

孔艺莲,候志昂,王津南.碳基材料催化臭氧氧化净水研究进展 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):854-869.

Kong Y L, Hou Z A, Wang J N. Advances in carbocatalytic ozonation for water purification [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):854-869.

碳基材料催化臭氧氧化净水研究进展

孔艺莲,候志昂,王津南* (南京大学环境学院,江苏 南京 210023)

摘要: 非均相催化臭氧氧化可通过直接氧化和生成活性氧物种(ROS)降解水中有机污染物,其净水效能与催化剂性质密切相关.碳基材料因其稳定的化学性质、易于调控的表面特性以及孔结构,在催化臭氧净水方面得到大量研究.基于此,本文系统阐述了近年来碳基催化剂在非均相臭氧氧化净水中的研究进展,详细介绍了常用的碳基催化剂的特性及其功能化调控方法;探讨了碳基材料催化臭氧生成 ROS 的构效关系、污染物降解的自由基与非自由基反应机制;分析了实际水处理效能与水质条件的影响作用机制;最后对碳基材料催化臭氧净水的未来研究与发展方向进行了展望.结果表明,碳基材料在非均相臭氧氧化净水中具有广阔的应用前景,建议未来研究应聚焦于催化剂优化与实际应用的深入探索.

关键词: 碳基催化材料; 功能化调控; 催化臭氧氧化; 反应机制

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)02-0854-16

Advances in carbocatalytic ozonation for water purification. KONG Yi-lian, HOU Zhi-ang, WANG Jin-nan* (School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China). *China Environmental Science*, 2025,45(2): 854-869

Abstract: Heterogeneous catalytic ozonation (HCO) was used to degrade organic pollutants in water via both direct oxidation and reactive oxygen species (ROS) converted from ozonation. In general, the physicochemical catalysts properties were considered as an important factor that influenced the wastewater purification efficiency. Being attributed to stable chemical properties, easily regulated surface properties and pore structures, carbon-based materials for HCO arose much attention in wastewater treatment. Herein, the research progress and application of carbon-based catalysts for HCO in wastewater treatment were systematically discussed, which helped reader make a complete view. Furthermore, the functionalization and regulation methods of commonly used carbon-based catalysts were introduced in details, and the relationship between carbon-based materials structure and ROS generation was deeply discussed. Meanwhile, organic pollutants degradation mechanisms via radical and non-radical reaction under different reaction conditions such as water quality were expounded. Finally, the prospection and development of carbon-based materials for HCO in wastewater treatment was proposed. The results showed that carbon-based materials for HCO have broad application prospects in wastewater treatment. Future research should focus on the optimization of catalysts and the in-depth exploration of practical applications.

Key words: carbon-based catalysts; functionalization modulation; catalytic ozonation; reaction mechanism

臭氧(O₃)氧化能力强、无二次污染,在水处理领域得到广泛应用.碳基材料发达的孔结构可有效吸附、富集污染物,并通过丰富的催化位点活化臭氧产生活性氧物种(ROS),显著提高污染物去除效能^[1-2].因此,不同尺寸、维度的碳基材料包括活性炭、生物炭、碳纳米管、石墨烯等在非均相催化臭氧领域得到大量研究.碳基材料的多孔结构、电子结构以及表面性质对催化臭氧净水的机制和活性具有显著影响,深刻理解碳基材料催化臭氧的构效关系、ROS 的生成转化路径以及调控机制,对碳基材料催化臭氧净水的实际应用具有重要意义.本文重点介绍典型碳基催化结构特点、性质以及功能化调控方法;阐明 O₃ 与碳基材料相互作用产生 ROS 的过程机制以及污染物降解的自由基/非自由基途径;分析碳基材料在实际水处理的效能以及溶

液 pH 值、离子强度和其他背景物质(如溶解性有机质)对催化效率的影响机制.最后从催化剂性能优化、作用机制的深入理解来展望碳基材料催化臭氧氧化面临的挑战机遇.

1 碳基材料概述

碳基材料由碳六元环基本结构组成,具有良好的化学稳定性,其表面含氧官能团、碳缺陷位点、杂原子、离域 π 电子等位点可活化臭氧产生 ROS,实现有机污染物的高效降解^[2-4],碳基材料根据尺寸大小可分为体块碳(活性炭、生物炭等)和纳米碳(碳纳

收稿日期: 2024-07-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52070095),江苏省自然科学基金(BK20231407)

* 责任作者, 教授, wjnnju@163.com

米管、石墨烯、纳米碳球等),前者规模化制备程度高、孔结构发达,可通过吸附协同提高污染物去除效率。然而,其较大的颗粒尺寸增加了污染物向孔道内部扩散的距离,限制了活性位点的利用效率。

后者尺寸小、理化性质均一,活性位点可充分暴露,目前因制备成本高,尚未能大规模应用,常用作机理研究的模型催化剂。

1.1 体块碳材料

活性炭(AC)是最早用于非均相催化臭氧氧化的碳基催化剂^[5],其可通过吸附协同作用提高催化 O₃ 去除污染物的效率。与单一臭氧氧化和单一 AC 吸附相比,利用 AC 催化臭氧可显著提高水中草酸(OA)^[6]以及苯扎贝特的矿化率^[7]。因此,强化 AC 吸附作用是强化其催化臭氧去除污染物的关键之一。AC 的吸附能力与其粒径、比表面积和孔结构密不可分,Chen 等^[8]发现将 AC 的粒径从 10 目增加到 800 目,比表面积增大了 163%,同时污染物扩散至孔道内部的距离大大缩短,AC 活化 O₃ 降解 OA 的矿化率显著增加了 4.5 倍。微孔数量是决定比表面积的另一因素,然而微孔不利于 O₃ 和污染物的扩散,从而降低了孔内活性位点的利用效率,构建大孔-介孔-微孔分级结构,可充分发挥不同孔的优势,有利于保证传质效率与活性位点利用之间的平衡。因此,合理调控 AC 的孔结构对强化其污染物处理效能具有重要意义。

生物炭(BC)与 AC 性质类似,可由废弃生物质热解得到,因而具有更低的生产成本^[9]。热解温度是影响生物炭的催化臭氧氧化性能的关键因素之一。Zhang 等^[10]在不同温度(300℃、500℃、700℃和 900℃)下热解活性污泥制备生物炭催化臭氧降解苯酚,发现 700℃和 900℃热解得到的生物炭表现出更高的催化活性,这主要由于升高热解温度在一定程度上提高了生物炭的石墨化程度和比表面积。然而,热解温度过高也可能导致生物炭表面官能团和孔结构破坏,从而降低臭氧催化活性^[11]。此外,生物炭由随机排列的石墨结构连续体组成,类似具有高度芳香性的化合物,较高的热解温度可促进石墨化,形成更大碳域,强化与有机污染物间的色散力^[12],进而促进对污染物和 O₃ 的吸附。

体块碳材料应用前景广阔,然其固有催化活性不高,亟需通过孔结构、表面修饰、改性等手段进一步提高其催化活性。

1.2 纳米碳材料

碳纳米管(CNTs)可看作是由二维碳平面卷曲而成的一维管状结构,其拓扑结构的完整性有利于通过表面修饰选择性引入活性官能团,从而为定性定量研究官能团与催化臭氧活性之间的构效关系提供了理想模型。此外,独特的有序一维结构以及管内疏水特性可使碳管内的水流速度达到宏观水流的 3~4 倍,因而在非均相催化中可展现出优异的传质性能^[13]。Gonçalves 等^[14]发现多壁碳纳米管与 AC 催化臭氧产生自由基的机理相似,然而前者催化臭氧降解磺胺甲恶唑的效率显著优于后者,这主要得益于其丰富的表面官能团和一维孔道内更高效的传质效率。尽管碳纳米管在表面活性位点调控与管内传质等方面展现出极大优势,但碳管内限域空间中的水分子传输与 O₃ 活化机理仍存在争议,有必要充分发展和利用原位表征手段进一步解析对该微观过程和机制。

石墨烯由 sp² 杂化碳平面构成,碳平面上可自由移动 π 电子是活化臭氧的关键,此外其官能团、缺陷等位点完全暴露于二维平面之上,有利于 O₃ 的吸附以及后续分解为 ROS。Liu 等^[15]利用氧化石墨烯(GO)活化臭氧降解水中 N,N-二乙基间甲苯酰胺,发现含氧官能团和离域 π 电子是活化臭氧产生 ROS 的关键,然而过量的含氧基团通过空间效应阻碍了电子的迁移,从而降低了 GO 对 O₃ 亲电攻击的化学稳定性^[16]。因此,相较于 GO,还原氧化石墨烯(rGO)一般具有更高的催化性能,这主要归因于其更加优异的平面电子传递效率、适量的缺陷以及表面含氧官能团。

除 CNT 和石墨烯外,多孔纳米碳球同时具有纳米尺寸以及易于调控的多孔结构,是近年来研究的热点之一^[17]。Wang 等^[18]以环糊精和钴盐为前驱体,将纳米管嵌入石墨金属框架中,合成了内置纳米管的无金属 3D 介孔石墨碳框架(CPG)。与 CNTs、rGO 和 LaMnO₃ 催化剂相比,CPG 在 OA 降解方面表现出更高的催化臭氧氧化活性。这主要归因于这种特殊的 3D 内置纳米管的介孔少层结构能够提供更多比表面积和活性位点,进一步促进催化性能。与其他纳米碳材料不同,石墨状氮化碳(g-C₃N₄)由 sp² 杂化的 N、C 元素组成,是一种二维半导体材料。Yuan 等^[19]采用过氧化氢水热法制备了氧功能化石墨氮化碳(O@g-C₃N₄)复合材料,发现用 O@g-C₃N₄ 催化臭氧

化阿特拉津(ATZ)的降解效率比单独臭氧氧化提高了 29.76%,这归因于 O 原子的掺杂可以增加 g-C₃N₄ 表面含氧官能团和氮空位的数量,提高了 O₃ 催化活性.此外,g-C₃N₄ 的独特结构包含具有吡啶氮基团和 6 个孤对电子的庚嗪环,不仅使 g-C₃N₄ 成为富电子供

体,而且为金属离子的容纳提供了理想的位点^[20]. Xie 等^[21]合成了不同 Ce(III)含量的 Ce(III)掺杂石墨氮化碳(Ce-CN)复合材料用于催化臭氧降解 OA,发现 g-C₃N₄ 还可以提供容纳 Ce(III)的理想位点,加速表面羟基的形成.

表 1 文献报道的碳基催化剂

Table 1 Carbon based catalysts reported in previous literatures

碳催化剂类型	催化剂	合成/改性方法	目标污染物	主要的 ROS	参考文献
体块碳	GAC	商业购买、球磨	草酸	羟基自由基($\cdot\text{OH}$)	[8]
	AC-NO ₂	商业购买、硝化/胺化	草酸	$\cdot\text{OH}$	[22]
	AC-OH	热处理-氧化处理-热处理	腐殖酸	$\cdot\text{OH}$	[23]
	BC	热解花生壳	酮洛芬	单线态氧($^1\text{O}_2$)、超氧自由基(O_2^-)和 $\cdot\text{OH}$	[11]
	BC	污泥热解	苯酚	O_2^-	[10]
	SBC	热解大豆秸秆	阿特拉津	O_2^- 和 $^1\text{O}_2$	[24]
	NBC	木屑与二氧二胺混合热解	布洛芬	O_2^- 和 H_2O_2	[25]
	N、S-BC	海带热解、碱活化	布洛芬	$\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- 和 $^1\text{O}_2$	[26]
	N、P-BC	热解废蛋白核小球藻	布洛芬	表面吸附氧原子($^*\text{O}_{ad}$)、 $^1\text{O}_2$ 和电子转移途径	[27]
	纳米碳	多壁 CNT	商业购买	全氟辛酸磺酸	$\cdot\text{OH}$
CNT-NO ₂		商业购买、硝化	对氯苯甲酸	$\cdot\text{OH}$	[29]
CNT-H ₂		在 H ₂ 气氛下进行热处理	草酸	$\cdot\text{OH}$	[30]
GO		Hummers 法合成	N,N-二乙基间甲苯酰胺	$\cdot\text{OH}$	[15]
rGO		热还原	对羟基苯甲酸	O_2^- 和 $^1\text{O}_2$	[31]
N-rGO		微波还原	4-硝基苯酚	$\cdot\text{OH}$ 、 O_2^- 和 $^1\text{O}_2$	[32]
O-C ₃ N ₄		过氧化氢水热法	阿特拉津	O_2^- 和 $\cdot\text{OH}$	[19]
NHC		模板刻蚀热解	酮洛芬	$\cdot\text{OH}$ 和电子转移途径	[33]
过渡金属复合碳	Mn-CSF	一步合成、湿法浸渍法	草酸	O_2^- 和 $\cdot\text{OH}$	[34]
	MnOx/BC、FeOx/BC	浸渍法	阿特拉津	$\cdot\text{OH}$	[35]
	ZVZ/g-C ₃ N ₄	零价锌(ZVZ)和 g-C ₃ N ₄ 热解	阿特拉津	$\cdot\text{OH}$ 和 O_2^-	[36]
	MnO ₂ /rGO	水热法	4-硝基苯酚	O_2^- 和 $^1\text{O}_2$	[37]
	Fe-NC	高温热解	草酸和羟基苯甲酸	$^*\text{O}_{ad}$ 、 $^1\text{O}_2$	[38]
	T-FMSAC	化学共沉淀	对氯苯甲酸	$\cdot\text{OH}$	[39]
	Mn-C ₃ N ₄ 、Fe-C ₃ N ₄ 、Co-C ₃ N ₄	水热法	草酸	$\cdot\text{OH}$	[40]
	Co-N-BC	高温热解	4-硝基苯酚	O_2^- 和 $\cdot\text{OH}$	[41]
	Fe-Mn/BC	浸渍-热解法	布洛芬	$\cdot\text{OH}$ 和 O_2^-	[42]
	CNT-Fe/Zn	浸渍-煅烧法	邻苯二甲酸二丁酯	$\cdot\text{OH}$	[43]
	CeO ₂ -OCNTs	水热法	苯酚	$\cdot\text{OH}$	[44]

1.3 不同碳材料催化臭氧对典型有机物的降解活性

本文讨论典型有机物主要涉难以被臭氧直接降解的小分子羧酸、农药、酚类以及药物类有机物.草酸(OA)可在复杂有机物降解过程中产生,其可通过 ROS 降解矿化,但与臭氧直接反应速率较低($k_{\text{O}_3/\text{OA}} < 0.04 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$),常被用作催化臭氧研究的模型污染物^[45].直接臭氧氧化对水中总有机碳(TOC)减少有限($< 5\%$),但碳基催化剂的引入增强了 ROS 的

生成,TOC 去除率可提高至 90~100%(图 1)^[8,22,38].阿特拉津(ATZ)是一种持久性除草剂,被欧盟水框架指令列为优先污染物^[46].ATZ 可被 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ ($k_{\text{OH}/\text{ATZ}} = 3 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$; $k_{\text{O}_2^-/\text{ATZ}} = 4.1 \times 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$)降解、矿化^[47].相比于直接臭氧氧化,碳基材料催化臭氧氧化强化了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的生成,矿化率提高了 2.5~3.4 倍^[19,24,36].4-硝基苯酚(4-NP)这种典型的酚类污染物的臭氧氧化降解过程缓慢且矿化率低.碳基催化剂

后能够显著提高 4-NP 降解速率和矿化效率,TOC 去除率超过 60%^[32,37,41].布洛芬(IBP)是典型的药物类新污染物^[48],IBP 对·OH 具有高度反应性,但与 O₃ 反应有限($k_{\cdot\text{OH}/\text{IBP}}=7.4\times 10^9\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$; $k_{\text{O}_3/\text{IBP}}=9.6\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$)^[49],常规水处理只能去除 60%~80%.碳基催化剂的多孔结构可吸附富集低浓度 IBP 并通过丰富的活性位点活化 O₃ 生成·OH,进而实现 IBP 的有效降解^[25,27,42].总体而言,碳基材料在催化臭氧氧化体系中可促进活性氧物种的生成,显著提高难以被臭氧直接氧化的有机污染物的降解和矿化效率,从而提升水处理效果.

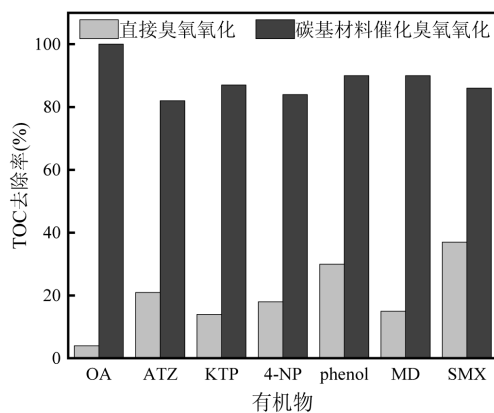


图 1 直接臭氧氧化与碳基材料催化臭氧氧化对典型有机污染物 TOC 去除率的比较

Fig.1 Comparison of TOC removal rates of typical organic pollutants via direct ozonation and catalytic ozonation over carbon-based catalyst

OA:草酸^[8];ATZ:阿特拉津^[36];KTP:酮洛芬^[33];4-NP:4-硝基苯酚^[37];phenol:苯酚^[44];MD:亚甲基蓝^[50];SMX:磺胺甲恶唑^[51]

尽管碳基材料可提高催化臭氧氧化对难降解有机污染物的去除效果,但不同结构的碳基材料表现出的催化活性存在差异.图 2 总结了部分碳基催化材料催化臭氧氧化降解典型代表有机污染物(OA、4-NP、ATZ 以及 IBP)的归一化降解速率常数,其计算公式如下^[52]:

$$\text{归一化 } k_{\text{obs}} = k_{\text{obs-o}} \cdot [\text{Ps}] \cdot [\text{catalysts}] \cdot [\text{O}_3] \quad (1)$$

式中: $k_{\text{obs-o}}$ 或 $k_{\text{obs-co}}$ 分别为臭氧氧化或催化臭氧氧化的拟一级动力学常数, min^{-1} ; $[\text{Ps}]$ 为污染物浓度, $\mu\text{mol/L}$; $[\text{catalysts}]$ 为催化剂的投加量, g/L ; $[\text{O}_3]$ 为溶解臭氧浓度, mg .

可以看出,不同材料催化臭氧降解 OA 的归一化的 k_{obs} 顺序为 $\text{Fe-CN} > \text{CNT-H}_2 > \text{GAC}$.在 ATZ 降解中也观察到类似的趋势,表明相较于体块状 AC,具

有纳米尺寸 CNT 具有更高催化活性,金属 Fe 复合则进一步增强了碳基材料的活性.而在降解 IBP 时,氮、磷掺杂的生物炭(N、P-BC)增强了臭氧分子在其表面的吸附和传质,产生了更高浓度的·OH,显示出比金属掺杂的碳材料(Fe-Mn-C)更高的催化活性^[27].总而言之,碳基材料催化臭氧氧化的活性与污染物的性质及材料的结构特征密切相关.因此,优化碳基材料的结构设计和功能化处理,以适应不同类型污染物的高效降解需求,是进一步提升其在复杂条件下水处理能效的重要手段.

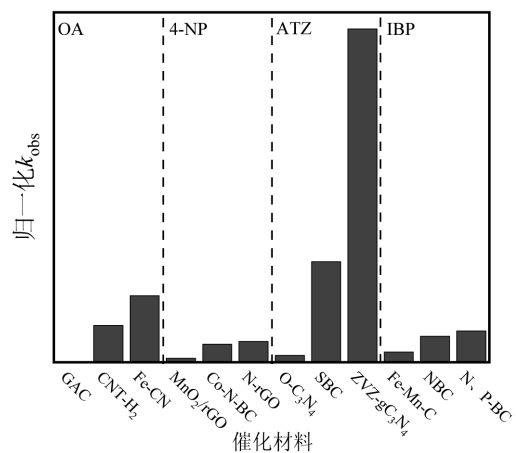


图 2 不同碳基材料催化臭氧降解有机污染物的归一化速率常数 k_{obs} 对比^[8,19,24,25,27,30,32,36-38,41,42]

Fig.2 Comparison of normalized k_{obs} for catalytic ozonation of organic pollutants over different carbon-based materials^[8,19,24,25,27,30,32,36-38,41,42]

2 碳基材料功能化调控

尽管上述各种碳基材料不同的理化性质赋予其一定的臭氧催化能力,然而不同于过渡金属催化剂具有多种价态,原始碳材料催化活性有限,对其进行表面性质、孔结构等功能化调控以及构建金属-碳复合物等,是提高其催化臭氧活性的必要手段.

2.1 含氧官能团改性

表面含氧官能团可改变碳材料局部电子状态,从而影响碳材料催化臭氧的活性.目前官能团改性方法主要有热处理、酸碱处理、后接枝等方法.具有高碱度和亲核性羰基($\text{C}=\text{O}$)的孤对电子可以作为路易斯碱位点,通过给电子催化臭氧转化为 O_3^- ,引发后续自由基链式反应^[53].Song 等^[54]发现 GO、rGO 和 g-C₃N₄ 对 O₃ 的催化活性可随 $\text{C}=\text{O}$ 基团含量的增加而升高.具有中等给电子能力的羟基($-\text{OH}$)可增

加相邻区域碳原子的电子密度,可被 O_3 氧化成 $-C=O$,两种官能团的氧化还原循环有利于 O_3 的活化^[55].Feng 等^[23]通过热处理增加了 AC 的表面-OH 含量,其催化臭氧降解腐殖酸的化学需氧量(COD)去除率由 71%提高到 96%.类似地,羧基($-COOH$)中 $-C=O$ 的存在增加了氧官能团的电荷密度,同样可促进电子从路易斯碱位向 O_3 的转移.Qu 等^[56]通过硫酸/硝酸氧化碳纳米管制备羧基官能化碳纳米管(CNTs-COOH),研究发现 $-COOH$ 的高电荷密度可作为媒介,促进 O_3 直接氧化吸附的污染物.因此,调控表面官能团的类型和数量来提高碳基材料的臭氧催化活性是可行的.然而,如何保证在调控特定官能团时不改变材料其他特性仍是目前研究的难点,官能团类型、数量与臭氧活化之间的数量关系仍需进一步揭示.

2.2 杂原子掺杂

由于电负性和原子半径等差异,将 B、N、P、S 等杂原子引入碳骨架中(图 3(a)),可改变原有的原子排布,重新分配电荷和自旋状态,进而使掺杂原子及与之毗邻的碳原子形成臭氧活化位点^[2,57],是提高碳基材料催化臭氧活性的有效策略.N、C 元素电负性差异较大(N:3.07;C:2.55),掺杂 N 原子可与 C 原子形成多种构型(吡咯 N、吡啶 N 和石墨 N).然而目前研究对 3 种 N 杂原子活化臭氧的作用尚存争议.有理论计算发现石墨 N 位点可以产生比吡啶 N 和吡咯 N 更高的电荷密度,有利于 O_3 的吸附,从而显示出更高的催化活性^[32].也有研究表明,N-rGO 的吡啶 N 中的不成对电子为催化臭氧氧化提供了活性位点^[58].由于氮物种的热稳定性不同,通过热处理可以改变氮杂原子的类型和数量^[33,59],然而这通常会改变多种 N 杂原子构型,如何控制单一 N 掺杂类型,对明确 N 掺杂类型对 O_3 催化活性的贡献具有重要意义.除 N 掺杂外,B、P、S 等杂原子也可起到类似作用,Song 等^[60]合成了掺杂 N、P、B 和 S 掺杂的 rGO.发现与未掺杂的 rGO 相比,B 掺杂仅使降解和矿化效率略有提高.然而,P 掺杂显著提高了降解速率,获得了与 N 掺杂的 rGO 相似的催化活性.值得注意的是,P(1.30 Å)与 S(1.04 Å)的原子半径比 C(0.77 Å)大得多.因此 P、S 的掺杂通常会导致缺陷位点数量增加^[61].研究表明,苯并三唑(BZA)和对氯苯甲酸(p-CBA)在 N-rGO、P-rGO 和 B-rGO 表面吸附较弱,而 S-rGO 则

对 BZA 和对 p-CBA 显示出较强的表面吸附,其催化臭氧氧化 BZA 和 CBA 性能相较于单独臭氧氧化分别提高了 20%和 32%^[60].此外,由于不同杂原子之间的协同作用,多元掺杂有望进一步提高杂原子掺杂碳基材料的催化性能.Wei 等^[27]合成了富含 N、P 的生物炭,发现杂原子 P 的掺杂进一步增加了 O_3 的吸附,并将 O_3 进一步解离为 $*O_{ad}$ 和 $*O_{2free}$,石墨氮、吡啶氮和 $C_3-P=O$ 主要的活性位点,它们共同作用提供了更多的活性位点,从而进一步提高了催化材料的表面活性.

杂原子掺杂为碳基材料的功能化调控提供了可行方法,主要可通过 3 种方式进行.(1)直接热解含杂原子的有机前驱体;Sun 等^[33]使用富氮多巴胺作为碳源, SiO_2 作为模板,直接热解得到 N 掺杂空心碳球.(2)在有机碳源中外加尿素、磷酸等含有杂原子的前体共同碳化;Chen 等^[62]通过一步热解三聚氰胺、尿素、硼酸和三嵌段共聚物(P123)合成了珊瑚状的 N、B 共掺杂的碳纳米束.(3)利用含有杂原子的气体(氨气等)对碳材料进行二次热处理;Wang 等^[63]采用等离子体增强化学气相沉积技术,以 NH_3 和 CH_4 气体为前驱体合成氮掺杂碳材料.

2.3 缺陷调控

碳基材料中的缺陷可分为由原子掺杂造成的外部缺陷和由碳原子排布方式构成的固有内部缺陷^[64].碳基材料中的固有缺陷包括边缘缺陷(扶手椅形和锯齿形)、点缺陷(例如空位、空穴和空隙)、线缺陷(例如位错、晶界)、一些拓扑缺陷(例如五边形、七边形等)和表面缺陷^[65].研究表明,边缘缺陷与共价键具有很高的亲和力,对反应物具有高反应性,缺陷可以作为 O_3 的吸附和活化位点.这些缺陷地点因结构不完整而导致未饱和的碳原子,这些碳原子对电子的需求使得它们与 O_3 中的氧原子有很高的反应性.Wang 等^[66]构建了 O_3 吸附于 GO 不同活性位点上的 DFT 模型(图 3(b)),发现当 O_3 位于结构缺陷(空位和边缘)附近时,更有利于 ROS 的产生.Yuan 等^[67]报道了石墨烯边缘的电子转移比基底平面快得多,快速的电子转移不仅能够使 O_3 能够更快地被还原成 ROS,还促进了自由基链式反应,加速生成更多的羟基自由基,更有利于催化反应.

碳基材料的缺陷调控可通过制造空隙/空位和调制边缘来完成.例如 Zhu 等^[68]以芦苇作为前驱体

制备了 N 掺杂生物炭,随热解温度从 400℃增加到 900℃,其拉曼光谱的 I_D/I_G 值从 0.86 增加到 1.06,表明在热处理过程中产生了更多的缺陷.除温度控制外,通过蚀刻(例如等离子体)产生碳缺陷通过改变处理时间和等离子体功率,可灵活控制碳基材料的缺

陷数量^[69].尽管部分缺陷位点有利于对 O_3 的吸附和活化,但缺陷位点处不饱和悬空键和长对电子会诱导 O_3 的亲电攻击从而发生变化或重组,导致稳定性下降^[69].因此,需要合理控制缺陷水平,以对反应性和稳定性之间进行平衡.

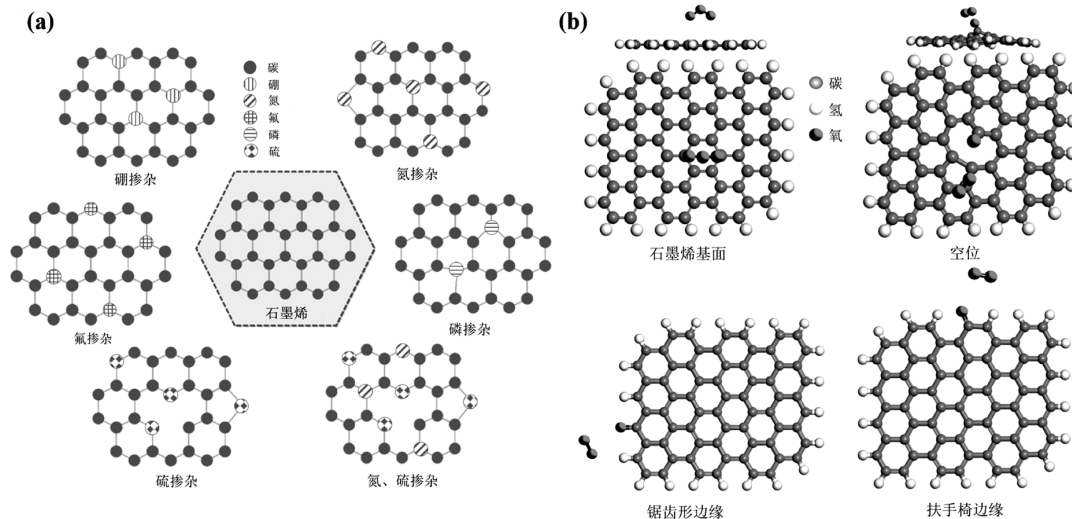


图 3 (a)^[2]石墨烯中掺杂不同的杂原子和(b)^[66] 臭氧分子在纯石墨烯不同位置上的最优吸附 DFT 模型

Fig.3 (a)^[2] Heteroatom doping in graphene and (b)^[66] DFT models of favorable adsorption for ozone on pristine graphene:

2.4 孔结构调控

非均相催化臭氧氧化的过程涉及气-液-固三相, O_3 在水中的低溶解度以及三相界面处较高的传质阻力导致其利用率低以及反应动力学缓慢^[70].提高碳基材料孔径有利于强化 O_3 和污染物在三相界面处的传质.Orge 等^[71]制备了介孔碳用于活化臭氧降解有机物,发现 O_3 的传质效率和利用率以及污染物在催化剂表面的吸附均随介孔表面积的升高而增加,从而提高了自由基利用率.对于活性炭、生物炭、纳米碳球等多孔碳而言,不同孔径在反应体系中发挥作用不同,中孔和大孔可增加活性位点暴露,并作为反应物之间的扩散通道,缩短 O_3 和污染物的扩散距离以增强传质,然而过大的孔径会降低比表面积,减少活性位点数量;微孔可提供大的比表面积和更多活性位点,但同时也限制了反应物的扩散.因此,合理并精准调控碳基材料孔结构及不同孔径的孔结构比例对加速三相界面反应动力学十分重要^[72].

模板法是孔结构精准调控的常用方法,主要分为硬模板法和软模板法两大类^[73].前者主要包括氧化硅、氧化铝等硬性材料,通常需要在最后的步骤中通过酸/碱洗涤等方式去除模版.软模板法则通常使

用嵌段共聚物表面活性剂等,后续可以通过碳化过程热解除去.相比之下,软模板可以灵活地调控形状和结构,因此更适合制备较为复杂的孔隙结构.而硬模板的孔隙结构相对固定,通常用于制备规则的孔阵列^[74].Li 等^[75]利用双模板法合成了具有尺寸可调的三维分级多孔碳微球(HPCM)用于三相催化臭氧化.如图 4(a)所示,HPCM 高度开放的大孔(0.3~30 μm),三嵌段共聚物(F127)模板化的中孔(10~45nm),以及丰富的微孔(表面积>1000 m^2/g).这种分级孔结构和丰富的缺陷大大提高了 O_3 和污染物的传质以及 O_3 的活化活性,其催化臭氧氧化草酸盐表现出极高的降解动力学.Chen 等^[34]制备负载锰的 C-SiO₂ 框架用于催化臭氧化去除 OA.发现大的外比表面积可以增强大分子有机物的降解,而多孔结构对于小分子污染物的去除起到关键作用.活化法和熔融盐法也属于模板法造孔的方法^[76].活化法包括物理活化、化学活化或二者的组合.物理活化是通过碳前体与气体蚀刻剂(如 CO_2 、 NH_3 等)反应引入孔隙来实现造孔,而化学活化则是利用活化剂(如 KOH 、 ZnCl_2 、 Na_2CO_3 等)的作用引入孔隙或改变碳材料的结构和组成,从而实现材料的造孔.通过该

方法可以制备具有超高比表面积的分级多孔碳材料。Li 等^[77]采用松果壳作为前体,采用 KOH 进行活化,制备了具有 $3931\text{m}^2/\text{g}$ 高比表面积的活性炭用于吸附 CO_2 。盐熔融法是一种使用各种类型的盐(如 KCl、NaCl 等)作为硬模板的材料制备技术。在此方法中,操作温度须高于这些盐的熔点,以确保盐能够融化并充当模板,形成孔隙结构。其优点是易于分离产物,且可实现盐的回收与循环利用。Chen 等^[78]开发了一种室温盐模板技术,成功合成了一系列可控孔径的 3D 多孔材料,同时实现了盐模板和反溶剂的有效回收。值得注意的是,通过活化法和盐熔融法制得的碳孔结构通常是随机分布且无序的。

2.5 过渡金属复合

Fe、Co、Mn 等具有给电子 d 轨道的过渡金属本身可通过自身价态变化等方式活化臭氧,亦可调节碳材料的电子性质(如自旋密度和功函数)来提高碳材料

的电子导电性和电子转移能力^[79]。Tian 等^[35]在生物炭上负载 Mn 和 Fe,发现 $\text{MnOx}/$ 生物炭和 $\text{FeOx}/$ 生物炭上的总路易斯酸位点分别是原始生物炭的 3.5 倍和 4.1 倍,为 O_3 的吸附、活化提供了更多的位点;并且通过循环伏安扫描证实了与过渡金属物种复合提高了生物炭的电子转移能力。碳材料中的缺陷、掺杂原子和部分官能团是金属物种潜在的锚定位点,多孔结构进一步促进了金属物种的负载和分散,并抑制其迁移和聚集。Wang 等^[80]在氮化碳上负载 MnO 用于催化臭氧化,在 20min 内,对莠去津的降解效率从 40.7%提升到了 98.0%,催化剂在重复使用 4 次后依然稳定,且锰离子的溶出量仅为催化剂中锰含量的 0.17%。这一催化性能和稳定性的提升主要得益于 Mn-nCN 中的富电子 Mn(II)位点和贫电子 CN 位点形成 C-N-Mn 和 C-O-Mn 键促进了与 O_3 之间的电子转移、加快 ROS 的生成和莠去津的降解(图 4(b))。

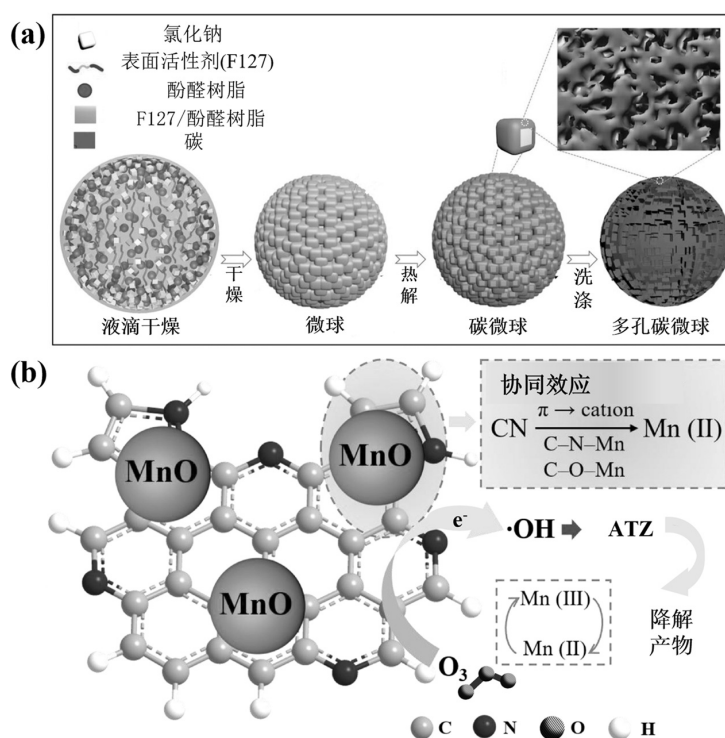


图 4 (a)^[75] HPCM 合成过程(b)^[80] Mn-nCN 多相催化臭氧的机理

Fig.4 (a)^[75] Preparation scheme of HPCMs and (b)^[80] the catalytic mechanism of ozonation over Mn-nCN

金属与碳之间的强耦合可改变催化剂界面电荷密度和活性位点的配位环境,从而调节催化活性可显著提升碳基材料的催化活性并缓解金属离子的浸出^[81]。因此,开发具有高效耦合、稳定、易于调控的金属-碳复合催化剂,是未来研究的重要方向。

3 碳基材料催化臭氧反应机理

3.1 基本反应原理

相较于臭氧直接氧化,由碳基材料催化臭氧化生成的 ROS 具有更高的氧化电位,在降解、矿化有

机污染物过程中占主导地位.该过程通常包括自由基和非自由基两条反应路径(图 5).此外, O_3 的溶解度有限,也进一步制约了它与污染物相互作用的效果^[82].碳基材料表面的 O_3 吸附、分解以及 ROS 的产

生是围绕电子展开的.碳骨架、表面含氧官能团、边缘与结构缺陷、掺杂的杂原子等的潜在电子活性位点^[2].在这些活性位点上,电子转移被增强,促使 O_3 的催化活化,从而触发链式反应.

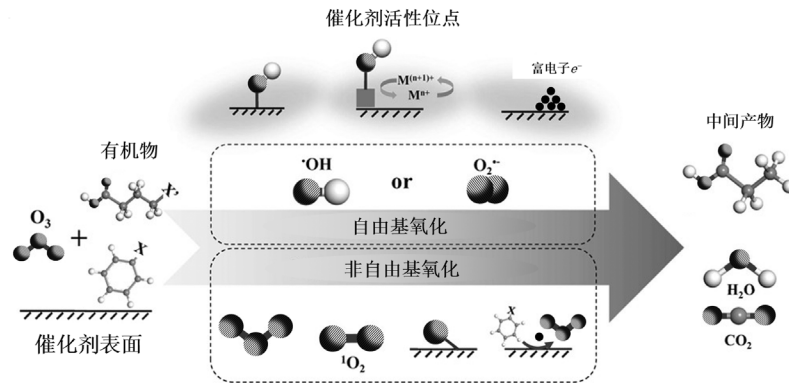
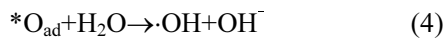
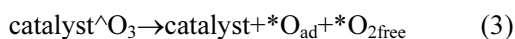
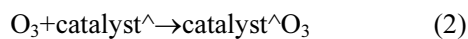


图 5 非均相催化臭氧氧化过程的自由基和非自由基反应路径示意图^[83]

Fig.5 Scheme of heterogeneous catalytic ozonation process via radical and non-radical reaction^[83]

3.2 自由基过程

碳基材料催化臭氧氧化过程中产生的自由基主要包括·OH、 $O_2^{\cdot-}$ 和 HO_2^{\cdot} ,其中·OH 具有高氧化电位(2.80V)和非选择性,被认为催化臭氧降解污染物过程中最重要的 ROS^[84].碳基材料催化臭氧生成·OH 一般经历 3 个步骤:(1) O_3 吸附于表面活性位点;(2) O_3 的解离:吸附在催化剂表面的 O_3 倾向于分解成与催化剂基质结合的原子氧($*O_{ad}$)和游离过氧化物($*O_2$).(3)氧自由基的反应:表面吸附的 $*O_{ad}$ 会激活周围的水分子,诱导自由基链式反应生成·OH.式(2)~(4)为碳材料表面活化 O_3 生成·OH 的过程(^表示活性位点).



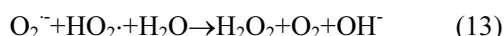
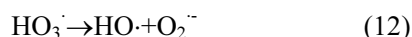
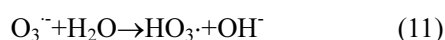
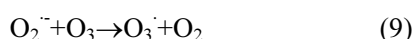
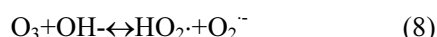
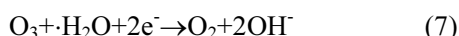
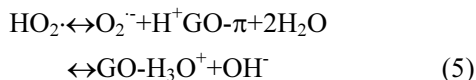
由于·OH 的高氧化能力和非选择性,以·OH 为主要活性物种的臭氧化体系对大部分有机污染物的均具有较快的降解速率,但·OH 的半衰期短($t_{1/2} \leq 1 \mu s$)限制了其长距离传质,因而仅在催化剂表面附近区域有效,因此强化污染物在材料表面的吸附有利于提高自由基利用率.相比于溶液中游离的·OH,催化剂表面吸附的·OH($\cdot OH_{ad}$)可以显著增加催化剂表面附近的反应活性区域的局部浓度.这种高浓度的局部化有助于增强催化剂表面的反应速率,从而提高整体的催化效率.Zhang 等^[28]通过荧光显微镜图像分析 CNT/ O_3 体系中产生的·OH 的分布,发现·OH 主要在表面区域内产生和积累,该区域·OH 的丰度比

液相中至少高 1000 倍,作为液相·OH 的猝灭剂,叔丁醇对该污染物降解动力学无明显抑制.说明该体系中 O_3 主要在活性位点上分解成·OH_{ad} 氧化有机物.此外,·OH_{ad} 减少自由基的自由扩散和消耗,一定程度上避免了·OH 在溶液中寿命短的问题.

相比于·OH, $O_2^{\cdot-}$ 和 HO_2^{\cdot} 氧化电位(0.89~1.70V)相对较低,是自由基链式反应的关键中间体.碳基材料的离域 π 电子可促进 $O_2^{\cdot-}$ 的生成^[54,60],GO 和 rGO 的 sp^2 杂化碳平面,具有 π -给电子特性,可以通过与水分子和 O_3 的相互作用,触发 O_3 的链分解形成 $O_2^{\cdot-}$ 和 HO_2^{\cdot} (式(5)~(9)).Wang 等^[31]合成了具有低缺陷/无序水平的 rGO 用于催化臭氧化降解对羟基苯甲酸(pHBA),pHBA 苯环上的两个吸电子基团(-C=O 和 -COOH)可通过共轭吸电子效应降低芳香环的电子密度,使其不易被高亲电性的·OH 攻击.然而,rGO 的离域 π 电子促进了同时具有氧化和还原能力的 $O_2^{\cdot-}$ 产生,加速了 pHBA 的降解.该体系中 $O_2^{\cdot-}$ 在 pHBA 的降解中起到关键作用.此外, $O_2^{\cdot-}$ 还可以作为自由基引发剂,引发一系列连锁反应,产生·OH(式(10)~(13))^[28],因此通过调控碳材料表面性质,提高 O_3 转化为 $O_2^{\cdot-}$ 和 HO_2^{\cdot} 的效率,是碳基材料催化臭氧化触发自由基链反应的关键一步.然而,自由基链式反应速率快,在自由基体系中通常多种自由基共存,实现对单一自由基的精确调控仍有困难.

以·OH 为代表的自由基降解路径能有效打破化学键,对高浓度难降解污染物的降解、矿化表现出显

著效果.然而,其易受无机阴离子的淬灭,且对目标污染物无选择性,易产生有毒副产物.因此,如何解决自由基过程的抗干扰能力,提高自由基与目标污染物之间的精准相互作用是未来研究的重点.



3.3 非自由基过程

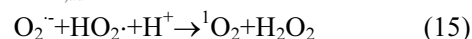
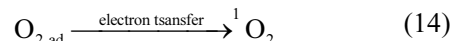
除自由基反应外, O_3 在碳基材料表面可被活化为吸附态活性氧中间物质如表面吸附 $\text{O}_3(\text{O}_{3,\text{ad}})$ 、表面吸附羟基自由基($\cdot\text{OH}_{\text{ad}}$)、表面吸附原子氧(O_{ad})、表面吸附过氧化物($\text{O}_{2,\text{ad}}$)以及单线态氧($^1\text{O}_2$)等,可驱动污染物非自由基氧化^[83].

相比于游离的 O_3 , $\text{O}_{3,\text{ad}}$ 氧化电位大幅提高,以碳材料表面为媒介通过直接电子转移过程将吸附的有机物降解乃至矿化.Sun 等^[33]利用 N 掺杂空心球碳催化臭氧降解酮洛芬(KTP),发现碳 sp^2 杂化平面上的离域 π 电子加速电荷传输,而石墨 N 掺杂重构了碳 sp^2 平面的电子分布,增强了相邻碳对 O_3 亲核分子的强亲和力,可充当“电子迁移率”区域,通过非自由基反应过程将电子从 KTP 分子转移至 $\text{O}_{3,\text{ad}}$,促进了 KTP 的降解^[2]. O_{ad} 氧化电位较高(2.43V),是通过非自由基路径矿化污染物的另一活性物质^[85].Wang 等^[86]合成了一种层状 N 掺杂纳米碳用于催化臭氧氧化降解 OA.发现化学吸附的 O_3 分子倾向于催化解离成 O_{ad} 和游离过氧化物(游离 O_2), O_{ad} 可以直接攻击吸附的有机物,从而大大提高了污染物的降解速率和矿化程度. $\text{O}_{2,\text{ad}}$ 也是表面吸附的 ROS 中的一种,能够在碳基材料表面的电子转移将 $\text{O}_{2,\text{ad}}$ 转化为 $^1\text{O}_2$ (式(13)).值得注意的是,对于表面吸附的 ROS 为主导的催化臭氧氧化体系,催化剂表面的吸附和反应对污染物的矿化过程中起着关键作用.Santos 等^[87]使用进行改性后的多壁 CNT 作为臭氧氧化催化剂,与单一臭氧氧化反应相比,催化臭氧氧化大大提高

了污染物的矿化程度.实验表明,在单一臭氧氧化过程中,溶液中的 ROS 贡献很大,而对于催化臭氧氧化过程,涉及吸附和表面反应的途径的贡献较大.这意味着,表面吸附的 ROS 要实现目标污染物的氧化,受到有机物向催化剂表面质量传输的限制.

除了表面吸附的活性氧中间物质, $^1\text{O}_2$ 也是典型的非自由基 ROS,氧化电位 0.81V,可通过 $\text{O}_{3,\text{ad}}$ 与环境分子之间的反应或 O_3 在活性位点上解离产物(如 $\text{O}_2^{\cdot-}$)的演变而形成(式(14)~(16))^[83]. $^1\text{O}_2$ 具有较强的亲电性质,可通过亲电加成和电子提取降解不饱和有机物,而难以降解脂肪酸,具有较高的氧化选择性^[88].目前有研究发现,非自由基氧化路径与目标污染物的理化性质相关.例如,Wang 等^[89]制备钴封装的磁性 N 掺杂碳纳米管($\text{Co}-\text{N}@\text{CNTs}$)催化 O_3 降解有机污染物,发现 OA 主要被 O_{ad} 降解.相反不饱和的酚类物质主要被 O_3 和 $^1\text{O}_2$ 降解.Ren 等^[38]在碳骨架上锚定单原子 Fe,也观察到类似现象,发现 OA 吸附在催化剂表面,主要被 O_{ad} 降解,而 pHBA 主要被 O_3 和 $^1\text{O}_2$ 去除.这些研究表明通过调整催化剂的表面特性和结构,可以优化非自由基氧化路径,以针对特定类型的污染物提供更有效的降解策略.

由此可见,非自由基路径相较于自由基路径具有更高的选择性,能够更精确地针对特定的化学键或功能团,从而减少副反应.此外由于反应主要在催化剂表面进行,可以通过调控催化剂的表面性质(如电子性质、酸碱性、功能化处理)来精细调控反应的过程,这对于复杂化学反应的精确催化至关重要.然而,由于非自由基路径常与自由基路径共存,如何实现其定向调控仍是当前面临的主要挑战.



4 实际应用及水质因素影响

4.1 实际应用

本文讨论的碳基材料催化臭氧氧化技术应用领域主要集中于煤气化、焦化、印染等工业废水二级出水的深度处理^[90].上述工业废水中通常含有高浓度、难降解、毒害有机物,如染料、酚类化合物、农药和多环芳烃等,传统生化处理后水质往往难以直接达标,通过催化臭氧氧化可实现 COD 的深度去除.由

于实际水质条件复杂,常通过将碳基材料与过渡金属复合构建新的电子传递路径来增强催化活性,弥补碳材料的氧化脆性,同时降低金属离子的浸出^[91-92].Wei等^[93]开发了 C-Al₂O₃ 骨架复合 Cu、Co 的核-多壳结构催化剂(CuCo/NiCAF),显著提高了·OH 的产生效率(76%)和有机物的吸附能力(86%),并在煤气化尾水处理

理中实现了 67%的 COD 去除率.碳基材料通过增加反应位点,促进 O₃ 分解和·OH 生成,显著提高污染物矿化效率.Asgari 等^[94]开发的 MgO/CNT/GO 复合催化剂,结合了 GO 的电荷传输能力和 CNT 的介孔结构,在催化臭氧氧化中使水中碳平均氧化态提升 6 倍,大大增强了污染物的矿化效果.

表 2 碳基材料催化臭氧氧化在实际废水处理中的应用

Table 2 Application of carbon-based materials in catalytic ozonation of actual wastewater

催化剂	实际废水类型	碳基材料功能化调控方式	运行条件	进出水 COD 浓度	参考文献
CuCo/NiCAF	煤气化废水二级出水	过渡金属复合	pH:6.5~7.0 进料流量 200L/h 臭氧投量 25mg/L	原水 COD=80mg/L 出水 COD=29mg/L (水力停留时间:30min)	[93]
CoSAC-N-C	焦化厂二级出水	杂原子掺杂、 过渡金属复合	臭氧投量 10mg/L	原水 COD=86mg/L 出水 COD=46mg/L (水力停留时间:40min)	[95]
N-MnxOy/AC	印染废水二沉池出水	杂原子掺杂、 过渡金属复合	催化剂投量 0.3g/L 臭氧投量 12mg/L	原水 COD=90mg/L 出水 COD=26mg/L (反应 60min 后)	[96]
α MnO ₂ -N/C@AC	印染废水	杂原子掺杂、 过渡金属复合	催化剂投量:0.3g/L 臭氧投量 12mg/L	原水 COD=90mg/L 出水 COD=20mg/L (反应 60min 后)	[97]
α MnO ₂ -N/C@AC	反渗透废水	杂原子掺杂、 过渡金属复合	催化剂投量:0.3g/L 臭氧投量 12mg/L	原水 COD=90mg/L 出水 COD=38mg/L (反应 60min 后)	[97]
MgO/CNT/GO 复合材料	农药生产废水	过渡金属复合	pH:7 催化剂投量:1g/L 臭氧投量 8.1mg/L	原水 COD=617mg/L 出水 COD=173mg/L (反应 60min 后)	[94]
Fe-Mn/AC	炼油废水	含氧官能团改性、 过渡金属复合	pH:9 催化剂投量 80g/L 臭氧投量 8.1mg/L	原水 COD=266mg/L 出水 COD=24mg/L (反应 60min 后)	[98]
MnO-CoO/AC	焚烧渗滤液	过渡金属复合	pH:9 催化剂投量 0.4g/L 臭氧投量 6.11mg/L	原水 COD=390mg/L 出水 COD=273mg/L (反应 30min 后)	[99]
Fe-Mn/AC	造纸废水	过渡金属复合	pH 6.5~7.5 臭氧投量 0.5g/h 催化剂投量 1g/L	原水 COD=160mg/L 出水 COD=42mg/L (反应 60min 后)	[100]

如表 2 所示,金属-碳复合已成为提升碳基材料催化臭氧氧化技术在实际废水处理效果的有效手段.复合型碳基催化剂在 COD 去除率方面比直接臭氧氧化提高 10%~60%(图 6),且大部分出水 COD 稳定在 50mg/L 以下(表 2),符合《中国城市污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918-2002,COD<50mg/L)中的一级 A 标准.由此可见,碳基材料尤其是复合型碳基催化剂催化臭氧氧化技术在尾水和工业废水净化中表现出显著潜力.通过进一步优化复合催化剂的结构,厘清催化臭氧活性的构效关系与污染物降解电子转移机制,提升其在复杂水质条件下处理效果,是未来研究的重点.

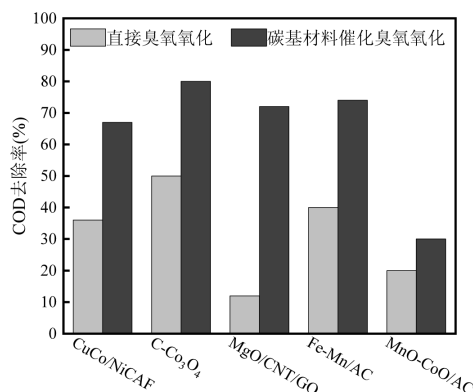


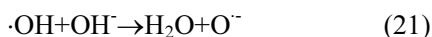
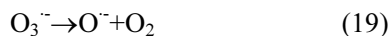
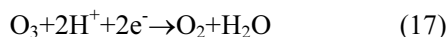
图 6 直接臭氧氧化和催化臭氧氧化对实际废水中 COD 的去除率比较^[93,94,99-101]

Fig.6 Comparison of COD removal from actual wastewater by direct ozonation and catalytic ozonation^[93,94,99-101]

4.2 水质因素影响

4.2.1 溶液 pH 值 对于 O₃ 本身而言,溶液的 pH 值会影响其分解以及与污染物的反应过程.酸性条件一般不利于 O₃ 与污染物的直接反应,这是因为在酸性介质中,H⁺会与 O₃ 反应形成 O₂ 和 H₂O(式(17)),导致其无效分解.而在碱性介质中,O₃ 易自分解生成 HO₂·/O₂^{·-}(式(18)-(19)),从而进一步转化为·OH(式(20))^[4].然而,当 pH>11.9 时,·OH 会发生去质子化,形成共轭碱基(O⁻)(式(21)),氧化能力大幅下降.

对于催化臭氧化体系而言,溶液 pH 值会影响催化剂与污染物表面的荷电、ROS 的产生以及自由基和非自由基反应路径的转变,从而影响催化性能.Faria 等^[6]研究了不同 pH 值条件下 AC 催化 O₃ 对两种羧酸(OA 和氧肟酸)的氧化反应,发现溶液 pH=3 下的条件下,自由基清除剂不影响体系反应,表明氧化主要通过 AC 表面的非自由基反应发生,这是由于 pH=3 时,AC 表面带正电荷(pH_{pzc}=8.5>pH),且其 pH_{pzc} 大于 OA 的 pK_a(pK_{a1}=1.23;pK_{a2}=4.19),因此催化剂/污染物之间带相反的电荷,有利于二者的静电吸引作用,从而促进表面反应.而在 pH=7 时,由于 O₃ 自身在中性/碱性条件下容易发生分解产生·OH(式(18)-(19)),体系涉及的催化机理包括有机溶质和羟基自由基之间的表面反应和本体反应.因此,通过调节溶液 pH 值来影响有机化合物的吸附能力,也是实现非自由基路径和自由基路径反应途径定向调控的一种可行方法.

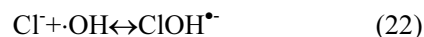


$$pK_a = 11.9$$

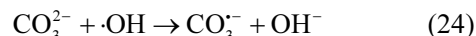
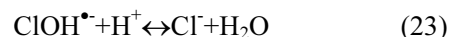
4.2.2 无机阴离子 无机阴离子(Cl⁻,SO₄²⁻,CO₃²⁻与 PO₄³⁻)对·OH 为代表的自由基具有明显的淬灭作用,从而降低对有机污染物降解效率.Cl⁻可与·OH 反应,生成 ClOH^{·-}(式(22)),其在酸性条件下会与 H⁺反应形成 Cl⁻,导致大量·OH 的无效损耗(式(23)).然而,式(21)的逆反应速率常数大于正反应速率常数,因此在中性或者碱性条件下,Cl⁻对·OH 的清除作用不显著^[102].Lu 等^[103]探讨了盐度(NaCl 为代表)对非均相催化臭氧化体系的影响,当 pH 值为 4 时,在 50g/L

盐浓度下催化 O₃ 分解时的最大·OH 浓度仅为无盐时的 0.2%,体系中的草酸盐降解被显著抑制;然而,当 pH 增加到 10 时,体系中仍存在 74.1%的·OH,对草酸盐降解的抑制程度相对较小.此外,Cl⁻对催化臭氧化过程的影响与其浓度也密切相关.Wang 等^[18]认为低浓度的 Cl⁻(0.2g/L)会阻碍 OA 催化降解反应,因为 Cl⁻会淬灭产生的·OH(式(23))以及与 O₃ 反应形成氧化电位较低的二次氯自由基,但当进一步增加 Cl⁻的浓度(>5g/L),OA 的去除效率会进一步增加,这是因为高浓度的 Cl⁻有利于转化为活性氯物质(Cl₂ 和 HClO),可以与·OH 耦合加速 OA 的降解反应.而高浓度下的 SO₄²⁻(5g/L)对 OA 的催化臭氧化效果可以忽略不计.另有研究表明盐浓度(Cl⁻与 SO₄²⁻)对非均相催化臭氧化过程存在双重影响:盐度的增加导致 O₃ 溶解度降低并消耗 O₃ 和·OH,从而严重抑制降解反应;而更高盐度可显著降低 O₃ 气泡尺寸,加强气液界面传质和内部液体混合,提高降解效率^[103].

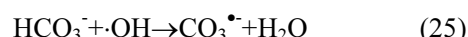
CO₃²⁻对·OH 有明显的淬灭作用,其与·OH 的反应速率高于与 HCO₃⁻.升高溶液 pH 值会使 HCO₃⁻去质子化为 CO₃²⁻,导致自由基清除效果增强(式(24)~(25))^[104].而非自由基降解过程对无机阴离子有一定的抵制能力.Wang 等^[105]在氮掺杂生物炭/过氧化物硫酸盐体系中,提出了以电子转移为主的非自由基途径,在催化过程中几乎没有任何自由基产生.研究发现在 Cl⁻、HCO₃⁻、NO₃⁻和 PO₄³⁻的存在下对体系的影响可以忽略不计,有效避免了自由基和阴离子之间的副反应.无机阴离子自由基高级氧化过程难以避免的重要抑制因素,发展具有阴离子抵制作用或能够利用阴离子促进污染物降解的高级氧化体系是目前面临的关键问题之一.



$$K_{\text{for}} = 4.3 \times 10^9 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s}) \quad K_{\text{rev}} = 6.1 \times 10^9 \text{s}^{-1}$$



$$K = 3.9 \times 10^8 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$



$$K = 8.5 \times 10^6 \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$

4.2.3 溶解有机质 溶解性有机物(DOM)广泛分布于地下水、地表水和废水中,通常与目标有机污染物竞争 ROS,导致降解效率降低.Yuan 等^[106]通过简单的混合和煅烧方法制备了一系列功能有机金属

氧化锌(ZnO)掺杂的 g-C₃N₄。在 ZnO/g-C₃N₄/O₃ 体系中,腐殖酸(HA)浓度从 1.0mg/L 增加到 10.0mg/L 时,表观降解动力学系数 k_{obs} 从 1.84min⁻¹ 下降到 0.57min⁻¹,这是由于 HA 上的富电子位点,会与 O₃ 作用从而大量消耗溶解 O₃,造成 O₃ 的无效分解。此外,由于·OH 具有非选择性,对于催化臭氧化中以·OH 主导氧化途径,部分·OH 会作用于 NOM,降低·OH 对目标污染物的利用率。也有研究表明^[19],DOM 可以作为 O₃ 分解为·OH 的自由基链式反应的引发剂和促进剂,在 O@g-C₃N₄/O₃ 体系中,HA 和 O₃ 富电子部分之间的反应增加了·OH 的产量,反而加速了 ATZ 的降解。由于 DOM 分子组成复杂,且在氧化过程中存在大量中间物质,对臭氧氧化过程中自由基和非自由基反应过程的影响机制尚未完全明确,未来研究需借助傅里叶变换-离子回旋共振质谱等仪器对 DOM 及中间产物进行分子层面的解析,进一步明确其对氧化过程的影响机制与影响程度,从而在高级氧化中尽量降低 DOM 的影响或利用其产生 ROS 降解有机物。

5 结语

本文全面综述了非均相催化臭氧氧化中常用的碳基材料的类型、特点及其结构与表面性质的功能化调控方向,讨论了碳基材料催化 O₃ 降解典型有机物的构效关系以及污染物降解过程中的自由基和非自由基氧化反应机理;分析了碳基材料实际水处理效能及在实际水处理过程中水质因素(pH 值、无机阴离子和 DOM)对催化臭氧氧化的影响。尽管碳基材料催化臭氧高级氧化领域已取得较大研究进展,仍存在部分瓶颈问题尚未得到有效解决。

在催化剂性能优化方面,碳基材料催化臭氧存在本征催化活性不高、三相界面传质效率、ROS 自由基利用率低的问题。构建金属-碳复合材料是提高碳基催化活性与金属基稳定性的有效策略,也是目前研究的热点。碳基材料具有丰富的孔隙结构与较大的比表面积,可为金属的掺杂、锚定、负载提供充足的位点;而金属的引入则可以实现金属-碳表面电子结构调控,从而利用两者的相互作用,促进催化剂与污染物和 O₃ 之间的电子传递,增强臭氧催化活性以及催化剂的稳定性。其次,合理调控碳基材料孔结构,开发具有高石墨化和大表面积的三维分级多孔

结构,以增强三相界面传质效率。微孔可为材料提供较大的比表面积以及吸附和催化活性位点。中孔、大孔作为污染物和 O₃ 的传输通道,保证传质效率。多孔结构内的限域空间还可缩短自由基扩散距离,提高其与污染物的碰撞效率,从而提高降解反应动力学。此外,利用具有气体扩散功能的疏水膜等作为载体,构建气-液-固三相接触界面,也是克服 O₃ 溶解度低,强化传质的手段之一。

在作用机制研究方面,目前 ROS 鉴定技术的不准确性和单一性导致 O₃ 在催化剂表面吸附以及产 ROS 过程存在许多争论。因此开发更加精准的 ROS 识别与鉴定技术对进一步证实非均相催化臭氧氧化体系的分解转化机理是必要的。具体可以采取的措施有:(1)采用原位表征技术。原位电子顺磁共振和原位荧光显微分析等原位技术以更直观地研究 ROS 的演化;此外,同位素取代的原位、低温或时间分辨表征技术的发展将有助于进一步揭示催化剂表面、O₃ 和环境分子的相互作用,并区分产生的 ROS 的类型。(2)理论计算需与实验相结合。将实验结果与 DFT 计算结果相结合,可以揭示和实现对非均相催化臭氧氧化机理关键步骤的深入洞察和对催化剂表面强化性质的理解。

参考文献:

- [1] Dai L, Xue Y, Qu L, et al. Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction [J]. *Chemical Reviews*, 2015,115(11):4823-4892.
- [2] Wang Y, Duan X, Xie Y, et al. Nanocarbon-based catalytic ozonation for aqueous oxidation: engineering defects for active sites and tunable reaction pathways [J]. *ACS Catalysis*, 2020,10(22):13383-13414.
- [3] Zou Q, Wang B, Gao B, et al. Roles and mechanisms of carbonaceous materials in advanced oxidation coupling processes for degradation organic pollutants in wastewater: A review [J]. *Biochar*, 2023,5(1):86.
- [4] Wang J, Chen H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,704:135249.
- [5] Jans U, Hoigné J. Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 1998,20(1):67-90.
- [6] Faria P C C, Órfão J J M, Pereira M F R. Activated carbon catalytic ozonation of oxamic and oxalic acids [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008,79(3):237-243.
- [7] Gonçalves A, Órfão J J M, Pereira M F R. Ozonation of bezafibrate promoted by carbon materials [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013,140-141:82-91.
- [8] Chen T, Gu W, Li G, et al. Significant enhancement in catalytic

- ozonation efficacy: From granular to super-fine powdered activated carbon [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2017, 12(1):6.
- [9] Biswal B K, Balasubramanian R. Use of biochar as a low-cost adsorbent for removal of heavy metals from water and wastewater: A review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5):110986.
- [10] Zhang F, Wu K, Zhou H, et al. Ozonation of aqueous phenol catalyzed by biochar produced from sludge obtained in the treatment of coking wastewater [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018,224: 376-386.
- [11] Li H, Liu S, Qiu S, et al. Catalytic ozonation oxidation of ketoprofen by peanut shell-based biochar: effects of the pyrolysis temperatures [J]. *Environmental Technology*, 2022,43(6):848-860.
- [12] Yang J, Pignatello J J, Yang K, et al. Adsorption of organic compounds by biomass chars: Direct role of aromatic condensation (ring cluster size) revealed by experimental and theoretical studies [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021,55(3):1594-1603.
- [13] Dalla Bernardina S, Paineau E, Brubach J B, et al. Water in carbon nanotubes: The peculiar hydrogen bond network revealed by infrared spectroscopy [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(33):10437-10443.
- [14] Gonçalves A G, Órfão J J M, Pereira M F R. Catalytic ozonation of sulphamethoxazole in the presence of carbon materials: Catalytic performance and reaction pathways [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012,239-240:167-174.
- [15] Liu J N, Chen Z, Wu Q Y, et al. Ozone/graphene oxide catalytic oxidation: a novel method to degrade emerging organic contaminant N, N-diethyl-m-toluamide (DEET) [J]. *Scientific Reports*, 2016,6(1): 31405.
- [16] Eigler S, Hirsch A. Chemistry with graphene and graphene oxide—challenges for synthetic chemists [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014,53(30):7720-7738.
- [17] Xue Y, Ding Y, Niu J, et al. Rationally designed graphene-nanotube 3D architectures with a seamless nodal junction for efficient energy conversion and storage [J]. *Science Advances*, 2015,1(8):e1400198.
- [18] Wang Y, Xi J, Duan X, et al. The duet of surface and radical-based carbocatalysis for oxidative destructions of aqueous contaminants over built-in nanotubes of graphite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,384:121486.
- [19] Yuan X, Xie R, Zhang Q, et al. Oxygen functionalized graphitic carbon nitride as an efficient metal-free ozonation catalyst for atrazine removal: Performance and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019,211:823-831.
- [20] Deng S, Yuan P, Ji X, et al. Carbon nitride nanosheet-supported porphyrin: A new biomimetic catalyst for highly efficient bioanalysis [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015,7(1):543-552.
- [21] Xie Y, Peng S, Feng Y, et al. Enhanced mineralization of oxalate by highly active and Stable Ce(III)-Doped g-C₃N₄ catalyzed ozonation [J]. *Chemosphere*, 2020,239:124612.
- [22] Cao H, Xing L, Wu G, et al. Promoting effect of nitration modification on activated carbon in the catalytic ozonation of oxalic acid [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014,146:169-176.
- [23] Feng J, Xing B, Chen H. Catalytic ozonation of humic acid in water with modified activated carbon: Enhancement and restoration of the activity of an activated carbon catalyst [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019,237:114-118.
- [24] Dong S, Shen X, Guo Q, et al. Valorization of soybean plant wastes in preparation of N-doped biochar for catalytic ozonation of organic contaminants: Atrazine degradation performance and mechanistic considerations [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,472:145153.
- [25] 柴 铖,许 路,金 鑫,等.氮掺杂生物炭催化臭氧对于布洛芬的降解特性与机制 [J]. *环境科学*, 2022,43(2):896-906.
- Chai C, Xu L, Jin X, et al. Degradation characteristics and mechanism of ibuprofen by ozone catalyzed by nitrogen-doped biochar [J]. *Environmental Science*, 2022,43(2):896-906.
- [26] Wang D, Dong S, Fu S, et al. Catalytic ozonation for imazapic degradation over kelp-derived biochar: Promotional role of N- and S-based active sites [J]. *Science of The Total Environment*, 2023,860: 160473.
- [27] Wei X, Zhang H, Wang J, et al. Nanocarbon shells with self-inherent N, P derived from *Chlorella pyrenoidosa* for aqueous catalytic ozonation: nonradical-dominated mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,459:140873.
- [28] Zhang S, Quan X, Zheng J F, et al. Probing the interphase “HO zone” originated by carbon nanotube during catalytic ozonation [J]. *Water Research*, 2017,122:86-95.
- [29] Oulton R, Haase J P, Kaalberg S, et al. Hydroxyl radical formation during ozonation of multiwalled carbon nanotubes: Performance optimization and demonstration of a reactive CNT filter [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015,49(6):3687-3697.
- [30] Liu Z Q, Ma J, Cui Y H, et al. Influence of different heat treatments on the surface properties and catalytic performance of carbon nanotube in ozonation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010,101(1/2): 74-80.
- [31] Wang Y, Xie Y, Sun H, et al. Efficient catalytic ozonation over reduced graphene oxide for p-Hydroxybenzoic acid (PHBA) destruction: Active site and mechanism [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016,8(15):9710-9720.
- [32] Wang Y, Cao H, Chen C, et al. Metal-free catalytic ozonation on surface-engineered graphene: Microwave reduction and heteroatom doping [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,355:118-129.
- [33] Sun Z, Zhao L, Liu C, et al. Catalytic ozonation of ketoprofen with in situ N-doped carbon: A novel synergetic mechanism of hydroxyl radical oxidation and an intra-electron-transfer nonradical reaction [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(17):10342-10351.
- [34] Chen S, Ren T, Zhang X, et al. Efficient catalytic ozonation via Mn-loaded C-SiO₂ framework for advanced wastewater treatment: Reactive oxygen species evolution and catalytic mechanism [J]. *Science of The Total Environment*, 2023,858:159447.
- [35] Tian S Q, Qi J Y, Wang Y P, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of atrazine with Mn-loaded and Fe-loaded biochar [J]. *Water*

- Research, 2021,193:116860.
- [36] Yuan X, Qin W, Lei X, et al. Efficient enhancement of ozonation performance via ZVZ immobilized g-C₃N₄ towards superior oxidation of micropollutants [J]. *Chemosphere*, 2018,205:369-379.
- [37] Wang Y, Xie Y, Sun H, et al. 2D/2D nano-hybrids of γ -MnO₂ on reduced graphene oxide for catalytic ozonation and coupling peroxymonosulfate activation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016,301:56-64.
- [38] Ren T, Yin M, Chen S, et al. Single-atom Fe-N₄ sites for catalytic ozonation to selectively induce a nonradical pathway toward wastewater purification [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023,57(9):3623-3633.
- [39] 卢思颖,孙中恩,封莉,等.T-FMSAC 制备及其催化臭氧氧化去除 p-CBA 效能研究 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(6):2139-2144.
Lu S Y, Sun Z E, Feng L. Preparation of T-FMSAC and its catalytic ozonation performance on the removal of p-CBA in water [J] *China Environmental Science*, 2017,37(6):2139-2144.
- [40] Wang J, Xie Y, Yu G, et al. Manipulating selectivity of hydroxyl radical generation by single-atom catalysts in catalytic ozonation: Surface or solution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(24):17753-17762.
- [41] Ren M, Wang F, Xu Z, et al. Composite material derived from ZIF-67 and biochar promotes ozonation of 4-nitrophenol [J]. *Chemosphere*, 2023,338:139495.
- [42] Xu L, He Z, Wei X, et al. Facile-prepared Fe/Mn co-doped biochar is an efficient catalyst for mediating the degradation of aqueous ibuprofen via catalytic ozonation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,461.
- [43] 吴天翔,张翼飞,林原,等.CNT-Fe/Zn 催化剂的制备及其催化臭氧氧化降解 DBP [J]. *中国环境科学*, 2024,44(2):814-824.
Wu T X, Zhang Y F, Lin Y. Preparation of CNT-Fe/Zn catalyst and its catalytic ozonation for DBP degradation [J] *China Environmental Science*, 2024,44(2):814-824.
- [44] Wang J, Quan X, Chen S, et al. Enhanced catalytic ozonation by highly dispersed CeO₂ on carbon nanotubes for mineralization of organic pollutants [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019,368: 621-629.
- [45] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (\bullet OH/ \bullet O⁻) in Aqueous Solution [J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1988,17(2):513-886.
- [46] Černoch I, Fránek M, Diblíková I, et al. Determination of atrazine in surface waters by combination of POCIS passive sampling and ELISA detection [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011,13(9): 2582-2587.
- [47] Gao L, Guo Y, Zhan J, et al. Assessment of the validity of the quenching method for evaluating the role of reactive species in pollutant abatement during the persulfate-based process [J]. *Water Research*, 2022,221:118730.
- [48] Andini S, Bolognese A, Formisano D, et al. Mechanochemistry of ibuprofen pharmaceutical [J]. *Chemosphere*, 2012,88(5):548-553.
- [49] Yang L, Hu C, Nie Y, et al. Catalytic ozonation of selected pharmaceuticals over mesoporous alumina-supported manganese oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009,43(7):2525-2529.
- [50] Zhang S, Wang D, Quan X, et al. Multi-walled carbon nanotubes immobilized on zero-valent iron plates (Fe⁰-CNTs) for catalytic ozonation of methylene blue as model compound in a bubbling reactor [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013,116:351-359.
- [51] Akhtar J, Amin N S, Aris A. Combined adsorption and catalytic ozonation for removal of sulfamethoxazole using Fe₂O₃/CeO₂ loaded activated carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011,170(1):136-144.
- [52] Song Z, Sun J, Wang Z, et al. Two-dimensional layered carbon-based catalytic ozonation for water purification: Rational design of catalysts and an in-depth understanding of the interfacial reaction mechanism [J]. *Science of The Total Environment*, 2022,832:155071.
- [53] Duan X, Sun H, Ao Z, et al. Unveiling the active sites of graphene-catalyzed peroxymonosulfate activation [J]. *Carbon*, 2016,107:371-378.
- [54] Song Z, Zhang Y, Liu C, et al. Insight into \bullet OH and \bullet O²⁻ formation in heterogeneous catalytic ozonation by delocalized electrons and surface oxygen-containing functional groups in layered-structure nanocarbons [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,357:655-666.
- [55] Bernat-Quesada F, Espinosa J C, Barbera V, et al. Catalytic ozonation using edge-hydroxylated graphite-based materials [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019,7(20):17443-17452.
- [56] Qu R, Xu B, Meng L, et al. Ozonation of indigo enhanced by carboxylated carbon nanotubes: Performance optimization, degradation products, reaction mechanism and toxicity evaluation [J]. *Water Research*, 2015,68:316-327.
- [57] Zhang L, Lin C-Y, Zhang D, et al. Guiding principles for designing highly efficient metal-free carbon catalysts [J]. *Advanced Materials*, 2019,31(13):1805252.
- [58] Long J, Xie X, Xu J, et al. Nitrogen-doped graphene nanosheets as metal-free catalysts for aerobic selective oxidation of benzylic alcohols [J]. *ACS Catalysis*, 2012,2(4):622-631.
- [59] Wan K, Long G F, Liu M Y, et al. Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon: synthesis and active sites for electrocatalysis of oxygen reduction reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015,165:566-571.
- [60] Song Z, Wang M, Wang Z, et al. Insights into heteroatom-doped graphene for catalytic ozonation: active centers, reactive oxygen species evolution, and catalytic mechanism [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(9):5337-5348.
- [61] Ma X, Ning G, Wang Y, et al. S-doped mesoporous graphene microspheres: A high performance reservoir material for LiS batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2018,269:83-92.
- [62] Chen X, Ye P, Wang H, et al. Discriminating active B-N sites in coralloidal B, N dual-doped carbon nano-bundles for boosted Zn-Ion storage capability [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023,33(12): 2212915.

- [63] Wang Y, Fang Y, Wang Y, et al. Plasma-enhanced chemical-vapor-deposition synthesis of photoredox-active nitrogen-doped carbon from NH_3 and CH_4 gases [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023,62(33):e202307236.
- [64] Zhang J, Zhang J, He F, et al. Defect and doping Co-engineered non-metal nanocarbon ORR electrocatalyst [J]. *Nano-Micro Letters*, 2021,13(1):65.
- [65] Terrones H, Lv R, Terrones M, et al. The role of defects and doping in 2D graphene sheets and 1D nanoribbons [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2012,75(6):062501.
- [66] Wang Y, Cao H, Chen L, et al. Tailored synthesis of active reduced graphene oxides from waste graphite: Structural defects and pollutant-dependent reactive radicals in aqueous organics decontamination [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018,229:71-80.
- [67] Yuan W, Zhou Y, Li Y, et al. The edge- and basal-plane-specific electrochemistry of a single-layer graphene sheet [J]. *Scientific Reports*, 2013,3(1):2248.
- [68] Zhu S, Huang X, Ma F, et al. Catalytic removal of aqueous contaminants on N-doped graphitic biochars: inherent roles of adsorption and nonradical mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2018,52(15):8649-8658.
- [69] Yan D, Li Y, Huo J, et al. Defect chemistry of nonprecious-metal electrocatalysts for oxygen reactions [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(48):1606459.
- [70] Zhang C, Cao M, Ma H, et al. Morphology-control strategy of the superhydrophobic poly(methyl methacrylate) surface for efficient bubble adhesion and wastewater remediation [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017,27(43):1702020.
- [71] Orge C A, Sousa J P S, Gonçalves F, et al. Development of novel mesoporous carbon materials for the catalytic ozonation of organic pollutants [J]. *Catalysis Letters*, 2009,132(1):1-9.
- [72] Liu Y, Chen C, Duan X, et al. Carbocatalytic ozonation toward advanced water purification [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021,9(35):18994-19024.
- [73] Lakhi K S, Park D H, Al-Bahily K, et al. Mesoporous carbon nitrides: Synthesis, functionalization, and applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017,46(1):72-101.
- [74] Inagaki M, Toyoda M, Soneda Y, et al. Templated mesoporous carbons: Synthesis and applications [J]. *Carbon*, 2016,107:448-473.
- [75] Li C, Hu Z, Jiang G, et al. 3D carbon microspheres with a maze-like structure and large mesopore tunnels built from rapid aerosol-confined coherent salt/surfactant templating [J]. *Small*, 2024,20(5):2305316.
- [76] Tian W, Zhang H, Duan X, et al. Porous carbons: structure-oriented design and versatile applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020,30(17):1909265.
- [77] Li K, Tian S, Jiang J, et al. Pine cone shell-based activated carbon used for CO_2 adsorption [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(14):5223-5234.
- [78] Chen B, Qi Z, Chen B, et al. Room-temperature salt template synthesis of nitrogen-doped 3D porous carbon for fast metal-ion storage [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024,63(1): e202316116.
- [79] Pacchioni G, Freund H-J. Controlling the charge state of supported nanoparticles in catalysis: Lessons from model systems [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018,47(22):8474-8502.
- [80] Wang D, He Y, Chen Y, et al. Electron transfer enhancing the Mn(II)/Mn(III) cycle in MnO/CN towards catalytic ozonation of atrazine via a synergistic effect between MnO and CN [J]. *Water Research*, 2023, 230:119574.
- [81] Li X, Huang X, Xi S, et al. Single cobalt atoms anchored on porous N-Doped graphene with dual reaction sites for efficient fenton-like catalysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018,140(39): 12469-12475.
- [82] Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation [J]. *Water Research*, 2003,37(7):1443-1467.
- [83] Yu G, Wang Y, Cao H, et al. Reactive oxygen species and catalytic active sites in heterogeneous catalytic ozonation for water purification [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020,54(10):5931-5946.
- [84] Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99(1):27-42.
- [85] Bing J, Hu C, Zhang L. Enhanced mineralization of pharmaceuticals by surface oxidation over mesoporous $\gamma\text{-Ti-Al}_2\text{O}_3$ suspension with ozone [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017,202:118-126.
- [86] Wang Y, Chen L, Chen C, et al. Occurrence of both hydroxyl radical and surface oxidation pathways in N-doped layered nanocarbons for aqueous catalytic ozonation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019,254:283-291.
- [87] Santos A S G G, Orge C A, Soares O S G P, et al. 4-Nitrobenzaldehyde removal by catalytic ozonation in the presence of CNT [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020,38:101573.
- [88] Lee J, von Gunten U, Kim J H. Persulfate-based advanced oxidation: Critical assessment of opportunities and roadblocks [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020,54(6):3064-3081.
- [89] Wang Y, Ren N, Xi J, et al. Mechanistic investigations of the pyridinic N-Co structures in Co embedded N-Doped carbon nanotubes for catalytic ozonation [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2021,1(1):32-45.
- [90] Issaka E, AMU-Darko J N O, Yakubu S, et al. Advanced catalytic ozonation for degradation of pharmaceutical pollutants—A review [J]. *Chemosphere*, 2022,289:133208.
- [91] Shang Y, Xu X, Gao B, et al. Single-atom catalysis in advanced oxidation processes for environmental remediation [J]. *Chemical Society Reviews*, 2021,50(8):5281-5322.
- [92] Chen Y Z, Zhou Y X, Wang H, et al. Multifunctional PdAg@MIL-101 for one-pot cascade reactions: combination of host-guest cooperation and bimetallic synergy in catalysis [J]. *ACS Catalysis*, 2015,5(4):2062-2069.
- [93] Wei K, Cao X, Gu W, et al. Ni-induced C- Al_2O_3 -Framework (NiCAF) supported core-multishell catalysts for efficient catalytic ozonation: A structure-to-performance study [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53(12):6917-6926.
- [94] Asgari G, Seidmohammadi A, Faradmal J, et al. Optimization of

- synthesis a new composite of nano-MgO, CNT and Graphite as a catalyst in heterogeneous catalytic ozonation for the treatment of pesticide-laden wastewater [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020,33:101082.
- [95] Liang L, Cao P, Bai H, et al. N-coordinated single cobalt atoms catalyst triggering concerted radical-nonradical process in catalytic ozonation for efficient water decontamination [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024,354:124149.
- [96] Tu Y, Zhang T, Ren C, et al. Superoxide radical-induced rapid valence cycling of Mn(II/III/IV) for efficient degradation of organic pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024,489:151201.
- [97] Tu Y, Shao G, Liu F, et al. Efficient treatment of salty organic wastewater by α -MnO-N/C synergistic catalytic ozonation: Effect and mechanism [J]. *AIChE Journal*, 2023,69(10):e18160.
- [98] 王利平,沈肖龙,倪可,等.非均相催化臭氧氧化深度处理炼油废水 [J]. *环境工程学报*, 2015,9(5):2297-2302.
Wang L P, Shen X L, Ni K, et al. Treatment of oil-refinery wastewater by heterogeneous catalytic ozonation process [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2015,9(5):2297-2302.
- [99] Li C, Jiang F, Sun D, et al. Catalytic ozonation for advanced treatment of incineration leachate using (MnO₂-Co₃O₄)/AC as a catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017,325:624-631.
- [100] 庄海峰,黄海丽,徐科龙,等.非均相催化臭氧氧化深度处理造纸废水的性能 [J]. *工业水处理*, 2017,37(6):30-34.
Zhuang H F, Huang H L, Xu K L, et al. Advanced treatment of paper-making wastewater by heterogeneous catalytic ozonation [J]. *Industrial Water Treatment*, 2017,37(6):30-34.
- [101] Hu E, Shang S, Tao X, et al. Regeneration and reuse of highly polluting textile dyeing effluents through catalytic ozonation with carbon aerogel catalysts [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016,137:1055-1065.
- [102] Grebel J E, Pignatello J J, Mitch W A. Effect of halide ions and carbonates on organic contaminant degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010,44(17):6822-6828.
- [103] Lu K, Ren T, Yan N, et al. Revisit the role of salinity in heterogeneous catalytic ozonation: the trade-off between reaction inhibition and mass transfer enhancement [J/OL]. *Environmental Science & Technology*, 2023[2023-09-17].
- [104] Zuo Z, Cai Z, Katsumura Y, et al. Reinvestigation of the acid-base equilibrium of the (bi)carbonate radical and pH dependence of its reactivity with inorganic reactants [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 1999,55(1):15-23.
- [105] Wang H, Guo W, Liu B, et al. Edge-nitrogenated biochar for efficient peroxydisulfate activation: An electron transfer mechanism [J]. *Water Research*, 2019,160:405-414.
- [106] Yuan X, Duan S, Wu G, et al. Enhanced catalytic ozonation performance of highly stabilized mesoporous ZnO doped g-C₃N₄ composite for efficient water decontamination [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018,551:129-138.

作者简介: 孔艺莲(2001-),女,云南临沧人,南京大学硕士研究生,主要从事催化臭氧氧化净水研究.yliankong@163.com.