 赵建军, 吴远峰, 贾雷锋, 等. 反应条件对 $\text{Fe}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂去除苯酚废水 COD 的影响 [J]. *应用化工* 2012, 41 (11): 1915–1918.
- [19] YANG L, LU B, GE Z, et al. Ammonia storage/release behaviors of the $\text{CeSn}_{0.2}\text{Mo}_{0.6}\text{O}_x/\text{TiO}_2$ catalyst in selective catalytic reduction of NO [J]. *Molecular Catalysis*, 2021, 505: 1–9.
- [20] LIANG S, HAN J, YU X Z, et al. Facile synthesis of copper-based bimetallic oxides for efficient removal of bisphenol a via Fenton-like degradation [J]. *Separation and Purification Technology* 2021, 279: 1–12.
- [21] 赵海谦, 高杏存, 王忠华, 等. $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系 O_2 生成路径 [J]. *化工学报* 2016, 67 (6): 2625–2630.
- [22] HORIKOSHI S, NAKAMURA K, KAWAGUCHI M, et al. Effect of microwave radiation on the activity of catalase decomposition of hydrogen peroxide under microwave and conventional heating [J]. *Royal Society of Chemistry Advances* 2016, 6 (53): 48237–48244.
- [23] KINNERTOVÁ E, SLOVÁK V. Influence of catalyst amount on properties of resorcinol – formaldehyde xerogels [J]. *Thermochimica Acta* 2018, 660: 37–43.
- [24] YANG W, LU Z, VOGLER B, et al. Enhancement of Copper catalyst stability for catalytic ozonation in water treatment using ALD overcoating [J]. *ACS Applied Materials and Interfaces* 2018, 10 (50): 43323–43326.

Catalytic Degradation of Phenol with Activated H_2O_2 by Cu–Ce–Al Composite Metal Oxide

WANG Xiaoyue^{a, c}, DONG Liwei^b, REN Zhen^b, LI Yanan^b, LI Jinshan^b, GUO Yuanyuan^b, XIA Chuanhai^{b, c}

(a.School of Chemistry and Materials Science; b.School of Resources and Environmental Engineering;
c.The Institute of Advanced Study of Coastal Ecology, Ludong University, Yantai 264039, China)

Abstract: Cu–Ce–Al composite metal oxides were prepared by co-precipitation method and characterized by XRD, BET and SEM. The effects of pH, temperature, catalyst dosage, H_2O_2 dosage on the degradation ratio and COD removal ratio of phenol ($470 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) were studied. The results showed that phenol can be degraded efficiently in the range of $\text{pH}=3\sim 6$. Under $\text{pH}=4$ and 50°C of experimental conditions, phenol can be completely degraded within 40 min and the COD removal ratio is as high as 85.37%. When the catalyst was reused for three times, phenol degradation ratio was still more than 99%, indicating that Cu–Ce–Al composite metal oxide had high catalytic activity and good stability.

Keywords: Fenton-like; Cu–Ce–Al composite metal oxide; phenol; COD removal ratio

(责任编辑 刘军深)