

综述

## 碳质材料活化过硫酸盐降解有机污染物研究进展

李顺阳<sup>1</sup>, 代朝猛<sup>1\*</sup>, 张峻博<sup>1</sup>, 胡佳俊<sup>2</sup>, 郭冀峰<sup>3</sup>, 张亚雷<sup>4</sup>

(1. 同济大学 土木工程学院, 上海 200092; 2. 上海大学 生命科学学院, 上海 200444; 3. 长安大学 水利与环境学院, 陕西 西安 710054; 4. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要:** 过硫酸盐 (PS) 具有性质稳定、氧化性强等特点。近年来, 基于 PS 的高级氧化技术 (PS-AOPs) 受到了广泛关注, 特别是在有机污染物治理领域中的应用成为研究热点。PS-AOPs 通常需借助活化剂才能高效去除有机污染物, 而碳质材料凭借绿色高效、成本低廉等特点成为此类活化剂的典型代表。该文简介了 PS 降解有机污染物的自由基和非自由基路径, 并对比分析两种路径的优缺点; 重点综述了碳质材料的类型, 包括原始碳质材料和非金属掺杂型、金属及其氧化物负载型、共掺杂型碳质材料等, 阐述了其制备方法 (管式炉热解法、煅烧热解法、溶剂热法、共沉淀法、化学气相沉积法等) 和影响因素 (pH、温度和水基质等), 分析了碳质材料耦合光催化、微波催化、超声波催化、电催化等技术的进展; 最后, 总结了 PS-AOPs 技术未来发展需要解决的关键问题, 并展望其相关研究的发展方向。

**关键词:** 过硫酸盐; 高级氧化技术; 碳质材料; 活化剂; 有机污染物

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 06-1161-13

### Research advances on activation of persulfates by carbon materials for degradation of organic pollutants

LI Shunyang<sup>1</sup>, DAI Chaomeng<sup>1\*</sup>, ZHANG Junbo<sup>1</sup>, HU Jiajun<sup>2</sup>, GUO Jifeng<sup>3</sup>, ZHANG Yalei<sup>4</sup>

(1. College of Civil Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. School of Life Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China; 3. School of Water and Environment, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 4. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** Persulfate-based advanced oxidation processes (PS-AOPs), with the stability and strong oxidation property of PS, has attracted extensive attention in recent years, especially in the remediation of organic pollutants. PS-AOPs usually requires activators for efficient removal of organic pollutants, and carbon materials become a typical representative of such activators because of their green, efficient and low-cost characteristics. In this review, the free radical and non-free radical paths for degradation of organic pollutants by PS were introduced, with the advantages and disadvantages of the two paths compared. The types of carbon materials, including original carbon materials and non-metallic doping, metal and oxide-supported, co-doped carbon materials, their preparation methods (tube furnace pyrolysis, calcination pyrolysis, solvothermal, coprecipitation, chemical vapor deposition, etc.) and the influencing factors (pH, temperature and water matrix, etc.) were then described in detail. The progress of photocatalysis, microwave catalysis, ultrasonic catalysis, electrocatalysis and other technologies coupling with carbon materials were further analyzed. Finally, the key problems to be addressed in the future development of PS-AOPs technology were summarized, and the related research direction was discussed.

**Key words:** persulfate; advanced oxidation process; carbon materials; activators; organic pollutants

收稿日期: 2024-05-31; 定用日期: 2024-07-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240442

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2021YFE0192600)

作者简介: 李顺阳 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 1951947@tongji.edu.cn. 联系人: 代朝猛 (1980—), 男, 教授, E-mail: daichaomeng@tongji.edu.cn.

伴随着工业生产的迅速发展, 各类有机污染物的产生破坏了自然环境, 影响生态平衡, 严重威胁人类健康, 因此, 探索高效、经济、安全的有机污染物降解方法一直是研究的热点和难点<sup>[1]</sup>。高级氧化技术 (AOPs) 通过产生高氧化电位的活性物质来实现对有机污染物的高效降解, 具有反应速率快、适用范围广等特点, 在有机污染物处理技术中脱颖而出, 具有广阔的应用前景<sup>[2-3]</sup>。在众多的高级氧化技术中, 臭氧 (O<sub>3</sub>) 氧化技术存在 O<sub>3</sub> 储存运输困难、成本高昂的技术难点; 芬顿和类芬顿氧化技术对 pH 等反应条件要求苛刻; 超声波活化技术、电活化技术和光活化技术等具有耗能高、效率低等缺点。相比上述几种高级氧化技术, 过硫酸盐高级氧化技术 (PS-AOPs) 具备氧化剂性质稳定、价格低廉、pH 应用范围宽、自由基产率高、反应迅速等优势, 作为降解有机污染物的新型氧化技术, 在研究和应用中备受关注<sup>[4-6]</sup>。

过硫酸盐 (PS) 具有较强的稳定性, 直接利用 PS 降解有机污染物效果十分有限, 因此, 活化剂的研究尤为重要。1994 年, KIMURA 等<sup>[7]</sup>报道, 活性炭通过和 PS 之间的电子转移产生自由基, 具有活化 PS 的能力。2010 年前后, 有关碳材料活化 PS 降解有机污染物的研究开始大量出现。随着研

究的深入, 比表面积大、孔隙结构发达、来源广、成本低、热稳定性好、反应条件简单的碳质材料已成为广泛关注和研究的 PS 活化剂<sup>[8]</sup>。作为非均相活化剂, 碳质材料活化 PS 还具有便于回收利用、二次污染风险小、适应条件广、不需要能量输入等优点<sup>[9]</sup>。因此, 结合碳质材料非均相活化技术, PS 在有机污染物降解方面有显著的优势和良好的应用前景。

本文拟聚焦于 PS 降解机理、碳质材料类型、影响因素、碳质材料耦合技术等方面, 综述近年来碳质材料活化 PS 降解有机污染物的研究进展, 以期为该技术的理论研究和实际应用提供综合依据。

### 1 PS 降解机理

PS 包括过一硫酸盐 (PMS) 和过二硫酸盐 (PDS)。PS 经碳质材料活化后, 产生的活性物质能够将有机污染物分解为无害的 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、无机盐等小分子物质或其他低危害、易降解的形态<sup>[2]</sup>。因此, 该技术的降解机理关键在于活性物质的生成。随着检测技术的不断发展和创新, 碳质材料活化 PS 降解有机污染物的有关机理研究愈加深入。目前, 基于活性物质种类, 将降解途径划分为自由基途径和非自由基途径 (图 1)。

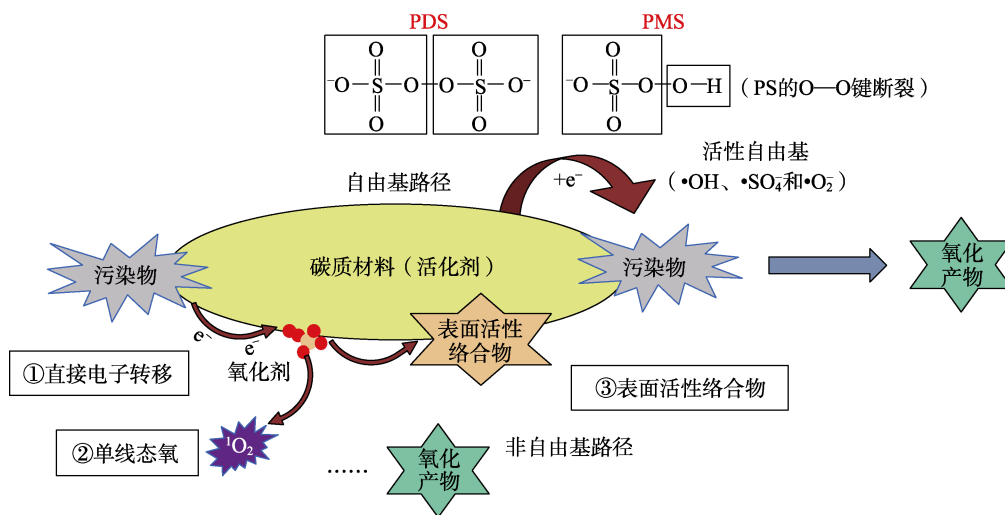


图 1 碳质材料活化 PS 降解有机污染物的两种途径

Fig. 1 Two pathways for activating PS with carbon materials to degrade organic pollutants

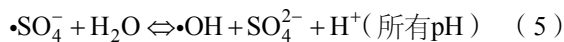
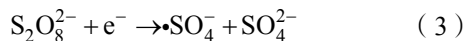
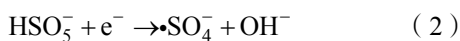
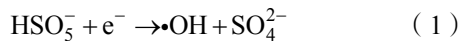
#### 1.1 自由基途径

一般地, 碳质材料  $sp^2$  杂化结构中, 表面有含氧官能团 (—C=O、—COOH 和 —OH 等), 锯齿边缘或缺陷位置具有特殊的电子排布, 因而具有较高的活性, 可以活化 PS 产生自由基<sup>[10]</sup>。碳质材料活化 PS 降解有机污染物的体系中主要涉及羟基自由基 (•OH) 和硫酸根自由基 (•SO<sub>4</sub>)。•SO<sub>4</sub> 的生成是

PS-AOPs 区别于传统高级氧化技术的重要本质特征, 与 •OH 相比, •SO<sub>4</sub> 具有更长的半衰期 (•OH 为 1 μs, •SO<sub>4</sub> 为 30~40 μs) 和更高的氧化还原电位 (•OH 为 1.9~2.7 V, •SO<sub>4</sub> 为 2.5~3.1 V); 此外, •SO<sub>4</sub> 能够应用于较宽的 pH 范围, 这些差异使 •SO<sub>4</sub> 在有机污染物降解中具有更大的优势<sup>[11]</sup>。

在自由基途径中, PS 中的 O—O 受到碳质材料

的激发会分解, 其中 PMS 分解为 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ ; PDS 分解为 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 。接受电子部分以 $\text{SO}_4^{2-}$ 或 $\text{OH}^-$ 的离子形态释放, 剩下的携带未配对电子的部分形成 $\cdot\text{SO}_4^-$ 或 $\cdot\text{OH}$ <sup>[12]</sup>, 如式(1)~(3)所示。 $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 可以相互转化, 这是一个复杂且灵活的过程<sup>[13]</sup>, 如式(4)、(5)所示。 $\cdot\text{OH}$ 具有非选择性, 能氧化分解大多数有机污染物, 典型反应速率为 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^{11} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ ;  $\cdot\text{SO}_4^-$ 具有亲电性质, 表现出较高的选择性, 更倾向于与供电子基团(如氨基、酰基、羟基和烷氧基等)反应, 典型反应速率为 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^9 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ <sup>[14]</sup>。



## 1.2 非自由基途径

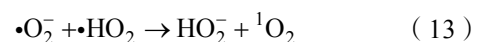
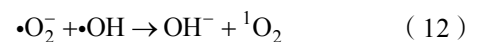
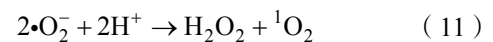
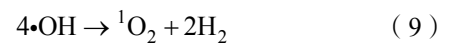
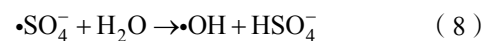
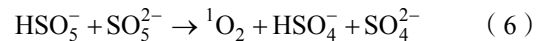
碳质材料活化 PS 降解有机污染物的非自由基途径的机理尚没有统一完整的解释。目前, 很多研究根据非自由基途径的活性物质, 将非自由基途径分为直接电子转移、表面活性络合物和单线态氧( $^1\text{O}_2$ )。

直接电子转移过程中, 有机污染物(电子供体)、碳质材料(电子转移介质)、PS(电子受体)组成三元体系, 来自有机污染物的电子经碳质材料传输后激活 PS, 激活后的 PS 可以进一步降解有机污染物<sup>[15]</sup>。PS 对污染物的直接氧化效果有限, 而电化学阻抗低、导电性好的碳质材料促进了电子由目标污染物向 PS 转移, 这个过程没有自由基的生成, 因此, 称为直接电子转移主导的非自由基路径。

碳质材料能够活化 PS 产生一些非自由基活性物质, 将其作为电子介质活化 PS, 此过程称为表面活性络合物主导的非自由基路径。DUAN 等<sup>[16]</sup>指出, 当碳质材料活性位点的活化能力有限时, 能弱化 PS 的 O—O 键却不致其断裂, 弱化后的 O—O 键伸长形成的表面活性络合物能通过电子转移或抽氢反应氧化降解有机污染物, 这个过程中没有自由基的参与。表面活性络合物的形成与碳质材料表面不平衡的电子分布有着重要的联系, 因为电子分布的不平衡会引起电子转移进而加速表面活性络合物对目标污染物的攻击<sup>[13]</sup>。

除以上两种途径外,  $^1\text{O}_2$  是 PS-AOPs 体系中一种典型的非自由基活性物质, 但是由于缺乏可靠的表征技术,  $^1\text{O}_2$  的产生一直存在争议。LEE 等<sup>[11]</sup>提出,  $^1\text{O}_2$  的产生主要有两种途径: 一是 PMS 和 PDS 的自

降解, 但是过程缓慢, 如式(6)~(9)所示; 二是羰基和酮基等含氧官能团可以作为生成  $^1\text{O}_2$  的活性位点。另外, 超氧自由基( $\cdot\text{O}_2^-$ )可以在溶解氧存在的条件下作为中间产物生成, 并在不同的条件下以各种方式重组形成  $^1\text{O}_2$ , 如式(10)~(13)所示。还有研究表明, 表面活性络合物不仅可以直接氧化有机污染物, 还能进一步与  $\text{OH}^-/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  反应生成  $^1\text{O}_2$ <sup>[17]</sup>。 $^1\text{O}_2$  作为一种高选择性的氧化剂, 可通过亲电加成和电子抽离与几乎所有的不饱和有机物发生反应<sup>[18]</sup>, 因此在越来越多的研究中成为重点关注的对象。



## 1.3 对比分析

自由基和非自由基路径的本质都是氧化反应, 各有优缺点。在自由基路径中, 自由基的氧化还原电位和降解效率高, 但是在实际应用中, 阴离子、有机杂质等会导致低选择性的自由基非生产性消耗; 非自由基路径与自由基路径相比, 适用 pH 范围更广, 具有高选择性和反应持续性等特点, 能以更温和、更易控制的方式应用于有机污染物的去除。碳质材料活化 PS 降解有机污染物往往是这两种路径协同作用的结果<sup>[19]</sup>, 实际运用中需根据不同的目标污染物、针对不同的水基质等条件, 对自由基和非自由基途径进行合理的调节, 因此, 对两种途径选择性的精确控制十分必要。如何量化和控制两种途径的贡献占比是当前研究的难点和热点。虽然可通过改变碳质材料表面特征、反应条件等措施实现自由基路径和非自由基路径的转化, 但是其机理的本质还有待进一步地探索和研究。

## 2 碳质材料类型

作为活化剂的碳质材料是 PS-AOPs 的关键, 对体系的降解速率、降解途径等起着决定性的作用。如表 1 所示, 目前用于活化 PS 的碳质材料种类丰富, 除了原始碳质材料, 还通过掺杂非金属、金属及其氧化物等方式制成多种碳质材料, 通过不同组分之间的协同作用提高碳质材料对 PS 的活化能力。

表 1 碳质材料活化 PS 降解有机污染物  
Table 1 Carbon materials activate PS to degrade organic pollutants

过硫酸盐	碳质材料	主要活性物质	污染物	反应条件	降解率/%	参考文献
PDS	猪骨生物炭 (BBC)	$\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{SO}_4^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\bullet\text{O}_2^-$	对乙酰氨基酚 (ACT)	1.0 g/L (质量浓度, 下同) 的 PDS、0.1 g/L 的 BBC、20 mg/L 的 ACT、反应时间 20 min、温度 25 °C	100	[11]
PMS	还原氧化石墨烯 (rGO)	—	苯酚	0.2 g/L 的 rGO、6.5 mmol/L 的 PMS、质量分数 0.002% 的苯酚、反应时间 150 min、温度 25 °C	100	[12]
PDS	木质生物炭 (BC)	$\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{SO}_4^-$	纤维酸 (CA)	10 mmol/L 的 PDS、0.5 g/L 的 BC、0.1 mmol/L 的 CA、反应时间 60 min、pH 4.0、温度 25 °C	97.8	[20]
PMS	颗粒活性炭 (GAC)	$\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{SO}_4^-$	酸性橙 7 (AO7)	1.0 g/L 的 GAC、 $n(\text{PMS}) : n(\text{AO7}) = 500 : 1$ 、反应时间 5 h、pH=2.5、温度 20 °C	91	[21]
PMS	粉末活性炭 (PAC)	$\bullet\text{SO}_4^-$ 、 $\bullet\text{OH}$	苯酚	0.2 g/L 的 PAC、6.5 mmol/L 的 PMS、25 mg/L 的苯酚、反应时间 15 min、温度 25 °C	100	[22]
PDS	多壁碳纳米管 (MWCNT)	排除自由基和单线态氧	磺胺甲噁唑 (SMX)	100 mg/L 的 MWCNT、500 $\mu\text{mol/L}$ 的 PDS、10 $\mu\text{mol/L}$ 的 SMX、反应时间 60 min、pH = 7.0、温度 25 °C	68.8	[23]
PDS	氮掺杂还原氧化石墨烯 (N-rGO)	$\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{SO}_4^-$ 及其他未探明的非自由基	磺胺氯吡啶 (SCP)	0.2 g/L 的 N-rGO、2.0 g/L 的 PDS、20 mg/L 的 SCP、反应时间 45 min、pH=3.0、温度 55 °C	100	[24]
PDS	氮掺杂石墨相氮化碳 (N-C)	亚稳 O—O 过氧化物	双酚 A (BPA)	0.2 g/L 的 N-C、10 mmol/L 的 PDS、20 mg/L 的 BPA、反应时间 30 s、pH=9.0、温度 25 °C	91.94	[25]
PDS	硫掺杂石墨烯 (S-G)	$\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{SO}_4^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\bullet\text{O}_2^-$ 、表面络合物	BPA	2.0 g/L 的 S-G、3.0 mmol/L 的 PDS、10 g/L 的 BPA、反应时间 150 min、pH=7.0、温度 20 °C	97	[26]
PDS	硫掺杂活性炭 (S-AC)	络合物和非自由基	4-氯酚 (4-CP)	0.1 g/L 的 S-AC、15 mmol/L 的 PDS、80 mg/L 的 4-CP、反应时间 90 min、温度 25 °C	100	[27]
PDS	硼掺杂生物炭 (B-BC)	活化剂-PDS 复合物	酸性橙 7 (AO7)	0.05 g/L 的 B-BC、2.0 mmol/L 的 PDS、20 mg/L 的 AO7、反应时间 60 min、pH=7.0、温度 25 °C	96	[28]
PMS	磷掺杂生物炭 (P-BC)	$\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{SO}_4^-$ 、 $^1\text{O}_2$	乙酰氨基酚 (ATP)	0.2 g/L 的 P-BC、1.0 mmol/L 的 PMS、0.1 mmol/L 的 ATP、反应时间 60 min、pH=4.8、温度 25 °C	80	[29]
PDS	活性炭负载铁 (Fe-AC)	$\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{SO}_4^-$	阿莫西林 (AMO)	1.0 g/L 的 Fe-AC、1.0 mmol/L 的 PDS、0.1 mmol/L 的 AMO、反应时间 10 min、pH=4.98、温度 30 °C	100	[30]
PDS	磁性介孔碳负载 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MC)	$\bullet\text{SO}_4^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\bullet\text{O}_2^-$	四环素 (TC)	0.0336 g 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -MC、0.0476 g 的 PDS、50 mg/L 的 TC、反应时间 90 min、温度 30 °C	92.9	[31]
PMS	掺铁活性炭 ( $\text{FeC}_2\text{O}_4$ -AC)	主要为 $^1\text{O}_2$	罗丹明 B (RhB)	0.2 g/L 的 $\text{FeC}_2\text{O}_4$ -AC、0.5 g/L 的 PMS、300 mg/L 的 RhB、反应时间 150 min、pH=4.1、温度 25 °C	97	[32]
PMS	碳纳米管负载氧化铜 ( $\text{Cu}_x\text{O}$ -CNTs)	$^1\text{O}_2$ 、 $\bullet\text{O}_2^-$ 、 $\bullet\text{OH}$ 、 $\bullet\text{SO}_4^-$	双氯芬酸 (DCF)	25 mg/L 的 $\text{Cu}_x\text{O}$ -CNTs、12.5 mg/L 的 PMS、1.0 mg/L 的 DCF、反应时间 10 min、pH=6.7、温度 30 °C	94.82	[33]

续表 1

过硫酸盐	碳质材料	主要活性物质	污染物	反应条件	降解率/%	参考文献
PMS	石墨相氮化碳负载纳米 NiC <sub>x</sub> (NiC <sub>x</sub> -CN)	高价镍氧、 <sup>1</sup> O <sub>2</sub>	BPA	200 mg/L 的 NiC <sub>x</sub> -CN、0.163 mmol/L 的 PMS、5.0 mg/L 的 BPA、反应时间 30 min、pH = 6.5、温度 30 °C	97.8	[34]
PMS	石墨相氮化碳掺杂 Co (Co/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	•OH、•SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	4-CP	1.0 g/L 的 Co/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 、2.5 mmol/L 的 PMS、50 mg/L 的 4-CP、反应时间 120 min、温度 30 °C	100	[35]
PDS	活性炭负载锰 (Mn-AC)	—	亚甲基蓝 (MBT)	2.5 g/L 的 Mn-AC、5.5 g/L 的 PDS、14 mg/L 的 MBT、反应时间 60 min、pH=5.0、温度 25 °C	97.1	[36]
PDS	N/B 掺杂生物炭 (N/B-BC)	少量•OH、•SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	TC	0.2 g/L 的 N/B-BC、1.0 mmol/L 的 PDS、30 mg/L 的 TC、反应时间 240 min、温度 25 °C	92	[37]
PMS	硫化钴、N、S 掺杂生物炭 (Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> /CoO@S-N-BC)	•OH、•SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SMX	0.2 g/L 的 Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub> /CoO@S-N-BC、1.6 mmol/L 的 PMS、0.08 mmol/L 的 SMX、反应时间 10 min、pH=3.0、温度 25 °C	100	[38]
PMS	铁、氮掺杂碳纸材料 (Fe-N-CP)	主要为 <sup>1</sup> O <sub>2</sub>	酸性橙 2 (AO2)	0.04 g/L 的 Fe-N-CP、0.10 g/L 的 PMS、20 mg/L 的 AO2、反应时间 60 min、温度 25 °C	100	[39]
PMS	Fe、Co、N 掺杂的石墨炭并用壳聚糖包裹 (Co-Fe-N-C@GCS)	<sup>1</sup> O <sub>2</sub> 、•OH、•SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SMX	0.4 g/L 的 Co-Fe-N-C@GCS、0.5 mmol/L 的 PMS、30 mg/L 的 SMX、反应时间 60 min、pH = 5.76、温度 25 °C	93.8	[40]

注：“—”代表未提及。

## 2.1 原始碳质材料

虽然碳复合材料在活化 PS 方面有着更高效的表现, 但大多是基于对原始碳质材料的研究基础之上。由于原始碳质材料来源广、成本低, 仍具有很高的研究价值。研究表明, 生物炭 (BC)、活性炭 (AC)、石墨烯 (GE)、碳纳米管 (CNTs)、有序介孔碳等碳质材料均具有活化 PS 的能力<sup>[20]</sup>。

BC 原材料丰富, 可通过固体废物的高温热解或水热炭化等方式获得<sup>[11]</sup>。由于有机固体原料的种类繁多, 因此 BC 也存在多种类型。目前, 生物秸秆、枝叶、果壳、藻类、畜禽粪便、木材、水处理厂污泥、动物骨头、餐厨垃圾等都有被制成 BC 并加以研究的先例。ZHU 等<sup>[20]</sup>利用杨木木屑制备的木质 BC 对纤维酸去除率可达 97.8%, 其主要的活性位点是含氧官能团和芳香环上的  $\pi$ - $\pi^*$  跃迁。ZHOU 等<sup>[11]</sup>利用猪骨生物炭活化 PDS 降解对乙酰氨基酚, 热解温度越高, 得到的碳材料效果越好, 900 °C 制得的 BBC 在 20 min 内便可完全去除 ACT, BBC 表面的缺陷数量是影响活化效果的重要因素, 它可以作为多种活性物质的活性位点。不少 BC 自身含有其他元素, 如污泥 BC 中往往含有丰富的金属元素, 稻壳 BC 等存在含氮官能团, 这些元素有助于提升 BC 的活化能力<sup>[41]</sup>。

AC 具有丰富的微孔结构和官能团, 制备方式简单、成本较低, 主要类型有颗粒活性炭、活性炭纤维和粉状活性炭等。ZHANG 等<sup>[21]</sup>利用 GAC 活化 PMS 降解水溶液中的偶氮染料酸性橙 7, 组合体系中的染料脱色速率比单独的 GAC 吸附或 PMS 氧化体系的脱色速率均显著提升, 最高去除率可达 91%; PAC 具有更大的比表面积, 活化效果更好, 但是重复性较差, 其表面吸附和结构变化会导致 PAC 失活, 虽然煅烧可以恢复 PAC 的部分活性, 但效果一般<sup>[22]</sup>。

GE 和 CNTs 都是  $sp^2$  杂化纳米碳结构<sup>[42]</sup>。GE 具有良好的化学稳定性和吸附能力, 但在反应中表现为化学惰性, 活化效果非常有限<sup>[21]</sup>; 与此不同的是 GE 的衍生物, 如氧化石墨烯 (GO)、还原氧化石墨烯 (rGO), 其活化性能远远高于 GE。GE 的还原和氧化可以改变其表面含氧官能团的数量和分布, 增加缺陷结构, 从而影响其活化能力。DUAN 等<sup>[12]</sup>制备的 rGO 活化 PMS 可在 150 min 内完全降解苯酚, 降解速率比普通的 GE 高 27 倍。rGO 边界的空位和缺陷结构、酮基都是 O—O 键断裂的活性位点。CNTs 的活化性能远优于 GE, 甚至优于 rGO<sup>[23]</sup>。但 GE 和 CNTs 在重复利用实验中都表现一般, OLMEZ-HANCI 等<sup>[43]</sup>发现, GE 经 2 次循环使用后的活化效果降幅达 42%; CHENG 等<sup>[44]</sup>也发现,

CNT 经 3 次循环使用后的活化效果降幅达 65%。而且,与 AC、BC 等相比,GE 和 CNTs 的生产成本较高,因此,低成本、大规模的生产和回收是 GE 和 CNT 能够广泛应用于实际的关键。

## 2.2 非金属掺杂型碳质材料

N 和 S 是非金属掺杂型碳质材料中使用最广泛的两种元素。碳质材料掺杂高负电性的 N 原子后,与之相邻的碳原子带正电,产生修饰的官能团(如吡啶氮、吡啶氮氧化物、吡咯氮、石墨氮等),提高了电子的迁移率,改变了局部碳原子的密度,这些都有利于 PS 的吸附以及活性物质的形成,提高活化效果<sup>[16,25-26]</sup>。很多情况下,N 的掺杂几乎完全改变了某些碳质材料的活化性能,ZHANG 等<sup>[45]</sup>研究发现,多孔炭掺杂 N 前后,其活化 PDS 降解 SMX 的去除率从 15.6% 提高到 81.4%。KANG 等<sup>[24]</sup>制备的 N-rGO,降解率相比 rGO 提高了 6.7 倍,且 N-rGO 的含氮量越高,降解率越高。在合成过程中,N 前驱体的选择对 N 掺杂碳质材料的活化性能影响很大。PAN 等<sup>[46]</sup>分别采用尿素、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、吡啶和聚苯胺为 N 的前驱体制备氮掺杂 CNTs,活化性能的高低顺序根据前驱体排序为: $\text{NH}_4\text{NO}_3$ >尿素>吡啶>聚苯胺,这可能是因为, $\text{NH}_4\text{NO}_3$  中 N 的两种不同价态更有利于电子转移,而聚苯胺的大分子特性导致活性位点数量较少。碳质材料掺杂 S 原子后,其表面缺陷位点因为 S 原子和 C 原子较大的共价半径差异而增加,其电荷局域化也因为两原子间的电负性差异而增强,还能引入丰富的含 S 官能团<sup>[16]</sup>。GUO 等<sup>[27]</sup>制备硫掺杂活性炭活化 PDS,通过实验证实,插入到  $sp^2$  杂化碳晶格中的 S 可以给邻近的碳原子带来较高的自旋密度,促进电荷局域化,从而改变  $sp^2$  碳的电子构型,产生更多的活性位点。S 掺杂碳材料中的 C—S—C 为富电子基团,能作为相邻芳香环之间的连接桥,将电子转移到 PS 的亲电氧中,从而活化 PS<sup>[47]</sup>。

非金属元素中,除了 N、S 外,B、P 等的掺杂也能够提高碳质材料的活化性能。CHEN 等<sup>[28]</sup>制备了 B 掺杂的 BC(B-BC),发现  $\text{BCO}_2$  作为主要的活性位点,使 B-BC 在活化 PDS 处理废水方面表现出更高的稳定性和氧化电位,能够适应更宽的 pH 范围,对氯离子和有机物的抗性更强,具有优越的活化效果。李从杨<sup>[29]</sup>用 P 掺杂的 BC 增加其表面官能团数量,并引入了新的官能团,改变了碳质材料表面的结构。

非金属元素的掺杂还可能对系统的反应途径产生影响,增强非自由基路径的占比,可能是因为杂原子掺杂碳质材料具有高的比表面积、丰富的孔隙结构及官能团,如吡啶氮、石墨氮、C—S—C 等,可促进

污染物向 PS-碳复合材料的直接电子转移以及相关络合物的形成,也表明反应物的预吸附可加速非自由基过程<sup>[25,27,47]</sup>。因此,吸附和活化功能相结合可能是提高碳质材料催化活性和稳定性的一种方法。碳质材料不仅仅作为吸附剂或活化剂,这为合理设计具有吸附和 PS 激活的活化剂以降解有机污染物提供了策略。值得注意的是,过量的杂原子掺杂会阻塞缺陷边缘、覆盖活性位点、破坏 C 的电荷分布,导致电子重新分配,打破 C=C 共价键的电荷平衡,从而降低碳质材料的活性<sup>[48]</sup>。

## 2.3 金属及其氧化物负载型碳质材料

负载过渡金属及其氧化物也是提高碳质材料活化性能的重要方法。碳材料作为基体,既可以成为电子传递介质的催化活性位点,又可以锚定金属及其氧化物颗粒,有效防止颗粒脱落,保护金属不受腐蚀浸没,暴露更多的活性位点<sup>[30-31,49]</sup>,而且,不同成分之间的协同作用还能进一步提高其活化性能。但与之相关的机理较为复杂,普遍认为,碳质材料和过渡金属间的电子传递分别是非自由基途径与自由基途径的主要贡献<sup>[50]</sup>。也有研究指出,碳质材料负载金属及其氧化物的降解途径与其化合价、粒度、形态、晶体结构等因素有关<sup>[32,51]</sup>。

铁及其氧化物的来源广、成本低、毒性低。利用纳米零价铁(nZVI)、 $\text{Fe}^0$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_4$  等对碳质材料改性,提高其对 PS 的活化效果,已得到广泛的研究。ZHAO 等<sup>[30]</sup>通过活性炭负载铁(Fe-AC)活化 PDS 实现 10 min 内完全降解阿莫西林,而 AC 活化 PDS 在 10 min 内阿莫西林的降解率只有 32%。XUE 等<sup>[32]</sup>制备掺铁活性炭( $\text{FeC}_2\text{O}_4$ -AC)活化 PMS 降解罗丹明 B,其效率是纯 AC 的 7.4 倍,研究表明, $^1\text{O}_2$  是主要的活性物质,由  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、溶解氧和石墨化碳表面活性位点的耦合作用激活,如图 2 所示。目前,多数关于碳质材料负载铁及其氧化物的研究还聚焦于另一个要点,即借助具有磁性的铁及其氧化物提高碳质材料的回收利用<sup>[31-32,40]</sup>,特别是对于细颗粒甚至粉质碳材料,搭载含铁磁性材料已成为提高其回收率的有效措施。

Co 被认为是活化 PS 的有效过渡金属之一,碳负载 Co 复合材料的开发也是热点之一。与 Fe 类似,Co 在复合体系中的作用涉及到 Co(III)和 Co(II)之间的相互转化,Co(II)可以活化 PS 产生活性物质,而碳质材料可以促进 Co(II)再生<sup>[35]</sup>。PENG 等<sup>[52]</sup>用 CNTs 负载 Co 制备复合材料降解对羟基苯甲酸甲酯,发现复合材料的活化性能显著高于单一材料,Co 的溢出量也得到了很好的控制。

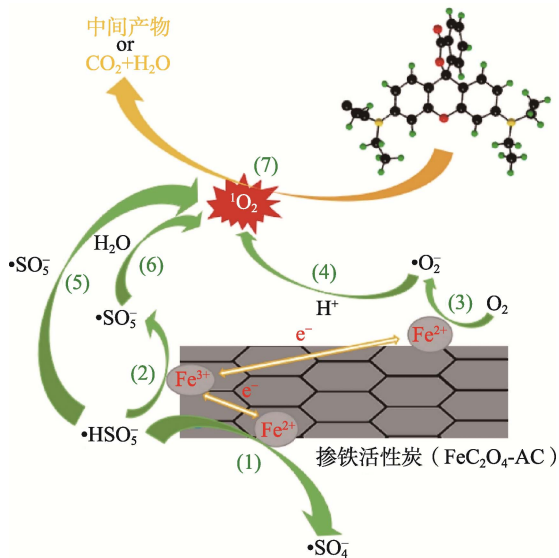


图 2 FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-AC/PMS 系统中 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> 产生的途径<sup>[32]</sup>  
 Fig. 2 Pathways of <sup>1</sup>O<sub>2</sub> generation in FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-AC/PMS system<sup>[32]</sup>

此外, 碳质材料负载 Cu、Ni、Mn 等金属及其氧化物也得到研究, 如用 AC 分别负载 Cu<sup>[33,53]</sup>、Mn<sup>[36]</sup>, 在石墨相氮化碳 (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 中掺杂 Ni<sup>[34]</sup>等。这些金属及其氧化物的负载都显著影响甚至完全扭转了碳质材料的活化性能。对比上述研究可以发现, 相同或不同的金属在碳质材料表面存在的形式有所不同, 可能有单质、氧化物、离子等形式, 其不同存在形式的有关机理以及对降解反应的影响目前还没有被系统地深入研究。同非金属的掺杂类似, 金属离子过量负载会导致活化剂中心聚集, 进而降低活性。负载金属的一大缺点是受限于 pH 的环境, 酸性条件下金属及其氧化物会溶解而使金属离子流失, 而碱性条件下活化能力较弱<sup>[49,53]</sup>, 虽然碳质材料在一定程度上改善了负载金属复合材料的缺点, 但金属及其氧化物负载型碳质材料的应用仍受到限制。

### 2.4 共掺杂型碳质材料

N、S、B 等不同性质非金属元素的共同掺杂, 可以进一步提高碳质材料的导电率、活性位点数量。LIU 等<sup>[54]</sup>发现, N 和 S 的共掺杂能够引起碳骨架的电负性和键长发生变化, 使碳质材料表面具有更多不对称性质, 进一步活化 PS。DOU 等<sup>[37]</sup>采用 N/B 掺杂 BC 提高了 PDS 的活性, 并导致降解由自由基途径转变为非自由基途径 (非自由基途径占比由 22% 提升到 59%), 吡啶 N 和 BC 是重要的活性位点。

与负载单一金属的碳材料相比, 负载 2 种或 2 种以上金属的碳质材料表现出更高的活化能力。ZHANG 等<sup>[55]</sup>用 CNTs 负载铜氧体材料, 更多的反应路径显著提高了目标物的降解率。有研究指出, 活性炭负载 Fe-Cu 双金属材料, 除了各自成分的活化作用外, Cu 的加入还提高了 Fe 颗粒的分散、形态和晶体结构, 保持了 Fe-Cu/AC 中金属的稳定性<sup>[56]</sup>。因此, 不同金属成分之间的相互作用机制是活化能力发生改变的重要原因之一。

非金属和金属共掺杂的碳质材料多数情况下表现出更高的活性、稳定性和可重复使用性。WANG 等<sup>[38]</sup>利用硫化钴、尿素和 S 掺杂污泥生物炭煅烧热解, 得到 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/CoO@S-N-BC (图 3), 其中, S 和 Co 协同作用显著激活了 PMS, 使其在 10 min 内完全降解初始浓度为 0.08 mmol/L 的 SMX, 且 S 和碳质材料的存在显著降低了钴离子在水中的溶解。YAO 等<sup>[39]</sup>利用碳纸 (CP) 负载 Fe 和 N 制备 Fe-N-CP 复合材料, 其较高的含 N 量和活性位点数量显著提升了活化效果, 其关键活性位点是 Fe<sub>3</sub>C 和 Fe-N<sub>x</sub> 纳米簇以及 N 掺杂 C; 另外, N 与过渡金属结合能形成较强的金属-氮配位, 不仅可以吸引周围碳原子的电子产生带正电的碳位吸附 PS, 还可以进一步抑制金属的浸出<sup>[57]</sup>。

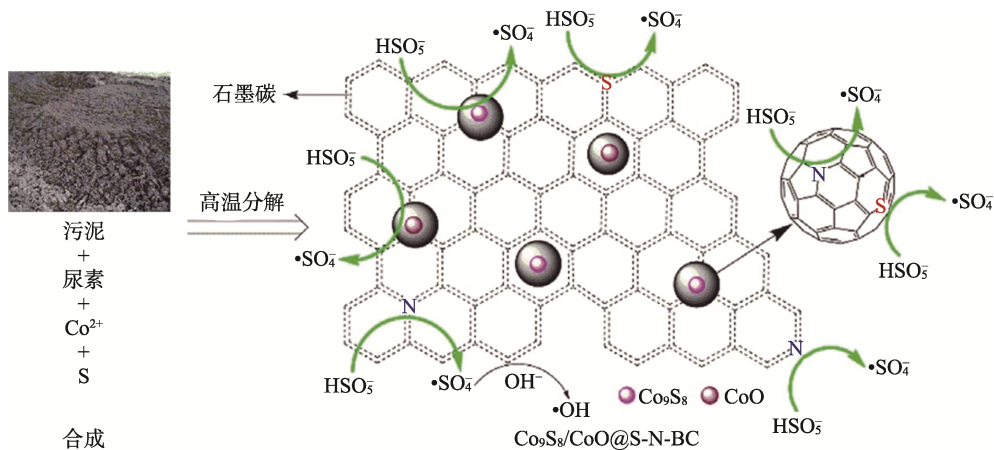


图 3 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/CoO@S-N-BC 活化 PMS 示意图<sup>[38]</sup>  
 Fig. 3 Schematic diagram of Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/CoO@S-N-BC activated PMS<sup>[38]</sup>

WANG 等<sup>[40]</sup>制备 Fe、Co、N 共掺杂的石墨炭复合材料并用壳聚糖包裹,复合材料的活化性能和吸附性能都有较大的提升,体系中 Co 和被活化 Fe 不同价位之间的转化以及 N 的掺入增强了电子转移过程。吸附过程中,壳聚糖分子中质子化的一NH<sub>3</sub><sup>+</sup>和—OH 通过静电吸引和氢键牢固地吸附了 SMX 和 PMS,接着电子从 Co-Fe 转移到炭表面再到 PMS,最后 PMS 产生活性物质降解污染物。

同时掺杂两种或多种材料(包括金属和金属、金属和非金属、非金属和非金属等多种掺杂方式),

在增加反应途径和活性位点数量的同时,各组分之间的协同作用可达到进一步提高活化性能的目的,这也是目前寻找高效活化剂的重要研究思路。

## 2.5 掺杂型碳质材料的制备方法

掺杂型碳质材料的制备在科学研究和实际应用中都是重要的环节,选择适当的制备方法能够优化掺杂型碳质材料的活化性能和应用,这需要综合考虑成本、工艺和环保等多方面的因素,从而实现材料性能和实际应用需求的最佳平衡。表 2 总结了目前文献中主要的掺杂型碳质材料制备方法并进行了对比分析。

表 2 掺杂型碳质材料的制备方法  
Table 2 Preparation methods of doped carbonaceous materials

制备方法	描述	优缺点	参考文献
管式炉热解法	将含有掺杂元素的前体(如蛋白质、藻类、尿素、金属盐等)与碳源混合,在惰性气体(通常用 N <sub>2</sub> )中高温热解,生成掺杂型碳质材料。为使前体与碳源混合均匀,通常将两者在溶液中充分混合并蒸发干燥后再进行热解	操作简单,高温下可实现对碳材料和掺杂材料的改性,提高活化性能,但是反应过程较长、能耗较高,对设备也有一定的要求	[27,45]
煅烧热解法	在高温下对前体材料进行煅烧处理,使其中的有机成分分解并形成碳质材料,同时引入掺杂元素	可以在较短时间内完成掺杂和碳化过程,但是能耗高	[49,58]
溶剂热法	将碳源和掺杂剂溶于溶剂中,在高压反应容器中进行溶剂热反应,使碳质材料和掺杂元素共同析出。若溶剂是水,则称为水热合成法	可操作性好、反应条件温和,但是由于反应条件温和,所用碳源一般为制备好的原始碳材料,且产量较低,不适合大规模生产	[24,59]
共沉淀法	将含有碳源和掺杂元素的溶液混合,通过添加沉淀剂,使碳源和掺杂元素共同沉淀,将沉淀物干燥后(也可进一步热处理)得到掺杂型碳质材料。其中,沉淀的原理包括生成难溶性盐、难溶性有机络合物、难溶金属单质	同溶剂热法	[31,60]
化学气相沉积法	高温下热分解的碳源和掺杂元素在基底表面沉积形成掺杂型碳质材料	可控性强,可精确控制掺杂含量和分布,但是设备复杂、成本较高,在碳质材料活化 PS 降解污染物方面的研究相对较少	[61-62]

除了表 2 所列的制备方法,还有溶胶-凝胶法等,但在研究中运用得相对较少。不同制备方法得到的掺杂型碳质材料在结构、形貌、孔隙率和表面化学性质等方面存在显著差异。其中,热解法(包括管式炉热解法和煅烧热解法)是最常用的方法,这是由于高温条件不仅能够实现掺杂剂和碳源的有效掺杂,还能够对碳材料进行改性,生成更多的缺陷位点和官能团结构,提高活化剂的热稳定性和导电性,进而得到高活化能力的复合碳质材料<sup>[27,45,58]</sup>。同时,制备步骤和条件,如前驱体的选择、反应温度、反应时间、气氛环境、冷却速率以及后处理等,对最终材料的性质也有显著的影响。因此,通过选择和优化制备方法和条件,可制出满足特定应用需求的高性能碳质材料。

## 3 影响碳质材料活化性能的因素

碳质材料活化 PS 降解有机污染物的效果受体系 pH、反应温度、水基质等因素的影响,因此,

研究降解体系影响因素有助于推进该技术的实际运用。

### 3.1 体系 pH

pH 是影响碳质材料活性的重要因素。体系的 pH 能够对活性物质的种类、碳质材料的表面电荷等产生影响<sup>[41]</sup>。一般地,当 pH 为 2~7 时,体系中主要的自由基是 $\cdot\text{SO}_4^-$ ; pH 为 7~10 时, $\cdot\text{SO}_4^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 共存; pH>10 后,主要的自由基为 $\cdot\text{OH}$ ,因为随着 pH 的升高, $\cdot\text{SO}_4^-$ 能够与 H<sub>2</sub>O 或 OH<sup>-</sup>发生反应生成 $\cdot\text{OH}$ ,如式(4)~(5)所示<sup>[10]</sup>。其次,当溶液 pH<碳质材料的零点电荷 pH(pH<sub>ZPC</sub>)时,碳质材料表面带正电荷,对阴离子污染物和 PS 具有更强的亲和力;溶液 pH>碳质材料的 pH<sub>ZPC</sub>后,则对阴离子污染物和 PS 表现出斥力。WANG 等<sup>[38]</sup>制备的 Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>/CoO@S-N-BC 材料, pH<sub>ZPC</sub> 为 7.6,当溶液 pH 为 9.7 时,制备的材料表面呈现负电荷,减少了对 PMS 和污染物的吸附,这是活化效率降低的重要因素。GUO 等<sup>[27]</sup>在不同温度下制备不同 pH<sub>ZPC</sub> 的 S 掺杂 AC,对 pH 环境的适

应存在差异。pH 过低, 可能会造成活化效率的降低, 因为酸性较强的条件下 PMS 和生成的活性物质 (ROS) 会与体系中的质子发生反应, 提高 PMS 分子的稳定性, 并猝灭各种 ROS, 最终导致有机污染物的降解率降低<sup>[22,63]</sup>。此外, 在复合材料中, pH 还会对除碳质材料以外的其他成分产生影响, 如: OH<sup>-</sup> 会与 Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Co<sup>2+</sup> 等反应<sup>[38,49]</sup>。

### 3.2 反应温度

温度是影响反应速率的重要因素。作为 PS 的一种活化方式, 热活化能够与体系形成协同作用, 为体系提供更高的能量, 加速目标物的降解过程。此外, 提高反应体系的温度还能够促进碳质材料对有机污染物的吸附以及体系中电子转移的速率<sup>[12]</sup>。ZHANG 等<sup>[56]</sup>利用 AC 负载的高活性 Fe 基双金属材料活化 PDS 降解土壤中的多环芳烃, 当反应温度从 21.5 °C 升至 50.0 °C 时, 19 种多环芳烃的降解率平均提高了 15.6%; MANZ 等<sup>[64]</sup>在环境温度下研究 PAC 对 PDS 的活化, 室温下 PAC/PDS 体系在 6 h 内对全氟辛酸和 1,4-二噁烷的降解率分别为 80% 和 70%, 而在 11 °C 时仅分别为 54% 和 57%, 可见反应温度对活化过程有较大的影响。虽然提高反应温度可以加快降解速率, 但是需要综合考虑反应物和产物的稳定性、碳质材料的耐热性、可行性 (尤其对于原位降解)、环境和安全问题等<sup>[56,64]</sup>, 只有在确保上述条件得到有效控制和优化的前提下, 才能够通过提高反应温度的方法加快反应速率。

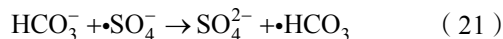
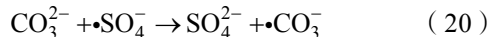
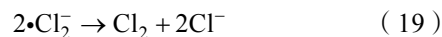
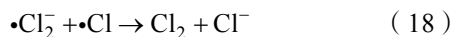
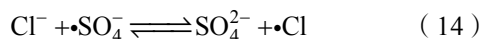
### 3.3 水基质

在废水和土壤中普遍存在一些常见的阴离子以及天然有机物等, 这些物质的存在会对降解体系造成影响。

低浓度的 Cl<sup>-</sup> 能够与反应体系中 •SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、•OH、HSO<sub>5</sub><sup>-</sup> 等强氧化性物质发生反应, 导致降解体系的降解能力降低, 如式 (14) ~ (16) 所示<sup>[65]</sup>; 而高浓度的 Cl<sup>-</sup> 会进一步发生相关的反应生成 Cl<sub>2</sub> 和 •ClOH<sup>-</sup> 等新的活性物质, 使降解能力得到回升, 且高浓度的 Cl<sup>-</sup> 可以降低有机污染物在水中的溶解度, 进而促有机污染物更多地吸附在碳质材料表面, 提高降解能力, 如式 (17) ~ (19) 所示<sup>[66-67]</sup>。WANG 等<sup>[67]</sup>制备污泥 BC, 在其活化 PMS 降解三氯生时添加 1.0 mmol/L 的 Cl<sup>-</sup>, 开始阶段能够加速反应的进行, 但是最终使三氯生降解率从 97.5% 下降至 87.4%。此外, Cl<sup>-</sup> 对反应体系的影响还与 PS 含量、反应物种类等有着密切的联系。DAI 等<sup>[68]</sup>发现, Cl<sup>-</sup>/PMS 体系对萘的降解率远高于对喹啉的降解率, 这是由于 Cl<sup>-</sup> 能够在萘的 α-碳位点发生取代反应, 促进萘的降解但不易导致太多矿化。CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 都是污水中

常见的自由基清除剂, 如式 (20)、(21) 所示<sup>[30]</sup>。除此之外, 磷酸二氢盐、磷酸盐等也对体系中的自由基有清除作用, 还会竞争 PS 与活化剂的反应, 降低对目标有机污染物的降解率。SHAHZAD 等<sup>[69]</sup>利用 rGO 和氢氧化铜纳米材料的混合活化 PMS 降解双酚 A, 向反应体系中分别加入 5 mmol/L 的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、5 mmol/L 的 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 20 mmol/L 的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 对 PMS 产生的抑制作用分别为 70%、33% 和 26%。ZHANG 等<sup>[65]</sup>利用 BC 活化 PMS 降解萘, 体系中加入 10 mmol/L 的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 对 PMS 的抑制率分别高达 81.32% 和 86.26%, 但低浓度 (1 mmol/L) 的 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 对体系几乎没有影响, 可见其对污染物的降解受浓度、污染物种类等因素的影响。

对于掺杂型碳质材料, 金属或非金属的掺杂都会使无机阴离子对体系的降解效果产生新的影响, 综合分析现有的研究, 可能的影响有: 其他元素的掺杂会导致自由基路径和非自由基路径占比的变化, 非自由基路径具有较高的选择性, 对无机阴离子具有更高的抗性<sup>[25,70]</sup>; 无机阴离子也可能与掺杂元素 [尤其是金属离子 (M<sup>n+</sup>)] 络合, 导致活性位点钝化, 降低其催化活性和稳定性, 如式 (22) 所示的磷酸根离子<sup>[71]</sup>; 无机阴离子还会导致金属价态变化或使其沉淀析出, 影响体系的氧化还原循环, 进而影响降解效果。遗憾的是, 关于无机阴离子影响掺杂元素的有关研究还很少, 相关机制和理论的深入研究对于掺杂型碳质材料活化 PS 降解污染物的推广运用是有必要的。



自然界中存在的天然有机物, 也会对降解目标污染物产生一定的影响, 如腐植酸 (HA) 会与有机污染物竞争活化剂的表面活性位点, 还会直接与活性物质反应, 使其对目标污染物的降解率降低, 但由于 HA 本身具有官能团, 在有的体系中 HA 还表现出促进作用。多数情况下, 环境中的天然有机物会降低目标污染物的降解率, 只有极少数特殊有机物对上述过程起到协同作用<sup>[72]</sup>。

#### 4 碳质材料耦合其他技术

除了掺杂其他材料, 与其他技术的耦合也是提

升碳质材料活化效果的重要措施。如表 3 所示, 目前碳质材料耦合光催化、微波催化、超声波催化、电催化等技术的有关研究取得了一定的进展。

表 3 碳质材料耦合其他技术活化 PS 降解有机污染物  
Table 3 Carbon materials coupled with other technologies activate PS to degrade organic pollutants

过硫酸盐	技术耦合类型	活性物质	污染物	反应条件	耦合前后降解率的变化	参考文献
PMS	Cu-Ce 轮胎炭 (Cu/Ce-TC) 耦合微波催化	•SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (主要)、 •OH	氧氟沙星 (OFX)	12.0 g/L (质量浓度, 下同) 的 PMS、2.0 g/L 的 Cu/Ce-TC; 0.3 g/L 的 OFX、反应时间 60 min、温度 60 °C、微波功率 400 W	79.6%→95.8%	[73]
PDS	BC 耦合微波催化	•OH、•SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 、 <sup>1</sup> O <sub>2</sub> 、•O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	乙基对硫磷 (PTH)	1.0 mmol/L 的 PDS、质量分数 2.0% 的 BC、60 mg/kg 的 PTH、反应时间 80 min、温度 60 °C、微波功率 400 W	21.3%→82.1%	[74]
PDS	AC 复合材料 (NM-ZnO-AC) 耦合光催化	主要为 •OH 和 •SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	呋喃	0.1 mmol/L 的 PDS、0.5 g/L 的 NM-ZnO-AC、5.0 mg/L 的呋喃、反应时间 60 min、pH = 7.0、电灯功率 400 W、最大波长 510 nm	48.0%→68.0%	[75]
PMS	AC 复合材料 (FeO-ZnO-AC) 耦合光催化	•OH、•SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 、 <sup>1</sup> O <sub>2</sub> 、•O <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、空穴 (h <sup>+</sup> )	BPA	4.0 mmol/L 的 PMS、0.4 g/L 的 FeO-ZnO-AC、30 mg/L 的 BPA、反应时间 60 min、pH = 7.0、电灯功率 8 W、波长 254 nm	39.0%→95.6%	[76]
PDS	污泥 BC 耦合超声波催化	•OH、•SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	BPA	3.0 mmol/L 的 PDS、2.0 g/L 的 BC、20 mg/L 的 BPA、反应时间 80 min、pH = 3.0、超声波功率 60 W	72.5%→97.8%	[77]
PDS	颗粒 AC 负载氧化锌 (ZnO-GAC) 耦合超声波催化	•OH、•SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	AO7	0.5 g/L 的 PDS、0.5 g/L 的 ZnO-GAC、50 mg/L 的 AO7、反应时间 60 min、pH = 3.0、温度 30 °C、超声波功率 60 W	68.7%→91.2%	[78]
PDS	AC 纤维 (ACF) 耦合电催化 (存在 Co <sup>2+</sup> )	•OH、•SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SMX	5.0 mmol/L 的 PDS、ACF 为阴极、0.02 mmol/L 的 SMX、1.0 mmol/L 的 Co <sup>2+</sup> 、反应时间 30 min、pH = 3.0、温度 25 °C、电流密度 7.14 mA/cm <sup>2</sup>	65.6%→97.4%	[79]
PMS	石墨氮化碳 (g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) 耦合光催化和电催化	•OH、•SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 、 <sup>1</sup> O <sub>2</sub> 、•O <sub>2</sub> <sup>-</sup> 、电子转移	TC	0.5 mmol/L 的 PMS、0.2 g/L 的 g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 、20 mg/L 的 TC、反应时间 15 min、pH = 4.5、温度 25 °C、电压 7.0 V、波长 > 420 nm	83.2%→100.0%	[80]

耦合微波技术 (MW) 是研究较多的技术之一。研究表明, 微波对活化的影响分为热效应和非热效应, 其中热效应指微波能够加热反应体系, 非热效应是指微波能增强电子的转移。碳质材料强烈吸收微波, 在表面产生许多热点, 加速电子的运动, 进而促进 PS 产生活性自由基。此外, 微波会引起反应物分子的剧烈运动, 促进系统中不同组分的相互接触和碰撞, 加速有机物在体系中的传质过程, 进而提高反应速率<sup>[2,73-74,81]</sup>。ZHAO 等<sup>[74]</sup>利用 BC 耦合微波活化 PDS 降解乙基对硫磷, 一定条件下, BC/PDS 体系的乙基对硫磷的降解率只有 21.3%, 而 BC/PDS 耦合 MW 体系可达 82.1%。

光催化工艺被用于高效率降解抗性污染物, 与碳质材料耦合活化 PS 降解有机污染物也得到了广泛的研究。SAMY 等<sup>[75]</sup>用 AC 负载纳米磁性氧化铁和氧化锌 (NM-ZnO-AC) 作为光催化剂, 引入的 ZnO 以及为了提高复合材料回收利用引入的纳米

磁性氧化铁都在降解体系中起着重要的作用, 体系中存在多种反应过程 (图 4)。其中, 光催化工艺的引入可以激发和促进电子 (e<sup>-</sup>) 和空穴 (h<sup>+</sup>) 的产生, 空穴可与 •OH 反应生成 •OH, 电子可与 O<sub>2</sub> 或 PS 反应生成 •O<sub>2</sub><sup>-</sup> 和 •SO<sub>4</sub><sup>-</sup>。同时, 光还可以促进 Fe<sup>3+</sup> 和 Fe<sup>2+</sup> 的相互转化, 进一步提高降解性能。除此之外, 碳质材料耦合光催化能够促进电子转移, 降低光催化剂粒子的聚集和载流子的复合, 提高污染物在活化剂表面的吸附和富集, 增加活性物质的生成数量<sup>[76]</sup>。

超声波活化技术在与碳质材料耦合时, 其声致发光、热效应和氧原子逸出的机制可以有效地增强碳质材料活化性能<sup>[82]</sup>。此外, 超声波创建的微流可以刷新活化剂表面, 使其具有高反应活性, 从而产生更多的自由基<sup>[83]</sup>。DIAO 等<sup>[77]</sup>利用污泥 BC 耦合超声波 (US) 的工艺活化 PDS 降解双酚 A, 结果表明, 除了 BC 和 US 各自对 PDS 的直接活化, US 还在非

均相体系中具有机械和化学促进作用, 可以连续清洁和刷新 BC 表面, 提高固液界面的反应性和界面传质, 与 BC 表现出显著的协同效应, 一定条件下双酚 A 的

去除率达 97.8%, 与 BC/PDS 体系相比, 同比提高了 25.3%。LIU 等<sup>[78]</sup>也认为, 超声波的声致发光效应可以促进电子转移和空穴生成。

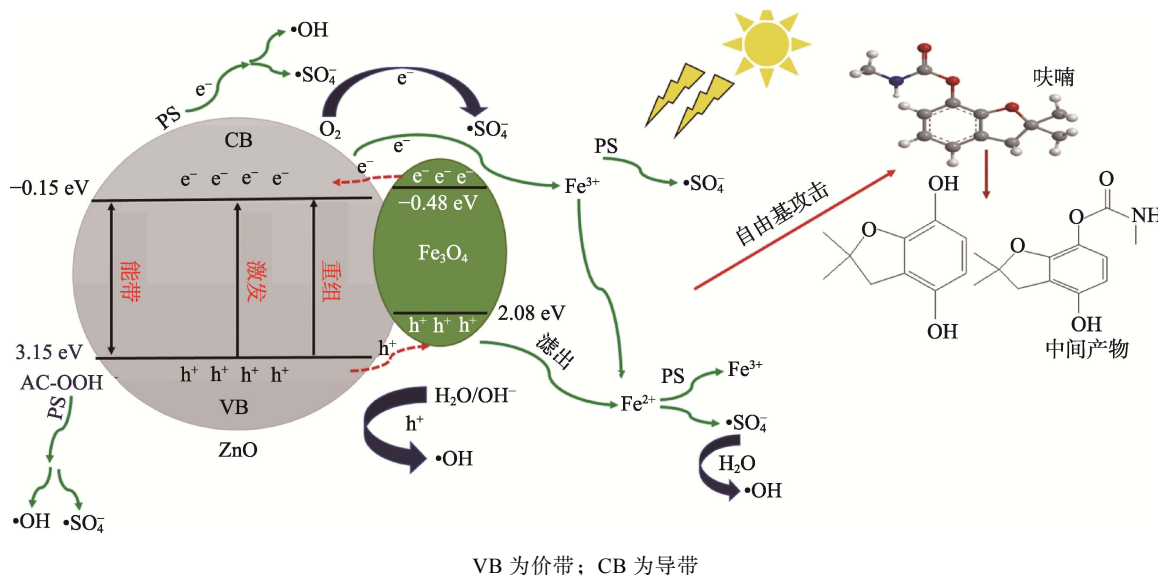


图 4 NM-ZnO-AC 复合材料耦合光催化降解呋喃的机理示意图<sup>[75]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of degradation mechanism of furan by NM-ZnO-AC coupling with photocatalysis<sup>[75]</sup>

碳质材料耦合电催化技术也得到了研究, 此技术的优点可能包括: 电解过程中, 溶液中有有机污染物更容易被碳质材料吸附; 电解作用下, 各成分之间的碰撞增加, 加速了反应的进行; 电解过程可以使碳质材料氧化生成更多的含氧官能团 (如羰基), 增加活性位点数量; 电解过程能直接对 PS 进行活化, 产生更多的活性物质<sup>[15,28,79-80]</sup>。WANG 等<sup>[80]</sup>利用 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 同时耦合光催化和电催化活化 PMS, 电催化能够在电解液中形成众多微电极, 增加有效反应面积; 同时, 在电迁移和静电相互作用下, 极化的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 表面可以吸附更多的 PMS 和四环素, PMS 吸附的增加能捕获更多的光诱导电子, 间接提高了光催化效率。

目前, 碳质材料耦合其他技术共同降解 PS 受到了人们的关注, 但碳质材料的作用没有得到重视, 大多是作为基体材料引入的, 为其他组分服务。要发挥碳质材料廉价绿色的优势, 充分挖掘和通过手段扩大其在耦合技术中的作用是必要的, 这有利于该项技术的运用和推广。

## 5 结束语与展望

近年来, PS-AOPs 技术发展迅速, 为人们治理农药、抗生素、多环芳烃等有机污染物提供了新的思路, 受到了越来越多的关注。碳质材料凭借着高效、绿色、经济、稳定等诸多优点, 在活化 PS 降解有机污染物方面展现出巨大的潜力, 符合当下绿色

可持续发展的要求。随着技术的进步和研究的深入, 越来越多类型的碳质材料被发掘, 各种改性手段和技术耦合也得到了研究和运用, 其降解机理和影响因素等的研究也随着检测手段的提高而不断地深入。但是, 目前 PS-AOPs 技术仍存在一些关键问题, 这些问题的解决将进一步推动此项技术的进步:

(1) 碳质材料在活化 PS 过程中的活化机制并未完全阐明, 关于自由基的生成、电子转移、活性位点、反应途径等的动态研究和定量分析有待进一步地深入研究。

(2) 碳质材料虽然具有一定的可重复使用性, 但是活化能力会随着使用次数的增加而不断地降低, 虽然加热、洗涤、再煅烧等方法可在一定程度上恢复其活性, 但是效果不佳, 能耗高、实用性差。因此, 探究活化能力降低的本质原因, 提高其循环使用性能, 将有助于该项技术的推广和运用。

(3) 目前, PS-AOPs 技术大部分的研究仍然停留在实验阶段或实验室规模, 实际应用必须考虑真实工况下的 pH、离子以及副产物对环境 (特别是生物) 造成的影响。因此, 关于该项技术的运用需要进一步研究和探讨。

(4) 非金属和金属及其氧化物的掺杂能在很大程度上提高碳质材料的活化性能, 但是复合材料的制备往往条件苛刻、成本高、收率低, 低成本地制备高活性的活化剂是复合材料制备需关注的重点。

(5) 碳质材料耦合其他活化技术的相关研究并

不全面和深入,特别是碳质材料在技术耦合中所起的作用、体系运作的具体机制及其实用性等,亟待进一步探索。

#### 参考文献:

- [1] LEE J, VON GUNTEN U, KIM J. Persulfate-based advanced oxidation: Critical assessment of opportunities and roadblocks[J]. *Environmental Science and Technology*, 2020, 54(6): 3064-3081.
- [2] SUN Y (孙怡), YU L L (于利亮), HUANG H B (黄浩斌), *et al.* Research trend and practical development of advanced oxidation process on degradation of recalcitrant organic wastewater[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2017, 68(5): 1743-1756.
- [3] WANG Z (王郑), WANG J H (王佳豪), TIAN T (田焜), *et al.* Research progress on the application and mechanism of modified biochar activated persulfate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(7): 1305-1313.
- [4] LIU Z B, REN X, DUAN X Y, *et al.* Remediation of environmentally persistent organic pollutants (POPs) by persulfates oxidation system (PS): A review[J]. *The Science of the Total Environment*, 2022, 863: 160818.
- [5] SILVA D, CAVALCANTE R, BARBOSA E, *et al.* Combined AOP/GAC/AOP systems for secondary effluent polishing: Optimization, toxicity and disinfection[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 263: 118415.
- [6] DONG X Z (董欣竹), QIAN L B (钱林波), LONG Y (龙颖), *et al.* Research progresses on advanced oxidation technologies to remediate naphthalene-contaminated soil and groundwater[J]. *Soils (土壤)*, 2023, 55(1): 11-20.
- [7] KIMURA M, MIYAMOTO I. Discovery of the activated-carbon radical AC<sup>+</sup> and the novel oxidation-reactions comprising the AC/AC<sup>+</sup> cycle as a catalyst in an aqueous-solution[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1994, 67(9): 2357-2360.
- [8] FAN C J (范聪剑), LIU S J (刘石军), LIU Z (刘哲), *et al.* Advances in aqueous organic pollutants removal by persulfate technology[J]. *Environmental Science and Technology (环境科学与技术)*, 2015, 38(S1): 136-141.
- [9] LASHKARYANI E, KAKAVANDI B, KALANTARY R, *et al.* Activation of peroxymonosulfate into amoxicillin degradation using cobalt ferrite nanoparticles anchored on graphene (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Gr)[J]. *Toxin Reviews*, 2019, 40(2): 215-224.
- [10] GAO Y, WANG Q, JI G Z, *et al.* Degradation of antibiotic pollutants by persulfate activated with various carbon materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132387.
- [11] ZHOU X R, LAI C, LIU S Y, *et al.* Activation of persulfate by swine bone derived biochar: Insight into the specific role of different active sites and the toxicity of acetaminophen degradation pathways[J]. *The Science of the Total Environment*, 2021, 807(3): 151059.
- [12] DUAN X G, SUN H Q, AO Z M, *et al.* Unveiling the active sites of graphene-catalyzed peroxymonosulfate activation[J]. *Carbon*, 2016, 107: 371-378.
- [13] YU J F, FENG H P, TANG L, *et al.* Metal-free carbon materials for persulfate-based advanced oxidation process: Microstructure, property and tailoring[J]. *Progress in Materials Science*, 2020, 111: 100654.
- [14] YANG Y, PIGNATELLO J, MA J, *et al.* Comparison of halide impacts on the efficiency of contaminant degradation by sulfate and hydroxyl radical-based advanced oxidation processes (AOPs)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(4): 2344-2351.
- [15] LEE H S, LEE H J, JEONG J S, *et al.* Activation of persulfates by carbon nanotubes: Oxidation of organic compounds by nonradical mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 266: 28-33.
- [16] DUAN X G, SUN H Q, SHAO Z P, *et al.* Nonradical reactions in environmental remediation processes: Uncertainty and challenges[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 224: 973-982.
- [17] YAN S D, XIONG W H, XING S Y, *et al.* Oxidation of organic contaminant in a self-driven electro/natural maghemite/persulfate system: Efficiency and mechanism[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 599/600: 1181-1190.
- [18] ZHANG R, ZHANG Z X, WANG F, *et al.* Singlet oxygen-dominated non-radical oxidation in biochar/persulfate system for efficient degradation of tetracycline hydrochloride: Surface site and catalytic mechanism[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2023, 145: 104815.
- [19] DUAN X G, INDRAWIRAWAN S, KANG J, *et al.* Synergy of carbocatalytic and heat activation of persulfate for evolution of reactive radicals toward metal-free oxidation[J]. *Catalysis Today*, 2020, 355: 319-324.
- [20] ZHU K M, WANG X S, GENG M Z, *et al.* Catalytic oxidation of clofibric acid by persulfate activated with wood-based biochar: Effect of biochar pyrolysis temperature, performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 374: 1253-1263.
- [21] ZHANG J, SHAO X T, SHI C, *et al.* Decolorization of Acid Orange 7 with peroxymonosulfate oxidation catalyzed by granular activated carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 232: 259-265.
- [22] SAPUTRA E, MUHAMMOL/LAD S, SUN H Q, *et al.* Activated carbons as green and effective catalysts for generation of reactive radicals in degradation of aqueous phenol[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(44): 21905-21910.
- [23] GUAN C T, JIANG J, PANG S Y, *et al.* Nonradical transformation of sulfamethoxazole by carbon nanotube activated persulfate: Kinetics, mechanism and product toxicity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122147.
- [24] KANG J, DUAN X G, ZHOU L, *et al.* Carbocatalytic activation of persulfate for removal of antibiotics in water solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 288: 399-405.
- [25] WANG C H, LIU Y, HAN F S, *et al.* Nitrogen-doped carbocatalyst activated persulfate (PS) for oxidation polymerization of bisphenol A (BPA): Importance of nonradical activation of PS[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(19): 13716-13727.
- [26] HU T F, CHEN S, ZHANG Q, *et al.* Efficiency and mechanism analysis of bisphenol A degradation by sulfur-doped graphene-catalyzed persulfate[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 572: 151429.
- [27] GUO Y P, ZENG Z Q, ZHU Y C, *et al.* Catalytic oxidation of aqueous organic contaminants by persulfate activated with sulfur-doped hierarchically porous carbon derived from thiophene[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 635-644.
- [28] CHEN C, ZHOU L L, HUANG Y N, *et al.* Boron regulates catalytic sites of biochar to enhance the formation of surface-confined complex for improved persulfate activation[J]. *Chemosphere*, 2022, 301: 134690.
- [29] LI C Y (李丛杨). Study on the degradation of acetaminophen by phosphorus doped blue-green algae charcoal/persulfate/thiosulfate system[D]. Nanjing: Nanjing Normal University (南京师范大学), 2021.
- [30] ZHAO J J, SUN Y J, ZHANG Y, *et al.* Heterogeneous activation of persulfate by activated carbon supported iron for efficient amoxicillin degradation[J]. *Environmental Technology and Innovation*, 2021, 21: 101259.
- [31] ZHANG L B, WANG Y Q, SHI Y H, *et al.* Heterogeneous catalytic oxidation of tetracycline hydrochloride based on persulfate activated by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MC composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 447: 137406.
- [32] XUE S, XIE Z L, MA X Y, *et al.* Insights into the singlet oxygen mechanism of Fe-doped activated carbon for Rhodamine B advanced oxidation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 337: 111948.
- [33] ZHOU Y C (周妍池). Activation of peroxymonosulfate by copper oxide composite multi-walled carbon nanotubes for the degradation of diclofenac[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology (哈尔滨工业大学), 2021.

- [34] YOU J J, LI J Y, ZHANG H, *et al.* Removal of bisphenol A via peroxymonosulfate activation over graphite carbon nitride supported NiC<sub>x</sub> nanoclusters catalyst: Synergistic oxidation of high-valent nickel-oxo species and singlet oxygen[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130440.
- [35] XIE M, TANG J C, KONG L S, *et al.* Cobalt doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> activation of peroxymonosulfate for monochlorophenols degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 360: 1213-1222.
- [36] XU Q Y (徐清艳). The egradation of Methylene Blue by sodium persulfate with Mn-loaded activated carbon as catalyst[J]. *Shandong Chemical Industry (山东化工)*, 2017, 46(20): 173-175.
- [37] DOU J B, CHENG J, LU Z J, *et al.* Biochar co-doped with nitrogen and boron switching the free radical based peroxydisulfate activation into the electron-transfer dominated nonradical process[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 301: 120832.
- [38] WANG S Z, WANG J L. Peroxymonosulfate activation by Co<sub>9</sub>O<sub>8</sub>@S and N co-doped biochar for sulfamethoxazole degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123933.
- [39] YAO Y J, YU M J, YIN H Y, *et al.* Tannic acid-Fe coordination derived Fe/N-doped carbon hybrids for catalytic oxidation processes[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 489: 44-54.
- [40] WANG A W, NI J X, WANG W, *et al.* MOF derived Co-Fe nitrogen doped graphite carbon@crosslinked magnetic chitosan micro-nanoreactor for environmental applications: Synergy enhancement effect of adsorption-PMS activation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 319: 121926.
- [41] FANG Z H, ZHOU Z L, XUE G, *et al.* Application of sludge biochar combined with peroxydisulfate to degrade fluoroquinolones: Efficiency, mechanisms and implication for ISCO[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 426: 128081.
- [42] CHEN X, OH W D, LIM T. Graphene-and CNTs-based carbocatalysts in persulfates activation: Material design and catalytic mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 941-976.
- [43] OLMEZ-HANCI T, ARSLAN-ALATON I, GURMEN S, *et al.* Oxidative degradation of bisphenol A by carbocatalytic activation of persulfate and peroxymonosulfate with reduced graphene oxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 360: 141-149.
- [44] CHENG X, GUO H G, ZHANG Y L, *et al.* Non-photochemical production of singlet oxygen via activation of persulfate by carbon nanotubes[J]. *Water Research*, 2017, 113: 80-88.
- [45] ZHANG K B, LIU X C, WANG Y, *et al.* Degradation of sulfamethoxazole by activation of persulfate based on nitrogen-doped mesoporous carbon[J]. *Water Air and Soil Pollution*, 2024, 235(3): 162.
- [46] PAN X X, CHEN J, WU N N, *et al.* Degradation of aqueous 2,4,4'-trihydroxybenzophenone by persulfate activated with nitrogen doped carbonaceous materials and the formation of dimer products[J]. *Water Research*, 2018, 143: 176-187.
- [47] LIU S Y, LAI C, LI B S, *et al.* Role of radical and non-radical pathway in activating persulfate for degradation of *p*-nitrophenol by sulfur-doped ordered mesoporous carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123304.
- [48] HU F P (胡锋平), LONG L L (龙兰兰), ZHAN P (占鹏), *et al.* Research progress of activated persulfate degradation of organic wastewater by transition metal supported carbon matrix composites[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2023, 52(3): 885-891.
- [49] LEE Y C, LI Y F, CHEN M J, *et al.* Efficient decomposition of perfluorooctanic acid by persulfate with iron-modified activated carbon[J]. *Water Research*, 2020, 174: 115618.
- [50] YANG S Y (杨世迎), ZHANG A (张翱), REN T F (任腾飞), *et al.* Surface mechanism of carbon-based materials for catalyzing peroxide degradation of organic pollutants in water[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2017, 29(5): 539-552.
- [51] WEI J, LIU Y T, ZHU Y H, *et al.* Enhanced catalytic degradation of tetracycline antibiotic by persulfate activated with modified sludge bio-hydrochar[J]. *Chemosphere*, 2020, 247: 125854.
- [52] PENG J B, WANG Z X, WANG S Y, *et al.* Enhanced removal of methylparaben mediated by cobalt/carbon nanotubes (Co/CNTs) activated peroxymonosulfate in chloride-containing water: Reaction kinetics, mechanisms and pathways[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128176.
- [53] CUI Y, RAN X M, ZENG Z Q, *et al.* *In situ* preparation of copper-loaded carbon-based catalyst with chelate resin and its application on persulfate activation for X-3B degradation[J]. *Catalysts*, 2020, 10(11): 1333.
- [54] LIU H, SUN P, FENG M B, *et al.* Nitrogen and sulfur co-doped CNT-COOH as an efficient metal-free catalyst for the degradation of UV filter BP-4 based on sulfate radicals[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 187: 1-10.
- [55] ZHANG X L, FENG M B, QU R J, *et al.* Catalytic degradation of diethyl phthalate in aqueous solution by persulfate activated with nano-scaled magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/MWCNTs[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 301: 1-11.
- [56] ZHANG C C, TIAN H F, WANG Z X, *et al.* Degradation of PAHs in soil by activated persulfate system with activated carbon supported iron-based bimetal[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 866: 161323.
- [57] WANG G L, NIE X W, JI X J, *et al.* Enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Co and N codoped porous carbon for degradation of organic pollutants: The synergism between Co and N[J]. *Environmental Science: Nano*, 2019, 6(2): 399-410.
- [58] MADIHI-BIDGOLI S, ASADNEZHAD S, YAGHOOT-NEZHAD A, *et al.* Azurobine degradation using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@multi-walled carbon nanotube activated peroxymonosulfate (PMS) under UVA-LED irradiation: Performance, mechanism and environmental application[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106660.
- [59] ZHANG M, DENG X P, YANG H, *et al.* Magnetic MOF-derived materials with tunable morphology modified by ZnO to activate peroxydisulfate[J]. *Journal of Materials Science*, 2024, 59(13): 5345-5358.
- [60] JIANG X, GUO Y H, ZHANG L B, *et al.* Catalytic degradation of tetracycline hydrochloride by persulfate activated with nano Fe<sup>0</sup> immobilized mesoporous carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341: 392-401.
- [61] TIAN X Y, ZHANG H P, HU C Z, *et al.* Preparation of microfiber composite nitrogen doped carbon nanotube membranes and their degradation properties of phenol in the structured fixed bed[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1): 109255.
- [62] RIBEIRO R, VIEIRA O, FERNANDES R, *et al.* Synthesis of low-density polyethylene derived carbon nanotubes for activation of persulfate and degradation of water organic micropollutants in continuous mode[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 308: 114622.
- [63] TIAN N, GIANNAKIS S, AKBARZADEH L, *et al.* Improved catalytic performance of ZnO via coupling with CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and carbon nanotubes: A new, photocatalysis-mediated peroxymonosulfate activation system, applied towards cefixime degradation[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 329: 117022.
- [64] MANZ K, KULAOTS I, GREENLEY C, *et al.* Low-temperature persulfate activation by powdered activated carbon for simultaneous destruction of perfluorinated carboxylic acids and 1,4-dioxane[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 442: 129966.
- [65] ZHANG J B, DAI C M, WANG Z Y, *et al.* Resource utilization of rice straw to prepare biochar as peroxymonosulfate activator for naphthalene removal: Performances, mechanisms, environmental impact and applicability in groundwater[J]. *Water Research*, 2023, 244: 120555.
- [66] WU Q (吴强), CAI T M (蔡天明), CHEN L W (陈立伟). Adsorption of Orange G dye on activated carbon modified by HNO<sub>3</sub>[J]. *Environmental Engineering (环境工程)*, 2016, 34(2): 38-42.