环 境 化 学
ENVIRONMENTAL CHEMISTRY
第 39 卷第 5 期 2020 年 5 月
Vol. 39, No. 5 May 2020

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2019081202
李春雨, 吴浩伟, 陈月,等.氧化亚钴复合材料催化降解三溴苯酚[J].环境化学,2020,39(5):1210-1216.
LI Chunyu, WU Haowei, CHEN Yue, et al. Catalytic degradation of tribromophenol by cobalt oxide composites[J].Environmental Chemistry, 2020,39(5):1210-1216.

氧化亚钴复合材料催化降解三溴苯酚*

李春雨[1] 吴浩伟[1] 陈 月[2] 唐玉霖[1**]

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海, 200092; 2. 河北建设集团安装工程有限公司, 保定, 071000)

摘 要 本论文利用具有可见光催化性能的氧化亚钴/石墨烯(CoO/石墨烯)复合材料降解 2,4,6-三溴苯酚(2,4,6-tribromophenol, TBP),探究其光催化降解效能与反应机理.研究发现,在光催化降解阶段,CoO/石墨烯复合材料光照 120 min 后,日光比可见光具有更强的降解效率,将 TBP 总去除率从 21.8% 提升至 51.4%,日光中的紫外部分容易被材料利用来降解 TBP.将光催化与高级氧化技术联用,构建 CoO/石墨烯复合材料活化两种过硫酸盐 PS 与 PMS 的光芬顿体系.研究可知,单独光照活化过硫酸盐效果不佳,CoO/石墨烯-过硫酸盐类芬顿体系较 Co^{2+}-过硫酸盐均相体系 TBP 降解效率更高,反应更彻底.加入光照后,光照-CoO/石墨烯-过硫酸盐光芬顿体系具有较高的污染物降解率和 TOC 矿化度,反应速率常数进一步提高,在日光照射下,TOC 去除率达到 98.9%.

关键词 CoO/石墨烯, 三溴苯酚, 光催化, 光芬顿体系.

Catalytic degradation of tribromophenol by cobalt oxide composites

LI Chunyu[1] *WU Haowei*[1] *CHEN Yue*[2] *TANG Yulin*[1**]

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai, 200092, China;
2. Hebei Construction Group Installation Engineering Co., Baoding, 071000, China)

Abstract: The effect and mechanism of the degradation of 2,4,6-tribromophenol (TBP) by cobalt oxide/graphene (CoO/graphene) composite with visible light catalytic property was investigated. Results showed that the total removal rate of TBP increased from 21.8% under visible light to 51.4% under sunlight after 120 min light irradiation of CoO/graphene composite during the photocatalytic degradation stage, which demonstrated that sunlight had stronger degradation capability than visible light. The phenomenon could be ascribed to the easier utilization of ultraviolet of sunlight by materials to degrade TBP. Furthermore, the photocatalysis and advanced oxidation technology were combined to establish a photo-Fenton system in which two persulfates PS and PMS were activated by CoO/graphene composite under radiation. It was found that the degradation effect of TBP by photo-activated persulfate alone process was quite poor. The CoO/graphene-persulfate Fenton system could degrade TBP more efficiently and completely than the Co^{2+}-persulfate homogeneous system. After adding light irradiation, the CoO/graphene-persulfate light Fenton system had higher removal efficiency of TBP and TOC content, and the reaction rate constant was further improved. Under sunlight irradiation, the TOC removal efficiency reached 98.9%.

2019 年 8 月 12 日收稿(Received: August 12, 2019).

* 国家自然科学基金(21776224)和国家重大水专项(2017ZX07201-002)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21776224) and National Water Pollution Control and Treatment Key Technologies RD Program (2017ZX07201-002).

** **通讯联系人**,Tel:021-65982708, E-mail: tangtongji@126.com

Corresponding author, Tel: 021-65982708, E-mail: tangtongji@126.com

hjhx.rcees.ac.cn

Keywords: CoO/graphene, tribromophenol (TBP), photocatalysis, photo-Fenton system.

2,4,6-三溴苯酚(2,4,6-tribromophenol,TBP)是一种常见的反应型阻燃剂,也是制造典型溴代阻燃剂四溴双酚 A(tetrabromobisphenol A,TBBPA)的中间体.TBP 具有较强的生物毒性,是一种内分泌干扰物,通过干扰甲状腺激素动态平衡而影响内分泌系统[1],较难生物降解.目前,针对溴代阻燃剂及其中间体的去除方法主要包括微生物法[2]、物理法[3]、高级氧化法[4]及光催化[5-6]等方法.

光催化降解技术因其绿色、环保、适用范围广的特点在水处理中受到广泛重视[7-8].最常用的 TiO_2 光催化剂由于其较宽的带隙(3.0—3.2 eV)[9-11],在紫外线照射下效果好,而在太阳光和可见光下,光生电子与空穴易复合导致光能转化效率低,限制了其在实际中的广泛应用[12].钴(Co)系光催化剂因具有较好的可见光响应、较高的光催化效率和持久性,受到广泛关注[13].氧化亚钴(CoO)是重要的 p 型半导体氧化物,带隙为 2.2—2.8 eV,具有独特的电子构型和磁性,适合做光催化材料.而单一 CoO 颗粒易团聚,光生电子与空穴易复合,故主要采用控制颗粒形态和掺杂官能化碳材料等策略提高其光催化性能[14-16].石墨烯是一种二维碳结构基质,具有优异的化学和热稳定性、大的比表面积和优异的导电性,是光催化剂的理想载体.利用石墨烯导电性良好的特点,促进光生电子与空穴的分离,有效提升 CoO 的光催化性能,光解难降解的有机污染物[17-18].本课题组研制的 CoO/石墨烯复合材料的光催化性能得到了显著提高[19].同时,钴为过渡金属,可作为活化剂激活过氧化氢[20]、过硫酸盐[21-22]等产生自由基,利用高级氧化技术去除有机污染物.已有研究表明,钴氧化物与过硫酸盐构成的非均相催化体系能有效降解水体有机污染物[23-25].Co(Ⅱ)-过硫酸盐体系能去除 TBBPA,$SO_4^{\cdot-}$ 与酚基的反应是导致 TBBPA 降解的主要途径[26].因此,开发基于 CoO/石墨烯复合材料活化过硫酸盐的光催化-高级氧化联用技术降解有机污染物是可行的,其可能的机理图如图 1 所示.

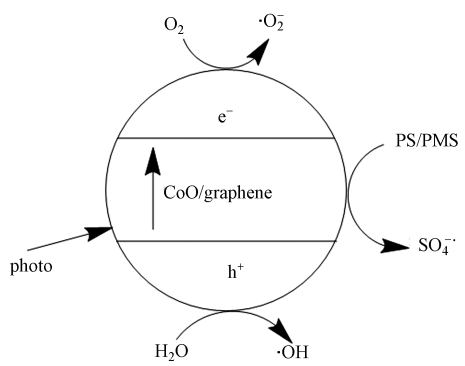

图 1　光催化-高级氧化联用技术机理图

Fig.1　Schematic mechanism of photocatalysis-advanced oxidation technology

本研究以 TBP 为研究对象,选用两种过硫酸盐 PS(peroxodisulfate)和 PMS(peroxymonosulfate),重点考察 CoO/石墨烯复合材料单独光催化降解 TBP 以及光照、Co^{2+} 和 CoO/石墨烯复合材料活化过硫酸盐降解 TBP,进而研究光照-CoO/石墨烯-过硫酸盐构成的光芬顿体系对 TBP 的降解效能与反应机理.通过比较 TBP 的降解以及总有机碳(TOC)的去除效果,评估光催化-高级氧化联用技术降解 TBP 的可行性,研究结果对拓展光催化技术在难降解有机物控制中具有重要意义.

1　材料与方法(Materials and methods)

1.1　材料和试剂

CoO/石墨烯复合材料为本课题组制备的新型复合材料[19],草酸铵(AO)购自 Sigma-Aldrich 公司(MO, USA).TBP(梯度等级,> 97%)、甲醇(HPLC 梯度等级,≥99.9%)和对苯醌(BQ)购自 Adamas Reagent Co. Ltd(中国上海).采用 Milli-Q integral 15 系统(Millipore,MA,USA)制备超纯水,并配制 TBP 溶液.

1.2 降解实验

将 1.5 mg CoO/石墨烯复合材料放入到光催化反应器中,加入 150 mL 已调好 pH 的特定浓度的 TBP 溶液,超声 30 s 使材料均匀分散于溶液,转移进光化学反应仪进行实验.30 min 暗反应后吸附平衡,开始光照进行光催化降解实验.光源为 350 W 氙灯,用以模拟日光,光源外侧加入 420 nm 滤光片用以模拟可见光.

光催化-高级氧化联用降解 TBP 实验具体步骤与前述光催化实验类似,其不同点在于体系内先加入 TBP 和 CoO/石墨烯复合材料,待吸附平衡后再投加过硫酸盐,而后进行降解实验.

1.3 TBP 浓度测定

(1)前处理 TBP 样品先经离心固液分离,取上清液.光催化-高级氧化联用降解实验中的样品在进样前,加入 30 μL 甲醇作为淬灭剂,以淬灭体系中后续生成的自由基.

(2)样品测试 采用液相色谱-紫外检测法进行检测,使用岛津 C18 反相色谱柱,甲醇:水 = 80:20 (*V*/*V*)为流动相,流速为 1.0 $mL \cdot min^{-1}$,进样体积 20 μL,柱温箱温度为 35 ℃,检测器检测波长为 218 nm.

(3)标准曲线 TBP 测试标准曲线方程如公式(1)所示.

$$y = 1.01 \times 10^{-5}x - 0.0217, R^2 = 0.9999 \quad (1)$$

1.4 TOC 测定

TOC 是指水中有机物的总量,单位为 $mg \cdot L^{-1}$,是评价水体有机污染物矿化的重要指标.测定前,对样品进行过滤,去除溶液中固体颗粒物,采用岛津 TOC 测定仪测定水样的 TOC.

1.5 降解性能评价

使用降解率 *A*(%)评价复合材料对有机污染物 TBP 的降解效能,如公式(2)所示.

$$A = (1 - \frac{C}{C_0}) \times 100\% \quad (2)$$

其中,*C* 表示某时刻污染物实际浓度($mg \cdot L^{-1}$),C_0 表示污染物起始浓度($mg \cdot L^{-1}$).在单独评价材料的光催化性能时,C_0 为暗反应结束时的污染物浓度($mg \cdot L^{-1}$).

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 钴的溶出

在不同 pH 条件下,加入定量的 CoO/石墨烯复合材料,振荡反应 2 h,离心后取上清液并通过 ICP 检测其钴离子含量,结果如图 2,钴元素的溶出率随 pH 升高而降低.当 pH≥4.0 时,钴离子的溶出率低于 0.5%,溶出量少,对材料影响很小.pH≤3.0 时,钴元素溶出率快速增加,pH = 3.0 时,溶出率约为 2.0%,pH = 2.0 时,溶出率达到 9.3%.因此,当溶液 pH≤3.0 时,材料形貌结构受到较大影响,而当 pH≥4.0 时,CoO/石墨烯的稳定性较高.

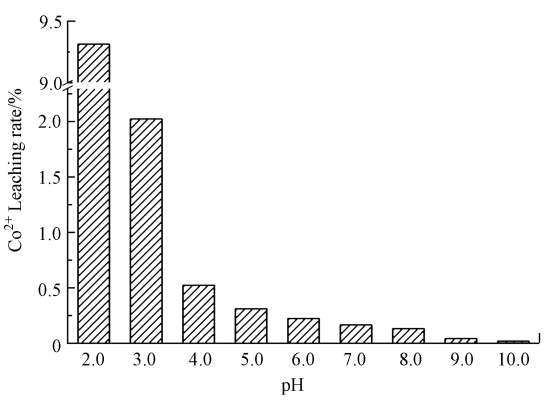

图 2 不同 pH 条件下 CoO/石墨烯中钴的溶出情况

Fig.2 The concentration of Co leaching from CoO/graphene under different pH values

hjhx.rcees.ac.cn

TBP 的 pK_a为 6.08,在水中溶解度随 pH 升高而增大,且存在酚羟基会解离出氢离子,从而使物质为带负电的阴离子[27].而 pH 越高,CoO/石墨烯复合材料表面的电负性越强,不利于材料对污染物的接触和吸附[19].因此,在保证污染物溶解度的前提下,应尽可能减小溶液 pH 值.本研究溶液起始 pH 值设置在 7.0—8.0 之间,保证污染物具有一定的溶解度,模拟实际水体情况,还可以尽可能的提升材料对污染物的去除效能.

2.2　CoO/石墨烯光催化降解 TBP

不同光源光照直接光催化降解 TBP 的效果如图 3 所示.可见光照射下,TBP 几乎不发生降解.在日光的照射下,TBP 浓度逐渐降低,120 min 后降解率为 19.0%.日光对 TBP 的降解效果好于可见光,主要是日光中紫外部分的作用效果,与已有的研究相符[28-29].

图 4 为 CoO/石墨烯复合材料在不同光照条件下对 TBP 的降解情况.暗反应阶段,CoO/石墨烯对 TBP 的吸附去除效率有限,光照 120 min 后,两种光源都对 TBP 具有一定的光催化降解效果.可见光光催化下,TBP 去除率为 21.8%;日光下,TBP 去除率达到 51.4%.对两组实验进行一级动力学拟合,其相关系数分别为 0.998 和 0.999,拟合相关度较好,反应速率常数分别为 0.0020 min^{-1}和 0.0059 min^{-1}.CoO/石墨烯具有良好的光催化效果,日光更容易被 CoO/石墨烯利用, 图 4 左下方的插图显示,可见光和日光条件下,光催化 120 min 后 TOC 去除率分别为 7.3%和 19.4%,低于 TBP 的去除率,说明光催化降解 TBP,绝大部分 TBP 并不能彻底矿化.

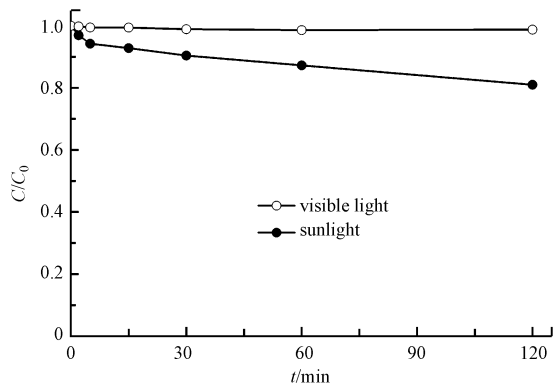

图 3　不同光照条件下对 TBP 的光解

(TBP = 5.0 mg·L^{-1}, pH = 7.4, T = 25 ℃)

Fig.3　Photolysis effect of TBP under different types of light irradiation

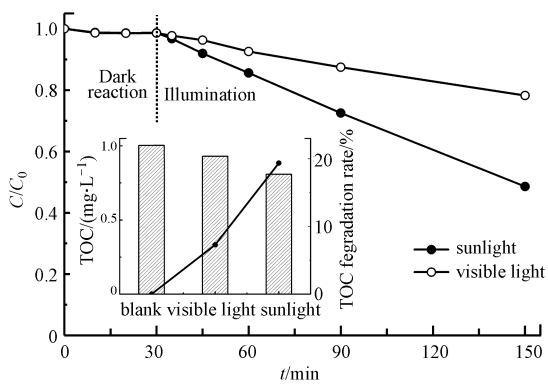

图 4　不同光照下光催化降解 TBP

(CoO/graphene = 10 mg·L^{-1}, TBP = 5.0 mg·L^{-1}, pH = 7.4, T = 25 ℃)

Fig.4　Effect of photocatalytic degradation of TBP under different types of light irradiations

2.3　光催化-高级氧化联用降解 TBP

2.3.1　光照-过硫酸盐降解 TBP

不同光照直接光催化降解 TBP 和日光活化过硫酸盐降解 TBP 的效果如图 5.可见光下 TBP 几乎不降解,而日光照射可缓慢降解 TBP.分别投加 1.0 mmol·L^{-1}的 PS 和 PMS 后,日光照射下 TBP 的降解趋势与直接光催化降解类似,说明其对 TBP 的降解主要是直接光催化降解而非过硫酸盐作用.日光活化过硫酸盐降解 TBP 的效果不佳,可能是产生的自由基氧化性能较低所致.

2.3.2　Co^{2+}-过硫酸盐降解 TBP

Co^{2+}活化 PMS 产生 $SO_4^{\cdot-}$,降解水中的有机污染物[21-22].当 PS 和 PMS 投加量分别为 1.0 mmol·L^{-1}时,Co^{2+}与 PS 构成的均相体系对 TBP 的去除效果较差,反应 120 min 后 TBP 降解率仅 7.8%,TOC 去除率仅 5.4%,可知该均相体系不能有效去除 TBP.Co^{2+}与 PMS 构成的均相体系则具有较好的污染物降解效果,反应开始 TBP 的浓度便迅速下降,120 min 后降解去除了 97.0%,TOC 的去除率也达到 90.0%,表明该均相体系能够有效去除并矿化 TBP,反应进行较为彻底.这一结果可能是由于 PS 分子中 O—O 键断裂需要更多的能量,因而更难发生断裂,产生 $SO_4^{\cdot-}$ 的能力越低,氧化降解 TBP 的效率也越低.对 PMS 组降解反应进行一级动力学拟合,其相关系数为 0.972,反应速率常数 k = 0.1111 min^{-1}.

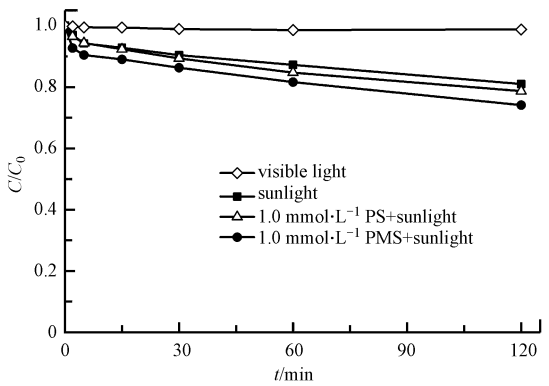

图 5 日光活化过硫酸盐降解 TBP

(TBP = 5.0 mg·L^{-1}, pH = 7.6, T = 25 ℃)

Fig.5 Effect of TBP degradation by PS/PMS activated by solar light irradiation

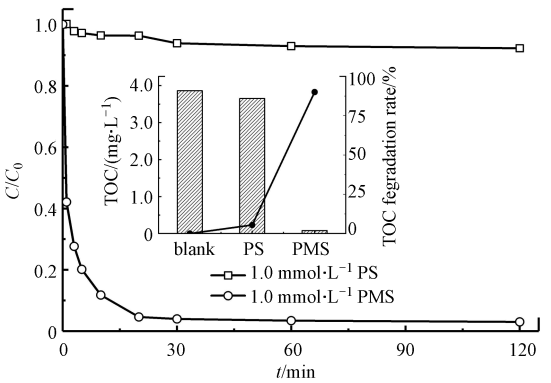

图 6 Co^{2+}活化过硫酸盐降解 TBP

(Co^{2+} = 1.0 mg·L^{-1}, TBP = 5.0 mg·L^{-1}, pH = 7.6, T = 25 ℃)

Fig.6 Effect of TBP degradation by PS/PMS activated by cobaltous ions

2.3.3 CoO/石墨烯-过硫酸盐降解 TBP

CoO/石墨烯-过硫酸盐构成的类芬顿体系降解 TBP 如图 7 所示,两组实验中 TBP 的浓度在加入过硫酸盐后均开始下降.加入 PMS 反应 60 min 后 TBP 完全降解,而 PS 组在反应进行 150 min 后 TBP 去除率为 64.5%.对比降解曲线,CoO/石墨烯对 PMS 的活化效率远高于 PS,产生 $SO_4^{\cdot-}$ 的速率更快,对 TBP 的降解效率也更高.对 PS 和 PMS 两组反应分别进行一级动力学拟合,相关系数分别为 0.994 和 0.988,相关度较高,反应速率常数分别为 0.0078 min^{-1}和 0.1232 min^{-1}.

PS 组和 PMS 组的 TOC 去除率分别为 49.5%和 97.9%,二者差距较大,PS 组部分 TBP 被降解后转化为其它有机物继续存在于溶液中,未被完全矿化,该体系对 TBP 的降解去除效果较差;PMS 组 TOC 去除率接近 TBP 降解率,反应进行较为彻底.与 Co^{2+}-过硫酸盐降解 TBP 相比,类芬顿体系对 TBP 的降解效率更高,说明 CoO/石墨烯复合材料有效提升了 CoO 的光催化性能,克服了 Co^{2+}的溶出,运用 CoO/石墨烯复合材料同过硫酸盐构成类芬顿体系降解水体有机污染物具有较好的应用前景.

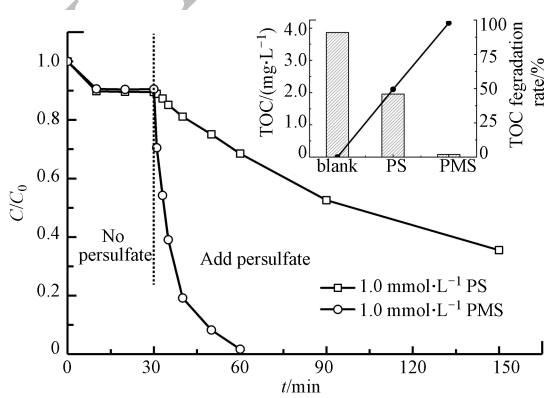

图 7 类芬顿体系降解 TBP

(CoO/graphene = 20 mg·L^{-1}, TBP = 5.0 mg·L^{-1}, pH = 7.6, T = 25 ℃)

Fig.7 Effect of TBP degradation under Fenton-like system

2.3.4 光照-CoO/石墨烯-过硫酸盐降解 TBP

联用光催化-高级氧化技术,构建光照-CoO/石墨烯-过硫酸盐的光芬顿体系降解 TBP,结果如图 8(a)所示.暗反应 30 min 后,各组吸附去除率均较低.加入过硫酸盐并光照,4 组溶液内的 TBP 浓度均快速下降.其中,加入 PS 的两组实验,在日光照射下对 TBP 的降解速率快于可见光.反应 150 min 后,可见光组对 TBP 的总去除率为 64.7%,日光组为 87.2%.加入 PMS 的两组实验相较于加入 PS 实验组反应速率更快;可见光照射下,总反应进行 60 min 时 TBP 完全降解;而日光照射下 TBP 浓度下降更迅速,

降解 TBP 所用时间更短.说明日光条件下光芬顿体系对 TBP 的降解能力更强、效率更高.此外,日光中的紫外部分能够直接照射分解 TBP 或活化 PS 产生 $SO_4^{\cdot-}$ 以进一步降解 TBP[22].进行一级动力学拟合,拟合参数见表 1,各组速率常数分别为 0.0079、0.0144、0.1201、0.1412 min^{-1}.与类芬顿体系降解 TBP 的速率常数相比,其反应速率常数提升幅度不大,表明日光能够促进类芬顿体系对 TBP 的降解,但 TBP 的降解仍以 CoO/石墨烯材料活化硫酸盐作用为主.

光芬顿体系降解 TBP 过程中 TOC 的变化情况如图 8(b)所示.4 个实验组中 TOC 的降解去除率分别为 48.8%、57.6%、97.3%和 98.9%.投加 PS 的两实验组中,日光照射条件下 TOC 去除率高于可见光照射,但两组 TOC 的去除率均小于 TBP 的降解率,说明部分 TBP 并未得到完全矿化分解.投加 PMS 的两个实验组中 TOC 近乎完全去除,表明 PMS 组反应进行的较为彻底,TBP 被完全矿化.与类芬顿体系降解 TBP 的实验组相比,日光的加入使得 TOC 去除率有所提高,表明日光光照可促进类芬顿体系对污染物的去除效果.

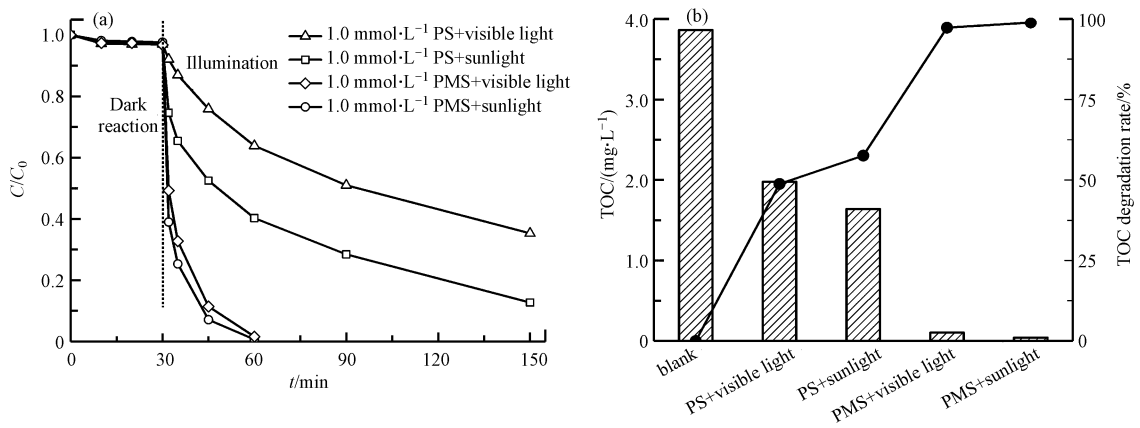

图 8　(a)光芬顿体系降解 TBP,(b) 光芬顿体系中 TOC 的去除

(CoO/graphene = 10 mg·L^{-1}, TBP = 5.0 mg·L^{-1}, pH = 7.6, T = 25 ℃)

Fig.8　Degradation effect (a) and TOC removal effect (b) of TBP under Photo-Fenton system

表 1　光芬顿体系降解 TBP 动力学拟合参数

Table 1　Kinetic parameters for TBP degradation by Photo-Fenton system

反应条件 Reaction conditions	一级动力学 First order dynamics	
	k_1/min^{-1}	R^2
1.0 mmol·L^{-1} PS+可见光	0.0079	0.966
1.0 mmol·L^{-1} PS+日光	0.0144	0.983
1.0 mmol·L^{-1} PMS+可见光	0.1220	0.997
1.0 mmol·L^{-1} PMS+日光	0.1412	0.997

3　结论(Conclusion)

(1)CoO/石墨烯对 TBP 具有良好的光催化降解性能.相比可见光,日光的紫外部分更容易被利用于降解 TBP,但绝大部分并未完全矿化;日光照射下其降解效果与速率及 TOC 去除率较可见光照射下均有较大提高.

(2)CoO/石墨烯-过硫酸盐构成的类芬顿体系中,PMS 比 PS 更易被利用,降解 TBP 效率更高;较 Co^{2+}-过硫酸盐均相体系有更高的降解速率和矿化度,同时避免了溶液中 Co^{2+} 过量导致的二次污染.

(3)光照活化过硫酸盐降解 TBP 的效果不好,光照-CoO/石墨烯-过硫酸盐光芬顿体系中 TBP 降解效率高,有机物矿化较彻底,其中,日光-CoO/石墨烯-PMS 体系可完全降解 TBP,其 TOC 去除率达到 98.9%.光芬顿体系降解有机污染物充分结合了光催化和过硫酸盐高级氧化技术的优点,为钴系光催化

材料在水处理中的应用提供了更广阔的思路.

参考文献(References)

[1] LEGLER J, BROUWER A. Are brominated flame retardants endocrine disruptors? [J]. Environment International, 2003, 29(6): 879-885.

[2] POTVIN C M, LONG Z, ZHOU H. Removal of tetrabromobisphenol A by conventional activated sludge, submerged membrane and membrane aerated biofilm reactors [J]. Chemosphere, 2012, 89(10): 1183-1188.

[3] ZHANG Y, TANG Y, LI S, et al. Sorption and removal of tetrabromobisphenol A from solution by graphene oxide [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 222: 94-100.

[4] QU R, FENG M, WANG X, et al. Rapid removal of tetrabromobisphenol A by ozonation in water: Oxidation products, reaction pathways and toxicity assessment [J]. PloS One, 2015, 10(10): e0139580.

[5] XU J, MENG W, ZHANG Y, et al. Photocatalytic degradation of tetrabromobisphenol A by mesoporous BiOBr: Efficacy, products and pathway [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 107(3-4): 355-362.

[6] TIAN J, LIU R, LIU Z, et al. Boosting the photocatalytic performance of Ag_2CO_3 crystals in phenol degradation via coupling with trace N-CQDs [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38(12): 1999-2008.

[7] YU C, WU Z, LIU R, et al. Novel fluorinated Bi_2MoO_6 nanocrystals for efficient photocatalytic removal of water organic pollutants under different light source illumination [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 209: 1-11.

[8] ZENG D, YANG K, YU C, et al. Phase transformation and microwave hydrothermal guided a novel double Z-scheme ternary vanadate heterojunction with highly efficient photocatalytic performance [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 237: 449-463.

[9] HWANG Y J, YANG S, JEON E H, et al. Photocatalytic oxidation activities of TiO_2 nanorod arrays: A surface spectroscopic analysis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 180: 480-486.

[10] BAI X, SUN C, LIU D, et al. Photocatalytic degradation of deoxynivalenol using graphene/ZnO hybrids in aqueous suspension [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 204: 11-20.

[11] ZOU W, ZHANG L, LIU L, et al. Engineering the Cu_2O-reduced graphene oxide interface to enhance photocatalytic degradation of organic pollutants under visible light [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 181: 495-503.

[12] BARRAS A, CORDIER S, BOUKHERROUB R. Fast photocatalytic degradation of rhodamine B over $[Mo_6Br_8(N_3)_6]_2^-$ cluster units under sun light irradiation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 123-124: 1-8.

[13] CHEN S, WANG L, WU Q, et al. Advanced non-precious electrocatalyst of the mixed valence CoO_x nanocrystals supported on N-doped carbon nanocages for oxygen reduction [J]. Science China Chemistry, 2015, 58(1): 180-186.

[14] ZHANG H, TIAN W, GUO X, et al. Flower-like cobalt hydroxide/oxide on graphitic carbon nitride for visible-light-driven water oxidation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(51): 35203-35212.

[15] WANG X, TIAN W, ZHAI T, et al. Cobalt(Ⅱ,Ⅲ) oxide hollow structures [J]. Fabrication, Properties and Applications, 2012, 22(44): 23310-23326.

[16] SHI P, SU R, ZHU S, et al. Supported cobalt oxide on graphene oxide: Highly efficient catalysts for the removal of Orange Ⅱ from water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 229-230: 331-339.

[17] ZHANG Y, TAN Y W, STORMER H L, et al. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene [J]. Nature, 2005, 438(7065): 201-204.

[18] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene [J]. Nature, 2005, 438(7065): 197-200.

[19] TANG Y, DONG L, MAO S, et al. Enhanced photocatalytic removal of tetrabromobisphenol a by magnetic CoO@ graphene nanocomposites under visible-light irradiation [J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(6): 2698-2708.

[20] LING S K, WANG S, PENG Y. Oxidative degradation of dyes in water using Co^{2+}/H_2O_2 and Co^{2+}/peroxymonosulfate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1-3): 385-389.

[21] ANIPSITAKIS G P, DIONYSIOU D D. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2004, 54(3): 155-163.

[22] BANDALA E R, PELÁEZ M A, DIONYSIOU D D, et al. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, 186(2-3): 357-363.

[23] SHUKLA P R, WANG S, SUN H, et al. Activated carbon supported cobalt catalysts for advanced oxidation of organic contaminants in aqueous solution [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 100(3): 529-534.

[24] CHEN X, CHEN J, QIAO X, et al. Performance of nano-Co_3O_4/peroxymonosulfate system: Kinetics and mechanism study using Acid Orange 7 as a model compound [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 80(1): 116-121.

[25] 刘桂芳, 孙亚全, 陆洪宇, 等. 活化过硫酸盐技术的研究进展 [J]. 工业水处理, 2012, 32(12): 6-10.
LIU G F, SUN Y Q, LU H Y, et al. Research progress in activated persulfate technology [J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(12): 6-10(in Chinese).

[26] JI Y, KONG D, LU J, et al. Cobalt catalyzed peroxymonosulfate oxidation of tetrabromobisphenol A: Kinetics, reaction pathways, and formation of brominated by-products [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 313: 229-237.

[27] HOWE P D, DOBSON S, MALCOLM H M, et al. 2,4,6-Tribromophenol and other simple brominated phenols [M]. Geneva: World Health Organization. 2005.

[28] BAO Y, NIU J. Photochemical transformation of tetrabromobisphenol A under simulated sunlight irradiation: Kinetics, mechanism and influencing factors [J]. Chemosphere, 2015, 134: 550-556.

[29] 顾雍, 孙贤波, 刘勇弟, 等. 活性污泥法降解三溴苯酚[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2016, 42(5): 664-669.
GU Y, SUN X B, LIU Y D, et al. Biodegradation of tribromophenol in activated sludge system [J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2016, 42(5): 664-669(in Chinese).

hjhx.rcees.ac.cn