

分类号：TB34

密 级：公开

学校代码：10363

学 号：2220220101



安徽工程大学

Anhui Polytechnic University

硕士学位论文

题 目

《生物质碳线圈在去除有机污染物的

应用与机理研究》

论 文 作 者

陈浩

校 内 导 师

陶锋

校 外 导 师

王伟

专业学位类别

材料与化工

研究方向（领域）

碳基功能材料

论文提交日期： 2025 年 5 月 10 日

分类号：TB34

单位代码：10363

密级：公开

学号：2220220101

生物质碳线圈气凝胶在去除有机污染物的应用和机理
研究

Research on the preparation and mechanism of biomass
carbon coil aerogels for the removal of organic pollutants

学生姓名：_____陈浩_____

指导教师：_____陶锋_____

校外导师：_____王伟_____

专业：_____材料与化工_____

研究方向：_____碳基功能材料_____

论文答辩日期：_____2025.5.10_____

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名： 陈浩

日期： 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名： 陈浩

日期：2025 年 5 月 10 日

指导教师签名： 陶锋

日期：2025 年 5 月 10 日

生物质碳线圈气凝胶在去除有机污染物的 应用和机理研究

摘要

随着工业化和城市化进程的加速,水体中持久性有机污染物(如酚类、染料、抗生素等)的复杂性和毒性日益加剧,对生态系统和人类健康构成严重威胁。传统水处理技术(如生物氧化、膜分离、物理吸附)在效率、成本及二次污染控制方面存在显著局限,而过硫酸盐(PMS)高级氧化技术凭借其强氧化能力、宽 pH 适应性及环境友好性成为研究热点。然而,现有 PMS 活化剂(如过渡金属及其氧化物)面临金属浸出、团聚失活及难以回收等挑战。为此,本论文创新性的制备了具有螺旋结构的生物质碳线圈气凝胶,并讨论了该气凝胶及其负载纳米 Co 颗粒及 Co_3O_4 后的碳线圈气凝胶的活化 PMS 能力,文章系统研究生物质碳线圈气凝胶在 PMS 活化降解有机污染物的能力及机理。这些发现不仅为生物质废物的利用提供了一种可持续的方法,还为先进的水处理提供了一种有效且环保的材料。文章主要结论如下:

1. 生物质碳线圈气凝胶(BCCA),其特点是成本低、超轻、高弹性和可回收性。BCCA 可高效活化 PMS 降解废水中有机污染物。结果表明,BCCA-700/PMS 系统在 10 分钟内对亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO)的去除率超过 95%,同时在 90 分钟内对四环素(TC)的去除率达到 96.5%。此外,BCCA 还表现出显著的机械稳定性,在 4 次循环后

仍能保持 80% 的初始降解能力，并在广泛的 pH 值和温度范围内表现出稳定的性能，对植物生长的影响极小。研究发现，碳化温度是影响 BCCA 比表面积、孔隙率和含氧官能团分布的关键因素，这反过来又增强了污染物吸附和活性 PMS 能力。这些特性的协同作用大大提高了污染物的去除效率。

2. 为进一步提升 BCCA 的活化能力，通过 ZIF-67 原位生长及碳化工工艺，将均匀分散的 Co 纳米颗粒负载于 BCCA 表面，制备了 BCCA-Co 复合材料，结果表明，BCCA-Co/PMS 体系具有优异的活化 PMS 降解能力。该体系在 30 秒内可去除 95% 的 TC，5 分钟实现完全降解。其高效活化归因于 Co 纳米颗粒的高催化活性与碳骨架的快速传质能力。该体系在较宽的 pH 和温度范围内实现 TC 的高效去除，该体系在多种真实水环境下也展现出稳定的降解能力并对染料及抗生素等多种有机污染物均实现高效降解。降解过程中，自由基与非自由基进行协同作用，其中 $^1\text{O}_2$ 为最主要的活性氧物质。然而，循环 4 次后效率降至 46%，需进一步优化再生策略以抑制活性位点流失。

3. 为协调碳线圈气凝胶活化降解能力及循环使用能力的统一提升，以简单的水热反应及氧化处理在 BCCA 上负载较稳定的 Co_3O_4 氧化物，并通过尿素和氟化铵等结构调控剂来改变 Co_3O_4 形貌（颗粒：P；花状：F；纳米线：NW）以提升活化能力。结果表明，BCCA- Co_3O_4 F 具有丰富的孔隙结构和最高的微孔面积。BCCA- Co_3O_4 F/PMS 体系在 13 分钟内完全降解 TC、MB 和 MO 等多种有机污染物。降解过程中主要为 $^1\text{O}_2$ 为主导的非自由基，此外，该体系也可以良好的适应于宽

泛的 pH、温度范围及多种水环境，展现良好的降解能力。特别注意的是该体系具有优异的循环稳定性，循环 4 次后效率仍达 82%。

关键词：碳线圈, 气凝胶, 过硫酸盐, 废水处理, 氧化技术

RESEARCH ON THE PREPARATION AND MECHANISM OF BIOMASS CARBON COIL AEROGELS FOR THE REMOVAL OF ORGANIC POLLUTANTS

ABSTRACT

With the acceleration of industrialization and urbanization, the complexity and toxicity of persistent organic pollutants (e.g., phenols, dyes, antibiotics) in water bodies have intensified, posing significant threats to ecosystems and human health. Conventional water treatment technologies (biological oxidation, membrane separation, physical adsorption) exhibit notable limitations in efficiency, cost-effectiveness, and secondary pollution control. Peroxymonosulfate (PMS)-based advanced oxidation processes have emerged as a research focus due to their strong oxidative capacity, broad pH adaptability, and environmental benignity. However, existing PMS activators (transition metals and their oxides) face challenges including metal leaching, aggregation-induced deactivation, and recycling difficulties. This study innovatively developed biomass-derived carbon coil aerogels with spiral structures and systematically investigated their PMS activation capabilities in pristine form and when loaded with nano-sized Co particles and Co_3O_4 . The mechanisms underlying PMS activation for organic pollutant degradation were comprehensively elucidated. These

findings not only provide a sustainable approach for biomass waste utilization but also offer an effective and eco-friendly material for advanced water treatment. The principal conclusions are summarized as follows:

1. The biomass carbon coil aerogel (BCCA) demonstrates low-cost, ultralight, highly elastic, and recyclable characteristics. BCCA exhibited exceptional PMS activation efficiency for organic pollutant degradation. The BCCA-700/PMS system achieved over 95% removal of methylene blue (MB) and methyl orange (MO) within 10 minutes, along with 96.5% tetracycline (TC) removal within 90 minutes. Remarkable mechanical stability was observed, with 80% initial degradation efficiency retained after 4 cycles, alongside stable performance across broad pH (3-11) and temperature (10-50 °C) ranges. Carbonization temperature critically influenced BCCA's specific surface area, porosity, and oxygen-functional group distribution, which synergistically enhanced pollutant adsorption and PMS activation. This synergistic effect substantially improved overall removal efficiency.

2. To enhance activation capacity, BCCA-Co composites were fabricated through in-situ growth of ZIF-67 followed by carbonization, achieving uniform dispersion of Co nanoparticles. The BCCA-Co/PMS system demonstrated superior PMS activation performance, removing 95% TC within 30 seconds and achieving complete degradation within 5

minutes. This exceptional efficiency originated from the high catalytic activity of Co nanoparticles coupled with rapid mass transfer through the carbon matrix. The system maintained effective TC removal across diverse pH levels and temperatures, while demonstrating stable degradation performance in various real water matrices. Radical and non-radical pathways cooperatively contributed to degradation, with singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) identified as the predominant reactive species. However, efficiency declined to 46% after 4 cycles due to active site loss, necessitating optimization of regeneration strategies.

3. To balance degradation efficiency and recyclability, Co_3O_4 oxides were immobilized on BCCA via hydrothermal reaction and oxidation. Morphological control of Co_3O_4 (particles: P; flower-like: F; nanowires: NW) using urea and ammonium fluoride as structural modifiers enhanced activation capability. BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ exhibited abundant porosity and highest micropore area. The BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}/\text{PMS}$ system achieved complete degradation of TC, MB, and MO within 13 minutes, primarily through $^1\text{O}_2$ -dominated non-radical pathways. The system demonstrated excellent adaptability to broad pH/temperature ranges and multiple water environments. Notably, it maintained 82% efficiency after 4 cycles, showcasing superior cycling stability compared to previous configurations.

Chen Hao (Materials and Chemical Engineering)

Supervised by Tao Feng

KEY WORDS: carbon coil, aerogel, persulfate, wastewater treatment, oxidation technology

目录

摘要	I
ABSTRACT	IV
目录	VIII
第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 典型有机废水及其处理技术概述	1
1.2.1 典型有机废水及其危害	1
1.2.2 有机污染物常见治理方法	3
1.3 过硫酸盐高级氧化技术	4
1.3.1 过硫酸盐简介	4
1.3.2 过硫酸盐常见活化方法	5
1.3.3 基于过硫酸盐的高级氧化技术的反应机理	9
1.4 气凝胶的环境功能应用	11
1.4.1 气凝胶在水处理领域的应用	11
1.4.2 生物质基碳气凝胶在水处理的应用	12
1.5 碳线圈概述及在废水处理中的应用	13
1.6 研究意义与研究内容	14
1.6.1 研究意义	14
1.6.2 研究内容	15
第 2 章 实验材料与方法	17
2.1 实验材料与仪器	17
2.1.1 实验试剂	17
2.1.2 实验仪器	17
2.2 材料制备方法	18
2.2.1 生物质碳线圈气凝胶的制备	18
2.2.2 Co 颗粒负载碳线圈气凝胶的制备	19

2.2.3 多种形态 Co_3O_4 负载的碳线圈气凝胶的制备.....	20
2.3 材料表征方法.....	20
2.3.1 扫描电子显微镜.....	20
2.3.2 X 射线衍射分析.....	20
2.3.3 傅里叶变换红外光谱仪.....	21
2.3.4 X 射线光电子能谱.....	21
2.3.5 比表面积及孔径分布表征.....	21
2.4 实验方法.....	21
2.4.1 活化降解实验.....	21
2.4.2 拟一级动力学模拟方法.....	21
2.4.3 材料循环测试实验.....	22
2.5 分析测试实验方法.....	22
2.5.1 TC 浓度的测定方法.....	22
2.5.2 活性氧物质检测.....	22
2.5.3 降解中间体检测.....	22
2.5.4 毒性预测.....	23
第 3 章 生物质碳线圈气凝胶活化过硫酸盐高效降解有机污染物.....	24
3.1 引言.....	24
3.2 碳线圈气凝胶的表征.....	25
3.2.1 形貌结构分析.....	25
3.2.2 晶体和分子结构分析.....	26
3.2.3 比表面积和孔径分析.....	27
3.2.4 元素和表面官能团分析.....	28
3.3 不同活化降解体系的比较.....	31
3.4 BCCA-700/PMS 体系的影响因素.....	31
3.4.1 BCCA-700 投放量.....	31
3.4.2 PMS 投放量.....	32
3.4.3 TC 初始浓度.....	33
3.4.4 反应温度.....	33

3.4.5 初始 pH 值	34
3.5 BCCA-700/PMS 体系的普适性	35
3.5.1 不同污染物	35
3.5.2 真实水环境	35
3.6 生物毒性检测	36
3.7 循环稳定性	36
3.8 活化降解机制	37
3.9 中间产物和降解途径	39
3.10 本章小结	40
第 4 章 BCCA-Co 活化过硫酸盐高效降解有机污染物	42
4.1 引言	42
4.2 BCCA-Co 的表征	43
4.2.1 形貌结构分析	43
4.2.2 晶体和分子结构分析	44
4.2.3 比表面积和孔径分析	45
4.2.4 元素和表面官能团分析	46
4.3 不同活化降解体系的比较	47
4.4 BCCA-Co/PMS 体系的影响因素	48
4.4.1 BCCA-Co 投放量	48
4.4.2 PMS 投放量	49
4.4.3 TC 初始浓度	50
4.4.4 反应温度	50
4.4.5 初始 pH 值	51
4.5 BCCA-Co/PMS 体系的普适性	52
4.5.1 不同污染物	52
4.5.2 真实水环境	53
4.6 循环稳定性	54
4.7 活化降解机制	54
4.8 本章小结	55

第 5 章 BCCA- Co_3O_4 活化过硫酸盐高效降解有机污染物	57
5.1 引言	57
5.2 多形态 Co_3O_4 负载的碳线圈气凝胶表征	57
5.2.1 形貌结构分析	57
5.2.2 晶体和分子结构分析	59
5.2.3 比表面积和孔径分析	59
5.2.4 元素和表面官能团分析	60
5.3 不同活化降解体系的比较	62
5.4 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 体系的影响因素	63
5.4.1 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ 投放量	63
5.4.2 PMS 投放量	63
5.4.3 TC 初始浓度	64
5.4.4 反应温度	65
5.4.5 初始 pH 值	65
5.5 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 体系的普适性	66
5.5.1 不同污染物	66
5.5.2 真实水环境	67
5.6 循环稳定性	67
5.7 活化降解机制	68
5.8 本章小结	69
第 6 章 总结	70
参考文献	72
攻读硕士学位期间的科研成果	92
致谢	93

第 1 章 绪论

1.1 引言

随着人类社会的快速发展,水资源问题愈加严峻。虽然地球大约有 70%的区域被水所覆盖,但可用的淡水资源只占到了总体的 2.5%^[1]。此外,工业化,城市化的不断加速、人口数量的快速增长以及自然资源的过度开发,导致了各类工业和人类活动排放的污水对自然资源的危害,尤其是农业和工业生产中产生的难降解有机污染物(POPs)^[2-4]。这些污染物通常具有化学稳定性,能够在自然环境中长期存在并持续造成伤害。更严重的是,一些 POPs 会被植物和动物吸收,进入食物链,最终影响人体健康^[5]。由于 POPs 的持久性、远距离运输能力及其高毒性,环境污染的控制和修复变得极为困难。因此,如何有效去除水体中的 POPs,成为当前环境修复领域亟待解决的关键问题。

传统的处理技术,如吸附^[6]、絮凝^[7]、超滤^[8]和生物氧化^[9],尽管广泛应用,但存在一定的局限性,例如反应动力学较慢、选择性差、无法完全去除污染物,甚至可能引发二次污染^[10]。为了解决这些问题,高级氧化技术(AOPs)应运而生。AOPs 是一种针对于有机污染物去除的高效策略,其原理是光、电、热或活化剂等方式作用于氧化剂,生成大量活性自由基^[11]。这些自由基通过加成、取代、电子转移及键断裂等化学反应过程作用于有机污染物转化为 CO₂ 和 H₂O 或一些低毒性或无毒的小分子中间体^[12]。尽管光催化氧化、电化学氧化、臭氧氧化和 Fenton 氧化等 AOPs 已经取得了显著进展,但是它们仍面临着诸如高能耗、降解效率不足以及高成本等挑战^[13]。相较于上述传统氧化技术,过硫酸盐(PMS)高级氧化技术凭借较强的 pH 适应性、高稳定性、快速的降解效率、低成本及易操作等特点,成为学术界热点领域^[14-15]。

1.2 典型有机废水及其处理技术概述

1.2.1 典型有机废水及其危害

(1) 酚类废水

酚类化合物为芳香族的羟基衍生物,广泛应用于煤炭加工、石油化工、医药

制造、塑料生产、纤维合成制造以及焦炭提炼等多领域工业^[16]。随着这些行业的快速发展,酚类废水也大幅增多。尽管苯酚、甲酚、双酚 A、二甲酚等酚类化合物被广泛使用,但它们的毒性已被充分认识,严重威胁人类健康,并可能导致中毒甚至死亡。酚类物质容易通过呼吸道、皮肤或消化道吸收,进而引发肝脏和肾脏损伤,并干扰中枢神经系统功能。如果与眼睛接触,可能会造成严重伤害,甚至导致失明^[17-18]。当受热时,苯酚分解会释放有毒蒸汽,这是火灾的主要风险源。因此,酚类物质应储存于远离光照、火源及强氧化剂的阴凉、通风良好的区域。

与人类相比,酚类物质对动物的危害更为严重,常导致诸如呼吸急促、体温波动、震颤、癫痫发作、嗜睡甚至昏迷等临床症状^[19]。吸入后,动物表现出鼻子和眼睛的刺激反应,并可能出现肌肉痉挛和轻度的运动协调丧失。在高剂量口服的情况下,动物可能在 5 至 150 分钟内死亡^[20]。由于酚类物质的良好水溶性和流动性,它们很容易进入下游饮用水源,即使浓度较低,也可能对人类健康造成极大风险^[21]。此外,研究表明,酚类物质对多种生物过程具有负面影响。在氯的存在下,苯酚会转化为氯酚,容易通过胃肠道被吸收,导致急性毒性。随着氯化程度的增加,毒性也随之增强,这可能形成氯酚、诱变剂及致癌物等有害化合物^[22]。因此,酚类物质的降解和去除问题引起了国内外广泛关注,越来越多的研究者致力于探索高效去除酚类物质的方法。

(2) 染料类废水

染料应用领域广泛,涵盖化妆品、印刷及塑料工业等多个产业,产生了大量含有高浓度有色污染物的废水^[23]。据估计,在制造业领域,染料排放量占总量的 2%,而在纺织业及其相关产业链中,这一比例上升至约 10%^[24-25]。根据相关环境法规,含有有毒染料的废水是不可接受的。由于染料分子生物降解性差,且对光解和氧化剂具有较高稳定性,因此染料分子在水生环境中会长期存在。染料废水的排放对水生生态系统产生不利影响,副产品的毒性可能对水生生物造成危害^[26]。同时,染料废水阻碍光线穿透,影响水体中的光合作用,进而干扰水生生物的生态系统。结果,水体的生物循环受到破坏,环境美学价值下降。染料的光解和化学稳定性使其在自然环境中具有较强的持久性,这些特性可能导致有毒物质的生物积累,最终进入食物链并影响人类健康^[27]。合成染料被认为是致癌物,并可能引发对恶性肿瘤的过敏反应。大多数商业化合染料具有较强的抗光解和生

物降解能力。吸入染料可能引发呼吸问题，同时影响免疫系统。染料还可能引起皮肤刺激、鼻塞、眼痛、发痒和打喷嚏等症状^[28]。因此，如何妥善治理染料废水排放对公众健康及生态环境所造成的重大威胁已成为学界探讨的焦点议题。

(3) 抗生素类废水

抗生素具有抗菌、抗病毒及抗真菌活性等功效，在医疗与兽医领域被广泛应用^[29]。抗生素会通过制药工业排放、医院废水释放以及人类与动物排泄等多种途径，渗透入环境系统。动物体内未经代谢的抗生素仍会维持生物活性，进而通过尿液和粪便途径进入环境系统^[30]。传统的废水处理技术在消除抗生素方面存在局限性，这使得抗生素对生态体系以及人类健康构成重大威胁。其次，抗生素还会促进耐药性病原体的生成^[31]。在众多抗生素中，四环素(Tetracycline, TC)凭借其显著的抗菌活性、相对较低的副作用以及经济实惠的价格，广泛应用于人类与动物的细菌感染治疗领域^[32]。TC污染的主要来源是临床治疗和畜牧业中大规模的使用。研究表明，TC难以降解，且仅有少量被人体或动物吸收，绝大部分TC通过排泄物进入水体，导致水污染。在某些畜禽养殖场，含TC的动物粪便常被施用于土壤，造成TC在土壤中的积累，最终通过渗透、淋溶或径流进入水体，造成水体污染^[33]。抗生素在自然界中的积累促使细菌耐药基因的演化，甚至可能产生“超级病菌”，通过繁殖和传播危害人类健康。此外，TC亦能经由食物链传播及生物富集现象造成潜在危机^[34]。因此，鉴于抗生素废水排放对公共卫生与生态环境构成的重大威胁，抗生素废水治理已成为学术研究领域的焦点议题。

1.2.2 有机污染物常见治理方法

(1) 生物氧化技术

生物氧化技术是通过微生物分泌酶或代谢活动改变环境条件，从而引发生态系统中污染物氧化的过程，具体取决于污染物的种类^[35]。这一过程通过生物转化，将污染物转变为安全、低风险的物质或沉淀物，从而使污染物能够从水生系统中分离和去除。在过去几十年中，活性污泥和厌氧颗粒污泥等新型生物氧化技术在废水处理中的潜力已得到广泛认可^[36]。然而，生物氧化技术存在处理速度较慢、所需时间较长、培养设备复杂且昂贵等问题，导致其处理成本较高^[37]。

(2) 膜分离治理技术

膜分离技(MST)通过半透膜选择性地去除来自不同来源的有机污染物，能够

有效去除一系列物理、化学和生物污染物^[38]。这项技术因其使用化学品较少且不产生有害副产品，成为一种具有成本效益的生态废水处理解决方案。但是受到污染物尺寸以及废水本身特性等因素影响，在有机污染物的去除过程中，如何合理筛选膜的类型是核心要素^[39]。例如，疏水膜能够有效去除杀菌剂和细菌有机颗粒。整体来说，MST 技术具有可持续性、高效性，成本低廉和良好的环保性能。但是遇到高浓度的污染物时，薄膜本身可能出现孔道堵塞现象，需要定期清洗疏通，限制了该技术的大规模应用^[40]。

(3) 物理吸附技术

在所有已开发的处理方法中，吸附是去除有机和无机微污染物最为相关且最具前景的技术之一^[41]。通常，这一工艺用于饮用水处理过程中去除持久性合成化合物。吸附技术具有许多优点，包括操作简便、设计简单、能够处理微量污染物、适用于严格的连续或批处理过程、有效去除毒性物质、投资成本低、对环境无害，并且吸附剂具有再利用和再生的潜力^[42]。吸附之所以被广泛应用，是因为它能够有效去除即使经过化学氧化或生物处理后仍然存在的溶解污染物。然而，采用吸附技术的间歇式反应器通常需要额外的污泥去除步骤。此外，物理吸附技术仅仅是对污染物的物理去除，并未改变有机污染物分子本身，因此很难实现彻底的去除效果^[43]。

(4) 化学治理技术

化学治理技术分为化学沉淀法、电化学法以及高级氧化工艺等关键技术^[44]。传统化学处理技术具有成本高，工艺复杂和二次污染等问题^[45]。鉴于此，急需研发去除效率高、适用范围广以及环境友好的创新废水处理技术。相较于传统的处理方法，高级氧化技术在有机污染物的去除上展现出显著优势，其不仅能够高效地处理难降解的有机废水，还表现出优异的环境适应性，从而提供了一种更为有效和灵活的水处理解决方案。该技术能够将有机污染物转化为毒性较低或完全无害的产物，这一领域现已成为了治理工业有机废水的研究^[46]。

1.3 过硫酸盐高级氧化技术

1.3.1 过硫酸盐简介

过硫酸盐(persulfate, PS)一种强力氧化剂，易溶解于水溶液，且安全性度高，

因此具有广阔的应用前景^[47]。过硫酸盐分为过单硫酸盐(Peroxymonosulfate, PMS)和过二硫酸盐(peroxysulphate, PDS)^[48]。

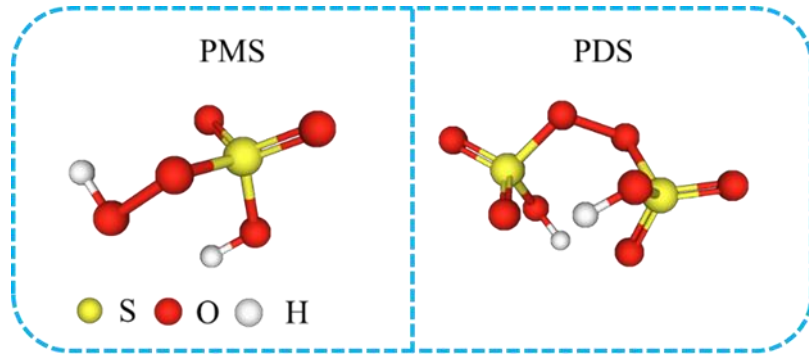


图 1-1 PMS 和 PDS 的结构式示意图

图 1-1 展示了两者的结构式。从图中可以看出 PMS 和 PDS 均包含 O-O 单键，但分子结构的差异会严重影响键的稳定性及分子的活性。具体而言，非对称结构的 PMS 相较于对称结构的 PDS，PMS 的 O-O 单键更为脆弱，易于分解，从而促进硫酸根离子($\text{SO}_4^{\bullet-}$)等活性自由基的生成^[49]。固态下的过硫酸盐十分稳定，可在长达数月间不发生分解。相较于过氧化氢(H_2O_2)或臭氧(O_3)等传统氧化剂(ISCO)，PMS 展现出极高的稳定性，大大降低了氧化剂的运输难度。然而，过硫酸盐的稳定性也意味着其需要通过活化剂来加速 O-O 键的断裂，以生成更多的强氧化性自由基（如 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 、 $\bullet\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 等），从而更加有效地去除持久性有机污染物^[50]。

1.3.2 过硫酸盐常见活化方法

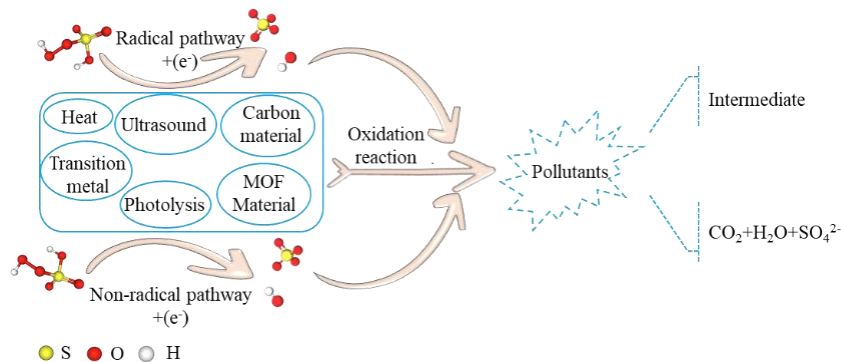


图 1-2 过硫酸盐的不同活化方式

过硫酸盐氧化的关键在于形成高反应性物质，这些物质具有降解污染物的潜力。该过程主要通过热^[51]、光解^[52]、超声波^[53]、过渡金属^[54]和碳材料^[55]等方式实现。图 1-2 展示了过硫酸盐的主要活化过程及其机理。

(1) 热活化

热活化是过硫酸盐最常见的活化方法之一，该方法是利用高温(>50 °C)产生的能量促使 O-O 键断裂生成活性自由基（如公式(1-1)和(1-2)所示^[56]），并已成功应用于多种污染物的降解。例如，Zrinyi 等人^[57]研究了不同温度下 PS 活化降解苯甲酸的效果，发现 PS 在室温(22 °C)下也能被激活，但苯甲酸的去除效率较低。此外，Hu 等人^[58]报道了热活化 PMS 降解碘己醇的研究，结果表明，当温度从 40 °C 升高到 70 °C 时，降解速率从 $4.42 \times 10^{-5} \text{ S}^{-1}$ 提高到 $1.30 \times 10^{-3} \text{ S}^{-1}$ ，但碘己醇的矿化效率较低，且未随温度升高显著提升，表明碘己醇的降解中间体较难进一步降解。尽管热活化 PS/PMS 工艺的能耗较高，限制了其实际应用，但能否利用工程作业中的余热进行 PS/PMS 的活化以分解有机污染物，仍是一个值得探索的绿色解决方案。



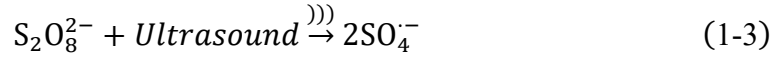
(2) 光活化

通过紫外光(UV)照射激活 PS/PMS 由于其环境友好性，已被广泛认为是一种前景广阔的方法^[59]。目标污染物的降解既可以归因于紫外光的直接光解作用，也可以通过 UV/PS 系统中产生活性物质辅助实现间接光解。相较于单纯的 UV 光解或 PS 氧化过程，UV/PS 系统展现出更高的有机污染物降解能力^[60]。UV/PS 体系已被证实有效应用于多种有机污染物的降解，如人造甜味剂（安赛蜜和三氯蔗糖）、氯酚、非甾体抗炎药（双氯芬酸）以及抗生素（环丙沙星和四环素）等。在各种光源中，UVA 发光二极管(LED)因其长寿命、低能耗、无毒金属和环境友好性而受到广泛关注^[61]。例如，Verma 等人^[62]使用 UV-C LED 活化 PMS 对变性毒素-a 展现出高效的降解效果。UV-C LED/PMS 体系在最佳体系下可去除 98.6% 的变性毒素-a。然而，该技术需要一些特定设备，并且紫外线的活化能力与废水透过率紧密相关，易受水中杂质的干扰^[63]。因此这一技术在实践中尚存若干挑战。

(3) 超声波活化

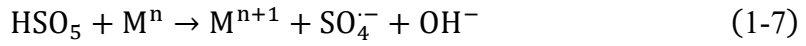
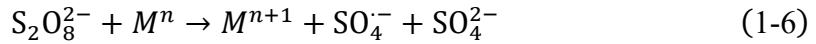
超声(US)作为一种用于废水处理的技术，近来受到了广泛的关注与深入研究^[64]。声空化(即空化气泡的产生和内爆)是超声波作用下水介质中有机污染物降解

的主要机制^[65]。在这一过程中, PMS/PDS 能够被激活, 生成主要的反应性物质, 如 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\bullet\text{OH}$ 。此外, 在超声波作用下, 水分子还会分解成 $\bullet\text{OH}$ 和 $\text{H}\bullet$ (如公式 (1-3)、(1-4) 和 (1-5) 所示^[66])。超声辅助活化系统还能够促进溶液中的传质反应, 并诱导更多反应性物质的生成。值得注意的是, 空化气泡的破裂会产生局部的高温、高压, 因此, 在超声波活化过程中也需要考虑热活化的影响^[67]。然而, 超声波活化技术存在成本高、能耗大的缺点, 这限制了其实际应用。



(4) 过渡金属及氧化物活化

过渡金属活化的 PS/PMS 因其低能耗和高反应性, 在去除有机污染物方面受到越来越多的关注。其机制如公式 (1-6) 和 (1-7) 及图 1-3 所示^[48]。



依据过渡金属及其氧化物的存在状态, 可分为均相与非均相两类。在均相活化剂中, 银离子(Ag^+)展现出最佳的 PS 活化效果, 而钴离子(Co^{2+})则在 PMS 的活化过程中表现出最佳性能^[68-69]。然而, 均相活化剂体系亦面临众多局限性。例如, 金属离子难以回收再利用。其次, 在处理富含有机物的废水中, 通常需投入过量的金属离子, 进而可能造成二次污染^[70]。过渡金属的催化活性还受水体的 pH 值及其组成成分的明显制约。例如, 在碱性环境下, 金属离子会发生沉淀现象, 而在酸性环境中, 又易于生成各类水合物, 进而影响催化活性^[71]。此外, 有机化合物还可能与金属离子形成络合物, 进一步影响活化效率。为了克服均相体系的这些缺点, 近年来非均相活化剂的研究受到了更多关注。非均相活化剂不仅能有效激活 PS/PMS, 还具备更好的稳定性和易回收性。例如, Wang 等人^[72]设计了一种碳包覆的 Fe-C/N 复合材料用于 PS 活化降解酸性红 73(AR73)。结果显示碳壳的加入有效抑制了铁离子的浸出, 显著降低了铁离子的流失。

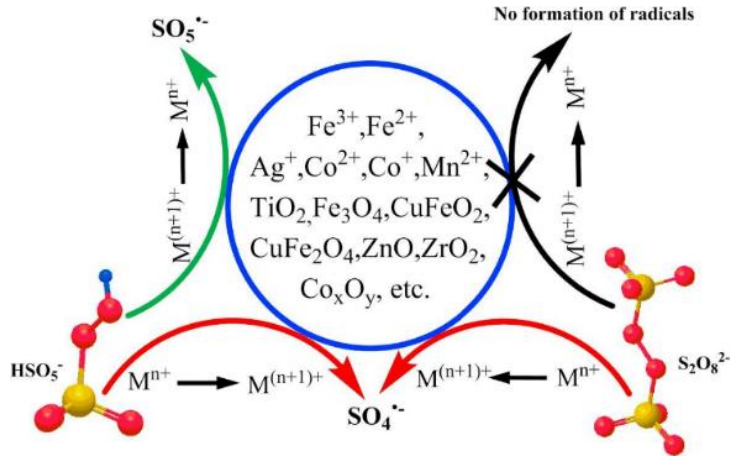


图 1-3 过渡金属对 PS 的活化机理^[48]

(5) MOFs 材料活化

金属有机框架(MOFs)凭借可调节的结构、大量的活性位点和高比表面积,成为一种具有广阔前景的活化材料^[73]。通过与其他活性物质结合,MOFs 可以轻松实现功能化,从而衍生出具有更强活化特性的优质 MOF 材料,进而提高其活化效率。Zhang 等人^[74]合成了 FeCo/N-MOF 作为过硫酸盐的活化剂,其中 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 作为活性位点。在 pH 范围为 3 到 9 的条件下,该材料能有效降解四环素,降解效率可达 99%,其降解途径包括自由基和非自由基机制。这表明 MOFs 在去除有机污染物方面具有作为高效活化剂的潜力。例如 Chen 等人^[75]提出了一种新方法,用于去除废水中的多种污染物。图 1-4 所示,他们合成了涂覆 La_2O_3 的多功能 MOF 衍生多孔碳材料 La-MOF-900,该材料不仅能作为吸附剂吸附亚砷酸盐(As^{3+}),还能够高效活化过硫酸盐并降解去除羟基苯甲酸丁酯(BPB)。因此,这种材料为同时去除废水中的两种污染物提供了一个可行的解决方案。

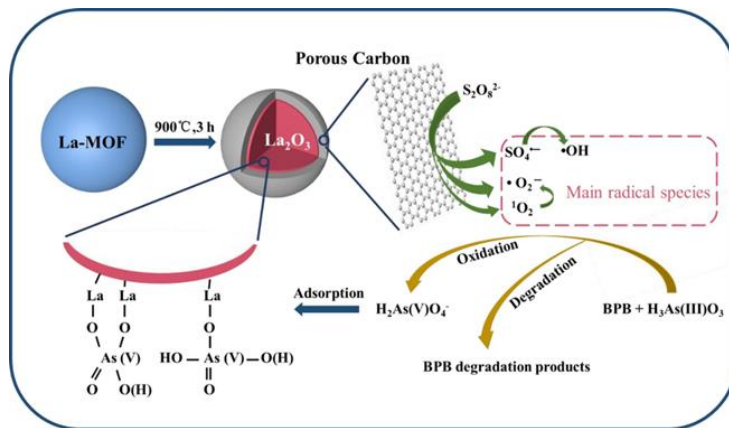


图 1-4 La-MOF-900 同时清除 BPB 和 As^{3+} 的可能机制^[75]

(6) 碳材料活化

活性炭、碳纳米管、碳气凝胶等碳质材料,因其具有大比表面积、低成本、化学和热稳定性及多孔结构等优异特性,已广泛应用于 PMS 的活化^[76]。例如 Wu 等人设计制备了一种掺杂磁性金属及氮元素的多孔碳(Co-N/C)并系统研究了 Co-N/C-PMS 体系降解四环素(TC)的能力。结果表明,该体系在 15 分钟内能有效降解 85.4%的 TC,相较于单独使用 Co-N/C 或 PMS 体系,降解能力分别提高了 3.4 倍和 14.7 倍。此外, Xie 等人^[77]以酵母为原料通过简单的熔盐工艺制备了一种氮掺杂生物炭纳米片(NCS)用于活化 PMS 降解苯酚类物质 BPA, NCS/PMS 体系可在 6 min 就可完全降解 BPA 污染物,并证明该降解过程是自由基途径与非自由基途径协同作用的结果。此外,如图 1-5 所示,该研究还进一步证实了单态氧($^1\text{O}_2$)是主要活性氧物质(ROS),而羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和硫酸根自由基($\text{SO}_4\cdot^-$)则起到次要作用。

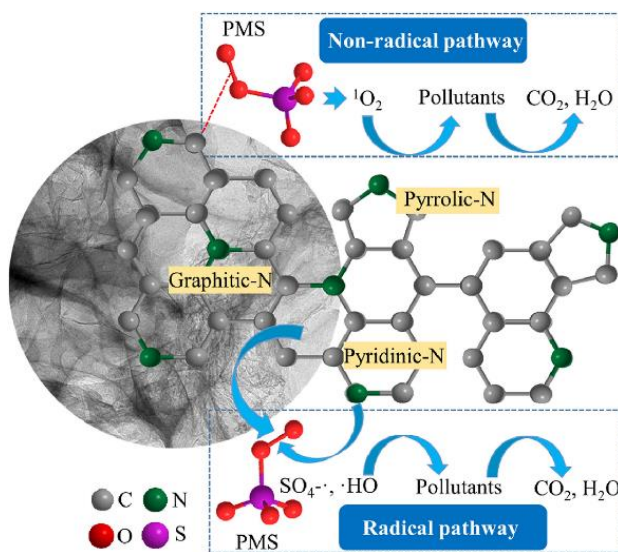


图 1-5 氮掺杂生物碳纳米片(NCS-x)活化 PMS 机理^[77]

1.3.3 基于过硫酸盐的高级氧化技术的反应机理

关于过硫酸盐高级氧化技术的研究,主要集中在开发高效的过硫酸盐活化方法,以降解水中的污染物。近年来,越来越多的学者开始关注过硫酸盐的氧化机理。过硫酸盐氧化的机理可以大致分为自由基途径和非自由基途径。

(1) 自由基氧化途径

自由基氧化机制依赖于 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 等自由基的强氧化特性,构成过硫酸盐型高级氧化过程(AOP)的核心。这些自由基主要通过破坏过硫酸盐的过氧键产生,

从而生成硫酸根等自由基。这一机制能有效去除大多数有机污染物。一般而言, $\bullet\text{OH}$ 自由基通过一系列反应(包括加氢反应和电子转移反应)与有机化合物发生非选择性反应^[78]。相比之下, $\text{SO}_4\bullet^-$ 更倾向于发生电子转移反应, 而较少发生氢加成反应, 因此对富含电子的分子具有更高的选择性。高温、光照和金属离子(如亚铁离子)等因素均可促进过硫酸盐的分解, 释放自由基。这些活化方法通常在均相反应体系中使用, 操作简便, 但是氧化过程持续时间较短。自由基氧化法作为矿化有机物和防止二次污染的有效方法, 因其出色的氧化能力而广泛应用, 确保了理想的处理效果^[79]。值得注意的是, 这种方法的一个显著局限在于其较低的氧化剂利用率。鉴于自由基的半衰期较短, 大量活性自由基在未与污染物发生作用前便已自然衰减。此外, 水溶液中的无机阴离子, 例如 Cl^- 和 CO_3^{2-} , 可能与自由基发生反应, 从而降低其氧化能力^[80]。

(2) 非自由基氧化途径

过硫酸盐的非自由基氧化是指在不产生自由基的情况下, 过硫酸盐通过活化作用与其他活性氧化物质共同作用降解有机污染物的过程。该过程可以通过三种主要理论进行解释:

吸附-电子转移理论^[81-82]: 该理论认为活化剂首先吸附过硫酸盐和有机污染物。随后, 过硫酸盐中的过氧键被“拉伸”, 导致有机物中的电子被活化剂吸收。例如 Lee 等人^[83]将石墨化纳米金刚石(G-ND)用于活化过硫酸盐高效降解苯酚, 发现 G-ND 对 PMS 与苯酚具有明显的吸附作用。这显著促进了 PMS 与苯酚在其表面的高效接触。此外, G-ND 表面的电荷转移也是其高效活化能力的关键。

表面活性物质氧化理论^[84]: 这一理论认为, 活化剂与过硫酸盐形成活性复合物, 通过该复合物氧化有机污染物。Wang 等人^[85]成功使用氨水及氧化石墨烯为原料制备了氮改性还原氧化石墨烯(N-RGO), N-RGO 能够吸附溶液的双酚(BPA)及 PS, PS 与活化剂 N-RGO 反应生成 $\text{SO}_4\bullet^-$ 等活性物质, 从而有效降解目标污染物 BPA。

单线态氧 $^1\text{O}_2$ 氧化理论^[86]: 单线态氧是一种激发态的氧分子, 主要与不饱和有机化合物发生亲电加成反应或电子吸收反应。某些活化剂表面的羰基结构能激活过硫酸盐生成高活性的 $^1\text{O}_2$, 这种单线态氧对有机化合物具有较强的氧化能力, 可有效去除污染物。根据该理论, 过硫酸盐的活化在 pH 值高于其 pKa 值时通过

自发衰变完成。Wu 等人^[87]的研究首次发现，如图 1-6 所示，在 V_O （氧空位）/PMS 降解系统中， $O_2^{\bullet-}$ 是主要的触发物质，揭示了 1O_2 和 $O_2^{\bullet-}$ 在加速电子循环中的作用，从而促进了非自由基单电子转移途径的降解过程。

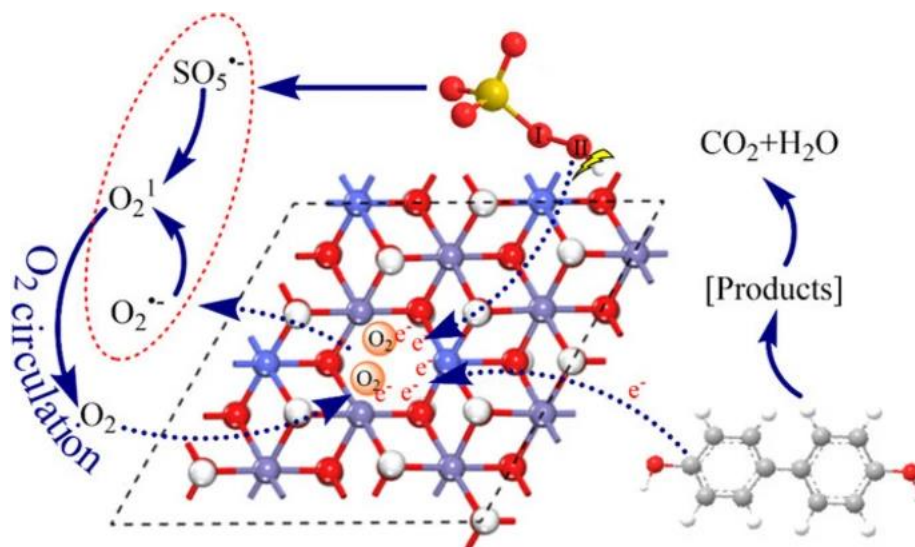


图 1-6 1O_2 和 $O_2^{\bullet-}$ 在 Vo /PMS 活化过程中的作用^[87]

与自由基氧化相比，非自由基氧化在活化过程中通常具有较温和的氧化电位，且通过电子转移、活化剂导体或直接氧化活性中间体的方式进行。因此，非自由基途径在面对富含电子的物质时表现出更高的选择性，并且其反应通常局限于表面。此外，非自由基过程能够增强有机物与活化剂之间的亲和力。因此，非自由基氧化的吸附能力和效率受有机基质性质的显著影响。考虑到节约成本的需求，通常更倾向于选择经济的非自由基氧化技术以满足处理要求。然而，在许多实际污染治理方案中，由于多种污染物的共存，可能需要根据不同污染物的特性，将自由基和非自由基氧化技术相结合，以达到更好的治理效果。

1.4 气凝胶的环境功能应用

1.4.1 气凝胶在水处理领域的应用

气凝胶，作为一种特征性的三维多孔材料，以其极低的密度、高的比表面积、丰富的孔隙结构、出色的吸附性能以及优异的机械特性而著称，因而常被视为极具前景的吸附材料之一^[88]。目前，气凝胶在航空航天、建筑行业、化学传感器、声学传感器、储能设备、防水涂层、生物医学和制药等领域显示出巨大的应用潜力。特别是在环境修复方面，气凝胶的吸附性能引起了广泛关注。例如 Han 等人

^[89]以氧化石墨烯(GO)及丙烯酸(PAA)为原料使用原位溶液聚合工艺制备了三维双网络杂化气凝胶(GO/PAA), Go/PAA 可快速吸附水中的 Cu^{2+} , 吸附容量可达 390.34 mg/g。Zhang 等人^[90]报道了一种来自二甲基二烯基氯化铵聚合物和石墨烯的聚合物气凝胶, 它对各种油和有机溶剂表现出优异的吸附能力, 吸附容量可达 40 至 130 g/g。同样 Prasanna 等人^[91]使用乙醇来活化疏水性 SiO_2 气凝胶(Et-GAG), 并用于从实际废水中去除持久性有机污染物(POP), 例如药物(阿霉素(DOX)、紫杉醇(TAX)、邻苯二甲酸二乙酯(DEP)和亲水性罗丹明(RhB)染料)。在多次实验中, Et-GAG 对 DOX、TAX 和 DEP 的吸附效率分别为 13.80、14.28 和 17.54 mg/g。同样, Et-GAG 在 60 分钟内可完全去除 RhB 染料。因此, 碳气凝胶的三维网络结构使得其对于油污、重金属离子去除、染料和抗生素等水体污染物具有良好的净化效果。此外, 气凝胶不仅在吸附领域得到广泛关注, 在活化领域也展现了潜力, Zhao 等人^[92]以 1,3,5-苯三羧基三氯化物(BTC)为原料相互交联制备出具有高比表面积、膨胀 π 共轭体系和高强度的介孔柔性聚酰亚胺(PI)气凝胶, PI 气凝胶可高效活化 PMS 降解酸橙 7(AO7), 在 5 min 内去除率可达 99.6%。Wang 等人^[93]以金属有机框架(MOF)水凝胶为模板, 并与石墨烯相结合形成 FeCo/石墨烯气凝胶(C-FeZIF), 该气凝胶可有效活化 PMS 降解三氯乙酸(TCAA), 在最佳条件下, C-FeZIF/PMS 可在 160 min 内去除了 81.2%的 TCAA。同样, Zou 等人^[94]提出了一种简便的一锅水热法制备 CoFe_2O_4 /还原氧化石墨烯(rGO)气凝胶(CFGA), 具有明确的多孔结构和高催化性能, CFGA/PMS 体系可在 60 min 完全去除苯酚。但是传统无机碳气凝胶的制备条件苛刻, 并且环境不友好, 这显然与绿色可持续发展的目标不符。

1.4.2 生物质基碳气凝胶在水处理的应用

为充分践行了资源节约型社会的发展策略, 实现废弃生物质资源的高效循环利用, 体现“废物利用”的环保价值。基于可再生生物质原料制备的生物质基碳气凝胶材, 在经济性、可再生性和生态兼容性方面展现出突出的优势, 成为当前科研领域的前沿方向^[95]。废弃生物质来源十分广泛, 包括落叶、秸秆、稻壳、废弃酒渣和废弃茶叶等, 已广泛用于生物质碳气凝胶的制备并展现出优异的吸附与活化特性。例如, Liu 等人^[96]使用共价交联、真空冷冻干燥和溶剂热技术制造了 HKUST (一种 MOF 材料)/纤维素/壳聚糖生物气凝胶。这多级孔的超稳定生物

气凝胶表现出高比表面积($457.75 \text{ m}^2/\text{g}$), 且对亚甲基蓝表现出良好的吸附能力, 吸附容量可达 526.3 mg/g 。Pham 等人^[97]使用废纸为原料制备了环保性生物质碳气凝胶(CWP), 其比表面积最高可达 $892 \text{ m}^2/\text{g}$, 并且能有效吸附废水中的苯酚(Ph)和 2-氯苯酚(2CP), 吸附容量分别为 238.1 mg/g 和 277.8 mg/g 。此外, 据 Zhu 等人^[98]报道, 以杨树锯末为原料制备的碳气凝胶可展现出高效 PMS 活化性能, 在 60 min 内可降解掉 96% 的内分泌干扰素双酚 A, 远超非凝胶态的纯杨树锯末碳。同样, Zhou 等人^[99]报道了以低成本、无毒的植物生物质 α -纤维素和木质素磺酸钠为起始原料, 用简单的微波热解法制备了生物质碳气凝胶(C_3S_3)并用于高效活化 PMS 降解盐酸土霉素(OTC)领域, C_3S_3 可在 15 min 内实现 99.9% 的 OTC 降解。生物质碳气凝胶活化过硫酸盐的主要机制涉及电子传导的非自由基途径、单线态氧($^1\text{O}_2$)的生成以及自由基的形成^[100]。丰富的缺陷位点显著增强了单线态氧($^1\text{O}_2$)的生成效率, 这一过程与富含电子的碳氧化物($\text{C}=\text{O}$)及其他含氧官能团密切相关。这些官能团通过断裂形成氧-氧(O-O)键生成 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 等活性自由基。此外, 生物质碳气凝胶中复杂的三维孔隙结构展现出的显著吸附性能, 层次化的孔隙均可加速污染物分子的扩散, 从而有效地促进了传质现象, 加强 PMS 活化能力^[101]。

此外, 生物质碳气凝胶是良好的金属活化剂的载体, 从而形成金属-碳复合活化剂。生物质碳气凝胶内富含多种官能团, 不仅能有效地抑制金属颗粒的聚集现象, 还可解决传统金属活化剂不易回收的难题, 从而保证了实际使用时的可持续性和经济性。同时气凝胶上丰富的官能团体系能够紧密结合金属颗粒, 复杂的孔隙结构为金属颗粒的均匀分布提供优越的环境。金属-碳复合活化剂, 融合了金属与碳材料的独特属性, 显著提升了过硫酸盐活化的效能。两者协同效应具体体现在以下几个方面: 首先, 碳载体促进了金属与过硫酸盐间的电子转移及活性氧物种的生成^[102]; 其次, 通过形成稳定的共价结合, 碳载体有效支撑了金属纳米颗粒的分布, 防止了金属颗粒在活化过程中的流失, 同时加速了过硫酸盐分子 O-O 键的断裂, 释放自由基^[103]; 再次, 碳气凝胶的电子富集特性及缺陷结构增强了过硫酸盐的激活效果; 最后, 其三维多孔结构不仅有利于污染物的吸附和定位, 更显著提高了污染物与过硫酸盐接触的机会, 从而高效推进降解过程并加速副产物的清除。

1.5 碳线圈概述及在废水处理中的应用

螺旋碳线圈是一种具有独特三维螺旋结构和优异物理化学性能的碳材料,展现出广泛的应用潜力。Motojima 等人^[104]首次报道了含 TiO_2 的微线圈,而碳微线圈(CMC)则通过化学气相沉积法,在高温条件下以乙炔气体和 Ni 活化剂为原料合成,形成了具有双螺旋结构的碳线圈。随着研究的深入,越来越多的类似研究开始涌现,例如在氧化铝基底上制备碳线圈。近期,研究开始转向利用生物模板构建螺旋结构,例如植物中的维管束。Kamata 等人^[105]成功地利用生物模板(如荷花容器和螺旋藻)制备了金属涂层微线圈。这些螺旋结构不仅能够有效传递水分,还具有高比表面积和孔隙率,使其成为去除有机污染物和重金属离子的理想吸附材料。例如, Wang 等人^[106]利用生物质螺旋导管模板制备了比表面积高达 $3089 \text{ m}^2/\text{g}$ 的螺旋碳纤维,且该材料拥有大量 $1\sim 3 \text{ nm}$ 的纳米孔,有效吸附磺胺甲恶唑,最大吸附量可达 1091 mg/g 。螺旋结构还能够增强活化反应载体的稳定性和循环性能,并提高金属或非金属活化剂的效能。此外,螺旋碳线圈具有高机械强度和化学稳定性,这使其在长期废水处理系统中具备显著优势,能够减少对新材料的依赖并降低处理成本。例如, Wang 等人^[107]利用生物线圈作为前驱体,制备了具有高孔隙率和多层结构的生物质碳气凝胶。该材料表现出优异的疏水性、选择性吸附能力以及良好的可压缩性和重复使用性能。然而,作为 PMS 激活剂在有机污染物降解中的应用,生物质碳线圈气凝胶尚未得到广泛研究,其潜力值得进一步探索。

1.6 研究意义与研究内容

1.6.1 研究意义

随着工农业活动的加剧,持久性有机污染物(POPs)排放已成为全球环境问题。这些污染物对生态系统和人类健康构成严重威胁,因此迫切需要开发高效的废水处理技术以减少其危害。传统的污水处理工艺在彻底去除抗生素方面仍面临巨大挑战。近年来,基于过硫酸盐的高级氧化技术因其宽广的 pH 适应范围、长半衰期的活性物种和较快的反应速率等特点,广泛得到研究。生物炭作为一种环保材料,不仅易于获取和制备,还具备一定的活化能力,因此可以用作过硫酸盐的活化剂。然而,纯生物炭在活化过硫酸盐时存在活化反应时间较长和用量较大的缺点。将金属材料负载到生物炭上,可以提升活化效果,并有效防止金属团聚现象,

从而加速反应速率。均相钴催化剂体系因其高效激活过一硫酸盐(PMS)以降解有机污染物而备受推崇。然而,钴(II)的难回收特性及其潜在毒性构成了显著挑战,可能导致二次污染问题,从而制约了此类催化剂在实际应用中的广泛推广与普及。因此,开发合适的载体以负载钴物质,制备稳定高效的活化剂显得尤为重要。

碳气凝胶作为一种新型碳材料,具有大比表面积、窄孔径分布、可回收性、低成本和良好的水稳定性等优势。该材料展现出的独特优势在于其层次化的孔隙结构,这一特性显著促进了电子在其三维碳骨架内的高效传输。通过构建分层孔结构,不仅实现了显著增加的比表面积,还提供了丰富的活性位点,这对于加速污染物的分解过程至关重要。此外,螺旋结构的微米碳线圈因其独特的形态和优异性能在废水处理中引起广泛关注。螺旋结构赋予材料高比表面积和孔隙率,使其成为去除有机污染物及重金属离子的理想吸附剂;螺旋结构还作为活化反应载体,提高了金属或非金属活化剂的稳定性和循环性能。从流体力学角度看,螺旋结构能促进湍流效应,增强污染物与处理材料的接触效率,从而显著提高物理化学处理中的污染物去除效果。此外,螺旋碳线圈具备高机械强度和化学稳定性,且可重复使用,在长期废水处理系统中具有显著优势,能够降低对新材料的依赖并减少处理成本。然而,螺旋碳线圈作为 PMS 活化剂在有机污染物降解中的潜力仍需进一步研究。为此,本文将生物质螺旋线圈作为前驱体,制备低成本、高弹性、超轻且可循环使用的生物质碳线圈气凝胶,并在其表面负载 ZIF-67 衍生的 Co 纳米颗粒和简单合成的多形态 Co_3O_4 , 以提升其活化 PMS 能力。

1.6.2 研究内容

(1) 以废茶叶中生物螺旋线圈作为前驱体。采用溶胶凝胶技术及碳化工艺制备出不同碳化温度(x)下碳线圈气凝胶(BCCA-x)。对材料进行一系列的表征: SEM、TEM、XRD、BET、FT-IR、Raman 以及 XPS。并探讨了不同碳化温度的 BCCA-x 的活化 PMS 降解能力。探索了 BCCA-700/PMS 体系在不同 pH 值、温度、污染物类型、真实水质下的功效及其对植物生长的影响。此外,还对活化剂的可重复使用性进行了评估。通过自由基猝灭实验识别并量化了降解过程中主导的活性氧物种(ROS),同时利用液相色谱-串联质谱(LC-MS)技术对降解过程中的中间产物进行了检测。这一系列的分析旨在揭示 TC 降解路径的细节,并深入探讨 BCCA-700/PMS 体系在 TC 降解机制中的作用原理。

(2) 在生物质线圈气凝胶(BCA)上原位生长 ZIF-67, 随后在充足氮气气氛下碳化得到纳米 Co 颗粒负载的碳线圈气凝胶(BCCA-Co)。对材料进行一系列的表征: SEM、XRD、BET、FT-IR、Raman 以及 XPS。并探讨了 BCCA/PMS、Co/PMS 及 BCCA-Co/PMS 等体系的降解污染物能力。探索了 BCCA-Co/PMS 体系在不同 PH 值、温度、污染物类型、真实水质下的功效及其对植物生长的影响。此外, 还对活化剂的可重复使用性进行了评估。通过自由基淬灭实验分析降解过程中起主要作用的活性氧物种(ROS), 探究 BCCA-Co/PMS 体系降解 TC 的机理。

(3) 采用水热法及较低温碳化工艺分别制备了颗粒状(P)、花状(F)和纳米线状(NW)等多种不同形态 Co_3O_4 负载的碳线圈气凝胶。对材料进行一系列的表征: SEM、XRD、BET、FT-IR、Raman 以及 XPS。并探讨了 BCCA- Co_3O_4 P/PMS、BCCA- Co_3O_4 F/PMS 及 BCCA- Co_3O_4 NW/PMS 等体系的降解污染物能力。探索了 BCCA- Co_3O_4 F/PMS 体系在不同 pH 值、温度、污染物类型、真实水质下的功效及其对植物生长的影响。此外, 还对活化剂的可重复使用性进行了评估。通过自由基淬灭实验分析降解过程中起主要作用的活性氧物种(ROS), 探究 BCCA- Co_3O_4 F/PMS 体系降解 TC 的机理。

第 2 章 实验材料与方法

2.1 实验材料与仪器

2.1.1 实验试剂

实验中所用试剂与药品如表 2-1 所示。

表 2-1 实验试剂列表

试剂名	化学式	规格	生产厂家
无水乙醇	C_2H_6O	分析纯	泰坦科技股份有限公司
氢氧化钠	$NaOH$	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
无水亚硫酸钠	Na_2SO_3	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
硫酸	H_2SO_4	分析纯	国药试剂有限公司
冰醋酸	CH_3COOH	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
二甲基咪唑	$C_2H_6N_2$	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
六水合硝酸钴	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
尿素	CH_4N_2O	分析纯	国药试剂有限公司
氟化铵	NH_4F	分析纯	国药试剂有限公司
四环素	TC	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
亚甲基蓝	MB	分析纯	国药试剂有限公司
甲基橙	MO	分析纯	国药试剂有限公司
叔丁醇	TBA	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
糠醇	FFA	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
过硫酸氢钾	$KHSO_5$	分析纯	阿拉丁试剂有限公司
4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶	TEMP	>98%	阿拉丁试剂有限公司
5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物	DMPO	>97%	阿拉丁试剂有限公司

2.1.2 实验仪器

本论文使用的设备名称、型号以及生产厂家如表 2-2 所示。

表 2-2 实验仪器列表

仪器名称	型号	生产厂商
超声波清洗器	F-040SD	深圳福洋科技集团有限公司
集热式恒温加热磁力水浴锅	DF-101S	西安仪贝尔仪器设备有限公司
高可靠性真空泵	FY-1H-N	浙江飞跃机电有限公司
真空冷冻干燥机	YMLG-10A	芜湖科标仪器设备有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DVG-9036	上海精宏实验设备有限公司
高速摇床	SPH-200B	上海世平实验设备有限公司
电子天平	FA2004B	上海优科仪器仪表有限公司
高温管式炉	XMT-300	南京朝阳仪表有限责任公司
高速离心机	TG16A-WS	上海卢湘仪离心机仪器有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
X 射线衍射仪	X-Pert	德国 PANalytical 公司
X 射线光电子能谱仪	D8 FOCUS	德国布鲁克
傅里叶变换红外光谱仪	Nexus-870	美国 ThermoNicolet 公司
拉曼光谱仪	RAM200	英国 Renishaw
全自动比表面积测量仪	TristarII3020M	美国 Micromeritics 公司
高效液相色谱质谱仪	Agilent 1260 Infinity II	德国安捷伦仪器有限公司
电子自旋共振波谱仪	JES-FA200	日本电子株式会社(JEOL)
电化学工作站	CHI-760	上海辰华
PH 计	PB-2	德国 Sartorius 公司
紫外可见分光光度计	L5S	上海仪电分析仪器有限公司

2.2 材料制备方法

2.2.1 生物质碳线圈气凝胶的制备

(1) 螺旋线圈的提取

首先清洗废茶叶，然后将其浸泡在 1.75 M NaOH 和 0.5 M Na₂SO₃ 的沸腾混合物中 2 小时。残留物在 30 Vol% 的硫酸溶液中超声处理 30 分钟，然后真空冷

冻干燥 24 小时，得到生物线圈。

(2) 生物质碳线圈气凝胶的制备

如图 2-1 所示，将生物线圈浸入硫酸和醋酸的混合物中，在 80 °C 的水浴中加热 1 小时，形成黄色凝胶悬浮液。经过洗涤和冷冻，凝胶被冻干，制成生物质线圈气凝胶(BCA)。为获得生物质碳线圈气凝胶(BCCA)，BCA 在氮气环境下进行高温煅烧(300-800 °C)。温度以每分钟 5 °C 的速度升高到所需的设定温度，并保持 2 小时，最终得到一系列生物质碳线圈气凝胶(BCCA-x)，其中 x 代表 300、500、700 和 800 °C 的煅烧温度。

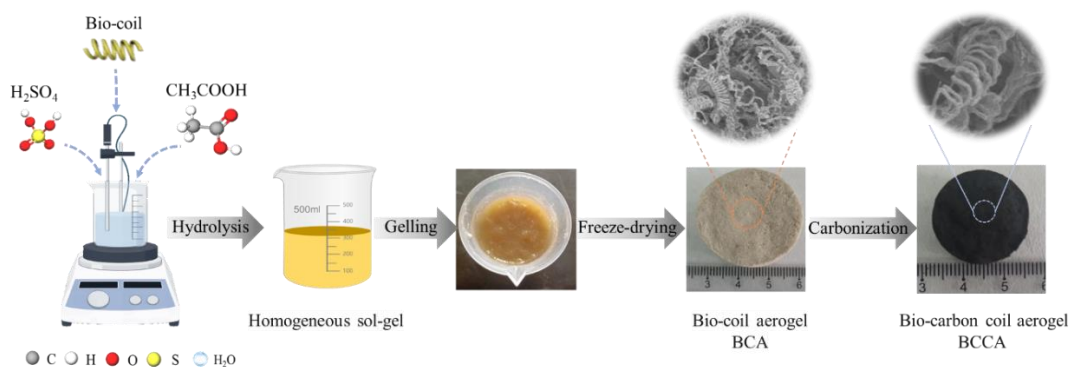


图 2-1 生物质碳线圈气凝胶的制备流程图

2.2.2 Co 颗粒负载碳线圈气凝胶的制备

如图 2-2 所示，将纯化的生物线圈置于由硫酸和醋酸组成的混合物中，并于 80 °C 的恒温水浴环境下加热一小时，以生成黄色的凝胶悬浮液。随后，通过酒精和去离子水连续洗涤直至达到中性状态，以制备水凝胶。接下来，通过抽滤以去除多余液体，并将水凝胶浸入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 2-甲基咪唑的混合溶液中，并在室温下静置 24 h，再经过洗涤并冷冻干燥步骤，以获得气凝胶样品。最后，将气凝胶置于管式炉内，以 5 °C/min 的速度在氮气氛围中逐步升温至 700 °C，保温两小时。纯 Co 的制备也参照上述步骤。

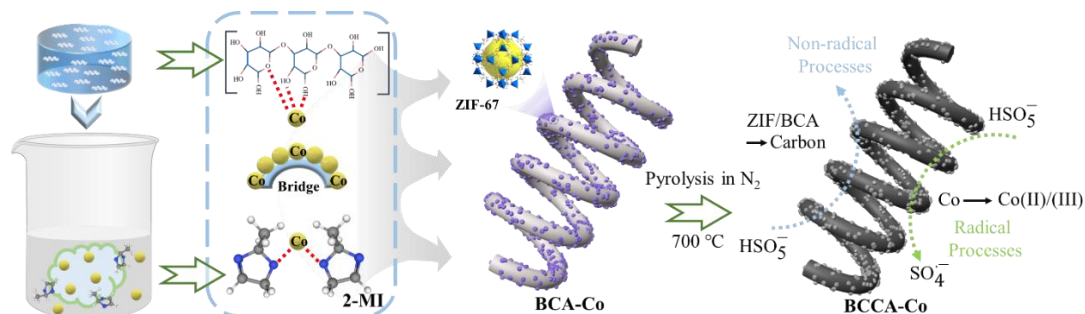


图 2-2 Co 颗粒负载碳线圈气凝胶的制备流程图

2.2.3 多种形态 Co_3O_4 负载的碳线圈气凝胶的制备

如图 2-3 所示, 采用典型的水热法在生物质线圈气凝胶上制备不同形貌的 Co_3O_4 。简单来说将所得水凝胶经充分抽滤, 将 2 mmol 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 40 ml 的去离子水中, 并充分混合 30 分钟。随后, 将该溶液转移至高压反应釜中, 在 120°C 条件下进行水热反应, 持续时间为 5 小时。最后, 产物通过冷冻干燥工艺进行干燥处理。最后将干燥后的样品在 350°C 空气中退火 2 h 得负载有颗粒状四氧化三钴碳线圈气凝胶, 记做 $\text{BCCA-Co}_3\text{O}_4\text{P}$, 而将浸入液体改为含有 2 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 20 mmol 的尿素的 40 ml 去离子水时可得负载有花状四氧化三钴碳线圈气凝胶, 记做 $\text{BCCA-Co}_3\text{O}_4\text{F}$ 。同样将浸入液体改为含有 2 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 20 mmol 的尿素和 4 mmol 的氟化铵(NH_4F)的 40 ml 去离子水时可得负载有纳米线状四氧化三钴碳线圈气凝胶, 记做 $\text{BCCA-Co}_3\text{O}_4\text{NW}$ 。

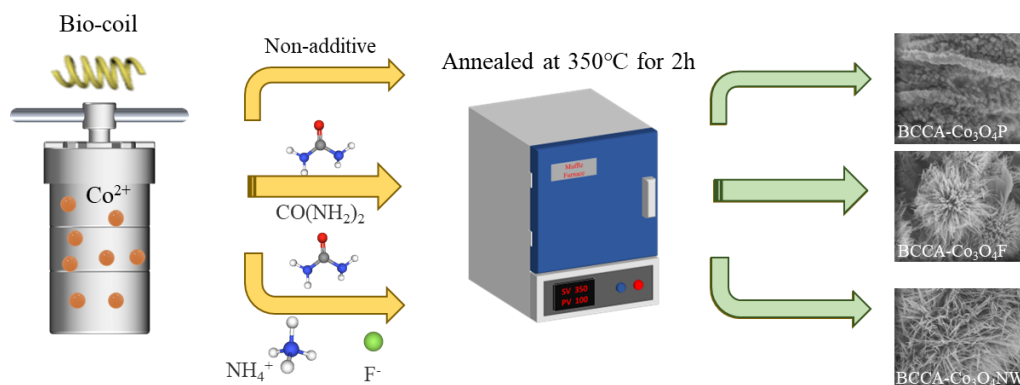


图 2-3 多种形态 Co_3O_4 负载的碳线圈气凝胶的制备流程图

2.3 材料表征方法

2.3.1 扫描电子显微镜

在实验中, 我们首先在载物台上粘贴导电胶, 接着在导电胶上均匀涂抹样品粉末, 并对样品进行喷金。完成此预处理步骤后, 我们借助扫描电子显微镜(SEM, S-4800)观察样品表面形貌与结构。

2.3.2 X 射线衍射分析

采用 X 射线衍射分析(XRD, X-Pert 系统)对材料晶体结构进行了表征。具体而言, 扫描角度范围设定为 10° 至 80° , 并以 $5^\circ/\text{min}$ 的速度进行扫描。借助 Jade 软件处理获取的数据, 并采用标准化卡片法对样品的主要特征峰进行对比评估。

2.3.3 傅里叶变换红外光谱仪

采用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, 型号 Nexus-870)在波数范围 400-4000 cm^{-1} 内对样品进行测试, 以识别和评估材料表面的官能团或化学键的种类及其状态变化。

2.3.4 X 射线光电子能谱

X 射线光电子能谱(XPS, D8 FOCUS)测试, 扫描样品的全谱和精细图谱。利用 C1s 的结合能(284.8 eV)校准数据偏差, 并使用 Advantage 软件分析所得数据, 确定样品表面包含的元素及其价态变化。

2.3.5 比表面积及孔径分布表征

此实验利用全自动比表面积测量仪(Tristar II 3020M)于液氮温度 77 K 的极端条件下, 精确测定样品的 N_2 吸附-脱附等温线及其相应的孔径分布曲线。在实验开始前, 样品会被置于氮气 (N_2) 流中进行 5 小时的脱气处理步骤。

2.4 实验方法

2.4.1 活化降解实验

在恒定温度 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 的实验环境下, 向容量为 50 ml 的烧杯中精确加入 40 ml 的污染物溶液, 其初始浓度设定为分别为 20 mg/L 或 40 mg/L, 保持原始 pH 值。完全遮光的条件下持续搅拌 60 分钟以均匀混合达到充分的吸附平衡。随后, 加入 2 mM 的 PMS 以开始活化降解实验, 并通过 0.22 μm 滤膜过滤并通过紫外可见分光光度法测定滤液的吸光度值, 以此量化目标污染物的降解率。为遵循单一变量原则, 每项实验均设计为平行双组, 以确保结果的可靠性和可重复性。降解效率根据公式 2-1^[108]所示:

$$\text{降解效率}(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (2-1)$$

C_0 和 C_t 分别代表初始污染物浓度和指定时间点 t 的污染物浓度

2.4.2 拟一级动力学模拟方法

对活化剂活化 PMS 降解污染物的降解曲线进行一级动力学方程拟合, 计算污染物降解的表观速率常数, 拟合公式如 2-2 所示^[108]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = K_{\text{app}} t \quad (2-2)$$

C_0 和 C_t 分别代表初始污染物浓度和指定时间点 t 的污染物浓度, K_{app} 是 L-H 动力学模型常数或 (伪一阶动力学模型常数)。

2.4.3 材料循环测试实验

将反应后的活化剂进行抽滤,并用乙醇和蒸馏水交替洗涤去除活化剂表面的污染物。然后把反应后的活化剂在 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘干,随后按照降解实验的步骤再次进行活化降解污染物。

2.5 分析测试实验方法

2.5.1 TC 浓度的测定方法

采用紫外可见光分度计对 TC 进行定量分析,将检测 TC 的波长设置为 355 nm 。分别配置 0 、 1 、 10 、 30 和 50 mg/L 等四种浓度的 TC 溶液,本研究通过紫外可见光分度计对其吸光度进行了定量测定。分析结果显示,随着 TC 溶液浓度的递增,其相应的吸光度呈现出明显的线性正比关系。如图 2-4 所示。在所有降解实验中 TC 的浓度均参照标准曲线计算得出。

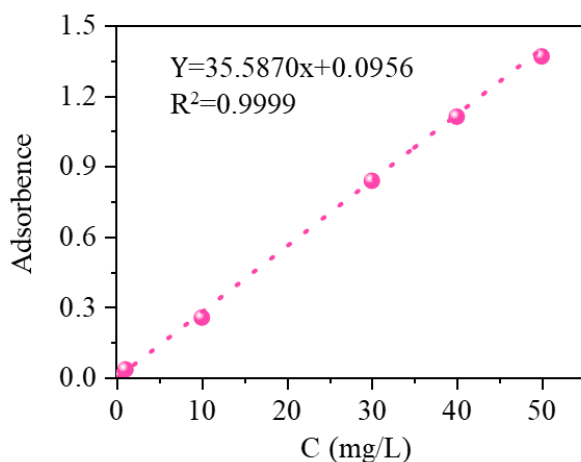


图 2-4 四环素标定标准曲线

2.5.2 活性氧物质检测

在活性氧检测实验中,为定点淬灭特定目标活性氧物质,研究引入了不同的猝灭剂:乙醇专用于终止硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\bullet-}$)和羟基自由基($\bullet\text{OH}$),叔丁醇则用于羟基自由基的清除,而糠醇被应用于单线态氧($^1\text{O}_2$)的猝灭。具体操作步骤与后续的降解实验一致,

2.5.3 降解中间体检测

本研究利用安捷伦 1260InfinityII 质谱进行液相色谱-质谱(LC-MS)分析,对降解过程中产生的中间产物进行了细致的分析。质谱分析覆盖了从 0 至 1400 m/z 的扫描范围,并选用正离子电喷雾(ESI+)作为电离模式。

2.5.4 毒性预测

将黄豆用自来水、TC 溶液和降解后的 TC 溶液浸泡 12 小时,然后将黄豆转移到豆芽培育盒中,每天用上述三种不同的水质浇洒 3 次,培育 7 天。使用自来水和降解后 TC 的溶液在相同条件下培育的黄豆芽作为实验对照组。其中 TC 的溶液为 20 mg/L。

第3章 生物质碳线圈气凝胶活化过硫酸盐高效降解有机污染物

3.1 引言

随着工业和农业活动的加剧,持久性有机污染物(POPs)的排放已成为全球性的环境问题。这些污染物对生态系统和人类健康构成了严重威胁,迫切需要开发有效的废水处理技术以减轻其影响^[109]。先进的氧化过程(AOPs)采用不同的氧化方法,如电化学氧化^[110]、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 氧化^[111]和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 氧化^[112],因其非选择性、高氧化还原电位和最小化二次污染的特点,已显示出在污染物降解方面的巨大潜力。特别是基于过硫酸盐(PMS)的 AOPs 因其能够生成高度反应性的氧自由基而备受关注^[113-115]。然而, PMS 的活化效率受限于活化剂的选择,传统的过渡金属及其氧化物面临着难以回收、易聚集、潜在浸出风险和二次污染等问题^[115-117]。因此,迫切需要开发低成本、高活性且耐用性优异、可与贵金属媲美的非金属材料,以减少对贵金属的依赖。

在众多贵金属催化剂的替代品中,碳气凝胶能够有效活化 PMS。这是由于其独特的性质,包括层次多孔结构、大比表面积、高电导率和丰富的质量传输通道^[118-119]。当碳气凝胶活化 PMS 时,生成的硫酸根自由基和羟基自由基在污染物降解中起着至关重要的作用。例如, Ren 等人报道^[120], ZIF 负载的纤维素气凝胶复合材料有效活化 PMS 降解罗丹明 B(RB)、四环素盐酸盐(TC)和对硝基苯酚(PNP),在 1 小时内实现了约 90%的 PNP 去除率。Zhao 等人报道^[121],氮掺杂石墨烯气凝胶作为高效的过硫酸盐异相催化激活剂,可以在 180 分钟内以 86%的降解效率去除水溶液中的 2-异丁基-4,6-二硝基苯酚(DNBP)。Yao 等人^[122]报告称, PMS 可通过钴嵌入的碳气凝胶高效激活,迅速生成活性物质,在 20 分钟内去除 95.3%的卡马西平。此外,由多种生物质(包括棉花和丝瓜络)衍生的碳气凝胶能够有效活化 PMS 生成反应性硫酸根自由基,显著提高各种有机污染物的降解速率,包括染料、药物和工业化学品^[98, 123-124]。然而,尽管已有这些进展,碳气凝胶介导的 PMS 活化仍面临一些挑战。非金属碳气凝胶的活化效率相对较低,

活化机制和主要活性位点尚不明确。其机械脆性可能影响操作和稳定性，而复杂且成本高昂的生产工艺可能限制其大规模应用。此外，环境敏感性和多次使用后的再生问题进一步复杂化了其在废水处理中的实际应用^[120]。

近年来，具有螺旋结构的碳微圈受到越来越多的关注，因其独特的结构和优异的性能，在废水处理中展现了潜力^[125]。螺旋碳结构提供了较大的比表面积和优异的孔隙度，使其成为去除废水中各种污染物（包括有机污染物和重金属离子）的理想吸附剂^[106]。此外，螺旋结构作为良好支撑，能提高金属或非金属催化剂的稳定性和可回收性^[125-126]。从流体动力学角度来看，螺旋结构还能够促进湍流，提高废水中污染物与处理材料的接触，这显著可提高污染物去除效率^[127]。此外，螺旋碳微圈展现出较高的机械强度和化学稳定性，能够重复使用，这使其在长期废水处理系统中具有特别的优势，减少了对新材料的依赖，从而降低了处理成本^[107]。然而，螺旋碳微圈作为 PMS 活化剂来降解有机污染物的潜力仍需进一步探索。

在本章中，我们开发了低成本、高弹性、超轻和高可回收性的生物质碳微圈气凝胶（BCCA），其在活化 PMS 降解废水中的有机污染物方面表现出高效的性能。此外，我们还研究了 BCCA 活化 PMS 降解污染物的潜在活性位点、活性物质、副产物形成和活化机制。本研究不仅为推进基于 PMS 的氧化技术提供了新的思路，还促进了生物物质的高效利用，解决了能源和环境挑战。

3.2 碳线圈气凝胶的表征

3.2.1 形貌结构分析

碳线圈气凝胶的具体制备方法流程见 2.2.1 节。

图 3-1(a)显示，BCCA-700 样品具有极低的密度，仅为 0.011 g/cm^3 ，可以轻松地被花冠举起而没有明显的变形。这突显了其超轻和超低密度的特点。图 3-1(b)显示，该气凝胶由一个复杂的碳线圈结构网络组成，这些结构错综堆叠并相互连接。这种复杂的三维多孔网络提供了大量的吸附空间，有助于污染物分子的吸附和富集^[107]。此外，它还增强了过硫酸盐(PMS)与 BCCA 表面功能基团之间的相互作用，从而提高了 PMS 的活化和分解效率，进而改善了污染物的降解效果^[106, 127]。

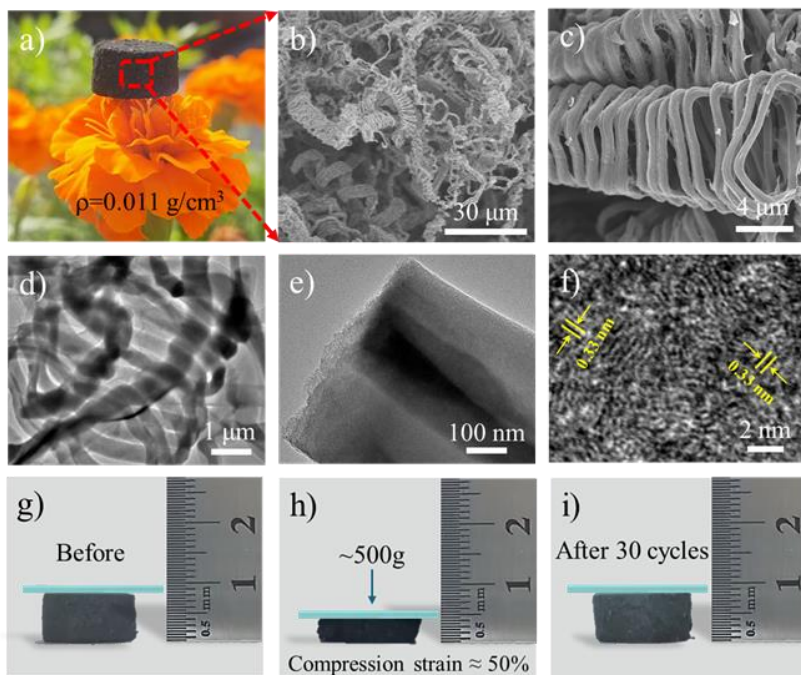


图 3-1 (a) 支撑 BCCA-700 的花蕊；BCCA-700 中碳线圈的扫描电子显微镜(SEM)图像：(b) 多个线；(c) 单个线圈；(d)-(e) TEM 图像；(f) HRTEM 图像；(g)-(i) BCCA-700 的压缩-解压循环测试

局部放大的图像(图 3-1 (c))清楚地显示了 BCCA 内部连续且明确的螺旋结构。这个螺旋排列对于保持气凝胶的结构完整性以及其在污染物降解中的有效性至关重要。线圈结构中固有的毛细效应加速了污染物在气凝胶基体内的吸附和质量转移^[122-124]。因此，这促进了污染物与活化活性物种（如单线态氧($^1\text{O}_2$)）之间的相互作用，从而加速了污染物溶液的分解过程。此外，BCCA-700 样品的 TEM 图像（图 3-1(d)）清晰地展示了螺旋骨架结构，这与 FESEM 观察结果一致。在螺旋结构的断裂处可见大量微孔（图 3-1(e)），进一步验证了该材料的多孔特性。HRTEM 图像（图 3-1 (f)）显示了显著的有序石墨化层间距，晶格间距约为 0.33 nm，对应于石墨化的(002)晶面。此外，如图 3-1(g-i)所示，气凝胶还展现出优异的弹性，能够承受约 50%的压缩循环应变，并在 30 个循环后仍可恢复到原始形状。这一表现突显了 BCCA-700 气凝胶的可逆压缩性和结构稳定性。这些卓越的机械性能确保了气凝胶在反复使用过程中保持其结构完整性，从而增强了其在各个领域实际应用的潜力。

3.2.2 晶体和分子结构分析

图 3-2(a)展示了在不同温度下碳化的 BCCA-x 样品的 X 射线衍射图谱。由图

可知, 样品在 23.6° 和 43.1° 处出现衍射峰, 分别为无定形碳的(002)晶面和石墨碳的(100)晶面^[128]。这表明, 样品内主要成分为无定形碳。此外, 尽管碳化温度有所提高, 但 XRD 峰的相对强度基本保持不变, 表明样品的结构组成保持一致。

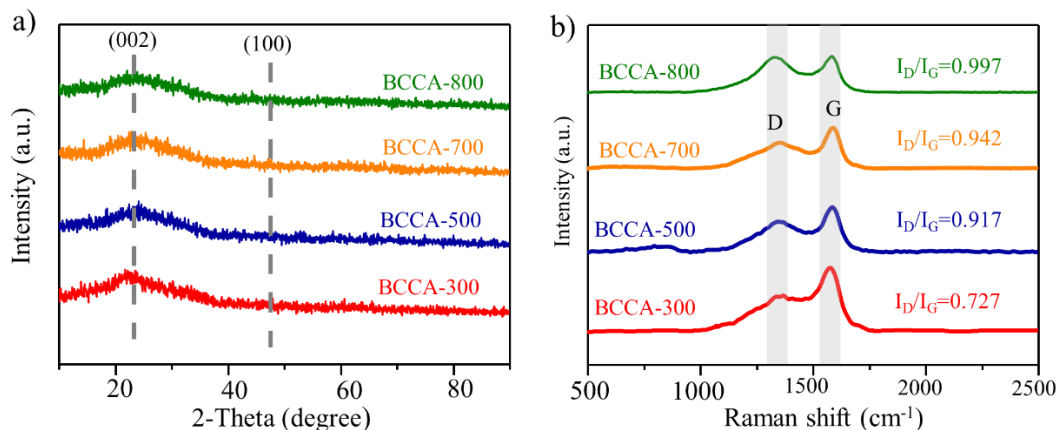


图 3-2 (a) BCCA-X 的 X 射线衍射(XRD)图谱; (b) 拉曼光谱

图 3-2(b)为 BCCA-x 的拉曼光谱。由图可知, D 峰与 G 峰的强度比值(I_D/I_G)与温度成正相关, 这表明碳结构中的缺陷和无序程度增多。而这些缺陷可能与高温热解过程中杂质原子的去除和有序碳结构的形成有关^[129-131]。在较高的温度下, 五边形和七边形碳对的形成引入了结构缺陷。这些缺陷改变了碳框架内的电荷分布, 生成了丰富的活性位点并促进了电子转移, 从而增强了 PMS 的活化^[132]。因此, 这些丰富的缺陷结构可能赋予了 BCCA 更强的活化能力。

3.2.3 比表面积和孔径分析

为了进一步研究 BCCA-x 的比表面积(SSA_{BET})和孔结构, 图 3-3 (a)为 BCCA-x 的氮气吸脱附曲线及相关孔径分布。由图可知, 所有样品均表现出典型的 IV 型等温线行为, 表明样品中存在大量的介孔和不规则结构^[133]。此外, 如表 3-1 所示, 随着热解温度的升高, 微孔的面积和体积均有所扩大。值得注意的是, 平均孔径从 300°C 时的 13.5 nm 急剧下降至 500°C 时的 2.81 nm , 之后趋于平稳。这一现象表明, 较高的热解温度有助于气凝胶中微孔的形成, 从而增强了活性位点的暴露, 促进了激活反应的进行^[134]。介孔和大孔的存在有利于污染物与活性氧物种之间的相互作用, 增强了质量传递效率, 从而加速了活化反应动力学^[135]。丰富的微孔结构有助于活性位点的可用性, 而介孔/大孔结构还可促进了反应系统内的扩散动态^[106, 126-127]。这种层次化的孔结构可以影响碳骨架的整体电荷密度分布, 提供更多的活性位点^[136-137]。

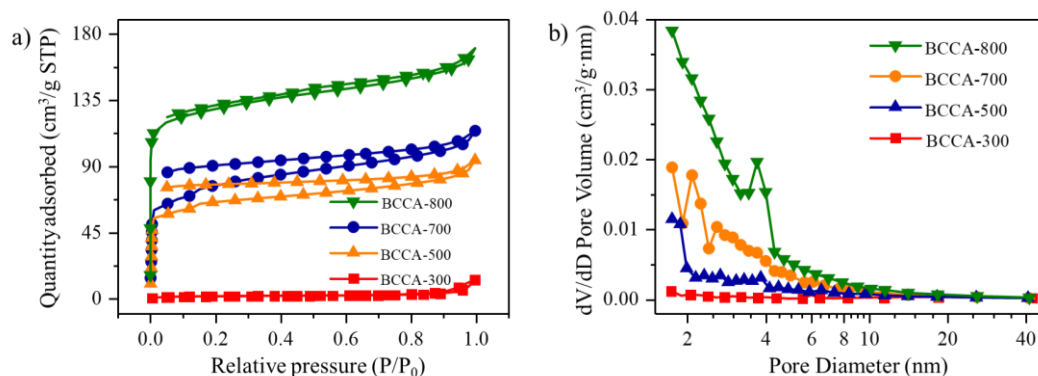
图 3-3 (a) BCCA-X 的 N₂ 吸附-脱附等温线; (b) 孔径分布

表 3-1 (a)BCCA-x 的比表面积及孔结构的相关参数

Sample	SSA _{BET} (m ² /g)	Average pore Diameter(nm)	V _{total} (cm ³ /g)	Micropore surface area(m ² /g)	Micropore volume(m ³ /g)
BCCA-300	5.89	13.5	0.017	0.65	0.0003
BCCA-500	207.05	2.82	0.127	102.7	0.05
BCCA-700	250.09	2.81	0.155	118.8	0.06
BCCA-800	402.91	2.62	0.222	291.6	0.15

3.2.4 元素和表面官能团分析

为了探究材料中的化学基团, FT-IR 测试结果如图 3-4 所示

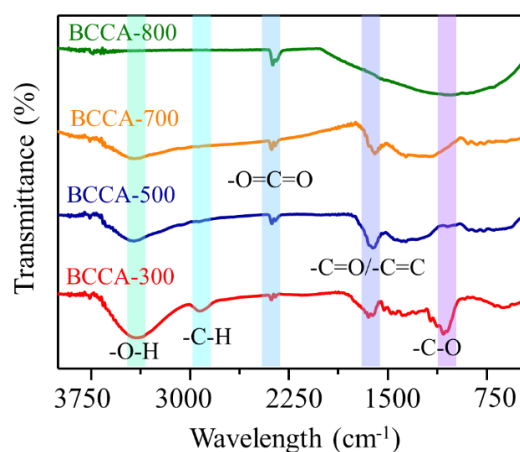


图 3-4 BCCA-X 的红外光谱图

理论计算表明, 修饰有-C=O 和-C-O-C-基团的锯齿状边缘可表现出较高的活化活性^[138]。因此, 为了识别 BCCA-x 表面可能存在的官能团, 图 3-4 展示了所

有样品的 FT-IR 图谱。样品中主要振动吸收带包括羧基($-\text{C}-\text{O}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$)、芳香环($-\text{C}=\text{C}$)、 $-\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{C}-\text{H}$ 和 $-\text{O}-\text{H}$ 等的振动^[132, 139-140]。这些含氧功能团(OFGs)在一定范围的热解温度下得以保留,并在激活和降解过程中起着至关重要的作用。

X 射线光电子能谱(XPS)分析进一步阐明了活化剂的表面化学成分和状态。如图 3-5 所示, BCCA-700 样品显示出高水平的碳(C)和氧(O),以及较低水平的氮(N)。

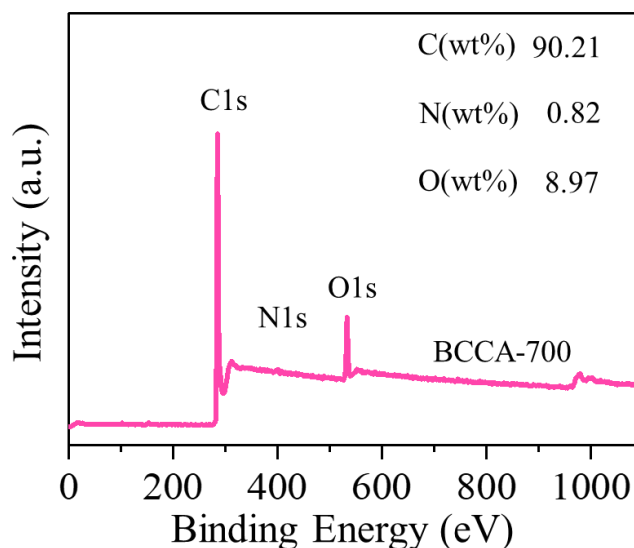


图 3-5 BCCA-700 的 X 射线光电子能谱(XPS)全光谱图

图 3-6(a, b)则分别显示了 BCCA-700 的 C1s 和 O1s 光谱的反卷积结果,揭示了石墨和无定形碳的存在,以及各种含氧官能团^[141-142]。其中 C-C/C=C 的占比为 56.1%, C-O 的占比为 33.2%, C=O 的占比为 10.7%。其中 C-C/C=C 的占比较高,这可能是由于生物质碳线圈气凝胶中石墨碳含量较高^[143-144]。

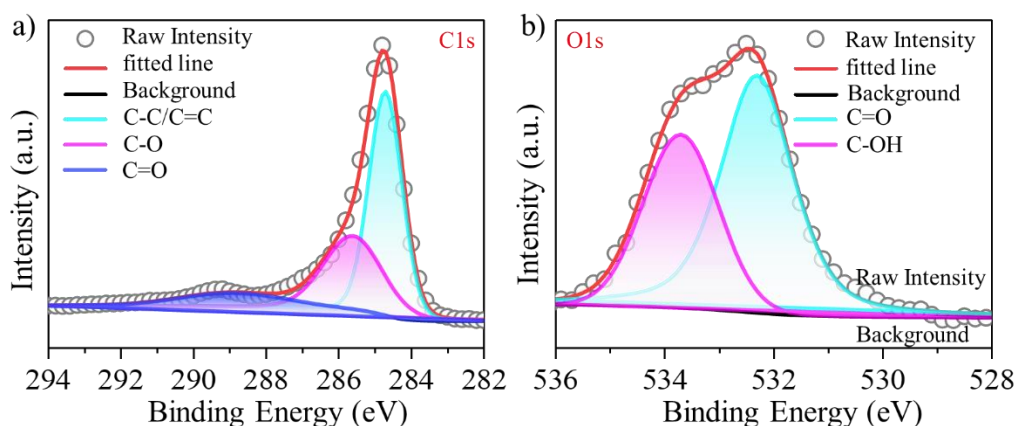


图 3-6 BCCA-700 的(a) C1s 和(b) O1s 的 XPS 光谱图

此外, 如图 3-7 及表 3-2 所总结的, BCCA-700 中 C=O 的比例(10.7%)明显高于在其他样品中观察到的比例: BCCA-300(8.1%)、BCCA-500(8.4%)和 BCCA-800(9.4%), 而这些官能团, 特别是 C=O, 可以作为活化位点或电子供体/受体, 从而增强 PMS 的活化和污染物的降解。

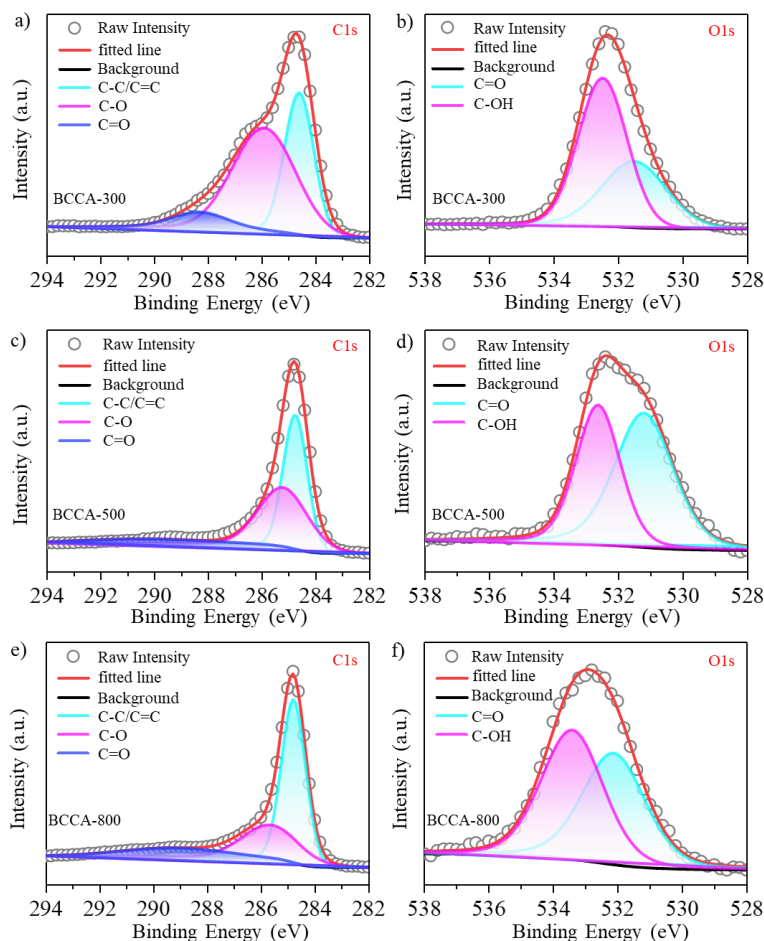


图 3-7 其余碳化温度下 BCCA 样品 C1s 和 O1s 的 XPS 光谱: (a) BCCA-300 的 C1s 和(b) O1s; (c) BCCA-500 的 C1s 和(d) O1s; (e) BCCA-800 的 C1s 和(f) O1s

表 3-2 BCCA-x 上含碳官能团的百分比

Sample	C-C/C=C (%)	C-O (%)	C=O (%)
BCCA-300	36.1	55.8	8.1
BCCA-500	47.7	43.9	8.4
BCCA-700	56.1	33.2	10.7
BCCA-800	59.7	30.9	9.4

3.3 不同活化降解体系的比较

以四环素(TC)目标污染物,评估了 PMS 和 BCCA-x/PMS 等体系的去除效率。图 3-8(a)显示,在没有加入 BCCA-x 激活剂的情况下,纯 PMS 几乎没有吸附作用,对 TC 的去除效率仅为 56%。相比之下, BCCA-x/PMS 体系的 TC 去除效率显著提高,表明 BCCA-x 可有效激活 PMS。TC 的去除效率随着碳化温度的升高而逐渐增加,并在 BCCA-700 和 BCCA-800 时达到约 95%的峰值。这归因于 BCCA 的比表面积和表面官能团等特性会受到碳化温度的影响。BCCA-800 具有最大的比表面积,提供了更多的活性吸附位点,因此展现出最高的吸附能力。此外,碳化温度还会影响碳线圈表面含氧官能团的分布,进而影响 PMS 对 TC 的降解效率。如表 3-2 所示, BCCA-800 相比 BCCA-700 含有较低比例的 C=O 基团,这导致 BCCA-800/PMS 体系在降解过程中 TC 的去除效率降低,最终的去除效率与 BCCA-700/PMS 体系相似。类似地,图 3-8(b)显示, BCCA-700 的反应速率常数($K=0.0157 \text{ min}^{-1}$)显著较高。这说明 BCCA-700 对 PMS 具有更强的激活活性,从而促进了 TC 的高效降解。

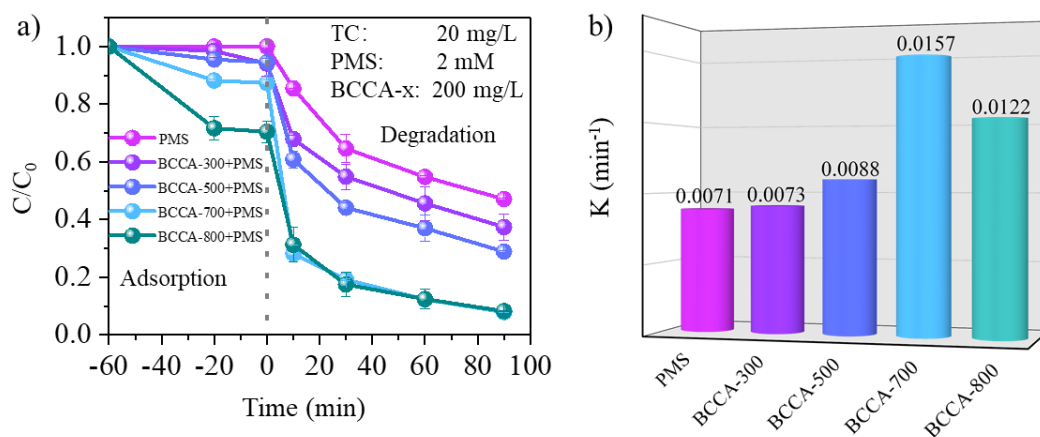


图 3-8 BCCA-x/PMS 在不同温度下对 TC 去除率(a)和反应常数(b)的影响

3.4 BCCA-700/PMS 体系的影响因素

3.4.1 BCCA-700 投放量

为了探究 BCCA-700 的投放量对体系降解 TC 能力的影响,本实验设计了 150 mg/L、200 mg/L、250 mg/L、300 mg/L 等四个活化剂投放梯度。体系中其它

实验条件为：PMS 浓度为 2 mM，TC 浓度为 20 mg/L。图 3-9(a-b)展示了不同活化剂投放量下的 BCCA-700/PMS 体系降解 TC 的能力及相关降解速率常数 K 。从图中可以看出，随着活化剂 BCCA-700 投放量的增加，TC 的去除效率有所提高， K 值也有所增大。这主要归因于活性位点和自由基的增加。当 BCCA-700 投放量为 200 mg/L 时，BCCA-700/PMS 体系已可在 90 min 内去除绝大部分的 TC。因此，为了平衡材料利用率与四环素的降解效率，后续实验 BCCA-700 用量选取 200 mg/L。

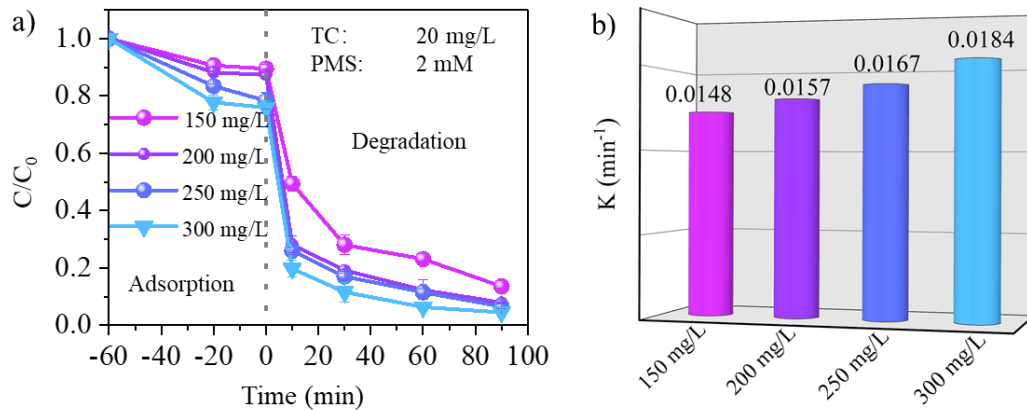


图 3-9 BCCA-700/PMS 在不同活化剂投放量下对 TC 去除率(a)和反应常数(b)的影响

3.4.2 PMS 投放量

为了探究 PMS 的投放量对体系降解 TC 能力的影响，本实验恒定活化剂投放量和 TC 初始浓度分别为 200 mg/L 及 20 mg/L。将 PMS 的浓度从 1 mM 逐渐提升到了 3 mM。

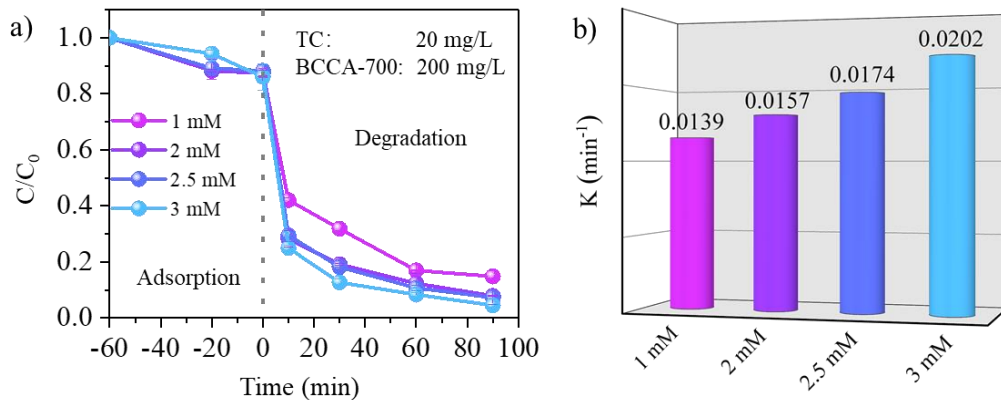


图 3-10 BCCA-700/PMS 在不同 PMS 投放量下对 TC 去除率(a)和反应常数(b)的影响

如图 3-10(a)所示，随 PMS 投放量由 1 mM 增加到 2 mM 时，TC 的去除效率明显

增加, 由 85% 增加到了 95%。这一上升也表现在 K 值上, 如图 3-10(b) 所示。然而 PMS 投放量继续增加至 3 mM, TC 去除率(96%)的提高是微弱的。这可能是由于过量的 PMS 无法接触活化剂表面的活性位点。因此, 后续实验 PMS 投放量选取 2 mM。

3.4.3 TC 初始浓度

图 3-11(a) 展示了不同初始 TC 浓度对 BCCA-700/PMS 体系降解性能的影响。随着初始 TC 浓度的升高, 吸附去除效率保持相对稳定。在较低浓度(15 mg/L 和 20 mg/L)下, BCCA-700/PMS 体系能够高效去除 95.2% 的 TC, 并且在 10 分钟内即可去除 70%。然而, 当 TC 浓度升高至 40 mg/L 时, TC 的去除效率降至 82%。这一下降也反映在反应速率常数(K)的降低上, 如图 3-11(b) 所示。去除效率降低可能是由于可用的激活剂和 PMS 总量有限, 随着 TC 浓度增加, 氧化剂的竞争加剧, 从而导致降解效率下降。因此固定 TC 的初始浓度为 20 mg/L 来进行后续实验探究。

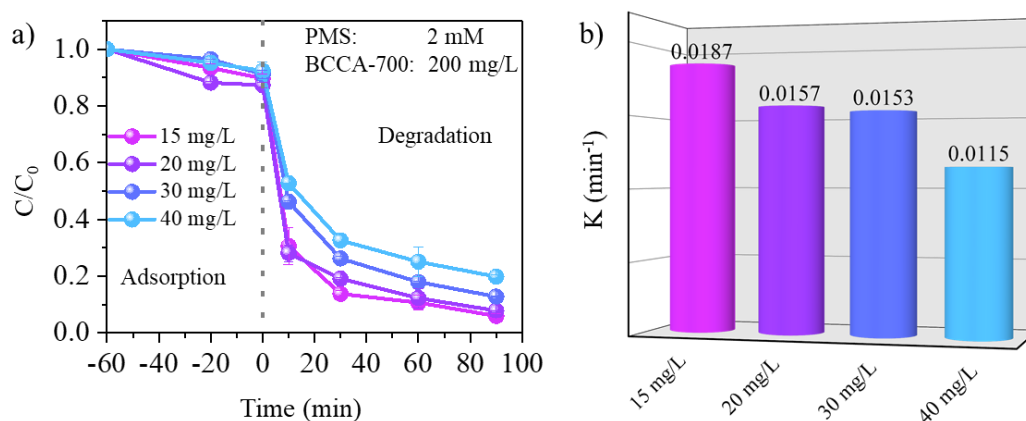


图 3-11 BCCA-700/PMS 在不同初始 TC 浓度下对 TC 去除率(a)和反应常数(b)的影响

3.4.4 反应温度

环境因素, 特别是温度和 pH 值, 显著影响废水处理过程的效果, 因此需要在多种条件下进行评估, 以模拟实际应用中的情况。图 3-12 显示了随着环境温度的升高, BCCA-700 的吸附能力和 PMS 活化效率的协同增强。BCCA-700 激活机制的嗜热特性加速了自由基的形成和活化活性, 从而提高了每升高一度温度时的反应动力学^[108, 145]。具体来说, 随着温度升高, BCCA-700 激活的速率常数(k)从 0.012 min⁻¹ 增加到 0.024 min⁻¹, 表明活化效率得到了提升。值得注意的是, 即使在较低温度(10 °C)下, BCCA-700/PMS 体系也能实现 86.2% 的四环素(TC)去除

率，展示了该体系在宽温度范围(10-40 °C)内的稳定性。

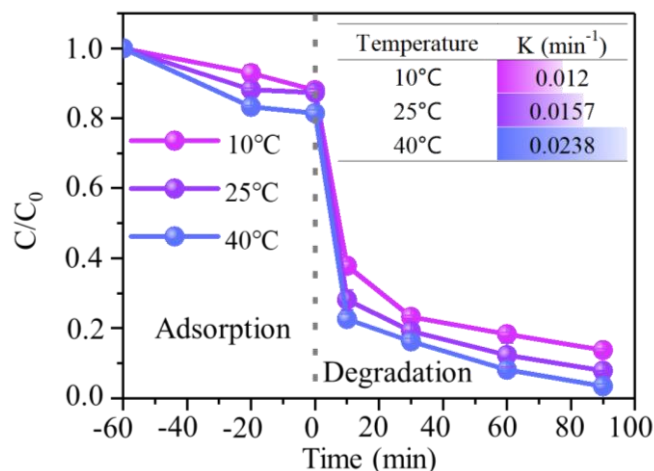


图 3-12 不同环境温度对四环素(TC)降解的影响

3.4.5 初始 pH 值

图 3-13 突出显示了 BCCA-700 的吸附-降解动力学与初始 pH 值之间的复杂关系。观察到 pH 值与 BCCA-700 的吸附能力之间存在反向相关关系。然而，在 pH 值为 5 到 9 的范围内，BCCA-700/PMS 体系的 TC 去除效率显著提高，从 81.9% 增加到 96.5%，同时反应速率常数(k)从 0.015 min^{-1} 增加到 0.025 min^{-1} 。这一提升归因于中性或弱碱性环境可促进 HSO_5^- 向 SO_5^{2-} 的转化。这一转化有助于单线态氧($^1\text{O}_2$)的生成，而 $^1\text{O}_2$ 是加速降解动力学的关键因素^[120, 146]。因此，BCCA-700/PMS 体系在广泛的 pH 范围内表现出有效的四环素去除效果。

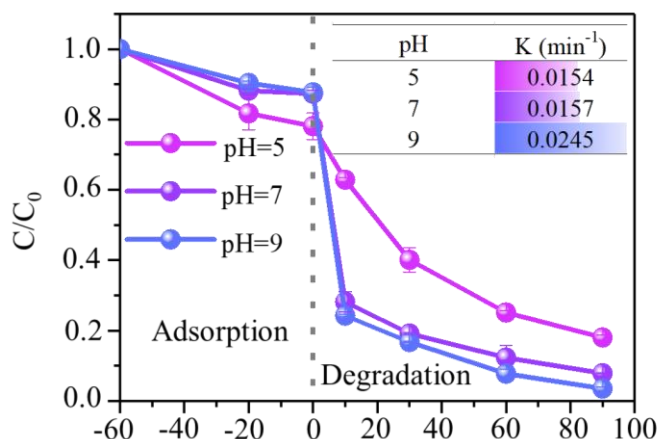


图 3-13 不同初始 pH 值对四环素(TC)降解的影响

3.5 BCCA-700/PMS 体系的普适性

3.5.1 不同污染物

为了进一步评估 BCCA-700/PMS 体系的多样性, 使用亚甲基蓝(MB)和甲基橙(MO)测试了其降解性能。如图 3-14 所示, BCCA-700/PMS 体系在 10 分钟内对这两种染料实现了超过 95%的高降解效率, 展示了其强大且可靠的去除能力。

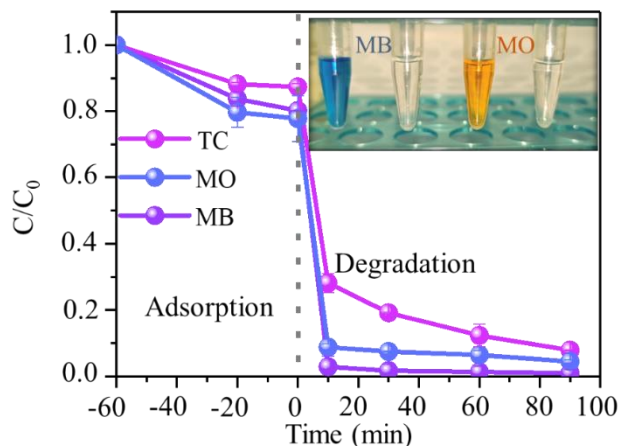


图 3-14 BCCA-700/PMS 对各种污染物的去除效果

3.5.2 真实水环境

图 3-15 展示了该体系在不同真实水体中的四环素(TC)降解效果, 包括超纯水、自来水和湖水, 降解效率分别为 95.2%、96.1%和 97.7%。值得注意的是, 尽管湖水等复杂的自然水体含有多种污染物和有机物, BCCA-700/PMS 体系仍能保持较高的降解速率。这些结果表明了 BCCA-700/PMS 体系在多样化水处理场景中的广泛适用性和实际潜力。

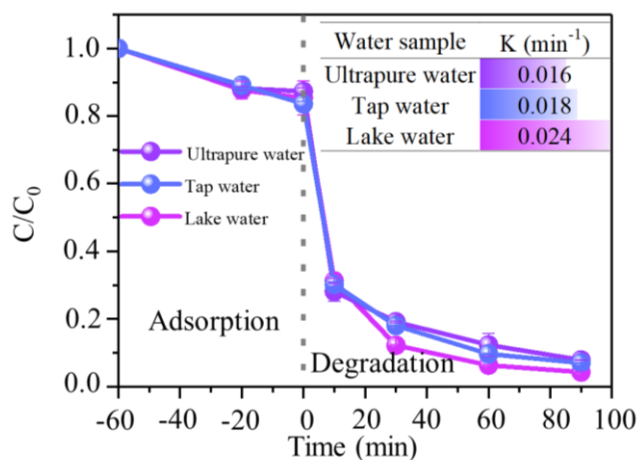


图 3-15 不同实际水体对四环素(TC)降解的影响

3.6 生物毒性检测

为了评估降解后溶液的生态安全性,本研究通过大豆发芽率和根长测量评估了 TC 及其降解中间体的毒性。图 3-16 显示,降解后的 TC 溶液对大豆发芽和根生长的影响较小。7 天后,大豆的发芽率超过 90%,根长达到 3 厘米,略低于在超纯水中生长的大豆。这些结果表明,BCCA-700 激活的 PMS 过程具有良好的环境兼容性,降解产物对植物生长的负面影响较小。

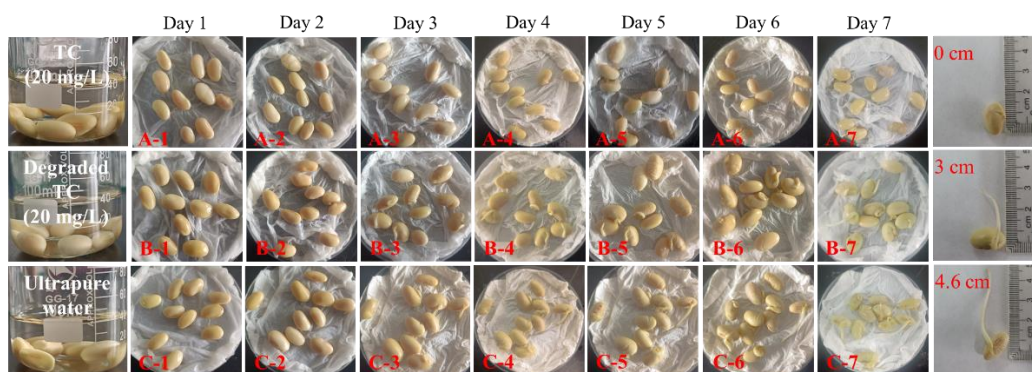


图 3-16 大豆在不同处理条件下的发芽率和生长状况: (a) 未降解的 TC 溶液; (b) 降解后的 TC 溶液和(c) 超纯水

3.7 循环稳定性

均相活化剂的可回收性和稳定性对其实际应用至关重要。因此,本研究通过多次循环测试全面评估了 BCCA-700 的稳定性和重复使用能力。

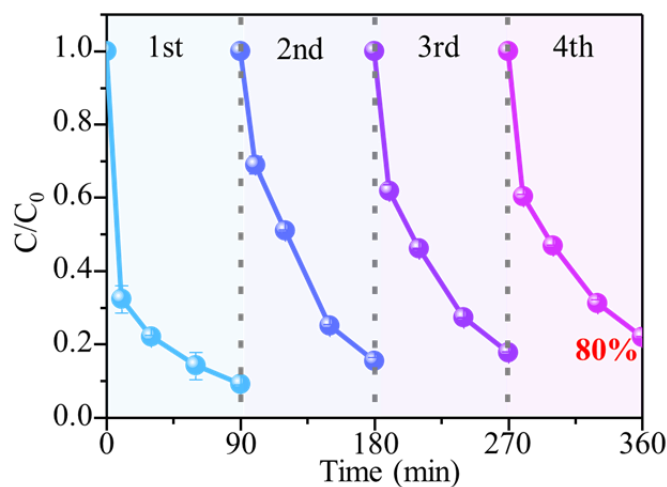


图 3-17 BCCA-700 的可重复使用性能

在每个循环后，样品用乙醇和去离子水清洗，干燥后重新使用。如图 3-17 所示，经过四次连续的循环活化后，BCCA-700 的活化活性有所下降，导致 TC 降解效率降低。这可能是由于 TC 中间产物在气凝胶表面的吸附，阻塞了部分活性位点^[147, 148]。尽管如此，第四次循环后，降解效率仍保持在约 80%左右，表明 BCCA-700 具有相当的可重复使用潜力。

表 3-3 则展示了各种碳基活化剂/PMS 系统在废水污染物降解方面的详细比较分析。可以看出 BCCA-700/PMS 系统在低活化剂用量下可实现较高的污染物去除效率，在 TC 去除方面超过了大多数现有系统。特别值得注意的是，BCCA-700/PMS 系统在最佳用量下的 PMS 利用效率(10 g/mol)明显高于其他系统，表明其在 PMS 的激活和利用方面具有较高的效率。这不仅减少了 PMS 的消耗，还提高了污染物的去除效率。此外，BCCA-700/PMS 系统的回收性能优于其他研究。总体而言，BCCA-700/PMS 系统表现出了卓越的 PMS 活化能力、污染物降解效率和循环稳定性，有望成为一种有前景且可持续的水污染治理解决方案。

表 3-3 不同碳基活化剂在使用 PMS 降解废水污染物中的性能比较^[98, 122, 123, 149–155]

Activator type	Experimental conditions					Reusability performance		Rf
	Activator concentration	PMS concentration	Pollutant initial concentration	Removal efficiency	Utilization efficiency of PMS	Recycle times	Residual degradation efficiency	
Fe ₃ P@BC-700	0.1 g/L	2 mM	20 mg/L (MCPA)	95.6% (180 min)	10 g/mol	3	39.9%	[149]
N/GO aerogels	0.1 g/L	6 mM	20 mg/L (DNBP)	86% (180 min)	3.3 g/mol	3	26.6%	[122]
N doped Biochar balls	2 g/L	4 mM	30 mg/L (NC)	100% (120 min)	3.75 g/mol	5	83.4%	[150]
N/S doped biochar	1 g/L	4mM	4 mg/L(MET)	100% (120 min)	1 g/mol	No	/	[151]
Carbon spheres	0.2 g/L	11mM	20 mg/L(Phenol)	70% (180 min)	1.8 g/mol	3	10%	[152]
Pine needle biochar	1 g/L	8mM	20.0 μM(1,4-dioxane)	84.2% (240 min)	0.25 g/mol	No	/	[153]
Poplar aerogel	0.4 g/L	2mM	10mg/L(BPA)	96% (60 min)	5 g/mol	4	11%	[98]
Loofah Sponge Aerogel	0.2 g/L	2mM	10mg/L (TC)	93% (90 min)	5 g/mol	4	50%	[123]
Rice husk biochar	0.4 g/L	5mM	20mg/L (TC)	94.1% (60 min)	4 g/mol	5	85%	[154]
Fe ₃ O ₄ @PANI-p 600	0.4 g/L	4mM	20mg/L (TC)	89.8%(90 min)	5 g/mol	3	77.5%	[155]
BCCA-700	0.2 g/L	2mM	20mg/L(TC)	95% (90 min)	10 g/mol	4	80%	This Work
			20mg/L(MB)	97.5% (10 min)				
			20mg/L(MO)	95.2% (10 min)				

3.8 活化降解机制

SO₄•⁻、¹O₂ 和•OH 等自由基在 BCCA-700/PMS 体系中对 TC 的降解起着至关重要的作用。因此，为了明确降解机制，我们进行了自由基淬灭实验，并采用电子顺磁共振(EPR)光谱分析来识别主要的反应物质。为此，使用了多种活性氧物质(ROS)清除剂。其中乙醇(EtOH)能够清除 SO₄•⁻和•OH，而 TBA 则专门清除•OH，从而能够区分这几种自由基。此外，使用糠醇(FFA)来清除单线态氧(¹O₂)^[123]，

^{156, 157}。淬灭实验结果表明，反应过程中生成了活性自由基。如图 3-18(a)所示，引入 EtOH 和 TBA 后，TC 降解率受到抑制，降解率分别下降到 75%和 85%。而 FFA 显著抑制了 TC 的降解效率，降幅达到 35%，反应速率常数降至 $k=0.0034 \text{ min}^{-1}$ ，

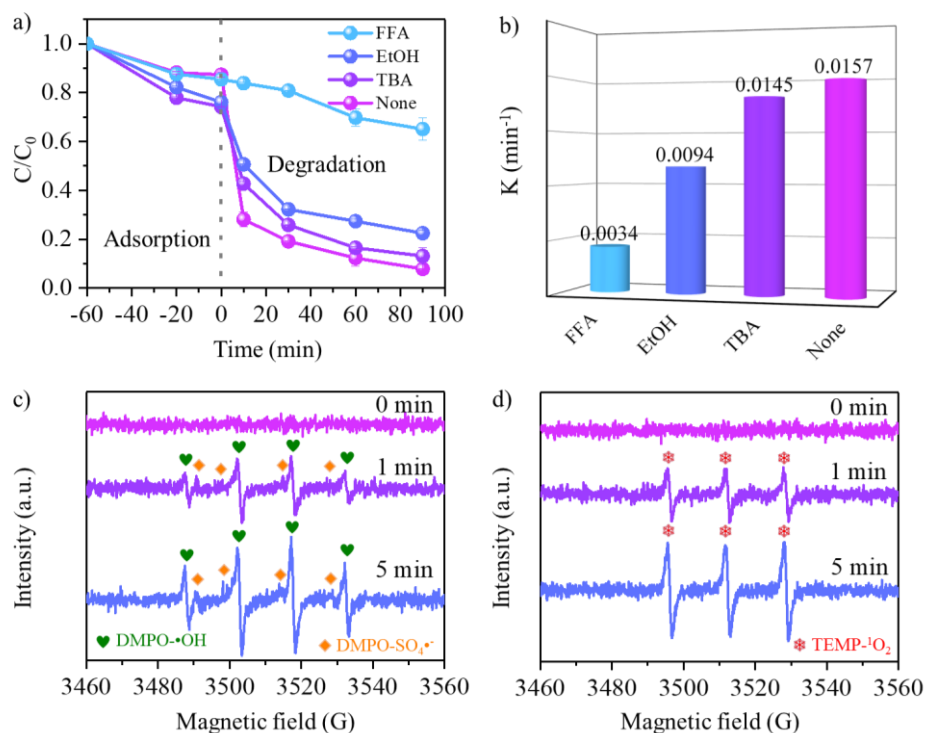


图 3-18 (a) 不同淬灭剂对四环素（TC）降解的影响；在淬灭剂浓度恒定为 10 mM 时；(b) 降解过程的速率常数 k ；(c) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的电子顺磁共振(EPR)测试；(d) $^1\text{O}_2$ 的 EPR 测试

如图 3-18(b)所示。这表明 $^1\text{O}_2$ 在 BCCA-700/PMS 体系中对 TC 的降解具有重要贡献。而 $^1\text{O}_2$ 的生成可能归因于溶解氧与氧空位之间的反应，还可能涉及 BCCA-700 表面 $\text{C}=\text{O}$ 基团与 PMS 之间的相互作用^[158–160]。因此自由基物种($\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\cdot\text{OH}$)以及非自由基物种($^1\text{O}_2$)在降解过程中均起着至关重要的作用，其中 $^1\text{O}_2$ 是主要的活性氧物质。为了进一步验证 BCCA-700/PMS 体系中 ROS 的生成，进行了电子自旋共振(EPR)测试。图 3-18(c)和 3-18(d)显示了 0、1 和 5 分钟时间间隔内 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的信号分布。 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的峰值信号随着时间的推移逐渐增加，表明生成了更多的反应性自由基。总体而言，EPR 分析和淬灭实验的综合结果证实了体系中 ROS 的存在。

3.9 中间产物和降解途径

LC-MS 被用来分析 BCCA-700/PMS 系统中 TC 的降解副产物(见图 3-19(a))。研究发现了两条主要的降解路径，如图 3-19(b)所示。

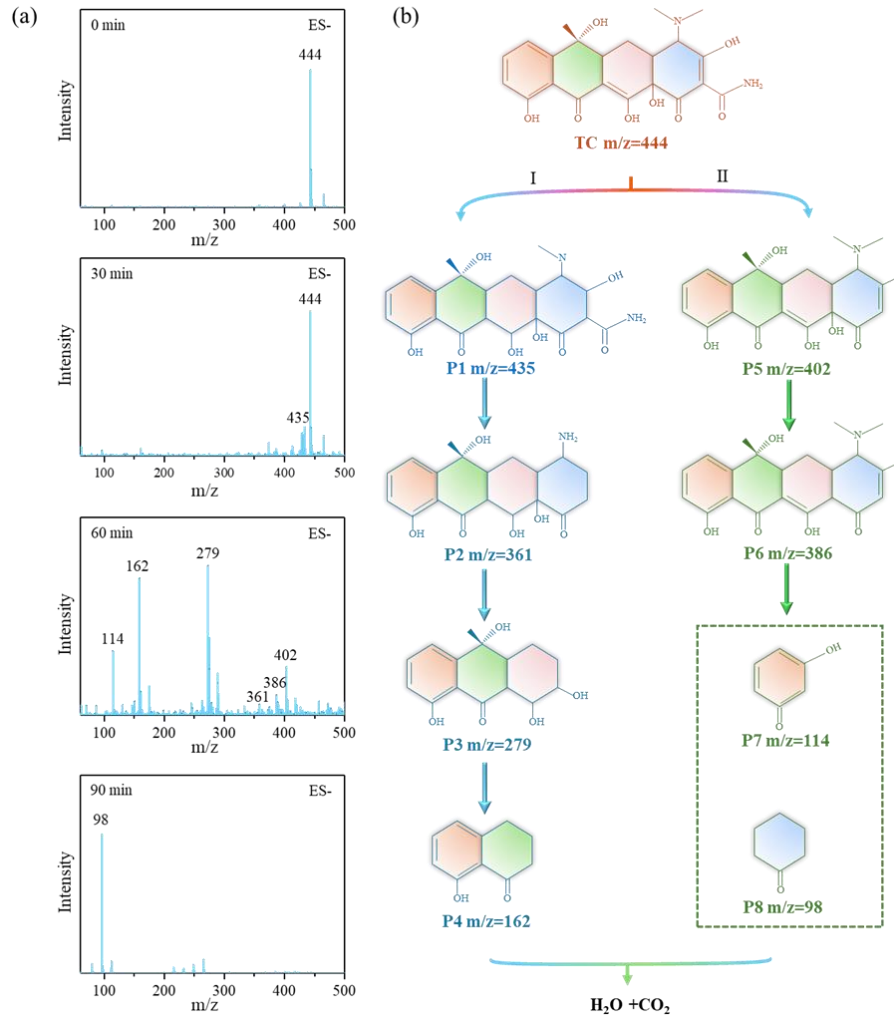


图 3-19 (a) LC-MS 光谱；(b) BCCA-700/PMS 系统下 TC 降解路径图

在路径 I 中，四环素(m/z=444)经过去甲基化反应转化为 P1(m/z=435)，然后经过去羟基化、去酰胺化和脱羰基化反应，生成了中间产物 P2(m/z=361)、P3(m/z=279)和 P4(m/z=162)^[161]。在路径 II 中，四环素在 C2 位点发生去酰胺化(m/z=402)，进一步的去羟基化反应产生了 P6(m/z=386)，然后被氧化成更小的片段 P7(m/z=114)和 P8(m/z=98)^[162]。这些降解路径揭示了四环素中关键功能基团，如羟基和二甲基氨基，经历了氧化反应，最终生成了低毒性的中间产物。最终，在活性氧(ROS)和单态氧($^1\text{O}_2$)的作用下，四环素被矿化为二氧化碳(CO_2)和水

(H₂O)。

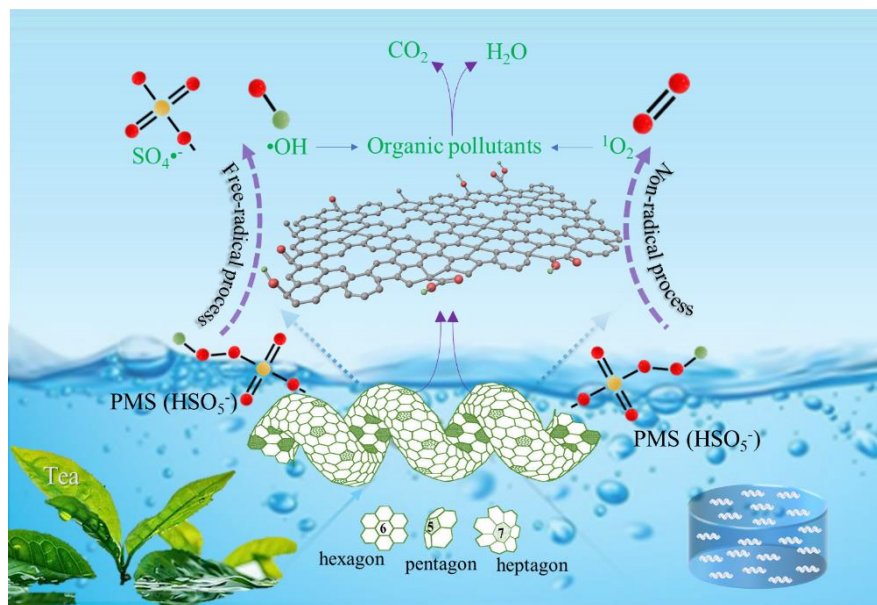


图 3-20 在 BCCA-700/PMS 系统中活性氧物质(ROS)生成的可能机制

基于实验结果，我们阐明了 BCCA-700/PMS 系统中 TC 降解的复杂机理（见图 3-20）。该系统通过自由基($\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\bullet\text{OH}$)和非自由基($^1\text{O}_2$)两条途径降解四环素。BCCA-700 的三维螺旋结构提供了较大的比表面积和卓越的孔隙率，具有如边界位点、分级孔隙和拓扑不规则性（包括五角形和七角形环）内在缺陷。这些结构缺陷影响了碳框架中的电荷分布，生成了大量活性位点，从而显著增强了 PMS 的激活。此外，螺旋形态有助于污染物与活性氧物种之间更好的相互作用，促进了高效的质量传递并加速了降解过程。因此，该系统展现出优越的污染物去除效率。此外，BCCA 还具有较高的机械强度和化学稳定性，确保了其耐用性和可重复使用性。这一特性可减少对新材料的需求，帮助降低了整体处理成本，尤其有利于长期废水处理。

3.10 本章小结

本章成功开发了一种来源于生物质的碳线圈气凝胶，该材料具有成本低、弹性好、超轻且可回收的特点。BCCA 能有效激活 PMS 以降解有机污染物，在 10 分钟内去除亚甲基蓝和甲基橙的降解率超过 95%，在 90 分钟内去除四环素的降解率达到 96.5%，显示了其广泛的适用性。降解过程中，既有自由基途径也有非

自由基途径，单线态氧作为主要反应物种参与降解过程。碳化温度影响 BCCA 的表面积、孔隙率以及含氧官能团，从而影响污染物的吸附性能和过硫酸盐的激活效率。多个因素的协同作用显著提高了污染物去除效率。此外，BCCA 还具有优异的机械稳定性，在经过 4 次循环后仍能保持超过 80% 的降解能力，且对植物生长的影响较小，具有较高的环境安全性。该系统在广泛的 pH 值和温度条件下均能有效工作，适用于实际水处理。该研究提出了一种创新的方法，利用生物质废料，并支持在高级氧化过程中的生物质基材料应用，为水处理提供了有前景的环保解决方案。

第 4 章 BCCA-Co 活化过硫酸盐高效降解有机污染物

4.1 引言

在第三章介绍了生物质碳线圈气凝胶, 展现了 BCCA-700/PMS 体系在环境污染治理中的应用潜力。但是作为一种纯生物质碳, 其降解污染物时间较长, 实际应用时仍需进一步研究与优化。

金属-有机骨架(MOFs), 作为一类由金属簇作为联结节点并借助有机配位体自组装而成的多孔配位聚合材料, 以其精心设计的孔隙结构和显著的比表面积特性, 在活性降解领域的研究中倍受瞩目^[163]。例如 Asmar 等人^[164]使用铁盐与富马酸经水热法合成了 MIL-88-A 可有效活化 PMS 降解萘普生(NPX), 在 2 小时内去除率可达 75%以上。ZIFs 是 MOFs 的一个亚类, 通常, 钴或锌作为金属中心, 与咪唑酯类有机配体通过自组装过程协同作用, 形成一系列具有特定结构和性质的配合物^[165]。其中, ZIF-67 作为一种典型的钴基沸石咪唑骨架材料受到了广泛关注。但是 Co 离子易浸入溶液中不易回收, 导致二次污染。因此, 如何有效防止 Co 离子的浸出是一个值得考虑的问题。以前的研究发现, ZIF 衍生的金属碳催化剂有效抑制了过渡金属的浸出。因为大多数金属颗粒被碳壳覆盖, 减少了金属颗粒与溶液环境中氢之间的接触^[166]。然而, 热解形成的金属纳米颗粒会发生聚集影响催化效应。研究表明, 开发合适的载体可以产生均匀分散和尺寸可控的钴基活化剂。例如 Cui 等人^[167]通过微波方法将 ZIF-67 加载到 Fe₃O₄-PVP 表面形成复合材料 Fe₃O₄-PVP@ZIF-67, 可在一小时内完全双酚 F。此外, 催化剂表现出超顺磁性, 在外加磁场的作用下可迅速与液体分离。Ye 等人^[168]在 g-C₃N₄ 上原位培养 ZIF-67, 热解生成碳纳米管复合材料, 在活化 PMS 降解磺胺甲噁唑方面表现出优异的性能。此外, Xu 等人^[169]在麦草热解生物质碳上负载以 ZIF-67 制备的 Co₃O₄ 合成复合材料 Co₃O₄-BC 显著增强了 Co₃O₄/C 纳米颗粒的分散性。这是由于 BC 表面的官能团可以与金属相互作用, 可以提高金属纳米颗粒在基底内的分散和稳定性。因此将改性生物碳应用于 SR-AOPs 是一个有前途的策略, 可以有效提高 BC 和钴基材料的应用。

BCCA 由于较大的比表面积和优异的孔隙度可作为良好的载体, 因此本章节

以生物质线圈气凝胶与 ZIF-67 为双前驱体，以简单的原位生长及热解法制备了新型复合活化剂 BCCA-Co。其在活化 PMS 降解废水中的有机污染物方面表现出高效的性能。此外，我们还研究了 BCCA-Co/PMS 体系中的影响因素，并探讨 BCCA-Co/PMS 体系的循环稳定性及其可能的活化降解机制。这些分析将为 BCCA-Co/PMS 体系的优化和实际应用提供理论依据。

4.2 BCCA-Co 的表征

4.2.1 形貌结构分析

BCCA-Co 的具体制备方法及流程见 2.2.2 节。

图 4-1(a)展示了纯生物质碳线圈气凝胶的线圈形貌。可以观察到，气凝胶中的线圈结构完整且清晰，多个线圈相互交织、连接，形成了一个复杂的三维网络结构。该结构可提供较大的比表面积及良好的孔隙结构，是一种良好的载体。图 4-1(b)展示了纯 ZIF-67 的形貌，其表现为规则的十二面体结构，且表面光滑，尺寸范围约为 200-300 nm，但存在较为显著的堆积现象，表明其原始形态具有一定的聚集倾向。

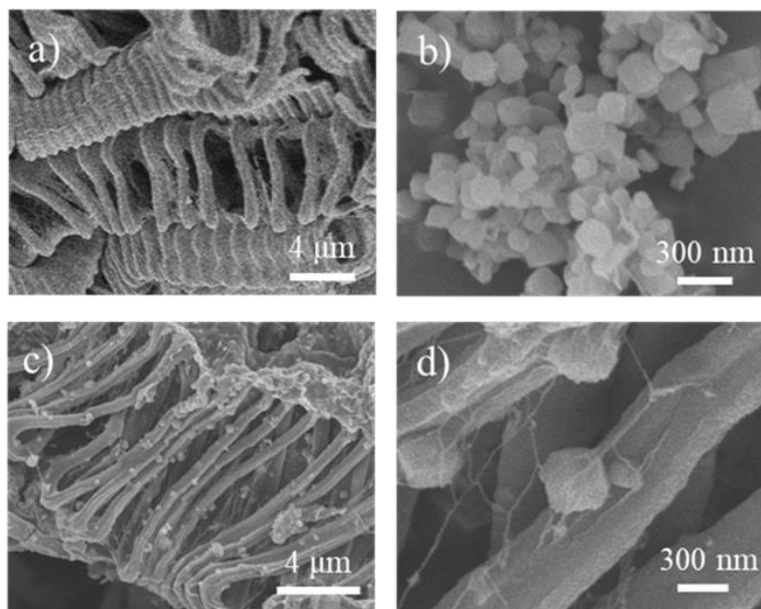


图 4-1 (a) 纯 BCCA 内线圈形貌图；(b) ZIF-67 形貌图；(c)和(d) 分别为 BCCA-Co 不同放大倍数的形貌图

图 4-1(c)和图 4-1(d)分别展示了负载 ZIF-67 的气凝胶碳化后在不同放大倍数下的形貌。从图像中可以看到，碳线圈气凝胶表面成功负载了大量的规则十二面

体颗粒，并且这些颗粒均匀分布在碳线圈的三维结构中。此外，放大图清晰地显示，经过碳化处理后，ZIF-67 衍生出的 Co 颗粒结构依然保持完整，表明在碳化过程中，ZIF-67 的基本结构得到了良好的保留，从而确保了活化性能的稳定性和分散性。

4.2.2 晶体和分子结构分析

为进一步确定了材料晶体结构，通过 XRD 研究了材料的结构变化。图 4-2(a) 展示了碳化前 BCA、ZIF-67 和 BCA/ZIF-67 的 XRD 图谱。可以观察到 BCA 在 16.6° 和 22.7° 处分别出现两个显著的衍射峰，这两个峰表示天然纤维素 I 型的(101)和(002)晶面，表明未碳化的气凝胶 BCA 内部主要为天然纤维素的晶体结构^[170]。此外，BCA/ZIF-67 的 XRD 图谱中出现了与 ZIF-67 位置相同的特征峰，表明气凝胶上成功负载 ZIF-67。图 4-2(b)展示了碳化后的 BCCA、Co 和 BCCA-Co 的 XRD 图谱。与未碳化的样品相比，碳化后的气凝胶 BCCA 在 23.6° 出现明显特征峰，对应于无定形碳(002)晶面，表明碳线圈气凝胶主要由无定型碳组成^[128]。此外，Co 和 BCCA-Co 等样品在衍射角 44° 、 52° 和 76° 处均出现的明显特征峰，分别对应于 Co 单质的(111)、(200)和(220)晶面^[171]。这些变化表明碳化过程中 ZIF-67 发生了转化形成了 Co 金属颗粒，并且热解过程不会使 Co 金属颗粒在气凝胶上脱落。

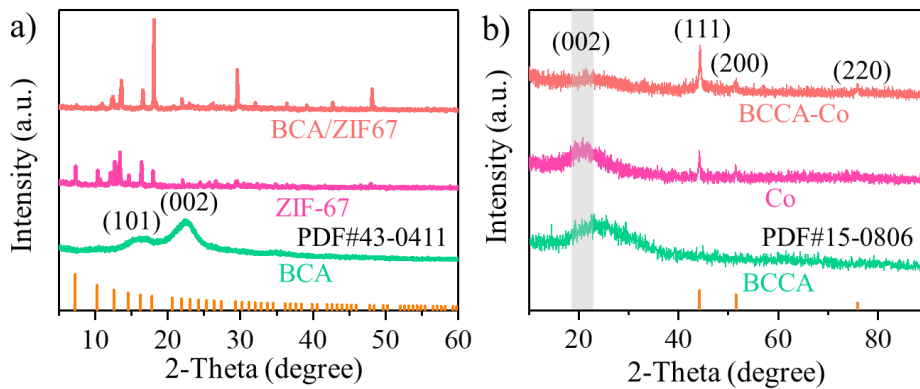


图 4-2. BCCA、Co 和 BCCA-Co 的 XRD 图谱:碳化前(a),碳化后

使用 Raman 用于进一步揭示活化剂的缺陷及无序度。图 4-3 展示了碳化后的 BCCA、Co 和 BCCA-Co 的拉曼光谱。从图谱中可以看出，随着 Co 单质的引入，BCCA-Co 的 D 峰与 G 峰的强度比(ID/IG)明显增加。ID/IG 比的增加表明 BCCA-Co 材料内部的缺陷和无序程度有所增加，这种无序性可能为活化反应提

供了更多的活化位点，从而增强了材料的活化性能。该结果显示 Co 单质的引入对材料的结构具有重要影响，有助于提高材料的活化能力和反应性。

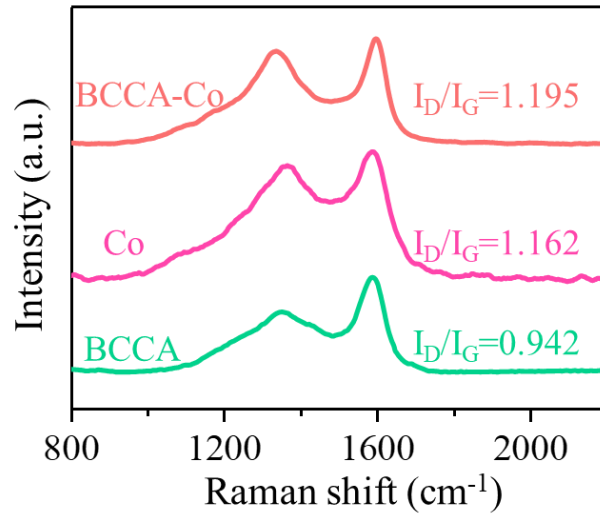


图 4-3 BCCA、Co 和 BCCA-Co 的拉曼光谱图

4.2.3 比表面积和孔径分析

为了深入探讨活化剂的比表面积(SSA_{BET})和孔隙结构，本文通过氮气吸脱附等温线以及相应的孔径分布进行分析，结果如图 4-4(a-c)所示。所有样品均展现出典型的 IV 型等温线特征，表明这些材料具有介孔结构并且结构较为不规则。

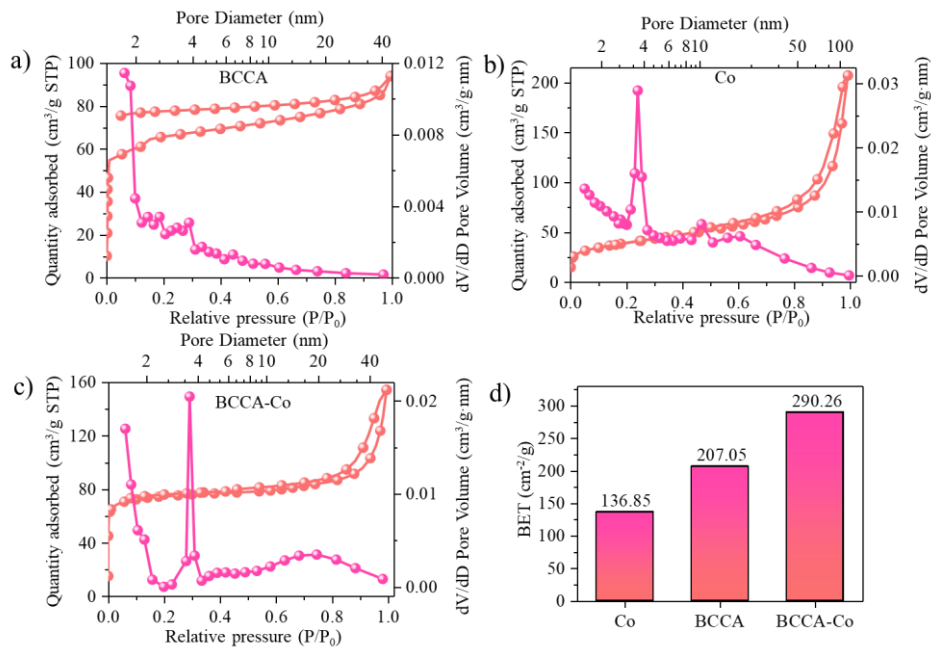


图 4-4 (a) BCCA; (b) Co; (c) BCCA-Co 的 N_2 吸附-脱附等温线与孔径分布;

(d) 则是三者的 BET

进一步地，如图 4-4(d)所示，BCCA-Co 的比表面积为 $290 \text{ cm}^2/\text{g}$ ，显著高于

BCCA($270 \text{ cm}^2/\text{g}$)和 Co 单质($137 \text{ cm}^2/\text{g}$)。这一结果表明, Co 颗粒的引入有助于气凝胶中微孔的形成,从而有效暴露更多的活性位点,进而促进了激活反应的进行。

4.2.4 元素和表面官能团分析

为了深入了解气凝胶中 ZIF-67 的原位形成过程,采用 FTIR 技术对样品进行了分析。图 4-5(a)表示碳化前各活化剂的 FTIR 图谱。从图中可看出,与纯 BCA 相比,BCA/ZIF-67 出现明显的新的振动吸收带,这些新振动吸收带主要来源于金属-有机配位和 2-MeIm 有机配体。例如, 426 cm^{-1} 和 1458 cm^{-1} 的振动带分别对应于 ZIF-67 中的 Co-N 拉伸振动和甲基弯曲振动^[172]。此外,在 $500\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ 范围内(虚线框内)的振动带属于 2-MeIm 环的面外振动,进一步表明 ZIF-67 已成功负载在气凝胶结构中^[172]。随后,经过碳化热解处理后, ZIF-67 的特征吸收峰消失,但含氧功能团(如 -C=O 、 -O-H 和 -C-H)仍然存在,这些官能团在激活与降解过程中发挥着关键作用^[139-140]。

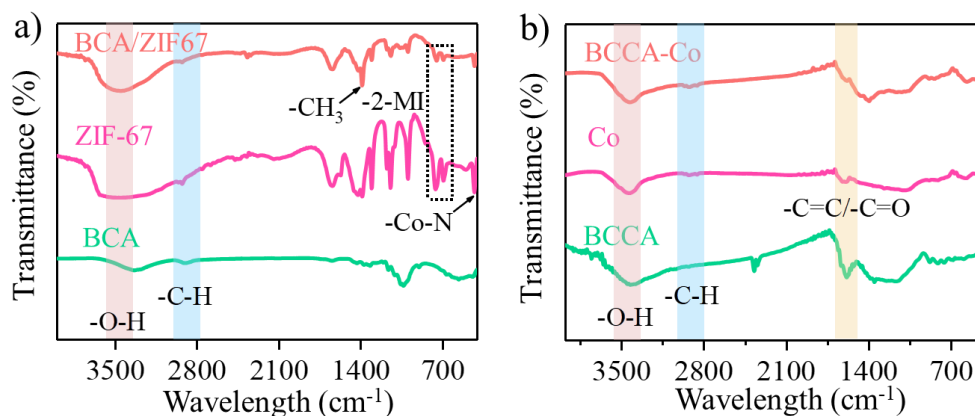


图 4-5 (a) BCCA、Co 和 BCCA-Co 的 FTIR 图谱:碳化前(a),碳化后(b)

为进一步确定活化剂的组成成分,本文对 BCCA-Co 进行了 XPS 分析。图 4-6(a)展示了 BCCA-Co 样品的 XPS 总谱,其中可以清楚地看到 C、元素 O、N、Co 展现出其独特的特征信号。N、通过 X 射线光电子能谱分析,观察到了 O 和 Co 元素的显著信号峰,这提示样品表面的主要化学成分是碳,且存在 O 和 Co 元素的共存,可能涉及某些复合材料或涂层的特征。图 4-6(b)显示了 C1s 谱的反卷积结果,包括了 C-C/C=C、C-O 及 C=O 等基团,揭示了石墨和无定形碳的存在,以及各种含氧官能团^[141-142]。图 4-6(c)展示了 O1s 谱的反卷积结果,峰值分别对应于 C-O、C=O 和 Co-O 官能团,表明样品表面含有多种氧化物结

构，尤其是 C-O 和 C=O 官能团的存在说明了表面有较强的氧化特性。而 Co-O 的峰则表明了钴元素与氧的化学结合。图 4-6(d)则展示了 Co2p 谱的高分辨率分析结果。Co2p 谱具有两个自旋轨道双峰以及两个卫星峰，两个双峰分别归属于零价钴(Co)及二价钴(Co²⁺)的 Co2p_{1/2} 和 Co2p_{3/2} 峰^[173]。此外，785.8 eV 和 802.4 eV 处还出现了两个卫星峰。Co2p 分析表明，BCCA-Co 样品中同时存在 Co 和 Co²⁺两种不同的钴价态，这可能与样品表面氧化状态的变化或钴的不同化学环境相关。

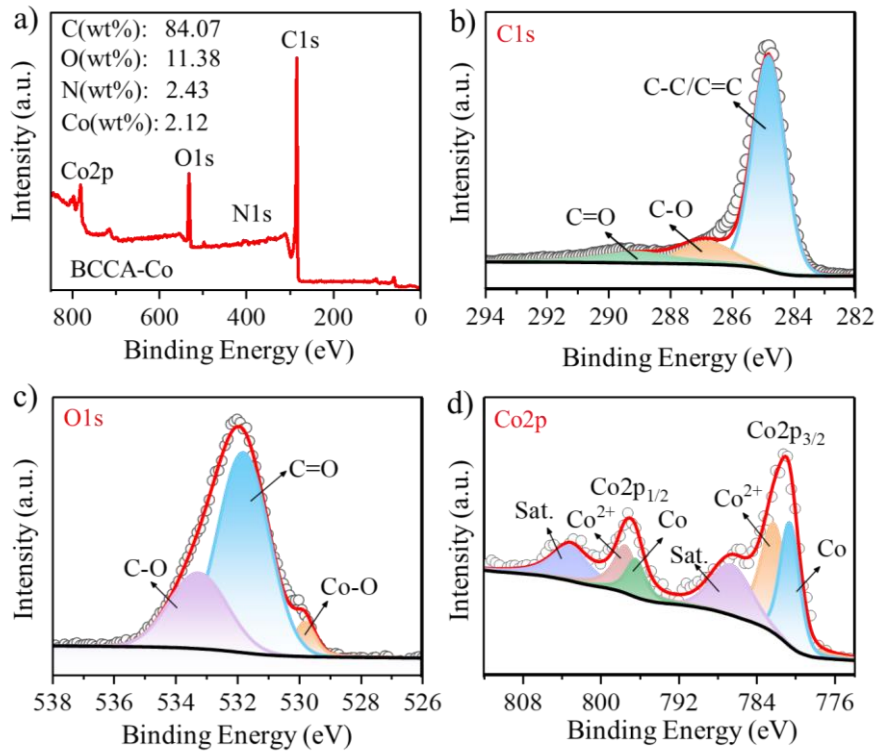


图 4-6 (a) BCCA-Co 的 X 射线光电子能谱(XPS)全光谱图; b) C1s; (c) O1s 和(d) Co2p 的 XPS 光谱图

4.3 不同活化降解体系的比较

以四环素(TC)为目标污染物，探讨 PMS、BCCA+PMS、Co/PMS 和 BCCA-Co/PMS 等不同体系的降解去除能力的差别。从图 4-7(a)中可以观察到，单独使用 PMS 进行降解时，四环素的去除效率较低，在 6 分钟内 TC 的去除率仅为 26%。这一结果表明，尽管 PMS 可以参与降解反应，但其去除效果受到限制。加入 BCCA、Co 等活化剂后，TC 去除率明显提高，在 6 min 内分别可去除 67%和 96%的 TC

污染物。表明活化剂可帮助 PMS 活化分解用于 TC 污染物的去除。而 BCCA-Co/PMS 体系具有超强的活化降解能力。该体系可在 5 min 内完全去除 TC 污染物，更值得注意的是该体系在前 30 s 内即可去除 95% 的 TC 污染物。这表明 BCCA-Co 活化效果优于 BCCA 及 Co 单质等活化剂。

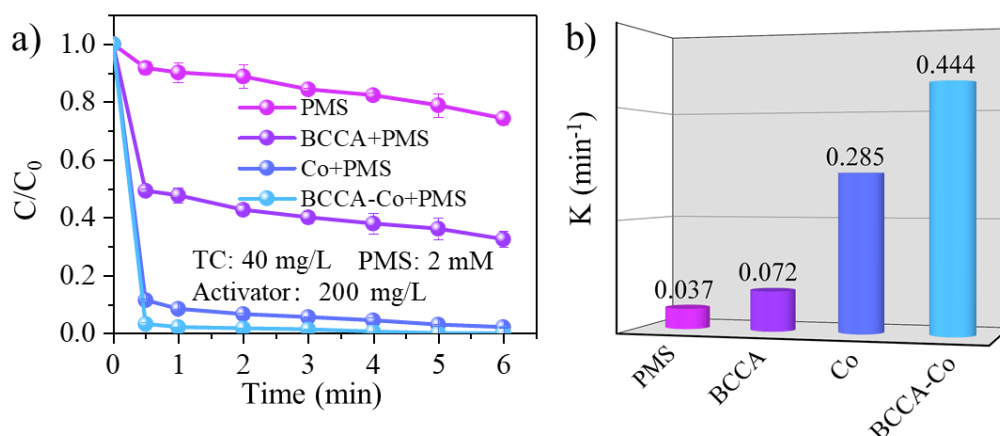


图 4-7 (a) PMS、BCCA/PMS、Co/PMS、BCCA-Co/PMS 等体系对 TC 的去除率；(b) 相应反应常数

类似地，图 4-7(b)展示了上述四种体系的反应速率常数(K)。其中，BCCA-Co 的反应速率常数为 0.444 min⁻¹ 高于其他体系，表明该体系具有最强的活化活性。这可能与气凝胶表面官能团和均匀分散的 Co 单质颗粒的活化特性密切相关，促进了 PMS 在降解反应中的活性氧物质的生成，进一步加速了四环素的降解过程。

4.4 BCCA-Co/PMS 体系的影响因素

4.4.1 BCCA-Co 投放量

为探索了活化剂投放量对 BCCA-Co/PMS 体系降解 TC 效果的影响，本章设计了 50、100、150、200、250 mg/L 等五个不同 BCCA-Co 投放量梯度。图 4-8(a) 和 4-8(b) 分别表示不同活化剂投放梯度下 TC 的去除能力及相应的反应速率常数 (K 值)。从图 4-8(a) 和图 4-8(b) 中可以观察到，随着 BCCA-Co 投放量由 50 mg/L 提高到 200 mg/L 时，TC 的去除率呈现逐步提升的趋势，由 92% 增加到了 100%。同样，反应速率常数 K 也随之增大。这一现象主要归因于活化剂投放量增加后，体系中活性位点和自由基的数量相应增加，这加速了 PMS 的活化分解成活性氧基团用于 TC 的降解去除。然而，当活化剂投放量进一步增加至 250 mg/L 时，

TC 的去除速率并未显著提高, 反而趋于平稳。这表明, 在此投放量下, 体系的降解效率已接近饱和。因此为避免材料的浪费, 同时兼顾四环素的去除效果的最大化, 后续实验中选择将 BCCA-Co 的投放量设定为 200 mg/L。

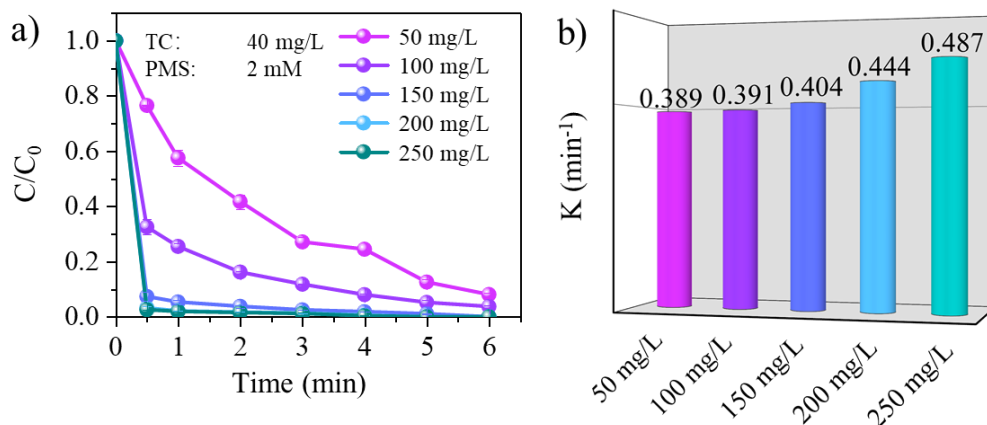


图 4-8 BCCA-Co/PMS 在不同活化剂投放量下对 TC 去除率(a)和反应常数(b)的影响

4.4.2 PMS 投放量

为探讨 PMS 投放量对 BCCA-Co/PMS 体系降解 TC 效果的影响。本章设计了 0.25、0.5、1、2、3 mM 等五个不同 PMS 投放量, 图 4-9(a)和 4-9(b)分别表示不同 PMS 投放梯度下 TC 的去除能力及相应的反应速率常数(K)。

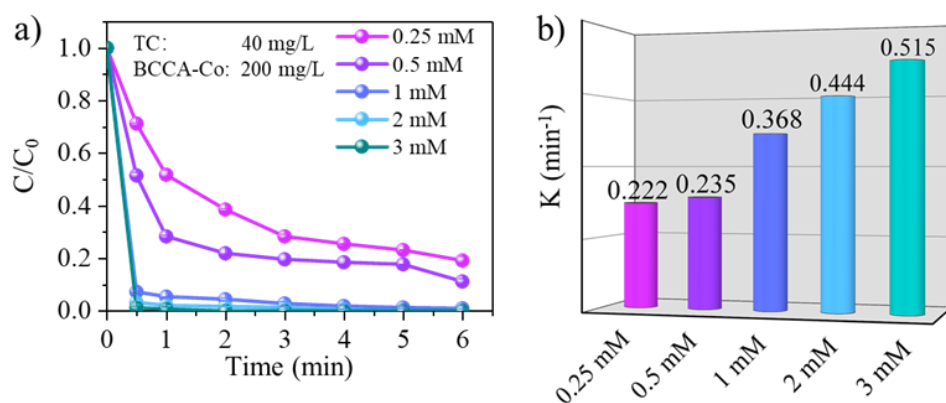


图 4-9 BCCA-Co/PMS 在不同 PMS 投放量下对 TC 去除率(a)和反应常数(b)的影响

从图 4-9(a)和图 4-9(b)可以明显看出, 随着 PMS 投放量的逐步增加, TC 的去除率逐渐提升, 反应速率常数 K 值也随之增大由 0.222 min⁻¹ 增大到了 0.515 min⁻¹。这一现象表明, PMS 的增量能有效促进 BCCA-Co/PMS 体系中自由基的生成, 从而提高了四环素的降解效率。特别是在 PMS 投放量达到 2 mM 时, 6 分钟内四环素的去除率便已达到了 100%, 表明该投放量下能够在短时间内完成四

环素的完全降解。然而，当 PMS 投放量进一步增加至 3 mM 时，TC 的去除速率并未得到显著提升，反而趋于平稳。这一现象可归因于过量的 PMS 无法进一步与活化剂表面的活性位点接触。此时，多余的 PMS 无法参与反应，反而可能导致体系中的自由基浓度趋于饱和，从而不再对降解速率产生明显影响。因此，为了保证高效降解的同时避免过量投放的资源浪费，后续实验中 PMS 的最佳投放量认定为 2 mM。

4.4.3 TC 初始浓度

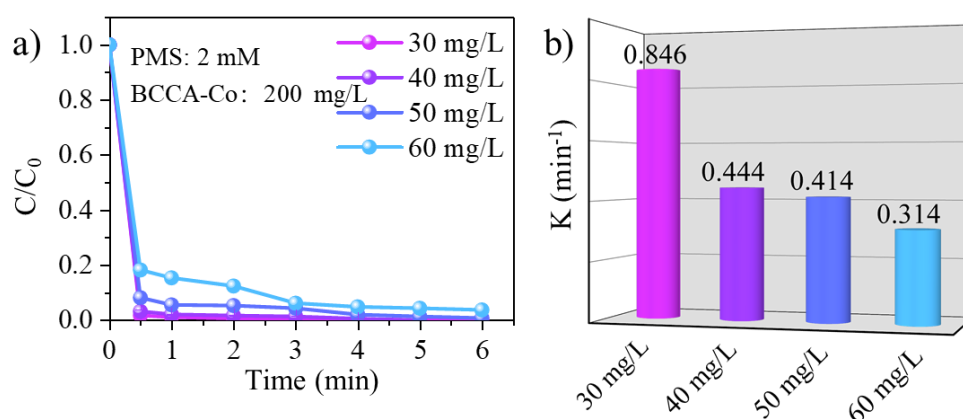


图 4-10 BCCA-Co/PMS 在不同初始 TC 浓度下对 TC 去除率(a)和反应常数(b)的影响

为探讨 TC 初始浓度对 BCCA-Co/PMS 体系降解效果的影响。图 4-10(a)和 4-10(b)展示了在不同初始四环素浓度(30、40、50、60 mg/L)下，BCCA-Co/PMS 体系的四环素去除率及相应的反应速率常数(K)。从图中可以看出，随着 TC 初始浓度的增加，TC 的去除率逐步下降， K 值也有所降低，由 0.846 min^{-1} 下降到了 0.314 min^{-1} 。这表明，随着四环素浓度的提高，BCCA-Co/PMS 体系的降解效率逐渐减弱。这可能是由于体系中的活化剂和 PMS 的总量是有限的。随着四环素浓度的增加，氧化剂与污染物之间的竞争加剧，使得 PMS 和 BCCA-Co 的活性位点不再能够充分接触和有效反应，从而导致降解速率的降低。因此，综合考虑 TC 浓度对体系降解效果的影响，本研究决定将 TC 的初始浓度固定为 40 mg/L，以进行后续实验的探讨。这一浓度下，体系能够保持较高的降解效率，并能够在实验条件下确保反应过程的稳定性与可控性。

4.4.4 反应温度

在本研究中，探索了不同环境温度对 BCCA-Co/PMS 体系降解效果的影响。环境因素，特别是温度和 pH 值，已被广泛证明对废水处理过程的效果具有显著

影响。因此,为了更好地模拟实际应用中的情况,本研究在不同的温度条件下评估了该体系的降解性能。

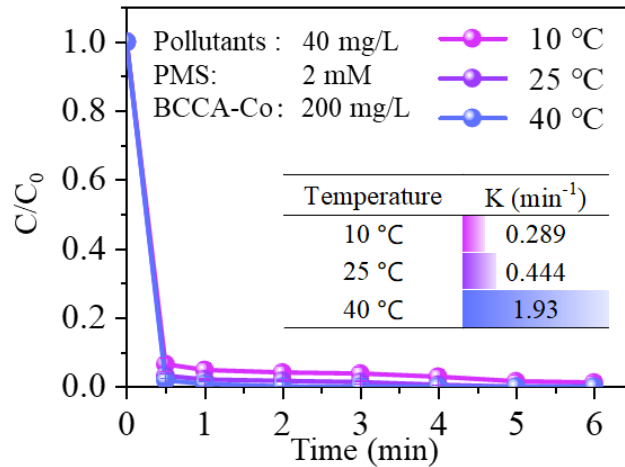


图 4-11 不同环境温度对四环素(TC)降解的影响

如图 4-11 所示,随着环境温度的升高,BCCA-Co 对 PMS 的活化效率显著增强。BCCA-Co 作为活化剂的激活机制表现出明显的嗜热特性,即随着温度升高,其活化性能得到了提升。这一效应主要归因于温度升高加速了自由基的形成,并增强了活化活性,从而提高了反应速率^[108, 145]。具体而言,随着温度从低温升高,BCCA-Co 激活的速率常数(k)由 0.289 min⁻¹ 增加到 1.93 min⁻¹,表明随着温度的升高,体系的活化效率得到了显著提升。更为重要的是,即使在较低的温度条件下(例如 10 °C),BCCA-700/PMS 体系仍能实现高达 98% 的四环素(TC)去除率。这表明 BCCA-Co/PMS 体系在较宽的温度范围(10-40 °C)内具有较强的适应性,能够在实际废水处理过程中应对不同环境条件的变化。

4.4.5 初始 pH 值

初始 pH 值在降解体系中对有机污染物的降解过程发挥着至关重要的作用。在 pH 值范围从 3 至 11 的初始条件下,我们探讨了 pH 值对目标化合物 TC 降解效率的影响。如图 4-12 所示,随着 pH 从 3 增加到 7,TC 的去除率有所提高由 94% 增加到 100%,同时反应速率常数(k)从 0.347 min⁻¹ 增加到 0.444 min⁻¹。但当 pH 值持续增加到 11 时,对污染物降解有轻微的抑制作用,TC 去除率下降到了 95%。这可能归因于中性或弱碱性环境可促进 HSO₅⁻ 向 SO₅²⁻ 的转化。这一转化有助于 ¹O₂ 的生成,而 ¹O₂ 是加速降解动力学的关键因素。此外,在酸性环境(pH≤3)中,H₂SO₅ 作为主要活性物质取代了 HSO₅⁻,同时抑制了 CoOH⁺ 的形成,而 CoOH⁺

作为过硫酸盐活化生成硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\bullet-}$)的关键中间体^[174]。高浓度 H^+ 会消耗部分 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和羟基自由基 ($\bullet\text{OH}$)，导致 $\text{pH}=3$ 时催化效率降低^[175]。在弱碱性至中性条件下($\text{pH}=5-9$)， $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 发生分解后与氢氧根离子(OH^-)反应生成 $\bullet\text{OH}$ ，两种自由基的协同作用显著提升了 TC 的降解速率。然而，在强碱性环境($\text{pH}=11$)下，高浓度 SO_5^{2-} 抑制了 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 的生成，从而降低了体系对 TC 的降解效能^[174]。但是 BCCA-Co/PMS 体系在广泛的 pH 范围(3-11)内最低也可去除 94% 的 TC 污染物，表现出良好的去除效果。

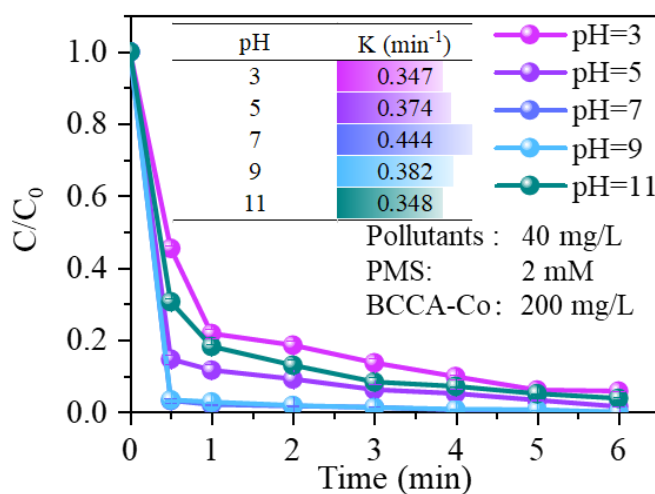


图 4-12 不同初始 pH 值对四环素(TC)降解的影响

4.5 BCCA-Co/PMS 体系的普适性

4.5.1 不同污染物

为了深入探讨 BCCA-Co/PMS 体系在不同污染物降解方面的适用性，本章选取了 MB 和 MO 两种常见的染料，作为代表性污染物，评估该体系在去除不同有机污染物方面的性能。如图 4-13 所示，BCCA-Co/PMS 体系在仅 4 分钟的反应时间内，能够对这两种染料实现 100% 的降解，表明该体系在染料类污染物的降解中具有非常高的效率和快速的反应速度。这一结果突出展示了 BCCA-Co/PMS 体系强大的去除能力，同时表明该体系在面对不同类型的有机污染物时，能够保持稳定且高效的降解性能。

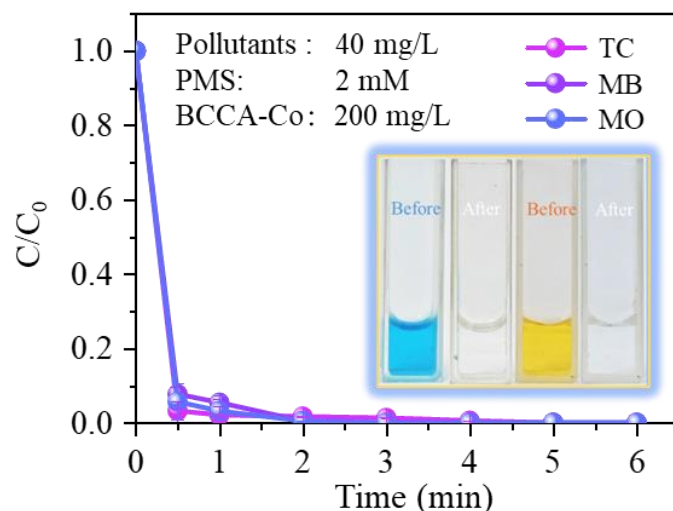


图 4-13 BCCA-Co/PMS 体系对各种污染物的去除效果

4.5.2 真实水环境

为进一步评估 BCCA-Co/PMS 体系在不同真实水质条件下的降解效果,本研究选取了三种典型水体基质,包括超纯水、自来水和湖水,并以四环素(TC)作为目标污染物进行实验。

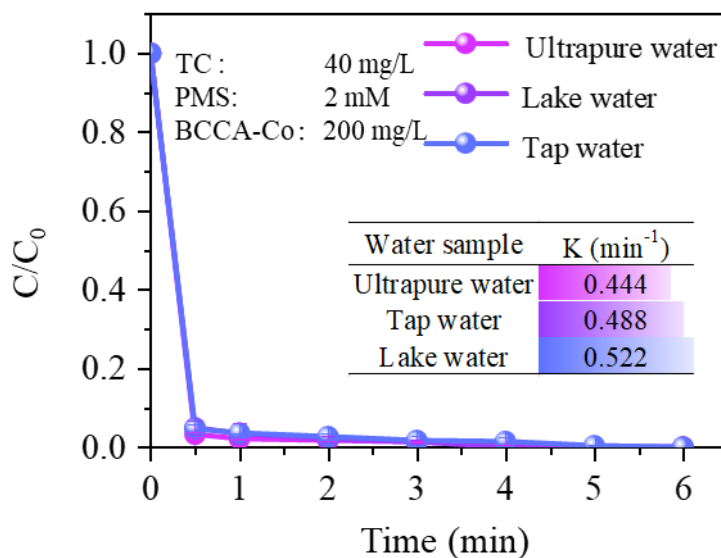


图 4-14 不同实际水体对四环素(TC)降解的影响

如图 4-14 所示, BCCA-Co/PMS 体系在这三种水质中均能够在 6 分钟内实现对四环素的完全去除,表现出卓越的降解效率。BCCA-Co/PMS 体系可在复杂水质环境中依然能够保持高效的污染物去除能力,这表明该体系 BCCA-Co/PMS 体系成为具有广泛应用潜力的水处理技术

4.6 循环稳定性

在本研究中, BCCA-Co/PMS 体系的循环使用能力被评估, 并通过图 4-15 展示了该体系在四次循环使用中的降解效果。结果显示, 随着循环使用次数的递增, TC 的去除效率呈现出显著的下降趋势。在初始应用阶段, 该系统表现出卓越的 TC 去除效能, 然而, 在经历了四轮活化降解实验后, 其去除率出现了明显的衰减, 最终降至 46%。这一变化反映了 BCCA-Co/PMS 体系在多次使用过程中的降解性能衰退。这可能归因于活化剂的稳定性、活性损失以及反应中间产物的积累。因此, BCCA-Co 的再生方法还需在未来的研究中进行改进, 以实现其可回收利用。

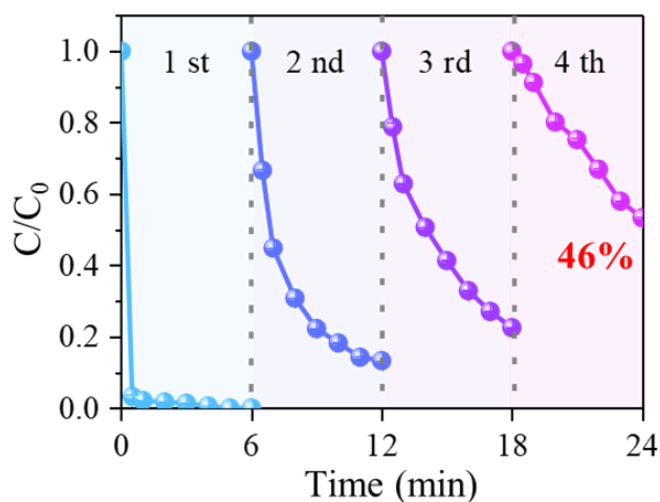


图 4-15 BCCA-Co 的可重复使用性能

4.7 活化降解机制

为深入探讨 BCCA-Co/PMS 体系对 TC 降解的活化具体机制。本章进行了自由基淬灭实验, 并利用 EPR 能谱对反应中的主要自由基进行了识别。在自由基淬灭实验中, 我们引入了不同的活性氧物质清除剂, 以区分各类活性自由基。其中 EtOH 能够有效清除 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\bullet\text{OH}$ 自由基, 而 TBA 则专门清除 $\bullet\text{OH}$, 从而使我们能够区分这两种自由基的作用。进一步地, 我们使用了 FFA 来清除 $^1\text{O}_2$ ^[156-157]。如图 4-16(a)所示, 当引入 EtOH 和 TBA 时, TC 的降解效率有所下降, 分别降至 83% 和 90%, 表明 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\bullet\text{OH}$ 自由基在反应中的贡献不可忽视。此外, 如图 4-16(b)所示, FFA 对降解效率的显著抑制, TC 去除率降低至 70%, 反应速率常数

k 降至 0.212 min^{-1} , 表明 $^1\text{O}_2$ 在降解过程中起主要作用, 该结果证明了自由基物种($\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\bullet\text{OH}$)及非自由基物种($^1\text{O}_2$)在 BCCA-Co/PMS 体系中共同促进 TC 的降解。为了进一步验证反应中活性氧物种的生成, 使用 EPR 测试来监测体系中自由基的动态变化。图 4-16(c)及(d)揭示, 在反应时间分别处于 0、1、5 分钟等不同阶段时, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 、 $\bullet\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的信号强度呈现出递增趋势, 这表明反应过程中活性自由基的生成量有所增加。这些结果进一步验证了在 BCCA-Co/PMS 体系中, ROS(包括 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 、 $\bullet\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$)在 TC 降解中的积极作用。

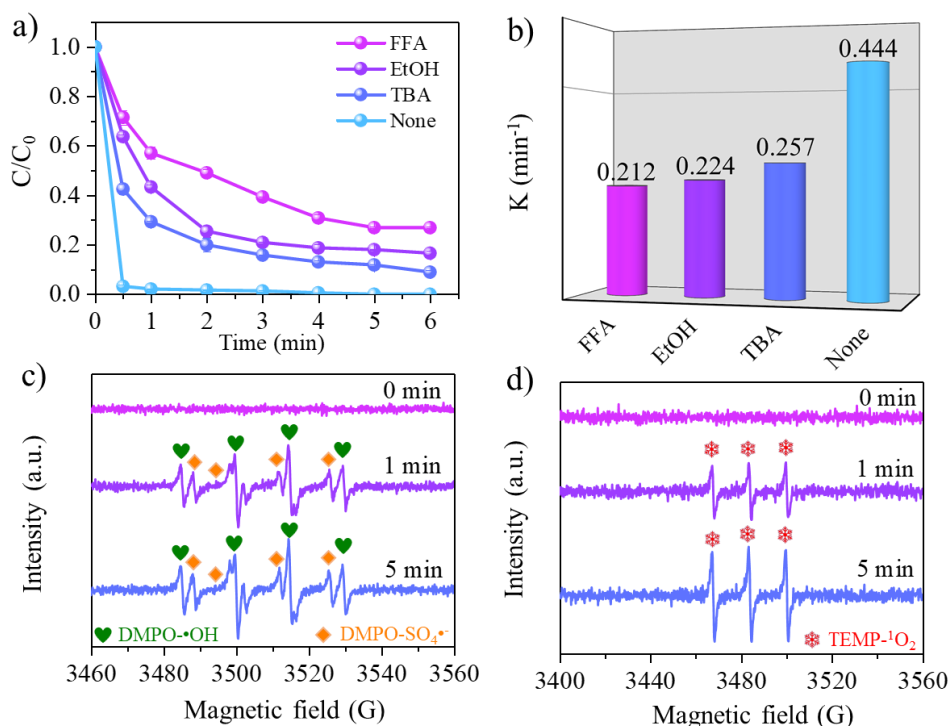


图 4-16 (a) 不同淬灭剂对 TC 降解的影响; 在淬灭剂浓度恒定为 10 mM 时; (b) 降解过程的速率常数 k ; (c) $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\bullet\text{OH}$ 的电子顺磁共振(EPR)测试; (d) $^1\text{O}_2$ 的 EPR 测试

4.8 本章小结

本章对 BCCA-Co/PMS 体系在降解四环素等有机污染物方面的性能进行了全面评估。通过详细的表征分析, 发现 BCCA-Co 活化剂具有较大的比表面积和丰富的孔结构, 为 PMS 的高效活化提供了充足的反应位点。其表面富含的官能团和多种 Co 价态的存在, 进一步增强了对 PMS 的活化性能。实验结果表明 BCCA-Co/PMS 可在 5 min 完全去除 TC 并在 30 s 内即可去除 95% 的 TC。此外该体系可在 4 min 完全去除亚甲基蓝和甲基橙, 显示了其广泛的适用性。而且

BCCA-Co/PMS 体系在较宽泛的温度(10-40 °C)及初始 pH 值(3-11)范围内条件下均表现出良好的适应性。该体系降解过程中,既有自由基途径也有非自由基途径, $^1\text{O}_2$ 作为主要反应物种参与降解过程。但该体系经过 4 次循环后只能保持超过 46% 的降解能力,因此 BCCA-Co 的再生方法还需在未来进行研究探讨。故此,本章提出了一种简单的方法,以生物质线圈气凝胶及 ZIF-67 为原料制备出均匀复杂 Co 金属颗粒的碳线圈气凝胶,展现极其高效的活化 PMS 降解有机污染物能力,为污水处理提供了良好的环保解决策略。

第 5 章 BCCA-Co₃O₄ 活化过硫酸盐高效降解有机污染物

5.1 引言

上一章节中介绍的负载有均匀纳米 Co 颗粒的 BCCA-Co 尽管活化 PMS 降解污染物的能力优异,但是存在循环稳定性较差的缺陷。为了进一步优化活化剂的循环性能,本章探索了多形态 Co₃O₄ 负载的碳线圈气凝胶,特别是花状 Co₃O₄(Co₃O₄F)的引入。BCCA-Co₃O₄F 活化剂结合了碳材料的高比表面积和 Co₃O₄ 的优异活化性能,其多形态的 Co₃O₄ 纳米结构进一步提高了活化剂的反应活性和稳定性。

为了全面了解该活化体系的降解性能,本章将系统探讨 BCCA-Co₃O₄F 活化剂的各种表征结果,并深入分析其在 PMS 体系中的活化降解效果。具体包括 BCCA-Co₃O₄F 活化剂的形貌和结构特征、比表面积和孔径分析、元素组成及表面官能团分析。同时,还将重点讨论影响 BCCA-Co₃O₄F/PMS 体系降解效果的各项因素,包括活化剂和 PMS 投放量、初始 pH 值、不同温度和污染物类型的影响。此外,循环稳定性和降解机制的分析也为评估该活化剂的实际应用潜力提供了重要依据。

5.2 多形态 Co₃O₄ 负载的碳线圈气凝胶表征

5.2.1 形貌结构分析

BCCA-Co₃O₄ 的具体制备方法及流程见 2.2.3 节。

为了解 Co₃O₄ 的形貌变化,使用扫描电子显微镜(SEM)进行了观察。结果如图 5-1 显示 Co₃O₄ 纳米结构会随着尿素及 NH₄F 的引入而发生显著变化,具体而言,如图 5-1(a)所示,仅加入 Co(NO₃)₂·6H₂O 时 Co₃O₄ 呈纳米颗粒状均匀分布于碳线圈气凝胶上,并且颗粒之间无聚集堆叠现象。放大图 5-1 (b)进一步验证 Co₃O₄ 颗粒的纳米级尺寸,且颗粒分布均匀,表明该合成条件下 Co₃O₄ 与碳线圈的结合较为稳定。如图 5-1 (c)所示,在反应体系中加入尿素后,Co₃O₄ 结构由纳米颗粒状转化为花状,花的直径约为 3-4 μm,且这些花状 Co₃O₄ 仍然牢固地分布于碳线圈骨架上,没有脱离碳线圈。通过高倍 SEM 进一步观察(图 5-1(d)),整个花状结

构是由众多纳米线组成的，这些纳米线长度约为 800 nm 左右，并相互连接形成三维花状结构。具体反应公式如下^[176]：

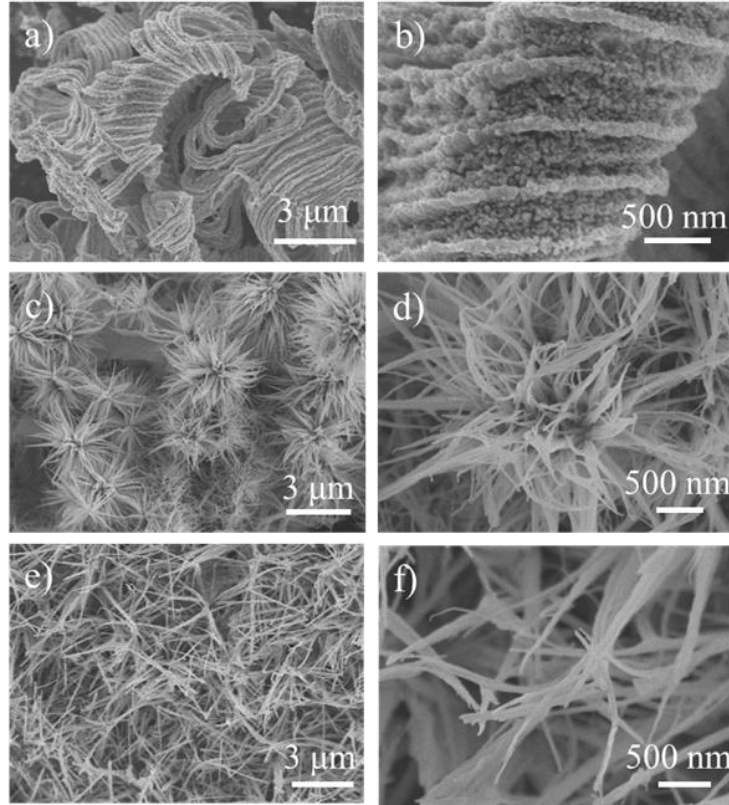
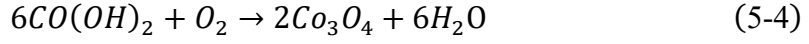
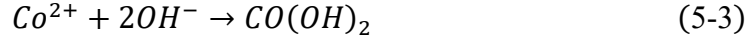
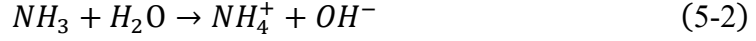
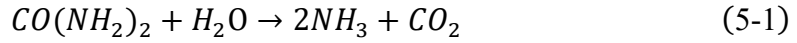
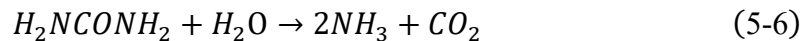
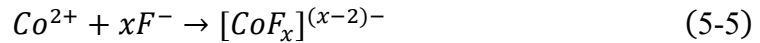
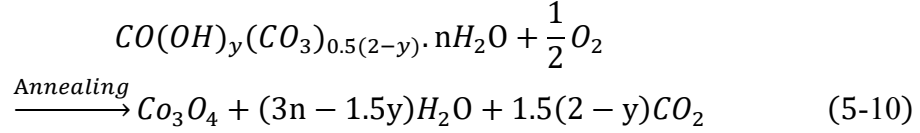
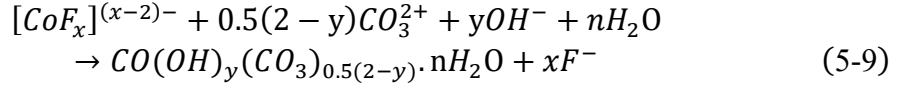
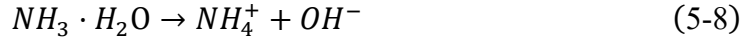
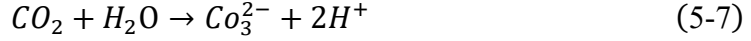


图 5-1 不同放大倍数的 SEM 形貌图：(a)和(b)：BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{P}$ ；(c)和(d)：BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ ；
(e)和(f)：BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{NW}$

在进一步加入氟化铵(NH_4F)后， Co_3O_4 的纳米结构出现了进一步的变化。图 5-1 (e)和图 5-1 (f)所示， Co_3O_4 由花状结构转变为杂乱生长的纳米线状结构，纳米线长度约为 1.5 μm 左右。纳米线状 Co_3O_4 在碳线圈骨架上密集生长，且大量纳米线相互交错形成了复杂的空隙结构。这一变化表明，氟化铵的加入促进了 Co_3O_4 的纳米线生长，这种复杂的三维结构有助于提高活化活性和反应性。具体反应公式如下^[176]：





5.2.2 晶体和分子结构分析

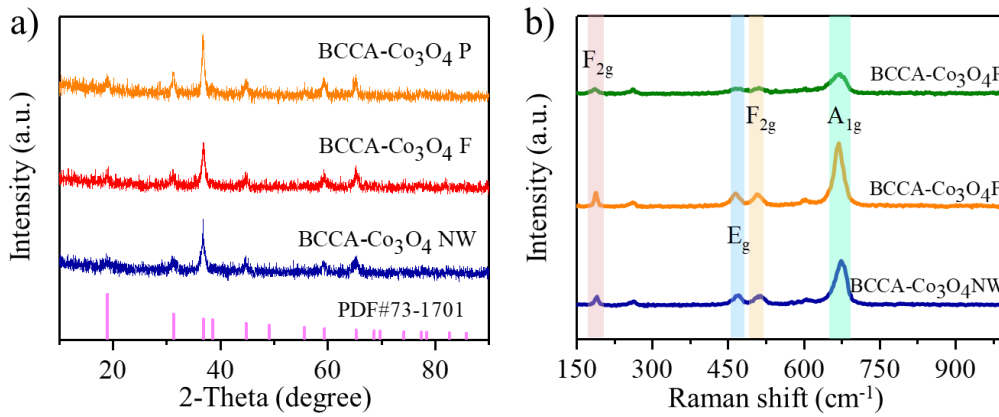


图 5-2 (a) BCCA-Co₃O₄P、BCCA-Co₃O₄F 和 BCCA-Co₃O₄NW 的 XRD 图谱；(b) 拉曼光谱

为了解活化剂晶体结构和分子结构，使用 XRD 和 Raman 进行了详细分析。图 5-2(a)展示了颗粒状、花状和纳米线状 Co₃O₄ 负载气凝胶的 XRD 谱图。从图中可以看出，尽管 Co₃O₄ 的形貌发生了变化，但无论是颗粒状、花状还是纳米线状 Co₃O₄ 在衍射角约 19°、31°、36°、44°、55°和 69°处均出现了 Co₃O₄ 的衍射峰，分别对应于(111)、(220)、(311)、(400)、(422)和(442)晶面^[177]。这些衍射峰的存在证明了 Co₃O₄ 的晶体结构保持了其典型的立方晶格结构，且形貌的变化对其晶体结构不造成影响。图 5-2 (b)展示了不同形态 Co₃O₄ 的 Raman 光谱。如图所示，所有测试样品的拉曼光谱在 193 cm⁻¹ 和 520 cm⁻¹ 位置展现出两个显著的峰，分别归因于 F_{2g} 模式振动，而 480 和 680 cm⁻¹ 处的峰则分别归因于 E_g 和 A_{1g} 模式振动^[178]。这表明 Co₃O₄ 的结构在这些样品中得到了保留。

5.2.3 比表面积和孔径分析

图 5-3(a-c)详细呈现了不同形态 Co₃O₄ 负载的碳线圈气凝胶的氮气吸附-解吸等温线以及相应的孔径分布特征。所有样品均呈现出了典型的 IV 型等温线特性，

这表明其孔隙结构中既包含了介孔也含有不规则孔隙。这种孔结构特征对于活化反应的提升具有重要意义。此外，如图 5-3(d)所示，BCCA-Co₃O₄F 样品的微孔比表面积(17.61 cm²/g)显著高于 BCCA-Co₃O₄P(14.35 cm²/g)和 BCCA-Co₃O₄NW(3.23 cm²/g)。较高的比表面积能够显著增加材料表面的活性位点数量，从而促进化学反应的激活过程，提高反应效率。

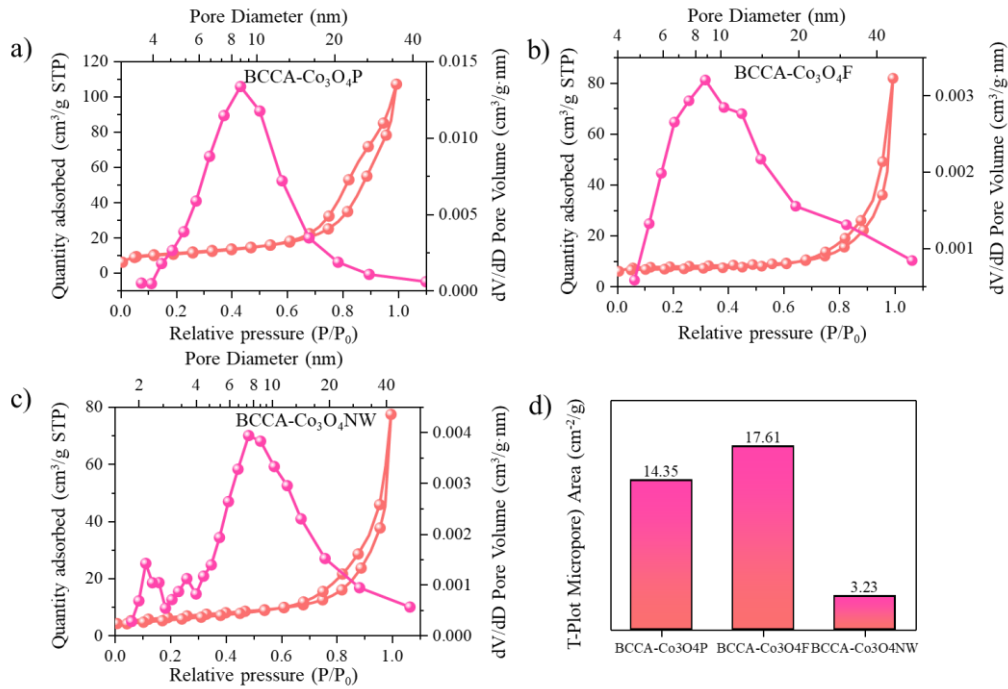


图 5-3 (a) BCCA-Co₃O₄P; (b) BCCA-Co₃O₄F; (c) BCCA-Co₃O₄NW 的 N₂ 吸附-脱附等温线与孔径分布; (d)则是三者的 T-Plot 微孔面积

介孔与大孔的存在显著提升了污染物与活性氧化物间的相互作用频率，并极大地增强了系统内的质量传递效率，从而加速了活化反应的动力学。因此，丰富的微孔结构有助于增加活性位点的可用性，介孔和大孔的组合有效促进了反应系统中分子扩散的动态过程。

5.2.4 元素和表面官能团分析

为了解活化剂表面的元素及官能团，采用 FTIR 技术进行了分析。参照图 5-4 所示，活化剂样品在波数约为 3402 cm⁻¹ 和 1617 cm⁻¹ 的吸收峰分别对应于吸附水分子中 O-H 基团的伸缩振动和弯曲振动模式。1374 cm⁻¹ 处的条带可能是吸附的 CO₂ 的弯曲振动。此外，699 和 574 cm⁻¹ 处的吸收带是由 Co-O 键的伸缩振动引起的^[179]。

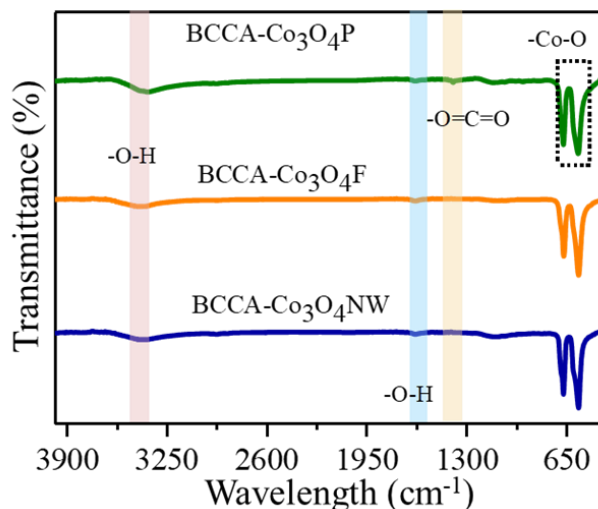


图 5-4 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{P}$ 、BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ 和 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{NW}$ 的红外光谱(FTIR)图谱

为了进一步探讨多形态 Co_3O_4 负载碳线圈气凝胶的元素组成及其表面官能团，本研究采用了 X 射线光电子能谱(XPS)技术进行分析，

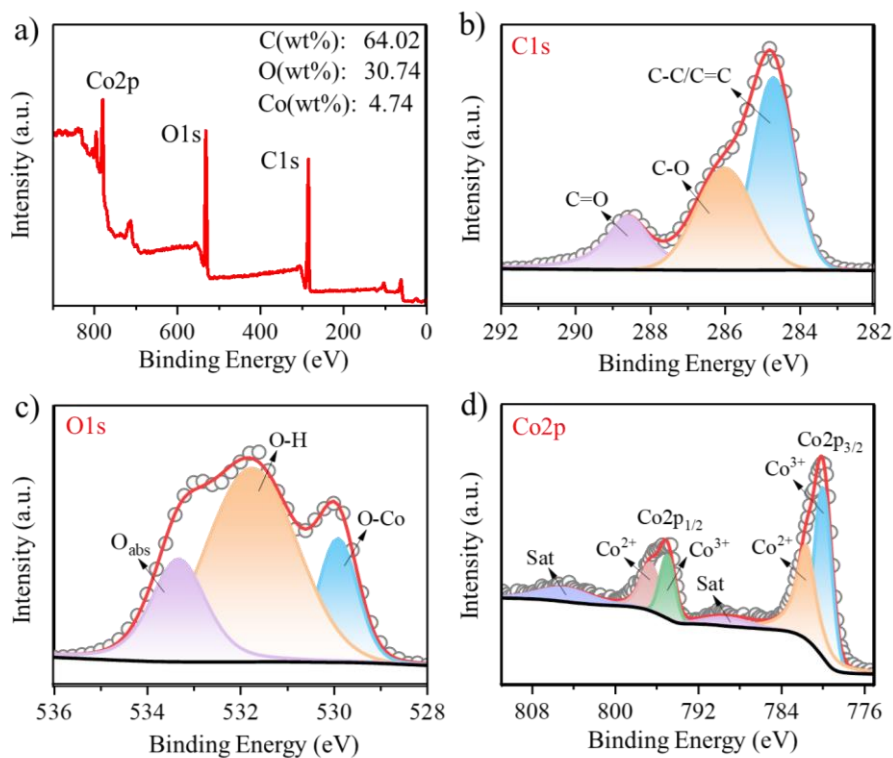


图 5-5 (a) BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ 的 X 射线光电子能谱(XPS)全光谱图；(b) C1s；(c) O1s 和(d) Co2p 的 XPS 光谱图

结果如图 5-5 所示。图 5-5(a)为 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ 样品的 XPS 总谱，分析表明，样品中含有 C、O 和 Co 等元素，其中 C 元素的信号峰强度明显高于 O 和 Co 元素，表明碳基材料在样品中占据主导地位。图 5-5(b)为 C1s 反卷积谱图，主要可

分为 C-C/C=C、C-O 和 C=O，其中 C-C/C=C 信号峰强度较为显著，表明存在较多的碳骨架结构并且表面存在氧化碳基团^[141-142]。图 5-5(c)为 O1s 谱的反卷积谱图，主要可分为吸附氧(O_{abs})、O-H 和 Co-O，表明 Co_3O_4 表面可能与氧发生化学结合，形成氧化物结构。 O_{abs} 本身还具有较高的迁移率，有助于活化氧化反应的进行。图 4-6(d)展示了 Co2p 谱的高分辨率光谱，Co2p 谱图中可以观察到两个主峰($Co2p_{1/2}$ 和 $Co2p_{3/2}$)以及两个卫星峰，主峰的结合能分别对应于 Co^{3+} 和 Co^{2+} 的存在。具体而言， $Co2p_{1/2}$ 和 $Co2p_{3/2}$ 的信号峰归属于 Co^{3+} ，而 Co^{2+} 的特征峰则对应 $Co2p_{1/2}$ 和 $Co2p_{3/2}$ 的另一组信号峰^[173]。此外，两个卫星峰进一步确认了 Co^{2+} 和 Co^{3+} 两种不同价态的 Co 离子共存于 BCCA- Co_3O_4F 样品中，证明了 Co_3O_4 的存在。

5.3 不同活化降解体系的比较

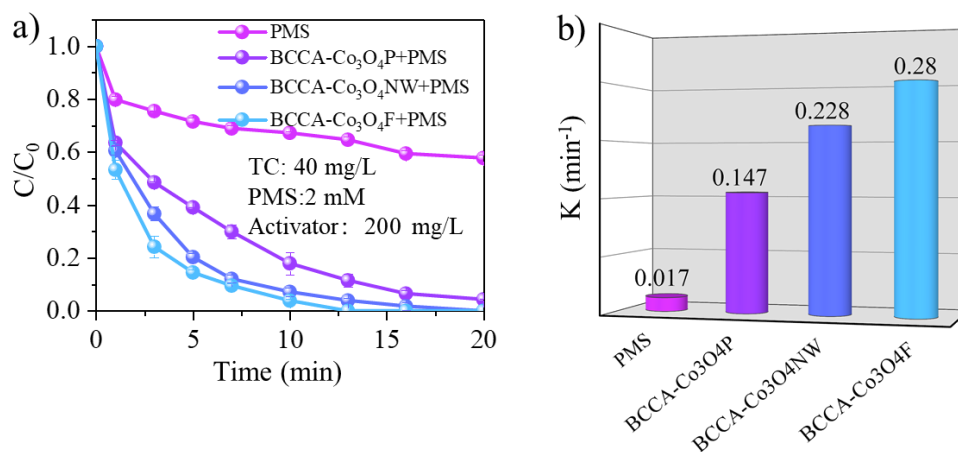


图 5-6 (a) PMS、BCCA- Co_3O_4P /PMS、BCCA- Co_3O_4F /PMS、BCCA- Co_3O_4NW /PMS 等体系对 TC 的去除率；(b) 相应反应常数

在不同活化降解体系的比较部分，图 5-6(a)为四种不同体系在降解 TC 过程中的去除率，包括单独使用 PMS、BCCA- Co_3O_4F /PMS、BCCA- Co_3O_4F /PMS 及 BCCA- Co_3O_4F /PMS 等体系。根据图 5-6(a)的结果可以观察到，单独使用 PMS 进行降解时，四环素的去除效果较差，20 分钟内的去除效率仅为 42%。这一现象表明，单独的 PMS 在降解四环素时活性不足，未能有效促进其降解。然而，随着活化剂的加入，四环素的去除率显著提高，表明活化剂对 PMS 的活化作用对降解效率有着明显的提升。进一步比较不同活化体系的去除效果，BCCA- Co_3O_4F /PMS 体系表现出优于其他体系的去除效果,该体系可在 13 min 内完全去

除 TC 污染物, 同样, 由图 5-6(b)可知, 其反应速率常数($k=0.28 \text{ min}^{-1}$)也明显高于其他体系。这表明, BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ 对 PMS 的活化效果最佳, 能够更有效地激活 PMS, 从而增强其对四环素的降解能力。

5.4 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 体系的影响因素

5.4.1 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ 投放量

为探讨活化剂投放量对 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 体系降解效果的影响。图 5-7(a)为在 50、100、150、200 和 250 mg/L 等不同活化剂投放量下, BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 体系对 TC 降解的去除率, 图 5-7(b)则呈现了对应的反应速率常数(k 值)。可以看出, 当 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ 投放量由 50 mg/L 增加到 200 mg/L 时, TC 的去除率有明显的上升, 从 80%提高到了 100%, 同样 k 值也由 0.074 min^{-1} 上升到了 0.28 min^{-1} 。这一现象主要归因于活化剂浓度的增加导致更多活性位点的暴露以及自由基的生成, 进而增强了 PMS 的激活效果, 提高了四环素的降解效率。值得注意的是当投放量增加到 200 mg/L 时, TC 污染物在 13 min 内完全被降解去除。

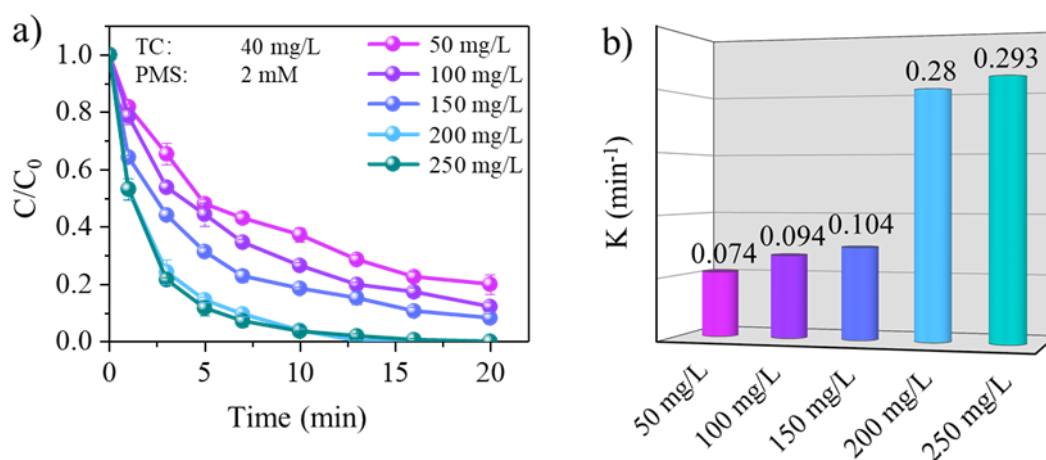


图 5-7 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 在不同活化剂投放量下对 TC 去除率(a)和反应常数(b)的影响

然而, 当投放量进一步增加至 250 mg/L 时, TC 的去除速率提升幅度很小。这可能是由于体系中活性位点的饱和。因此, 为了高效应用材料及 TC 去除率, 后续实验中选择了 200 mg/L 作为 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ 的最优投放量。

5.4.2 PMS 投放量

为探讨 PMS 投放量对 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 体系降解效果的影响。图 5-8(a)为 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 体系量在 0.25、0.5、1、2 和 3 mM 等不同浓度的 PMS 梯

度下对 TC 降解的去除率, 图 5-8 (b)则呈现了对应的反应速率常数。可以看出, 当 PMS 投放量由 0.25 mM 增加到 2 mM 时, TC 的去除率有明显的上升, 从 78% 提高到了 100%, 同样 k 值也由 0.079 min^{-1} 上升到了 0.28 min^{-1} 。这是因为 PMS 浓度的增加能够产生更多的活性自由基, 进一步增强了降解反应的效率。然而, PMS 投放量进一步增加至 3 mM 后, TC 的去除速率的提升较小, k 值仅增大了 0.011 min^{-1} 。这可能因为活化剂表面活性位点饱和, 限制了 PMS 与活性位点的更多有效接触, 减少了活性自由基的产生, 导致反应速率的增长趋于平缓。因此后续实验选择了 2 mM 作为 PMS 的最优投放量。

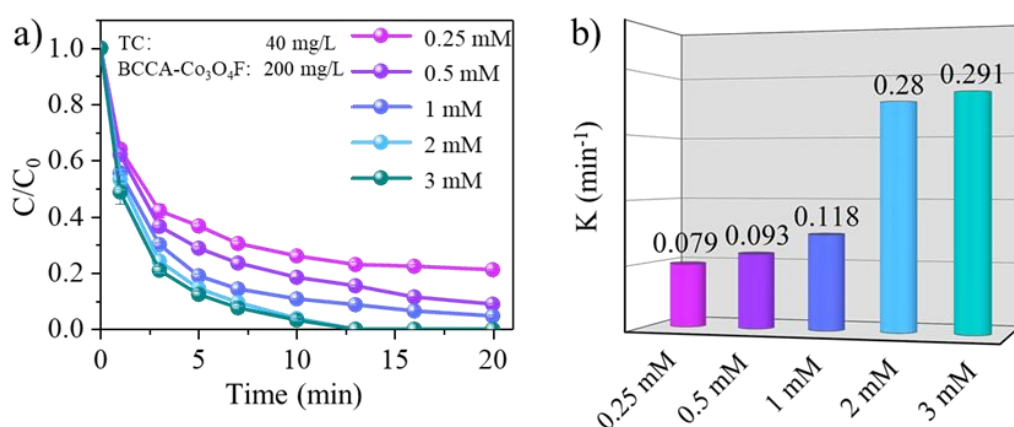


图 5-8 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 在不同 PMS 投放量下对 TC 去除率(a)和反应常数(b)的影响

5.4.3 TC 初始浓度

为探讨 TC 初始浓度对 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 体系降解效果的影响。图 5-9(a)为 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 体系在 30、40、50、60 和 70 mg/L 等不同梯度 TC 初始浓度下对 TC 的去除率, 图 5-9(b)则为对应的反应速率常数(k 值)。可以看出, 在较低浓度(30 mg/L 和 40 mg/L)下, BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 体系可在 13 min 内完全去除 TC 污染物。当浓度升至 70 mg/L 时, TC 去除率降至到了 77%。 k 值也降到了 0.061。这可能因为系统中活化剂和 PMS 的总量有限。在较高的 TC 浓度下, 氧化剂和反应物之间的竞争加剧, 导致可供参与降解反应的活性物质减少, 从而抑制了降解反应的速率。因此, 固定 TC 的初始浓度为 40 mg/L 作为后续实验的基础。

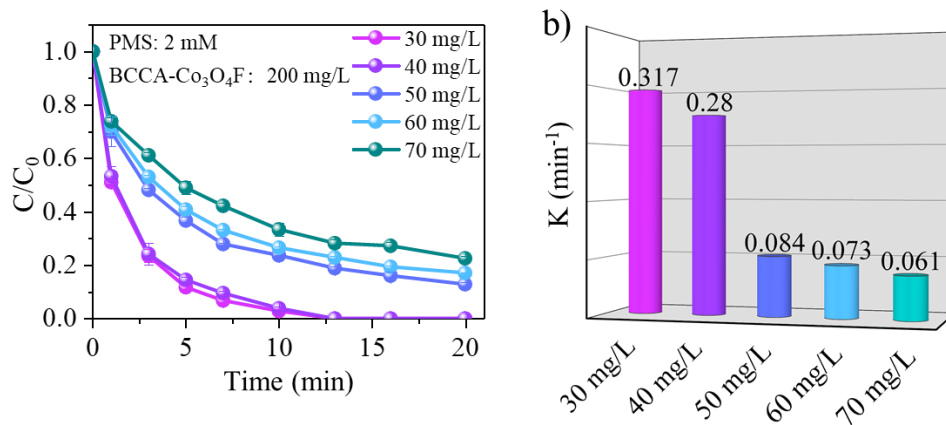


图 5-9 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 在不同初始 TC 浓度下对 TC 去除率(a)和反应常数(b)的影响

5.4.4 反应温度

图 5-10 为环境温度对 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 去除率的影响图。图中可以看出，温度由 10 °C 升高到 40 °C 时，TC 的去除率由 94% 增加到 100%，同样速率常数 (k) 从 0.13 min $^{-1}$ 增加至 0.5 min $^{-1}$ 。表明 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ 对 PMS 的活化为吸热反应，温度的升高可以促进反应动力学的进行。这可能是因为温度的提高加速了反应中的自由基生成过程，使得 PMS 能够更有效地与污染物反应，从而提升了体系的整体降解能力^[141-142]。更为重要的是，即使在较低温度(10 °C)下，BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 体系仍然能够实现 94% 的 TC 去除率，表明该体系在 10-40 °C 的宽温度范围内具有较好的稳定性和良好的降解效果。

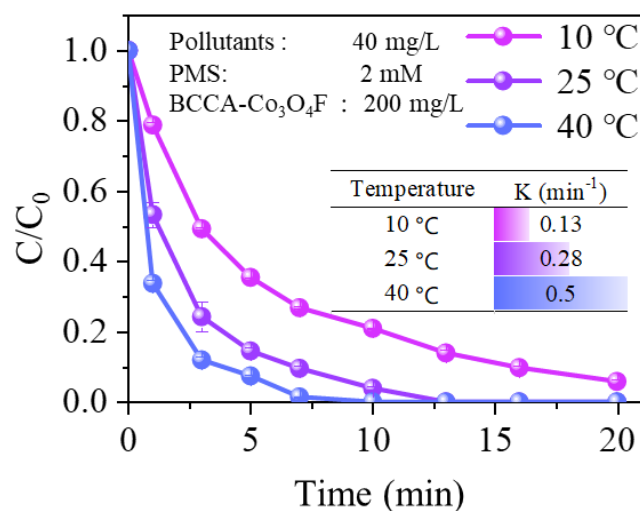


图 5-10 不同环境温度对四环素(TC)降解的影响

5.4.5 初始 pH 值

为探讨初始 pH 值对 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 体系降解效果的影响，图 5-11 为

PH=3、5、7、9、11 等不同 PH 梯度下四环素(TC)的去除率及反应速率常数(k 值)。可以看出, pH 从 3 增加到 7, TC 的去除率有所提高由 45%增加到 100%, 同时反应速率常数(k)从 0.024 min^{-1} 增加到 0.28 min^{-1} 。但当 pH 值持续增加到 11 时, 对污染物降解有轻微的抑制作用, TC 去除率下降到了 89%。原因可能与 4.4.5 结论相似。在 $\text{pH} \leq 3$ 时, H_2SO_5 会取代了 HSO_5^- 并抑制 CoOH^+ 的形成^[174]。高浓度 H^+ 还会消耗部分 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和羟基自由基 ($\bullet\text{OH}$), 导致催化效率降低。在弱碱性至中性条件下($\text{pH}=5-7$), $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 发生分解后与氢氧根离子(OH^-)反应生成 $\bullet\text{OH}$, 两种自由基的协同作用会显著提升四环素(TC)的降解速率^[174]。在 $\text{pH}=11$ 时, 高浓度 SO_5^{2-} 抑制了 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 的生成, 从而降低了体系对 TC 的降解效能。

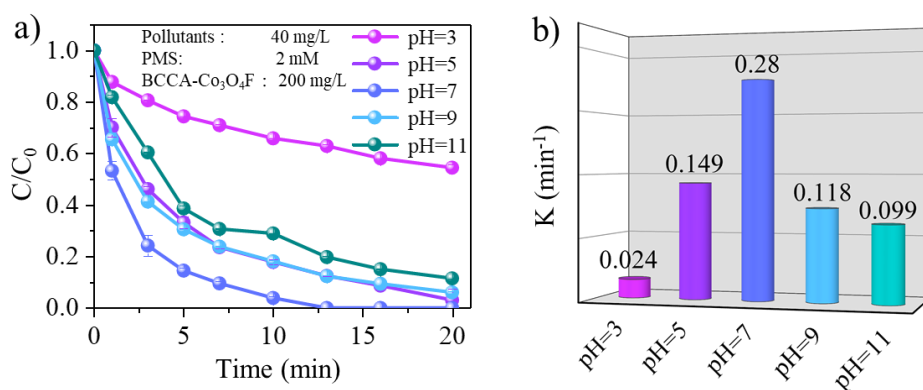


图 5-11 不同初始 pH 值对四环素(TC)降解的影响

5.5 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 体系的普适性

5.5.1 不同污染物

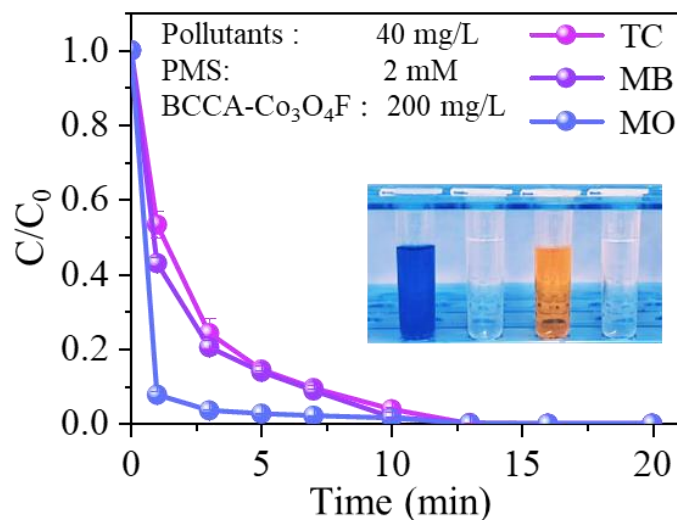


图 5-12 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 体系对各种污染物的去除效果

为了进一步评估 BCCA-Co₃O₄F/PMS 体系在处理不同类型污染物时的表现,本研究选取了 MB 和 MO 作为代表性染料,测试其在该体系中的降解效果。如图 5-12 所示, BCCA-Co₃O₄F/PMS 体系在 13 分钟内对这两种染料实现了近乎完全的降解,降解效率达到 100%。证明了 BCCA-Co₃O₄F/PMS 体系的高效性和广泛适用性。

5.5.2 真实水环境

为了进一步评估 BCCA-Co₃O₄F/PMS 体系在不同水环境下的降解效果,本研究探讨了该体系在不同水体基质中的 TC 降解性能,包括超纯水、自来水和湖水。如图 5-13 所示, BCCA-Co₃O₄F/PMS 体系在三种不同水质中均能 13 分钟内完全去除四环素。这一结果表明, BCCA-Co₃O₄F/PMS 体系在多种水质条件下的广泛适用性,展示了其在实际水处理场景中的巨大潜力。

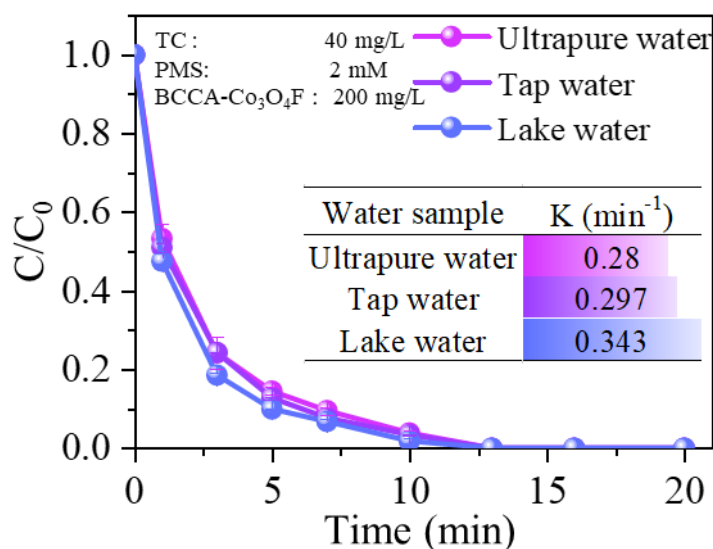


图 5-13 不同实际水体对四环素(TC)降解的影响

5.6 循环稳定性

为了评估 BCCA-Co₃O₄F/PMS 体系的循环稳定性,本研究进行了四次连续的循环使用实验,测试该体系在每次使用后的 TC 降解效果。图 5-14 展示了实验结果,随着循环次数的增加,TC 的去除效率呈现出显著的下降趋势。这可能是 BCCA-Co₃O₄F 表面活化活性位点在连续的活化过程中有所损耗,四环素的中间产物可能在气凝胶表面堆积,阻塞了部分活性位点,从而影响了活化剂的活性。但尽管如此,经过四次循环使用后,TC 的去除率依然保持在 82%左右,表明该

体系具有较强的循环使用能力和较好的稳定性，远高于前一章节中 BCCA-Co/PMS 体系。

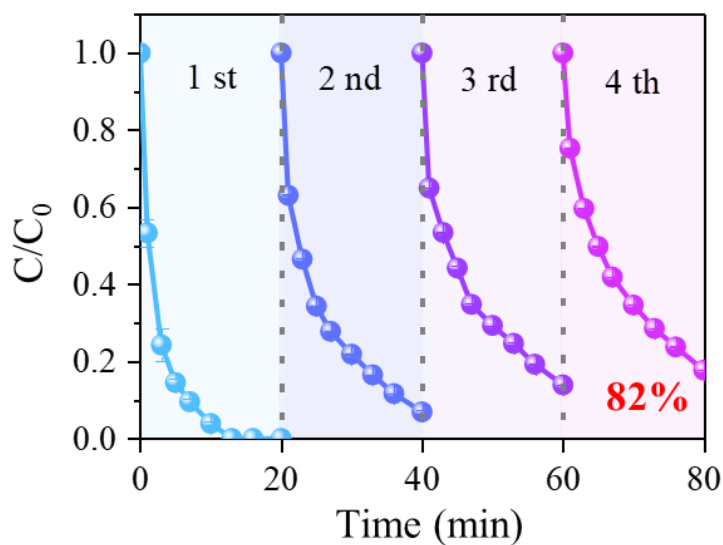


图 5-14 BCCA-Co₃O₄F 的可重复使用性能

5.7 活化降解机制

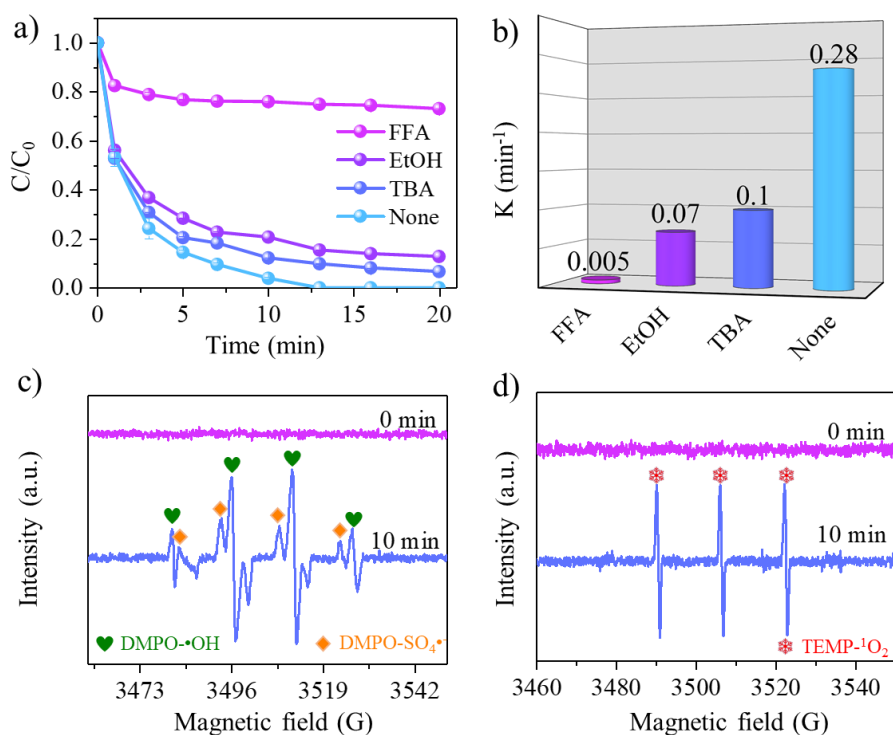


图 5-15 (a) 不同淬灭剂对四环素(TC)降解的影响；在淬灭剂浓度恒定为 10 mM 时；(b) 降解过程的速率常数 k；(c) SO₄·⁻和·OH 的电子顺磁共振(EPR)测试；(d) ¹O₂ 的 EPR 测试

图 5-15 为自由基淬灭实验及电子顺磁共振(EPR)光谱分析以识别主要的反应物种, 揭示降解机制。为了确定不同活性氧物质(ROS)的作用, 实验中使用了多种 ROS 清除剂。其中, 乙醇(EtOH)能够有效清除 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\bullet\text{OH}$, 而 TBA 则专门针对 $\bullet\text{OH}$, 从而有助于区分这两类自由基, 而糠醇(FFA)则用来清除单线态氧($^1\text{O}_2$)^[156-157]。从图 5-15(a)可以看出, 添加 EtOH 和 TBA 后, TC 的降解效果出现一定程度的抑制, 降解率分别下降到 87%和 93%。这表明 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\bullet\text{OH}$ 自由基在降解过程中发挥了一定作用。此外, 加入 FFA 后, TC 的降解效率显著降低, 只可去除 27%, 并且如图 5-15(b)所示, 反应速率常数下降至 $k=0.005 \text{ min}^{-1}$, 这表明单线态氧($^1\text{O}_2$)在 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 体系中对 TC 降解起到了主要作用。为了进一步验证 ROS 的生成, 研究还进行了 EPR 分析, 如图 5-15(c)和 5-15(d)所示, 实验结果表明 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 、 $\bullet\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的信号强度随着反应时间的延长逐步增加, 进一步证明了这些反应性自由基的生成。总体而言, EPR 分析和淬灭实验的综合结果确认了体系中 ROS 的存在。

5.8 本章小结

本章对多形态 Co_3O_4 负载的碳线圈气凝胶的形貌和晶体结构分析进行了详细分析, 确定了 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ 活化剂具备较大的比表面积、适中的孔径结构和丰富的表面官能团, 有较强的 PMS 活化潜力。随后对 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 体系中降解污染物的性能进行了全面评估。实验结果表明 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ /PMS 可在 13 分钟内完全去除四环素、亚甲基蓝和甲基橙, 显示了其广泛的适用性。此外, 该体系对于不同水质和污染物的适应性较强, 显示出其广泛的应用前景。本章还对 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ 活化剂的循环稳定性进行了测试, 结果表明, 该活化剂具备较好的稳定性和较长的使用寿命, 在四次循环使用后还可保持 82%的降解能力。体系降解过程中既有自由基途径也有非自由基途径, 单线态氧作为主要反应物种参与降解过程。综上所述, BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ 活化剂在 PMS 体系中展现出了高效的降解性能和良好的稳定性, 具有重要的应用潜力。未来的研究将进一步优化活化剂的结构, 并探索其在实际环境污染治理中的应用。

第6章 总结

现如今，持久性有机污染物严重影响了生态系统和人类健康，PMS 氧化法因高效、简便、经济和最小化二次污染等特点被广泛用于水环境有机污染物去除领域。PMS 氧化法的关键在于 PMS 被活化分解形成多种活性氧物质物质，这些物质具有降解污染物的潜力。为此，本文以废弃茶叶中的天然螺旋导管为原料设计了生物质碳线圈气凝胶、负载纳米 Co 金属颗粒的碳线圈气凝胶和负载特殊形态 Co_3O_4 的碳线圈气凝胶用于 PMS 活化降解有机污染物。系统的研究了各活化剂的形貌与结构、表面元素及官能团、活化降解能力和活化机制。主要结论如下：

(1) 生物质碳线圈气凝胶(BCCA)内部螺旋碳线圈结构完整并相互堆叠形成了复杂的三维网络结构。BCCA 具有轻质、密度低、良好的弹性和优异的机械稳定性等特点。碳化温度影响 BCCA 的比表面积、孔隙率以及含氧官能团，从而影响污染物的吸附性能和对 PMS 的活化能力。BCCA 能有效活化 PMS 以降解有机污染物，最佳体系 BCCA-700/PMS 在 10 分钟内对亚甲基蓝和甲基橙的去除率超过 95%，在 90 分钟内对四环素的去除率达到 96.5%。降解过程中，既有自由基途径也有非自由基途径， $^1\text{O}_2$ 为主要反应物质。多个因素的协同作用显著提高了污染物去除效率。此外，BCCA 循环稳定性优异，在经过 4 次循环后仍可降解 80% 的污染物，且对植物生长的影响较小，具有较高的环境安全性。该系统在广泛的 pH 值和温度条件下均能有效工作，适用于实际水处理。

(2) 以生物线圈气凝胶及 ZIF-67 为原料，使用简单的原位浸渍生长及碳化热解工艺制备了碳线圈气凝胶和纳米 Co 单质的复合材料：BCCA-Co。具有优异孔隙结构的碳线圈结构成为了纳米 Co 单质的良好载体，显著缓解了 Co 单质的团聚现象。纳米 Co 单质的负载为活化剂 BCCA-Co 提供了更大的比表面积和丰富的孔结构，为 PMS 的高效活化提供了充足的反应位点。表面富含的官能团和多种 Co 价态的存在使得 BCCA-Co 具有极优异的 PMS 活化能力，BCCA-Co/PMS 体系可在 5 min 完全去除 TC 并在 30 s 内即可去除 95% 的 TC。此外该体系可在 4 min 完全去除亚甲基蓝和甲基橙。而且 BCCA-Co/PMS 体系在较宽泛的温度(10-40 °C)及初始 pH 值(3-11)范围内条件下均表现出良好的适应性。同样该体系降解

过程为自由基与非自由基协调作用， $^1\text{O}_2$ 为主要活性氧物质。但该体系循环再生能力较差，4 次循环后只可降解 46% 的污染物，因此 BCCA-Co 的再生方法还需在未来进行研究探讨。

(3) 以 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 和 NH_4F 为形貌调控剂，经简单的水热法及 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 氧化工艺成功在碳线圈气凝胶负载上三种不同形貌的 Co_3O_4 (分别为颗粒状(P)、花状(F)和纳米线状(NW))。 Co_3O_4 的不同形貌和尺寸影响了活化剂的结构及活化能力。其中 BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ 活化剂具备较大的微孔面积、丰富孔径结构和丰富的表面官能团。BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}/\text{PMS}$ 表现出优异的降解能力。可在 13 分钟内完全去除四环素、亚甲基蓝和甲基橙。此外，该体系可以应用于多种水质和污染物。BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ 活化剂的循环稳定性得到了极大的改善，四次循环使用后仍可去除 82% 的污染物。综上所述，BCCA- $\text{Co}_3\text{O}_4\text{F}$ 为一种高效可循环的活化剂，有望应用于实际水环境污染治理。

参考文献

- [1] Gorjian S, Ghobadian B. Solar desalination: A sustainable solution to water crisis in Iran[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 48: 571-584.
- [2] Gusain R, Gupta K, Joshi P, etc. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2019, 272: 102009.
- [3] Wang Z, Xu S, Cai J, etc. Perspective on photoelectrocatalytic removal of refractory organic pollutants in water systems[J]. *ACS ES&T Engineering*, 2022, 2(6): 1001-1014.
- [4] Miyah Y, Messaoudi N, Benjelloun M, etc. Advanced applications of hydroxyapatite nanocomposite materials for heavy metals and organic pollutants removal by adsorption and photocatalytic degradation: A review[J]. *Chemosphere*, 2024, 358: 142236.
- [5] Clarke R, Healy M G, Fenton O, etc. Quantitative risk assessment of antimicrobials in biosolids applied on agricultural land and potential translocation into food[J]. *Food Research International*, 2018, 106: 1049-1060.
- [6] Drout R J, Robison L, Chen Z, etc. Zirconium metal–organic frameworks for organic pollutant adsorption[J]. *Trends in Chemistry*, 2019, 1(3): 304-317.
- [7] Liu K, Xu T, Hu S, etc. High-efficiency electro-Fenton synergistic electrocoagulation for enhanced removal of refractory organic pollutants[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 370: 122873.
- [8] Kose-Mutlu B, Ilyasoglu G, Ardic R, etc. Removal of emerging organic micropollutants from real hospital wastewater by modified ultrafiltration membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 357: 129960.
- [9] Mohammadi S A, Najafi H, Zolgharnian S, etc. Biological oxidation methods for the removal of organic and inorganic contaminants from wastewater: A comprehensive review[J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 843: 157026.

-
- [10] Kumar A, Rana A, Sharma G, etc. Recent advances in nano-Fenton catalytic degradation of emerging pharmaceutical contaminants[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 290: 111177.
 - [11] Luo H, Zeng Y, He D, etc. Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127191.
 - [12] Wojnárovits L, Homlok R, Kovács K, etc. Oxidation and mineralization rates of harmful organic chemicals in hydroxyl radical induced reactions[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2024, 281: 116669.
 - [13] Kumar A, Indhur R, Bux F, etc. Recent advances in mechanistic insights into microplastics mitigation strategies via emerging advanced oxidation processes: Legislation, challenges, and future direction[J]. *Science of The Total Environment*, 2024, 957: 177150.
 - [14] Peng Y, Tang H, Yao B, etc. Activation of peroxymonosulfate (PMS) by spinel ferrite and their composites in degradation of organic pollutants: A Review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414: 128800.
 - [15] Ghanbari F, Moradi M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 41-62.
 - [16] Cai M, Gowrisankaran S, Gregor M, etc. Unravelling the activation mechanism of oxidants using copper ferrite nanopowder and its application in the treatment of real waters contaminated by phenolic compounds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481: 148623.
 - [17] Deng Z, Li N, Jiang H, etc. Pretreatment techniques and analytical methods for phenolic endocrine disrupting chemicals in food and environmental samples[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 119: 115592.
 - [18] Coster S D, Larebeke N. Endocrine-disrupting chemicals: associated disorders and mechanisms of action[J]. *Journal of Environmental and Public Health*, 2012, 2012: 1-52.

- [19] 张娜娜, 张文杰. 饲料中酚类物质对畜禽生长和健康的影响[J]. 中国畜牧业, 2025, 02: 59-60.
- [20] William W, Messai A. M, Penny P. G. etc. Phenolic compounds in water: sources, reactivity, toxicity and treatment methods | intechopen[J]. Phenolic compounds-natural sources, importance and applications, 2017, 12: 419-443.
- [21] Delfino J, Dube J. Persistent contamination of ground water by phenol[J]. Journal of Environmental Science and Health . Part A, 1976, 11(6): 345-355.
- [22] Farias M, Prediger P, Vieira M G A. etc. Conventional and green-synthesized nanomaterials applied for the adsorption and/or degradation of phenol: A recent overview[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 367: 132980.
- [23] Molla A, Youk J H. Chemical clock reactions with organic dyes: Perspective, progress, and applications[J]. Dyes and Pigments, 2022, 202: 110237.
- [24] Azari A, Nabizadeh R, Nasser S, etc. Comprehensive systematic review and meta-analysis of dyes adsorption by carbon-based adsorbent materials: Classification and analysis of last decade studies.[J]. Chemosphere, 2020, 250: 126238.
- [25] Moradihamedani P. Recent advances in dye removal from wastewater by membrane technology: a review[J]. Polymer Bulletin, 2021, 79(4): 2603-2631.
- [26] Ceretta M B, Vieira Y, Wolski E A, etc. Biological degradation coupled to photocatalysis by ZnO/polypyrrole composite for the treatment of real textile wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 35: 101230.
- [27] Nayagam J O, Prasanna K. Utilization of shell-based agricultural waste adsorbents for removing dyes: A review[J]. Chemosphere, 2022, 291: 132737.
- [28] Shi Y, Chang Q, Zhang T, etc. A review on selective dye adsorption by different mechanisms[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6): 108639.
- [29] Kotrange H, Najda A, Bains A, etc. Metal and metal oxide nanoparticle as a novel antibiotic carrier for the direct delivery of antibiotics[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2021, 22(17): 9596.

-
- [30] Praveena S M, Shaifuddin S N M, Sukiman S, etc. Pharmaceuticals residues in selected tropical surface water bodies from Selangor (Malaysia): Occurrence and potential risk assessments[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 642: 230-240.
 - [31] Keith J W, Pamer E G. Enlisting commensal microbes to resist antibiotic-resistant pathogens.[J]. *Journal of Experimental Medicine*, 2018, 216(1): 10-19.
 - [32] Charuaud L, Jarde E, Jaffrezic A, etc. Veterinary pharmaceutical residues from natural water to tap water: Sales, occurrence and fate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 361: 169-186.
 - [33] Huang Y, Cai J, Ye Z L, etc. Morphological crystal adsorbing tetracyclines and its interaction with magnesium ion in the process of struvite crystallization by using synthetic wastewater[J]. *Water Research*, 2022, 215: 118253.
 - [34] Dai Y, Zhang N, Xing C, etc. The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: A review[J]. *Chemosphere*, 2019, 223: 12-27.
 - [35] Gholami-Borujeni F, Mahvi A, Nasserli S, etc. Enzymatic Treatment and Detoxification of Acid Orange 7 from Textile Wastewater |[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2011, 165: 1274-1284.
 - [36] Otieno B, Apollo S, Kabuba J, etc. Ozonolysis pre-treatment of waste activated sludge for solubilization and biodegradability enhancement[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(2): 102945.
 - [37] Ganzenko O, Huguenot D, Van Hullebusch E D, etc. Electrochemical advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment: a review of the combined approaches[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(14): 8493-8524.
 - [38] Al-Tayawi A N, Sisay E J, Beszédes S, etc. Wastewater treatment in the dairy industry from classical treatment to promising technologies: an overview[J]. *Processes*, 2023, 11(7): 2133.
 - [39] Cunha T, Canella M, Haas I, etc. A theoretical approach to dairy products from

- p>membrane processes[J]. Semantic Scholar, 2022, 42: e12522.
- [40] Saffarimiandoab F, Gul B Y, Tasdemir R S, etc. A review on membrane fouling: membrane modification[J]. Desalination and Water Treatment, 2021, 216: 47-70.
- [41] Amari A, Alzahrani F M, Katubi K M etc. Clay-Polymer nanocomposites: preparations and utilization for pollutants removal[J]. Materials, 2021, 14(6): 1365.
- [42] Jun B M, Lee H K, Park S, etc. Purification of uranium-contaminated radioactive water by adsorption: A review on adsorbent materials[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 278: 119675.
- [43] Hao Q, Chen T, Wang R, etc. A separation-free /bentonite/graphitic carbon nitride hydrogel with excellent performance in water treatment[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 197: 1222-1230.
- [44] Fitch A, Balderas-Hernandez P, Ibanez J G. Electrochemical technologies combined with physical, biological, and chemical processes for the treatment of pollutants and wastes: A review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107810.
- [45] Vinayagam V, Palani K N, Ganesh S, etc. Recent developments on advanced oxidation processes for degradation of pollutants from wastewater with focus on antibiotics and organic dyes[J]. Environmental Research, 2024, 240: 117500.
- [46] Bai X, Shi J, Zhang Z, etc. Efficient persulfate activation by photo-excited organic dyes: Mechanism and application for actual dyeing wastewater self-purification[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 421: 138375.
- [47] Gogate P R, Pandit A B. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods[J]. Advances in Environmental Research, 2004, 8(3): 553-597.
- [48] Wang J, Wang S, etc. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1502-1517.

-
- [49] Li D, Zhang S, Li S, etc. Mechanism of the application of single-atom catalyst-activated PMS/PDS to the degradation of organic pollutants in water environment: A review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 397: 136468.
 - [50] Liu Z, Ren X, Duan X, etc. Remediation of environmentally persistent organic pollutants (POPs) by persulfates oxidation system (PS): A review[J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 863: 160818.
 - [51] Hori, Hisao, Nagaoka. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids and alternative fluorochemical surfactants in hot water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(19): 7438-7443.
 - [52] Feng L, He R, Li H, etc. An ultra-efficient pretreatment method adopted LPUV/CoFe₂O₄/PMS-based photolysis for accurate detection of Cd(II) and Pb(II) in water via SWASV[J]. *Water Research*, 2024, 262: 122066.
 - [53] Wang Y, Zhang H, Chen L. Ultrasound enhanced catalytic ozonation of tetracycline in a rectangular air-lift reactor[J]. *Catalysis Today*, 2011, 175(1): 283-292.
 - [54] Hu P, Long M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2016, 181: 103-117.
 - [55] Karthikeyan S, Boopathy R, Sekaran G. In situ generation of hydroxyl radical by cobalt oxide supported porous carbon enhance removal of refractory organics in tannery dyeing wastewater[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 448: 163-174.
 - [56] Wei Y, Chen S, Ren T, etc. Effectiveness and mechanism of cyanide remediation from contaminated soils using thermally activated persulfate[J]. *Chemosphere*, 2022, 292: 133463.
 - [57] Zrinyi N, Pham A L T. Oxidation of benzoic acid by heat-activated persulfate: Effect of temperature on transformation pathway and product distribution[J]. *Water Research*, 2017, 120: 43-51.
 - [58] Hu C Y, Hou Y Z, Lin Y L, etc. Investigation of iohexol degradation kinetics by

- p>using heat-activated persulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122403.
- [59] Song T, Li G, Hu R, etc. Degradation of antibiotics via UV-activated peroxodisulfate or peroxymonosulfate: a review[J]. Catalysts, 2022, 12(9): 1025.
- [60] Pirsahab M, Hossaini H, Janjani H. An overview on ultraviolet persulfate based advances oxidation process for removal of antibiotics from aqueous solutions: a systematic review[J]. Desalination and Water Treatment, 2019, 165: 382-395.
- [61] Fan X, Hao Q, Qiu T, etc. Improving the performance of light-emitting diodes via plasmonic-based strategies[J]. Journal of Applied Physics, 2020, 127(4): 040901.
- [62] Verma S, Nakamura S, Sillanpää M. Application of UV-C LED activated PMS for the degradation of anatoxin-a[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 122-129.
- [63] Shen Q, Song X, Fan J, etc. Degradation of humic acid by UV/PMS: process comparison, influencing factors, and degradation mechanism[J]. RSC Advances, 2024, 14(32): 22988-23003.
- [64] Pang Y, Ruan Y, Feng Y etc. Ultrasound assisted zero valent iron corrosion for peroxymonosulfate activation for Rhodamine-B degradation[J]. Chemosphere, 2019, 228: 412-417.
- [65] Stucchi M, Cerrato G, Bianchi C L. Ultrasound to improve both synthesis and pollutants degradation based on metal nanoparticles supported on TiO₂[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 51: 462-468.
- [66] Lee Y, Lee S, Cui M, etc. Activation of peroxodisulfate and peroxymonosulfate by ultrasound with different frequencies: Impact on ibuprofen removal efficient, cost estimation and energy analysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127487.
- [67] Ferkous H, Merouani S, Hamdaoui O, etc. Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Evidence of sulfate radical formation.[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 34: 580-587.

-
- [68] Zhang T, Zhou T, He L, etc. Oxidative degradation of Rhodamine B by Ag@CuO nanocomposite activated persulfate[J]. *Synthetic Metals*, 2020, 267: 116479.
 - [69] Cheng M, Long X, Song P, etc. Co-catalytic of aluminosilicate stabilized cobalt for peroxymonosulfate activation to degrade levofloxacin[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480: 147885.
 - [70] Saputra E, Pinem J, Budihardjo M, etc. Carbon-supported manganese for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for the decomposition of phenol in aqueous solutions[J]. *Materials Today Chemistry*, 2020, 16: 100268.
 - [71] Yuan C, Li G, Ran M, etc. Fe(III) Alleviates pH Dependence of Iron-based Bimetallic/PMS System for Organic Pollutant Oxidation[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, 366: 125002.
 - [72] Wang C, Yang Q, Li Z, etc. A novel carbon-coated Fe-C/N composite as a highly active heterogeneous catalyst for the degradation of Acid Red 73 by persulfate[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 213: 447-455.
 - [73] Wei Y S, Zou L, Wang H F, etc. Micro/Nano-scaled metal-organic frameworks and their derivatives for energy applications[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 12(4): 2003970.
 - [74] Zhang Y, Wei J, Xing L, etc. Superoxide radical mediated persulfate activation by nitrogen doped bimetallic MOF (FeCo/N-MOF) for efficient tetracycline degradation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 282: 120124.
 - [75] Chen C, Xu L, Huo J B, etc. Simultaneous removal of butylparaben and arsenite by MOF-derived porous carbon coated lanthanum oxide: Combination of persulfate activation and adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123552.
 - [76] Huang W, Xiao S, Zhong H, etc. Activation of persulfates by carbonaceous materials: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129297.
 - [77] Xie Y, Hu W, Wang X, etc. Molten salt induced nitrogen-doped biochar nanosheets as highly efficient peroxymonosulfate catalyst for organic pollutant

- p>degradation[J]. Environmental Pollution, 2020, 260: 114053.
- [78] Tan J, Li Z, Li J, etc. Graphitic carbon nitride-based materials in activating persulfate for aqueous organic pollutants degradation: A review on materials design and mechanisms.[J]. Chemosphere, 2021, 262: 127675.
- [79] Xin L, Hu J, Xiang Y, etc. Carbon-based nanocomposites as fenton-like catalysts in wastewater treatment applications: a review[J]. Materials, 2021, 14(10): 2643.
- [80] Xie M, Tang J, Kong L, etc. Cobalt doped g-C₃N₄ activation of peroxymonosulfate for monochlorophenols degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 360: 1213-1222.
- [81] Ren W, Cheng C, Shao P, etc. Origins of electron-transfer regime in persulfate-based nonradical oxidation processes[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(1): 78-97.
- [82] Sun Y, Wang K, Chen D, etc. Activation of persulfate by highly dispersed FeCo bimetallic alloy for in-situ remediation of polycyclic aromatic hydrocarbon-contaminated soil[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 317: 123781.
- [83] Lee H, Kim H il, Weon S, etc. Activation of persulfates by graphitized nanodiamonds for removal of organic compounds[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(18): 10134-10142.
- [84] Cheng X, Guo H, Zhang Y, etc. Insights into the mechanism of nonradical reactions of persulfate activated by carbon nanotubes: Activation performance and structure-function relationship[J]. Water Research, 2019, 157: 406-414.
- [85] Wang X, Qin Y, Zhu L, etc. Nitrogen-doped reduced graphene oxide as a bifunctional material for removing bisphenols: synergistic effect between adsorption and catalysis[J]. Environmental Science & Technology, 2015, 49(11): 6855-6864.
- [86] Cheng X, Guo H, Li W, etc. Metal-free carbocatalysis for persulfate activation toward nonradical oxidation: Enhanced singlet oxygen generation based on active sites and electronic property[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396:

- 125107.
- [87] Wu L, Sun Z, Zhen Y, etc. Oxygen vacancy-induced nonradical degradation of organics: critical trigger of oxygen (O_2) in the Fe–Co LDH/peroxymonosulfate system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(22): 15400-15411.
 - [88] Garg S, Singh S, Shehata N, etc. Aerogels in wastewater treatment: A review[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2025, 166: 105299.
 - [89] Han Q, Chen L, Li W. etc. Self-assembled three-dimensional double network graphene oxide/polyacrylic acid hybrid aerogel for removal of Cu^{2+} from aqueous solution[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 34438-34447.
 - [90] Zhang S, Liu G, Gao Y, etc. A facile approach to ultralight and recyclable 3D self-assembled copolymer/graphene aerogels for efficient oil/water separation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 694: 133671.
 - [91] Prasanna V L, Mamane H, Vadivel V K, etc. Ethanol-activated granular aerogel as efficient adsorbent for persistent organic pollutants from real leachate and hospital wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121396.
 - [92] Zhao X, Yi X, Song J, etc. Mesoporous and flexible polyimide aerogel as highly active catalytic membrane for AO7 degradation by peroxymonosulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134286.
 - [93] Wang X, Zhuang Y, Shi B, etc. Degradation of trichloroacetic acid by MOFs-templated CoFe/graphene aerogels in peroxymonosulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137799.
 - [94] Zou L, Xiao X, Chu C, etc. Facile synthesis of porous $CoFe_2O_4$ /graphene aerogel for catalyzing efficient removal of organic pollutants[J]. *Science of The Total Environment*, 2021, 775: 143398.
 - [95] Li M, Pang B, Dai S, etc. Sustainable biomass-derived carbon aerogels for energy storage applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 156693.
 - [96] Liu Q, Yu H, Zeng F, etc. HKUST-1 modified ultrastability cellulose/chitosan

- p composite aerogel for highly efficient removal of methylene blue[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 255: 117402.
- [97] Pham T H, Jung S H, Kim Y J, etc. Adsorptive removal and recovery of organic pollutants from wastewater using waste paper-derived carbon-based aerogel[J]. Chemosphere, 2021, 268: 129319.
- [98] Zhu M, Kong L, Xie M, etc. Carbon aerogel from forestry biomass as a peroxymonosulfate activator for organic contaminants degradation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 413: 125438.
- [99] Zhou Q, Qin L, Liu H, etc. Microwave assisted biomass derived carbon aerogel for highly efficient oxytetracycline hydrochloride degradation: Singlet oxygen mechanism and C vacancies accelerated electron transfer[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 487: 150370.
- [100] 徐媛. 碳钴复合催化剂活化过硫酸盐降解丁基黄药的研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2023.
- [101] Shaari N, Kamarudin S K. Current status, opportunities, and challenges in fuel cell catalytic application of aerogels[J]. International Journal of Energy Research, 2019, 43(7): 2447-2467.
- [102] Ma W, Ren X, Li J, etc. Advances in atomically dispersed metal and nitrogen Co-doped carbon catalysts for advanced oxidation technologies and water remediation: from microenvironment modulation to non-radical mechanisms[J]. Small, 2023, 20(22).
- [103] Zhao Y H, Huang B C, Jiang J, etc. Polyphenol-metal network derived nanocomposite to catalyze peroxymonosulfate decomposition for dye degradation.[J]. Chemosphere, 2020, 244: 125577.
- [104] Motojima S, Suzuki T, Noda Y, etc. Preparation of helical TiO₂/CMC microtubes and pure helical TiO₂ microtubes[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39(8): 2663-2674.
- [105] Kamata K, Piao Z, Suzuki S, etc. Spirulina-templated metal microcoils with controlled helical structures for THz electromagnetic responses.[J]. Scientific

- Reports, 2014, 4(1): 4919.
- [106] Wang W, Saeed A, He J, etc. Bio-inspired porous helical carbon fibers with ultrahigh specific surface area for super-efficient removal of sulfamethoxazole from water [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 578: 304-314.
 - [107] Wang Z, Chen H, Wu Z, etc. Bio-carbon coil aerogels from tea waste: A sustainable solution for efficient oil-water separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 342: 127006.
 - [108] Xu S, Wen L, Yu C, etc. Activation of peroxymonosulfate by $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{BC}$ composite for bisphenol A Degradation: The coexisting of free-radical and non-radical pathways[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136250.
 - [109] Pan Z, Song C, Li L, etc. Membrane technology coupled with electrochemical advanced oxidation processes for organic wastewater treatment: Recent advances and future prospects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 376: 120909.
 - [110] Iovino P, Chianese S, Fenti A, etc. An innovative approach for atrazine electrochemical oxidation modelling: Process parameter effect, intermediate formation and kinetic constant assessment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 146022.
 - [111] Liu Z, Hosseinzadeh S, Wardenier N, etc. Combining ozone with UV and H_2O_2 for the degradation of micropollutants from different origins: lab-scale analysis and optimization[J]. *Environmental Technology*, 2018, 40(28): 3773-3782.
 - [112] Gallo-Cordova A, Castro J J, Winkler E L, etc. Improving degradation of real wastewaters with self-heating magnetic nanocatalysts[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 308: 127385.
 - [113] Nidheesh P V, Divyapriya G, Titchou F E, etc. Treatment of textile wastewater by sulfate radical based advanced oxidation processes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 293: 121115.
 - [114] Li X, Jie B, Lin H, etc. Application of sulfate radicals-based advanced oxidation technology in degradation of trace organic contaminants (TrOCs): Recent

- p>advances and prospects [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 308: 114664.
- [115] Mo Q, Zheng H, Sheng G. A heterogeneously activated peroxymonosulfate with a Co and Cu codoped bimetallic metal-organic framework efficiently degrades tetracycline in water[J]. Molecular Catalysis, 2024, 553: 113817.
- [116] Qi M, Lin P, Shi Q, etc. A metal-organic framework (MOF) and graphene oxide (GO) based peroxymonosulfate (PMS) activator applied in pollutant removal[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023, 171: 847-858.
- [117] Huang Y X, Chen K Y, Wang S X, etc. Synergizing electron transfer with singlet oxygen to expedite refractory contaminant mineralization in peroxymonosulfate based heterogeneous oxidation system[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, 341: 123324.
- [118] Geng G, Gao Y, Zhang Z, etc. Renewable and robust biomass waste-derived Co-doped carbon aerogels for PMS activation: Catalytic mechanisms and phytotoxicity assessment[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2021, 220: 112381.
- [119] He T, Zhang Y, Chen Y, etc. Single iron atoms stabilized by microporous defects of biomass-derived carbon aerogels as high-performance cathode electrocatalysts for aluminum–air batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(36): 20840-20846.
- [120] Ren W, Gao J, Lei C, etc. Recyclable metal-organic framework/cellulose aerogels for activating peroxymonosulfate to degrade organic pollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 349: 766-774.
- [121] Zhao D Y, Wang H L, Qi H P, etc. N-doped graphene aerogels as efficient heterogeneous catalytic activators for peroxymonosulfate to remove 2-sec-butyl-4,6-dinitrphenol (DNBP) in aqueous solution[J]. Materials Research Express, 2020, 7(1): 015511.
- [122] Yao C, Qin Y, Li Y, etc. Activation of peroxymonosulfate by cobalt-embedded carbon aerogels: preparation and singlet oxygen-dominated catalytic

- p>degradation insight[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 307: 122728.
- [123] Yang H, Ding Z, Liu Y, etc. Biomass-derived carbon aerogel for peroxymonosulfate activation to remove tetracycline: Carbonization temperature, oxygen-containing functional group content, and defect degree[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 177: 114437.
- [124] Liu S, Zhao C, Wang Z, etc. Urea-assisted one-step fabrication of a novel nitrogen-doped carbon fiber aerogel from cotton as metal-free catalyst in peroxymonosulfate activation for efficient degradation of carbamazepine[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 386: 124015.
- [125] Wang D C, Lei Y, Jiao W, etc. A review of helical carbon materials structure, synthesis and applications[J]. Rare Metals, 2020, 40(1): 3-19.
- [126] Yao H, Zhang H, Zheng H. The construction of helical carbon-based skeletons for enhanced electrocatalytic performance[J]. ChemCatChem, 2024, 16(16): e202400177.
- [127] Komaba K, Hirokawa S, Goto H. Preparation of biocarbon micro coils[J]. Soft Materials, 2020, 19(1): 40-49.
- [128] Lin J, Du Y, Ma X, etc. Choline chloride/urea etched carbon fiber to improve the elasticity of biomass-based carbon aerogel for efficient oil-water separation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 669: 131506.
- [129] Zuo X, Xu P, Zhang C, etc. Porous magnetic carbon nanofibers (P-CNF/Fe) for low-frequency electromagnetic wave absorption synthesized by electrospinning[J]. Ceramics International, 2019, 45(4): 4474-4481.
- [130] Tehrani N H M H, Alivand M S, Maklavany D M, etc. Novel asphaltene-derived nanoporous carbon with N-S-rich micro-mesoporous structure for superior gas adsorption: Experimental and DFT study[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 358: 1126-1138.
- [131] Cao B, Zhang B, Jiang X, etc. Direct synthesis of high concentration N-doped

- hr/>
- coiled carbon nanofibers from amine flames and its electrochemical properties[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(18): 7868-7873.
- [132] Li M, Li D, Li S, etc. Novel sludge-sugarcane bagasse mixed biochar as an efficient activator for peroxymonosulfate to degrade bisphenol AF[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 462: 142114.
- [133] Cao Y, Yang H, Li H, etc. Ultralight biomass-based carbon aerogel with hierarchical pore structure fabricated using unidirectional freeze casting and potassium hydroxide activation[J]. *Materials Letters*, 2022, 317: 132081.
- [134] Chen X, Oh W D, Zhang P H, etc. Surface construction of nitrogen-doped chitosan-derived carbon nanosheets with hierarchically porous structure for enhanced sulfacetamide degradation via peroxymonosulfate activation: Maneuverable porosity and active sites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122908.
- [135] Tian W, Sun H, Duan X, etc. Biomass-derived functional porous carbons for adsorption and catalytic degradation of binary micropollutants in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 121881.
- [136] Paul R, Zhu L, Chen H, etc. Recent advances in carbon-based metal-free electrocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(31): 1806403.
- [137] Yan D, Li Y, Huo J, etc. Defect chemistry of nonprecious-metal electrocatalysts for oxygen reactions[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(48): 1606459.
- [138] Deng D, Yu L, Pan X, etc. Size effect of graphene on electrocatalytic activation of oxygen[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(36): 10016.
- [139] Neolaka Y A B, Lawa Y, Naat J, etc. Indonesian Kesambi wood (*Schleichera oleosa*) activated with pyrolysis and H_2SO_4 combination methods to produce mesoporous activated carbon for Pb(II) adsorption from aqueous solution[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 24: 101997.
- [140] Xue H, Wang X, Xu Q, etc. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on activated carbons and composite prepared from an agricultural waste biomass: A comparative study by experimental and advanced modeling analysis[J].

- Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 132801.
- [141] Zou Y, Li W, Yang L, etc. Activation of peroxymonosulfate by sp²-hybridized microalgae-derived carbon for ciprofloxacin degradation: Importance of pyrolysis temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 1286-1297.
- [142] Guo Y, Zeng Z, Zhu Y, etc. Catalytic oxidation of aqueous organic contaminants by persulfate activated with sulfur-doped hierarchically porous carbon derived from thiophene[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2018, 220: 635-644.
- [143] Sun X, Qi H, Mao S, etc. Atrazine removal by peroxymonosulfate activated with magnetic CoFe alloy@N-doped graphitic carbon encapsulated in chitosan carbonized microspheres[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 423: 130169.
- [144] Wang J, Shen M, Gong Q, etc. One-step preparation of ZVI-sludge derived biochar without external source of iron and its application on persulfate activation[J]. Science of the Total Environment, 2020, 714: 136728.
- [145] Shuchi S B, Suhan M B K, Humayun S B, etc. Heat-activated potassium persulfate treatment of Sudan Black B dye: Degradation kinetic and thermodynamic studies[J]. Journal of Water Process Engineering, 2021, 39: 101690.
- [146] Ji L, Liu F, Xu Z, etc. Adsorption of Pharmaceutical Antibiotics on Template-Synthesized Ordered Micro- and Mesoporous Carbons[J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44(8): 3116-3122.
- [147] Wang S, Wang J. Activation of peroxymonosulfate by sludge-derived biochar for the degradation of triclosan in water and wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 350-358.
- [148] Song H, Liu Z, Guan Z, etc. Efficient persulfate non-radical activation of electron-rich copper active sites induced by oxygen on graphitic carbon nitride[J]. Science of the Total Environment, 2021, 762: 143127.
- [149] Liang X, Zhao Y, Liu B, etc. Phosphorus doped magnetic biochar activated PMS for effective degradation of pesticide in water: Targeted regulation of interfacial

- p>charge transfer by phosphorus doping[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 340: 126739.
- [150] Liu H, Han Q, Zhang X, etc. Fabrication of easily separated biochar balls and their catalytic mechanism for PMS[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, 177: 106293.
- [151] Ding D, Yang S, Qian X, etc. Nitrogen-doping positively whilst sulfur-doping negatively affect the catalytic activity of biochar for the degradation of organic contaminant[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2020, 263: 118348.
- [152] Wang Y, Ao Z, Sun H, etc. Activation of peroxymonosulfate by carbonaceous oxygen groups: experimental and density functional theory calculations[J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2016, 198: 295-302.
- [153] Ouyang D, Chen Y, Yan J, etc. Activation mechanism of peroxymonosulfate by biochar for catalytic degradation of 1,4-dioxane: Important role of biochar defect structures[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 614-624.
- [154] Huong P T, Jitae K, Tahtamouni T M A, etc. Novel activation of peroxymonosulfate by biochar derived from rice husk toward oxidation of organic contaminants in wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2020, 33: 101037.
- [155] Wang Y qi, Li K, Shang M yuan, etc. A novel partially carbonized Fe₃O₄@PANI-p catalyst for tetracycline degradation via peroxymonosulfate activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138655.
- [156] Chen W, Huang J, Shen Y, etc. Fe-N co-doped coral-like hollow carbon shell toward boosting peroxymonosulfate activation for efficient degradation of tetracycline: Singlet oxygen-dominated non-radical pathway[J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 126: 470-482.
- [157] Yang Y, Banerjee G, Brudvig G W, etc. Oxidation of organic compounds in water by unactivated peroxymonosulfate[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(10): 5911-5919.

-
- [158] Wu L, Yu Y, Zhang Q, etc. A novel magnetic heterogeneous catalyst oxygen-defective $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-x}$ for activating peroxymonosulfate[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 717-726.
- [159] Zhou Y, Jiang J, Gao Y, etc. Activation of peroxymonosulfate by benzoquinone: a novel nonradical oxidation process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(21): 12941-12950.
- [160] Huang B C, Jiang J, Huang G X, etc. Sludge biochar-based catalysts for improved pollutant degradation by activating peroxymonosulfate†[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(19): 8978-8985.
- [161] Xie X, Liu Y, Li Y, etc. Nitrogen-doped Fe-MOFs derived carbon as PMS activator for efficient degradation of tetracycline[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2023, 146: 104891.
- [162] Li Q, Zhang J, Xu J, etc. Magnetic CuFe_2O_4 nanoparticles immobilized on mesoporous alumina as highly efficient peroxymonosulfate activator for enhanced degradation of tetracycline hydrochloride[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 342: 127076.
- [163] Jones C W. Metal-organic frameworks and covalent organic frameworks: emerging advances and applications[J]. *JACS Au*, 2022, 2(7): 1504-1505.
- [164] Asmar R, Baalbaki A, AbouKhalil Z, etc. Iron-based metal organic framework MIL-88-A for the degradation of naproxen in water through persulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126701.
- [165] Kouser S, Hezam A, Khadri M J N, etc. A review on zeolite imidazole frameworks: synthesis, properties, and applications[J]. *Journal of Porous Materials*, 2022, 29(3): 663-681.
- [166] Cui B, Wu G, Qiu S, etc. Ruthenium supported on cobalt-embedded porous carbon with hollow structure as efficient catalysts toward ammonia-borane hydrolysis for hydrogen production[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2021, 5(10): 2100209.
- [167] Cui J, Liu T, Zhang Q, etc. Rapid microwave synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PVP@ZIF-67}$

- as highly effective peroxymonosulfate catalyst for degradation of bisphenol F and its mechanism analysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 404: 126453.
- [168] Ye J, Dai J, Li C, etc. Lawn-like Co_3O_4 @N-doped Carbon-based Catalytic Self-cleaning Membrane with Peroxymonosulfate Activation: A Highly Efficient Singlet Oxygen Dominated Process for Sulfamethoxazole Degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 421: 127805.
- [169] Xu H, Zhang Y, Li J, etc. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a biochar-supported Co_3O_4 composite for efficient degradation of chloramphenicols.[J]. Environmental Pollution, 2020, 257: 113610.
- [170] Long S, Feng Y, Liu Y, etc. Renewable and robust biomass carbon aerogel derived from deep eutectic solvents modified cellulose nanofiber under a low carbonization temperature for oil-water separation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 254: 117577.
- [171] Lü B, Qi W, Luo M, etc. Fischer–tropsch synthesis: ZIF-8@ZIF-67-derived cobalt nanoparticle-embedded nanocage catalysts[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(27): 12352-12359.
- [172] Yang K, Song G, Li Y, etc. Transforming in-situ grown chitosan/ZIF-67 aerogels into 3D N-doped Co/CoO/carbon composites for improved electromagnetic wave absorption[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 936: 168195.
- [173] 向铃. 碳纳米管负载 Co_3O_4 活化过一硫酸盐的性能强化及其对磺胺甲恶唑的降解机理研究[D]. 武汉: 中南民族大学, 2022.
- [174] 罗珺镁. 基于 PMS 活化降解有机污染物催化材料制备与性能研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2021.
- [175] Huang Y H, Huang Y F, Huang C I, etc. Efficient decolorization of azo dye Reactive Black B involving aromatic fragment degradation in buffered Co^{2+} /PMS oxidative processes with a ppb level dosage of Co^{2+} -catalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 170(2-3): 1110-1118.
- [176] Zhang H, Lu C, Hou H, etc. Facile morphology-controlled synthesis of Co_3O_4

- nanostructure on carbon cloth and their morphology-dependent pseudocapacitive performances[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 797: 970-977.
- [177] Zhu Z, Zhang Q, Xu M, etc. Highly active heterogeneous FeCo metallic oxides for peroxymonosulfate activation: The mechanism of oxygen vacancy enhancement[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1): 109071.
- [178] Dou Y, Xu J, Ruan B, etc. Atomic layer-by-layer Co_3O_4 /graphene composite for high performance lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(8): 1501835.
- [179] Li B, Xu H Y, Liu Y L, etc. Unveiling the structure–activity relationships of ofloxacin degradation by Co_3O_4 -activated peroxymonosulfate: From microstructures to exposed facets[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 467: 143396.

攻读硕士学位期间的科研成果

- [1] Zhijun Wang, **Hao Chen**, Zhiqing Wu, Yijia Li, Hao Liu, Zhongyun Ma, Peng He, Qi Liu, Feng Tao* Bio-carbon coil aerogels from tea waste: A sustainable solution for efficient oil-water separation. **Separation and Purification Technology**, 2024, 342: 127006.
- [2] Feng Tao*, **Hao Chen**, Hao Wang, Haobeng Huang, Ao Dong, Mengwei Zheng, Zhijun Wang* Efficient degradation of organic pollutants using carbon coil aerogels from waste tea as peroxydisulfate activators. **Journal of Water Process Engineering**, 2025, 70, 107064.
- [3] Zhijun Wang, Yijia Li, Zhongyun Ma, Hao Liu, **Hao Chen**, Peng He, Qi Liu, Feng Tao, Enhancing luminescence in bio-cellulose derived carbon microcoils through europium incorporation: A pathway to high-performance UV luminophores, *Industrial Crops and Products*, 2024, 222(4): 119959.
- [4] 陈浩, 郑梦伟, 马忠云, 李艺佳, 李鑫柯, 秦海波, 王志俊, 陶锋* 用于高性能水系锌离子电池的轻薄壳聚糖螺旋纤维隔膜[J]. 安徽工程大学学报(已录用)

致谢

行文至此，意味着我的研究生生涯已接近尾声，也意味着我的学生时代即将画上句号。求学二十余载，纵有万般不舍，但人生的篇章仍需继续书写。2022 年秋，机缘巧合之下，我来到芜湖开启了充满挑战与收获的研究生旅途，在这里认识了许多优秀的人，从对实验一无所知到熟练掌握各项技能，我的科研能力和抗压能力都得到了极大的提升。这段经历将成为我人生中宝贵的财富。在此，我要向所有给予我帮助和支持的人致以最崇高的敬意和衷心的感谢！

首先，感谢我的导师陶锋教授，感谢您这三年来对我的悉心指导和无私栽培，让我在学术道路上不断进步，在个人成长方面也获益良多。我还记得研二时我们对于我研究方向及理论的多次讨论，也让我感受到您平易近人的性格和对学生的关怀，消除了我的学术生涯的迷茫与忐忑。感谢您在实验思路、技术路线以及结果分析等方面给予我悉心指导；感谢您在我论文撰写过程中，给我提供了宝贵的建议与指导；感谢您在我迷茫时给予的关怀和帮助。同时感谢师娘王志俊副教授给我们的多次鼓励，让我们能够安心开展研究工作。

其次，感谢吴智清师兄、刘兴龙师兄、刘浩师兄以及张广源师兄带我入门，为我的科研之路奠定了坚实的基础。感谢郑梦伟师弟及李鑫欣珂师妹的帮助，协助我完成了诸多实验。感谢周驰、周健和黄硕等好兄弟在研究生期间给予的陪伴和支持，我们一起学习，互相鼓励，共同进步。感谢同门李艺佳三年间提供的美食和马忠云帅哥三年期间给予的帮助与鼓励，也感谢那个在压力中坚持不懈的自己。

最后，感谢我的父母，你们是我求学路上最坚实的后盾，感谢你们多年来无私的爱与支持，让我能够心无旁骛地追求学业。你们的理解和鼓励是我前进的动力，你们的关怀和呵护是我温暖的港湾。”

硕士阶段的学习即将结束，但人生的旅程才刚刚开始，我将带着这段经历中收获的知识、经验和感动继续前行。愿我们所有人都能披荆斩棘，得偿所愿，万事胜意！