

氧化石墨烯-过硫酸盐联合去除水中四溴双酚S的研究

龚云姜^{1,2}, 李玉兰¹, 王崇均¹, 李宇涵¹, 王小平^{1*}

(1. 重庆工商大学环境与资源学院, 催化与环境新材料重庆市重点实验室, 重庆 400067;
2. 彭水苗族土家族自治县生态环境监测站, 重庆 400067)

摘要:采用改良的 Hummers 法制备了氧化石墨烯(GO), 探究了 GO-过硫酸盐(PS)联合去除水中四溴双酚 S(TBBPS) 的效果。结果表明, 制得的 GO 具有优良的吸附性能和良好的催化活化作用, GO 与 PS 的联合体系可有效去除水中的 TBBPS。在反应温度为 25°C、 $m(\text{GO}):m(\text{PS})=2:1$ 时, 经 20 min 反应后 TBBPS 的去除率可达到 99.84%; 在此基础上, 适当地降低 GO 和 PS 的投加质量比、提高反应温度可提高 TBBPS 的去除率。液相氧化还原电位(ORP)和自由基检测结果表明, GO 对 PS 有明显的活化作用, 活化过程中会产生硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)。

关键词:氧化石墨烯; 过硫酸盐活化; 四溴双酚 S; 高级氧化技术; 硫酸根自由基

中图分类号: X523

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)10-0167-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.10.031

Removal of tetrabromo-bisphenol S in water by graphene oxide-persulfate

GONG Yun-jiang^{1,2}, LI Yu-lan¹, WANG Chong-jun¹, LI Yu-han¹, WANG Xiao-ping^{1*}

(1. Chongqing Key Laboratory of New Materials for Catalysis and Environment, College of Environment and Resources, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China; 2. Pengshui Miao and Tujia Autonomous County Ecological Environment Monitoring Station, Chongqing 400067, China)

Abstract: Graphene oxide (GO) is prepared via modified Hummers method, and the removal effect of GO-persulfate (PS) on tetrabromo-bisphenol S (TBBPS) in water is studied. Study results show that the prepared GO has excellent adsorption performance and good catalytic oxidation. The combined action system of GO and PS can effectively remove TBBPS from water. The removal rate of TBBPS reaches 99.84% after 20 min of activation when the reaction temperature is 25°C, $m(\text{GO}):m(\text{PS})=2:1$. On the basis, the removal rate of TBBPS can be increased by appropriately reducing the mass dosage ratio of GO to PS and increasing the reaction temperature. It is indicated through liquid phase redox potential and free radical detections that GO has an obvious activation effect on PS. Both $\text{SO}_4^{\cdot-}$ and $\cdot\text{OH}$, two kinds of strongly oxidizing free radicals, are generated during the activation process.

Key words: graphene oxide; persulfate activation; tetrabromo-bisphenol S; advanced oxidation technology; sulfate radical

四溴双酚 S (TBBPS) 又名 4,4'-二羟基-二(3,5-二溴苯基) 砜, 是一种新型溴代阻燃剂, 难溶于水、易溶于甲醇和碱性溶液^[1-2]。目前, TBBPS 被广泛用于生产高性能阻燃性酯类, 制造阻燃性高温结构胶黏剂、耐热记录材料及模型复合物等^[1], 此外还被用于塑料和电子器件等的生产, 以提高产品的阻燃性能^[3]。然而, TBBPS 是一种内分泌干扰物^[4], 具有潜在的毒性和生物累积性^[5], 在生产及使用过程中会泄露到环境中。目前复杂样品中的 TBBPS 主要依靠荧光光谱、高效液相色谱、气相色谱

谱等来检测^[6]。TBBPS 已经在水、大气、土壤、灰尘和沉积物中被检出^[7], 成为了一种新的潜在环境污染物。受制于 TBBPS 的生物稳定性, 传统的生化处理工艺很难对其产生有效的作用, 因此需要借助高级氧化等手段对其进行强制降解。

高级氧化技术(AOPs)如芬顿(Fenton)氧化^[8]、催化臭氧氧化^[9]、超声氧化^[10-11]、光催化氧化^[12-13]等, 是利用羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的强氧化性将难降解的大分子有机物分解为小分子物质, 最终生成水、二氧化碳(CO_2)和无机盐^[14]。与传统的高级氧化技

收稿日期: 2022-11-19; 修回日期: 2023-08-07

基金项目: 重庆市社会事业与民生保障科技创新专项项目(cstc2017shmsA20015)

作者简介: 龚云姜(1996-), 男, 硕士生, 研究方向为水体污染控制技术, 18723892212@163.com; 王小平(1984-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为水体污染控制技术, 通讯联系人, xpwang@ctbu.edu.cn。

术相比,过硫酸盐活化高级氧化技术是利用 PS 在外加能量或催化剂的作用下使其过氧键(—O—O—)断裂,生成具有一对孤对电子的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$),利用 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的强氧化作用降解有机污染物^[15-16]。与 $\cdot\text{OH}$ 相比, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有寿命长、pH 应用范围广、反应速率快、选择性强、无二次污染等优良性质,且 PS 及其最终产物对天然土壤微生物和环境造成的污染较小^[17]。

过二硫酸盐(PS)较过一硫酸盐(PMS),—O—O—的电荷分布更对称,更容易受到各种亲核试剂的亲核攻击^[18],过二硫酸盐活化高级氧化技术被广泛应用于难生物降解的有机废水处理。常见的 PS 活化方法有热活化、紫外(UV)活化、过渡金属活化等。 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成速率、水质及污染物的性质会受温度的影响,热活化通常适用于出水温度较高的废水^[19];紫外光活化 PS 可以避免二次污染产生,但能耗较高^[20];过渡金属离子(Cu^{2+} 、 Co^+ 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ag^+ 等)活化 PS 成本较低且反应速度较快,但易造成二次污染^[21]。

碳材料可以活化 PS 产生活性物种。刘子乐等^[22]发现活性炭可以将 PS 和苯酚吸附在活性炭的近表面,活性炭表面的碱性官能团和离域 π 电子作为 Lewis 碱位点给 PS 提供电子,使其产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。碳材料的催化性能与原始碳构型、含氧官能团、缺陷程度和结构尺寸有关^[23],可以通过自由基和非自由基 2 种途径活化 PS 去除污染物。前者主要是羰基作用于 PS 形成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$;后者源于 PS 与碳材料的边缘位点发生反应形成活性中间体,而活化的 PS 络合物则通过自由基过程攻击污染物^[24]。

氧化石墨烯(GO)作为一种二维超薄的新材料,以氧化石墨为前驱体剥离分散而成。GO 主要由未被杂化的芳香区(sp^2 碳原子)和氧化对晶格破坏形成的脂肪六元环区(sp^3 碳原子)组成,2 个区域的大小主要取决于氧化程度的大小^[25]。GO 不仅兼顾了石墨烯高强度、高透明、优良的导热导电性能^[26],而且还引入了丰富的羟基(—OH)、环氧基(—O—)、羰基($\text{C}=\text{O}$)以及羧基(—COOH)等含氧官能团^[27]。因此,GO 具有优良的吸附和催化性能^[28]。

鉴于此,笔者将大量含氧官能团插入 GO,同时构建丰富的表面结构缺陷和空位,以提高 GO 的催化活性,研究其活化 PS 处理 TBBPS 难降解有机废水的可行性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:乙腈(CH_3CN),色谱纯;溴化钾(KBr),光谱纯;天然石墨;四溴双酚 S、过二硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、高锰酸钾(KMnO_4)、浓硫酸(H_2SO_4)、盐酸(HCl)、磷酸(H_3PO_4)、过氧化氢(H_2O_2)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)等其他试剂未经特别说明均为分析纯;实验室所用超纯水为实验室自制。

仪器:台式高速离心机(TG-16WS 型),长江湘仪生产;恒温培养振荡器(ZWYR-240),上海智成生产;雷磁 pH 计(pHSJ-4F),上海仪电生产;液相色谱仪(LC2000),上海天美生产;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, IRPrestige-21),日本日立生产;扫描电子显微镜(SEM, SU1510 型),日本日立生产;X 射线衍射仪(XRD, 6100 型),日本岛津生产;电子顺磁共振波谱仪(EPR, EMX nano 型),德国 Bruker 生产。

1.2 氧化石墨烯的制备

采用改良的 Hummers 法制备 GO^[27],主要分为 5 个阶段:

(1)低温阶段。移取 140 mL 浓硫酸加入 4 g 天然石墨,称取 12 g 高锰酸钾并按批次缓慢加入(0.167 g/min),在冰水浴条件下(温度 $<15^\circ\text{C}$)持续搅拌 2 h,溶液呈现灰绿色。

(2)中温阶段。温度升至 45°C 恒温搅拌 1 h,此时溶液为墨绿色。

(3)高温阶段。加入 400 mL 超纯水,溶液变为棕褐色,升温至 70°C ,恒温搅拌 1 h,然后缓慢加入过氧化氢(30%),直至无气泡产生为止,在过氧化氢加入的瞬间溶液迅速变为金黄色。

(4)洗脱阶段。反应结束后,溶液冷却至室温后离心过滤(5 000 r/min),并用盐酸和超纯水洗涤数次直至上清液呈中性。

(5)干燥阶段。将制备的 GO 60°C 恒温烘干 24 h。

1.3 四溴双酚 S 模拟废水的制备

称取 50 mg TBBPS 和 10 mg 氢氧化钠,加入适量超纯水搅拌至 TBBPS 完全溶解,转移至容量瓶定容即得模拟废水。

1.4 实验步骤

移取 50 mL 初始质量浓度为 50 mg/L 的 TBBPS 模拟废水于锥形瓶中,加入一定量的过硫酸钾(PS)

和 GO,放入恒温振荡器中,于 25℃ 条件下振荡反应 20 min,振荡速度为 120 r/min。反应结束后,上清液过 0.45 μm 针式滤膜后待测。

1.5 表征与分析

1.5.1 SEM 检测

利用 SEM 对材料的微观结构进行表征,观察其形貌。

1.5.2 XRD 分析

利用 XRD 扫描并根据衍射峰位置、强度和线型等分析材料的晶体结构。

1.5.3 FT-IR 分析

根据 FT-IR 的扫描光谱图,对比分析天然石墨和 GO 结构中的官能团和化学键等。

1.5.4 四溴双酚 S 的检测与分析

利用液相色谱仪测定 TBBPS 的浓度。流动相为乙腈、磷酸二氢钾(1 g/L)和磷酸,体积比为 600:400:1;色谱柱为 C18;流速为 1.0 mL/min;进样体积为 20 μL;检测波长为 227 nm。TBBPS 去除率计算式为:

$$W = [(C_i - C_0)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中:W 为 TBBPS 的去除率,%;C₀ 为 TBBPS 的初始质量浓度,mg/L;C_i 为不同反应时刻 TBBPS 的质量浓度,mg/L。

1.5.5 氧化还原电位检测

采用雷磁 pH 计换接 501 ORP 电极进行 ORP 测定。

1.5.6 自由基的检测

以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)为自由基捕获剂^[29],并根据 EPR 检测出峰的形状、大小和比例确定体系中含自由基的种类。

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨烯的分析与表征

2.1.1 SEM 表征

利用 SEM 观察天然石墨和 GO 的表面形貌,如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出,未经处理的天然石墨表面较光滑、平整;从图 1(b)、图 1(c)中可以看出,GO 由不规则的片层搭接形成,表面有许多褶皱,且边缘有明显的卷曲现象。这是石墨在氧化过程中插入了大量含氧官能团,不仅破坏了石墨规则的结构而且还增大了层间距。GO 表面的褶皱和卷曲的边缘增大了 GO 的比表面积,增强了吸附性能。此外,GO 的表面还出现了许多大小不同的孔道,表

明氧化过程使其结构缺陷和空位增加,提升了 GO 的氧化和催化性能。

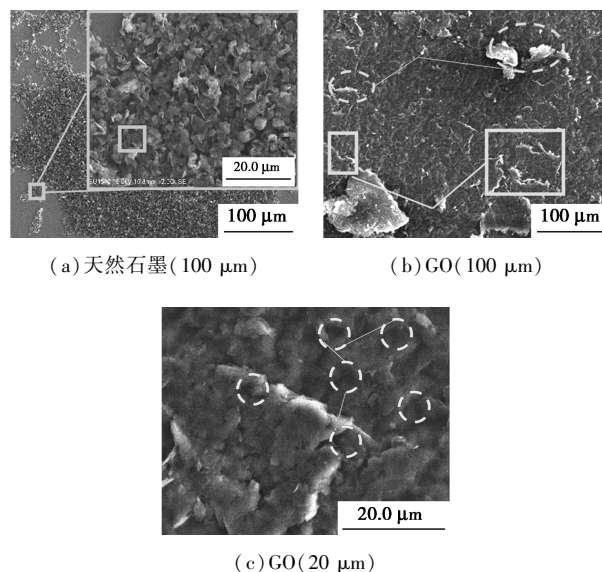


图 1 天然石墨(100 μm)和 GO(100,20 μm)的 SEM 图

2.1.2 XRD 分析

天然石墨和 GO 的 XRD 分析结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,GO 在 $2\theta = 10.9^\circ$ 时出现了一个强度较大的衍射峰,根据布拉格方程 $2d \sin \theta = n\lambda$ ^[26],计算得到层间距 $d = 0.819$ nm;在 $2\theta = 21.5^\circ$ 出现了 1 个较弱的衍射峰,层间距 $d = 0.42$ nm。经过氧化处理后,天然石墨原有的特征衍射峰($2\theta = 26.5^\circ, d = 0.345$ nm; $2\theta = 54.6^\circ, d = 0.189$ nm)全部消失,由此表明,在氧化过程中,大量含氧官能团的加入导致 GO 的层间距和厚度增大。

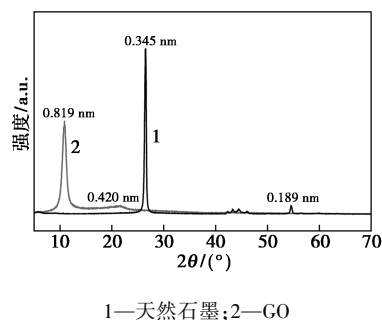
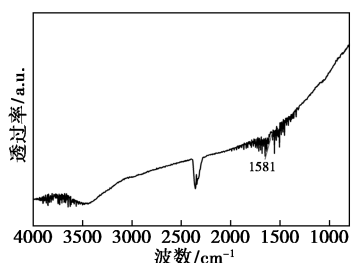


图 2 天然石墨和 GO 的 XRD 图

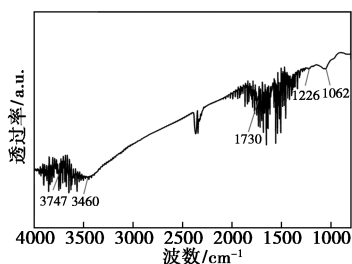
2.1.3 FT-IR 分析

利用 FT-IR 对天然石墨和 GO 进行官能团分析,如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,天然石墨的红外透过率较低,在 1581 cm^{-1} 出现了 1 个较弱的吸收峰,是石墨结构中 sp^2 杂化碳原子 $\text{C}=\text{C}$ 的伸

缩振动峰^[30]。从图 3(b)中可以看出,3 747 cm⁻¹出现了 1 个弱的吸收峰,是 GO 结构中羟基的伸缩振动形成的;3 460 cm⁻¹附近出现了 1 个强的吸收峰,这主要是因为 GO 存在不可能完全脱除的吸附水,从而出现水的伸缩振动和水分子中羟基的收缩振动^[25];1 730 cm⁻¹的吸收峰属于 GO 中羧基和羰基中 C=O 的伸缩振动;1 226 cm⁻¹和 1 062 cm⁻¹处的吸收峰分别是因为 GO 结构中环氧基(C—O—C)和 C—OH 的变形和伸缩振动^[31]。由此表明,天然石墨在氧化处理的过程中嵌入了大量羟基(—OH)、环氧基(—O—)、羰基(C=O)以及羧基(—COOH)等含氧官能团,表明已成功制备 GO。



(a)天然石墨



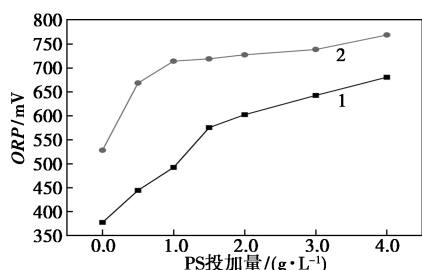
(b)GO

图 3 天然石墨和 GO 的 FT-IR 谱图

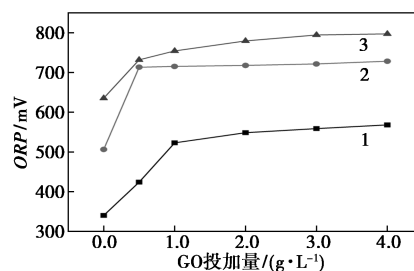
2.2 氧化石墨烯对过硫酸盐的活化作用

2.2.1 氧化还原电位的测定

GO 和 PS 投加与否对溶液 ORP 的影响如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,超纯水的 ORP 为 377.8 mV,当投入 1.0 g/L PS 时,溶液的 ORP 迅速提高至 444.6 mV。继续增加 PS 的投加量使溶液的



(a)PS 投加量



1—GO;2—2 g/L PS+GO;3—8 g/L PS+GO

(b)GO 投加量

图 4 PS 投加量和 GO 投加量对超纯水 ORP 的影响

ORP 持续增大,当 PS 投加量为 8.0 g/L 时,ORP 增大至 680.7 mV。结果表明,PS 本身有较强的氧化性,能提高溶液的 ORP。

从图 4(a)中还可以看出,在 PS 溶液中投加 1.0 g/L GO 后,溶液的 ORP 进一步提高,证明 GO 具有活化 PS 的能力。虽然 GO 存在时溶液的 ORP 依然随 PS 浓度的增加而升高,但升高的趋势呈现明显的拐点。在低 PS 质量浓度范围内(0~2 g/L),含有 GO 溶液的 ORP 的增加幅度高于无 GO 的溶液;而在高 PS 质量浓度范围内(2~8 g/L),前者 ORP 的增加幅度低于后者。由此可以看出,GO 能活化 PS,但其活化能力受 PS 质量浓度的影响,过高的 PS 质量浓度会抑制 GO 的活化能力,这是由于达到了自由基生成、消耗的反应平衡。

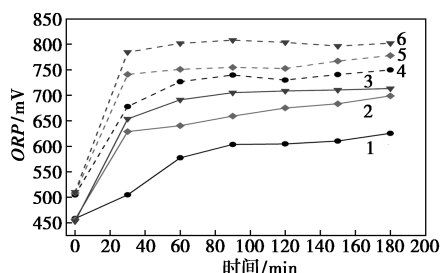
由图 4(b)中可以看出,无 PS 时,溶液的 ORP 先随 GO 投加量增加而迅速升高,后缓慢升高并逐渐趋于稳定。原因在于 GO 本身所具有的强氧化性。

当溶液中 PS 质量浓度为 2 g/L 时,投加 1 g/L 的 GO 使溶液的 ORP 迅速增加至 715.4 mV;继续增大 GO 的投加量,溶液的 ORP 增速缓慢,甚至低于只加 GO 的情况;当溶液中 PS 质量浓度增加至 8 g/L 时,溶液 ORP 随 GO 投加量增加而持续升高。在 GO 投加量较大时,溶液 ORP 升高的速率高于低 PS 质量浓度的溶液。

结果表明,GO 对 PS 的活化作用受两者相对含量的影响。当溶液中 PS 或 GO 任意一个的质量浓度增大时,另一种物质的投加量需要对应的增加,否则不能发挥二者的最佳作用。

溶液温度对 PS 和 GO/PS 两个反应体系 ORP 的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看出,在只有 PS 的溶液中,当温度从 40℃ 升高至 60℃ 时,ORP 从

452.8 mV 增加至 713.4 mV,说明加热可以活化 PS 产生活性物质,从而使 ORP 升高。



1—PS(40℃);2—PS(50℃);3—PS(60℃);4—PS+GO(40℃);
5—PS+GO(50℃);6—PS+GO(60℃)

图5 反应温度对GO活化PS的影响

将GO加入PS溶液中,溶液的ORP同样被进一步提高。40℃时,在含1 g/L PS的超纯水中继续投加2 g/L GO,反应180 min后ORP由458.4 mV升高至749.8 mV;温度升高至60℃,反应180 min后ORP由749.8 mV升高至802.1 mV。结果表明,在相同的条件下,升高反应温度有利于GO活化PS。

GO可以活化PS产生活性自由基,这一结果为GO联合PS去除废水中的有机污染物提供了可能。

2.2.2 自由基的测定

利用EPR检测GO在活化PS的过程中产生的具有强氧化性的活性物质,采用DMPO为自旋捕获剂。

DMPO- $\cdot\text{OH}$ 和DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的EPR谱图如图6所示。从图6中可以看出,在反应中加入2 mL 20 g/L的DMPO捕获剂后明显检测出了1:2:2:1的DMPO- $\cdot\text{OH}$ 信号峰和较强的近1:1:1:1:1:1的DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 信号峰^[32-33]。结果表明,在GO活化PS的反应过程中,确实产生了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 2种具有强氧化能力的自由基,其中 $\cdot\text{OH}$ 的信号峰强于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的信号峰。

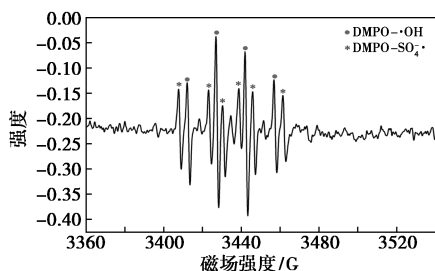
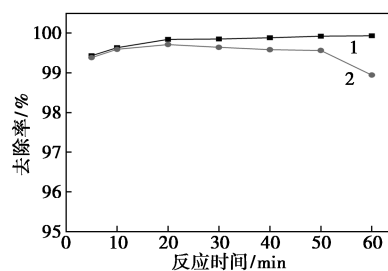


图6 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 和DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的EPR谱图

2.3 氧化石墨烯-过硫酸盐联合去除水中的四溴双酚S

2.3.1 反应时间对四溴双酚S去除效果的影响

在GO和GO/PS两个不同反应体系下,反应时间对TBBPS降解效果的影响如图7所示。从图7中可以看出,只有GO存在,反应时间从5 min逐步增加至20 min时,TBBPS的去除率可增加至最佳,为99.71%;继续延长反应时间,TBBPS的去除率开始逐渐降低,到60 min时,TBBPS的去除率降低至98.94%,原因是吸附过程中,反应时间较长导致的重新解吸现象。在GO/PS反应体系中,TBBPS的去除率随着反应时间增加而升高。反应时间为5 min时,TBBPS的去除率可达99.43%;当反应时间为20 min时,TBBPS的去除率可达到99.84%,继续增加反应时间,TBBPS的降解率仍能缓慢增加并最终趋于稳定。



1—GO;2—PS+GO

图7 反应时间对TBBPS去除率的影响

对比图7中2条TBBPS去除趋势线可以发现,单独投加GO也可以很好地去除TBBPS。但由于吸附过程中去除率随时间呈现先升高后降低的趋势,最佳处理时间的确定会比较困难。当GO和PS联合使用时,由于吸附和自由基氧化的双重作用,TBBPS去除率更高且作用效果更稳定。因此,GO可以作为活化剂活化PS,利用该过程产生强氧化性自由基去除水中的TBBPS污染物。

2.3.2 氧化石墨烯重复使用性能

GO和GO/PS两个不同反应体系中,GO重复使用10次后,TBBPS的去效果如图8所示。从图8中可以看出,单独投加GO时,重复使用6次的TBBPS去除率下降缓慢。从第7次开始,TBBPS的去除率开始明显降低,由最初的99.8%降低至82.16%,这源于GO的吸附容量接近饱和。当GO和PS同时存在时,GO的重复使用性能得到加强。重复使用7次的TBBPS去除率下降缓慢,由99.95%降低至94.03%。但从第8次开始,TBBPS

去除率明显降低,这是由于 GO 吸附容量接近饱和,以及表面具有活化性能的官能团被消耗。

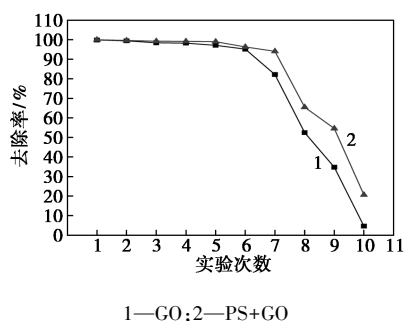


图 8 GO 重复使用对 TBBPS 去除率的影响

2.3.3 氧化石墨烯和过硫酸盐投加比对四溴双酚 S 去除率的影响

GO 和 PS 的投加比对 TBBPS 去除率的影响如图 9 所示。从图 9 中可以看出,当 $m(\text{GO}) : m(\text{PS})$ 从 2:1 减小到 1:4 时, TBBPS 的去除率逐渐增加。当 $m(\text{GO}) : m(\text{PS})$ 为 2:1 时, TBBPS 去除率可达到 99.37%; $m(\text{GO}) : m(\text{PS})$ 减小到 1:4 时, 去除效果最佳, 去除率为 99.95%; 但 $m(\text{GO}) : m(\text{PS})$ 继续减小到 1:5 时, 去除率降低至 97.75%。因此, 最佳的 $m(\text{GO}) : m(\text{PS})$ 为 1:4, 投加比过低时活化 PS 的能力不足, 投加比过高时只发挥了 GO 的吸附作用。由此可以看出, GO 和 PS 只有在合适的质量比范围内, 才能充分发挥 GO 和 PS 的协同作用。

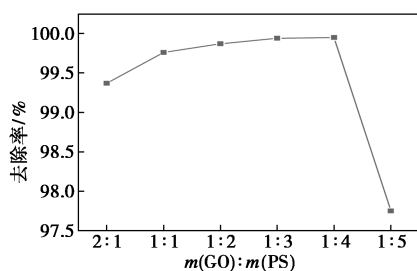


图 9 GO 和 PS 质量比对 TBBPS 降解的影响

3 结论

(1) 采用改良的 Hummers 法制备的 GO 具有优良的吸附性能和良好的催化活化作用, 可以联合过硫酸盐活化高级氧化技术有效去除水中的 TBBPS。

(2) ORP 和自由基检测实验表明, GO 可活化 PS, 且在活化过程中会产生 $\text{SO}_4 \cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 2 种强氧化性的自由基, 2 种自由基共同作用于 TBBPS 污染物。

(3) GO/PS 联合去除水中的 TBBPS 的实验反

应迅速, 当反应时间为 20 min 时, TBBPS 的去除率可达到 99.84%。

(4) 在反应过程中, 适当地减小 GO 和 PS 的质量比以及提高反应的温度有利于 TBBPS 的去除, 当 $m(\text{GO}) : m(\text{PS}) = 1:4$ 时, 去除率可达 99.95%。

(5) 虽然 GO/PS 可以很好地去去除水中的 TBBPS, 但是 GO 的活化作用比较弱。后面研究应致力于如何在保证 GO 优良吸附性能的基础上加强 GO 的催化活化作用。

参考文献

- [1] 蔡蓉, 饶维, 张朝. 石墨烯修饰四溴双酚 S 印迹电化学传感器研究[J]. 化学通报, 2013, 76(10): 923-928.
- [2] Anna W, Agnieszka W, Ewelina W, et al. Tetrabromobisphenol A, terabromobisphenol S and other bromophenolic flame retardants cause cytotoxic effects and induce oxidative stress in human peripheral blood mononuclear cells (in vitro study) [J]. Chemosphere, 2020, 261: 127705.
- [3] Yang R J, Liu S Y, Ling X X, et al. TBBPA, TBBPS, and TCBPA disrupt hESC hepatic differentiation and promote the proliferation of differentiated cells partly via up-regulation of the FGF10 signaling pathway [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123-341.
- [4] 赵楠, 牛庆国. 基于磁性分子印迹聚合物的电化学传感器的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2021, 33(3): 400-413.
- [5] Qu G B, Liu A F, Hu L G, et al. Recent advances in the analysis of TBBPA/TBBPS, TBBPA/TBBPS derivatives and their transformation products [J]. Trends in Analytical Chemistry, 2016, 83: 14-24.
- [6] Robert J, Letcher, Chu S G. High-sensitivity method for determination of tetrabromobisphenol-S and tetrabromobisphenol-A derivative flame retardants in great lakes herring gull eggs by liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-tandem mass spectrometry [J]. Environmental Science and Technology, 2010, 44: 8615-8621.
- [7] Liu A F, Tian Y, Yin N Y, et al. Characterization of three tetrabromobisphenol-S derivatives in mollusks from Chinese Bohai Sea: A strategy for novel brominated contaminants identification [J]. Scientific Reports, 2015, 226(5): 11741.
- [8] Wang Y, Wu X W, Yi J, et al. Pretreatment of printing and dyeing wastewater by Fe/C micro-electrolysis combined with H_2O_2 process [J]. Water Science & Technology, 2018, (3): 707-717.
- [9] 朱亚雄, 李之鹏, 王维业等. MnO_2 - MgO/AC 催化剂对印染废水的臭氧催化氧化深度处理 [J]. 水处理技术, 2017, 43(11): 121-123.
- [10] Gui Q H, Wang S X, Zhang L B. The mechanism of ultrasound oxidation effect on the pyrite for refractory gold ore pretreatment [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2021, 14(4): 103045.
- [11] Jia S Y, Han H J, Zhuang H F, et al. Advanced treatment of biologi-

- cally pretreated coal gasification wastewater by a novel integration of catalytic ultrasound oxidation and membrane bioreactor[J]. *Biore-source Technology*, 2015, 189: 426-429.
- [12] Wang J, Wang T Q, Lu X C. Effect of photocatalytic oxidation technology on GaN CMP[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 361: 18-24.
- [13] Wei L Y, Li M W. Photocatalytic oxidation technology for indoor air pollutants elimination: A review [J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130667.
- [14] Sun Y, Yu L L, Huang H B, *et al.* Research trend and practical development of advanced oxidation process on degradation of recalcitrant organic wastewater[J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(5): 1743-1756.
- [15] Ana R L R, Daphne H, Miguel A M, *et al.* Advanced oxidation technologies for water/wastewater treatment: Advances, gaps and challenges-editorial[J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, (10): 100272.
- [16] 张祺. 超声强化电活化过硫酸盐去除水中抗生素的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- [17] 陈盈盈. 超声活化过氧化氢及过硫酸盐在垃圾渗滤液处理中的应用研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2018.
- [18] 马俊华. 过硫酸钠高级氧化技术降解苯类有机污染物的研究[D]. 天津: 天津理工大学, 2018.
- [19] 韩爽, 肖鹏飞. 过硫酸盐活化技术在四环素类抗生素降解中的应用进展[J]. *环境化学*, 2021, 40(9): 2873-2883.
- [20] 赵熙. 紫外高级氧化技术降解碘帕醇效能和机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [21] 王晨. FeS 活化过硫酸盐处理甲基橙模拟废水[D]. 大庆: 东北石油大学, 2018.
- [22] 刘子乐. 表面改性活性炭活化过硫酸盐降解苯酚的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2017.
- [23] Duan X, Sun H, Wang S. Metal-free carbocatalysis in advanced oxidation reactions [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51: 678-687.
- [24] Xiao P F, An L, Wu D D. The use of carbon materials in persulfate-based advanced oxidation processes: A review[J]. *New Carbon Materials*, 2020, 35(6): 667-683.
- [25] 史飞龙. 多组分改性氧化石墨烯的制备及应用[D]. 石家庄: 河北科技大学, 2019.
- [26] 侯敬珂. 氧化石墨烯及其复合膜的制备工艺与染料分离应用[D]. 天津: 天津工业大学, 2019.
- [27] 毕朝刚. 氧化石墨烯及其复合物的制备与表征[D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [28] 黄倩雯, 楚英豪. 氧化石墨烯性质及其应用前景[J]. *四川化工*, 2017, 20(6): 30-32, 44.
- [29] 雷晨, 许路, 张琼华等. 紫外活化过硫酸盐技术用于污水厂二级出水深度处理[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(15): 86-92, 106.
- [30] 李时雨. 改性氧化石墨烯复合物的制备及应用研究[D]. 北京: 北京建筑大学, 2019.
- [31] 庞文慧. 基于氧化石墨烯的功能材料的制备与性能[D]. 兰州: 兰州大学, 2018.
- [32] Lai L D, Ji H D, Zhang H, *et al.* Activation of peroxydisulfate by V-Fe concentrate ore for enhanced degradation of carbamazepine: Surface $\equiv V(III)$ and $\equiv V(IV)$ as electron donors promoted the regeneration of $\equiv Fe(II)$ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119559.
- [33] He B, Song L X, Zhao Z X, *et al.* CuFe₂O₄/CuO magnetic nanocomposite activates PMS to remove ciprofloxacin: Ecotoxicity and DFT calculation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137183. ■
- (上接第 166 页)
- [8] Yao M, Wei Z, Li J, *et al.* Microgel reinforced zwitterionic hydrogel coating for blood-contacting biomedical devices[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5339.
- [9] Gač anin J, Synatschke C V, Weil T. Biomedical applications of DNA-based hydrogels[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 30(4): 1906253.
- [10] Wei J, Li R, Li L, *et al.* Touch-responsive hydrogel for biomimetic flytrap-like soft actuator[J]. *Nano-micro Letters*, 2022, 14(1): 182.
- [11] Jiao D, Zhu Q L, Li C Y, *et al.* Programmable morphing hydrogels for soft actuators and robots: From structure designs to active functions[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2022, 55(11): 1533-1545.
- [12] Danielson M K, Barnes J C. Programming origami-like soft actuators using visible light[J]. *Matter*, 2021, 4(5): 1449-1459.
- [13] Li Z, Liu P, Ji X, *et al.* Bioinspired simultaneous changes in fluorescence color, brightness, and shape of hydrogels enabled by AIEgens [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(11): e1906493.
- [14] Cui C, Wu T, Chen X, *et al.* A Janus hydrogel wet adhesive for internal tissue repair and anti-postoperative adhesion[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(49): 2005689.
- [15] Wang M, Zhou H, Du H, *et al.* A cyclic freezing-thawing approach to layered Janus hydrogel tapes with single-sided adhesiveness for wearable strain sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137163.
- [16] Deng Z, Lin B, Wang W, *et al.* Stretchable, rapid self-healing guar gum-poly(acrylic acid) hydrogels as wearable strain sensors for human motion detection based on Janus graphene oxide[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 191: 627-636.
- [17] Ding H, Liang X, Zheng S Y, *et al.* Actuators assembled from hydrogel blocks of various shapes via condensation reactions [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 253: 123332.
- [18] Zheng J, Xiao P, Le X, *et al.* Mimosa inspired bilayer hydrogel actuator functioning in multi-environments [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(6): 1320-1327.
- [19] Zhang F, Fan J, Zhang P, *et al.* A monolithic hydro/organo macro copolymer actuator synthesized via interfacial copolymerization[J]. *NPG Asia Materials*, 2017, 9(5): e380-e380.
- [20] Shi H Y, Hu B, Yu X C, *et al.* Ordering of disordered nanowires: Spontaneous formation of highly aligned, ultralong Ag nanowire films at oil-water-air interface[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(6): 958-964. ■