

研究简报

# Pd-Ni 双金属复合物修饰泡沫镍电极 对水中 4-CP 的电化学脱氯

宋 爽, 林莉莉, 何志桥, 陈建孟

(浙江工业大学生物与环境工程学院, 浙江 杭州 310032)

关键词: 钯镍复合物; 电催化; 4-氯酚; 脱氯

中图分类号: O 646; X 703

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2009) 06-0000-0

## Electrochemical dechlorination of 4-chlorophenol in aqueous solution using a palladium—nickel bimetallic composite catalyst supported on nickel foam

SONG Shuang, LIN Lili, HE Zhiqiao, CHEN Jianmeng

(School of Biological & Environmental Engineering, Zhejiang University of Technology,  
Hangzhou 310032, Zhejiang, China)

**Abstract:** The electrocatalytic dechlorination of 4-chlorophenol (4-CP) in aqueous solution was studied by using a palladium-nickel bimetallic composite catalyst deposited on nickel foam (Pd-Ni/Ni foam) as the cathode. The Pd-Ni composite particles with a diameter of approximately 50—100 nm were finely dispersed on the Ni foam surface. The Pd-Ni/Ni foam electrode exhibited higher dechlorination efficiency than single Pd or Ni supported on Ni foam electrodes. High-performance liquid chromatography analysis verified that phenol was the main dechlorination product. For an applied current of 20 mA, a bulk solution temperature of 15°C, and an initial 4-CP concentration of 1 mmol · L<sup>-1</sup>, dechlorination efficiency of 82% was observed. Based on electrochemical impedance spectroscopic results and the current efficiency of 4-CP dechlorination at different applied currents on various electrodes, we determined the rate-limiting step under various polarization conditions in our experiments.

**Key words:** Pd-Ni composite; electrocatalysis; 4-chlorophenol; dechlorination

### 引 言

含氯芳香化合物长期存在于环境中, 可以在人和动物的脂肪组织中积累, 对水环境和人类健康造成极大的破坏和潜在的威胁, 其中有很大一部分被国家环境保护部和美国环保局 (EPA) 列为优先

控制污染物。结构中氯原子的存在不仅使这些物质大部分具有致畸、致癌、致突变等特性, 并且用常规化学、物理和生物法难以降解, 因此探索一种新的脱氯途径意义重大。

国内外研究学者已对氯代芳香化合物的还原脱氯反应进行了大量的研究, 采用的方法包括利用金

2008-12-22 收到初稿, 2009-02-10 收到修改稿。

联系人及第一作者: 宋爽 (1970—), 男, 教授。

基金项目: 国家重点基础研究专项经费资助项目 (2009CB421603); 浙江省自然科学基金重点项目 (Z5080207)。

Received date: 2008-12-22.

Corresponding author: Prof. SONG Shuang. E-mail: ss@zjut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2009CB421603) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Z5080207).

属氢化物 NaH 和 NaBH<sub>4</sub> 等作为还原剂的化学还原法,在均相或异相系统中有过渡金属存在下的催化还原法等<sup>[1]</sup>。然而这些方法投资大,耗时长,而且可能会生成一些比反应底物毒性更大的物质<sup>[2]</sup>。

近年来电催化加氢法 (ECH) 因具有对环境污染小、设备简单、实验条件温和等优点而受到越来越多科研工作者的青睐,已成为水处理研究领域的前沿课题。直接电化学还原法脱氯利用的是电子的转移,而 ECH 主要是利用电还原溶剂水或溶液中的其他物质生成的活性氢原子 ([H]) 来取代目标物分子中的氯<sup>[3]</sup>。Pd 可有效地将活性氢吸附于晶格内,从而成为 ECH 法中应用最广泛的贵金属催化剂。Pd 修饰不同的载体作为电催化阴极材料都取得了很好的脱氯效果,如 Pd 修饰活性炭纤维 (ACF)<sup>[4]</sup>、泡沫镍<sup>[5-6]</sup>、碳纤维棉和石墨颗粒<sup>[7]</sup>等。但是贵金属昂贵的价格限制了其广泛应用,因此寻找更加经济有效的催化剂成为 ECH 法的一个重要的研究方向。在单金属催化剂中添加第二种金属如 Ni 等不仅可以改善电极的催化活性,还可以降低成本<sup>[8]</sup>,具有一定的研究价值。

本文选择 4-CP 为目标污染物,该物质广泛地存在于染料、麻醉剂、杀虫剂等产品的生产以及煤炭脱硫脱氮过程中<sup>[9-10]</sup>。但迄今用 Pd-Ni 双金属复合物作为催化剂的电还原 4-CP 脱氯研究还未见报道。

本文用电沉积方法制备 Pd-Ni/Ni 电极作为三电极体系中的阴极,探讨 4-CP 电催化脱氯的可行性。同时研究应用电流、溶液温度和 4-CP 初始浓度等因素对脱氯效率(本文以 4-CP 的转化率表示)及电流效率的影响,并根据不同电极的电化学阻抗谱进一步考察了本实验条件下脱氯反应的速率控制步骤。

## 1 材料与方 法

### 1.1 试剂和材料

4-CP (纯度 99%) 由上海飞祥化工厂提供, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (纯度 99%) 购自上海试四赫维化工有限公司, PdCl<sub>2</sub> (Pd 含量 > 59%) 和 NiCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O (纯度 98%) 分别由上海国药集团化学试剂有限公司和上海勤工化工厂提供, 泡沫镍购自上海艾比西材料科技有限公司。

### 1.2 Pd-Ni/Ni 电极的制备

参照石墨电极上电沉积 Pd-Ni 合金的制备方

法<sup>[11]</sup>, 本实验电沉积反应的阴极为泡沫镍 (20 mm × 40 mm × 1 mm), 对电极为 Pt 片 (15 mm × 15 mm × 0.1 mm), 电沉积液由 0.32 mol · L<sup>-1</sup> NiCl<sub>2</sub>、2 mmol · L<sup>-1</sup> PdCl<sub>2</sub> 和 1 mol · L<sup>-1</sup> NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl 组成。取上述电沉积液 50 ml 于反应器中, 在 40℃ 恒温水浴和 160 mA 恒电流条件下电沉积 15 min。采用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 对电沉积液进行电沉积前后的成分分析, 计算出负载在泡沫镍基体上的 Pd 和 Ni 的量分别约为 6.8 mg · g<sup>-1</sup> 和 125.6 mg · g<sup>-1</sup>。泡沫镍单独镀 Pd 和单独镀 Ni 电极 (分别简称为 Pd/Ni 和 Ni/Ni) 采用类似的制备方法。对反应后的反应液进行 ICP-AES 测试, 未观察到明显的 Pd 或 Ni 流失。

### 1.3 电催化脱氯实验

电化学脱氯反应在三电极体系中进行, 阴极室和阳极室之间用阳离子交换膜 (CM001 型, 上海虬江标牌厂) 隔离。Pd-Ni/Ni 电极作阴极, 阴极电解液为 4-CP 和 0.1 mol · L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合液, 体积 80 ml; 阳极为 Pt 片 (15 mm × 15 mm × 0.1 mm), 阳极电解液为 0.025 mol · L<sup>-1</sup> 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, 体积 40 ml; 参比电极为 Ag/AgCl (sat. KCl), 通过 KCl 盐桥与阴极室连接。每次电解实验前 30 min 开始在阴极液中连续鼓入 N<sub>2</sub> (纯度 99.99%) 以排除溶解氧的影响, 所有电解反应在恒电流恒温条件下进行, 反应时的电流以及阴极和参比电极间的电位差采用万用表 (VC 890C<sup>+</sup>, 深圳胜利高科技有 限 公 司) 测 量, 反 应 温 度 由 低 温 恒 温 槽 (THD-2006, 宁波天恒仪器厂) 控制。空白实验研究结果表明反应过程中 4-CP 的挥发可以忽略。

### 1.4 分析方法

沉积在泡沫镍基体上的 Pd-Ni 复合物用扫描电镜 (SEM) (S-4700 型, 日本日立公司) 加以表征, 加速电压为 15 kV。Pd-Ni 复合物颗粒组成用 X 射线荧光光谱 (EDX) 探测仪 (Thermo Noran VANTAG-ESI) 分析, 加速电压为 30 keV。电化学阻抗谱 (EIS) 由电化学工作站 (CHI 650B, 上海辰华公司) 测得。

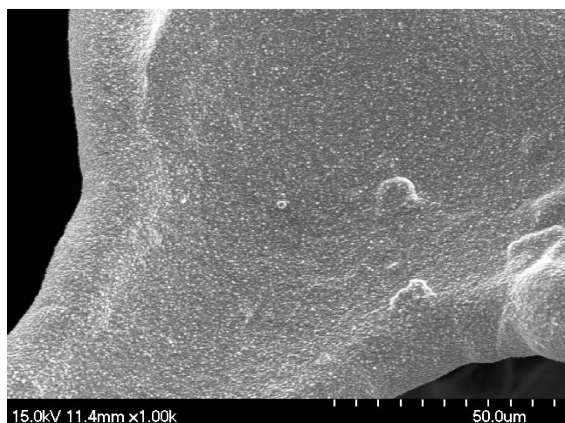
电解过程中间隔一定时间取 2 ml 阴极电解液用高效液相色谱 (HPLC) (1200 系列, 美国 Agilent) 测定 4-CP 及其脱氯产物苯酚的浓度。色谱柱为 Eclipse XDB C-18 柱 (150 mm × 4.6 mm, 5

$\mu\text{m}$ ), 柱温  $30^\circ\text{C}$ , 用二极管阵列检测器, 监测波长  $280\text{ nm}$ 。流动相为甲醇/4%醋酸水溶液 (1:1, 体积比), 流速  $0.8\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , 进样量  $5\ \mu\text{l}$ 。

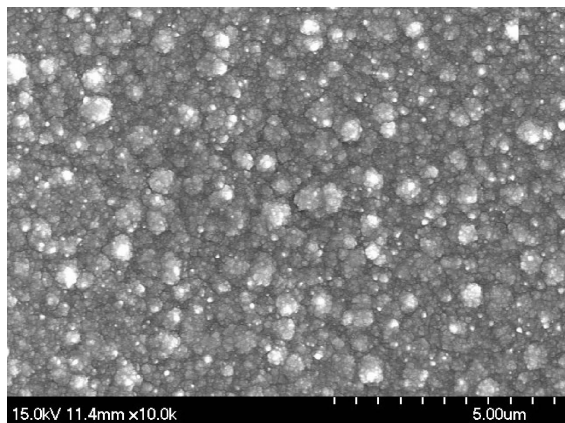
## 2 结果与讨论

### 2.1 Pd-Ni/Ni 电极的表征

采用 SEM 对 Pd-Ni/Ni 电极的微观形貌进行表征, 不同放大比例的 SEM 图如图 1 所示。由图中可以清楚地观察到 Pd-Ni 复合物颗粒均匀地分散在泡沫镍基体上, 颗粒直径小于  $50\text{ nm}$ , 有团聚现象存在。图 2 为该电极的 EDX 谱图, 可以看到 Pd 和 Ni 的峰均出现在谱图上, 图中出现的 Al 峰可能源于铝质样品台。用 ACF/Ti (ACF 缚在 Ti 网上) 作为基体在同样条件下电沉积 Pd-Ni 双金属, 所制电极的 EDX 谱图上依然出现了 Pd 和 Ni 的峰, 说明本次实验中沉积在泡沫镍基体上的的确是 Pd-Ni 复合双金属颗粒。需指出的是, 要从形态上深入分析三种电极的性能差别, 还需进行 Pd/Ni 和 Ni/Ni 电极的 SEM 表征, 拟在进一步的工作中进行完善。



(a) magnification  $\times 1000$



(b) magnification  $\times 10000$

图 1 Pd-Ni/Ni 电极的 SEM 图

Fig. 1 SEM image of Pd-Ni/Ni foam

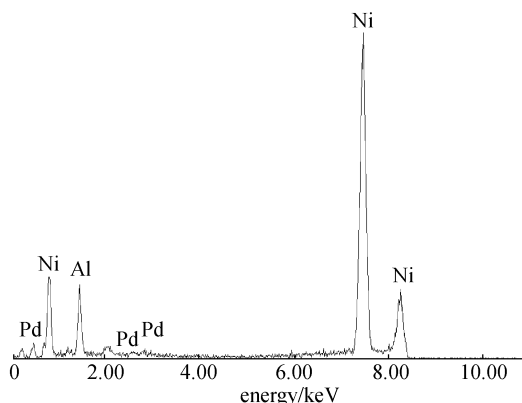


图 2 Pd-Ni/Ni 电极的 EDX 图

Fig. 2 EDX spectra of Pd-Ni/Ni foam

### 2.2 三种电极的电催化脱氯效果比较

用 Pd-Ni/Ni、Pd/Ni 和 Ni/Ni 电极分别作为阴极进行 4-CP 脱氯实验, 反应条件为: 应用电流  $5\text{ mA}$ 、初始浓度  $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、温度  $15^\circ\text{C}$ 。选择  $5\text{ mA}$  的应用电流是因为在此应用电流下反应是电化学控制的 (下文将述及), 比较三种电极的催化活性更有意义。不同电极的 4-CP 脱氯效率如图 3 所示, 由图可知 Pd-Ni 双金属催化剂 (反应  $240\text{ min}$  取得  $25\%$  的脱氯效率) 比单 Pd 和单 Ni 催化剂 (反应  $240\text{ min}$  分别取得  $12\%$  和  $6\%$  的脱氯效率) 对 4-CP 表现出更好的催化脱氯能力。因为 Pd-Ni 复合物中的 Pd 能够吸附  $\text{H}_2$  并使催化剂表面保持较高的  $\text{H}_2$  浓度, 且与纯 Pd 相比能够为  $[\text{H}]$  提供更多的机会进攻 4-CP 并取代 Cl 原子, 而 Ni/Ni 电极较低的脱氯效率说明在本实验的极化条件下, 吸附于 Ni 颗粒表面的  $[\text{H}]$  数量很少。

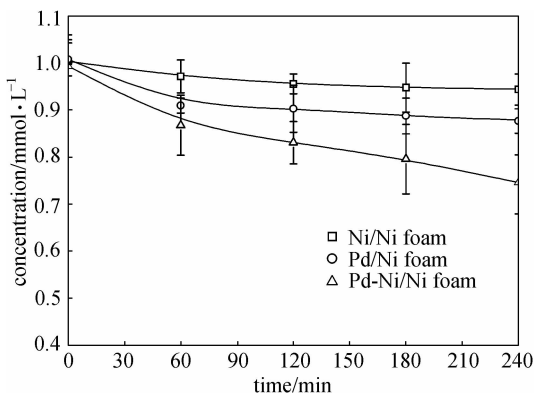


图 3 Pd-Ni/Ni, Pd/Ni 和 Ni/Ni 电极对 4-CP 脱氯效果比较

Fig. 3 Comparison of 4-CP dechlorination using Pd-Ni/Ni foam, Pd/Ni foam and Ni/Ni foam as cathode

### 2.3 4-CP 电催化脱氯的影响因素

2.3.1 应用电流的影响 电化学脱氯过程中应用

电流对脱氯有重要影响, 本实验研究了 5~30 mA 范围内随着应用电流的增大 4-CP 脱氯效率及电流效率的变化。如图 4 (a) 所示, 随着电流的增大, 4-CP 脱氯效率及苯酚的产率均增加, 而电流效率却逐渐降低, 当电流值分别为 5、10、20 和 30 mA 时所取得的电流效率依次为 5.4%、5.3%、4.4% 和 3.0%。可能的原因是 ECH 和  $H_2$  吸脱附是竞争反应<sup>[4]</sup>, 应用电流越大相应的电极电位就越负, 吸附在电极表面的活性氢产生  $H_2$  的速度也越快, 即生成  $H_2$  的副反应速度增加了。当活性氢生成  $H_2$  的速度超过了 4-CP 从溶液中迁移并吸附在电极表面的速度时, 大部分的活性氢发生了析氢副反应而非脱氯反应。再者, 析出的  $H_2$  会形成  $H_2$  层覆盖在电极表面的活性位进一步阻碍脱氯反应的进行<sup>[6]</sup>。从图中可看出, 当应用电流从 20 mA 增大到 30 mA 时脱氯效率略有增加, 而电流效率是降低的。因此, 从节约能量和脱氯效率两个角度综合考虑, 本实验的最佳应用电流为 20 mA。

**2.3.2 4-CP 初始浓度的影响** 在应用电流 20 mA, 温度 15℃ 条件下, 4-CP 初始浓度对电催化脱氯效率的影响结果如图 4 (b) 所示。随着 4-CP 初始浓度的增加脱氯效率降低, 但是电流效率增加。因为电催化还原过程首先是  $H^+/H_2O$  被还原为  $[H]$  而不是 4-CP 直接被还原脱氯<sup>[5]</sup>, 其他实验条件不变时 Pd-Ni 复合物颗粒表面生成的活性氢原子数量是一定的, 从而导致高浓度 4-CP 的脱氯效率下降。但浓度增大同时又使得单位时间内迁移至电极表面的 4-CP 浓度增大, 即增强了传质, 因此在相同时间内被还原 4-CP 的物质的量是增多的 (即苯酚的产生量), 电流效率也相应提高。

**2.3.3 溶液温度的影响** 溶液温度也是影响脱氯效率的一个重要因素, 当温度分别为 15、25、40 和 55℃ 时 4-CP 和苯酚的浓度变化如图 4 (c) 所示。从图中可以明显地看出, 4-CP 的脱氯效率随温度的升高而有所提高。因为温度升高会导致溶液黏度和表面张力降低, 进而增加  $H_2$  的逸出速度<sup>[12]</sup>; 另一方面, 温度升高还加快了传质以及  $[H]$  和 4-CP 之间的反应速度。

本实验条件下, 脱氯反应速率符合拟一级反应动力学, 根据 Arrhenius 公式计算, 表观活化能为  $(10.7 \pm 1.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

## 2.4 EIS 分析

在本实验的极化条件下, 根据 EIS 推测了可

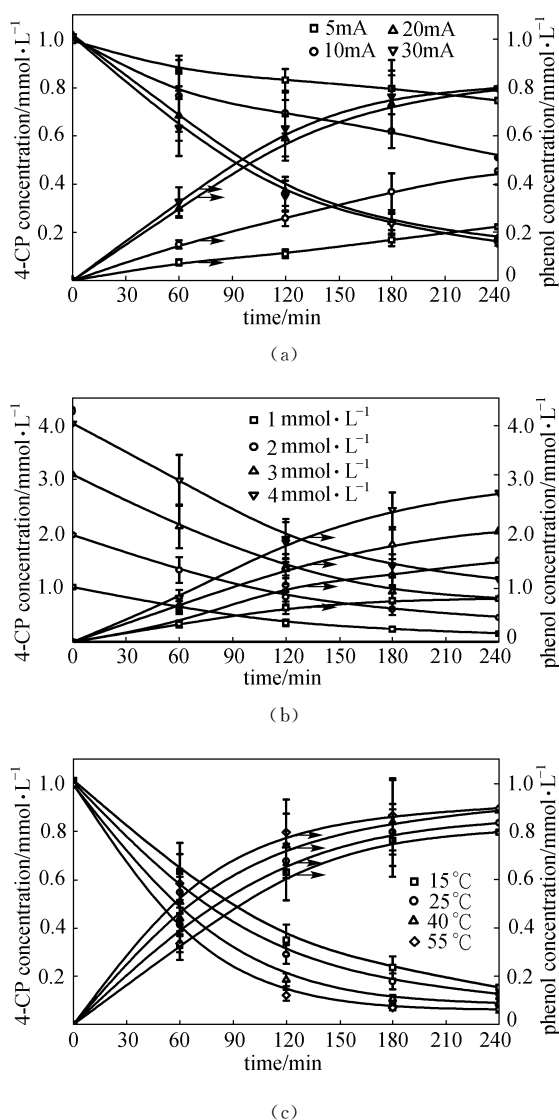


图 4 过程变量对 4-CP 脱氯的影响

Fig. 4 Effect of process variables on dechlorination of 4-CP (a) effect of applied current; (b) effect of initial 4-CP concentration; (c) effect of temperature

能的电化学过程和传递现象。图 5 (a) 为 Pd-Ni/Ni, Pd/Ni 和 Ni/Ni 电极在平衡电位附近的 EIS, 在复平面上半圆形的 EIS 分别代表三个电极的电荷传递电阻。很明显 Pd-Ni/Ni 电极对应的 EIS 半径小于 Ni/Ni 电极, 而大于 Pd/Ni 电极, 所以理论上 Pd/Ni 电极应具有最高活性, 而实际情况是 Pd-Ni/Ni 电极较之 Pd/Ni 电极具有更好的 4-CP 电化学脱氯效果。其可能原因有二: 一是 Pd/Ni 电极中 Pd 和  $[H]$  之间的键能太大不容易断裂, 导致产物不容易从电极表面活性位脱附; 而对于 Pd-Ni/Ni 电极, Ni 的添加提高了 Pd 在基体表面的分散度, 而且 Pd-Ni 双金属复合物有 Pd-Pd、Pd-Ni

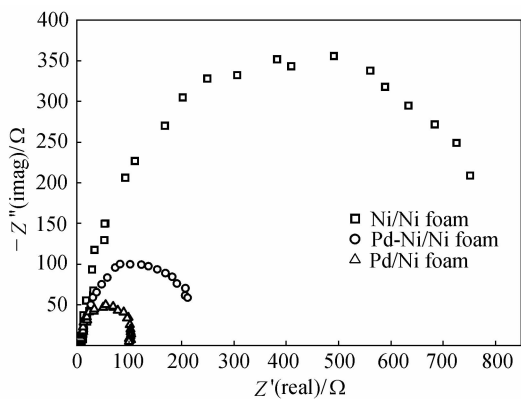
和 Ni-Ni 三种吸附活性位, 当电荷从 Pd 传递到周围的 Ni 时能量损耗可导致键能减小<sup>[13-14]</sup>。二是与 Pd-Ni 复合物相比, 纯 Pd 催化剂吸附了更多的 [H], 当 [H] 产生 H<sub>2</sub> 逸出时会形成 H<sub>2</sub> 层覆盖在电极表面, 阻碍 4-CP 向活性位的迁移<sup>[6]</sup>, 简言之, Pd-Ni 复合物能够为 4-CP 提供更多的吸附空位。

流为 5~10 mA), 由 EIS 图可推断出此时脱氯反应为电化学反应和传质混合控制过程。

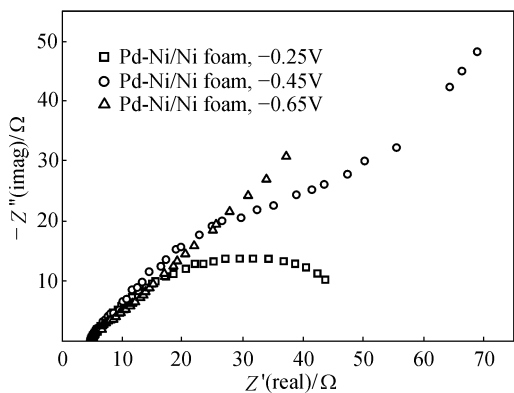
此外, 如表 1 所示, 当应用电流为 5 mA, Pd/Ni, Ni/Ni 和 Pd-Ni/Ni 电极生成苯酚的电流效率分别为 2.5%, ~0% 和 4.7%, 当应用电流增大为 20 mA 时, 对应的电流效率分别为 0.13%, 0.11% 和 4.3%。即低极化区较之极高化区 Pd/Ni 和 Pd-Ni/Ni 电极的脱氯效率差别不大, 而随应用电流的增加, Pd/Ni 电极的脱氯效率下降很快, 而 Pd-Ni/Ni 电极仅是略有下降。由于 Pd-Ni 双金属颗粒有更大的界面存在, 所以可以推断在低极化区, 也就是本实验中电荷传递为控制步骤时, 对于 Pd-Ni/Ni 电极而言, 活性位上的还原加氢脱氯反应主要发生在 Pd 颗粒表面上。而在极高化区, 也就是传质控制区, 脱氯反应主要发生在两种金属催化剂的界面上。另外 Ni 也是还原脱氯反应的一种良好催化剂。当应用电流为 20 mA 时, Ni/Ni 电极也表现出一定的脱氯能力, 说明在极高化条件下颗粒 Ni 亦能吸附 H<sub>2</sub> 并将其分解为活性氢<sup>[15]</sup>。

表 1 不同电极在不同应用电流下的 4-CP 电催化脱氯  
Table 1 Electrocatalytic dechlorination of 4-CP at different applied current on various electrodes

Applied current/mA	Electrode	Cathode potential/V	Current efficiency of phenol production/%
5	Pd/Ni	-0.75 to -0.96	2.5±0.29
5	Ni/Ni	-0.42 to -0.54	not detected
5	Pd-Ni/Ni	-0.30 to -0.37	4.7±0.97
20	Pd/Ni	-1.05 to -1.15	0.13±0.07
20	Ni/Ni	-0.96 to -1.00	0.11±0.05
20	Pd-Ni/Ni	-0.80 to -1.00	4.3±0.55



(a)



(b)

图 5 Pd-Ni/Ni、Pd/Ni 和 Ni/Ni 电极平衡电位附近 (a) 以及 Pd-Ni/Ni 电极不同偏压下 (b) 的 EIS 图

Fig. 5 EIS plots at equilibrium potential using Pd-Ni/Ni foam, Pd/Ni foam and Ni/Ni foam as cathode (a) and at different bias potential using Pd-Ni/Ni foam (b) (initial 4-CP concentration, 1 mmol · L<sup>-1</sup>; temperature, 15 °C)

如图 5 (b) 和表 1 所示, 随着偏压增大, EIS 曲线形状发生较大变化, 当偏压为 -0.25 V (应用电流 < 5 mA) 时, EIS 为半圆形, 说明此时的脱氯反应为电化学反应控制。当偏压大于 -0.65 V (应用电流 > 10 mA) 时, EIS 图为一近似直线, 并与实轴成大约 45° 角, 此时传质为速率控制步骤, 也即 4-CP 从溶液迁移到反应界面是反应的控制步骤。当偏压在 -0.25 ~ -0.65 V 之间时 (应用电

### 3 结 论

Pd-Ni/Ni 电极的脱氯性能比 Pd/Ni 电极有了明显改善, Pd-Ni 双金属可以作为含氯芳香化合物脱氯催化剂的一个新的选择。本研究的机理分析是建立在推测基础上的, 由于检测手段的限制, 脱氯过程还有待进一步研究。

### References

[1] Zhou Hongyi (周红艺), Xu Xinhua (徐新华), Wang Dahui (汪大翬). Catalytic dechlorination of *m*-DCB in water by Pd/Fe. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2004, **55** (11): 1912-1915

[2] Cheng I F, Fernando Q, Korte N. Electrochemical

- dechlorination of 4-chlorophenol to phenol. *Environ. Sci. Technol.*, 1997, **31** (4): 1074-1078
- [3] Sun Zhirong (孙治荣), Li Baohua (李保华), Hu Xiang (胡翔), Shi Min (石敏), Ge Hui (葛慧), Peng Yongzhen (彭永臻). Preparation and characterization of glassy carbon electrode modified by composite palladium-nickel film used in electrochemical reductive dechlorination. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)* (化工学报), 2008, **59** (5): 1271-1277
- [4] Cui C Y, Quan X, Chen S, Zhao H M. Adsorption and electrocatalytic dechlorination of pentachlorophenol on palladium-loaded activated carbon fibers. *Sep. Purif. Technol.*, 2005, **47** (1/2): 73-79
- [5] Yang B, Yu G, Shuai D M. Electrocatalytic hydrodechlorination of 4-chlorobiphenyl in aqueous solution using palladized nickel foam cathode. *Chemosphere*, 2007, **67** (7): 1361-1367
- [6] Yang B, Yu G, Huang J. Electrocatalytic hydrodechlorination of 2, 4, 5-trichlorobiphenyl on a palladium-modified nickel foam cathode. *Environ. Sci. Technol.*, 2007, **41** (21): 7503-7508
- [7] Fang Y X, Al-Abed S R. Palladium-facilitated electrolytic dechlorination of 2-chlorobiphenyl using a granular-graphite electrode. *Chemosphere*, 2007, **66** (2): 226-233
- [8] Massard R, Uzio D, Thomazeau C, Pichon C, Rousset J L, Bertolini J C. Strained Pd overlayers on Ni nanoparticles supported on alumina and catalytic activity for buta-1, 3-diene selective hydrogenation. *J. Catal.*, 2007, **245** (1): 133-143
- [9] Moonsiri M, Rangsunvigit P, Chavadej S, Gulari E. Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products. *Chem. Eng. J.*, 2004, **97** (2/3): 241-248
- [10] Uysal A, Turkman A. Biodegradation of 4-CP in an activated sludge reactor: effects of biosurfactant and the sludge age. *J. Hazard. Mater.*, 2007, **148** (1/2): 151-157
- [11] Xiao Yaokun (肖耀坤), Yuan Juan (苑娟), Hu Bonian (胡波年), Yu Gang (余刚), Ye Liyuan (叶立元). An investigation of the cyclic voltammetry of electro-deposition of Pd-Ni alloy on graphite electrode. *Journal of Hunan University: Natural Sciences* (湖南大学学报: 自然科学版), 2004, **31** (2): 5-9
- [12] He Z Q, Song S, Zhou H M, Ying H P, Chen J M. C. I. Reactive Black 5 decolorization by combined sonolysis and ozonation. *Ultrason. Sonochem.*, 2007, **14** (3): 298-304
- [13] Lingaiah N, Uddin M A, Muto A, Sakata Y. Hydrodechlorination of chlorinated hydrocarbons over metal-carbon composite catalysts prepared by a modified carbothermal reduction method. *Chem. Commun.*, 1999, **5** (17): 1657-1658
- [14] Hermann P, Simon D, Sautet P, Bigot B. A theoretical study of butadiene adsorption on the Pd-Ni bimetallic system. *J. Catal.*, 1997, **167** (1): 33-42
- [15] Zhang W H, Quan X, Zhang Z Y. Catalytic reductive dechlorination of *p*-chlorophenol in water using Ni/Fe nanoscale particles. *J. Environ. Sci.*, 2007, **19** (3): 362-366