

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2017.02.004

聚氨酯海绵负载二氧化钛/石墨烯复合蒙脱土 漂浮材料可见光降解 17 α -乙炔基雌二醇

李 轶^{1,2},倪凌峰^{1,2},郭燕飞^{1,2}

(1.河海大学环境学院,江苏 南京 210098;
2.河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室,江苏 南京 210098)

摘要:将二氧化钛/石墨烯复合蒙脱土材料负载在聚氨酯海绵上,制备了一种新型漂浮光催化材料。采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、能量弥散X射线探测器、X射线衍射仪和紫外-可见漫反射光谱仪等研究材料的表征,结果显示,二氧化钛纳米粒子分布于片状石墨烯表面,光催化活性组分均匀稳定地分布于聚氨酯海绵表面及基体中。该材料的密度约为0.26 g/cm³,比表面积为17 m²/g,保证了其漂浮性质和对污染物良好的吸附能力。1 g材料对2 mg/L 17 α -乙炔基雌二醇(EE2)的吸附能力达到73%,4 h降解率达到76%。此外,经5次循环使用,该材料对EE2的降解效率无明显下降,表明其在实际污染水体修复过程中具有良好的稳定性和可持续利用性。

关键词:可见光;漂浮;聚氨酯;二氧化钛;石墨烯;17 α -乙炔基雌二醇

中图分类号:O643.36 文献标志码:A 文章编号:1000-1980(2017)02-0116-06

Floating catalyst based on polyurethane foams modified with TiO₂/graphene-montmorillonite for visible-light degradation of 17 α -ethinylestradiol

LI Yi^{1,2}, NI Lingfeng^{1,2}, GUO Yanfei^{1,2}

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;
2. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: A novel floating photocatalyst based on polyurethane foams modified with TiO₂/graphene-montmorillonite was synthesized. The characteristics of the photocatalyst were investigated with a scanning electron microscope, transmission electron microscope, energy-dispersive X-ray spectrometer, X-ray diffractometer, and UV-visible diffuse reflectance spectroscope. The results showed that TiO₂ nanoparticles dispersed on graphene sheets, and photocatalytic active components uniformly and stably dispersed in the matrix and on the surface of the polyurethane foams. The density and specific surface area of the photocatalyst were 0.26 g/cm³ and 17 m²/g, respectively, assuring the floating property of the photocatalyst and good adsorption capacity of pollutants. The adsorption capacity of 1 g photocatalyst to 2 mg/L 17 α -ethinylestradiol (EE2) reached 73%, and the maximum EE2 degradation efficiency was found to be 76% over a period of 4 h. Moreover, no obvious decrease of the degradation efficiency was observed after five cyclic operations. This demonstrated the strong stability and reusability of the photocatalyst for the restoration of polluted water bodies.

Key words: visible light; floating; polyurethane; titanium dioxide; graphene; 17 α -ethinylestradiol

收稿日期:2016-06-13
基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX07506-002-2)
作者简介:李轶(1975—),男,江苏盐城人,教授,博士,主要从事污水处理与资源化、水环境治理与修复和水资源保护研究。E-mail:envly@hhu.edu.cn

二氧化钛(TiO_2)作为一种传统的光催化剂和高效的半导体材料,由于其具有催化效率高、成本低、无毒、稳定性好等特点,被广泛研究并应用于环境中各类有机污染物的催化降解^[1-2]。但由于 TiO_2 只能被紫外光激发产生光生电子与空穴,且它们的复合几率高,导致其在可见光照射下的光催化效率偏低,从而限制了 TiO_2 在实际水体中的应用^[3-4]。作为近年来研究的焦点,石墨烯(G)具有优异的电学性质及良好的导电性和化学稳定性。用石墨烯对 TiO_2 进行修饰从而将 TiO_2 的光响应范围由紫外光向可见光转移,成为提高 TiO_2 光催化效率的有效方法^[5-6]。

在实际应用中,粉末状的形态往往使 TiO_2 光催化材料容易发生团聚,难以回收并造成严重的二次污染。待处理的水体透明度往往较差,可见光不易照射至水面以下,从而导致光催化材料对光的利用效率大幅度降低^[7]。为克服粉末状光催化剂的缺点,将 TiO_2 负载在某种载体上将有效减少团聚和二次污染并提高其光催化效率^[8]。聚氨酯(PU)海绵是一种三维多孔的聚合材料,由于具有密度低、孔隙率高、吸附能力强、弹性好、成本低等特点,使其在多种载体材料和吸附材料中脱颖而出^[9]。尽管 PU 海绵已被广泛应用于污染物(如染料、油类)吸附,以 PU 海绵为载体的光催化材料的制备和应用却鲜有报道^[10]。笔者将经 G 修饰后的 TiO_2 纳米粒子均匀负载于 PU 海绵中,合成一种新型的漂浮型可见光光催化材料。为进一步提高材料的稳定性及 TiO_2/G 纳米粒子的分散性和表面活性,研究采用疏水柱撑蒙脱土(Mt)对 TiO_2/G 进行预负载^[11]。

具有内分泌干扰性的新兴污染物由于能够给人类或动物的内分泌系统带来影响,受到了越来越多的关注^[12]。天然的或人造的雌激素是如今环境中影响最强的内分泌干扰物(EDCs)^[13]。17α-乙炔基雌二醇(EE2)作为一种类固醇人工合成雌激素,常用于口服避孕药的生产,并广泛分布于自然环境中,是城市污水中内分泌干扰作用最强、生态风险最大的持久性难降解有机物^[14]。由于采用生物降解法和传统的水污染治理方法无法彻底去除 EE2,其在水体中将不断富集和累积^[15]。因此,对如 EE2 的新兴污染物的降解去除成为当今水环境治理的研究热点之一。笔者合成以 PU 海绵为载体的新型漂浮催化材料,旨在研究其在可见光下对 EE2 的降解效果,以期在水环境治理过程中新兴污染物的去除寻求有效途径。

1 试验方法

1.1 主要试剂

试验用硝酸钠、浓硫酸、高锰酸钾、甲醇、过氧化氢(30%)、浓盐酸、无水乙醇、硼氢化钠、天然鳞片石墨($\geq 99.5\%$)等均为分析纯(国药集团化学试剂有限公司)。试验用水均为去离子水。其他试剂如下: TiO_2 (P25,德国 Degussa 公司)、钠蒙脱石(90%,浙江三鼎科技有限公司)、溴化十六烷基三甲铵(上海凌峰化学试剂有限公司)、EE2(美国 Sigma 公司)、二苯甲基丙烷二异氰酸酯(MDI)、聚醚多元醇、二氯甲烷(万华化学集团股份有限公司)。

1.2 材料的制备

1.2.1 TiO_2/G 纳米粒子的制备

首先采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨^[16],然后将 0.025 g 氧化石墨超声分散 2 h 于 60 mL 蒸馏水和 30 mL 甲醇的混合溶液中,得到氧化 G 前驱体分散液;加入 0.5 g TiO_2 纳米粉末并持续搅拌 2 h,并将得到的均匀混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬的高压反应釜中,在 120℃下加热 24 h;然后用去离子水反复洗涤并于 65℃下干燥 24 h,得到二氧化钛/氧化石墨烯纳米粒子。将得到的粉末加入到体积 25 mL、质量浓度为 15 mg/mL 的硼氢化钠溶液中,并于室温下搅拌、过滤、洗涤,再于 60℃下干燥,即得到 TiO_2/G 纳米粒子。

1.2.2 TiO_2/G 复合蒙脱土材料的制备

取 100 mL 无水乙醇与水以 1:1 的比例配成溶液,将 25 g 钠蒙脱石溶解在溶液中,磁力搅拌 30 min,溶解后,混合液在 4 000 r/min 转速下离心 6 min,离心后放入恒温干燥箱干燥。然后取 2.5 g 溴化十六烷基三甲铵,同干燥后的蒙脱土混合,溶解在 100 mL 水中,磁力搅拌 2 h,过滤干燥得到改性后的蒙脱土。取 1 g 上述 TiO_2/G 纳米粒子溶解至 100 mL 水中,并加入 1 g 改性后的蒙脱土,继续搅拌 30 min,得到混合液,然后于室温下静置风干,得到干凝胶,最后将干凝胶碾磨成粉末状,放置于马弗炉内在 450℃下煅烧 5 h,得到粉末状的二氧化钛/石墨烯复合蒙脱土($\text{TiO}_2/\text{G-Mt}$)材料。

1.2.3 PU 海绵负载 $\text{TiO}_2/\text{G-Mt}$ 材料的制备

取 1 g $\text{TiO}_2/\text{G-Mt}$ 复合材料与 10 g MDI 混合搅拌,在 40℃下水浴加热为 A 液;将 2.5 g 二氯甲烷与 15 g

聚醚多元醇混合,用 60 ℃ 水浴加热并不断搅拌为 B 液;模具在 50 ℃ 下预热;将 A 液和 B 液在模具中迅速混合并快速搅拌 25 s,使其自然发泡,并于室温下静置冷却 24 h,即得聚氨酯海绵负载二氧化钛/石墨烯复合蒙脱土(PU-TiO₂/G-Mt)材料。若取 1 g TiO₂ 或 TiO₂/G 纳米粒子与 MDI 混合,其余试验方法不变,最终将得到聚氨酯海绵负载二氧化钛材料(PU-TiO₂)和未复合蒙脱土的聚氨酯海绵负载二氧化钛/石墨烯材料(PU-TiO₂/G)。上述光催化材料的制备方法及制备条件已在试验过程中得到优化,采用此方法制备的材料具有较好的性能及对污染物较高的吸附降解效率。

1.3 催化材料的表征

采用扫描电子显微镜(SEM; Hitachi S-4800)观察样品的微观结构;采用透射电子显微镜(TEM; JEOL JEM-2010)观察 TiO₂/G 纳米粒子的微观形貌;采用能量弥散 X 射线探测器(EDX)对样品进行元素分析;采用 X 射线衍射仪(XRD; RigakuSmartLab)测定样品的晶相结构;采用紫外-可见漫反射光谱仪(UV-vis; DRS)表征样品的光吸收性质;用比表面仪(BET; Quadasorb SI-MP)测定样品的比表面积;样品的密度根据 ISO 845:2006(E),通过测定样品的体积和质量得到。

1.4 材料可见光下吸附降解 EE2 试验

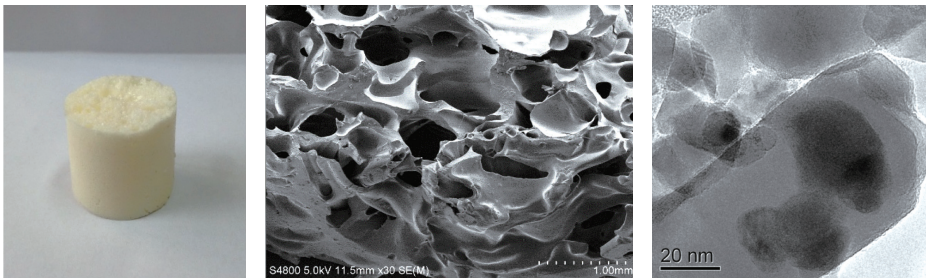
对 EE2 的吸附降解试验统一在容积为 1 L 的恒温反应器中进行,光照催化试验采用配有可见光滤波片(波长 ≥ 400 nm)的 500 W 卤钨灯。在光照降解之前,先进行吸附试验。在反应器中配置体积 500 mL、质量浓度 2 mg/L 的 EE2 溶液,然后将 1 g PU-TiO₂/G-Mt 材料(用刀切为片状)加入反应器中,将反应器置于黑暗环境中静置,在特定的时间节点每次用注射器取出 5 mL 溶液,并用 0.4 μm 的微孔膜进行过滤,然后采用高效液相色谱法(HPLC)测定样品溶液中 EE2 的浓度^[17],以绘制吸附曲线,静置 1 h 后材料达到吸附-解吸平衡。

吸附试验结束后,将材料取出,放至重新配制的 2 mg/L EE2 溶液中,光降解试验在打开卤钨灯后开始,并于 240 min 后停止。在各特定的时间节点取出 5 mL 溶液,并测定其中 EE2 含量,以绘制降解曲线。反应器中溶液的 pH 由 0.001 ~ 0.1 mol/L 的 HNO₃ 或 NaOH 溶液进行调整。

2 结果与讨论

2.1 形貌和结构表征

图 1 为 PU-TiO₂/G-Mt 材料的形貌和结构,由图 1(a)可以看出,该材料呈均匀的三维立体结构,经纳米粒子的负载,PU 海绵变为淡黄色。从图 1(b)可以看出,该材料具有较大的孔隙度,多孔的结构使其密度小于水,从而保证其具有良好的漂浮性;此外,丰富的气孔使材料对水体中污染物具有良好的吸附效果,为光催化活性组分与污染物的结合提供了更多机会。由图 1(c)可以看出,TiO₂ 纳米粒子分布于片状 G 表面,虽然有少量团聚出现,但可以证明 G 对 TiO₂ 的成功修饰。



(a) PU-TiO₂/G-Mt 材料直观图 (b) PU-TiO₂/G-Mt 材料 SEM 图 (c) TiO₂/G 纳米粒子 TEM 图

图 1 催化剂的形貌和结构

Fig. 1 Morphology and structure of catalyst

2.2 EDX 表征

对 PU-TiO₂/G-Mt 材料的元素进行分析可知,材料中可以检测出 Ti 元素,且其质量分数为 2.31%,由此可证明 TiO₂ 在 PU 海绵表面或机体内的成功负载。而材料中大部分元素为 C(70.19%)和 O(23.95%),这是由于该材料是以 PU(主要元素为 C、O)为载体的复合材料。

2.3 XRD 表征

为了测定材料的晶相结构,对相关材料进行 X 射线衍射分析(图 2)。由图 2 中的衍射线可知,PU-TiO₂/G-Mt 材料、PU-TiO₂ 和 TiO₂ 在衍射角 2θ 为 25.3°、37.8°、48.2°、54.9° 和 55.4° 处有相似的特征峰,分别属于锐钛矿(101)、(004)、(200)、(105) 和 (211) 晶面的衍射峰,由此可证明在材料制备的过程中,TiO₂ 的晶体结构未发生改变。PU-TiO₂/G-Mt 复合材料在 2θ 为 26.6° 处出现明显的衍射峰,此为蒙脱土晶相的特征峰,由此可证明蒙脱土对 TiO₂/G 纳米粒子的成功复合。同时 PU-TiO₂/G-Mt 复合材料和 PU-TiO₂ 衍射曲线在 15° 到 25° 之间较宽的部分说明 PU 为非晶体,且结晶度较低。此外,PU-TiO₂/G-Mt 复合材料的衍射峰中未观察到较为明显的 G 的出峰,可能因为 G 的负载量较低,且其表面致密的锐钛矿型 TiO₂ 使其衍射峰有所降低。

2.4 紫外-可见漫反射光谱表征

图 3 为 TiO₂/G 和纯 TiO₂ 的紫外-可见漫反射吸收光谱。从图 3 可以看出,经 G 修饰后,TiO₂/G 复合材料的吸收边发生了明显的红移,从 400 nm 红移至 440 nm,TiO₂ 材料价带和导带之间的带隙宽度变小。同时,其在可见光区的吸收强度大幅度提高,从而使催化剂的应用范围由紫外光区有效拓展至可见光区。因此,经过 G 对 TiO₂ 纳米粒子的修饰,PU-TiO₂/G-Mt 材料可在可见光照射下,对水体中污染物实现光催化降解。

2.5 密度和比表面积比较分析

以 PU 为载体的相关材料的密度和比表面积的比较见表 1。由表 1 可知,各种以 PU 为载体的材料及纯 PU 密度均小于水,从而保证了其良好的漂浮性能。随着 TiO₂、TiO₂/G、和 TiO₂/G-Mt 纳米粒子的负载,PU 海绵的密度不断增加。同时,经过 TiO₂ 的负载,PU 海绵的比表面积大幅度增加,这是由于在 PU 内形成了高度分散的多孔 TiO₂ 颗粒。TiO₂/G 的负载进一步提高了材料的比表面积,这是由于 G 的修饰减少了 TiO₂ 纳米粒子的团聚,增加了 PU 基体内的气孔数量。当 TiO₂/G 与蒙脱土复合后,TiO₂/G 纳米粒子预固定于分散性强的蒙脱土,随后对 PU 海绵进行负载,此时得到的 PU-TiO₂/G-Mt 材料中,TiO₂ 的分散性、均匀性和稳定性再次提高,从而在 PU-TiO₂/G-Mt 材料密度提高的同时,其比表面积也显著提高。

2.6 PU-TiO₂/G-Mt 材料对 EE2 的吸附

对有机污染物的降解主要发生在催化剂的表面和基体中,因此吸附能力是评价一种光催化材料性能的重要因素。图 4 为 PU、PU-TiO₂ 和 PU-TiO₂/G-Mt 对 EE2 的吸附曲线。由图 4 可以看出,漂浮的催化材料在静止状态下对 EE2 具有良好的吸附效果。因为 PU 是一种自然疏水载体,吸附于催化剂表面的 EE2 将与水分离,从而导致催化材料在随后的降解过程中表现出更高效的光降解效果。由 3 种材料吸附曲线可知,EE2

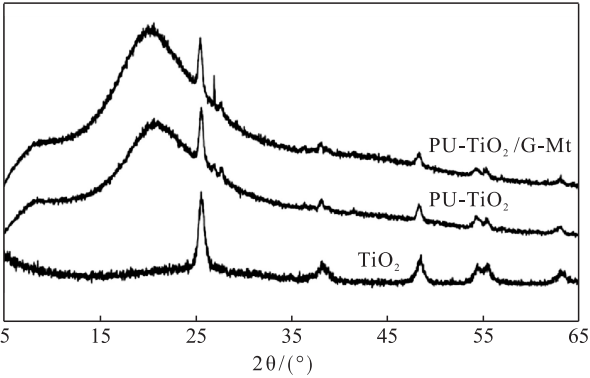


图 2 PU-TiO₂/G-Mt 复合材料、PU-TiO₂ 和 TiO₂ 的 XRD 衍射图

Fig. 2 XRD patterns of PU-TiO₂/G-Mt, PU-TiO₂, and TiO₂

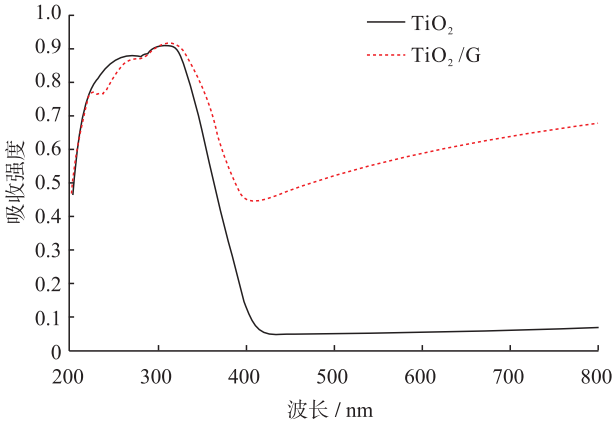


图 3 TiO₂/G 和 TiO₂ 的紫外-可见漫反射吸收光谱

Fig. 3 UV-visible diffuse reflectance spectra of TiO₂/G and TiO₂

表 1 PU 为载体的相关材料密度及比表面积
Table 1 Density and specific surface area of prepared catalysts based on PU

样品	密度/(g·cm ⁻³)	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)
PU	0.12	7
PU-TiO ₂	0.17	11
PU-TiO ₂ /G	0.20	14
PU-TiO ₂ /G-Mt	0.26	17

的吸附在前 20 min 内迅速增加,在最后的 20 min 内吸附率和解吸率逐渐达到平衡。与纯 PU 相比,PU-TiO₂对 EE2 的吸附显著提高,这与上述结果中各种材料的比表面积结果一致。同时,PU-TiO₂/G-Mt 对 EE2 的吸附能力较 PU-TiO₂ 更强,G 对 TiO₂ 纳米粒子的修饰为材料与 EE2 的接触提供了更多机会,使 PU-TiO₂/G-Mt 材料拥有更大的比表面积,而分散剂蒙脱土的引入则进一步提高了该材料的表面活性,在密度略微增加的同时,PU-TiO₂/G-Mt 材料的比表面积明显增加,从而使其对 EE2 的吸附能力得到显著提高。

2.7 PU-TiO₂/G-Mt 材料对 EE2 的可见光降解

在达到吸附-解吸平衡后,对催化材料进行可见光降解 EE2 试验,结果如图 5 所示。图中 C 为 EE2 的浓度、 C_0 为 EE2 的初始浓度。将纯 PU 海绵作为对比进行光降解试验,结果显示,240 min 后溶液中 EE2 浓度降低了约 10%,由于纯 PU 不具有光催化降解活性,说明在试验过程中存在 EE2 的自然挥发现象。由图 5 可看出,对 EE2 的可见光降解效率的比较结果为:PU-TiO₂/G-Mt > PU-TiO₂ > PU。虽然 PU-TiO₂ 材料的降解效率达到 48%,但在可见光的照射下,PU-TiO₂ 材料中的 TiO₂ 由于导带和价带之间的带隙宽度较宽,电子和空穴易复合,其光降解效率并不理想。经石墨烯修饰和表面活性剂 (Mt) 修饰的 PU-TiO₂/G-Mt 材料对 EE2 的降解效率达到了 76%,与 PU-TiO₂ 相比,其对可见光的利用效率更高。此外,由于 PU-TiO₂/G-Mt 对 EE2 的吸附能力明显强于 PU-TiO₂,使材料中的光催化组分与 EE2 有更多的接触机会。由 PU-TiO₂/G-Mt 材料对 EE2 的光降解曲线可知,其降解效率在前 30 min 达到 47%,在最后 60 min 逐渐达到降解平衡,因此该材料对 EE2 降解的速率快、效率高。

2.8 PU-TiO₂/G-Mt 材料的重复利用性

材料的再生性和重复利用性被认为是选择一种实际应用型光催化材料最重要的因素之一。笔者对 PU-TiO₂/G-Mts 材料的稳定性和重复利用性进行了试验研究。将达到吸附-解吸平衡的材料进行连续 5 次的可见光降解 EE2 试验,每次试验结束后,用甲醇和去离子水对材料进行反复冲洗,室温下干燥后再进行下一次试验,结果如图 6 所示。由图 6 可知,循环使用次数对 PU-TiO₂/G-Mt 材料的降解效率影响甚微,在经过 5 次循环试验后,其对 EE2 的可见光催化降解效率依然可达到 65%。由此可再次证明,光催化活性组分 (TiO₂/G) 经过蒙脱土的复合,在 PU 的表面和基体内的负载牢固,具有较强的稳定性,其纳米粒子不会因使用次数的增加而轻易脱落,从而保证了该光催化材料在实际应用中能够长期保持高效的可见光降解效率。

3 结 论

将 TiO₂/G-Mt 材料负载于 PU 海绵上,制备了一种新型的漂浮型可见光光催化材料,并对其表征和吸附降解 EE2 的测试。由表征结果可知,纳米级的 TiO₂/G-Mt 粒子均匀稳定地分布于 PU 的表面及基体中。吸附降解试验结果显示,PU-TiO₂/G-Mt 复合材料对 EE2 的吸附率(73%)和 4 h 的可见光降解率(76%)在合

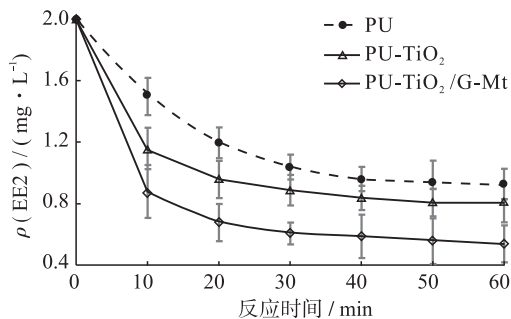


图 4 PU、PU-TiO₂ 和 PU-TiO₂/G-Mt 材料对 EE2 的吸附曲线

Fig. 4 Adsorption graph of PU, PU-TiO₂, and PU-TiO₂/G-Mt for EE2

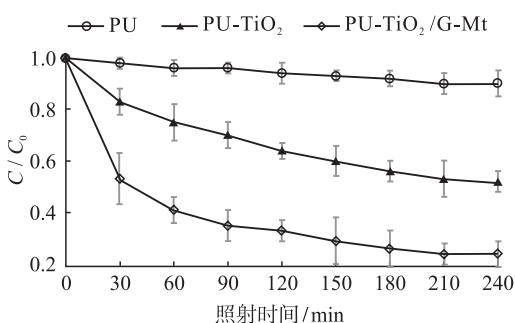


图 5 PU、PU-TiO₂ 和 PU-TiO₂/G-Mt 材料对 EE2 的可见光降解曲线

Fig. 5 Visible-light degradation graph of PU, PU-TiO₂, and PU-TiO₂/G-Mt for EE2

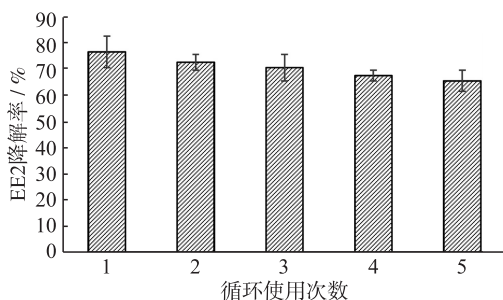


图 6 PU-TiO₂/G-Mt 材料循环使用时对 EE2 的可见光降解率

Fig. 6 Visible-light degradation efficiency of PU-TiO₂/G-Mt after cyclic operations

成的 PU、PU-TiO₂ 和 PU-TiO₂/G 材料中最高。材料的漂浮性质使该催化材料可直接利用可见光,避免了光线穿过水体而造成的光损失,从而保证了较高的光降解效率。此外,该新型光催化材料在循环使用 5 次后,仍可保持较高的可见光降解效率,具有较好的可重复利用性。因此,该材料在降解地表水中有机污染物的应用中前景广阔。

参考文献:

- [1] AVISAR D, HOROVITZ I, LOZZI L, et al. Impact of water quality on removal of carbamazepine in natural waters by N-doped TiO₂ photo-catalytic thin film surfaces [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244/245: 463-471.
- [2] 潘立军,金银龙. 二氧化钛光催化降解饮用水有机污染物的研究进展[J]. *环境与健康杂志*, 2012, 29(3): 284-287. (PAN Lijun, JIN Yinlong. Research advance on removal of organic contaminants in drinking water by TiO₂ photocatalysis [J]. *Journal of Environment and Health*, 2012, 29(3): 284-287. (in Chinese))
- [3] CHEN X, MAO S S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 38(41): 2891-2959.
- [4] 吴树新,马智,秦永宁,等. 过渡金属掺杂二氧化钛光催化性能的研究[J]. *感光科学与光化学*, 2005, 23(2): 94-101. (WU Shuxin, MA Zhi, QIN Yongning, et al. Study on photocatalytic activity of transition metal oxide doped TiO₂ photocatalysts [J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 2005, 23(2): 94-101. (in Chinese))
- [5] ZHANG J, XIONG Z, ZHAO X S. Graphene-metal-oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(11): 3634-3640.
- [6] AKHAVAN O, GHADERI E. Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO₂ thin film for photoinactivation of bacteria in solar light irradiation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(47): 20214-20220.
- [7] LIU P, LIU H, LIU G, et al. Preparation of TiO₂ nanotubes coated on polyurethane and study of their photocatalytic activity [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(24): 9593-9598.
- [8] SINGH S, MAHALINGAM H, SINGH P K. Polymer-supported titanium dioxide photocatalysts for environmental remediation: a review [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 462/463(9): 178-195.
- [9] 祝青. 超疏水聚氨酯(PU)海绵的制备及油水分离特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- [10] HUA L, LIU L, YANG F. Hydrophobic modification of polyurethane foam for oil spill cleanup [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2012, 64(8): 1648-1653.
- [11] MADALENO L, PYRZ R, CROSKY A, et al. Processing and characterization of polyurethane nanocomposite foam reinforced with montmorillonite-carbon nanotube hybrids [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2013, 44: 1-7.
- [12] SUN Yan, HUANG Huang, SUN Ying, et al. Occurrence of estrogenic endocrine disrupting chemicals concern in sewage plant effluent [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2014, 8(1): 18-26.
- [13] AUFARTOV J, MAHUGO-SANTANA C, SOSA-FERRERA Z, et al. Determination of steroid hormones in biological and environmental samples using green microextraction techniques: an overview [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 704(1/2): 33-46.
- [14] ZHOU Y, ZHA J, XU Y, et al. Occurrences of six steroid estrogens from different effluents in Beijing, China [J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2012, 184(3): 1719-1729.
- [15] LI Y M, ZENG Q L, YANG S J. Removal and fate of estrogens in an anaerobic-anoxic-oxic activated sludge system [J]. *Water Science & Technology*, 2011, 63(1): 51-56.
- [16] ZHOU Q, ZHONG Y H, CHEN X, et al. Adsorption and photocatalysis removal of fulvic acid by TiO₂-graphene composites [J]. *Journal of Materials Science*, 2014, 49(3): 1066-1075.
- [17] ZHONG P, STEMMLER E A, HONG J C, et al. Photocatalytic degradation of 17 α -ethinylestradiol (EE2) in the presence of TiO₂-doped zeolite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 279: 17-25.