



水处理中单线态氧生成方式的研究进展

王孝文¹, 王允东¹, 朱紫燕¹, 金龙^{1,2}, 李娟红³, 刘忻^{1,4}

(1. 苏州科技大学环境科学与工程学院, 江苏苏州 215009; 2. 江苏梅鑫环境科技有限公司, 江苏苏州 215542;

3. 常州工程职业技术学院检验检测认证学院, 江苏常州 213164;

4. 苏州科特环保股份有限公司, 江苏苏州 215164)

[摘要] 在高级氧化过程中, 相比于羟基自由基、硫酸根自由基可无差别地氧化降解有机污染物的性质, 活性氧粒子单线态氧可以有选择性地降解特定有机污染物, 这一特点为处理复杂水体污染提供了另一种可行方案。分别从光促进、通过活性中间体以及在催化材料中构造特殊结构这 3 个角度, 系统梳理了当前文献中报道的单线态氧生成的主要途径, 并就各生成途径的优缺点做了比对。光促进途径涉及气-液-固三相反应, 光能利用率需进一步提高, 通过活性中间体生成单线态氧的途径往往不易准确把握活性中间体的含量。与这 2 种生成方式相比, 通过在催化材料中构造特殊结构的单线态氧生成方式局限性低, 在未来更具实际应用价值。

[关键词] 非自由基活性氧粒子; 单线态氧; 废水处理; 有机物降解

[中图分类号] X703 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)03-0015-08

Research progress of pathways of the production of singlet oxygen in water treatment

WANG Xiaowen¹, WANG Yundong¹, ZHU Ziyang¹, JIN Long^{1,2}, LI Juanhong³, LIU Xin^{1,4}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology,

Suzhou 215009, China; 2. Jiangsu Meixin Environmental Technology Co., Ltd., Suzhou 215542, China;

3. School of Inspection, Testing and Certification, Changzhou Vocational and Technical College of Engineering,

Changzhou 213164, China; 4. Suzhou Kete Environmental Protection Co., Ltd., Suzhou 215164, China)

Abstract: The specific organic pollutants could be selectively degraded by the singlet oxygen which is one of the reactive oxygen species during the operation of advanced oxidation processes, compared with the feature that the hydroxyl radical and sulfate radical could indiscriminately oxidize and degrade organic pollutants. This feature provides new and feasible solutions for the treatment of complex water pollution. In this paper, the main pathways of singlet oxygen generation reported in the current literature were systematically reviewed from the perspectives of light-promotion generation, generation through active intermediates and generation by constructing special structures in catalytic materials. Then the advantages and disadvantages of each generation pathway were compared. The light-promotion pathway involved gas-liquid-solid three phases reaction, the utilization efficiency of light needed to be further improved in future. The active intermediate pathway was not easy to accurately grasp the content of the active intermediate. Compared with the two generation methods, the generation method through special structures in catalytic materials was less limited and more valuable for practical applications in future.

Key words: non-radical active oxygen particle; singlet oxygen; wastewater treatment; degradation of organics

活性氧粒子(ROS)的生成是高级氧化技术(AOPs)降解有机污染物的关键。水处理技术中常见的 ROS, 如羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和超氧阴离子自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)等, 近 10 a 来已为

[基金项目] “十三五”水体污染控制与治理科技重大专项课题(2017ZX07205-02); 江苏省高校自然科学基金项目(19KJB610008); 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX20_1123, SJCX21_1409)

人所熟知。特别是前2种ROS对几乎所有有机物无差别的氧化能力,彰显了AOPs应用于水处理中所具有的无穷潜力。但实际应用中, $O_2^{\cdot-}$ 氧化能力弱且自身不稳定, $\cdot OH$ 的生成会受到pH的限制^[1-2],且其和 $SO_4^{\cdot-}$ 都易被其他非目标物质(天然水体中的腐殖酸、含氯物质等)所消耗^[3],从而影响对目标污染物的矿化程度。而单线态氧($^1O_2$)虽对污染物的降解效率不如 $\cdot OH$ 和 $SO_4^{\cdot-}$,但与 $\cdot OH$ 和 $SO_4^{\cdot-}$ 相比,其具有更强的抗干扰能力和更优秀的降解选择性,故在现今AOPs的研发中颇受关注。

基态O被激发后,原本2个 $2p\pi^*$ 轨道中2个自旋平行的电子既可同时占据1个 $2p\pi^*$ 轨道,也可分别占据2个 $2p\pi^*$ 轨道,2种激发态的自旋多重性可呈现单重态,故激发态氧分子又被称为单线态氧。因 $^1O_2$ 具有未占据的 π^* 轨道,可在对诸如药物^[4]、不饱和生物分子^[5]和微生物病原体等富电子物质^[6]的降解中表现出比 $\cdot OH$ 和 $SO_4^{\cdot-}$ 更强的抗环境干扰能力和降解选择性,此外其还具有留存时间更长、pH适应范围更广等优点。笔者分别从光促进、通过活性中间体以及在催化材料中构造特殊结构生成单线态氧这3个角度梳理了现今生成 $^1O_2$ 的主要途径,以期为今后研究人员围绕该ROS粒子有针对性地研发新型水处理技术提供参考。

1 光促生成 $^1O_2$

自1938年H. KAUTSKY^[7]首次发现 $^1O_2$ 以来,研究人员通常认为光促生成 $^1O_2$ 涉及负责吸收紫外线或可见光的有机敏化剂,其在激发单重态到激发三重态的系间窜越后,将能量由三重态激子转移到基态氧 $^3O_2$ ^[8]。负责光催化反应的物质是电荷载流子,即自由的光生电子 e^- 和空穴 h^+ ,其后续 $^1O_2$ 的生成反应有2种途径:第1种是以电子转移而生成的 $\cdot OH$ 、 $O_2^{\cdot-}$ 等活性物质作为中间产物,进而生成 $^1O_2$,称为I型反应;第2种是光能由三重态激子转移到 $^3O_2$ 后得 $^1O_2$,称为能量转移型或II型反应。在光催化水处理工艺中所采用的诸如 TiO_2 、金属有机骨架(MOFs)材料和石墨氮化碳($g-C_3N_4$)等光催化剂在应用中均贯彻了此2种机理。

1.1 I型反应

TiO_2 是现今光电催化与水处理等领域研究最深入的催化剂,其可经表面光催化反应将吸附氧转化为 $^1O_2$,具体反应见式(1)~式(3),即单光子激发 TiO_2

生成 h^+ 和 e^- ,随后发生I型机制的电子转移生成 $^1O_2$ ^[9]。



同样,具有特殊几何配位结构的MOFs材料也能通过光催化生成 $^1O_2$ ^[10]。据报道,在MOFs材料中引入 β -双酮(AA)结构可增强光催化的I型反应^[11]。以UiO-66(Zr)-AA辅助光催化降解酸性橙为例,所引入的AA结构通过与有机配体之间的配体内电荷转移和配体与金属簇电荷转移的耦合,加速了光激发生成水合电子这一过程^[11]。水合电子经 O_2 捕获后所生成的 $O_2^{\cdot-}$ 随后与 h^+ 复合生成 $^1O_2$ 。

能发生光催化I型机制反应的材料还有 $g-C_3N_4$ 。这种以三均三嗪作为基本结构单元的聚合材料,因其带隙能仅为2.7~2.8 eV,可由可见光驱动反应。Y. H. CHEN等^[12]报道了一种以 $g-C_3N_4$ 和石墨烯rGO为原料所制备而得的复合材料,其可通过光催化的I型机制降解双酚A(BPA),且光催化反应速率较采用传统 $g-C_3N_4$ 时提高了3倍,这是因为所嵌入的rGO与 $g-C_3N_4$ 紧密接触,大大降低了传统 $g-C_3N_4$ 光催化剂的电子-空穴对复合率,增加了其表面积、电导率和活性位点,有利于 O_2 的单电子还原和光催化I型机制的形成,但对于该材料本身的稳定性还需进一步探索和加强。

1.2 II型反应

三重态激子到 $^3O_2$ 的能量转移也是 $^1O_2$ 的生成方式之一。M. BUCHALSKA等^[13]提出如式(4)、式(5)所示的从激发态的 TiO_2 到氧的能量转移生成 $^1O_2$ 这个过程能够与上述I型反应并行发生。Wentao ZHANG等^[14]在MIL-125(Ti)上同样锚定AA结构却出现了与前述UiO-66(Zr)-AA完全不同的 $^1O_2$ 生成方式。在该光催化体系中, $^1O_2$ 的生成主要源于三重态能量转移。AA衍生的氧空位(OVs)是光生 e^- 和 h^+ 的捕获位点, e^- 和 h^+ 在其上复合形成单重态激子,该激子经由系间穿越转化为三重态,最后向 $^3O_2$ 传递能量形成 $^1O_2$ 。由于感光剂的单重态和 O_2 基态间的能量转移是自旋禁阻跃迁的,因此 $^1O_2$ 的生成主要依赖于三重态的能量转移。OVs充当激子的捕获位点,利用电荷载流子的复合生成 $^1O_2$,这为基于MOF的光催化剂的设计提供了新的思路。



研究表明,无敏化剂条件下也能通过该机制生成 ${}^1\text{O}_2$ 。例如,可见光直接照射 CS_2 、 CCl_4 和 C_6F_{14} 等卤化溶剂^[15],利用重原子效应促进三线态向单线态转变^[16],或者经激光照射等方法都可直接生成 ${}^1\text{O}_2$ 。A. KRASNOVSKY JR等^[17]发现在无敏化剂、高功率1 270 nm激光照射条件下,并四苯和1,3-二苯基苯并呋喃(DPIBF)在常温常压液相中发生光氧化反应,且该光氧化反应发生于 ${}^3\text{O}_2[{}^3\Sigma_g^-] \longrightarrow {}^1\text{O}_2[{}^1\Delta_g]$ 跃迁后所生成的 ${}^1\text{O}_2$ 与DPIBF之间。

2 通过活性中间体生成 ${}^1\text{O}_2$

含过氧键的物质在分解过程中所生成的活性中间体,如 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 SO_5^{2-} 和 $\cdot\text{OH}$,也可促进 ${}^1\text{O}_2$ 的生成。

2.1 通过 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 生成 ${}^1\text{O}_2$

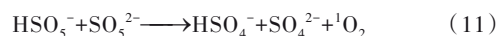
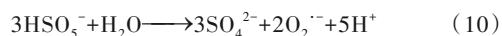
$\text{O}_2^{\cdot-}$ 是 ${}^1\text{O}_2$ 生成的前体物,它既可和 H_2O_2 通过Haber-Weiss反应[式(6)]生成 ${}^1\text{O}_2$,也可和其他自由基或 H^+ 进行复合重组[式(7)、式(8)]得以生成 ${}^1\text{O}_2$ 。高级氧化工艺中, H_2O_2 、过硫酸盐和 O_2 等物质在活化时均易生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$,进而生成 ${}^1\text{O}_2$ 。



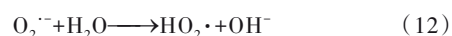
$\text{O}_2^{\cdot-}$ 的产率决定着 ${}^1\text{O}_2$ 的产率。传统活化 H_2O_2 的方法生成的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 并不多,这就导致通过Haber-Weiss反应所得的 ${}^1\text{O}_2$ 的产率很低^[18]。对此,Yumeng ZHAO等^[19]提出了采用Pd-Pt-陶瓷(CM)电过滤系统高效合成 ${}^1\text{O}_2$ 的机制: Pd-Pt-CM电过滤系统阴极的Pd活性面发生还原反应生成 H_2O_2 ,部分 H_2O_2 被电离去质子化生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$;随着电渗析的进行,所生成的 H_2O_2 在阳极Pt活性面被氧化为 $\text{O}_2^{\cdot-}$,因此可实现全膜域内 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的富集;全膜域在高浓度 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 条件下发生Haber-Weiss反应和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 与 $\text{HO}_2\cdot$ 重组反应[式(9)]生成 ${}^1\text{O}_2$;由于纳米Pt粒子的(100)晶面在阳极膜区域有利于 ${}^1\text{O}_2$ 的自旋,故可通过加快吸附在Pt纳米粒子上的 ${}^1\text{O}_2$ 前体物间的电子转移来促进 ${}^1\text{O}_2$ 的形成。以磺胺甲噁唑(SMX)为模型有机污染物对该系统的水质净化能力进行探究,结果表明,该系统对SMX具有82.9%的超高降解率,而SMX在单独的Pd/Pt与CM的组合体系内的去除率仅约为50%。



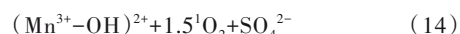
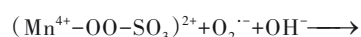
过硫酸盐(PMS/PDS)含过氧键,其在水解、亲核加成及自衰变过程中也会生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。Cheng CHEN等^[20]合成了双金属PMS催化剂 CuCo_2O_4 , CuCo_2O_4 一方面可促进PMS水解生成大量的 $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 歧化生成 ${}^1\text{O}_2$ [式(6)],另一方面也能催化PMS分解和重组后生成 ${}^1\text{O}_2$ [式(10)、式(11)],实验表明添加 CuCo_2O_4 的PMS氧化体系对磺胺二噻(SMZ)有98%以上的降解率,而 CuO/PMS 和 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 体系对SMZ的降解率分别仅为67%和80%。但该材料在反应中Cu、Co离子有一定的析出,具有潜在重金属污染风险。



非金属催化剂也可激活过硫酸盐生成关键中间体 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。Xin CHENG等^[21]研究了PDS/碳纳米管(CNTs)降解2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)的反应,结果表明,CNTs可有效地激活PDS降解2,4-DCP,但与大多数所报道的过硫酸盐高级氧化水处理研究所不同的是,PDS/CNTs体系中唯一的ROS是通过式(12)、式(13)生成的 ${}^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{OH}$ 或 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 对降解无贡献。同时PDS和CNT之间所形成的二环氧乙烷中间体分解后也可生成 ${}^1\text{O}_2$ 。因此,PDS/CNTs系统在无光条件下便能有效生成 ${}^1\text{O}_2$,并在中性条件下选择性氧化水中有有机物。

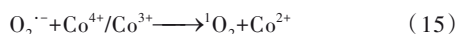


除上述活性粒子能与 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 反应生成 ${}^1\text{O}_2$ 以外,一些锰氧化物材料在催化过程中形成的特殊中间体也能与 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 反应生成 ${}^1\text{O}_2$ 。如Shishu ZHU等^[22]用一维二氧化锰(α -和 β - MnO_2)活化PDS来降解苯酚,研究发现除基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的AOP(SR-AOP)外, MnO_2/PDS 体系中还存在 ${}^1\text{O}_2$ 氧化系统。体系中 MnO_2 表面形成的亚稳态锰中间体($\text{Mn}^{4+}-\text{OO}-\text{SO}_3$)²⁺能与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 反应生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 再被 Mn^{4+} 直接氧化生成 ${}^1\text{O}_2$ [式(14)]。与氧化锰的其他化学状态 α - MnO_2 、 γ - MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 相比, β - MnO_2 纳米棒对于PDS有更好的活化效果, β - MnO_2/PDS 体系在180 min内表现出最高的苯酚降解率。除此以外,高碘酸盐氧化物/碱体系也被报道了类似的反应过程^[23]。



除上述提到的通过激活含过氧键的物质生

成 $^1\text{O}_2$ 外,通过直接还原 O_2 生成 $^1\text{O}_2$ 的研究近年也受到广泛关注。Jiahui JI等^[24]将超声处理过的 CoS_{2-x} 与 Fe^{2+} 混合后还原 O_2 ,构建了可持续释放 $^1\text{O}_2$ 的 $\text{CoS}_{2-x}/\text{Fe}^{2+}$ -Fenton系统。在 $\text{CoS}_{2-x}/\text{Fe}^{2+}$ -Fenton系统中,超声处理使得 CoS_2 表面生成大量缺陷,从而促进 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环并将 O_2 还原为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。借助于暴露在 CoS_{2-x} 表面上的 $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$,可实现 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 向 $^1\text{O}_2$ 的定向转化[式(15)]。经超声处理1.5 h后的 $\text{CoS}_2/\text{Fe}^{2+}$ 系统具有持续释放 $^1\text{O}_2$ 的能力,可实现30 d内对有机污染物的持续降解。M. P. RAYAROTH等^[25]将硫化的纳米零价铁与柠檬酸结合, Fe^{2+} -柠檬酸盐络合物可将 O_2 还原成 $\text{O}_2^{\cdot-}$,进而生成 $^1\text{O}_2$ 。氧化形成的 Fe^{3+} -柠檬酸盐络合物还可以和生成的 H_2O_2 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 继续反应,再度生成 Fe^{2+} -柠檬酸盐络合物,从而维持 $^1\text{O}_2$ 的供应。与 H_2O_2 等强氧化剂相比, CoS_2 、硫化的纳米零价铁更安全、更易于存储和运输。



2.2 通过 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 生成 $^1\text{O}_2$

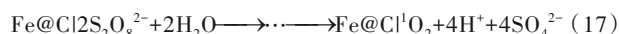
过硫酸盐在被激活的过程中所生成的 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 亦可促进 $^1\text{O}_2$ 的生成。

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和双金属硫化物的复合材料($\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$)能催化PMS生成 $\text{SO}_5^{\cdot-}$,该系统在降解SMX时,体系中主要ROS即为 $^1\text{O}_2$ ^[26]。除PMS自分解和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 重组生成 $^1\text{O}_2$ 外, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 与PMS间的相互作用也可生成 $^1\text{O}_2$, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 上与N相邻的C作电子受体,而PMS可作为电子供体,从而导致PMS的氧化和 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 的生成,后者进一步与水反应生成 $^1\text{O}_2$ [式(16)]。 FeCo_2S_4 与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 间还存在协同作用, $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面存在一定量的 $\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{II})$,它们会捕获 H_2O 并与 HSO_5^- 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 。与其他金属基催化剂,如 $\text{Co}_3\text{S}_4\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 $\text{FeCo}_2\text{O}_4\text{-C}_3\text{N}_4$ 、 FeCo_2S_4 等相比, $\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化效果更优,其在15 min内可催化氧化去除91.9%的SMX^[26]。

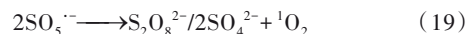
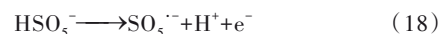


除 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 以外,碳材料中掺杂的石墨N可通过从相邻的C原子中提取电子来诱导高级氧化过程中的非自由基降解途径^[27]。Mengjie PU等^[28]将所合成的 Fe@C 复合材料在800℃下热解得到 Fe@C-800 ,经检测其主要由 $\alpha\text{-Fe}$ 和 Fe_3C 组成,之后考察了其活化PDS分解SMX的性能,结果表明, Fe@C-800/PDS 体系在60 min内对SMX和TOC的去除率均接

近100%,机理分析表明,SMX的降解主要源于 Fe@C-800 表面铁物种(Fe^0 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+})诱导的自由基和活性复合物($\text{Fe@ClS}_2\text{O}_8^{2-}$)介导的非自由基协同降解作用,即材料表面 Fe^0 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 等活性位点可充当PDS电子供体,诱导自由基链式反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$,而PDS与材料表面吡啶/石墨N邻位C⁺形成 $\text{Fe@ClS}_2\text{O}_8^{2-}$ 电子传递中间体,可介导 $^1\text{O}_2$ 生成的非自由基反应[式(17)]。研究还发现, Fe@C-800 在活化PDS过程中难免会有铁活性位点流失(反应180 min时水中溶解态总铁离子质量浓度为4.4~11.7 mg/L),但经800℃热处理再生后其催化性能得以恢复,这为制备高效活化PDS的新型MOF衍生多孔碳材料提供了理论指导。

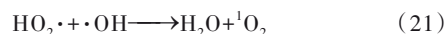
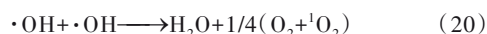


与传统基于 H_2O_2 的Fenton氧化相比,基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化虽能生成 $^1\text{O}_2$,但系统中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 同时会将环境中普遍存在的 NH_4^+ 氧化成 $\text{NO}_2\cdot$ 中间体。 $\text{NO}_2\cdot$ 和天然有机质反应会生成具有“三致”毒性的硝基副产物^[29]。对此,Longshuai ZHANG等^[30]开发了一种 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 负载的单原子铁催化剂(Fe_1/CN),其含有高度均匀的 FeN_4 活性位点,可吸附PMS末端的O并将其氧化成 $\text{SO}_5^{\cdot-}$,以100%的选择性高效生成 $^1\text{O}_2$ [式(18)、式(19)],且在pH为3.4~10.8时均表现出近100%的苯酚降解率。由于仅生成 $^1\text{O}_2$, Fe_1/CN 活化PMS体系对阴离子、阳离子和NOM的干扰表现出很强的抵抗力,且该体系具有广泛的pH(3~11)耐受性和良好的稳定性。



2.3 通过 $\cdot\text{OH}$ 生成 $^1\text{O}_2$

常规Fenton反应中所生成的ROS粒子除 $\cdot\text{OH}$ 之外也有微量的 $^1\text{O}_2$ ^[31]。P. SALGADO等^[32]在研究硫化钼量子点($\text{MoS}_2\text{-QDs}$)对ROS生成的影响时发现, $\cdot\text{OH}$ 能够增强 $\text{MoS}_2\text{-QDs}$ 催化性能,从而在碱性条件下的 H_2O_2 溶液中生成 $^1\text{O}_2$ [式(20)、式(21)],但这相对于 $\cdot\text{OH}$ 的生成量来说是微乎其微,对整个氧化体系的贡献可以忽略。因此,由 $\cdot\text{OH}$ 生成 $^1\text{O}_2$ 的途径不是现在水处理方面生成 $^1\text{O}_2$ 的主要途径。



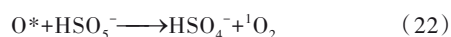
3 在催化材料中构造特殊结构生成 $^1\text{O}_2$

催化材料中构造特殊的结构,如引入氧空位、掺杂金属颗粒及构造限域空间,会促进 $^1\text{O}_2$ 的生成。

3.1 氧空位缺陷

氧空位(OVs)是金属氧化物或者其他含氧化合物晶格里的氧原子/离子脱离而形成的空位,其可调节过渡金属氧化物的电子结构及化学性质,进而提高能量转换效率和电化学性能。氧化物表面的OVs可作为Lewis碱位点,其对亲电分子有很强的亲和力,可加快界面电荷转移,从而促进 $^1\text{O}_2$ 的生成。

双金属氧化物的构建是构造OVs的首选方式。Yang LIU等^[33]研究了硅酸铋铁氧体(S-BFO) $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$ 活化PMS降解左旋氟沙星的机理,发现 $^1\text{O}_2$ 为氧化体系主要的活性氧物种,其重要的生成机理之一为S-BFO中 Fe^{3+}O_4 基团取代 Bi^{3+}O_3 并将 Bi^{3+} 转移到氧空穴,这增加了 Bi^{3+} 与其他3个O之间的距离从而引起晶格膨胀,导致OVs的生成,促进 $^1\text{O}_2$ 的生成。此外,晶格中的O可转化为活性氧(O^*)被释放出来,投加PMS后, O^* 通过式(22)的反应进一步被转化为 $^1\text{O}_2$ 。研究发现,S-BFO/PMS体系降解左旋氟沙星的效率是S-BFO/ H_2O_2 体系的4.7倍。



OVs不仅可直接促进 $^1\text{O}_2$ 的生成,也可辅助催化PMS生成关键中间体 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 之后生成 $^1\text{O}_2$,如封装天然伊利石微片可诱导团聚 Co_3O_4 纳米球生成大量的OVs,从而和 HSO_5^- 反应生成中间体 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ^[34],而 MnO_2 纳米薄片(OD-MnO_{2-x} -RM)表面垂直排列的众多OVs具有丰富的局部电子,可加速界面电子传导和电荷重排,从而促进不稳定的锰氧化物与 HSO_5^- 反应生成 HSO_4^- 和 $^1\text{O}_2$ ^[35]。目前,通过OVs生成 $^1\text{O}_2$ 的方法越来越多,且反应过程中可协同其他生成方式进一步促进 $^1\text{O}_2$ 的生成。

3.2 掺杂金属颗粒

通过各种特殊的手段向催化材料中掺杂金属颗粒,可改善催化材料表面的电子状态和配位环境,从而有效地生成 $^1\text{O}_2$ 。

Xueyue MI等^[36]在氮掺杂碳材料上锚定原子级分散的钴,成功构建了具有 CoN_{2+2} 活性位点的钴单原子催化剂Co-SA,用于活化PMS降解环丙沙星。对照通过调节氮掺杂碳材料上Zn、Co物质的量比合成的Co原子不同聚集程度的材料Co纳米颗粒Co-

NP和Co纳米团簇Co-NC,发现在Co-NP、Co-NC体系中, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是主要的ROS,而在Co-SA体系中,由于Co原子和 CoN_{2+2} 配位环境的能垒低,PMS中的电子转移到Co单原子上从而最终形成了 $^1\text{O}_2$,降解实验表明,Co-SA对环丙沙星的降解速率常数分别是Co-NP和Co-NC的10.55倍和6.27倍。在上述氮掺杂碳材料上单独掺杂钴纳米粒子的基础上,Jiao CAO等^[37-38]加入另一种金属铝,通过原位蚀刻法合成了铝-钴层状双金属氢氧化物催化剂(AlCo-LDH),采用 AlCo-LDH 活化PMS降解四环素,四环素的去除率在5 min内可达92.3%,比单独掺杂钴纳米粒子的体系高约16.6倍。这是由于 AlCo-LDH 催化剂中Al离子有助于Co离子将电子转移到PMS, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的相互转化会促进 Co^{3+} 与 HSO_5^- 生成 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 的反应,而 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 随后转化为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$,促进四环素的降解。在此基础上为了进一步提高材料的稳定性,ZENG Hanxuan等^[39]通过对 AlCo-LDH 原位蚀刻,合成了富氧钴氢氧化铝@羟基硫化物($\text{AlCo-LDH}@\text{CoS}_x$)空心花,其不仅能够活化PMS生成 $^1\text{O}_2$,材料的稳定性也被大大提高。这一系列研究拓宽了钴基多相PMS催化剂在环境修复中的应用。

3.3 限域效应

当粒子的尺寸达到纳米量级时,材料就会出现一些特殊的物理现象,被称为纳米限域效应。这是由于反应区域相对封闭的结构导致局部电子云异常分布和分子运动受限,从而对某些催化反应起到了促进作用^[40]。Zhichao YANG等^[41]首次将纳米限域效应用在水处理方面,他们通过将粒径约2 nm的 Fe_2O_3 纳米颗粒装入内径约为7 nm的CNTs的密闭空间内,制备得到类Fenton催化剂 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{FCNT-H}$,使得原有的生成 $\cdot\text{OH}$ 的 H_2O_2 体系转而生成为 $^1\text{O}_2$ 。之后以亚甲基蓝(MB)为模型污染物,对照 Fe_2O_3 纳米粒子分布在CNT外表面的催化剂FCNT-L,考察了其催化降解MB的表现。结果表明, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FCNT-L}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中的主要活性物种为 $\cdot\text{OH}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{FCNT-H}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系中主要的ROS是 $^1\text{O}_2$; $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{FCNT-H}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系对MB的降解速率是 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FCNT-L}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系的22.5倍。与分布在CNT外表面的 Fe_2O_3 纳米粒子不同,CNT的纳米限制与封闭空间内 Fe_2O_3 纳米粒子形成强电子相互作用,促进了 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{FCNT-H}$ 表面的

Fe(Ⅲ)被H₂O₂还原生成O₂^{•-}。O₂^{•-}氧化形成¹O₂有3种可能途径:(1)O₂^{•-}在有利的自旋状态下被Fe(Ⅲ)氧化,该反应受有限空间和CNT独特的电子结构调节;(2)自由基-自由基反应,包括O₂^{•-}复合和O₂^{•-}与·OH之间的反应;(3)O₂^{•-}和H₂O₂之间的反应。Fe₂O₃@FCNT-H/H₂O₂体系使用限域效应去除污染物,是一个全新的单线态氧介导的Fenton反应过程,其催化活性强、pH适应范围广。以限域效应为基础开发出的金属基催化材料在活化PMS降解四环

素^[42]、SMX^[43]等污染物时都遵循了以¹O₂氧化为主导的污染物降解过程。目前以限域效应为基础生成¹O₂的研究仍处在探索阶段,研究人员正为寻求产量更高、环境更友好、成本更低的生成¹O₂的方法而努力。

4 单线态氧生成途径的对比总结

对光促进、通过活性中间体以及在催化材料中构造特殊结构这3种单线态氧的生成方式所涉及到的多种生成途径进行对比总结,结果见表1。

表1 单线态氧生成途径的对比

Table 1 Comparison of singlet oxygen generation pathways

	生成途径	适用场景	优缺点	参考文献
通过中间 体生成 ¹ O ₂	光促生成 ¹ O ₂	MOFs 基光催化	使用绿色能源光,但需要光敏剂且需要对传统的光敏剂改良才会有更高的 ¹ O ₂ 产率;光能利用率需进一步提高	[9]
	通过 O ₂ ^{·-} 生成 ¹ O ₂	催化 PMS、H ₂ O ₂	是生成单线态氧的主要方式,但 Haber-Weiss 反应严重减缓了 ¹ O ₂ 的产率	[17]
	通过 SO ₅ ^{·-} 生成 ¹ O ₂	催化 PMS	避免了 Haber-Weiss 反应速率慢的弊端,但体系中并存的 SO ₄ ^{·-} 会将环境中普遍存在的铵根氧化成具有“三致”毒性的硝基副产物	[24]
	通过·OH 生成 ¹ O ₂	酸性 Fenton、碱性 H ₂ O ₂ 等	现阶段通过·OH 生成 ¹ O ₂ 的量在整个氧化体系里都是微乎其微,·OH 一般不是生成单线态氧的主要中间产物	[30]
在催化材料 中构造特 殊结构 生成 ¹ O ₂	氧空位缺陷	部分可构造氧空位的催化材料	氧空位独特的电子结构不仅可以直接生成 ¹ O ₂ ,而且可以加速电子传导从而生成更多的 ¹ O ₂ ,但需要刻意构造氧空位,且构造氧空位需要特定的材料	[31]
	掺杂金属颗粒	部分有孔径或有层状结构的材料	一般掺杂金属颗粒更加简便,选择性更广,但一些金属的成本略贵(如 Pd、Co 等)、回用率不高	[34]
	限域效应	部分有孔径或有层状结构的材料	限域效应对催化剂要求不高(一般用 Fe 基),无需输入能量,回用率高,但能够通过限域效应直接生成 ¹ O ₂ 的研究还在进一步探索	[38]

由表1可知,3种单线态氧的生成方式适用场景各有不同,且均有各自的优缺点。相对于光促进、通过活性中间体这2种单线态氧生成方式,在催化材料中构造特殊结构因操作简单,实验过程易于调控而更具应用潜力,将是未来一段时间的研发重点。

5 结论与展望

¹O₂是一种新兴的ROS,因其可有选择性地降解有机物,故近年来在水处理高级氧化技术研发领域颇受关注。目前¹O₂主要可由光促进、通过活性中间体以及在催化材料中构造特殊结构这3种方式生成。光促进途径中需进一步提高光能利用率,才能进一步提高¹O₂生成效率。由于在高级氧化途径中往往存在多种副反应,故可生成¹O₂的中间体含量不易准确把握,最终影响到¹O₂生成效率。与光促进、通过活性中间体生成¹O₂的途径相比,通过限域催化、构建缺陷结构和掺杂金属颗粒等方式对催化材

料结构进行探索以促进¹O₂的生成,因方法简单,实验过程易于调控而更具应用潜力。未来,在¹O₂生成途径研究方面,不仅应立足于提高光能的利用率,更应当加强对催化材料合理结构-性能的探索,从分子界面的反应层面进一步深刻理解¹O₂产生的微观过程,并结合工程实践进行反馈验证。

参考文献

[1] CLARIZIA L, RUSSO D, SOMMA I D, et al. Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 209: 358-371.

[2] 朱紫燕, 王孝文, 王允东, 等. Fenton反应中加速FeⅢ还原为FeⅡ的研究进展及展望[J]. 工业水处理, 2022, 42(2): 1-10.

ZHU Ziyang, WANG Xiaowen, WANG Yundong, et al. Research progress and prospect of accelerating reduction of Fe Ⅲ to Fe Ⅱ in Fenton reaction [J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42 (2) : 1-10.

[3] CHEN Cuibai, FENG Huan, DENG Yang. Re-evaluation of sulfate radical based-advanced oxidation processes (SR-AOPs) for treat-

- ment of raw municipal landfill leachate[J]. *Water Research*, 2019, 153: 100–107.
- [4] DARIVA C G, COELHO J F J, SERRA A C. Near infrared light-triggered nanoparticles using singlet oxygen photocleavage for drug delivery systems [J]. *Journal of Controlled Release*, 2019, 294: 337–354.
- [5] GHOGARE A A, GREER A. Using singlet oxygen to synthesize natural products and drugs[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(17): 9994–10034.
- [6] KALAY E, KILIÇ H, CATIR M, et al. Generation of singlet oxygen($^1\text{O}_2$) from hydrogen peroxide decomposition by in situ generated hypervalent iodoarene reagents[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2014, 86(6): 945–952.
- [7] KAUTSKY H. Quenching of luminescence by oxygen[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1939, 35: 216–219.
- [8] PIBIRI I, BUSCEMI S, PALUMBO PICCIONELLO A, et al. Photochemically produced singlet oxygen: Applications and perspectives[J]. *ChemPhotoChem*, 2018, 2(7): 535–547.
- [9] DAIMON T, NOSAKA Y. Formation and behavior of singlet molecular oxygen in TiO_2 photocatalysis studied by detection of near-infrared phosphorescence[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(11): 4420–4424.
- [10] DOLGOPLOVA E A, RICE A M, MARTIN C R, et al. Photochemistry and photophysics of MOFs: Steps towards MOF-based sensing enhancements[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(13): 4710–4728.
- [11] HUANG Wenguang, WANG Xinzu, ZHANG Wentao, et al. Intraligand charge transfer boosts visible-light-driven generation of singlet oxygen by metal-organic frameworks[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 273: 119087.
- [12] CHEN Y H, WANG Bokai, HOU Wenche. Graphitic carbon nitride embedded with graphene materials towards photocatalysis of bisphenol A: The role of graphene and mediation of superoxide and singlet oxygen[J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130334.
- [13] BUCHALSKA M, LABUZ P, BUJAK Ł, et al. New insight into singlet oxygen generation at surface modified nanocrystalline TiO_2 : The effect of near-infrared irradiation [J]. *Dalton Transactions (Cambridge, England; 2003)*, 2013, 42(26): 9468–9475.
- [14] ZHANG Wentao, HUANG Wenguang, JIN Jiyuan, et al. Oxygen-vacancy-mediated energy transfer for singlet oxygen generation by diketone-anchored MIL-125 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 292: 120197.
- [15] BAGROV I V, KISELEV V M, KISLYAKOV I M, et al. Direct optical excitation of singlet oxygen in organic solvents [J]. *Optics and Spectroscopy*, 2014, 116(4): 567–574.
- [16] DETTY M R. Direct 1 270 nm irradiation as an alternative to photosensitized generation of singlet oxygen to induce cell death [J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2012, 88(1): 2–4.
- [17] KRASNOVSKY JR A A, ROUMBAL Y V, IVANOV A V, et al. Solvent dependence of the steady-state rate of $^1\text{O}_2$ generation upon excitation of dissolved oxygen by CW 1 267 nm laser radiation in air-saturated solutions: Estimates of the absorbance and molar absorption coefficients of oxygen at the excitation wavelength [J]. *Chemical physics letters*, 2006, 430(4/5/6): 260–264.
- [18] YI Qiuying, JI Jiahui, SHEN Bin, et al. Singlet oxygen triggered by superoxide radicals in a molybdenum cocatalytic Fenton reaction with enhanced REDOX activity in the environment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(16): 9725–9733.
- [19] ZHAO Yumeng, SUN Meng, WANG Xiaoxiong, et al. Janus electrocatalytic flow-through membrane enables highly selective singlet oxygen production [J]. *Nature Communications*, 2020, 11: 6228.
- [20] CHEN Cheng, LIU Li, LI Yuxin, et al. Insight into heterogeneous catalytic degradation of sulfamethazine by peroxymonosulfate activated with CuCo_2O_4 derived from bimetallic oxalate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123257.
- [21] CHENG Xin, GUO Hongguang, ZHANG Yongli, et al. Non-photochemical production of singlet oxygen via activation of persulfate by carbon nanotubes [J]. *Water Research*, 2017, 113: 80–88.
- [22] ZHU Shishu, LI Xiaojie, KANG Jian, et al. Persulfate activation on crystallographic manganese oxides: Mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical selective degradation of aqueous contaminants [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(1): 307–315.
- [23] BOKARE A D, CHOI W. Singlet-oxygen generation in alkaline periodate solution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(24): 14392–14400.
- [24] JI Jiahui, YAN Qingyun, YIN Pengcheng, et al. Defects on CoS_{2-x} : Tuning redox reactions for sustainable degradation of organic pollutants [J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(6): 2939–2944.
- [25] RAYAROTH M P, PRASANTHKUMAR K P, KANG Y G, et al. Degradation of carbamazepine by singlet oxygen from sulfidized nanoscale zero-valent iron-citric acid system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122828.
- [26] LI Yangju, LI Jun, PAN Yuting, et al. Peroxymonosulfate activation on FeCo_2S_4 modified $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ($\text{FeCo}_2\text{S}_4\text{-CN}$): Mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical efficient degradation of sulfamethoxazole [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123361.
- [27] ZHU Ke, BIN Qiong, SHEN Yaqian, et al. In-situ formed N-doped bamboo-like carbon nanotubes encapsulated with Fe nanoparticles

- supported by biochar as highly efficient catalyst for activation of persulfate(PS) toward degradation of organic pollutants[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 402: 126090.
- [28] PU Mengjie, WAN Jinqian, ZHANG Fengzhen, et al. Insight into degradation mechanism of sulfamethoxazole by metal-organic framework derived novel magnetic Fe@C composite activated persulfate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 414: 125598.
- [29] YANG Peizeng, JI Yuefei, LU Junhe. Transformation of ammonium to nitrophenolic byproducts by sulfate radical oxidation[J]. Water Research, 2021, 202: 117432.
- [30] ZHANG Longshuai, JIANG Xunheng, ZHONG Ziai, et al. Carbon nitride supported high-loading Fe single-atom catalyst for activation of peroxymonosulfate to generate $^1\text{O}_2$ with 100% selectivity [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(40): 21751–21755.
- [31] DOU Xiangnan, ZHANG Qiang, SHAH S N A, et al. MoS_2 -quantum dot triggered reactive oxygen species generation and depletion: Responsible for enhanced chemiluminescence [J]. Chemical Science, 2019, 10(2): 497–500.
- [32] SALGADO P, MELIN V, CONTRERAS D, et al. Fenton reaction driven by iron ligands [J]. Journal of the Chilean Chemical Society, 2013, 58(4): 2096–2101.
- [33] LIU Yang, GUO Hongguang, ZHANG Yongli, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by silenite $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$: Singlet oxygen generation and degradation for aquatic levofloxacin [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 343: 128–137.
- [34] DONG Xiongbo, DUAN Xiaodi, SUN Zhiming, et al. Natural illite-based ultrafine cobalt oxide with abundant oxygen-vacancies for highly efficient Fenton-like catalysis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 261: 118214.
- [35] YU Jie, ZENG Tao, WANG He, et al. Oxygen-defective MnO_{2-x} rattle-type microspheres mediated singlet oxygen oxidation of organics by peroxymonosulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 394: 124458.
- [36] MI Xueyue, WANG Pengfei, XU Shizhe, et al. Almost 100% peroxymonosulfate conversion to singlet oxygen on single-atom CoN_{2+2} sites [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(9): 4588–4593.
- [37] 罗相萍, 游少鸿, 刘崇敏, 等. LDHs 及其复合材料处理重金属废水的研究进展 [J]. 工业水处理, 2022, 42(2): 51–59.
- LUO Xiangping, YOU Shaohong, LIU Chongmin, et al. Research progress on treatment of heavy metal wastewater by layered double hydroxides and their composites [J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(2): 51–59.
- [38] CAO Jiao, SUN Saiwu, LI Xin, et al. Efficient charge transfer in aluminum-cobalt layered double hydroxide derived from Co-ZIF for enhanced catalytic degradation of tetracycline through peroxy-monosulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122802.
- [39] ZENG Hanxuan, DENG Lin, ZHANG Haojie, et al. Development of oxygen vacancies enriched CoAl hydroxide@hydroxysulfide hollow flowers for peroxymonosulfate activation: A highly efficient singlet oxygen-dominated oxidation process for sulfamethoxazole degradation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 400: 123297.
- [40] 包信和. 纳米限域体系的催化特性 [J]. 中国科学(B辑: 化学), 2009, 39(10): 1125–1133.
- BAO Xinhe. Catalytic characters of the nano-confined systems [J]. Science in China (Series B: Chemistry), 2009, 39(10): 1125–1133.
- [41] YANG Zhichao, QIAN Jieshu, YU Anqing, et al. Singlet oxygen mediated iron-based Fenton-like catalysis under nanoconfinement [J]. PNAS, 2019, 116(14): 6659–6664.
- [42] CAO Jiao, YANG Zhaohui, XIONG Weiping, et al. Peroxymonosulfate activation of magnetic Co nanoparticles relative to an N-doped porous carbon under confinement: Boosting stability and performance [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 250: 117237.
- [43] ZENG Hanxuan, DENG Lin, ZHANG Haojie, et al. Development of oxygen vacancies enriched CoAl hydroxide@hydroxysulfide hollow flowers for peroxymonosulfate activation: A highly efficient singlet oxygen-dominated oxidation process for sulfamethoxazole degradation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 400: 123297.
-
- [作者简介] 王孝文(1998—), 硕士。E-mail: 1727418773@qq.com。通讯作者: 刘忻, 讲师。E-mail: liuxin0240357@126.com。
- [收稿日期] 2022-12-08(修改稿)