

沈悦,曹鸿健,刘晓恬,等.OMS-2活化过硫酸盐降解有机污染物[J].中国环境科学,2025,45(4):1939-1950.

Shen Y, Cao H J, Liu X T, et al. Degradation of organic contaminants by OMS-2 activated persulfate [J]. China Environmental Science, 2025,45(4):1939-1950.

## OMS-2活化过硫酸盐降解有机污染物

沈悦<sup>1,2</sup>,曹鸿健<sup>1</sup>,刘晓恬<sup>1,2</sup>,廖用开<sup>1,2\*</sup>,蔡超<sup>1\*\*</sup>(1.中国科学院城市环境研究所城市环境与健康重点实验室,福建厦门361021;2.中国科学院大学,北京100049)

**摘要:**以过硫酸钾和乙酸锰为原料,采用固相法制备了氧化锰八面体分子筛(OMS-2<sub>PS</sub>),采用X射线衍射仪(XRD),傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),X射线光电子能谱仪(XPS)等手段对OMS-2<sub>PS</sub>进行表征,考察了OMS-2<sub>PS</sub>活化过硫酸盐(PS)降解有机污染物的性能,研究了催化剂投加量,PS浓度和初始pH值等反应条件对目标污染物去除效果的影响,探究了OMS-2<sub>PS</sub>活化PS的作用机制.结果表明,采用固相法成功制备出OMS-2<sub>PS</sub>,且呈纳米棒状结构.OMS-2<sub>PS</sub>可有效活化PS降解水中有机污染物,当酸性橙7(AO7)浓度为50mg/L,催化剂投加量为1.0g/L,PS浓度为2.0mmol/L时,60min内AO7的去除率和矿化率分别为97.4%和50.1%.离子共存实验结果表明,Cl<sup>-</sup>,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>对AO7的去除具有显著的抑制作用,而HA对AO7的去除几乎没有影响.自由基淬灭实验和电子顺磁共振(EPR)分析结果表明,OMS-2<sub>PS</sub>/PS体系中主要活性物种为·OH和SO<sub>4</sub><sup>-</sup>,且其中·OH对AO7的去除起主导作用.XPS分析结果表明,OMS-2<sub>PS</sub>表面的Mn(IV)和晶格氧是活化PS的主要活性位点.结合实验结果,分析OMS-2<sub>PS</sub>活化PS的机制可能是PS先通过OMS-2<sub>PS</sub>表面-OH和OMS-2<sub>PS</sub>结合,进而PS与OMS-2<sub>PS</sub>表面的活性位点反应产生活性物种.此外,将OMS-2<sub>PS</sub>/PS体系用于不同水体及其他有机污染物(双酚A,萘,四环素)的降解,也展现出良好的降解效果,表明该体系在环境污染治理领域具有广阔的应用前景.

**关键词:** OMS-2; 催化活化; 过硫酸盐; 有机污染物

**中图分类号:** X703.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2025)04-1939-12

**Degradation of organic contaminants by OMS-2 activated persulfate.** SHEN Yue<sup>1,2</sup>, CAO Hong-jian<sup>1</sup>, LIU Xiao-tian<sup>1,2</sup>, LIAO Yong-kai<sup>1,2\*</sup>, CAI Chao<sup>1\*\*</sup> (1.State Key Laboratory of Urban Environment and Health, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China; 2.University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). *China Environmental Science*, 2025,45(4): 1939-1950

**Abstract:** In the present study, Manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS-2<sub>PS</sub>) was synthesized using K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mn·4H<sub>2</sub>O via a solid-phase method. The physicochemical properties of OMS-2<sub>PS</sub> were analyzed via X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The performance of persulfate activation by OMS-2<sub>PS</sub> for degrading organic contaminants was examined. This study also investigated the effect of various parameters, including dosage of OMS-2<sub>PS</sub>, PS concentration, and initial pH, on AO7 removal efficiency. Moreover, the mechanism of PS activation by OMS-2<sub>PS</sub> was explored. The results showed OMS-2<sub>PS</sub> was successfully synthesized via a solid-phase method, which exhibits a nanorod structure. OMS-2<sub>PS</sub> could activate PS to degrade organic contaminants. The use of 50mg/L AO7, 1.0g/L OMS-2<sub>PS</sub>, and 2.0mmol/L PS led to the AO7 removal and mineralization rates of 97.4% and 50.1%, respectively. Ion coexistence experiments demonstrated that AO7 removal was considerably inhibited by Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, while HA had almost no effect on it. The free radical quenching experiments and electron paramagnetic resonance (EPR) analysis indicated ·OH and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> were the primary active oxygen species in the OMS-2<sub>PS</sub>/PS system, and ·OH played the dominant role in the AO7 degradation. XPS analysis revealed Mn(IV) and lattice oxygen on the surface of OMS-2<sub>PS</sub> were the main active sites for PS activation. Based on experiment results, a potential activation mechanism of PS by OMS-2<sub>PS</sub> was proposed that PS combined with OMS-2<sub>PS</sub> through the hydroxyl groups on the surface of OMS-2<sub>PS</sub>, and then PS reacted with the active sites on the surface of OMS-2<sub>PS</sub> to produce active oxygen species. In addition, The OMS-2<sub>PS</sub>/PS system effectively removed AO7 from different water bodies, and also degraded efficiently other pollutants including bisphenol A, naphthalene, and tetracycline, indicating that the OMS-2<sub>PS</sub>/PS system have a bright application prospect in environmental pollution control.

**Key words:** OMS-2; catalytic activation; persulfate; organic contaminants

近年来,持久性有机污染物在地下水和地表水中检出率日益增高<sup>[1]</sup>.由于它们具有生物毒性和潜在致癌风险,严重威胁人体健康和生态环境<sup>[2]</sup>,引起了广泛关注.因此,研究持久性有机污染物在水中的

收稿日期: 2024-10-28

基金项目: 国家重点研发计划基金资助项目(2023YFC3709700);福建省科技计划引导性项目基金资助项目(2022Y0073)

\* 责任作者, 工程师, ykliao@iue.ac.cn; \*\* 研究员, ccai@iue.ac.cn

去除具有重要的实际意义。

活化过硫酸盐高级氧化技术由于在有机污染物治理中具有处理效果好,反应速度快和能够彻底矿化难降解有机物等优势而备受关注<sup>[3]</sup>。过硫酸盐(PS)自身的氧化能力较低,对有机污染物的氧化速率较慢,故需通过活化过程产生氧化能力更强的活性氧物种(ROS),如硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ),羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )等<sup>[4]</sup>。常用的 PS 活化方式包括紫外照射,碱活化,过渡金属和热活化等<sup>[5-8]</sup>,其中过渡金属活化因其效果好,操作简便及成本较低等优点而备受关注<sup>[9-10]</sup>。锰(Mn)作为一种典型的过渡金属,具有 pH 值适用范围广,生物毒性低,自然丰度高,环境友好等优点,已被广泛用于活化 PS 降解水中有机污染物<sup>[11]</sup>。

氧化锰八面体分子筛( $\text{KMn}_8\text{O}_{16}$ ,OMS-2)是一种类似于沸石分子筛结构的  $\alpha\text{-MnO}_2$  型锰氧化合物,由 $[\text{MnO}_6]$ 通过共棱边和共棱角连接形成的 $2\times 2$ 一维隧道结构,孔径约为  $0.46\text{nm}$ <sup>[12]</sup>,晶格中存在 Mn(II), Mn(III)和 Mn(IV)。OMS-2 由于具有多种锰价态,高比表面积,疏水性,易释放酸性位点和晶格氧等特点而被认为是一种高效且环境友好的催化剂<sup>[13-14]</sup>。最新研究表明,OMS-2 或过渡金属改性 OMS-2 可高效活化过硫酸盐降解水中有机污染物<sup>[15-16]</sup>。相关研究利用 OMS-2 活化 PS 降解水中扑热息痛,反应 180min 后降解率达到 99.5%,显著高于单独使用 PS 或 OMS-2 处理的 10.4%和 41.9%<sup>[15]</sup>。

目前,常见的 OMS-2 制备方法包括水热法,回流法,固相等,其中固相法因具有无需溶剂,操作简便,成本低及环境友好等特点,被视为一种可实现规模化制备 OMS-2 的方法<sup>[17]</sup>。固相法是指将高锰酸钾和乙酸锰按一定摩尔比混合,并通过研磨和加热等工序制备 OMS-2 的方法<sup>[18]</sup>。然而,采用固相法制备的 OMS-2 在 PS 催化性能方面并不如回流法或水热法制备的材料表现优异<sup>[19-20]</sup>。因此,对 OMS-2 固相法制备工艺进行改进,提高其对 PS 的催化性能,具有重要意义。

研究表明,锰氧化物中晶格氧含量是影响其催化降解性能的关键因素。通常认为,锰氧化物中晶格氧含量越高,其展现出的 PS 催化活性也更佳<sup>[21]</sup>。例如,Wu 等<sup>[22]</sup>研究了不同金属(Co,Cu,Ce)掺杂对 OMS-2 活化过一硫酸盐(PMS)降解二氯酚酸的影

响,发现 Co 和 Ce 共掺杂 OMS-2 表现出更优异的 PMS 催化活性,这主要归因于(Co+Ce)-OMS-2 具有更丰富的晶格氧。另一方面,在锰氧化物的制备过程中,所用氧化剂的类型会显著影响产物中晶格氧的含量。Panda 等<sup>[23]</sup>采用高锰酸钾或过硫酸铵作为氧化剂, $\text{MnCl}_2$  为还原剂,通过水热法制备了  $\text{MnO}_2$ ,发现使用过硫酸铵制备的  $\text{MnO}_2$  中晶格氧含量为 63.19%,显著高于使用高锰酸钾制备  $\text{MnO}_2$  中的晶格氧含量(50.21%)。

根据上述分析,如采用过硫酸钾代替高锰酸钾的策略对固相法进行改进,预期可增加 OMS-2 中晶格氧含量,这不仅可以提升固相法制备的 OMS-2 催化活性,还能满足大规模生产及应用需求。然而,目前尚未见有关上述改进固相法制备 OMS-2 并将其用于活化 PS 去除有机污染物的研究报道。因此,本研究采用过硫酸钾和乙酸锰为原料,采用固相法制备氧化锰八面体分子筛(OMS-2<sub>PS</sub>),并将其作为 PS 催化剂用于有机污染物的降解,研究 OMS-2<sub>PS</sub> 活化 PS 去除有机污染物的效果及机理,同时验证其重用性及在实际水体中应用的潜力,为 OMS-2 的制备工艺优化及其高效活化 PS 氧化处理有机污染物提供科技支撑。

## 1 材料与方法

### 1.1 主要药品与试剂

过硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,AR),过硫酸钾( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,AR),高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ ,AR),萘(Nap),四环素(TC),甲醇,叔丁醇,硫酸,氢氧化钠,氯化钠( $\text{NaCl}$ ),硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ),硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ ),二水合磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )购自国药集团化学试剂有限公司;酸性橙 7(AO7),双酚 A(BPA),腐殖酸(HA),四水合乙酸锰( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,AR)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司,所有实验药品使用时均无需进一步纯化,所有实验过程中未特殊说明的情况下所用水均为超纯水。

### 1.2 催化剂的制备

称取 2.4509g 乙酸锰和 2.7032g 过硫酸钾(PS)于研钵中,混合均匀后充分研磨 20min,将所得混合物粉末转移至密闭玻璃器皿,80℃加热 1h,反应结束后,经过滤,蒸馏水洗涤,并在 40℃下干燥 6h,制得 OMS-2<sub>PS</sub>。

本研究也采用传统固相法<sup>[19]</sup>制备了 OMS-2 催化剂,以进行比较分析.称取 2.4509g 乙酸锰和 1.0537g 高锰酸钾(PM)于研钵中,充分混合后研磨 20min,将研磨后的混合物粉末转移至密闭玻璃器皿,120℃加热 1h.反应结束后,经过过滤和蒸馏水洗涤,并在 40℃下干燥 6h,最终产物标记为 OMS-2<sub>PM</sub>.

### 1.3 催化剂的表征

利用 X 射线衍射仪(XRD,X'Pert Pro)鉴定催化剂的物相;采用场发射扫描电子显微镜(SEM,S-4800,日立)和透射电子显微镜(TEM,H-7650,日立)观察和分析催化剂的微观形貌;使用 Zeta 电位分析仪(ZetaPALS,马尔文)测定催化剂的零电荷点(pH<sub>PZC</sub>);并采用 X 射线光电子能谱仪(XPS,Axis Supra+)分析催化剂的表面元素组成和化学价态变化.

### 1.4 降解实验

降解实验所用 AO7 溶液的浓度均为 50mg/L,反应温度为 25℃,溶液初始 pH 值采用 1mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液和 NaOH 溶液调节.向 250mL 玻璃烧杯中加入 100mL 的目标污染物(AO7,四环素,萘,BPA)溶液,然而分别再加入一定量催化剂(OMS-2<sub>PM</sub> 或 OMS-2<sub>PS</sub>) (1g/L)和过硫酸钠(2mmol/L),同时开始计时,利用磁力搅拌器持续充分搅拌,并在 5, 10, 15, 30, 60min 时用注射器取样 5mL,过 0.22μm 有机滤膜,通过紫外分光光度计测定在最大吸收波长处的吸光度值,或通过高效液相色谱仪测定其峰面积.利用总有机碳分析仪测定反应 60min 后样品中 TOC 含量.所有实验均重复 3 次以确保结果可靠,图中误差棒表示标准偏差,实验误差控制在 5%以内.

### 1.5 污染物的定量分析

**1.5.1 染料和四环素的定量分析** 采用紫外分光光度法测定 AO7 和四环素浓度:在设定时间取样,并用 0.22 μm 有机滤膜过滤,取滤液置于石英比色皿中测量其最大吸收波长处的吸光度值(AO7:484nm, TC:356nm).

**1.5.2 BPA 和萘的定量分析** 采用高效液相色谱测定 BPA 和萘的浓度:在设定时间取样,并用 0.22μm 有机滤膜过滤,取滤液进行 HPLC 分析,具体测试条件如下:所用色谱柱型号为 SinChrom ODS-BP 色谱

柱(5μm, 4.6×200nm),BPA 的流动相为 V(乙腈):V(水)=50:50,检测波长 227nm,萘的流动相为 V(甲醇):V(水)=80:20,检测波长 252nm,流速为 1mL/min,进样量为 20μL,柱温调节为 30℃.

### 1.6 活性物种的鉴定

**1.6.1 自由基淬灭实验** 采用甲醇和叔丁醇作为 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>和·OH 的淬灭剂.反应开始前,向体系内分别加入一定量的甲醇和叔丁醇,然后加入 PS 开始反应,在设定时间取样分析.

**1.6.2 电子自旋共振测试** 采用电子顺磁共振光谱仪(EPR,Bruker EMX-10/12)鉴定 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系中的氧化活性物种,加入 2mmol/L PS,在 5min 后用毛细管吸取少量溶液,测试条件设置:调制幅度为 0.2mT,输出功率为 20mW,调制频率为 100kHz.

### 1.7 数据分析

采用准一级动力学模型拟合在不同体系中 AO7 的降解速率,根据式(2)计算 AO7 降解的表观一级反应速率常数  $k_{obs}$ .

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = k_{obs} \cdot t \quad (1)$$

式中: $C_0$  为目标污染物初始浓度,mg/L; $C_t$  为  $t$  时刻目标污染物剩余浓度,mg/L; $k_{obs}$  为表观一级反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征

**2.1.1 XRD 分析** 图 1(a)所示为 OMS-2<sub>PM</sub> 和 OMS-2<sub>PS</sub> 的 XRD 图谱.由图 1(a)可知,OMS-2<sub>PM</sub> 和 OMS-2<sub>PS</sub> 的 XRD 衍射峰均与 KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> 的标准图谱一致(PDF#00-29-1020): $2\theta$  为 12.74°、18.06°、28.74°、37.62°、42.03°、49.89°、60.24°处分别对应 KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> 的(110)、(200)、(310)、(121)、(301)、(411)和(521)晶面,这与文献报道的一致<sup>[18]</sup>;除此之外,未观察到其他杂质峰,说明产物为纯净的 KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>.综上,本研究采用固相法和改进固相法均成功制备出氧化锰八面体分子筛,且纯度较高.

**2.1.2 FT-IR 分析** 如图 1(b)所示,OMS-2<sub>PM</sub> 和 OMS-2<sub>PS</sub> 在 3446 和 1647 $\text{cm}^{-1}$  附近的峰归属于羟基拉伸与弯曲振动<sup>[24]</sup>.而在 711、566 和 531 $\text{cm}^{-1}$  附近的峰则是 MnO<sub>6</sub> 八面体骨架的振动峰,这些是 KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> 的特征峰<sup>[25]</sup>,表明成功合成了 KMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>,这

与 XRD 分析结果一致。

**2.1.3 SEM 和 TEM 分析** 通过 SEM 分析研究了 OMS-2<sub>PM</sub> 和 OMS-2<sub>PS</sub> 的形貌特征(图 2),发现 OMS-2<sub>PM</sub> 和 OMS-2<sub>PS</sub> 均呈纳米棒结构,这是 OMS-2 的典型形貌特征<sup>[18]</sup>;OMS-2<sub>PM</sub> 存在明显的团聚现象,而 OMS-2<sub>PS</sub> 具有多孔网状结构.利用 TEM 对 OMS-2<sub>PS</sub> 的微观结构进行了表征,结果如图 3 所示.由图 3(a)可知,OMS-2<sub>PS</sub> 呈纳米棒状结构,这与 SEM 分析结果一致.此外,图 3(b)可看到清晰的晶格条纹,晶面间距为 0.49nm,它归属于 OMS-2 晶体的(200)晶面<sup>[26]</sup>.

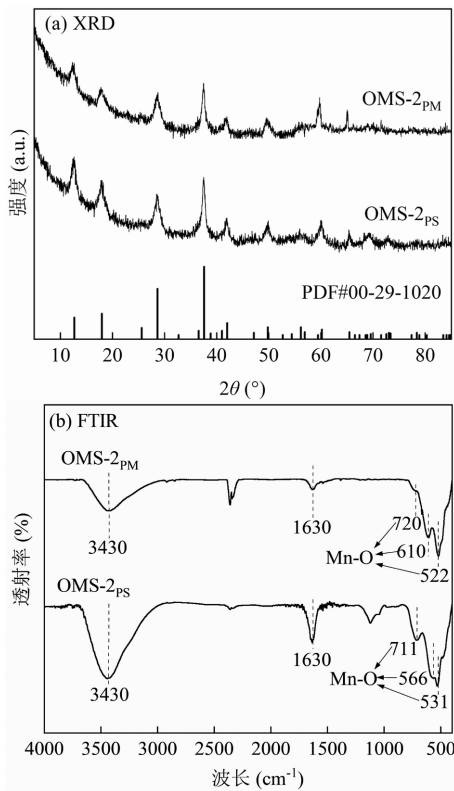


图 1 OMS-2<sub>PM</sub> 和 OMS-2<sub>PS</sub> 的 XRD 和 FT-IR 图谱  
Fig.1 XRD and FT-IR spectra of OMS-2 and OMS-2<sub>PS</sub>

**2.1.4 XPS 分析** 为了解 OMS-2<sub>PM</sub> 和 OMS-2<sub>PS</sub> 的表面锰元素价态分布及氧化物组成情况,对两种催化剂进行了 XPS 表征.图 4(a)显示了催化剂的 XPS Mn2p 谱图,对 Mn 2p<sub>3/2</sub> 进行分峰拟合发现,结合能 641.1、642.2 和 643.5eV 处分别归属于 Mn(II)、Mn(III) 和 Mn(IV)<sup>[27-28]</sup>,OMS-2 中 Mn(II)、Mn(III) 和 Mn(IV) 占比分别是 10.1%、44.5% 和 45.3%,而 OMS-2<sub>PS</sub> 中 Mn(II)、Mn(III) 和 Mn(IV) 的占比分别为 4.0%、38.5% 和 57.5%.如图 4(b)所示,O 1s 可以分为 2 个峰,结合

能为 529.7 和 531.3eV 的峰分别归属于晶格氧(O<sub>latt</sub>) 和表面吸附氧(O<sub>surf</sub>)<sup>[29]</sup>,OMS-2<sub>PM</sub> 表面 O<sub>latt</sub> 和 O<sub>surf</sub> 的比例分别为 48.7% 和 51.3%,这与 Chen 等<sup>[30]</sup> 的研究报道基本一致;而与 OMS-2<sub>PM</sub> 相比,OMS-2<sub>PS</sub> 表面拥有更丰富的 O<sub>latt</sub>,占比达到 62.8%.

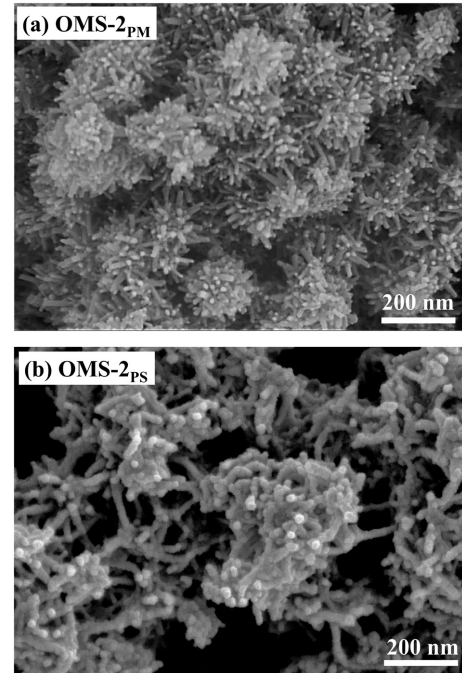


图 2 OMS-2<sub>PM</sub> 和 OMS-2<sub>PS</sub> 的 SEM 图  
Fig.2 SEM images of OMS-2<sub>PM</sub> and OMS-2<sub>PS</sub>

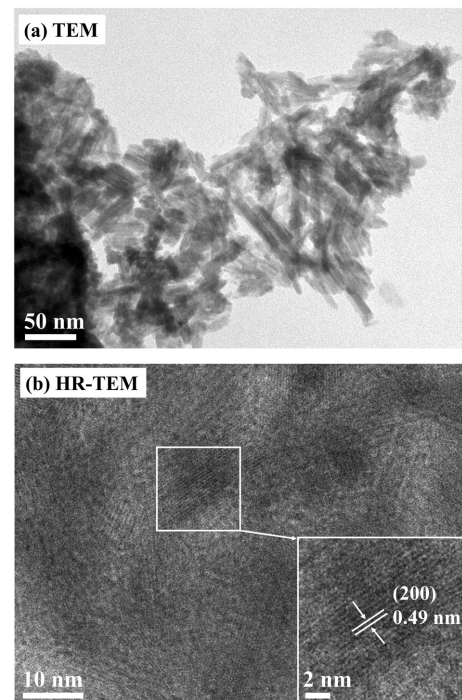


图 3 OMS-2<sub>PS</sub> 的 TEM 图和 HR-TEM 图  
Fig.3 TEM image and HR-TEM image of OMS-2<sub>PS</sub>

2.1.5 BET 分析 如图 5 所示,OMS-2<sub>PM</sub> 和 OMS-2<sub>PS</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附和解吸等温曲线及孔径分布(内嵌图)差异显著.结果表明,OMS-2-PM(图 5(a))和 OMS-2<sub>PS</sub> (图 5(b))均表现出典型的混合 I/IV 型等温线和 H3/H4 型滞后回线,这表明两种材料中均存在微孔(<2nm)和介孔(2~50nm)<sup>[31]</sup>.表 1 列出了 OMS-2<sub>PM</sub> 和 OMS-2<sub>PS</sub> 的孔隙特征,与 OMS-2<sub>PM</sub> 相比,OMS-2<sub>PS</sub> 的比表面积,孔容和平均孔径均显著升高.

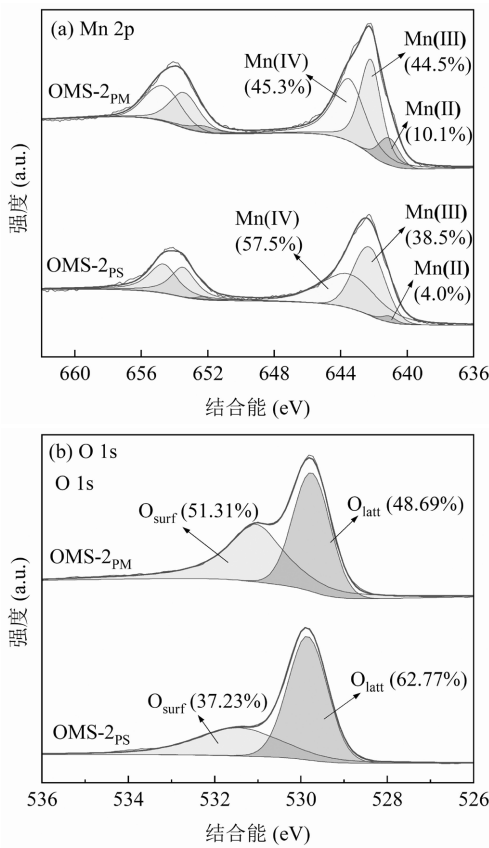


图 4 OMS-2<sub>PM</sub> 和 OMS-2<sub>PS</sub> 的 XPS 光谱  
 Fig.4 XPS spectra of OMS-2<sub>PM</sub> and OMS-2<sub>PS</sub>

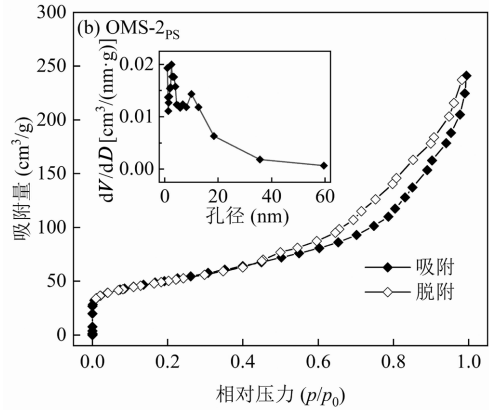
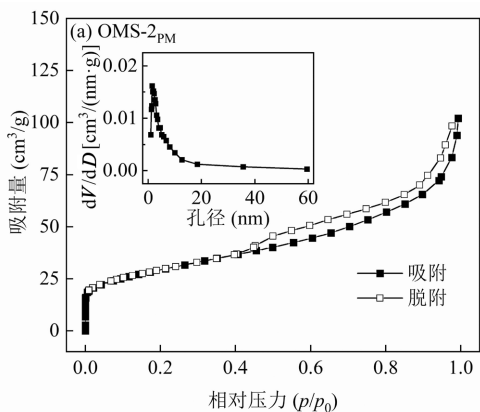


图 5 OMS-2<sub>PM</sub> 和 OMS-2<sub>PS</sub> 的 N<sub>2</sub> 吸附和解吸等温曲线及孔径分布(内嵌图)

Fig.5 Isothermal curves of N<sub>2</sub> adsorption-desorption and pore size distribution (embedded diagram) of OMS-2<sub>PM</sub> and OMS-2<sub>PS</sub>

表 1 OMS-2<sub>PM</sub> 和 OMS-2<sub>PS</sub> 的孔隙特征

Table 1 Pore characteristics of OMS-2<sub>PM</sub> and OMS-2<sub>PS</sub>

材料	比表面积(m <sup>2</sup> /g)	孔容(cm <sup>3</sup> /g)	平均孔径(nm)
OMS-2 <sub>PM</sub>	102.75	0.146	9.69
OMS-2 <sub>PS</sub>	176.58	0.346	12.23

2.2 不同体系对 AO7 的去除效果对比

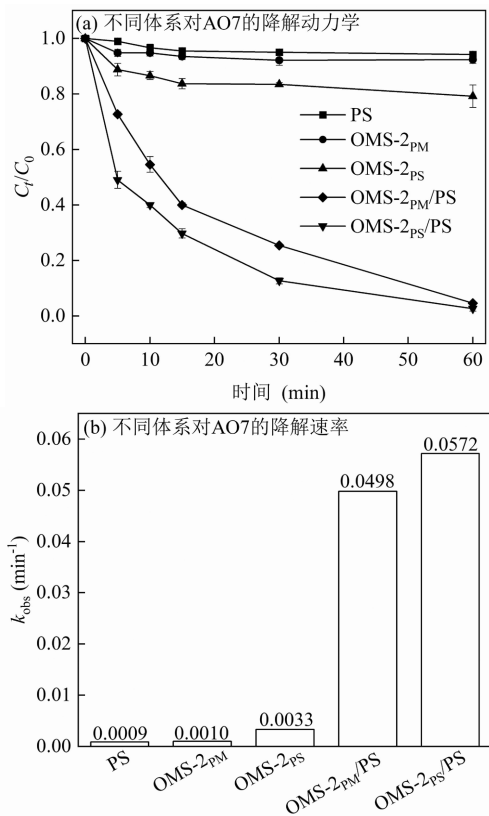


图 6 不同体系对 AO7 的去除率

Fig.6 Removal rate of AO7 in different systems

不同体系对 AO7 的去除效果如图 6 所示.在单独 PS 体系下,AO7 的去除率不足 5%,说明单独 PS 无法有效降解 AO7.当单独 OMS-2<sub>PM</sub> 和 OMS-2<sub>PS</sub> 存在时,AO7 的去除率为 7.7%和 21.9%,这与熊易玄等<sup>[20]</sup>的研究结果相似.然而,在 OMS-2<sub>PS</sub> 和 PS 共存时,反应 60min 后 AO7 的去除率达到 97.4%,表明 OMS-2<sub>PS</sub> 能有效活化 PS 去除水中 AO7,且该过程符合准一级动力学模型( $R^2=0.985$ ).与 OMS-2<sub>PM</sub>/PS 体系相比,OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系对 AO7 表现出更优异的去 除效果,这主要体现在该体系的  $k_{obs}$  值显著高于 OMS-2<sub>PM</sub>/PS 体系,说明 OMS-2<sub>PS</sub> 具有更强的催化性能,这可能归因于 OMS-2<sub>PS</sub> 拥有更丰富的晶格氧和更大的比表面积.有研究表明,锰氧化物中晶格氧含量越高,其对 PS 的催化性能则更优异<sup>[32-33]</sup>.此外,OMS-2<sub>PS</sub> 更大的比表面积为反应提供了更多的活性位点,从而提升催化剂活化 PS 的性能<sup>[34]</sup>.

### 2.3 反应条件对 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系去除 AO7 效果的影响

#### 2.3.1 催化剂投加量 OMS-2<sub>PS</sub> 投加量对 AO7 去

除效果的影响如图 7(a)所示.由图可知,当 OMS-2<sub>PS</sub> 投加量在 0.25~1.00g/L 范围内时,随着催化剂投加量的增加,60min 内 AO7 去除率由 61.9%增加至 97.4%, $k_{obs}$  值从 0.0156 提高到 0.0572;当 OMS-2<sub>PS</sub> 投加量继续增大至 1.25g/L 时,AO7 去除效果变化不显著,但  $k_{obs}$  值由 0.0572 升高至 0.0687.分析认为,OMS-2<sub>PS</sub> 投加量的增加为 PS 提供了更多催化活性点位,进而产生更多活性物种,从而促进 AO7 的去除<sup>[16]</sup>.然而,由于溶液中 PS 浓度有限,过高的 OMS-2<sub>PS</sub> 投加量可能造成催化活性位点过剩<sup>[31]</sup>,导致 AO7 的去除率提升不明显.

#### 2.3.2 PS 浓度

图 7(b)展示了 PS 的浓度变化对 AO7 去除效果的影响,其他反应条件与之前保持一致.当 PS 浓度为 0.5mmol/L 时,反应 60min 后 AO7 的降解效率达到 95.8%.随着 PS 的浓度由 0.5mmol/L 提升到 10.0mmol/L,反应 60min 后 AO7 的去除率未显著变化,但  $k_{obs}$  从 0.0532min<sup>-1</sup> 增加到 0.0885min<sup>-1</sup>,说明提高 PS 浓度可加快 AO7 的去除速率,这是因为随着 PS 浓度的增加,反应体系中活性物种的产率升高,进而促进 AO7 的去除<sup>[35]</sup>.

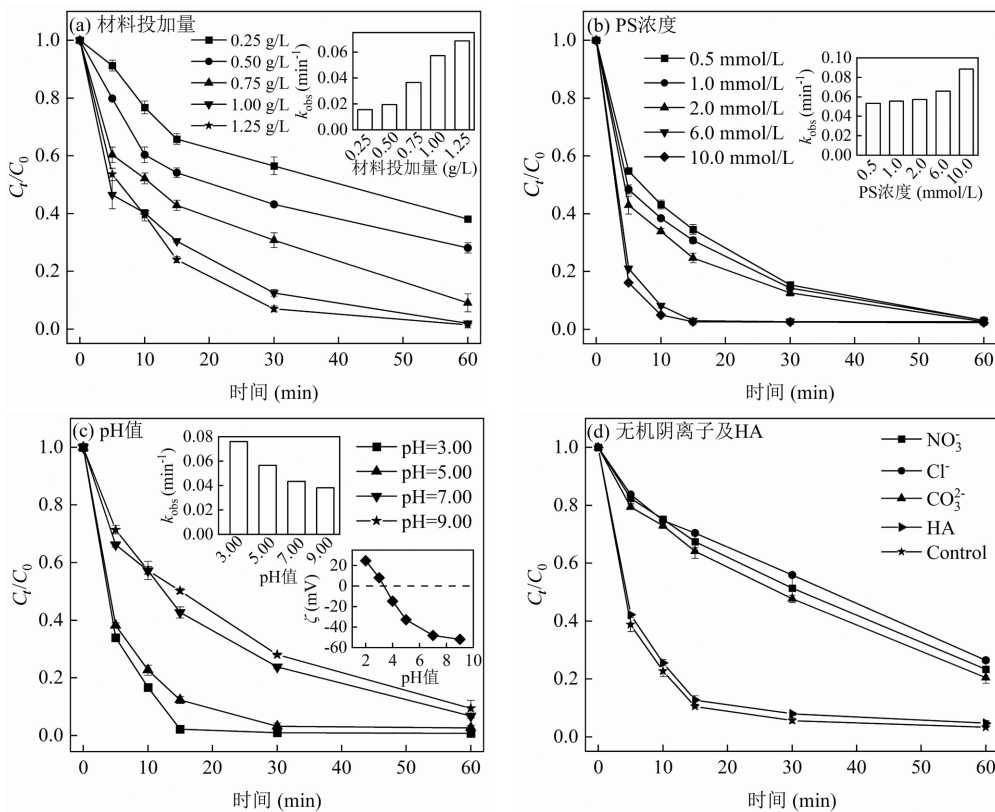
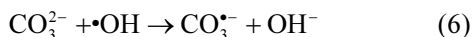
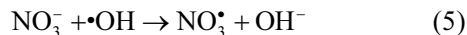
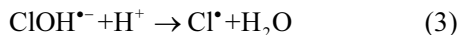


图 7 OMS-2<sub>PS</sub> 投加量,PS 浓度,初始 pH 值,无机阴离子及 HA 对 AO7 去除效果的影响

Fig.7 Effects of OMS-2<sub>PS</sub> dosage, PS concentration, initial pH and inorganic anions, and HA on AO7 removal

**2.3.3 初始 pH 值** pH 值是催化剂活化 PS 降解污染物的重要影响因素.初始 pH 值对 AO7 去除效果的影响如图 7(c)所示.当初始 pH 值由 3.0 升高到 9.0 时,AO7 的去除率从 99.7%降低至 90.7%,表明酸性条件可促进 AO7 的去除,而在碱性条件下 AO7 的降解受到显著抑制,这可能与 OMS-2<sub>PS</sub> 表面的零电荷点(pH<sub>PZC</sub>)有关.当溶液 pH<pH<sub>PZC</sub> 时,催化剂表面带正电;当溶液 pH>pH<sub>PZC</sub> 时,催化剂表面带负电<sup>[36]</sup>.通过 Zeta 电位分析测得 OMS-2<sub>PS</sub> 的 pH<sub>PZC</sub> 为 3.37.AO7 的酸解离常数 pK<sub>a1</sub> 为 1.0,pK<sub>a2</sub> 为 11.0,所以 AO7 在溶液中通常带负电荷<sup>[37]</sup>.因此,当溶液 pH 值增加超过 pH<sub>PZC</sub>,OMS-2<sub>PS</sub> 表面电荷由零变负,OMS-2<sub>PS</sub> 与同带负电荷的 PS 和 AO7 之间产生静电效应,静电斥力使得三者的接触减少,从而导致 AO7 的去除效率显著下降.

**2.3.4 无机阴离子及 HA** 天然水体中存在多种无机阴离子和腐殖酸(HA),这些共存物质可能对 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系中有机污染物的降解产生影响<sup>[34]</sup>.因此,本研究探讨了常见无机阴离子(Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)及 HA 在 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系中对 AO7 去除的影响.如图 7(d)所示,添加 50mmol/L 的 Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>对 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系降解 AO7 均具有显著的抑制作用,且抑制作用强度依次为:Cl<sup>-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.这种现象可能是由于共存阴离子与羟基自由基(·OH)反应生成了反应活性较低的活性物种,相关反应(式(2)~(6))<sup>[38-40]</sup>.在 HA 为 20mg/L 时,AO7 去除率由 97.4%下降至 95.2%,说明 HA 对 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系降解 AO7 的影响相对较小,这与 Ma 等<sup>[41]</sup>的研究结果类似.



## 2.4 活性物种鉴定

**2.4.1 自由基淬灭实验** 本研究采用甲醇(MeOH)作为·OH 和 SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>的淬灭剂,叔丁醇(TBA)作为·OH 的淬灭剂<sup>[31]</sup>,以鉴定 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系中活性物质的种类及其对 AO7 降解的贡献.淬灭实验结果如图 8(a)所示,当 TBA 和 MeOH 浓度均为 20mmol/L 时,TBA 的抑制作用大于 MeOH,这是因为 TBA 对·OH 的淬灭效果优于甲醇<sup>[42]</sup>.在添加高浓度的 MeOH

(500mmol/L)和 TBA(100mmol/L)后,AO7 的去效率分别由 97.4%降至 72.5%和 72.6%.MeOH 与 TBA 表现出一致的抑制效果,表明 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系中·OH 对 AO7 降解起主导作用,而 SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>的作用不明显.

**2.4.2 电子顺磁共振(EPR)分析** 采用二甲吡啶 N-氧化物(DMPO)作为自旋捕获剂进行 EPR 分析,进一步鉴别 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系的氧化活性物种,分析结果见图 8(b).单一 PS 体系加入 DMPO 后检测到微弱的 DMPO-OH 信号(峰强度比 1:2:2:1),表明在单一 PS 体系中产生了少量·OH.在单一 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系中,图谱中没有出现明显信号峰,表明在单一 OMS-2<sub>PS</sub> 体系中没有活性物种产生.而 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系中,EPR 分析检测到带有七元体结构的强峰 DMPO-X(峰强度比 1:2:1:2:1:2:1),这归因于 DMPO 被具有强氧化性的自由基氧化,从而间接说明在 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系中存在活性物种,如·OH 或 SO<sub>4</sub><sup>·-</sup><sup>[43]</sup>,这一发现与自由基淬灭实验结果基本一致.

综上所述,在 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系中存在·OH 和 SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>,其中·OH 对 AO7 的降解起主要作用.

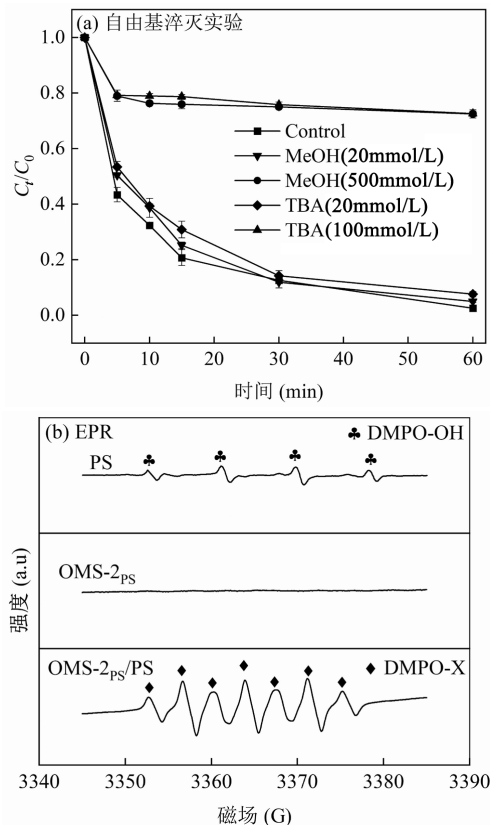


图 8 自由基淬灭实验及自由基的 EPR 谱图  
Fig.8 Radical quenching experiments and EPR spectra of radicals

2.5 活性位点的鉴定

研究表明,非均相反应中有机物的降解主要发生在 Mn 基催化剂表面,通常 PS 通过催化剂表面的羟基官能团(-OH)与催化剂结合<sup>[44]</sup>.因此,为探究 OMS-2<sub>PS</sub>/表面的-OH 在 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系降解污染物过程中的作用,本研究采用 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>作为-OH 掩蔽剂<sup>[45]</sup>,开展 OMS-2<sub>PS</sub>/表面的-OH 掩蔽实验.由图 9(a)可知,当向 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系加入 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>(50.0mmol/L)时,AO7 的去除率由 98.7%降低至 19.6%,表明 OMS-2<sub>PS</sub> 表面的-OH 参与了降解反应.此外,为明确 OMS-2<sub>PS</sub> 溶出 Mn<sup>2+</sup>在 PS 活化中起的贡献,分析了 OMS-2<sub>PS</sub> 的 Mn<sup>2+</sup>溶出量及 Mn<sup>2+</sup>活化 PS 降解 AO7 的效果.如图 9(b)所示,Mn<sup>2+</sup>溶出量随着反应进行先增大后趋于平稳;在最大 Mn<sup>2+</sup>溶出浓度 18.9mg/L 和 PS 浓度为 2mmol/L 条件下,AO7 的去除效果不明显,表明在 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系中 OMS-2<sub>PS</sub> 溶出 Mn<sup>2+</sup>在 PS 活化中起的贡献可以忽略不计.上述实验结果进一步说明 OMS-2<sub>PS</sub> 表面的-OH 在 PS 活化过程中起关键作用.

为进一步鉴定 OMS-2<sub>PS</sub> 催化 PS 的活性位点,本研究采用 XPS 对 OMS-2<sub>PS</sub> 反应前后 Mn 元素价态和物种的变化进行分析.由图 10(a)可知,Mn 2p 谱图可以拟合为 3 个峰:Mn(II) (641.1eV), Mn(III) (642.2eV)和 Mn(IV) (643.5eV).反应前,OMS-2<sub>PS</sub> 中 Mn(II), Mn(III)和 Mn(IV)的相对含量分别是 4.0%, 38.5%和 57.5%;而在反应后,OMS-2<sub>PS</sub> 中 Mn<sup>4+</sup>的相对含量由反应前的 57.5%下降至 50.7%,表明在 OMS-2<sub>PS</sub> 在活化 PS 过程中 Mn(IV)充当活性位点.如图 10(b)所示,O 1s 谱图可分为两个峰,分别为晶格氧(529.7eV)和表面吸附氧(531.3eV),OMS-2<sub>PS</sub> 中晶格氧(O<sub>latt</sub>)的相对含量由反应前的 62.77%下降至 58.41%,进一步证明晶格氧参与了降解反应.

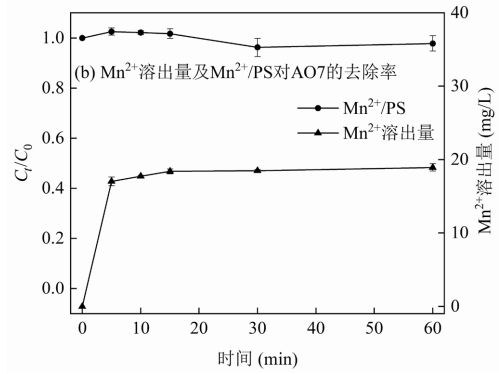
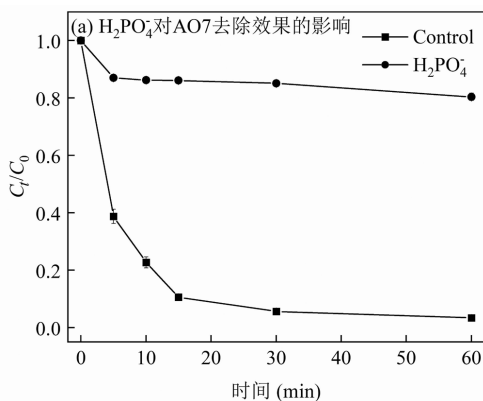


图 9 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>对 AO7 去除效果的影响和 Mn<sup>2+</sup>溶出量及 Mn<sup>2+</sup>/PS 体系对 AO7 的去除率  
Fig.9 Effects of H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> on the removal rate of AO7 and leaching quantity of Mn<sup>2+</sup> from OMS-2<sub>PS</sub> and removal rate of AO7 in the Mn<sup>2+</sup>/PS system

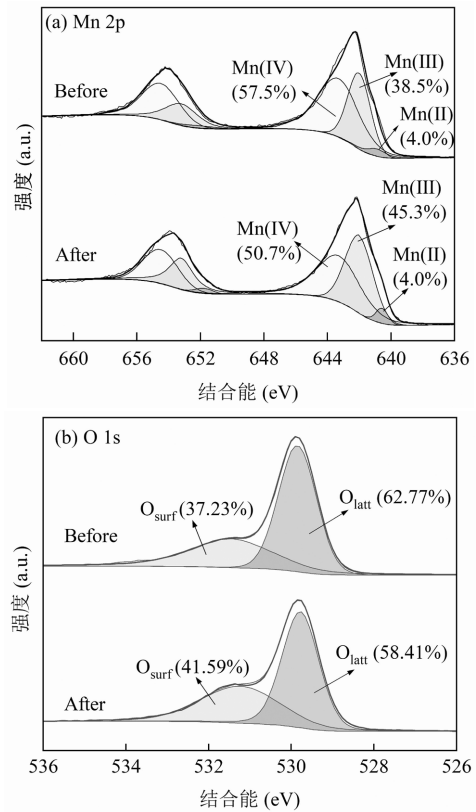
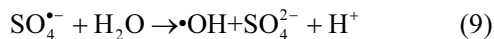
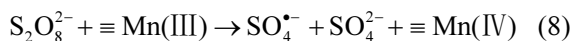


图 10 反应前后 OMS-2<sub>PS</sub> 的 XPS 谱图  
Fig.10 XPS spectra of OMS-2<sub>PS</sub> before and after reaction

2.6 活化机制分析

基于上述实验结果,系统分析 OMS-2<sub>PS</sub> 活化 PS 的机制.氧化剂 PS 通过其表面-OH 与 OMS-2<sub>PS</sub> 结合,促使 PS 与 OMS-2<sub>PS</sub> 表面的活性位点反应产生活性物种.OMS-2<sub>PS</sub> 表面的 Mn(IV)被 PS 还原生成 Mn(III)和 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>-</sup>(式 7),Mn(III)进一步通过电子转移导致 PS

中 O-O 断裂产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  (式 8)<sup>[11]</sup>. 在 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系中产生的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  可以与  $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$  反应生成  $\cdot\text{OH}$  (式 9-10)<sup>[31]</sup>. 大量的  $\cdot\text{OH}$  被释放到体系中, 实现了有机污染物的高效降解.



## 2.7 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系中 AO7 的降解过程

图 11 展示了 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系降解 AO7 过程中的紫外可见光谱. 结果显示, AO7 主要在 230, 310 和 484nm 处具有特征吸收峰, 分别对应 AO7 的苯环, 萘环和发色基团偶氮键<sup>[46]</sup>. 随活化反应的进行, 位于 230, 310 和 484nm 处的 AO7 特征峰强度逐渐减弱, 表明 AO7 的苯环结构, 萘环结构和偶氮键不断地被  $\cdot\text{OH}$  氧化; 60min 后, 苯环, 萘环和偶氮键的特征峰均接近消失. 此外, 为探究 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系对 AO7 的矿化能力, 本研究还测定了反应 60min 后溶液的 TOC 含量. 单独 OMS-2<sub>PS</sub> 和单独 PS 体系对 AO7 的矿化率分别为 13.2% 和 7.5%; 而在 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系中, AO7 的矿化率达到 50.1%. 上述实验结果表明, OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系对 AO7 不仅有良好的去除效果, 而且具有一定的矿化能力.

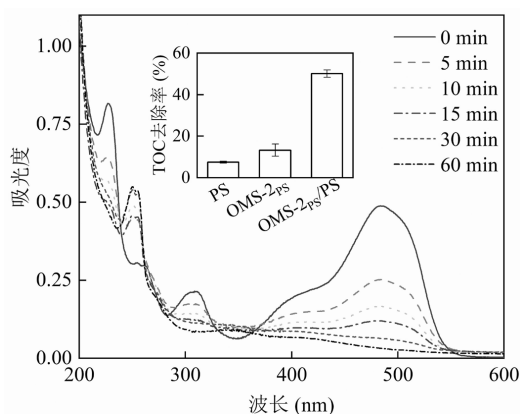


图 11 AO7 降解紫外可见光谱

Fig.11 UV-Vis spectra for degradation of AO7

## 2.8 OMS-2<sub>PS</sub> 的循环利用性能

循环利用性能是评估催化剂优劣的重要指标. 如图 12(a) 所示, 循环使用 5 次后, OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系对 AO7 的去除率由 97.4% 降至 87.5%, 表明 OMS-2<sub>PS</sub> 具有良好的可重用性. 结合 XPS 光谱测试结果分析,

性能下降的主要原因可能为 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 在活化 PS 过程中相关活性位点被逐渐消耗. 通过 XRD 考察了 OMS-2<sub>PS</sub> 在反应前后的晶体结构变化. 由图 12(b) 可知, 反应前后 OMS-2<sub>PS</sub> 的晶体结构未发生明显变化, 表明催化剂具有良好的结构稳定性.

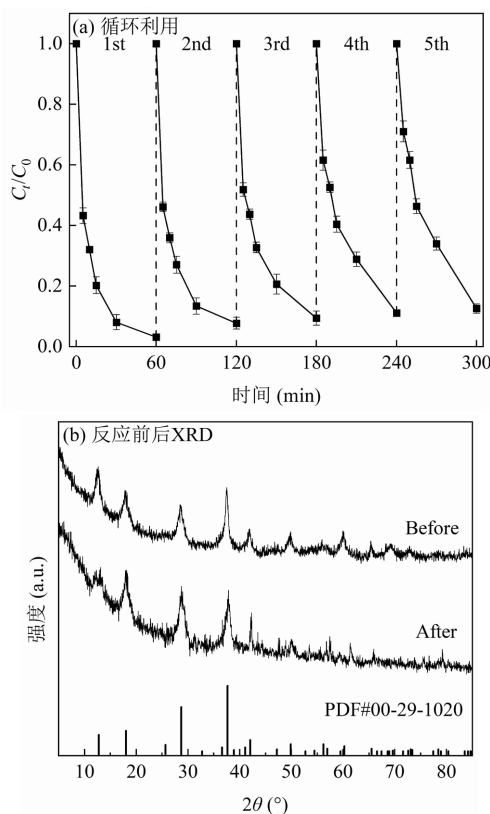


图 12 OMS-2<sub>PS</sub> 的循环利用性能和反应前后 OMS-2<sub>PS</sub> 的 XRD 谱图

Fig.12 Recycling performance of OMS-2<sub>PS</sub> and XRD spectra of OMS-2<sub>PS</sub> before and after reaction

## 2.9 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系在实际水体中应用

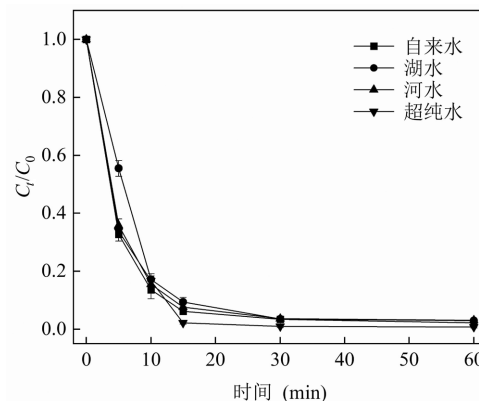


图 13 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系对不同水体中 AO7 的降解

Fig.13 Degradation of AO7 in different water bodies by the OMS-2<sub>PS</sub>/PS system

为了研究 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系在实际水体中去除 AO7 的效果,本研究选取了 3 种不同来源的实际水体进行试验:实验室自来水,某研究机构园区景观水和自然河流水体.如图 13 所示,当初始 pH 值为 3.0,材料投加量为 1.0g/L,PS 浓度为 2.0mmol/L 时,OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系对 3 种实际水体中 AO7 均具有良好的降解效果,AO7 去除率均超过 95.0%.因此,OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系可以有效地去除实际水体的 AO7,而且对实际水体表现出良好的适用性.

## 2.10 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系对不同有机污染物的降解效果

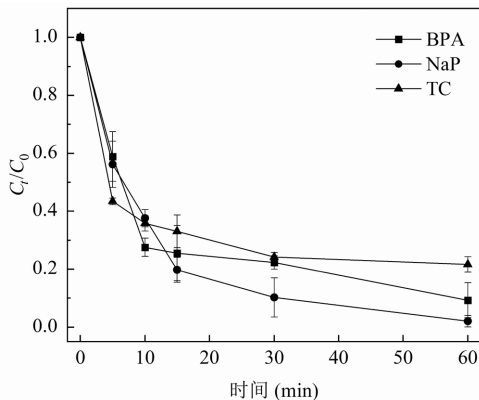


图 14 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系对不同污染物的降解

Fig.14 Degradation of different contaminants in the OMS-2<sub>PS</sub>/PS system

表 2 有机污染物在不同体系中的去除率

Table 2 Removal efficiency of organic pollutants in several reported systems

催化剂浓度 (g/L)	PS 浓度 (mmol/L)	污染物浓度 (mg/L)	去除率 (%)	参考文献
MnCeO <sub>3</sub> (0.7)	4.0	AO7(10)	86.4	[47]
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (0.4)	3.15	AO7(50)	99.0	[48]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - $\alpha$ -MnO <sub>2</sub> (1.2)	3.0	BPA(30)	92.0	[44]
$\alpha$ -MnO <sub>2</sub> (0.5)	1.0	BPA(10)	66.7	[49]
OMS-2 <sub>PS</sub> (1.0)	0.5	AO7(50)	97.0	本研究
OMS-2 <sub>PS</sub> (1.0)	2.0	BPA(10)	90.7	本研究

进一步选择双酚 A(BPA),萘(Nap)和四环素(TC)等作为目标污染物,考察 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系对其(10mg/L)的去除效果.如图 14 所示,OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系对 BPA,NaP 和 TC 的降解率分别达到 90.7%、98.9%和 78.3%,表明 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系对多种有机污染物均能达到较好的降解效果.因此,OMS-2<sub>PS</sub> 可推荐作为优良的 PS 活化剂用于多种有机污染物的

处理.表 2 比较了有机污染物(AO7 和 BPA)在不同催化剂体系中的去除效果.由表 2 可知,本研究建立的 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系对有机污染物的氧化效率显著高于其他催化剂,且消耗的氧化剂 PS 量更少.

## 3 结论

3.1 利用过硫酸钾和乙酸锰为原料,通过固相法成功制备氧化锰八面体分子筛催化剂(OMS-2<sub>PS</sub>).表征结果显示,OMS-2<sub>PS</sub> 为纳米棒状结构,具有丰富的晶格氧,比表面积和孔隙结构.

3.2 在 AO7 浓度为 50mg/L,OMS-2<sub>PS</sub> 投加量为 1.0g/L,PS 浓度为 2.0mmol/L,温度为 25 °C 时,反应 60min 后,AO7 和 TOC 的去除率分别达 97.4%和 50.1%.在 OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系中,增加 OMS-2<sub>PS</sub> 投加量,提高 PS 浓度及降低初始 pH 值均能有效促进 AO7 的去除,而 HA 对 AO7 的去除几乎没有影响;Cl<sup>-</sup>,NO<sub>3</sub><sup>-</sup>及 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>对 AO7 的去除具有显著的抑制作用.OMS-2<sub>PS</sub> 在循环使用 5 次后仍保持 96.0%的 AO7 去除率.

3.3 淬灭实验,EPR 和 XPS 分析结果表明,OMS-2<sub>PS</sub> 表面的 Mn(IV)和晶格氧是 PS 活化的主要活性位点,可与 PS 反应生成 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>和·OH,其中·OH 在 AO7 的降解中起主导作用.此外,OMS-2<sub>PS</sub> 表面的-OH 作为 PS 的结合位点参与 AO7 的降解过程.总体而言,OMS-2<sub>PS</sub>/PS 体系对不同水体表现出良好的适用性,且对有机污染物降解具有一定的普适性,综合性能优异.

## 参考文献:

- [1] Han D, Currell M J. Persistent organic pollutants in China's surface water systems [J]. Science of the Total Environment, 2017,580:602-625.
- [2] Mishra A, Kumari M, Swati, et al. Persistent organic pollutants in the environment: Risk assessment, hazards, and mitigation strategies [J]. Bioresource Technology Reports, 2022,19:101143.
- [3] 王兵,李娟,莫正平等.基于硫酸自由基的高级氧化技术研究及应用进展 [J]. 环境工程, 2012,30(4):53-57.  
Wang B, Li Q, Mo Z P, et al. Progress in advanced oxidation processes based on sulfate radical [J]. Environmental Engineering, 2012,30(4):53-57.
- [4] Khan J A, He X X, Khan H M, et al. Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, UV/Fe<sup>2+</sup> and UV/Fe<sup>2+</sup> processes: A comparative study [J]. Chemical Engineering Journal, 2013,218:376-383.

- [5] Nfodzo P, Choi H. Triclosan decomposition by sulfate radicals: Effects of oxidant and metal doses [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 174(2/3):629-634.
- [6] Gong F, Wang L, Li D, et al. An effective heterogeneous iron-based catalyst to activate peroxymonosulfate for organic contaminants removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,267:102-110.
- [7] Furman O S, Teel A L, Watts R J. Mechanism of base activation of persulfate [J]. *Environmental Science & technology*, 2010,44(16):6423-6428.
- [8] Li N, Wu S, Dai H X, et al. Thermal activation of persulfates for organic wastewater purification: Heating modes, mechanism and influencing factors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,450:137976.
- [9] Dong L M, Li Y M, Chen D F, et al. Facilitated Activation of Peroxymonosulfate by Loading ZIF-8 on  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$  for Deep Mineralization of Bisphenol A [J]. *ACS ES&T Water*, 2020,1(2):417-429.
- [10] Zheng X X, Niu X J, Zhang D Q, et al. Metal-based catalysts for persulfate and peroxymonosulfate activation in heterogeneous ways: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,429:132323.
- [11] Huang J Z, Zhang H C. Mn-based catalysts for sulfate radical-based advanced oxidation processes: A review [J]. *Environment International*, 2019,133:105141.
- [12] Suib L S. Porous manganese oxide octahedral molecular sieves and octahedral layered materials [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2008,41(4):479-487.
- [13] Ye P, Wang M Y, Wei Y, et al. Mechanochemical formation of highly active manganese species from OMS-2 and peroxymonosulfate for degradation of dyes in aqueous solution [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2018,45(3):935-946.
- [14] Tunç Z, Tepe O. Application of response surface methodology for heterogeneous catalytic removal of paracetamol by OMS-2/persulfate [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2022,250:197-210.
- [15] Tepe O, Tunç Z, Yıldız B, et al. Efficient removal of paracetamol by manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) and persulfate [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020,231:1-15.
- [16] Li J M, Hao Z X, Jin J, et al. Facile synthesis of Zn-OMS-2 nanorods for enhanced degradation of bisphenol A via PDS activation [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023,153:110791.
- [17] 何若南,徐润,牛传峰. 锰氧八面体分子筛的制备及应用研究进展 [J]. *化工进展*, 2018,37(S1):125-132.
- He R N, Xu R, Niu C F. Recent progress in preparation and application of manganese oxide octahedral molecular sieves [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018,37(S1):125-132.
- [18] Iyer A, Galindo H, Sithambaram S, et al. Nanoscale manganese oxide octahedral molecular sieves (OMS-2) as efficient photocatalysts in 2-propanol oxidation [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010,375(2):295-302.
- [19] Luo S L, Duan L, Sun B Z, et al. Manganese oxide octahedral molecular sieve (OMS-2) as an effective catalyst for degradation of organic dyes in aqueous solutions in the presence of peroxymonosulfate [J]. *Applied Catalysis, B. Environmental*, 2015,164:92-99.
- [20] 熊易玄,柯雪珍,陈成,等. 锰氧化物八面体分子筛活化过一硫酸氢盐降解酸性橙 7 [J]. *环境工程学报*, 2016,10(10):5600-5604.
- Xiong X Y, Ke X Z, Chen C, et al. Application of manganese oxide octahedral molecular sieves(OMS-2) in clean synthesis of organic compounds [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(10):5600-5604.
- [21] Du H, Luo H P, Jiang M W, et al. A review of activating lattice oxygen of metal oxides for catalytic reactions: Reaction mechanisms, modulation strategies of activity and their practical applications [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2023,664:119348.
- [22] Wu Y, Guo J, Han Y, et al. Insights into the mechanism of persulfate activated by rice straw biochar for the degradation of aniline [J]. *Chemosphere*, 2018,200:373-379.
- [23] Panda P A, Giri M, Jena K K, et al. Understanding the As(III) oxidative performance of  $\text{MnO}_2$  polymorphs ( $\alpha$ ,  $\beta$ , and  $\gamma$ ) and synthesis of an efficient nanocomposite of iron ore slime derived 2-line ferrihydrite and  $\gamma\text{-MnO}_2$  for sequestration of total arsenic from aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,442:136075.
- [24] Zhang Q, Cheng X D, Qiu G H, et al. Size-controlled synthesis and formation mechanism of manganese oxide OMS-2 nanowires under reflux conditions with  $\text{KMnO}_4$  and inorganic acids [J]. *Solid State Sciences*, 2016,55:152-158.
- [25] 余林,孙明,余坚,等. 锰八面体分子筛的合成、表征及其对二甲醚燃烧的催化性能 [J]. *催化学报*, 2008,29(11):1127-1132.
- Yu L, Sun M, Yu J, et al. Synthesis and characterization of manganese oxide octahedral molecular sieve and its catalytic performance for DME combustion [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2008,29(11):1127-1132.
- [26] Hou J, Liu L, Li Y, et al. Tuning the  $\text{K}^+$  concentration in the tunnel of OMS-2 nanorods leads to a significant enhancement of the catalytic activity for benzene oxidation [J]. *Environmental science & Technology*, 2013,47(23):13730-13736.
- [27] Nesbitt H W, Banerjee D. Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of  $\text{MnO}_2$  precipitation [J]. *American Mineralogist*, 1998,83(3/4):305-315.
- [28] Ilton E S, Post J E, Heaney P J, et al. XPS determination of Mn oxidation states in Mn(hydr)oxides [J]. *Applied Surface Science*, 2016,366:475-485.
- [29] Ma J Z, Wang C X, He H. Transition metal doped cryptomelane-type manganese oxide catalysts for ozone decomposition [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017,201:503-510.
- [30] Chen C L, Xie J, Chen X, et al. Cu species-modified OMS-2 materials for enhancing ozone catalytic decomposition under humid conditions [J]. *ACS omega*, 2023,8(22):19632-19644.
- [31] 陈思良,孙雯,洪耀良. 氮掺杂生物炭负载 CuS 活化过硫酸盐去除橙黄 G [J]. *中国环境科学*, 2024,44(5):2483-2494.
- Chen S L, Sun W, Hong Y L. Removal of Orange G by nitrogen-doped biochar loaded with CuS activated persulfate [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2024,44(5):2483-2494.
- [32] Guo Z Y, Li C X, Gao M, et al. Mn-O Covalency governs the intrinsic activity of Co-Mn spinel oxides for boosted peroxymonosulfate activation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020,60(1):274-280.

- [33] Li X X, Zou Q C, Wei Y, et al. Graphite assisted room-temperature synthesis of structurally defected OMS-2nanorods for peroxymonosulfate activation [J]. *Applied Surface Science*, 2019,497:143770.
- [34] 谢金伶,蒲佳兴,李思域,等. 钴锰硫化物活化过硫酸盐强化降解盐酸四环素 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(2):544-551.  
Xie J L, Pu J X, Li S Y, et al. Enhanced degradation of tetracycline hydrochloride by cobalt-manganese sulfide activated peroxymonosulfate [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2023,43(2):544-551.
- [35] Zhang T, Yu H L, Han Z L, et al. Remediation of atrazine in environment by persulfate activation via N/B co-doped Si-rich biochar: Performance, mechanisms, degradation pathways and phytotoxicity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,477:147131.
- [36] Liu J, Zhao Z, Shao P, et al. Activation of peroxymonosulfate with magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub>core-shell nanocomposites for 4-chlorophenol degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,262:854-861.
- [37] Sun Z H, Li S Y, Ding H J, et al. Electrochemical/Fe<sup>3+</sup>/peroxymonosulfate system for the degradation of Acid Orange 7adsorbed on activated carbon fiber cathode [J]. *Chemosphere*, 2020,241:125125.
- [38] De Laat J, Le T G. Effects of chloride ions on the iron (III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006,66(1/2):137-146.
- [39] Wang J L, Wang S Z. Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,411:128392.
- [40] Rommozzi E, Giannakis S, Giovannetti R, et al. Detrimental vs. beneficial influence of ions during solar (SODIS) and photo-Fenton disinfection of E. coli in water: (Bi) carbonate, chloride, nitrate and nitrite effects [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020,270:118877.
- [41] Ma Y H, Wang D L, Xu Y, et al. Nonradical electron transfer-based peroxydisulfate activation by a Mn-Fe bimetallic oxide derived from spent alkaline battery for the oxidation of bisphenol A [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,436:129172.
- [42] 戴慧旺,陈建新,苗笑增,等. 醇类对 UV-Fenton 体系羟基自由基淬灭效率的影响 [J]. *中国环境科学*, 2018,38:202-209.  
Dai H W, Chen J X, Miao X Z, et al. Effect of alcohols on scavenging efficiencies to hydroxyl radical in UV-Fenton system [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018,38:202-209.
- [43] 刘丽,范世锁,梅杨璐. 铁氮生物炭的制备及催化过一硫酸盐(PMS)降解水体中四环素 [J]. *环境化学*, 2023,42(7):2478-2491.  
Liu L, Fan S S, Yang Y L. Preparation of Fe-N modified biochar and its application in tetracycline degradation activated by peroxymonosulfate [J]. *Environmental Chemistry*, 2023,42(7):2478-2491.
- [44] Dong Z Y, Zhang Q, Chen B Y, et al. Oxidation of bisphenol A by persulfate via Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>- $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>nanoflower-like catalyst: Mechanism and efficiency [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,357:337-347.
- [45] Khan A, Wang H B, Liu Y, et al. Highly efficient  $\alpha$ -Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>-500nanocomposite for peroxymonosulfate activation: Comprehensive investigation of manganese oxides [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018,6(4):1590-1600.
- [46] Wang K, Zhang J Y, Lou L P, et al. UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO<sub>2</sub> particles: the influence of inorganic anions [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004,165(1-3):201-207.
- [47] Niu L J, Xian G, Long Z Q, et al. MnCeO<sub>x</sub> with high efficiency and stability for activating persulfate to degrade AO7 and ofloxacin [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020,191:110228.
- [48] Du J Y, Xu W S, Liu J, et al. Efficient degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with a novel developed carbon-based MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite catalyst [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2020,95(4):1135-1145.
- [49] Mathew A T, Saravanakumar M P. Removal of bisphenol A and methylene blue through persulfate activation by calcinated  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> nanorods: effect of ultrasonic assistance and toxicity assessment [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023,30(6):14497-14517.

**作者简介:** 沈悦(1997-),女,江苏扬州人,中国科学院城市环境研究所硕士研究生,主要从事有机污染场地化学氧化修复研究.发表论文 1 篇. yshen@iue.ac.cn.