

CuFe₂O₄/硅藻土复合材料活化 过一硫酸盐降解酸性橙 7

陈锦富^{1,3}, 严群^{1,3*}, 龚鹏程^{1,3}, 张理军², 温俊宇^{1,3}, 苏晓洁^{1,3}

(1. 江西理工大学 土木与测绘工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 江西理工大学 资源与环境工程学院, 江西 赣州 341000; 3. 江西理工大学 赣州市赣江流域水质安全保障技术创新中心, 江西 赣州 341000)

摘要: 通过柠檬酸辅助溶胶-凝胶法制备了一种磁性复合材料 CuFe₂O₄/硅藻土 (CFD)。通过 SEM、XRD、FTIR、XPS 表征了其微观形貌结构和元素价态, 考察了不同氧化体系、CFD 质量浓度、过一硫酸盐 (PMS) 质量浓度、溶液初始 pH、反应温度、阴离子种类对 CFD 降解酸性橙 7 (AO7) 的影响, 探讨了 CFD 降解 AO7 的机制。结果表明, CFD 上的球形颗粒 CuFe₂O₄ 能够分散地负载在硅藻土表面上, 减少了 CuFe₂O₄ 的团聚, 且 CFD 上的表面羟基及 Fe³⁺/Fe²⁺、Cu²⁺/Cu⁺ 之间的价态循环参与了 PMS 的活化。在 CFD 质量浓度为 0.50 g/L、溶液初始 pH 为 6.68、PMS 质量浓度为 0.30 g/L、AO7 质量浓度为 50 mg/L、反应温度为 30 °C 的条件下, 60 min 时 100 mL 该体系对 AO7 的降解率为 96.88%, CFD+PMS 体系降解 AO7 过程符合准一级动力学模型, 其对 AO7 的降解速率常数比 CuFe₂O₄+PMS 体系提升了 1.98 倍。CFD+PMS 体系具有较广的 pH 适用范围 (5~11) 和较低的活化能 (31.77 kJ/mol)。降解过程的主要活性物质为单线态氧 (¹O₂) 和 •O₂, 同时也有 SO₄^{•-}、•OH 产生。

关键词: 高级氧化; CuFe₂O₄; 硅藻土; 过一硫酸盐; 酸性橙 7; 水处理技术

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 09-2042-10

CuFe₂O₄/diatomite composite activated peroxydisulfate for degradation of acid orange 7

CHEN Jinfu^{1,3}, YAN Qun^{1,3*}, GONG Pengcheng^{1,3},
ZHANG Lijun², WEN Junyu^{1,3}, SU Xiaojie^{1,3}

(1. School of Civil and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. School of Resources and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 3. Innovation Center for Water Quality Security Technology at Ganjiang River Basin, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China)

Abstract: Magnetic composite CuFe₂O₄/diatomite (CFD) was prepared *via* citric acid assisted sol-gel method, and then characterized by SEM, XRD, FTIR and XPS for analysis on its microstructure and elemental valence. The effects of different oxidation systems, mass concentration of CFD, mass concentration of peroxydisulfate (PMS), initial pH of solution, reaction temperature and anion type on the degradation of acid orange 7 (AO7) by CFD system were investigated, and the AO7 degradation mechanism by CFD was explored as well. Results from characterization indicated that the spherical CuFe₂O₄ particles were dispersed on the surface of diatomite, which reduced the agglomeration of CuFe₂O₄, while the valence cycles among the surface hydroxyl group, Fe³⁺/Fe²⁺ and Cu²⁺/Cu⁺ on CFD were involved in the PMS activation. Under the optimal conditions of 0.50 g/L mass concentration of CFD, initial pH of solution 6.68, mass concentration of PMS 0.30 g/L, mass concentration of AO7 50 mg/L and reaction temperature 30 °C, the degradation rate of AO7 in 100 mL of the system reached 96.88% at 60 min. The degradation process of AO7 in CFD+PMS system was in line with the pseudo-first-order kinetic model, and

收稿日期: 2022-12-02; 定用日期: 2023-02-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20221103

基金项目: 国家科技支撑计划项目 (2012BAC11B07); 江西省科技厅自然科学基金资助项目 (20122BAB203027)

作者简介: 陈锦富 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: 1240677855@qq.com. 联系人: 严群 (1973—), 女, 副教授, E-mail: 1068630@qq.com.

the AO7 degradation rate constant was 1.98 times higher than that in pure CuFe₂O₄+PMS system. The CFD+PMS system, with a low activation energy (31.77 kJ/mol), could be applied in a wide pH range (5~11). The main active substances in the degradation process were singlet oxygen (¹O₂) and •O₂⁻, while SO₄^{-•} and •OH were also produced.

Key words: advanced oxidation; CuFe₂O₄; diatomite; peroxymonosulfate; acid orange 7; water treatment technology

染料废水是主要的工业废水之一,特别是偶氮染料,占据了工业染料使用量的 60%,其可生化性差、排放量大、污染物浓度高等特点带来了严重的生态环境问题^[1]。过硫酸盐高级氧化技术因其氧化能力强、化学稳定性高而被广泛用于处理难降解污染物。与基于羟基自由基(•OH)的高级氧化技术相比,通过活化过硫酸盐产生的硫酸根自由基(SO₄^{-•})具有更高的氧化还原电位(2.6~3.1 eV)、更长的半衰期(30~40 μs)及更广的 pH 适用范围(2.0~9.0)^[2]。

在众多过硫酸盐活化方式中,过渡金属活化具有能耗量少、成本低、设备依赖性低等优势,被视为经济、有效的活化方式之一^[3-4]。其中,具有双金属协同作用的铁氧体尖晶石(MFe₂O₄,其中M=Mn、Fe、Cu、Ni、Co、Zn等)因其优良的活化性能和磁回收性受到较多关注^[5]。作为铁氧体的纳米CuFe₂O₄具有良好的活性,而高表面能使其容易团聚,导致反应位点减少、活化性能降低^[6-7],影响活化效率^[8]。为改善上述问题,科研人员将其与分散性载体(如矿物土壤^[9]、碳材料^[10]等)结合,进行相关研究。而硅藻土(DIA)作为一种廉价、易获得、资源丰富的黏土,具有孔隙率高和比表面积大等特点,已成为良好的材料载体^[11],其能够分散金属活性位点,增加材料比表面积^[12]。此外,硅藻土表面含有的丰富羟基能够充当金属位点和过硫酸盐的桥梁,已被用于负载多种金属^[13-14]。

本研究拟采用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法来制备磁性复合材料CuFe₂O₄/硅藻土(CFD),利用不同技术对其进行表征,考察其活化过一硫酸盐降解偶氮染料酸性橙 7(AO7)的性能,探究不同反应条件对该体系的影响,并分析其反应机制,旨在为过渡金属材料活化过硫酸盐提供借鉴。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三水合硝酸铜[Cu(NO₃)₂•3H₂O]、九水合硝酸铁[Fe(NO₃)₃•9H₂O]、柠檬酸(C₆H₁₀O₈)、无水乙醇(C₂H₆O)、AO7(C₁₆H₁₁N₂NaO₄S)、过硫酸氢钾(KHSO₅,质量分数42%~46%,PMS)、叔丁醇(C₄H₁₀O)、组氨酸(C₆H₉N₃O₂)、对苯醌(C₆H₄O₂)、

KH₂PO₄、NaHCO₃、KNO₃、KCl、硫酸(H₂SO₄)、NaOH,硅藻土(DIA,CP),其余均为分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;超纯水,自制。

Sigma 300 扫描电子显微镜,德国 ZEISS 公司; SmartLab SE X 射线衍射仪,日本理学株式会社; Niolet iN10 傅里叶变换显微红外光谱仪、K-Alpha X 射线光电子能谱仪,美国赛默飞世尔科技公司; UV-3600 型紫外-可见分光光度计,日本岛津公司; RXF1200-4.5-12 型箱式电阻炉,上海热凡高温设备有限公司。

1.2 制备方法

采用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法制备磁性复合材料 CFD。

将 0.5 g 硅藻土加入到 40 mL 超纯水中,搅拌均匀后,加入 2.517 g (0.0104 mol) Cu(NO₃)₂•3H₂O 和 8.417 g (0.0208 mol) Fe(NO₃)₃•9H₂O [$n(\text{Cu}) : n(\text{Fe})=1 : 2$] 搅拌 30 min,得到分散液 A;接着,将 6.567 g (0.0312 mol,金属盐物质的量总和)柠檬酸溶解在 20 mL 超纯水中;然后,将其缓慢滴加到分散液 A 中,继续搅拌 30 min;最后,温度保持 95 °C 直至形成干凝胶,将干凝胶研磨成粉后放入马弗炉中,以 10 °C/min 升温至 400 °C,在此温度下煅烧 2 h。煅烧后的材料用无水乙醇和超纯水交替洗涤 3 次,再放入 60 °C 烘箱干燥 12 h,得到 CFD,备用。并以同样方法,不添加硅藻土来制备 CuFe₂O₄ 进行有机偶氮染料降解性能的对比。

1.3 表征方法和性能测试

SEM 测试:样品喷金,形貌拍摄时加速电压为 3 kV。XRD 测试:Cu 靶,电压 40 kV,电流 30 mA,扫描速率 5 (°)/min,扫描范围为 10°~70°。FTIR 测试:分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 32 次,波数范围 400~4000 cm⁻¹。XPS 测试:激发源 Al K_α 射线,工作电压 12 kV,灯丝电流 6 mA,全谱扫描通能为 150 eV,步长 1 eV,窄谱扫描通能为 50 eV,步长 0.1 eV。

1.4 降解实验

在 300 mL 烧杯中配制 100 mL 质量浓度为 50 mg/L 的 AO7 溶液模拟染料废水,溶液初始 pH 为 6.68 (未调),加入 0.05 g 材料后放入水浴摇床中,在 30 °C 下,以 180 r/min 的转速摇晃 30 min 以达到吸附解吸平衡,随后加入 0.03 g PMS 反应 60 min,期间每 10 min

取 2 mL 反应溶液用 0.45 μm 滤头过滤后加入 10 mL 比色管中, 再加入 2 mL 无水乙醇终止反应, 并用超纯水定容至 10 mL; 用紫外-可见分光光度计在 484 nm 处测试溶液吸光度, 计算溶液中 AO7 质量浓度, 再通过式 (1) 以计算其降解率 (η, %), 并用式 (2) 对降解过程进行准一级动力学拟合:

$$\eta / \% = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

$$-\ln(\rho/\rho_0) = k \times t \quad (2)$$

式中: ρ₀ 为初始溶液 AO7 质量浓度, mg/L; ρ 为反应 t 时溶液中 AO7 质量浓度, mg/L; k 为速率常数, min⁻¹; t 为反应时间, min。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 SEM 分析

首先, 通过 SEM 观察了硅藻土、CuFe₂O₄ 和 CFD 的形貌, 结果见图 1。

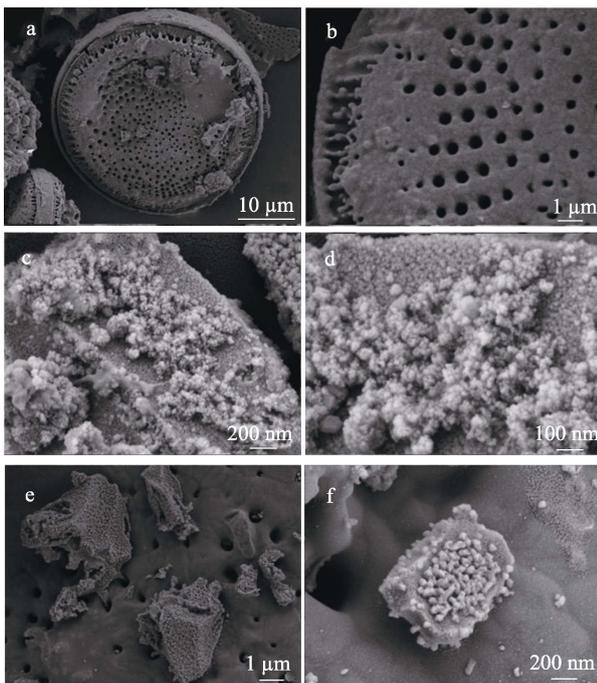


图 1 硅藻土 (a、b)、CuFe₂O₄ (c、d) 和 CFD (e、f) 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of diatomite earth (a, b), CuFe₂O₄ (c, d) and CFD (e, f)

由图 1a、b 可知, 未经负载的硅藻土圆盘状的表面呈现出丰富有序的天然孔隙结构, 这为制备过程中硅藻土稳固吸附 CuFe₂O₄ 颗粒提供了有利的条件。图 1c、d 显示 CuFe₂O₄ 呈现出不规则的块状, 且具有明显的边缘, 其表面附着大小不一的球形晶体颗粒, 部分球形颗粒大量堆积形成表面粗糙的颗粒聚集体, 证实了其存在颗粒团聚问题。由图 1e、

f 可知, 负载后的 CFD 表面孔隙结构完好, 表明该制备过程不会对硅藻土结构造成破坏, 能保留其形态特征; 并且 CuFe₂O₄ 颗粒均匀地以块状结构分散附着在硅藻土表面, 说明通过负载硅藻土能够在一定程度上改善 CuFe₂O₄ 的团聚问题。

2.1.2 XRD 分析

为进一步分析负载前后不同材料的晶体结构特征, 验证 CFD 表面负载材料为 CuFe₂O₄ 晶体颗粒, 进行了 XRD 表征, 结果见图 2。

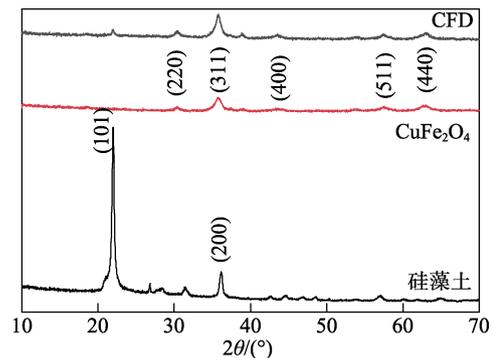


图 2 不同材料的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of different materials

由图 2 可知, 硅藻土特征峰与标准卡 (JCPDS No. 39-1425) 匹配良好, 说明硅藻土晶型完整^[15], 在 2θ=21.98° 和 36.08° 处出现了较为明显且尖锐的特征峰, 归属于无定形 SiO₂ 的 (101)、(200) 晶面^[13]。CuFe₂O₄ 的主要衍射峰出现在 2θ=30.18°、35.54°、43.20°、57.13°、62.74°, 与标准卡 (JCPDS No. 77-0010) 的 (220)、(311)、(400)、(511)、(440) 晶面匹配良好, 说明该方法制得的晶体纯度较高^[10]。而制备的 CFD 同时存在硅藻土和纯 CuFe₂O₄ 的主要特征峰, 其中 CFD 中硅藻土特征峰强度较弱, 主要是因为 CFD 的硅藻土含量较低。结果表明, CFD 表面上覆盖的球形晶体颗粒为 CuFe₂O₄。

2.1.3 FTIR 分析

为确定材料的分子结构和官能团, 使用 FTIR 对硅藻土、CuFe₂O₄ 和 CFD 进行了测试, 结果见图 3。

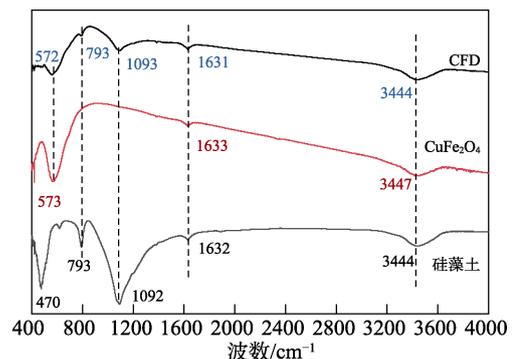


图 3 不同材料的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of different materials

由图 3 可知, CuFe₂O₄ 和 CFD 在 573 cm⁻¹ 附近都有尖晶石型化合物四面体中的 Fe—O 键^[37], 而 470 和 1092 cm⁻¹ 处的吸收峰为 Si—O—Si 键的伸缩振动, 793 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于硅藻土中杂质的 Si—O—Al 键的伸缩振动。3 种材料在 3444 和 1633 cm⁻¹ 附近都有吸收峰, 这归属于材料吸附的水分子和材料表面的羟基^[39]。从图 3 可以看出, CFD 同时具备两种材料的特征吸收峰, 证明材料复合成功, 并表明 CFD 存在表面羟基。

2.2 不同体系对 AO7 的降解效果

按 1.4 节实验方法, 在 AO7 质量浓度 50 mg/L、溶液初始 pH 为 6.68、材料质量浓度 0.50 g/L、PMS 质量浓度 0.30 g/L、环境温度 30 °C 的反应条件下, 比较了 PMS、CuFe₂O₄、CFD、DIA+PMS、CuFe₂O₄+DIA+PMS、CuFe₂O₄+PMS、CFD+PMS 不同体系对 AO7 的降解率, 结果见图 4。并对不同体系的降解过程进行了准一级动力学拟合, 结果见表 1。

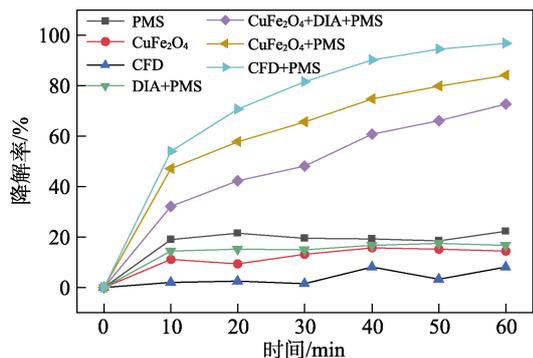


图 4 不同体系对 AO7 降解率的影响

Fig. 4 Effect of different systems on degradation rate of AO7

表 1 不同体系降解 AO7 的准一级降解动力学拟合

Table 1 Pseudo-first order kinetic parameters of AO7 degradation by different systems

体系	准一级动力学方程	k/min ⁻¹	R ²
DIA+CuFe ₂ O ₄ +PMS	-ln(ρ/ρ ₀)=0.0202t+0.095	0.0202	0.9794
CuFe ₂ O ₄ +PMS	-ln(ρ/ρ ₀)=0.0284t+0.202	0.0284	0.9597
CFD+PMS	-ln(ρ/ρ ₀)=0.0561t+0.085	0.0561	0.9959

由图 4 可知, 当体系为 PMS、CuFe₂O₄、CFD、DIA+PMS 时, 对 AO7 的 60 min 降解率均较低, 分别为 22.10%、14.45%、8.08%、16.72%, 而当体系为 CuFe₂O₄+DIA+PMS、CuFe₂O₄+PMS、CFD+PMS 时, AO7 60 min 时的降解率分别为 72.60%、84.10%、96.88%, AO7 的降解效果有明显提升, 其中, CFD+PMS 对 AO7 的降解率最高, 与 CuFe₂O₄+PMS 和 CuFe₂O₄+DIA+PMS 相比, 其降解率分别高出 12.78%和 24.28%。

由表 1 可知, CuFe₂O₄+DIA+PMS、CuFe₂O₄+PMS、

CFD+PMS 体系的降解速率常数分别为 0.0202、0.0284、0.0561 min⁻¹, 由此说明, CFD 中的 CuFe₂O₄ 和硅藻土之间存在协同作用, 硅藻土作为载体能够提升 CuFe₂O₄ 的分散性并增加材料的活性位点, 表面羟基也可以作为 PMS 活化的反应位点, 促进活性物质的产生^[16]。而 CFD+PMS 体系的降解速率常数比 CuFe₂O₄+PMS 提升了 1.98 倍, 说明 CFD 比 CuFe₂O₄ 能够更有效地活化 PMS 降解 AO7。

2.3 不同因素对 CFD+PMS 体系降解 AO7 的影响

按照 1.4 节实验方法, 固定其他反应条件, 分别考察了 CFD 质量浓度、PMS 质量浓度、溶液初始 pH、温度和不同阴离子对 CFD+PMS 体系降解 AO7 的影响。

2.3.1 CFD 质量浓度对 CFD+PMS 体系降解 AO7 的影响

首先, 考察了 CFD+PMS 体系中 CFD 质量浓度对 AO7 降解率的影响, 并拟合了准一级动力学, 结果见图 5。

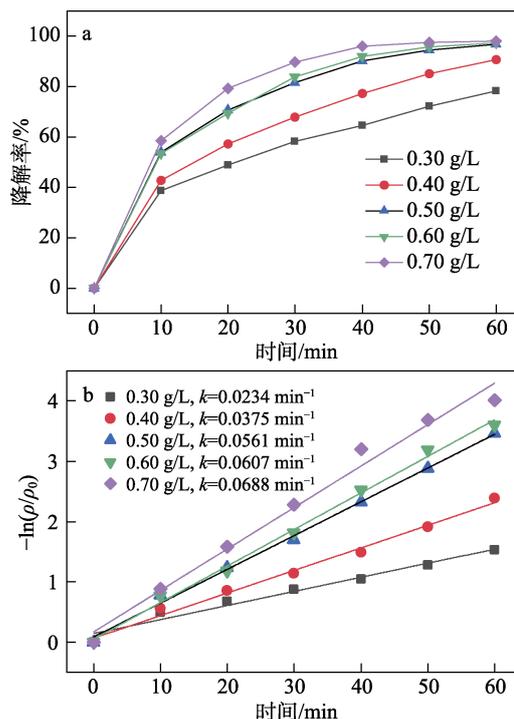


图 5 不同 CFD 质量浓度对 AO7 降解率的影响 (a) 及准一级动力学拟合曲线 (b)

Fig. 5 Effect of CFD mass concentration on degradation rate of AO7 (a) and pseudo-first order kinetic fitting curves (b)

当 CFD 质量浓度从 0.30 g/L 升至 0.50 g/L 时, AO7 60 min 时的降解率从 78.36% 升至 96.88%, 相应的降解速率常数从 0.0234 min⁻¹ 增至 0.0561 min⁻¹。这是因为, CFD 质量浓度的增加会向 PMS 提供更多的活性位点, 同时也提高了 CFD 与溶液中 PMS、AO7 的接触面积, 提升了活性物质生成速率, 从而

提高了 AO7 的降解率。而当 CFD 质量浓度 > 0.50 g/L 时, AO7 的降解率从 96.88% 升至 98.19%, 提升不明显。这是因为, 过多的 CFD 投加会加重 CFD 的聚集, 而这些活性位点不能被氧化剂有效利用, 从而影响降解率的进一步提升^[10]。因此, 后续实验选择 CFD 质量浓度为 0.50 g/L。

2.3.2 PMS 质量浓度对 CFD+PMS 体系降解 AO7 的影响

氧化剂 PMS 的质量浓度也会直接影响 AO7 的降解效果, 因此探究了 PMS 质量浓度对 CFD 降解 AO7 的影响, 并拟合了准一级动力学, 结果见图 6。

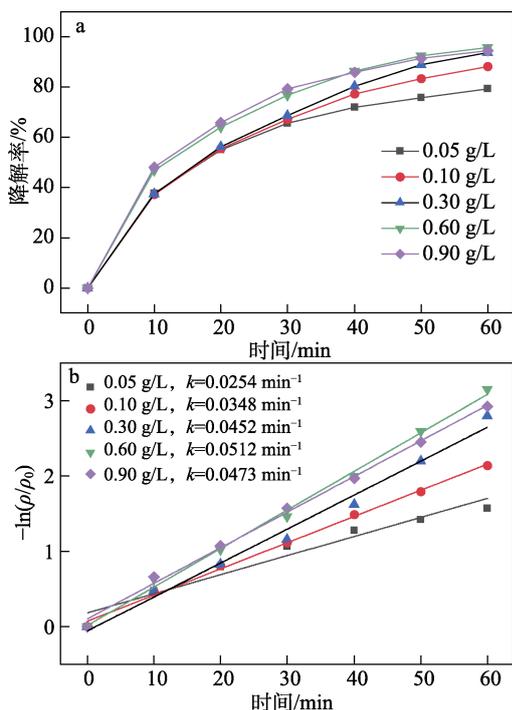
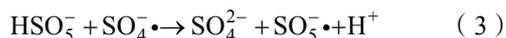


图 6 PMS 质量浓度对 AO7 降解率的影响 (a) 及准一级动力学拟合曲线 (b)

Fig. 6 Effect of PMS mass concentrations on degradation rate of AO7 (a) and pseudo-first order kinetic fitting curves (b)

由图 6 可知, 随着 PMS 质量浓度从 0.05 g/L 升至 0.90 g/L, 其 60 min 时降解率分别为 79.30%、88.25%、93.89%、95.72%、94.62%, 降解速率常数在 0.0254~0.0512 min^{-1} 之间。PMS 质量浓度的增加可以提升自由基的生成速率, 使 AO7 降解速度更快, 但 PMS 质量浓度 > 0.30 g/L, 升至 0.60、0.90 g/L 时, 二者降解率相比于 0.30 g/L 时分别提升 1.83%、0.73%, 降解率提升有限, 这一方面是因为过量的 PMS 会受制于 CFD 有限的活性位点, 另一方面是因为 PMS 质量浓度过高会发生自猝灭反应。如式 (3) 所示, 大量的 HSO_5^- 会抢夺溶液中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ^[9]。综合考虑, 选择 PMS 质量浓度为 0.30 g/L 进行后续实验。



2.3.3 AO7 溶液初始 pH 对 CFD+PMS 体系降解 AO7 的影响

染料废水的 pH 是影响有机污染物降解过程的一个重要参数, 其可以影响材料的活性、稳定性、氧化电位和表面性质以及活性物质的生成^[17]。因此, 考察了该体系在不同 AO7 溶液初始 pH 条件下的降解情况, 结果见图 7。

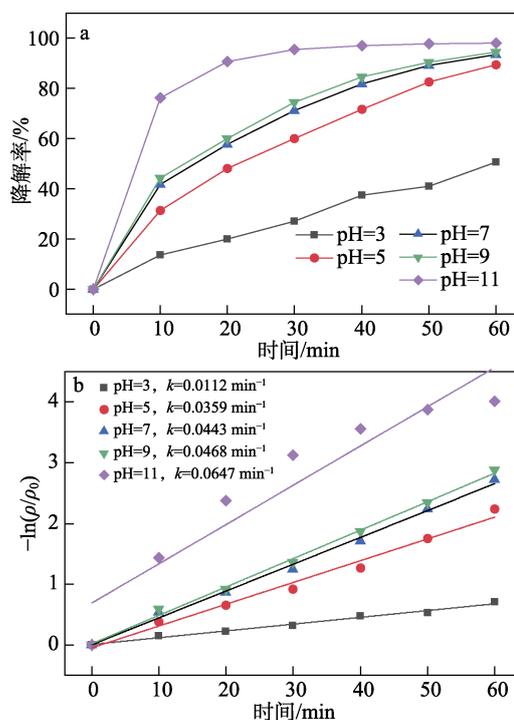


图 7 AO7 溶液初始 pH 对 AO7 降解率的影响 (a) 及准一级动力学拟合曲线 (b)

Fig. 7 Effect of initial pH of AO7 solution on degradation rate of AO7 (a) and pseudo-first order kinetic fitting curves (b)

由图 7 可见, 在 pH 分别为 3 和 5 时, AO7 60 min 时降解率分别为 50.74%、89.33%, 降解速率常数分别为 0.0112、0.0359 min^{-1} 。由活化机理可知, 当 pH 较低时, 溶液中存在的大量 H^+ 会与 HSO_5^- 的过氧键形成氢键, 从而形成一种稳定结构, HSO_5^- 难以被断裂活化^[10,18-19], 且随着 H^+ 浓度的升高, 这种作用会更加明显。此外, 低 pH 溶液中的 H^+ 会充当 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的猝灭剂^[20], 导致 AO7 降解率的下降。而当溶液初始 pH 从 7 升至 11 时, AO7 60 min 时降解率从 93.41% 升至 98.20%, 准一级速率常数从 0.0443 min^{-1} 提升到 0.0647 min^{-1} , 降解速率明显提升。在强碱性条件下, PMS 可以被碱激活^[21] 产生自由基, 并且 pH 的升高在减弱 H^+ 抑制作用的同时, 还会提升 CFD 表面的羟基数量, 从而加速电子转移^[22], 这些影响使此体系在碱性条件的降解率升高。以上结果表明, CFD+PMS 体系 pH 适用范围较广 (5~11)。

2.3.4 温度对 CFD+PMS 体系降解 AO7 的影响

温度也是影响反应过程的一项重要参数, 探究了不同温度下 (30、35、40 °C) AO7 的降解效果, 结果见图 8。

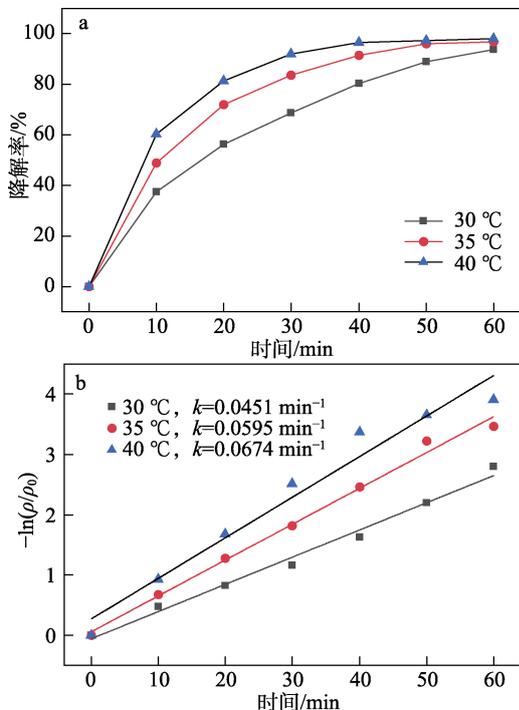


图 8 温度对降解 AO7 的影响 (a) 及准一级动力学拟合曲线 (b)
Fig. 8 Effect of temperatures on degradation rate of AO7 (a) and pseudo-first order kinetic fitting (b)

由图 8 可以发现, 当温度从 30 °C 升至 40 °C 时, AO7 降解率从 93.89% 升至 97.98%, 降解速率常数从 0.0451 min^{-1} 增至 0.0674 min^{-1} 。这是因为温度的升高不仅会增加分子的运动速度, 提升分子碰撞效率^[23], 还能促进 PMS 过氧键的断裂分解, 从而提升反应速率。此外, 通过阿伦尼乌斯方程^[24], 如式 (4) 所示, 计算出该反应活化能 (E_a) 为 31.77 kJ/mol, 以上结果表明, 升高温度对该体系有促进作用, 较低的 E_a 表明 CFD 活化性能良好。

$$\ln k = \ln A - E_a / RT \quad (4)$$

式中: k 为反应速率常数, min^{-1} ; A 为指前因子; R 为通用气体常数, $8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为开氏温度, K ; E_a 为反应活化能, kJ/mol 。

2.3.5 阴离子对 CFD+PMS 体系降解 AO7 的影响

溶液中阴离子种类为影响反应过程的一项重要因素, 因此, 探讨了水中常见阴离子 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 对 CFD+PMS 体系的影响, 所添加阴离子浓度均为 5 mmol/L, 并以不加阴离子为对照组, 结果见图 9。

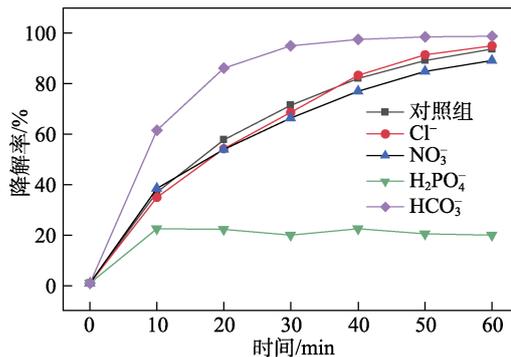


图 9 不同阴离子对 CFD+PMS 体系的影响
Fig. 9 Effect of different anions on CFD+PMS system

由图 9 可知, 对照组、添加 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 后 AO7 60 min 时的降解率分别为 93.81%、94.97%、89.17%、98.88%、19.94%, 表明 Cl^- 和 NO_3^- 对该体系的降解效果影响不大。而当添加了 HCO_3^- 后, AO7 60 min 时降解率为 98.88%, 反应速率常数提高至 0.0871 min^{-1} , 这是因为, 低浓度的 HCO_3^- 可加速 PMS 分解产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$, 从而促进氧化反应^[8,25]。而 H_2PO_4^- 加入后, AO7 降解率在 10 min 后一直保持在 20% 左右, AO7 降解持续受到抑制。有研究表明, H_2PO_4^- 会竞争 CFD 上的有限活性位点, 与过渡金属配位^[26], 并会清除掉部分自由基^[8]。因此, H_2PO_4^- 的存在会抑制反应的进行。

2.4 降解机制分析

2.4.1 猝灭实验

为了确定降解过程中产生的自由基种类及作用程度, 进行了猝灭实验, 在 AO7 质量浓度为 50 mg/L、CFD 质量浓度为 0.50 g/L、PMS 质量浓度为 0.30 g/L、溶液初始 pH 为 6.68、反应温度为 30 °C 的条件下, 分别向 100 mL 上述体系中加入 (0.5、1.0、1.5 mol/L) 乙醇、(0.5、1.0、1.5 mol/L) 叔丁醇、5 mmol/L 组氨酸、5 mmol/L 对苯醌猝灭不同种类的自由基, 以不加猝灭剂为对照组, 结果见图 10。

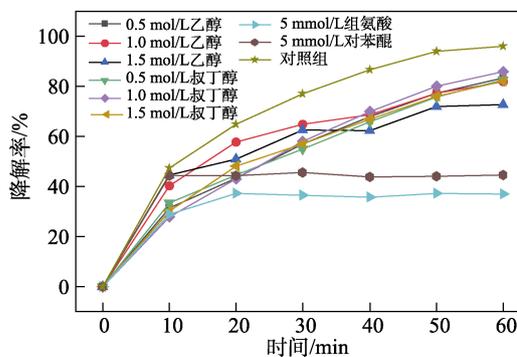


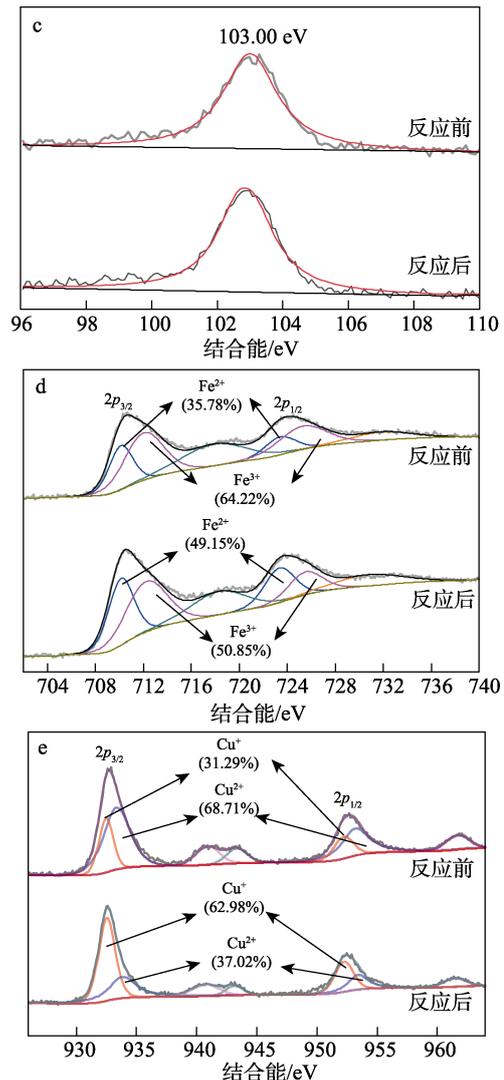
图 10 不同猝灭剂对 CFD+PMS 体系的影响
Fig. 10 Effect of different quenchers on CFD+PMS system

由于猝灭剂与不同活性物质之间的反应速率常数

不同，叔丁醇常用来猝灭 $\cdot\text{OH}$ [$k=(3.8\sim 7.6)\times 10^8 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$]和 $\text{SO}_4\cdot^-$ [$k=(4.0\sim 9.1)\times 10^5 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$]，而乙醇常用来猝灭 $\cdot\text{OH}$ [$k=(1.2\sim 2.8)\times 10^9 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$]和 $\text{SO}_4\cdot^-$ [$k=(1.6\sim 7.7)\times 10^7 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$] [27-28]。由图 10 可知，在 60 min 时，对照组的 AO7 降解率为 95.97%，而添加了 (0.5、1.0、1.5 mol/L) 叔丁醇组的降解率分别为 82.61%、85.93%、82.00%，此外，添加了同样浓度 (0.5、1.0、1.5 mol/L) 乙醇后，AO7 降解率分别降至 83.48%、81.82%、72.60%，结果表明，降解过程中有 $\text{SO}_4\cdot^-$ 及 $\cdot\text{OH}$ 生成，而这两种猝灭剂较低的抑制效果也表明降解过程还存在其他活性物质。因此，添加对苯醌和组氨酸分别用来猝灭 $\cdot\text{O}_2^-$ [$k=9.6\times 10^8 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$] [29]和单线态氧 ($^1\text{O}_2$) [$k=2.0\times 10^9 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$] [30]。当加入 5 mmol/L 对苯醌后，AO7 降解率降至 44.64%，相比于对照组下降 51.33%，证明 CFD+PMS 体系会产生 $\cdot\text{O}_2^-$ 。而加入 5 mmol/L 组氨酸后，AO7 60 min 时降解率较对照组下降 59.07%。以上结果表明，CFD+PMS 体系中会产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4\cdot^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 4 种活性物质，通过自由基和非自由基途径同时降解 AO7。

2.4.2 XPS 分析

为进一步分析活化机理，通过 XPS 分析了 2.4.1 节对照组实验中 CFD 材料 1 次反应前后的价态变化及元素组成，结果见图 11。由图 11a 可以看到，结合能为 103.00、530.75、711.18、933.11 eV 处的峰分别对应 CFD 中的 Si、O、Fe、Cu 4 种元素，且反应前后的元素价态基本没有发生变化，证明了 CFD 的稳定性。



a—XPS 全谱；b—O 高分辨 XPS 谱图；c—Si 高分辨 XPS 谱图；d—Fe 高分辨 XPS 谱图；e—Cu 高分辨 XPS 谱图；

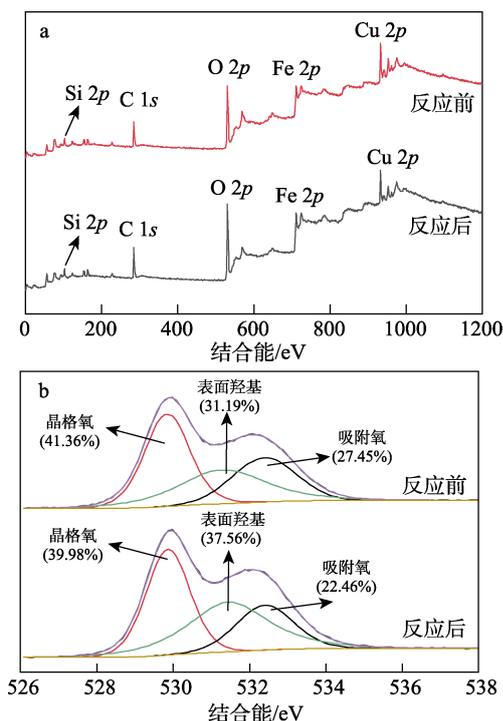


图 11 CFD 的 XPS 谱图

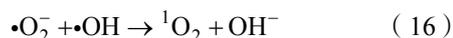
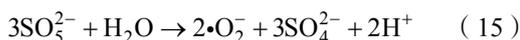
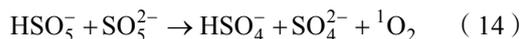
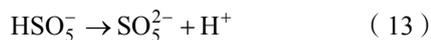
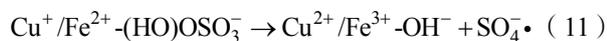
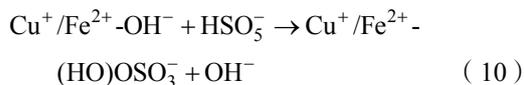
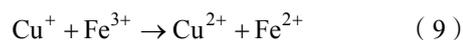
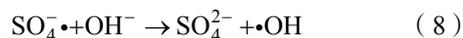
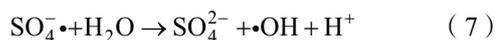
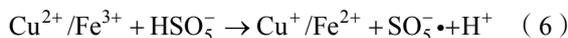
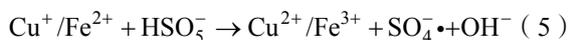
Fig. 11 XPS spectra of CFD

由图 11b 可以发现，结合能 529.87 eV 处的峰为晶格氧，结合能 532.39 eV 处的峰为吸附水中的氧，结合能 531.22 eV 处的峰为表面羟基氧 [32]，通过峰面积计算可得，反应前后羟基氧的相对含量从 31.19% 上升到 37.56%，证明了材料表面发生了羟基化。由图 4c 可见，结合能 103.00 eV 处的峰为硅藻土中的硅氧键 [36]。由图 11d 可见，结合能为 710.13、712.04 eV 的峰对应 Fe²⁺ 和 Fe³⁺ [37]，而结合能为 717.87 和 731.86 eV 处的峰为 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 轨道的卫星峰 [10]，反应 60 min 后，材料中 Fe²⁺ 相对含量从 35.78% 提升到 49.15%，而 Fe³⁺ 相对含量从 64.22% 降至 50.85%。由图 11e 可见，结合能为 932.46、933.29 eV 处出现了 Cu⁺、Cu²⁺ 的主峰及对应轨道的卫星峰 [38]，反应前 Cu⁺ 和 Cu²⁺ 的相对含量分别为 31.29% 和 68.71%，反应后分别变为 62.98% 和 37.02%。以上结果表明，CFD 的主要金属价态为

Fe³⁺和 Cu²⁺, 且进一步表明材料在活化 PMS 的过程中存在 Fe³⁺/Fe²⁺、Cu²⁺/Cu⁺的价态转化。

2.4.3 活性物质生成机制

结合 XPS 表征结果和猝灭实验的结果对 CFD+PMS 体系的活性物质生成机制进行讨论, 在反应过程中 Fe²⁺/Fe³⁺、Cu⁺/Cu²⁺的价态转化将对 PMS 活化起到重要作用, 材料表面的金属能通过金属氧化还原对之间的电子转移活化 PMS [式 (5)], 而产生的 SO₄•能进一步和 H₂O、OH⁻反应生成•OH^[21] [式 (7)、(8)], 生成的 Fe³⁺、Cu²⁺随后又被 HSO₅⁻还原为 Fe²⁺、Cu⁺^[32] [式 (6)], 从而实现了金属离子在活化 PMS 过程中的价态循环; 另一方面, 由于 Fe³⁺/Fe²⁺电位 (0.77 V) 和 Cu²⁺/Cu⁺电位 (0.15 V) 之间存在电位差^[33], Cu⁺会促进 Fe³⁺还原为具有活性的 Fe²⁺ [式 (9)], 使金属价态互相转化, 从而实现双金属协同; 同时材料表面与金属结合的羟基也会促进 PMS 的活化 [式 (10)、(11)]。此外, 反应过程中产生的 SO₅•会与 H₂O 分子结合生成 ¹O₂^[27] [式 (12)], PMS 的自分解也会产生部分 ¹O₂和•O₂^[34] [式 (13)~(15)], 而生成的•O₂也会进一步和•OH 反应生成 ¹O₂^[35] [式 (16)]。这些反应过程中产生的活性物质将共同参与 AO7 的降解, 使其降解为小分子, 具体流程见图 12。



2.5 CFD 循环利用性

为了进一步探究 CFD 的循环利用性, 在 AO7 质量浓度为 50 mg/L、CFD 质量浓度为 0.50 g/L、PMS 质量浓度为 0.30 g/L、溶液初始 pH 为 6.68、反应温度为 30 °C 的条件下, 对其进行 3 次循环利用实验。CFD 回收过程: 将装有 CFD、反应溶液的烧杯置于

磁铁块上, 待 CFD 聚集在烧杯底部后, 倒出反应溶液, 用无水乙醇和超纯水交替清洗烧杯中的 CFD 3 次, 清洗期间继续利用磁铁进行回收, 清洗之后将装有 CFD 的烧杯置于 60 °C 烘箱中烘干 12 h, 以用于循环实验, 结果见图 13。

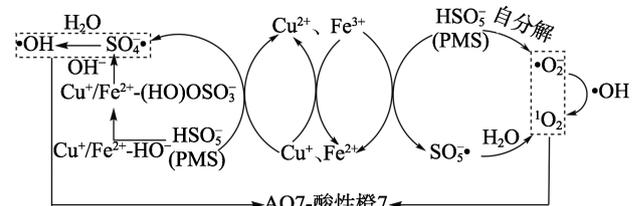


图 12 CFD+PMS 体系活性物质产生机制示意图

Fig. 12 Schematic diagram of free radical generation in CFD+PMS system

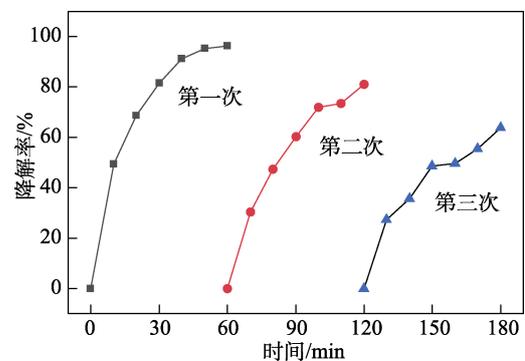


图 13 CFD 的循环利用性

Fig. 13 Reusability of CFD

由图 13 可知, 3 次循环实验中 AO7 60 min 时的降解率分别为 96.88%、81.19%、63.95%, 这说明 CFD 具有一定的可重复使用性。而第二、三次相较于第一次降解率分别下降了 16.20%、34.00%, 这是因为, 随着 CFD 利用次数的增加, 降解过程中 CFD 的活性位点会逐渐减少, 材料性能持续衰减; 而染料也会附着在材料表面, 降低了反应物与活性位点的接触机会。但材料 CFD 丰富的活性位点使其仍具有良好的活化能力, 同时材料的磁性也为其回收利用提供了优势。

3 结论

(1) 以硅藻土为载体, 采用柠檬酸辅助溶胶-凝胶法制备了磁性复合材料 CFD, 并用作 PMS 的非均相活化剂, SEM、XRD、FTIR、XPS 表征结果表明, CFD 表面分散负载的球形颗粒为 CuFe₂O₄, CFD 的表面羟基及材料上的 Fe²⁺/Fe³⁺、Cu⁺/Cu²⁺参与了 PMS 的活化;

(2) 与 CuFe₂O₄ 相比, CFD 活化 PMS 降解 AO7 的反应速率常数提升了 1.98 倍, 在 CFD 质量浓度

为 0.50 g/L、PMS 质量浓度为 0.30 g/L、AO7 质量浓度为 50 mg/L、溶液初始 pH 为 6.68、反应温度为 30 °C 的条件下, 60 min 时 AO7 降解率达到了 96.88%, 并且该体系在较宽的 pH (5~11) 范围内显示出良好的活化效果, pH 为 3 时降解过程被抑制; 在阴离子影响实验中, 除 H_2PO_4^- 有抑制作用外, NO_3^- 和 Cl^- 无明显抑制作用, 而 HCO_3^- 对体系表现出促进作用;

(3) 自由基猝灭实验结果表明, CFD+PMS 体系在反应过程中产生了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 4 种活性物质, 其中 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 为主要活性物质; 而 CFD 循环利用第三次仍有 60% 以上的 AO7 降解率, 且具有磁回收功能, 实现了 CuFe_2O_4 金属材料的效能提升, 为研究尖晶石材料活化过硫酸盐提供了参考。

参考文献:

- REN N Q (任南琪), ZHOU X J (周显娇), GUO W Q (郭婉茜), *et al.* A review on treatment methods of dye wastewater[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2013, 64(1): 84-94.
- HUANG R, YANG J P, CAO Y J, *et al.* Peroxymonosulfate catalytic degradation of persistent organic pollutants by engineered catalyst of self-doped iron/carbon nanocomposite derived from waste toner powder[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 291: 120963.
- TIAN T T (田婷婷), LI C Y (李朝阳), WANG Z D (王召东), *et al.* Research progress of transition metal activated persulfate to degrade organic wastewater[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2020, 40(6): 3480-3488.
- LI Y H (李英豪), ZHENG X Q (郑向前), GAO X Y (高晓亚), *et al.* Preparation of CoFe_2O_4 and its peroxymonosulfate activation for degradation of sulfamethoxazole[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(5): 1020-1027.
- KEFENI K K, MAMBA B B, MSAGATI T A. Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 188: 399-422.
- WEI Y F, LIU H, LIU C B, *et al.* Fast and efficient removal of As (III) from water by CuFe_2O_4 with peroxymonosulfate: Effects of oxidation and adsorption[J]. *Water Research*, 2019, 150: 182-190.
- XIN J Y, LIU Y, NIU L Y, *et al.* Three-dimensional porous CuFe_2O_4 for visible-light-driven peroxymonosulfate activation with superior performance for the degradation of tetracycline hydrochloride[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136616.
- LEI X M, YOU M G, PAN F, *et al.* $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{GO}$ nanocomposite as an effective and recoverable catalyst of peroxymonosulfate activation for degradation of aqueous dye pollutants[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(12): 2216-2220.
- DONG X B, REN B X, SUN Z M, *et al.* Monodispersed CuFe_2O_4 nanoparticles anchored on natural kaolinite as highly efficient peroxymonosulfate catalyst for bisphenol A degradation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 253: 206-217.
- HUANG Q L, CHEN C J, ZHAO X L, *et al.* Malachite green degradation by persulfate activation with $\text{CuFe}_2\text{O}_4@\text{biochar}$ composite: Efficiency, stability and mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105800.
- DONG X B, SUN Z M, ZHANG X W, *et al.* Synthesis and enhanced solar light photocatalytic activity of a C/N Co-doped $\text{TiO}_2/\text{diatomite}$ composite with exposed (001) facets[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2018, 71(5): 315-324.
- PEI J S (裴俊绅), CHEN Y (陈勇), GU K C (谷科成), *et al.* Research progress of $\text{TiO}_2/\text{diatomite}$ composite photocatalyst[J]. *Development and Application of Materials (材料开发与应用)*, 2018, 33(2): 107-117.
- NIU L J, XIAN G, LONG Z Q, *et al.* $\text{MnCeO}_3/\text{diatomite}$ catalyst for persulfate activation to degrade organic pollutants[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 89: 206-217.
- DE NAMOR A F D, EL GAMOUZ A, FRANGIE S, *et al.* Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 241: 14-31.
- CAO X H (曹小华), REN J (任杰), LIU M S (柳闽生), *et al.* Synthesis of butyl *p*-hydroxybenzoate over diatomite supported phosphotungstic acid with dawson structure[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2013, 42(2): 191-197.
- LI C Q, HUANG Y, DONG X B, *et al.* Highly efficient activation of peroxymonosulfate by natural negatively-charged kaolinite with abundant hydroxyl groups for the degradation of atrazine[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 247: 10-23.
- GAO Z M, ZHU J Z, ZHU Q Z, *et al.* Spinel ferrites materials for sulfate radical-based advanced oxidation process: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 847: 157405.
- YANG K (杨珂), TANG Q (唐琪), YANG X D (杨晓丹), *et al.* Degradation of Rhodamine B by heterogeneous activation of persulfate with copper ferrate[J]. *China Environmental Science (中国环境科学)*, 2019, 39(9): 3761-3769.
- WANG Y R, TIAN D F, CHU W, *et al.* Nanoscaled magnetic CuFe_2O_4 as an activator of peroxymonosulfate for the degradation of antibiotics norfloxacin[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 212: 536-544.
- WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502-1517.
- QI C D, LIU X T, MA J, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2016, 151: 280-288.
- LI Y, BAGHI R, FILIP J, *et al.* Activation of peroxydisulfate by ferrite materials for phenol degradation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(9): 8099-8108.
- LI Y, MA S L, XU S J, *et al.* Novel magnetic biochar as an activator for peroxymonosulfate to degrade bisphenol A: Emphasizing the synergistic effect between graphitized structure and CoFe_2O_4 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124094.
- AHMED A, USMAN M, YU B, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using superparamagnetic $\beta\text{-CD-CoFe}_2\text{O}_4$ catalyst for the removal of endocrine-disrupting bisphenol A: Performance and degradation mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 279: 119752.
- ZHAO L, SUN Z Z, MA J, *et al.* Influencing mechanism of bicarbonate on the catalytic ozonation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb supported manganese[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 322(1/2): 26-32.
- ZHANG T, LI C J, MA J, *et al.* Surface hydroxyl groups of synthetic $\alpha\text{-FeOOH}$ in promoting OH generation from aqueous ozone: Property and activity relationship[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 82(1/2): 131-137.
- LI Z S, TANG X K, HUANG G H, *et al.* Bismuth MOFs based hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3$ composite: An efficient heterogeneous peroxymonosulfate activator for azo dyes degradation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 242: 116825.
- DING Y B, ZHU L H, WANG N, *et al.* Sulfate radicals induced degradation of tetrabromobisphenol A with nanoscaled magnetic CuFe_2O_4 as a heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129: 153-162.

- [29] LI Z Q, MA S L, XU S J, *et al.* Heterogeneous catalytic degradation of organic pollutants by peroxymonosulfate activated with nitrogen doped graphene oxide loaded CuFe₂O₄[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 577: 202-212.
- [30] YAO Y J, LU F, ZHU Y P, *et al.* Magnetic core-shell CuFe₂O₄@C₃N₄ hybrids for visible light photocatalysis of orange II [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 297: 224-233.
- [31] LI Z L, WANG M, JIN C Y, *et al.* Synthesis of novel Co₃O₄ hierarchical porous nanosheets *via* corn stem and MOF-Co templates for efficient oxytetracycline degradation by peroxymonosulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123789.
- [32] WANG B Y, LI Q Q, LV Y, *et al.* Insights into the mechanism of peroxydisulfate activated by magnetic spinel CuFe₂O₄/SBC as a heterogeneous catalyst for bisphenol S degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129162.
- [33] GOLSHAN M, KAKAVANDI B, AHMADI M, *et al.* Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by TiO₂ anchored on copper ferrite (TiO₂@CuFe₂O₄) into 2,4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 359: 325-337.
- [34] GUO S, LI C, YOU L M, *et al.* Facile synthesis of AgFeO₂-decorated CaCO₃ with enhanced catalytic activity in activation of peroxymonosulfate for efficient degradation of organic pollutants[J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2021, 2(8): 2100038.
- [35] AHMADI M, GHANBARI F. Combination of UVC-LEDs and ultrasound for peroxymonosulfate activation to degrade synthetic dye: Influence of promotional and inhibitory agents and application for real wastewater[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(6): 6003-6014.
- [36] ZHANG X W, DUAN J J, TAN Y, *et al.* Insight into peroxymonosulfate assisted photocatalysis over Fe₂O₃ modified TiO₂/diatomite composite for highly efficient removal of ciprofloxacin[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 293: 121123.
- [37] BAI R, YAN W F, XIAO Y, *et al.* Acceleration of peroxymonosulfate decomposition by a magnetic MoS₂/CuFe₂O₄ heterogeneous catalyst for rapid degradation of fluoxetine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125501.
- [38] LI Z L, GUO C S, LYU J C, *et al.* Tetracycline degradation by persulfate activated with magnetic Cu/CuFe₂O₄ composite: Efficiency, stability, mechanism and degradation pathway[J]. *Journal of hazardous materials*, 2019, 373: 85-96.
- [39] TAN Y, LI C Q, SUN Z M, *et al.* Natural diatomite mediated spherically monodispersed CoFe₂O₄ nanoparticles for efficient catalytic oxidation of bisphenol A through activating peroxymonosulfate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124386.

(上接第 1894 页)

- [52] JINNAI K, KABE R, LIN Z S, *et al.* Organic long-persistent luminescence stimulated by visible light in *p*-type systems based on organic photoredox catalyst dopants[J]. *Nature Materials*, 2021, 21(3): 338-344.
- [53] DENG Y C, LI P, LI J T, *et al.* Color-tunable aqueous room-temperature phosphorescence supramolecular assembly[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(12): 14407-14416.
- [54] XU T Q, WU P, LOU L Y, *et al.* Vitrimers enhanced carbazole-based organic room-temperature phosphorescent materials[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(1): 276-281.
- [55] LI C Y, WANG Q B. Challenges and opportunities for intravital near-infrared fluorescence imaging technology in the second transparency window[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(10): 9654-9659.
- [56] SHI H F, SUN H B, YANG H R, *et al.* Cationic polyfluorenes with phosphorescent iridium(III) complexes for time-resolved luminescent biosensing and fluorescence lifetime imaging[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(26): 3268-3276.
- [57] CHEN X F, XU C, WANG T, *et al.* Versatile room-temperature phosphorescent materials prepared from *N*-substituted naphthalimides: Emission enhancement and chemical conjugation[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(34): 9872-9876.
- [58] WANG T T, SONG Y K, LIU M, *et al.* Electrospinning enables flexibility of organic long-persistent luminescence crystals[J]. *Dyes and Pigments*, 2022, 207: 110734.

(上接第 2033 页)

- [4] DICKINSON E. Biopolymer-based particles as stabilizing agents for emulsions and foams[J]. *Food hydrocolloids*, 2017, 68(7): 219-231.
- [5] JIANG W L, FU Q J, YAO B J, *et al.* Smart pH-responsive polymer-tethered and Pd NP-loaded NMOF as the Pickering interfacial catalyst for one-pot cascade biphasic reaction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 41(9): 36438-36446.
- [6] TSUJI S, KAWAGUCHI H. Thermosensitive Pickering emulsion stabilized by poly(*N*-isopropylacrylamide)-carrying particles[J]. *Langmuir*, 2008, 24(7): 3300-3305.
- [7] TATRY M C, QIU Y T, LAPEYRE V, *et al.* Sugar-responsive Pickering emulsions mediated by switching hydrophobicity in microgels[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 561: 481-493.
- [8] SMITHMYER M E, DENG C C, CASSEL S E, *et al.* Self-healing boronic acid-based hydrogels for 3D co-cultures[J]. *ACS Macro Letters*, 2018, 7(9): 1105-1110.
- [9] ZHANG N (张聂), LU X J (卢小菊), MENG Y (孟鹭). Mechanical properties of graphene oxide enhanced polyacrylamide hydrogels[J]. *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2019, 35(9): 53-61.
- [10] DESTRIEATS M, LAPEYRE V, SELIER E, *et al.* Origin and control of adhesion between emulsion drops stabilized by thermally sensitive soft colloidal particles[J]. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2012, 28(8): 3744-3755.
- [11] LIU W Z (刘魏征), WANG J (王君), GAO C Q (高超权), *et al.* Preparation and properties of glucose responsive GO/nanocomposite hydrogels[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报)*, 2021, 35(3): 513-519.
- [12] QI C, ZHANG X G, FENG C, *et al.* Effect of GO agglomeration on the mechanical properties of graphene oxide and nylon 66 composites and micromechanical analysis[J]. *Polymer Composites*, 2022, 43(11): 8356-8367.
- [13] ESMAIL S, MEHRAN P. Direct and reverse desymmetrization process in O/W Pickering emulsions to produce hollow graphene oxide Janus micro/nano-particles[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 619(6): 126522.
- [14] WU C, HOU D S, YIN B, *et al.* Synthesis and application of new core-shell structure *via* Pickering emulsion polymerization stabilized by graphene oxide[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 247(11): 110285.
- [15] PARINAZ A, LUCIG A, WALEED P, *et al.* Emulsions undergoing phase transition: Effect of emulsifier type and concentration[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 617(7): 214-223.