



高级氧化技术中活性氧物种的调控策略与机制

何传书^{1,2}, 孙鹭^{1,2}, 董玉丹^{1,2}, 杨树润^{1,2}, 谢智慧^{1,2}, 周鹏^{1,2}, 张恒^{1,2}, 刘杨^{1,2}, 熊兆铨^{1,2}, 赖波^{1,2*}

1. 四川大学建筑与环境学院, 成都 610065

2. 四川大学中德水环境与健康研究中心, 成都 610065

* 联系人, E-mail: laibo@scu.edu.cn

2024-07-05 收稿, 2024-08-09 修回, 2024-08-16 接受, 2024-08-26 网络版发表

国家自然科学基金(52370083, 52070133, 52200105)资助

摘要 新污染物风险防范得到前所未有的重视, 其治理成为“十四五”生态环境保护工作重点. 高级氧化技术(AOPs)已被证实可通过产生氧化电势较高的活性氧物种(ROS)降解多种新污染物. 现阶段AOPs去除新污染物的研究较多关注如何调节催化剂的性能, 进而提高有机污染物的降解效率. 然而, 本课题组前期研究发现有机污染物的分子结构对污染物的降解效果和降解中起主导作用的ROS的影响. 因此基于实际废水中污染物的分子结构表征结果有目的地大量产生某种ROS, 有望显著降低工程试错成本、提高药剂和活性物种的利用效率. 本文基于作者前期的研究成果, 梳理了现阶段高级氧化体系中自由基、单线态氧和高价金属的调控方法及机制, 并对目前在AOPs领域中关于活性物种选择性生成的研究提出了建议与展望, 以期为实现新污染物的精确氧化提供参考.

关键词 高级氧化技术, 活性氧物种, 新污染物降解, 调控方法

近年来, 新污染物风险防范得到前所未有的重视, 其治理成为“十四五”生态环境保护工作重点. 新污染物具有生物毒性、环境持久性、生物累积性等特征, 其来源广泛, 环境风险隐蔽, 治理难度大. 2022年5月, 国务院办公厅印发《新污染物治理行动方案》(国办发(2022)15号, https://www.gov.cn/zhengce/content/2022-05/24/content_5692059.htm), 强调了深化新污染物末端治理、降低环境风险的重要性. 有毒有害有机化学物质的生产和使用是新污染物的主要来源, 水体是新污染物在环境中分布的主要载体. 新污染物多为含芳环或杂环类物质, 水溶性较差而脂溶性较高, 代谢稳定, 难以通过吸附、絮凝和生物处理法等传统污水处理体系有效去除^[1-3]. 因此, 迫切需要开发更有效的技术以提升新污染物的末端治理能力. 针对新污染物的高效转化, 国内外研究人员陆续开发了诸多预处理及深度

处理工艺. 高级氧化技术已被证实可通过产生氧化电势较高的活性氧化物种(ROS)降解多种新污染物^[4], 包括光催化氧化、电催化氧化、热催化氧化和化学催化氧化技术^[5,6]. 在众多ROS中, 羟基自由基($\cdot\text{OH}$)与硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)具有极强的氧化能力, 能够与大多数有机物发生非选择性反应, 将复杂的污染物氧化为小分子物质甚至矿化为 CO_2 和 H_2O . 而单线态氧($^1\text{O}_2$)与高价金属通常能与特定类型的有机物反应, 选择性较强. 其中 $^1\text{O}_2$ 寿命较短, 通常在微秒到毫秒级, 高价金属的寿命相对较长, 通常在秒级^[4].

目前, 高级氧化技术去除新污染物的研究较多关注如何调节催化剂的性能, 进而提高有机污染物的降解效率. 然而, 本课题组^[7]前期研究发现有机污染物的分子结构对污染物的降解效果和降解中起主导作用的ROS有影响. 非自由基途径(如 $^1\text{O}_2$)对苯酚、氯酚和双

引用格式: 何传书, 孙鹭, 董玉丹, 等. 高级氧化技术中活性氧物种的调控策略与机制. 科学通报, 2025, 70: 2056–2069

He C, Sun S, Dong Y, et al. Strategies and mechanisms for the regulation of reactive oxygen species in advanced oxidation process (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 2056–2069, doi: 10.1360/TB-2024-0583

酚A等富电子化合物表现出更高的活性及选择性^[8,9]；高价金属如Fe(IV)、Co(IV)、Mn(V)和Cu(III)等，具有长寿命等优点^[10,11]，倾向于与含有电子供体基团的污染物(如-OH)发生反应，并对污染物进行选择性的降解^[12]；自由基路径在卡马西平、阿特拉津、邻苯二甲酸二甲酯、硝基抗生素等新污染物的降解能力较佳^[13,14]。其中，羟基自由基($\bullet\text{OH}$)可通过自由基加合物形成(RAF)、氢原子提取(HAA)攻击化合物，如无苯环的三嗪类化合物含有丰富的N原子有利于HAA反应^[7]；有机自由基($\text{RO}\bullet$)对酮类、萜环类和磺胺类等具有富电子位点、含有不饱和烃、低电离电势值的化合物具有结构选择性^[15]；硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\bullet-}$)倾向于通过电子转移攻击芳香族化合物等含有亲核基团的有机物，如卡马西平等亚氨基芪类污染物具有较强的电子能力，易被 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 攻击^[16]。因此基于实际废水中污染物的分子结构表征结果有目的地大量产生某种ROS，有望显著降低工程试错成本、提高药剂和活性物种的利用效率。本论文梳理了现阶段高级氧化体系中自由基、 $^1\text{O}_2$ ，以及高价金属的精确调控研究进展，以期为实现新污染物的精确氧化提供参考。

1 ROS降解有机污染物的分子结构机制

在高级氧化体系中，影响ROS与有机污染物反应活性的主要原因可概括如下：(1)不同ROS的氧化还原电位高低差异。较高的氧化还原电位有利于污染物的快速降解， $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($E_0 = 2.5\sim 3.1\text{ V}$)和 $\bullet\text{OH}$ ($E_0 = 1.9\sim 2.7\text{ V}$)与大多数污染物反应的二级速率常数为 $10^6\sim 10^{10}\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ^[17~19]； $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 的氧化还原电位较低(约1.0 V)，其与有机污染物反应的二级速率常数为 $10^5\sim 10^8\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ^[17,20]。(2)体系中生成的ROS浓度存在差异，浓度高的ROS可增加与污染物反应的几率^[21,22]。然而有研究发现，尽管体系所产生的某类ROS氧化还原电势及浓度均不高，但依旧成为了降解目标污染物的主导ROS^[17,23]，这些现象没有较为合理的解释。不同ROS的攻击有机物具有相似性但也有一定差异性。

为此，本课题组^[7]评估了磺胺类、双酚类、三嗪类、卡马西平类、喹诺酮类和四环素类等共计19种有机化合物在过硫酸盐活化体系中的降解速率，发现在相同的氧化体系中不同结构类型污染物的降解效率具有明显的差异。通过分析不同有机化合物的最高占据轨道能量(E_{HOMO})、最低占据轨道能量(E_{LUMO})、能隙

($\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$)和垂直电离能(VIP)等参数，以及各元素的电荷分布和福井函数值，明确了有机污染物的分子结构特征对其降解速率的主导作用，并探明不同分子结构特征的有机化合物在混合ROS体系中的降解规律，发现污染物的基本母体结构作为ROS的主要攻击位点，导致同类分子结构污染物具有类似的主导自由基和降解速率，即污染物分子结构与ROS种类共同决定污染物降解途径、降解速率和构效关系。采用密度泛函理论计算(DFT)得到不同有机化合物上各个元素的电荷分布和福井函数值，以及每种化合物的 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 、 ΔE 和VIP等参数，结合相关性分析表明拥有较高的 E_{HOMO} 、较低的 ΔE 、较低的VIP的有机化合物更容易被降解，其中 ΔE 是影响最大的因素；同时结构上含有富电子的基团会促进有机化合物的降解，而吸电子基团会抑制降解效果。

基于有机污染物分子结构特性与ROS之间的互作机制，理论上可基于实际废水分子结构的表征结果有目的地大量产生某种或几种ROS以实现不同污染物的高效降解，并有望降低工程试错成本、提高药剂和活性物种的利用效率，而活性物种的定向调控策略是实现这一目标的另一关键。

2 自由基种类的调控

金属可直接充当活性位点活化氧化剂产生活性物种，因此，金属在自由基生成过程中的作用通常备受关注，而非金属因其自身有限的活化效能，在活性物种生成和作用过程中的作用往往被忽略。在催化氧化过程中，非金属常被视作优异的助催化剂而用于高级氧化过程^[24]。值得注意的是，部分助催化剂在促进自由基生成的同时也存在消耗自由基的可能性。在本课题组之前的研究中，发现非金属物质对自由基的种类和浓度具有关键性的调控作用。

2.1 非金属硫化物

无机非金属硫被认为是一种优异的电子供体，因此，金属硫化物是一类理想的催化材料。MoS₂、硫化零价铁(S-ZVI)和CuS等均能实现氧化剂的高效活化，且其中的非金属硫物种在促进金属循环再生过程中发挥着重要作用，进而促进氧化剂活化增加活性物种产量，减少氧化剂和催化剂投加量^[25~27]。在本课题组之前的研究中，FeS/过氧乙酸(PAA)体系能实现优异的污染物降解效能。其中，非金属硫物种对活性物种具有

以下两个方面的调控作用(图1(a)): (1) $S(-II)$ 和 $H_2S(aq)$ 作为 $Fe(II)$ 重生的贡献者,加速了PAA活化产生活性物种,进而加速污染物的降解; (2) 在 FeS/PAA 体系中,初始阶段产生的有机自由基可迅速被硫物种消耗,导致 $\bullet OH$ 在整个过程中成为主要的氧化活性物种^[28]. 因此,在 FeS/PAA 体系中,硫物种在促进 $\bullet OH$ 生成的同时抑制了有机自由基的生成.

2.2 天然多酚类物质

此外,许多天然多酚类物质作为一类还原剂也被引入类芬顿体系中充当有机助催化剂,它们通过加速 $Fe(II)/Fe(III)$ 的循环来提高铁的利用率^[30,31]. 然而,这类还原剂在促进自由基生成的同时不可避免地会引起部分自由基淬灭. 而活性物种生成和淬灭之间的平衡受多种因素影响,例如反应物的速率常数、反应pH、试剂用量比和溶解氧等^[32]. 关于这些因素具体如何调控活性物种的产生和消除的研究有限. 本课题组^[29]探究了没食子酸在促进 $Fe(III)/PAA$ 体系降解双酚A的过程中没食子酸(GA)对体系中自由基的调控作用. 实验结果表明,随着GA浓度增加($10\sim 100\ \mu mol\ L^{-1}$),体系中有有机自由基浓度降低,而 $\bullet OH$ 浓度升高. 在此过程中,有机自由基($CH_3CO_2\bullet$ 和 $CH_3CO_3\bullet$)可通过单电子转移途径被 $GA-Fe(II)$ 消耗或通过H提取途径被 $GA-Fe(II)$ 配合物消耗^[29],即GA对 $R-O\bullet$ 的淬灭作用优于对 $\bullet OH$ 的淬灭作用(图1(b)). 这样一种调控机制可更加精确和经济地指

导助催化剂在实际场景中的应用.

3 单线态氧的调控

在复杂的水环境中,以单态氧($^1O_2$)为主导的高级氧化工艺(AOPs)对pH和无机阴离子有较强的抵抗性,能高效降解难降解污染物,在废水处理领域得到了广泛的关注. 然而,开发能高效和选择性产生 $^1O_2$ 的催化剂及其工艺仍然具有挑战性^[33-35],目前需要在这方面进行进一步的研究. 现有研究表明,在不同的基底材料上构建完全暴露并分散的Cu、Co、Fe等单原子,可以改变其对氧化剂中氧原子吸附构型,促进 $SO_5^{\cdot-}$ 的产生和电子转移,进而实现对 $^1O_2$ 选择性生成. 此外,改变碳材料结构特性,例如石墨化程度与表面官能团等,也有利于 $^1O_2$ 的定向生成. 而在碳纳米管与金属氧化物复合材料等类型催化剂体系中,通过调控纳米限域效应、双活性位点、缺陷和中间体的变化,也可以达到选择性产生 $^1O_2$ 的目的.

3.1 单原子催化剂对氧化剂中氧原子吸附构型的调控

过一硫酸盐(PMS)分子的氧原子分为两类: 过氧O原子(O_1 原子)和三个末端O原子(O_2 原子). 研究表明,催化剂对不同的O位点进行吸附可导致不同的PMS激活途径,从而影响ROS的类型^[35-37],其中单原子催化剂(SAC)是研究较多的催化剂之一. Yang等人^[33]开发了锚定在 $Ti_3C_2T_x$ MXene(二维层状金属碳化物)纳米片(Cu-

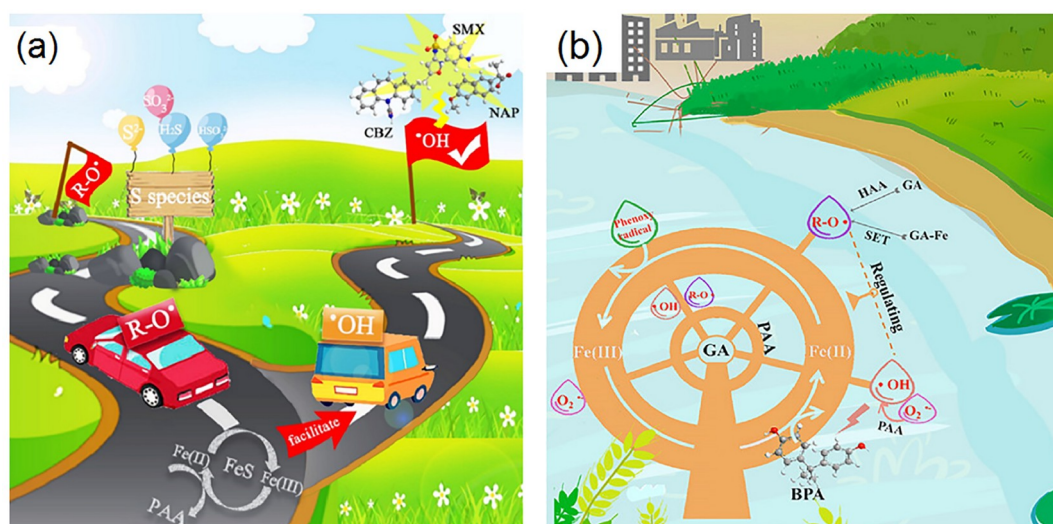


图1 非金属对活性物种的调控作用. (a) 硫物种对 $\bullet OH$ 和 $R-O\bullet$ 的调控作用^[28]; (b) 没食子酸浓度对 $\bullet OH$ 和 $R-O\bullet$ 的调控作用^[29]
Figure 1 Regulatory effect of non-metallic substances on ROS during AOPs. (a) Regulatory effect of sulfur species on $\bullet OH$ and $R-O\bullet$ ^[28]; (b) regulatory effect of gallic acid concentration on $\bullet OH$ and $R-O\bullet$ ^[29]

SA/MXene)上的单原子铜。得益于暴露的反应位点,限制在MXene纳米片中的Cu对 $^1\text{O}_2$ 的产生表现出99.71%的高选择性。实验和理论计算结果表明, MXene载体上的弱电荷Cu位点有利于PMS的吸附和PMS末端O的选择性吸附,促进 SO_5^- 的产生,从而产生 $^1\text{O}_2$ (图2(a)). Yang等人^[38]通过密度泛函理论计算,以PMS中末端氧原子

的吸附选择性为活性描述符,研究了 $^1\text{O}_2$ 在具有不同电子结构的Cu SAC(即 $\text{Cu}-\text{O}_2\text{X}$, 其中 $\text{X}=\text{N}$ 、 S 、 B 、 P 和 O)上的生成选择性。机理分析表明, 缺电子的B原子掺杂可以降低Cu位点的电子密度, 促进末端O在PMS中的选择性吸附, 从而通过更快的电子转移促进 $^1\text{O}_2$ 的产生。该研究进一步印证ROS产生的选择性与PMS的吸

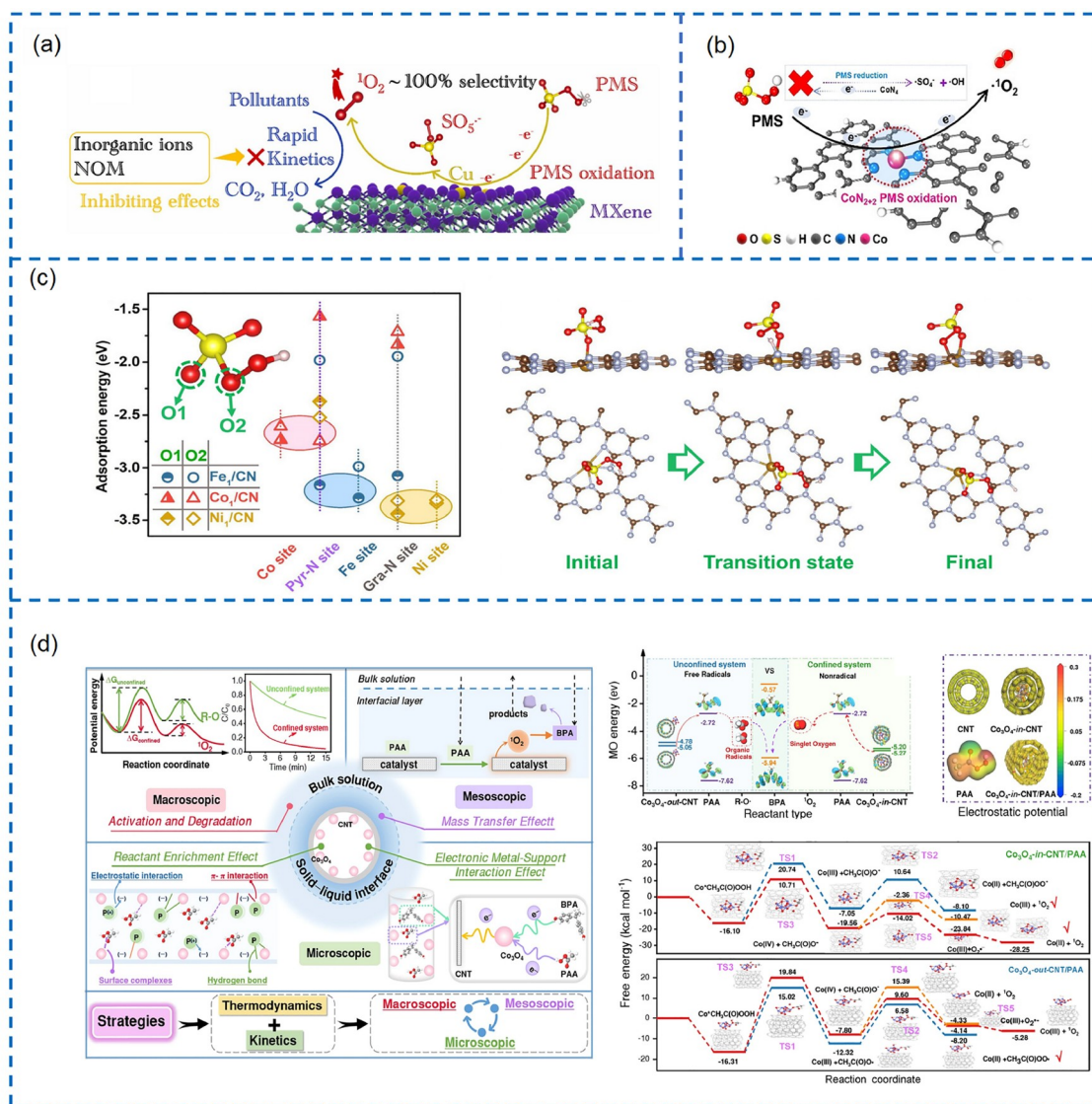
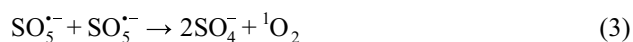
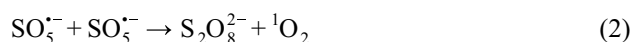


图2 单线态氧的选择性生成: 单原子催化剂对氧化剂中氧原子吸附构型的调控与催化剂对活化能垒的调控. (a) 单原子催化剂对PMS中O的吸附构型的改变: Cu-SA/MXene活化PMS 100%选择性生成 $^1\text{O}_2$ ^[33]; (b) CoN_{2+2} 活化PMS选择性生成 $^1\text{O}_2$ 机理: 氧化剂中氧原子吸附构型的调控^[39]; (c) PMS在催化剂不同位点上的吸附能以及PMS在 Fe_1/CN 上向 SO_5^- 的演化过程^[40]; (d) 从宏观、介观到微观维度阐明限域系统中类芬顿反应内在原理的策略概述^[41]

Figure 2 Selective generation of $^1\text{O}_2$: Odulation of oxygen atom adsorption configurations in oxidants by single atom catalysts and modulation of activation energy barriers with catalysts. (a) Modification of O adsorption configuration in PMS by single atom catalysts: 100% selective generation of $^1\text{O}_2$ by Cu-SA/MXene activated PMS^[33]; (b) mechanism of selective generation of $^1\text{O}_2$ by CoN_{2+2} activated PMS: Modulation of oxygen atom adsorption configuration in the oxidant^[39]; (c) adsorption energies of PMS on different sites of the catalysts and PMS on the Fe_1/CN to SO_5^- evolution^[40]; (d) overview of strategies to elucidate the intrinsic principles of Fenton-like reactions in spatial confinement systems from macroscopic, mesoscopic to microscopic dimensions^[41]

附构型有关。Mi等人^[39]制备了具有CoN₂₊₂活性位点的Co-SA来调节PMS活化过程中¹O₂的产生,并对不同PMS吸附构型对ROS的选择性生成的影响进机制行了深入探究。由于Co吸附位点的强还原性,PMS在对照材料氮掺杂碳表面修饰的钴纳米粒子(Co-NP)上直接解离为SO₄⁻与[•]OH,然而CoN₂₊₂中N的电荷密度和Co单原子的配位不能引起PMS在Co-SA表面的自发解离,因此产生了与Co-NP不同的活性物种。在催化剂CoN₂₊₂的Co位点对PMS的吸附过程中,电子从PMS转移到Co单原子(图2(b)),导致产生的ROS中¹O₂占比为98.89%。

除了Cu、Co这两类催化剂外,如何调控Fe单原子催化剂活化氧化剂定向生成¹O₂也是近年来的研究热点。Long等人^[42]引入硼原子来同时调控Fe位点的配位数和原子类型,构建了一种用于PMS活化的六配位Fe-N₂B₄催化剂,实现了98.68%的¹O₂选择性生成。在PMS浓度为2 mmol L⁻¹、催化剂投加量为0.2 g L⁻¹的条件下,FeN_x-B-2/PMS体系在30 min内实现对双酚A高达96.6%的降解,反应速率常数为0.249 min⁻¹。该研究也是通过调整催化剂对PMS特定O位点的吸附来调控¹O₂的选择性生成。Zhang等人^[40]开发了一种石墨氮化碳负载的Fe单原子催化剂(Fe₁/CN),在PMS浓度为1 mmol L⁻¹、催化剂投加量为0.5 g L⁻¹的条件下,Fe₁/CN/PMS体系降解对氯苯酚的反应速率常数为0.55 min⁻¹。Fe₁/CN倾向于将PMS的OI位点吸附在Fe位点上,并通过H原子的损失促使PMS转化为SO₅⁻,SO₅⁻快速自反应生成S₂O₈²⁻、SO₄⁻和¹O₂(图2(c)与式(1)~(3))。



3.2 催化剂对活化能垒的调控

¹O₂生成过程通常涉及激发态氧分子的转化,而从氧分子到激发态氧原子过程所需的能量通常在94.1 kJ mol⁻¹左右。相比之下,一般的自由基形成过程(如羟基自由基、氢氧自由基等)涉及的能量更低,例如氢氧自由基形成的活化能大约为23.8 kJ mol⁻¹。因此,降低¹O₂生成的活化能是调控¹O₂大量生成的关键。通过纳米限域与调控中间体生成等方式可以调控¹O₂生成的活化能,从而实现¹O₂的高效生成。

纳米限域是指材料或分子在纳米尺度(通常是几到几十纳米范围内)受到空间限制时所表现出的特殊行为和性质^[41]。这种空间限制可以由纳米孔道、纳米颗粒或纳米结构引起的,对材料的结构和性能有显著影响。在纳米尺度下,因为材料或分子的自由度受到空间限制,其物理、化学和生物学性质可能发生显著改变。Liu等人^[41]应用纳米限域策略在纳米尺度上封装寿命短的活性物种,以提高活性物种在类Fenton反应中的利用效率。通过在碳纳米管纳米通道中组装Co₃O₄纳米颗粒来制备纳米限域催化剂,以实现优异的PAA活化效率和优异的¹O₂选择性生成。密度泛函理论计算表明,纳米限域空间有助于量子突变,并改变过渡态以降低激活能垒。模拟结果表明,污染物在催化剂上的富集减少了迁移距离,提高了¹O₂的利用率(图2(d))。壳层和核壳结构之间的协同作用进一步提高了¹O₂在实际污水中对污染物氧化的选择性。

调控中间体生成也是一种有效的调控¹O₂生成活化能的方式。Bi等人^[43]通过简单热解方法合成的Ru纳米颗粒(NPs),其催化性能优于Ru-SAC,在有效活化PMS以产生¹O₂方面具有近100%选择性。密度泛函理论计算表明,PMS活化效能的提升可归因于两个方面:(1)PMS分子在Ru NPs上的吸附增强;(2)通过提供相邻位点促进[•]O中间体二聚化来降低¹O₂生成的能垒。

3.3 双活性位点的协同作用

双活性位点是指能够同时促进两种不同反应的催化活性位点,近年来双活性位点的构建逐渐应用于促进¹O₂的生成。例如,Yao等人^[44]利用金属三唑酯框架作为前驱体,引入锰和钴的双金属位点,以合成锚定在掺杂氮多孔碳多面体上的连续Mn-N和Co-N位点(MCNC)。该研究示了MCNC通过一种独特的“中继”模式激活PMS,其中一个位点与PMS中的O原子相互作用,另一个位点通过PMS^{*}激活加速产生¹O₂。无独有偶,Zhang等人^[45]开发了一种超高效的固溶体Co_{0.5}Zn_{0.5}O(CZO)纳米片,暴露出丰富的钴活性位点用于PMS活化。位于CZO表面的双Co-Zn位点选择性地吸附PMS的特定O位点,从而以100%的选择性促进¹O₂的产生(图3(a))。

除了金属双活性位点外,研究者也证实了非金属双活性位点对单线态氧生成的调控作用。Zhang等人^[34]对石墨相氮化碳(g-C₃N₄)进行了局部氟化。使用局部氟化的g-C₃N₄(FCN)作为无金属催化剂来活化PMS,高效降解4-氯酚。局部氟化调节了g-C₃N₄的电子结构,使富

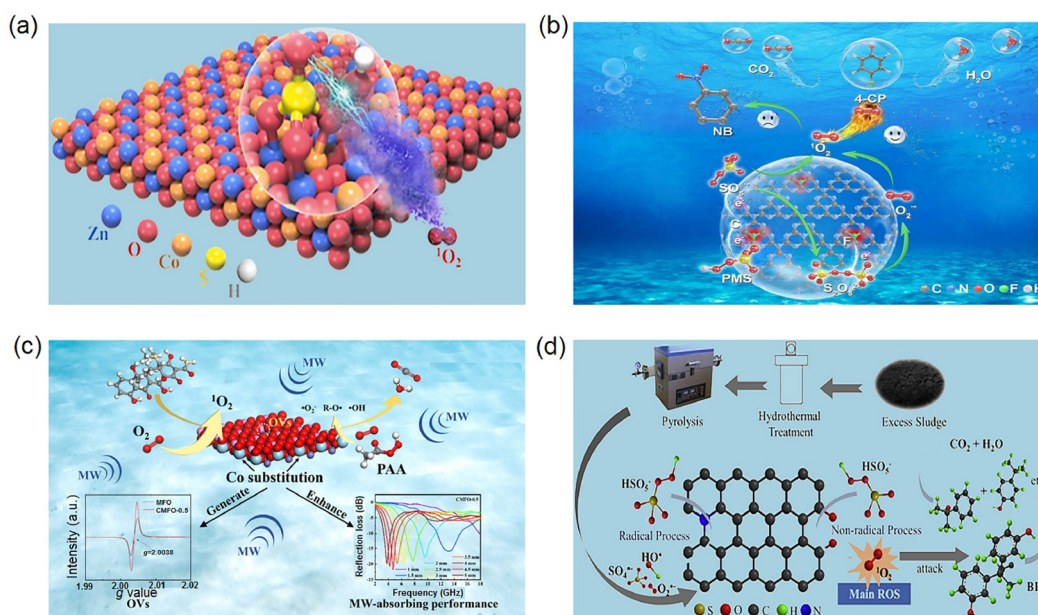


图 3 双活性位点、氧空位和碳材料结构对选择性生成 $^1\text{O}_2$ 的调控。(a) CZO表面的双金属Co-Zn位点选择性地吸附PMS的特定O位点, 100%的选择性促进 $^1\text{O}_2$ 的产生^[45]; (b) 氟化调节后g- C_3N_4 表面双非金属的富电子氟位点与缺电子的碳位点, 通过双电子转移通道近100%选择性地产生 $^1\text{O}_2$ ^[34]; (c) 钴取代锰铁氧体表面生成的OVs吸附氧, 转移电子形成 O_2^- 从而生成 $^1\text{O}_2$ ^[46]; (d) 位于HT₁₉₀-SC₆₀₀边界的C=O基团与PMS相互作用形成过氧化物加合物, 促进 $^1\text{O}_2$ 的产生^[47]

Figure 3 Modulation of selective $^1\text{O}_2$ generation by dual active sites, oxygen vacancies and carbon material structure. (a) Bimetallic Co-Zn sites on the CZO surface selectively adsorb specific O sites of PMS, and the selectivity of 100 promotes the generation of $^1\text{O}_2$ ^[45]; (b) electron-rich fluorine sites of bimetallic on the fluoride-conditioned g- C_3N_4 surface with electron-deficient carbon sites, which selectively generates $^1\text{O}_2$ by nearly 100% through the dual electron-transfer channel^[34]; (c) cobalt-substituted Mn OV s generated on the ferrite surface adsorbs oxygen and transfers electrons to form O_2^- thereby generating $^1\text{O}_2$ ^[46]; (d) C=O groups located at the HT₁₉₀-SC₆₀₀ boundary interact with PMS to form perovskite adducts that promote $^1\text{O}_2$ generation^[47]

电子的氟位点与缺电子的碳位点并存。局部氟化改变了PMS和g- C_3N_4 之间的电子转移方向, 可通过双电子转移通道近100%选择性地产生 $^1\text{O}_2$ (图3(b))。

3.4 氧空位的氧吸附作用

在高级氧化反应中, O_2^- 常作为 $^1\text{O}_2$ 形成的前驱体发挥重要作用, 所以促进 O_2^- 的生成也是提高 $^1\text{O}_2$ 生成的有效策略。研究表明, 由于氧空位(OVs)的空位电子轨道中限制了大量的电子, O_2 在热力学上能够从OVs捕获电子形成 O_2^- 。因此, 通过调控OVs的含量可以实现 $^1\text{O}_2$ 的高效生成。例如, Hao等人^[48]合成了 $\text{BiVO}_4/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ S型异质结, 并通过构建晶体缺陷形成OVs, OVs能在表面吸附氧有效地产生单线态氧。具体而言, 氧空位是光生成的 e^- 和 h^+ 的捕获位点, e^- 和 h^+ 在氧空位处的重组导致形成单态激子, 然后转化为三态激子。三态激子向 O_2 的能量转移导致了 $^1\text{O}_2$ 的形成。Li等人^[46]成功合成了高微波响应的钴取代锰铁氧体, 用于高效活化过氧乙酸(PAA)降解盐酸四环素(TCH)。研究发现, 钴取代诱导的OVs

可用作反应位点和电荷分离点, 将空气中的氧吸附在氧空位上, 转移电子形成 O_2^- 从而生成 $^1\text{O}_2$ (图3(c))。同时, 微波的非热效应产生的能量可以离解PAA产生过氧基团, 进一步生成 $^1\text{O}_2$ 。

3.5 碳材料的结构调控

除了上述金属催化剂外, 碳材料因其结构具有可调控性等特点也备受关注, 并且已有实际应用案例, 因此, 如何优化碳材料性能以靶向调控 $^1\text{O}_2$ 的产生也有所突破。Wang等人^[49]通过改变铁和氮掺杂的碳催化剂(Fe-N/C)的煅烧温度, 对活性位点的数量和类型进行了调控。煅烧温度从300℃提升至900℃的过程中, 非自由基活化途径从电子转移转变为 $^1\text{O}_2$ 和高价铁氧物种。温度超过700℃时, 石墨碳成为新的活性位点, 说明碳材料的石墨化与 $^1\text{O}_2$ 的生成有关。

除了石墨化程度以外, 碳材料的含氧官能团也具有调控单线态氧生成的作用。例如Hu等人^[47]采用污泥危险废物前驱体制备了富含氧官能团的碳催化剂

(HT₁₉₀-SC₆₀₀), 位于HT₁₉₀-SC₆₀₀边界的C=O基团具有孤对电子, 可与PMS相互作用形成过氧化物加合物. 过氧化物加合物在氢氧根离子作用下失去氢离子分解为二氧杂环己烷中间体. SO₅²⁻随后攻击二氧杂环己烷中间体从而生成¹O₂(图3(d)). Shao等人^[50]通过改变热处理温度来调控纳米金刚石(ND)表面氧含量, 实验结果表明, ND表面C=O浓度与4-氯酚和PMS反应速率成正比, 说明ND表面, C=O能活化PMS产生¹O₂降解4-氯酚. 相较于金属催化剂而言, 非金属催化剂调控单线态氧生成的效率及选择性有待进一步提高; 此外, 碳材料的活性位点的综合性质如何影响单线态氧的生成有待进一步探明.

4 高价金属氧物种的调控

高价金属氧物种在高级氧化过程中作为一种重要中间氧化剂的作用不容忽视^[51-53], 如何促进高价金属氧物种的产生以及提高其活性逐渐受到关注. 现有研究表明, 反应条件如pH、阴离子的共存等具有调控高价金属氧化物介导的氧化过程的作用, 例如在Fe(II)活化过硫酸盐、高碘酸盐(PI)和PAA等氧化剂的过程中, 酸性条件更有利于高价铁氧物种; 含氧阴离子对高价锰金属氧物种的生成及活化具有强化作用, 但氯离子对高价金属氧物种生成过程的调控存在争议. 此外, 投加合适的螯合剂、调节催化剂的电子结构、金属配位已被证实可有效调控高价金属氧物种的生成.

4.1 反应体系pH的调控

溶液的pH对高价金属形成的调控起着至关重要的作用. 在酸性条件下, Fe(II)在活化O₃、过硫酸盐、次氯酸(HClO)、PI和PAA等氧化剂的过程中更倾向于形成Fe(IV), 如pH 2时, Fe²⁺与HClO反应产生的活性氧化物种是Fe^{IV}O²⁺而非•OH(图4(a)), Fe(II)/PI在酸性条件下可通过产生高价铁氧(Fe(IV))来提升有机污染物的去除效率^[53-61]. 而当pH升高到中性和碱性时, Fe(IV)的自我分解以及Fe(IV)与Fe(II)、水和自由基的竞争反应导致Fe(IV)产率降低^[62]. 与Fe(IV)类似, 在酸性条件下, Co(II)首先通过内球水交换机制与PAA配位, 生成Co(II)-PAA配合物, 该配合物容易通过双电子转移解离形成Co(IV); 而在中性条件下, 过氧O-O键的裂解由异裂变为均裂, 体系主要的活性氧化物种从Co(IV)转变为有机自由基(图4(b))^[54]. 在Cu(II)/PMS体系中, Cu(III)是Cu(II)/PMS氧化过程中的主要中间氧化剂, 并且其产

生过程依赖于pH^[63]. 相较而言, 高价锰Mn(V)生成的pH范围更广. 当采用含有交联环配体的均相Mn配合物(Mn(II)-cbc-Cl₂)活化PMS, 发现pH 3~9时可产生Mn(V)-cbc-Cl₂, 从而实现污染物的高效降解^[64]. 总的来说, pH会直接影响高价金属的生成, 并且会影响重要中间产物的生成, 进而间接影响高价金属的生成.

4.2 螯合剂的配合作用

如上所述, Fe、Co、Cu等催化剂在活化各种氧化剂的过程中在酸性条件下更易生成高价金属物种, 而在中性条件下因高价金属的自我分解作用等原因而导致生成率降低. 在中性及碱性条件下, 螯合剂(CA)通过形成络合物使金属离子在中性至碱性环境下可溶, 且与金属络合后可改变金属络合物的氧化还原电势, 形成更为稳定的高价金属氧化物, 从而有利于中性条件下高价金属的生成. 在Mn基高级氧化体系中, 乙二胺四乙酸(EDTA)和次氮基三乙酸(NTA)等螯合剂能有效增强Mn(V)等高价金属介导的氧化作用. 例如, Gao等人^[55]研究发现EDTA和NTA等氨基配体螯合的Mn(II)能高效活化PMS降解有机污染物, 其中Mn(V)是主要的活性物种(图4(c)). EDTA和NTA的添加通过影响Mn(III)的生成进一步主导Mn(V)的产生, 以此增强PMS的活化效能. Gong等人^[56]也有类似的研究, 在Mn(II)/PI体系中加入NTA后, MnIII-NTA配合物形成并影响活性物种Mn(V)的生成(图4(d)). Kim等人^[57]研究发现可生物降解的螯合配体吡啶甲酸(PICA)能显著促进Mn(II)对PAA的活化, PAA-Mn(II)-PICA体系在中性pH下通过生成高价锰物种Mn(V)快速去除各种微污染物(亚甲蓝、双酚A、萘普生、磺胺甲噁唑、卡马西平和甲氧苄啶)(图4(e)). 此外, Yu等人^[64]研究了带有刚性环配体Mn(cbc)Cl₂的锰配合物活化PMS, 发现交桥环配体能够与过渡金属形成动力学上惰性的配合物, 有助于构建稳定的Mn(V)物种来去除污染物.

然而, 在铁基高级氧化体系中, 并非所有螯合剂都有利于高价金属产生. 部分螯合剂如EDTA、NTA、柠檬酸、脯氨酸和烟酸不能增强PAA-Fe(III)体系中微污染物的降解, 而与PICA结构相似的2,6-吡啶二羧酸则能产生高价铁物种(如Fe(IV)和/或Fe(V))促进微污染物降解(图4(f))^[58]. 因此可以推测, 螯合剂能否促进高价金属的产生, 与金属的种类、螯合剂的分子结构等因素有关, 而这些因素具体如何影响高价铁的生成有待进一步探明.

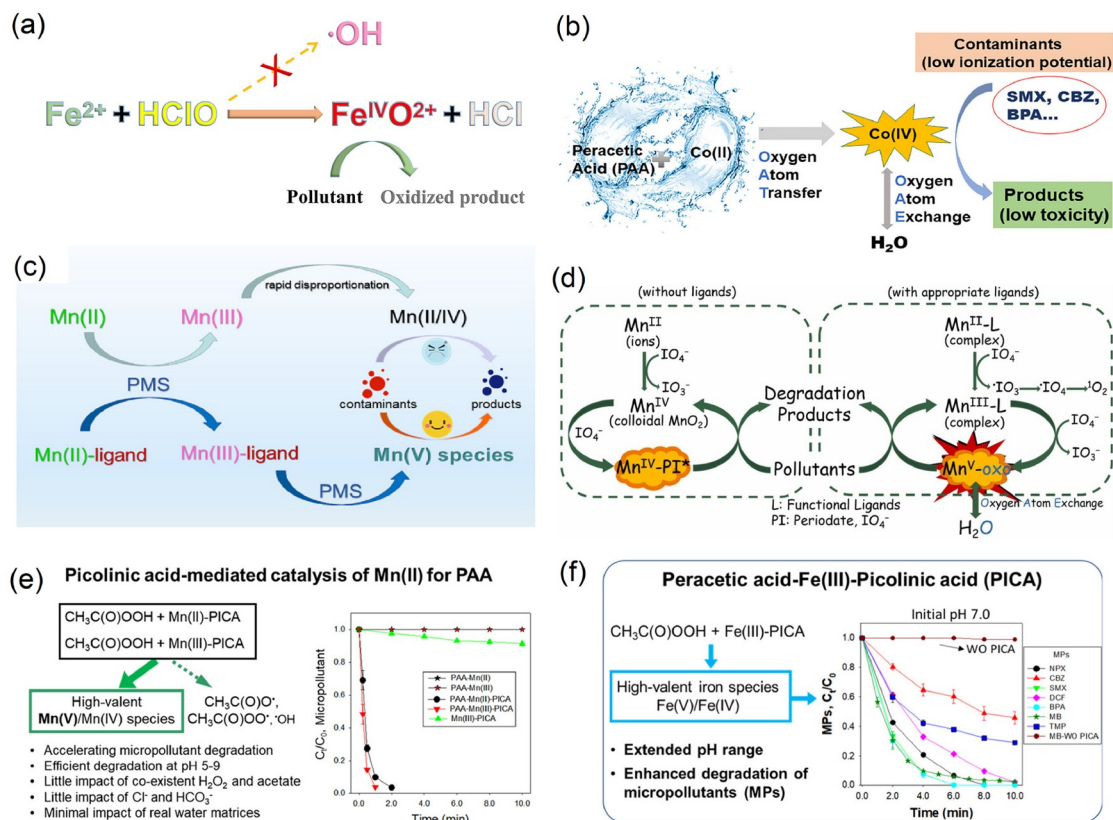


图4 反应体系的pH与螯合剂对高价金属生成的调控。(a) Fe^{2+} 与 HClO 的反应产生 $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_2^{+}$ [53]; (b) Co(II) 活化过氧乙酸产生 Co(IV) 氧化有机污染物[54]; (c) 乙二胺四乙酸(EDTA)和硝基三乙酸(NTA)螯合的 $\text{Mn(II)}/\text{PMS}$ 体系[55]; (d) 螯合剂对 $\text{Mn(II)}/\text{PI}$ 体系的影响[56]; (e) 吡啶酸介导的 Mn(II) 在过氧乙酸氧化过程中的催化作用[57]; (f) 吡啶酸强化过氧乙酸- Fe(III) 体系对微污染物的降解[58]

Figure 4 Modulation of high-valence metal species generation by pH and chelating agents in the reaction system. (a) Reaction of Fe^{2+} with HClO to produce $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}_2^{+}$ [53]; (b) Co(II) activation of peroxyacetic acid to produce Co(IV) for oxidation of organic pollutants[54]; (c) ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and nitrilotriacetic acid (NTA)-chelated $\text{Mn(II)}/\text{PMS}$ system[55]; (d) effect of chelating agent in the $\text{Mn(II)}/\text{PI}$ system[56]; (e) pyridinic acid-mediated catalysis of Mn(II) during oxidation of peroxyacetic acid[57]; (f) pyridinic acid-enhanced degradation of micropollutants by peroxyacetic acid- Fe(III) system[58]

4.3 阴离子的作用

高价金属诱导氧化过程的一个重要优势在于高价金属对氯化物、硝酸盐和碳酸根阴离子等阴离子的反应活性较弱,可有效避免水中共存基质的活性削弱作用,一些含氧阴离子甚至能通过络合、氧化还原等作用提高 Fe(VI) 和 Mn(VII) 的氧化活性。而本课题组[65]前期的研究工作发现碳酸根、磷酸根、硝酸根等含氧阴离子可诱导产生丰富的 Mn(III) s和大面积的 MnO_2 胶体,促进胶体界面的电子转移,提高 Mn(VII) *的自催化氧化活性,加速了苯酚的去除(图5(a))。此外,氧化性强的含氧阴离子可以充当氧化剂,促进纳米零价铁(nZVI)表面选择性生成高价铁氧化物(FeIV=O)。Li等人[66]以 nZVI 作为铁载体、亚氯酸根(ClO_2^-)作为氧化剂,成功

在常温常压下实现了纳米零价铁(nZVI)表面高价铁(FeIV=O)的选择性合成,其选择性高达99%。 ClO_2^- 以端连模式吸附在 nZVI 表面 FeII 位点,界面邻近 H_2O 作为 ClO_2^- 末端O原子的氢键供体,通过吸电子作用诱导 ClO_2^- 的 Cl-O 键极化、异裂, FeII 被转化为 FeIV=O (图5(b))。

除了含氧阴离子外,氯离子对高价铁、钴、铜等高活性氧化物形成的影响逐渐被发现。例如在氯离子共存条件下,形成的 Cu(II) -氯络合物与 H_2O_2 的反应活性更强,该过程中主要的活性氧物种是 Cu(III) -氯络合物[69]。在 $\text{Fe(II)}/\text{PAA}$ 体系中, Cl^- 可以与 Fe(II) 形成 $[\text{FeCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+}$ 或 $[\text{FeCl}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{+}$ 等 Fe(II)-Cl 络合物来降低反应的吉布斯自由能,有助于PAA的有效活化和 Fe(IV) 等活性氧物种的生成[70]。为了深入探究氯离子

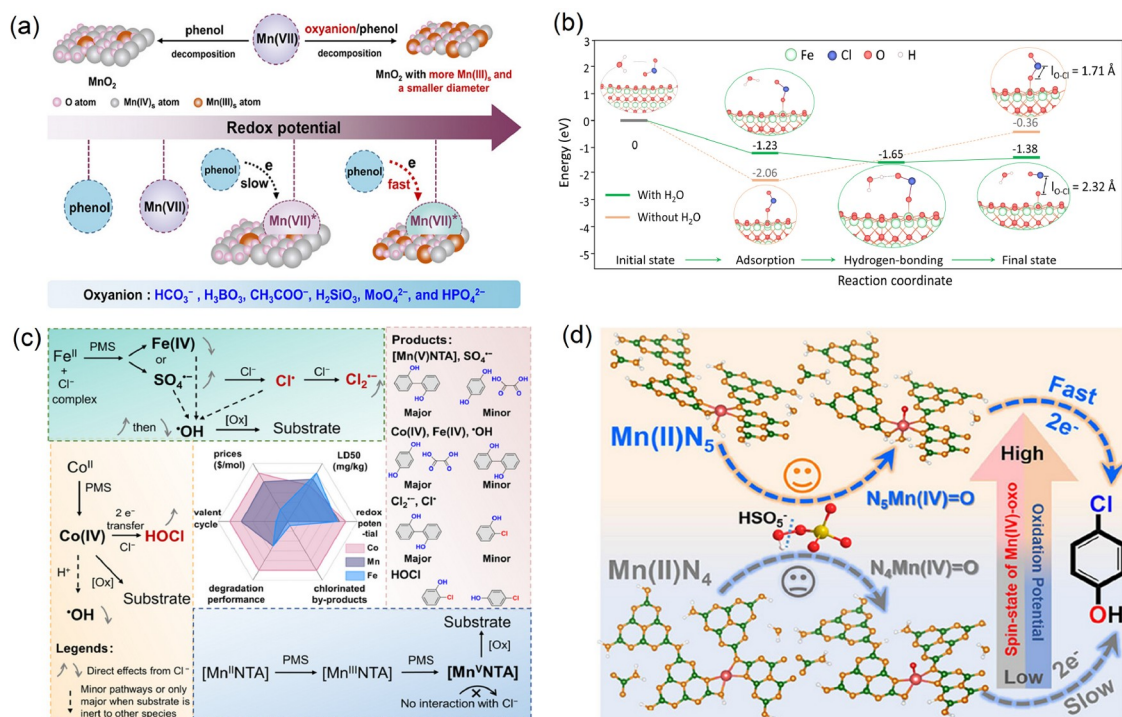


图 5 阴离子与催化剂的结构对高价金属生成的调控。(a) 氧阴离子原位调控二氧化锰结构促进高锰酸盐自催化^[65]；(b) $\equiv\text{FeIV}=\text{O}$ 形成机理：在具有和不具有氢键的nZVI- ClO_2 系统中，自由能的变化^[66]；(c) Cl^- 存在下Fe(II)/PMS、Mn(II)NTA/PMS和Co(II)-PMS系统反应物种转化的机制以及不同反应物种的氧化产物分布^[67]；(d) 单原子MnN₅催化位点通过形成高活性的Mn(IV)-oxo来实现高效的过氧单硫酸盐活化^[68]

Figure 5 Modulation of high-valence metal species generation by anion and catalyst structures. (a) *In situ* modulation of manganese dioxide structure by oxygen anions to promote permanganate autocatalysis^[65]; (b) mechanism of $\equiv\text{FeIV}=\text{O}$ formation: Free energy changes in nZVI- ClO_2 systems with and without hydrogen bonding^[66]; (c) mechanisms of reactive species transformation and distribution of products in the presence of Cl^- for Fe(II)/PMS, Mn(II)NTA/PMS and Co(II)-PMS systems^[67]; (d) efficient peroxymonosulfate activation by the formation of highly reactive Mn(IV)-oxo at the single-atom MnN₅ catalytic site^[68]

对高价金属形成过程的影响，Zhou等人^[67]通过一硫酸盐(PMS)活化制备了三种典型的高价金属氧化物，包括Fe(IV)、Mn(V)和Co(IV)，并研究了它们与 Cl^- 的相互作用过程与机制(图5(c))。结果表明， Cl^- 的存在改变了PMS中过氧化物O—O键的裂解行为，阻止了Fe(IV)的生成，自发促进了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成；Mn(V)的生成和氧化能力几乎不受 Cl^- 的影响，而 Cl^- 会通过氧转移反应大量消耗Co(IV)并促进HOCl的生成。目前，氯离子对高价金属氧化物形成过程的影响尚未有统一论，后续应考虑其他反应参数如pH、氧化剂类型、高价金属氧化物种类类型等的共同影响。

4.4 催化剂结构的调控作用

对催化剂结构的调控也是一种有效的调控高价金属生成的方法。单原子催化剂的催化活性是由孤立的金属位点，局部配位环境，以及作为载体的电子结构共同决定的，而调节单原子的局部配位环境、载体的电

子结构已被证实是调控高价金属生成与活性的重要手段。Li等人^[11]在 Mn_3O_4 表面构建了具有 N_1O_2 配位的Co位点，发现不对称构型的氮在Co位点引起明显的电子离域，从而促进PMS吸附、解离和 $\text{Co}^{\text{IV}}=\text{O}$ 形成^[56]。进一步研究结果表明在PMS活化过程中，单原子催化剂上的Mn(II)位点自发氧化成高价活性Mn(IV)-oxo物质的反应活性取决于氮原子的配位数，再次证明了配位数的变化对高价金属的生成以及反应活性的重要影响。与 MnN_4 相比，五氮配位条件下Mn(IV)-oxo物种的自旋态更高(图5(d)) MnN_5 可有效地激活PMS以生成具有更高反应活性的 $\text{N}_5\text{Mn(IV)=O}$ 物种^[68]。氮化碳(CN)中存在着大量的富氮腔使其成为单原子催化剂的理想载体，CN载体中C/N的比例的改变将会对其电子结构造成很大程度的影响，进而影响单原子金属中心的价态，从而为调节Fe位点的催化活性提供了可能。Cui等人^[71]的研究结果表明，富碳CN骨架的能垒比普通CN骨架的能垒低，意味着 $\text{FeIV}=\text{O}$ 在富碳CN骨架上原子分散Fe位点上

的生成反应动力学加快,表明聚合物氮化碳的富碳性质可以显著地调节单原子Fe位点上生成 $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ 的热力学。

近期研究发现,氧空位缺陷工程也是影响高价金属生成的重要因素。Su等人^[72]提出了一种通过紫外线诱导法构建光激发氧空位以强化亚氯酸根活化产生高价钴氧化物的新策略。光激发OVs可促进O-Cl键的均裂,解离的O*原子被OVs相邻的Co原子俘获,被俘获的O*原子与周围的Co原子配位,可形成具有更高自旋电子态的Co催化中心($\equiv\text{CoIV}-\text{O}^*-\text{Co}\equiv$,即 $\equiv\text{Co(IV)}=\text{O}$)。由于具有不成对自旋电子的Co-3d轨道, $\equiv\text{Co(IV)}=\text{O}$ 能够从 ClO_2^- 中提取一个电子使之形成 ClO_2 , $\equiv\text{Co(IV)}=\text{O}$ 和 ClO_2 共同承担污染物降解的任务。

5 总结与展望

高级氧化技术在实现新污染物高效降解过程中具有巨大的潜力。随着研究的深入,关于AOPs领域中精准调控例如 $^1\text{O}_2$ 等活性物种的生成的研究越来越多,且对活性物种的精准调控有利于降低实际工程中的试错成本。金属往往能直接充当活性位点活化氧化剂产生自由基等活性物种,而非金属硫化物和天然多酚类物质等非金属材料对自由基的种类和浓度也具有关键性的调控作用。通过改变催化剂对氧化剂中氧原子吸附构型、形成纳米限域效应、形成双活性位点、形成氧空位以及改变碳基催化剂结构等,均已被证实是调控 $^1\text{O}_2$ 选择性生成的有效手段。虽然高价金属氧物种与 $^1\text{O}_2$ 同属非自由基氧化物种,均具有高选择性、强抗干扰性,但相较单线态氧而言调控高价金属氧物种活性与生成的研究相对较少。反应条件如pH、阴离子的共存等具有调控高价金属氧化物介导的氧化过程的作用含氧阴离子对高价锰金属氧物种的生成及活化具有强化作用,但氯离子对高价金属氧物种生成过程的调控存在争议;投加合适的螯合剂、调节催化剂的电子结构、金属配位已被证实可有效调控高价金属氧物种的生成。本文根据现有的研究结果,提出以下关于活性氧物种的调控策略与机制的未来方向与思路。

(1) 综合评估多环境因素对自由基的调控作用及机制。pH、共存离子等反应条件参数对活性氧物种的生成具有较为显著的调控作用,然而一方面共存阴离子(如氯离子)对高价金属氧化物物种形成过程的影响是促进还是抑制尚未有统一论定;另一方面环境因子并非独立存在,如酸性条件虽然有利于高价金属氧化物

的生成,但金属离子与氯离子形成的络合物在中性条件下与氧化剂(如PAA)之间的吉布斯自由能更低,因此,在氯离子存在的情况下pH影响高价金属氧物种的生成规律有待进一步探明。在后续的研究中应考虑反应参数如pH、共存离子、氧化剂类型等对各活性氧化物种生成的共同影响。

(2) 深入分析非金属物种调控活性物种机制,揭示影响调控过程的关键因素。在目前的研究中,科研工作者们对非金属物质(尤其是助催化剂)在促进活性物种生成方面的关注较多。尽管一些研究也意识到了这类非金属可能淬灭活性物种,但这类非金属具体如何调控活性物种?其调控过程受哪些因素影响?以及调控机制如何?如何最大化利用非金属对活性物种生成的促进作用?这些问题都有待进一步深入探究。

(3) 研究单一自由基以及多自由基组合的精确调控策略与内在作用机制。根据分子结构特性变化与ROS之间的互作机制,理论上可基于实际废水中污染物的分子结构表征结果有目的地大量产生某种ROS,以高效降解含有单一污染物的工业废水。对于含有多种微污染物的废水(如医疗废水、畜禽养殖废水),含有丰富的活性氧化物种的高级氧化系统更为适用。然而,多种有机污染物的同时降解比处理单一污染物更为复杂,基于分子结构特征实现有机污染物高效氧化的多自由基组合调控原理有待探明和实际验证,具体表现为:在具有多种分子结构特征污染物混合共存的情况下,是否多种自由基体系的简单加成可实现污染物的分别攻击?抑或是选择以某一主导结构来作为主要攻击位点?降解优先顺序应遵循何种规律可以达到最优降解效果?

(4) 对于复杂组分的实际废水,根据污染物分子结构特征、利用机器学习等大数据手段构建具有精确氧化功能的工艺技术。对于复杂组分的实际废水,若想分析废水的污染物具体成分及含量往往需要借助质谱等更为精细、耗时的仪器方法,无法确保氧化工艺技术制定的及时性与有效性。未来可实时监测实际医疗污水的水质变化及污染物分子结构/官能团波动,采用深度学习从各活性氧化物种对目标污染物选择性攻击数据中获得分子结构维度的深层特征;探究传统机器学习模型(ML)及集成模型对复杂组分实际废水氧化降解的预测性能,与试验相结合构建具有精确氧化功能的工艺,提出复杂组分实际废水有效脱毒、降低环境风险的技术方案。

参考文献

- 1 Shehu Z, Nyakairu G W A, Tebandeke E, et al. Overview of African water resources contamination by contaminants of emerging concern. *Sci Total Environ*, 2022, 852: 158303
- 2 Rosal R, Rodríguez A, Perdigón-Melón J A, et al. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Res*, 2010, 44: 578–588
- 3 Murgolo S, Franz S, Arab H, et al. Degradation of emerging organic pollutants in wastewater effluents by electrochemical photocatalysis on nanostructured TiO₂ meshes. *Water Res*, 2019, 164: 114920
- 4 Miklos D B, Remy C, Jekel M, et al. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review. *Water Res*, 2018, 139: 118–131
- 5 Guo D L, Zhao Z Y, You S J, et al. Research advances in the application of nanoconfined catalysts in advanced oxidation water treatment (in Chinese). *Mater Rep*, 2022, 36: 17–23 [郭东丽, 赵志远, 尤世界, 等. 纳米限域催化剂在高级氧化水处理中的应用研究进展. 材料导报, 2022, 36: 17–23]
- 6 Qi X J, Wei F H, Fan J W. Research progress on treatment of antibiotics and their resistance genes by advanced oxidation technologies (in Chinese). *Ind Water Treat*, 2022, 42: 55–64 [戚徐健, 魏凡皓, 樊佳炜. 高级氧化技术处理抗生素及其抗性基因的研究进展. 工业水处理, 2022, 42: 55–64]
- 7 Xie Z H, He C S, Zhou H Y, et al. Effects of molecular structure on organic contaminants' degradation efficiency and dominant ROS in the advanced oxidation process with multiple ROS. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 8784–8795
- 8 Duan X, Sun H, Shao Z, et al. Nonradical reactions in environmental remediation processes: Uncertainty and challenges. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 224: 973–982
- 9 Luo R, Li M, Wang C, et al. Singlet oxygen-dominated non-radical oxidation process for efficient degradation of bisphenol A under high salinity condition. *Water Res*, 2019, 148: 416–424
- 10 Brazzolotto D, Cantú Reinhard F G, Smith-Jones J, et al. A high-valent non-heme μ -oxo manganese(IV) dimer generated from a thiolate-bound manganese(II) complex and dioxygen. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 8211–8215
- 11 Li X, Wen X, Lang J, et al. CoN₁O₂ single-atom catalyst for efficient peroxymonosulfate activation and selective cobalt(IV)=O generation. *Angew Chem*, 2023, 135: e202303267
- 12 Huang M, Li Y S, Zhang C Q, et al. Facile tuning the intrinsic catalytic sites of the spinel oxide for peroxymonosulfate activation: From fundamental investigation to pilot-scale demonstration. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2022, 119: e2202682119
- 13 Xie M, Zhang C, Zheng H, et al. Peroxyl radicals from diketones enhanced the indirect photochemical transformation of carbamazepine: Kinetics, mechanisms, and products. *Water Res*, 2022, 217: 118424
- 14 Zhang L, Chen J, Zhang Y, et al. Highly efficient activation of peracetic acid by nano-CuO for carbamazepine degradation in wastewater: The significant role of H₂O₂ and evidence of acetylperoxy radical contribution. *Water Res*, 2022, 216: 118322
- 15 Xing D Y, Zhao X D, He C S, et al. Kinetic study and DFT calculation on the tetracycline abatement by peracetic acid. *Chin Chem Lett*, 2024, 35: 109436
- 16 Xie Z H, He C S, He Y L, et al. Peracetic acid activation via the synergic effect of Co and Fe in CoFe-LDH for efficient degradation of pharmaceuticals in hospital wastewater. *Water Res*, 2023, 232: 119666
- 17 Liu Y, Liu L, Wang Y. A critical review on removal of gaseous pollutants using sulfate radical-based advanced oxidation technologies. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 9691–9710
- 18 Yang Z, Qian J, Shan C, et al. Toward selective oxidation of contaminants in aqueous systems. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 14494–14514
- 19 Lee J, von Gunten U, Kim J H. Persulfate-based advanced oxidation: Critical assessment of opportunities and roadblocks. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 3064–3081
- 20 Barrios B, Mohrhardt B, Doskey P V, et al. Mechanistic insight into the reactivities of aqueous-phase singlet oxygen with organic compounds. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 8054–8067
- 21 Lai L, Zhou H, Zhang H, et al. Activation of peroxydisulfate by natural titanomagnetite for atrazine removal via free radicals and high-valent iron-oxo species. *Chem Eng J*, 2020, 387: 124165
- 22 Xu M, Li J, Yan Y, et al. Catalytic degradation of sulfamethoxazole through peroxymonosulfate activated with expanded graphite loaded CoFe₂O₄ particles. *Chem Eng J*, 2019, 369: 403–413
- 23 Xie Z H, Zhou H Y, He C S, et al. Synthesis, application and catalytic performance of layered double hydroxide based catalysts in advanced oxidation processes for wastewater decontamination: A review. *Chem Eng J*, 2021, 414: 128713
- 24 Zhou H, Zhang H, He Y, et al. Critical review of reductant-enhanced peroxide activation processes: Trade-off between accelerated Fe³⁺/Fe²⁺ cycle

- and quenching reactions. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 286: 119900
- 25 Xing M, Xu W, Dong C, et al. Metal sulfides as excellent co-catalysts for H₂O₂ decomposition in advanced oxidation processes. *Chem*, 2018, 4: 1359–1372
 - 26 Li J, Zhang X, Sun Y, et al. Advances in sulfidation of zerovalent iron for water decontamination. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 13533–13544
 - 27 Zhou H, Lai L, Wan Y, et al. Molybdenum disulfide (MoS₂): A versatile activator of both peroxymonosulfate and persulfate for the degradation of carbamazepine. *Chem Eng J*, 2020, 384: 123264
 - 28 Yang S R, He C S, Xie Z H, et al. Efficient activation of PAA by FeS for fast removal of pharmaceuticals: The dual role of sulfur species in regulating the reactive oxidized species. *Water Res*, 2022, 217: 118402
 - 29 Yang S, Liang Z H, Wen Y, et al. Gallic acid accelerates the oxidation ability of the peracetic acid/Fe(III) system for bisphenol A removal: Fate of various radicals. *ACS EST Eng*, 2023, 3: 271–282
 - 30 Yang Z, Shan C, Pan B, et al. The Fenton reaction in water assisted by picolinic acid: Accelerated iron cycling and co-generation of a selective Fe-based oxidant. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 8299–8308
 - 31 Lespade L. Ab initio molecular dynamics of electron transfer from gallic acid to small radicals: A comparative study between hydroxyl and nitrogen dioxide radicals. *Comput Theor Chem*, 2018, 1135: 6–10
 - 32 Zou J, Ma J, Chen L, et al. Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe(III)/Fe(II) cycle with hydroxylamine. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 11685–11691
 - 33 Yang P, Long Y, Huang W, et al. Single-atom copper embedded in two-dimensional MXene toward peroxymonosulfate activation to generate singlet oxygen with nearly 100% selectivity for enhanced Fenton-like reactions. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 324: 122245
 - 34 Zhang X, Zhan J, Ma J, et al. Metal-free catalysts with local fluorination regulation for peroxymonosulfate activation: Nearly 100% singlet oxygen production for selective degradation of aqueous organic pollutants. *Chem Eng J*, 2024, 480: 148026
 - 35 Gao Y, Wu T, Yang C, et al. Activity trends and mechanisms in peroxymonosulfate-assisted catalytic production of singlet oxygen over atomic metal-N-C catalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 22513–22521
 - 36 Zhang P, Yang Y, Duan X, et al. Density functional theory calculations for insight into the heterocatalyst reactivity and mechanism in persulfate-based advanced oxidation reactions. *ACS Catal*, 2021, 11: 11129–11159
 - 37 Zhu S, Li X, Kang J, et al. Persulfate activation on crystallographic manganese oxides: Mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical selective degradation of aqueous contaminants. *Environ Sci Technol*, 2018, 53: 307–315
 - 38 Yang P, Cao Z, Long Y, et al. Regulating the local electronic structure of copper single atoms with unsaturated B₃O₃-coordination for selective ¹O₂ generation. *ACS Catal*, 2023, 13: 12414–12424
 - 39 Mi X, Wang P, Xu S, et al. Almost 100 % peroxymonosulfate conversion to singlet oxygen on single-atom CoN₂₊₂ sites. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 4588–4593
 - 40 Zhang L, Jiang X, Zhong Z, et al. Carbon nitride supported high-loading Fe single-atom catalyst for activation of peroxymonosulfate to generate ¹O₂ with 100 % selectivity. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 21751–21755
 - 41 Liu T, Xiao S, Li N, et al. Water decontamination via nonradical process by nanoconfined Fenton-like catalysts. *Nat Commun*, 2023, 14: 2881
 - 42 Long Y, Cao Z, Wu W, et al. Rational modulation of Fe single-atom electronic structure in a Fe-N₂B₄ configuration for preferential ¹O₂ generation in Fenton-like reactions. *Appl Catal B-Environ*, 2024, 344: 123643
 - 43 Bi G, Ding R, Song J, et al. Discriminating the active Ru species towards the selective generation of singlet oxygen from peroxymonosulfate: Nanoparticles surpass single-atom catalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202401551
 - 44 Yao Y, Wang C, Yang Y, et al. Mn-Co dual sites relay activation of peroxymonosulfate for accelerated decontamination. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 330: 122656
 - 45 Zhang X, Liu J, Zhang H, et al. Uncovering the pathway of peroxymonosulfate activation over Co_{0.5}Zn_{0.5}O nanosheets for singlet oxygen generation: Performance and membrane application. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 327: 122429
 - 46 Li S, Yang Y, Zheng H, et al. Introduction of oxygen vacancy to manganese ferrite by Co substitution for enhanced peracetic acid activation and ¹O₂ dominated tetracycline hydrochloride degradation under microwave irradiation. *Water Res*, 2022, 225: 119176
 - 47 Hu W, Tong W, Li Y, et al. Hydrothermal route-enabled synthesis of sludge-derived carbon with oxygen functional groups for bisphenol A degradation through activation of peroxymonosulfate. *J Hazard Mater*, 2020, 388: 121801
 - 48 Hao X, Chen Y, Liu X. Insights into the superior singlet oxygen production for BiVO₄/Bi₄Ti₃O₁₂ S-scheme heterojunction catalysts. *New J Chem*, 2023, 47: 16460–16469
 - 49 Wang Y, Lin Y, Yang C, et al. Calcination temperature regulates non-radical pathways of peroxymonosulfate activation via carbon catalysts doped by iron and nitrogen. *Chem Eng J*, 2023, 451: 138468
 - 50 Shao P, Tian J, Yang F, et al. Identification and regulation of active sites on nanodiamonds: Establishing a highly efficient catalytic system for oxidation of organic contaminants. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1705295

- 51 Yang B, Ma Q, Hao J, et al. Periodate-based advanced oxidation processes: A review focusing on the overlooked role of high-valent iron and manganese species. *Chemosphere*, 2023, 337: 139442
- 52 Li D, Pan C, Zong Y, et al. Ru(III)-periodate for high performance and selective degradation of aqueous organic pollutants: Important role of Ru(V) and Ru(IV). *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 12094–12104
- 53 Liang S, Zhu L, Hua J, et al. $\text{Fe}^{2+}/\text{HClO}$ reaction produces $\text{Fe}^{\text{IV}}\text{O}^{2+}$: An enhanced advanced oxidation process. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 6406–6414
- 54 Liu B, Guo W, Jia W, et al. Insights into the oxidation of organic contaminants by Co(II) activated peracetic acid: The overlooked role of high-valent cobalt-oxo species. *Water Res*, 2021, 201: 117313
- 55 Gao Y, Zhou Y, Pang S Y, et al. Enhanced peroxymonosulfate activation via complexed Mn(II): A novel non-radical oxidation mechanism involving manganese intermediates. *Water Res*, 2021, 193: 116856
- 56 Gong Y, Shen J, Wu Y, et al. Ligands-triggered evolution of catalytic intermediates during periodate activation via soluble Mn(II) for organic contaminants' abatement. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 322: 122093
- 57 Kim J, Wang J, Ashley D C, et al. Picolinic acid-mediated catalysis of Mn(II) for peracetic acid oxidation processes: Formation of high-valent Mn species. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 18929–18939
- 58 Kim J, Wang J, Ashley D C, et al. Enhanced degradation of micropollutants in a peracetic acid–Fe(III) system with picolinic acid. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 4437–4446
- 59 Zong Y, Shao Y, Zeng Y, et al. Enhanced oxidation of organic contaminants by iron(II)-activated periodate: The significance of high-valent iron-oxo species. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 7634–7642
- 60 Dong H, Li Y, Wang S, et al. Both Fe(IV) and radicals are active oxidants in the Fe(II)/peroxydisulfate process. *Environ Sci Technol Lett*, 2020, 7: 219–224
- 61 Kim J, Zhang T, Liu W, et al. Advanced oxidation process with peracetic acid and Fe(II) for contaminant degradation. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 13312–13322
- 62 Mártire D O, Caregnato P, Furlong J, et al. Kinetic study of the reactions of oxoiron(IV) with aromatic substrates in aqueous solutions. *Int J Chem Kinetics*, 2002, 34: 488–494
- 63 Wang L, Xu H, Jiang N, et al. Trace cupric species triggered decomposition of peroxymonosulfate and degradation of organic pollutants: Cu(III) being the primary and selective intermediate oxidant. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 4686–4694
- 64 Yu Y, Tan P, Huang X, et al. Homogeneous activation of peroxymonosulfate using a low-dosage cross-bridged cyclam manganese(II) complex for organic pollutant degradation via a nonradical pathway. *J Hazard Mater*, 2020, 394: 122560
- 65 Luo M, Zhang H, Ren Y, et al. *In situ* regulation of MnO_2 structural characteristics by oxyanions to boost permanganate autocatalysis for phenol removal. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 12847–12857
- 66 Li M, Li H, Ling C, et al. Highly selective synthesis of surface $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ with nanoscale zero-valent iron and chlorite for efficient oxygen transfer reactions. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2023, 120: e2304562120
- 67 Zhou H, He Y, Peng J, et al. High-valent metal-oxo species transformation and regulation by co-existing chloride: Reaction pathways and impacts on the generation of chlorinated by-products. *Water Res*, 2024, 257: 121715
- 68 Miao J, Song J, Lang J, et al. Single-atom MnN_3 catalytic sites enable efficient peroxymonosulfate activation by forming highly reactive Mn(IV)–oxo species. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 4266–4275
- 69 Lee H, Seong J, Lee K M, et al. Chloride-enhanced oxidation of organic contaminants by Cu(II)-catalyzed Fenton-like reaction at neutral pH. *J Hazard Mater*, 2018, 344: 1174–1180
- 70 Yu S Y, Shi Y, He C S, et al. Accelerated removal of naproxen in the iron-based peracetic acid activation system by chloride ions: Enhancement of reactive oxidative species via the formation of iron-chloride complexes. *J Hazard Mater*, 2024, 462: 132760
- 71 Cui J, Li L, Shao S, et al. Regulating the metal–support interaction: Double jump to reach the efficiency apex of the Fe– N_4 -catalyzed Fenton-like reaction. *ACS Catal*, 2022, 12: 14954–14963
- 72 Su R, Gao Y, Chen L, et al. Utilizing the oxygen-atom trapping effect of Co_3O_4 with oxygen vacancies to promote chlorite activation for water decontamination. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2024, 121: e2319427121

Summary for “高级氧化技术中活性氧物种的调控策略与机制”

Strategies and mechanisms for the regulation of reactive oxygen species in advanced oxidation process

Chuanshu He^{1,2}, Si Sun^{1,2}, Yudan Dong^{1,2}, Shurun Yang^{1,2}, Zhihui Xie^{1,2}, Peng Zhou^{1,2}, Heng Zhang^{1,2}, Yang Liu^{1,2}, Zhaokun Xiong^{1,2} & Bo Lai^{1,2*}

¹ College of Architecture and Environment, Sichuan University, Chengdu 610065, China

² Sino-German Centre for Water and Health Research, Sichuan University, Chengdu 610065, China

* Corresponding author, E-mail: laibo@scu.edu.cn

With the advancement of technology and the progress of industrialization, water pollution has become a severe global issue that humanity must confront. Organic pollution in the environment is highly complex, having evolved from single-source contamination to composite pollution, with the affected areas continuously expanding. Additionally, organic pollutants have the ability to bioaccumulate, which allows them to magnify their carcinogenic, teratogenic, and mutagenic effects through the food chain. In current research on water pollutants, emerging contaminants (ECs) have been identified as posing risks to both the ecological environment and human health due to their characteristics, such as biotoxicity, environmental persistence, and bioaccumulation. Moreover, their presence has not yet been incorporated into environmental management. Therefore, to protect human health and the public environment, it is imperative to continue researching and developing efficient methods for the removal of ECs, such as advanced oxidation processes (AOPs). Advanced oxidation processes (AOPs) have been proven to degrade various emerging pollutants by generating reactive oxygen species (ROS) with high oxidation potential. Current research mainly focuses on modifying the properties of catalysts to improve the degradation efficiency of emerging pollutants in AOPs. However, our previous works have found and proved the important role of molecular structure on affecting the degradation efficiencies and dominant ROS of contaminants in AOPs. Therefore, purposefully generating a large amount of a specific ROS based on the molecular structure characterization results of pollutants in actual wastewater is expected to significantly reduce engineering trial-and-error costs and improve the utilization efficiency of oxidants and reactive species. Based on our previous research results, this review summarizes the precise regulation methods and generating mechanisms of radicals, singlet oxygen and high-valent metals in the current advanced oxidation system. Firstly, the pivotal regulatory effects of non-metallic sulfides and natural polyphenols on the type and concentration of radicals are investigated. Furthermore, the role of single-atom catalysts in modulating the adsorption configurations of oxygen atoms within oxidants, the influence of catalysts on activation energy barriers, the synergistic interactions of dual active sites, the oxygen adsorption facilitated by oxygen vacancies, and the structural regulation of carbon materials in selectively generating singlet $^1\text{O}_2$ are systematically reviewed. Finally, the regulatory effects of pH, the cooperative effects of chelating agents, anions, and catalyst structures on the selective generation of high-valent metals are comprehensively assessed. We also propose suggestions and prospects for current research on the ROS regulation, aiming to provide a reference for achieving precise oxidation of emerging pollutants. In subsequent research, the regulatory effects and mechanisms of multiple environmental factors, like pH and the co-existing anions, on radicals generation and transformation need to be comprehensively evaluated. Additionally, it is crucial to conduct an in-depth mechanisms analysis of the role of non-metal species on regulating ROS and reveal the corresponding key factors. Simultaneous degradation of multiple organic pollutants is more complex than treating a single pollutant, therefore the principle of multi free radicals combination regulation based on molecular structure characteristics to achieve efficient oxidation of various organic pollutants needs to be explored and verified in practice. For the treatment of real wastewater with complex components, deep learning can be employed to extract molecular structural features from the selective attack information of ROS toward target pollutants. Additionally, exploring the predictive performance of traditional machine learning models (ML) and ensemble models for the oxidative degradation of complex components in real wastewater, will enable the development of processes with precise oxidation functions. These efforts will lead to the formulation of technological solutions for the effective detoxification and environmental risks decrease of real wastewater with complex components.

advanced oxidation process, reactive oxidizing species, emerging pollutants degradation, regulation methods

doi: [10.1360/TB-2024-0583](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0583)