

LaMnO₃/GA复合材料活化PMS降解四环素的性能和反应机制探究

李天雪 徐伟伟 焦丹花 路文娟 蔡晓东

Investigation of the performance and reaction mechanism of tetracycline degradation by LaMnO₃/GA composites activated PMS

LI Tianxue, XU Weiwei, JIAO Danhua, LU Wenjuan, CAI Xiaodong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240722.007>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

碳点/CeVO₄纳米复合物协同可见光活化过一硫酸盐降解盐酸四环素

CDs/CeVO₄ nanohybrids synergistic visible light for activation of peroxymonosulfate toward tetracycline degradation

复合材料学报. 2024, 41(10): 5458–5467 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240617.004>

Fe³⁺掺杂BiOCl光催化剂降解盐酸四环素的性能

Performance study of Fe(III)-doped BiOCl photocatalyst for degradation of tetracycline hydrochloride

复合材料学报. 2023, 40(11): 6182–6193 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230117.002>

超声辅助制备的LaFeO₃/PS催化可见光芬顿降解盐酸四环素

Study of the degradation of tetracycline by visible photo-Fenton catalyzed by ultrasound-assisted LaFeO₃/PS

复合材料学报. 2023, 40(1): 255–269 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220101.001>

溶剂热法制备Bi₂O₃/BiOI复合光催化材料及对四环素的降解应用

Preparation of Bi₂O₃/BiOI composite photocatalytic material by solvothermal method and its application to the degradation of tetracycline

复合材料学报. 2022, 39(2): 677–684 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210513.001>

MoO₃-Cu₂O/CN三相复合光催化剂的制备及其降解四环素性能

Preparation and tetracycline degradation performance of MoO₃-Cu₂O/CN ternary photocatalyst

复合材料学报. 2025, 42(3): 1354–1367 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240619.001>

磁性氮掺杂石墨烯改性柿单宁复合材料对四环素的吸附行为

Adsorption behaviors of magnetic nitrogen-doped graphene-modified persimmon tannins for tetracycline

复合材料学报. 2023, 40(7): 4048–4059 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221021.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

LaMnO₃/GA 复合材料活化 PMS 降解四环素的性能和反应机制探究



分享本文

李天雪¹, 徐伟伟^{*1}, 焦丹花^{*2}, 路文娟³, 蔡晓东^{*3}

(1. 贵州民族大学 物理与机电工程学院, 贵阳 550025; 2. 贵州民族大学 材料科学与工程学院, 贵阳 550025;

3. 贵州民族大学 化学工程学院, 贵阳 550025)

摘要: 本文采用溶胶凝胶法和水热法制备了石墨烯气凝胶 (GA) 负载的 LaMnO₃ 复合催化剂, 研究了其对过一硫酸盐 (PMS) 降解四环素 (TC) 的催化性能。采用 SEM、TEM、XPS、拉曼光谱等手段对样品的形貌结构、元素组成和化学形态进行了表征, 结果显示构成了 LaMnO₃/GA 复合催化剂。实验结果表明: 与 LaMnO₃ 纯样相比 (降解率为 58%), LaMnO₃/GA25 复合材料活化 PMS 降解 TC 的催化性能可提高至 83% 以上。这种增强效果可归因于 GA 的引入, 加快了电荷的迁移速率并提升了活性位点的电荷浓度。自由基捕获实验验证了 O₂^{•-}、O₂、•OH 作为活性物质在 TC 降解过程中的重要性。此外, 通过探究 LaMnO₃-PMS/GA25 体系对多种无机阴离子 (如 H₂PO₄⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、Urea、HCO₃⁻ 和腐殖酸 (HA)) 的抗干扰活性及循环使用性能, 证明了 LaMnO₃-PMS/GA25 体系用于复杂水体中污染物处理的可行性, 并为充分利用锰矿资源解决环境污染问题提供了新的思路。

关键词: 锰酸镧; 石墨烯气凝胶; 过一硫酸盐 (PMS); 盐酸四环素; 催化活性

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2025)05-2669-13

Investigation of the performance and reaction mechanism of tetracycline degradation by LaMnO₃/GA composites activated PMS

LI Tianxue¹, XU Weiwei^{*1}, JIAO Danhua^{*2}, LU Wenjuan³, CAI Xiaodong^{*3}

(1. School of Physics and Mechatronics Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China; 3. School of Chemical Engineering, Guizhou Minzu University, Guiyang 550025, China)

Abstract: Graphene aerogel (GA)-loaded LaMnO₃ perovskite-type oxides were prepared by sol-gel and hydrothermal methods and their catalytic performance for the degradation of tetracycline (TC) by peroxymonosulfate (PMS) was investigated. SEM, TEM, XPS, and Raman spectroscopy were employed to analyze the morphological structure, elemental composition, and chemical morphology. Characterization results showed the successful preparation of LaMnO₃ and LaMnO₃/GA crystalline phase heterojunction. The experimental results indicated that, when compared with the pure LaMnO₃ (58% degradation rate), the catalytic performance of the LaMnO₃/GA25 composites for the PMS activation for TC degradation improved to be more than 83%. This enhancement was mainly attributed to GA complexation, which promotes the charge transfer rate and increases the charge concentration at the reactive sites. The vital roles of O₂^{•-}, O₂ and •OH were certified by free radical trapping assays. In addition, the

收稿日期: 2024-05-21; 修回日期: 2024-06-24; 录用日期: 2024-07-05; 网络首发时间: 2024-07-22 15:54:31

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240722.007>

基金项目: 国家自然科学基金 (22165004); 贵州省科技计划项目 (黔科合基础 [ZK[2021] 一般 248; ZK[2021] 一般 055)

National Natural Science Foundation of China (22165004); Guizhou Provincial Science and Technology Projects (ZK[2021]248; ZK[2021]055)

通信作者: 徐伟伟, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为半导体材料计算 E-mail: xuweiwei@gzmu.edu.cn;

焦丹花, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为生物质复合材料制备与改性 E-mail: jiaodanhua0411@163.com;

蔡晓东, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为生物基聚酯改性 E-mail: caixiaodong@gzmu.edu.cn

引用格式: 李天雪, 徐伟伟, 焦丹花, 等. LaMnO₃/GA 复合材料活化 PMS 降解四环素的性能和反应机制探究 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(5): 2669-2681.

LI Tianxue, XU Weiwei, JIAO Danhua, et al. Investigation of the performance and reaction mechanism of tetracycline degradation by LaMnO₃/GA composites activated PMS[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(5): 2669-2681(in Chinese).

catalytic activity of the LaMnO_3 -PMS/GA25 system in complex aqueous (e.g. H_2PO_4^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Urea, HCO_3^- and humic acid (HA)) environments were also explored. This work demonstrated the feasibility of the LaMnO_3 -PMS/GA25 system for wastewater treatment and provided a novel way to make full use of manganese resources to solve the problem of environmental pollution.

Keywords: LaMnO_3 ; graphene aerogel; peroxymonosulfate (PMS); tetracycline hydrochloride; catalysis

有机污染物因其毒性、难生物降解性和潜在的致癌性,在水中难以降解,造成了日益严重的环境污染问题^[1-3]。其中,四环素(TC)的广泛使用及其毒性和诱导抗生素耐药性对生物体具有严重危害^[4-6]。因常规的吸附和生物降解技术存在二次污染、耗时较长及降解稳定性差等问题^[7-8],而高级氧化技术^[9-10]可在温和条件下实现对有机污染物的有效降解和矿化,因此具有广阔的应用前景。其产生的活性物种^[11-12](包括硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、羟基自由基($\text{OH}^{\cdot}$)和超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)等)因选择性好、氧化电位高和pH操作范围宽的优点^[13],可实现对有机污染物的高效去除。该项技术目前所面临的主要问题是,所使用的催化剂回收性能差、电荷转移效率低^[14]。因此,开发高效、稳定、重复利用率高的催化材料,是推动过硫酸盐高级氧化技术发展的关键。

过渡金属基催化剂具有来源广、高活性、低能耗等优势^[15],是活化过硫酸盐理想的催化剂之一。特别是Mn基催化剂,其可调变的晶体结构、毒性低和天然丰度高等优点,被广泛用于活化过硫酸盐^[16-17]。其中, LaMnO_3 作为一种p型半导体,具有结构稳定、低成本和高催化活性等优点,在多相催化过程中吸引了广泛的关注^[18-19]。然而,将 LaMnO_3 用于活化过硫酸盐氧化技术时仍存在诸多缺点:(1)纳米粒子团聚易造成活性位点流失^[20];(2)在强碱性和酸性环境中催化剂活性减退;(3)反应过程中难以避免金属离子的浸出,易造成二次污染。研究发现,选择合适的载体(如纤维素^[21]、碳材料^[22]、壳聚糖^[23]、石墨烯^[24]等)对催化剂进行负载,不仅可以提高纳米颗粒的分散性,还能借助孔结构的锚定作用限制金属离子溶出,进而显著增强催化活性。其中,石墨烯及其衍生材料以其优异的光、电、热和力学性能^[25-26],被广泛用于过渡金属复合材料的研究。但是,负载在二维石墨烯表面的纳米粒子,受到几何效应的影响,只有在适当粒径范围内的颗粒在非均相反应中具有催化活性,活性位点的利用效率比较有限。因此,构建具有丰富微观活性位点的三维宏观复合材料,借助有序的微观形貌,能够有效避

免材料堆叠,对提高金属离子的利用率有重要作用。相关研究表明,石墨烯气凝胶(Graphene aerogel, GA)可作为电子受体,电子在原始碳六元环结构中较快的传输速率^[27-28],可有效提高过硫酸盐的利用率;此外,GA内部交织的网络结构极大缩短了分子的迁移路径,为污染物的扩散和分解提供了新的活性位点^[29];更重要的是,其良好的机械稳定性能还为开发结构稳定、重复利用率高的催化材料增加了可行性。

本工作通过将 LaMnO_3 固载于GA空间网络结构中,构建兼具结构和活性优势的宏观材料 LaMnO_3 /GA,以实现TC的有效降解。采用SEM、TEM、XRD、拉曼光谱、EIS和XPS技术对样品的形貌、分子结构和化学特征进行表征,并考察试验条件(如催化剂用量、溶液pH值、过一硫酸盐(PMS)浓度、水介质等因素)对 LaMnO_3 -PMS/GA体系降解TC的影响规律,最后通过自由基捕获试验和电子顺磁技术(EPR)实验探究反应机制。正如预期的那样,所制备的 LaMnO_3 -PMS/GA催化体系可在较短时间内实现TC的有效去除,与纯样相比,其催化活性提升了近25%,并表现出较好的回收使用性能。本工作可为开发新型高效稳定的多相催化材料提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 原材料

六水硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、四水硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)来自国药集团化学试剂北京有限公司;柠檬酸来自阿拉丁有限公司。所有材料均为商业分析级,使用时未进行任何纯化。

1.2 LaMnO_3 的制备

按阳离子摩尔比1:1的比例称取硝酸镧和硝酸锰,将其均匀分散于30 mL去离子水中,继续加入与金属阳离子摩尔比为1:2的柠檬酸,在90℃的油浴锅中搅拌至黏稠凝胶状后,转移到恒温干燥箱(GZX-9070,上海博迅实业有限公司医疗设备厂),在80℃条件下恒温干燥24 h,得到蓬松状的干凝胶,然后将其放入马弗炉(KY-9000A,上海秋佐科学仪器有限公司)中,在900℃的条件

下退火 4 h, 取出研磨至粉末状, 即得到 LaMnO₃ 粉末。

1.3 LaMnO₃/GAx 复合材料的制备

通过改进的 Hummers 方法制备氧化石墨烯 (GO) 前驱体^[30], 将其配制为 40 mL 7 mg/mL 的溶液后, 加入对应质量的 LaMnO₃; 搅拌 0.5 h 后, 在 60 kW 条件下超声 15 min, 重复此循环 3 次, 将混合物转移至恒温箱中于 160℃ 条件下反应 12 h, 冷却至室温后小心取出, 用去离子水浸泡, 更换去离子水 3 次, 每次浸泡 0.5 h。将清洗干净的气凝胶冷冻干燥 24 h 后取出备用。根据 LaMnO₃ 和氧化石墨烯的用量, 将合成的复合材料记为 LaMnO₃/GAx (x 表示 LaMnO₃ 在复合材料中的质量分数), 如表 1 所示。

表 1 LaMnO₃/GAx 的组成
Table 1 Composition of LaMnO₃/GAx

LaMnO ₃ /GAx	GA/mg	LaMnO ₃ /mg	Mass fraction of LaMnO ₃ dosage/wt%
LaMnO ₃ /GA10	100	11	10
LaMnO ₃ /GA15	100	18	15
LaMnO ₃ /GA20	100	25	20
LaMnO ₃ /GA25	100	33	25
LaMnO ₃ /GA30	100	43	30
LaMnO ₃ /GA35	100	54	35

Note: GA—Graphene aerogel; x—Mass fraction of LaMnO₃.

1.4 表征方法

采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6701F, 日本电子株式会社) 在 10 kV 的加速电压下收集扫描电子显微镜图像。采用透射电子显微镜 (TEM, JEM-2010, 日本电子株式会社) 在 200 kV 的加速压力下拍摄透射电子显微镜图像, TEM 测量模式为明场。SEM 的测量模式是反向散射。使用 Bruker XRD-D8 衍射仪测试样品的 X 射线粉末衍射 (XRD) 图谱, 使用 Cu Kα 辐射 (X 射线的波长为 λ=0.154178 nm) 测试电压是 40 kV, 测试电流为 30 mA, 测试范围在 10°至 90°区间内 (测试速度为 10°/min), 并采用 MDI Jade 6.5 分析实验结果。在 Thermo Fisher Scientific DXR3 拉曼显微镜上测试样品的化学结构和键合模式, 激发波长为 532 nm。在赛默飞世尔科学公司的 K-Alpha (1 486.6 eV) X 射线光电谱仪上测试样品的 X 射线光电谱 (XPS) 能谱图, 结合能校准值为 0.10 eV。采用 CHI760 E 电化学工作站 (上海辰华) 对样品的电化学性能 (包括 EIS、Tafel、LSV) 进行分析。

2 结果与讨论

2.1 LaMnO₃/GA 的结构表征

采用 SEM 与 TEM 对 LaMnO₃/GA25 的形貌进行了表征。如图 1(a) 所示, GA 为层状结构; 如图 1(b) 所示, 纯的 LaMnO₃ 为颗粒状结构, 并表现出轻微的团聚, 颗粒尺寸较大, 为 0.3~0.5 μm 左右; 如图 1(c)、图 1(d) 所示, LaMnO₃ 颗粒附着在 GA 片层表面, GA 为层状结构, 存在明显的堆叠; 从复合材料的 SEM 图像来看, LaMnO₃ 分布在 GA 片层表面, 白色圈出的颗粒与 LaMnO₃ 纯样的形状保持一致。TEM 测试结果 (图 1(e)) 表明, LaMnO₃ 被均匀包裹在 GA 的网络结构中, 从 HRTEM 测试结果 (图 1(f)) 中清晰可见 LaMnO₃ 的 (310) 晶面, 其晶面间距为 0.31 nm, 这些结果都说明, 本文成功构建了 LaMnO₃/GA25 复合材料。

通过粉末 XRD 技术表征所制备的样品 (GA、LaMnO₃ 和 LaMnO₃/GA25) 的晶体结构。如图 2(b) 所示, 22.87°、32.4°、40.02°、46.71°、58.62°、68.58° 和 77.91° 处的衍射峰可归属于 LaMnO₃ 的 (012)、(110)、(202)、(024)、(018)、(208) 和 (128) 平面晶相 (PDF #86-1228)^[31]。对于 GA 光谱, 在 22°~24° 处的宽峰属于石墨的 (002) 平面。这个结果同样证实了复合材料的成功制备。

采用拉曼对复合材料的化学结构进行了进一步的分析。如图 2(c) 所示, 220 cm⁻¹ 附近的吸收峰对应于 MnO₆ 八面体结构的高频振动模式^[32], 530 cm⁻¹ 附近的振动峰归属于 LaMnO₃ 结构的伸缩振动^[33]。GA 的拉曼光谱图由 1 356 cm⁻¹ 和 1 600 cm⁻¹ 处的两个峰组成, 分别归属于 D 带和 G 带^[34-35]。D 带和 G 带分别来源于石墨烯晶格中的无序碳缺陷和石墨中 sp² 键合碳原子, D 带与 G 带的强度比值 (I_D/I_G) 通常用于确定碳材料中的无序程度。从图 2(c) 中可以看出, LaMnO₃/GA25 的 I_D/I_G (0.99) 高于 GA (0.96), 表明该复合材料具有更多的缺陷。这些额外的缺陷可能是由于 GA 与 LaMnO₃ 之间相互作用产生的, 这说明 GA 不仅抑制了 LaMnO₃ 纳米颗粒的堆积, 而且还为降解 TC 提供了更多的活性位点。

此外, 本文对合成的 LaMnO₃ 和 LaMnO₃/GA25 样品进行了 N₂ 吸附和解吸等温线测试。如图 2(d) 所示, LaMnO₃ 和 LaMnO₃/GA25 的比表面积分别为 28.32 m²/g 和 48.5 m²/g。如图 2(d) 中嵌入图所示, LaMnO₃ 孔径主要分布在 30~40 nm 之间, LaMnO₃/GA 复合材料的孔径主要分布在 10~

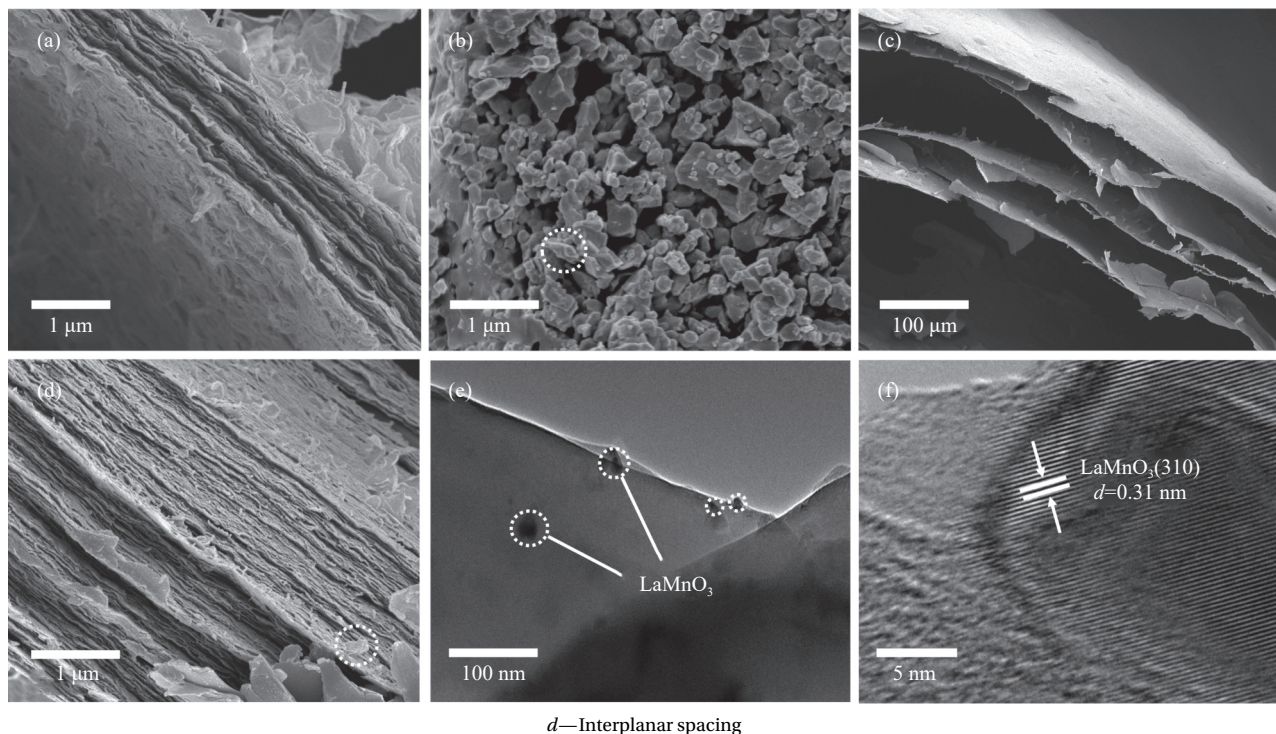


图1 石墨烯气凝胶(GA) (a)、 LaMnO_3 (b)、 $\text{LaMnO}_3/\text{GA}_{25}$ ((c), (d))的SEM图像; $\text{LaMnO}_3/\text{GA}_{25}$ 的TEM图像(e)和HRTEM图像(f)

Fig. 1 SEM images of graphene aerogel (GA) (a), LaMnO_3 (b), $\text{LaMnO}_3/\text{GA}_{25}$ ((c), (d)); TEM image (e) and HRTEM image (f) of $\text{LaMnO}_3/\text{GA}_{25}$

30 nm 之间。结合孔结构测试结果, 与 GA 复合以后, 复合材料的孔径与纯的 LaMnO_3 相比有所减小, 这个结果可归因于 GA 本身的孔结构特征, 这有利于暴露更多的有效活性位点, 进而提升催化剂活化 PMS 降解 TC 的催化效率。

采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对 LaMnO_3 和 LaMnO_3/GA 催化剂中元素的化学态进行了表征。由图 3(a) 中的 $\text{La}3d$ XPS 光谱所示, 832~840 eV 范围内的特征峰归属于 $\text{La}3d_{5/2}$, 848~858 eV 范围内的特征峰归属于 $\text{La}3d_{3/2}$, 证实 La 主要以 La^{3+} 的形式存在^[36]。在 $\text{Mn}2p$ 光谱曲线中 (图 3(b)), 653 eV 处的峰归属于 $\text{Mn}2p_{1/2}$, 642 eV 处的峰归属于 $\text{Mn}2p_{3/2}$, 这意味着 Mn 元素主要以 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 共存于 LaMnO_3 钙钛矿晶格中^[37]。在 $\text{O}1s$ 的高分辨光谱图中 (图 3(c)), 529.5、531.4 和 532.9 eV 的 3 个特征峰分别对应于物理吸附氧 ($\text{O}1$)、化学吸附氧 ($\text{O}2$) 和表面吸附羟基物质 ($\text{O}3$)^[18]。 $\text{C}1s$ 光谱图 (图 3(d)) 可分为两个子峰, 分别对应于 $\text{C}=\text{C}/\text{C}-\text{C}$ (284.8 eV) 和 $\text{C}-\text{O}$ (286.2 eV)。与原始的 LaMnO_3 相比, LaMnO_3/GA 复合材料的 La 和 Mn 特征峰的强度明显下降, 这可能是由于 GA 覆盖在催化剂颗粒表面减弱了吸收峰强度; 其次, LaMnO_3/GA 的 $\text{La}3d$ 峰发生了轻微的红移, 这说明引入 GA 之

后, La 元素的表面电荷密度降低, 这与 GA 材料的电子捕获特性有关, 说明在复合材料的界面上发生了电荷的定向迁移; 对于纯的 LaMnO_3 而言, O 元素主要以前两者的形态存在, 而对于复合材料而言, O 元素则主要以 GA 表面的化学官能团及在水热过程中所产生的羟基官能团存在^[38], 这个结果也证明了复合材料的成功制备; $\text{O}1s$ 光谱的整体红移则说明 LaMnO_3 与 GA 之间发生了强烈的相互作用, 这很有可能引起界面电荷的重新排布^[39], 进而暴露更多的活性位点; 另外, $\text{O}2/\text{O}1$ 峰面积比值明显增加, 这可能是由于 GA 优异的电子捕获能力, 增强 O 原子与金属的键合, 进而加强 LaMnO_3 与 GA 之间的化学键合能力, 这对于提升催化体系对 PMS 分子中 O 原子的吸附, 进而产生活性自由基是有利的。

2.2 LaMnO_3/GA 的催化性能

在探究 LaMnO_3/GA 复合材料活化 PMS 降解 TC 的过程中, 考察了不同空白样品如 PMS、GA/PMS、 $\text{LaMnO}_3/\text{PMS}$ 和不同负载量 $\text{LaMnO}_3\text{-PMS}/\text{GA}$ 体系在相同实验条件下对 TC 的降解效率。实验结果如图 4(a) 所示: GA/PMS 与单独的 PMS 在 60 min 反应时间内对 TC 的去除率均为 56% 左右; LaMnO_3 本身对 PMS 有轻微的活化作用, 其降解

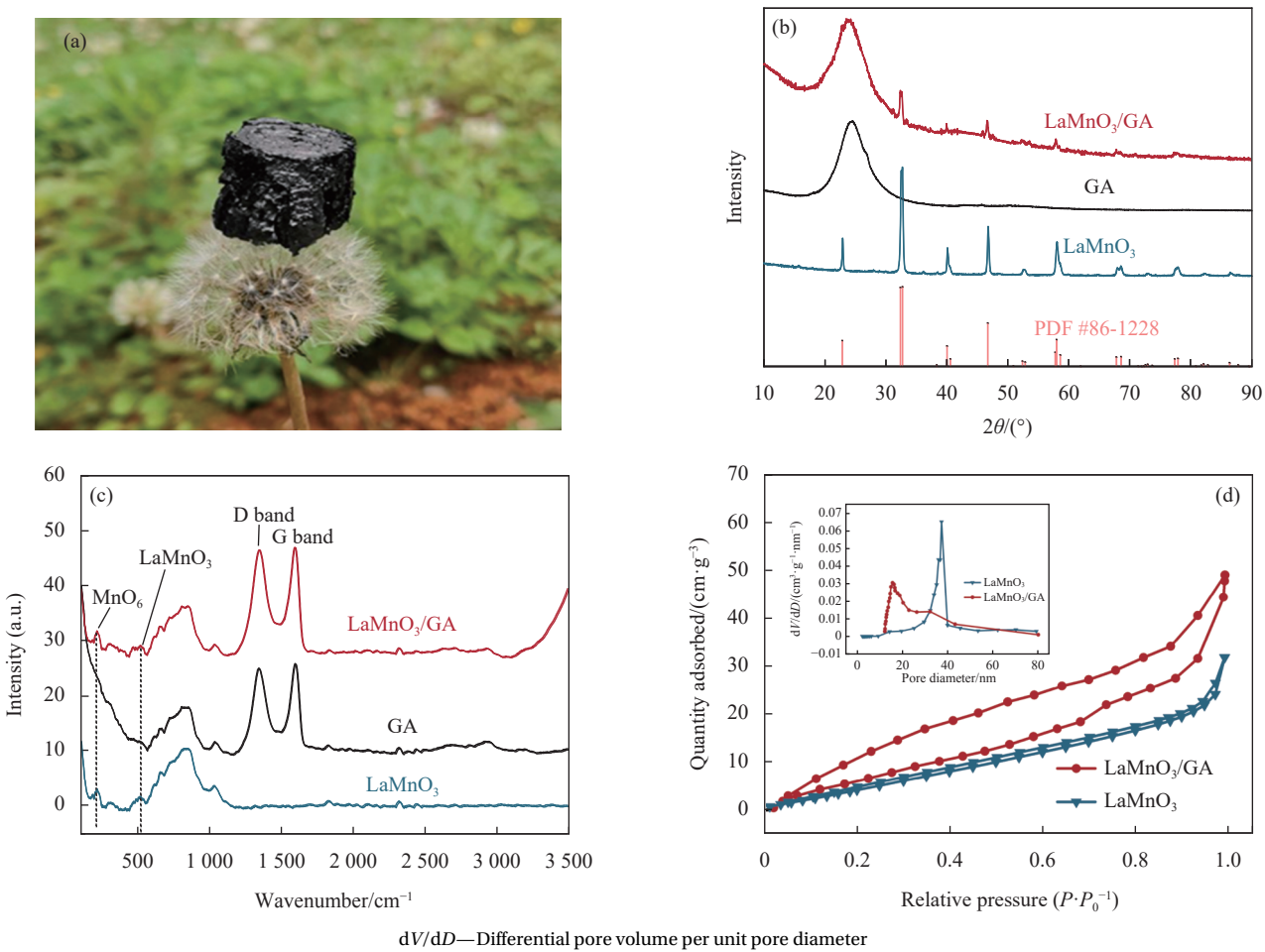


图 2 (a) 制备的 LaMnO₃/GA 样品图; LaMnO₃、GA 和 LaMnO₃/GA25 的 XRD 图谱 (b) 和拉曼光谱图 (c); (d) N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布图像 (插图)

Fig. 2 (a) Diagram of prepared LaMnO₃/GA samples; XRD patterns (b) and Raman spectra (c) of LaMnO₃, GA and LaMnO₃/GA25; (d) N₂ adsorption-desorption curves and pore size distribution images (Insert)

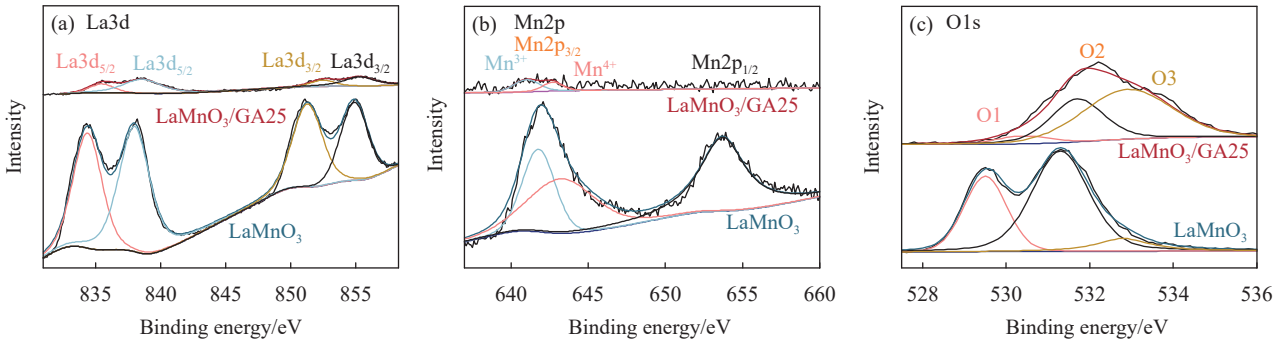


图 3 LaMnO₃/GA25 的 XPS 高分辨测量谱图: (a) La3d; (b) Mn2p; (c) O1s
Fig. 3 XPS high-resolution measurement spectra of LaMnO₃/GA25: (a) La3d; (b) Mn2p; (c) O1s

率为 58%; 将 LaMnO₃ 固载于 GA 网络结构中后, 随着 GA 负载量的增加, LaMnO₃-PMS/GA 体系对 TC 的去除率呈现先升高后降低的趋势。当 GA 负载量为 25wt% 时, LaMnO₃-PMS/GA25 体系对 TC 的去除率为 83%, 这可能是由于 GA 含量较少时,

不足以为目标污染物提供有效的接触机会, 而当 GA 负载量过高时, 则会覆盖一部分有效活性位点。如图 4(b) 所示, GA 负载量对 TC 降解速率常数有显著影响, 在一定范围内, 降解速率随着 GA 负载量的增加而增加, 这与 TC 降解曲线一致。

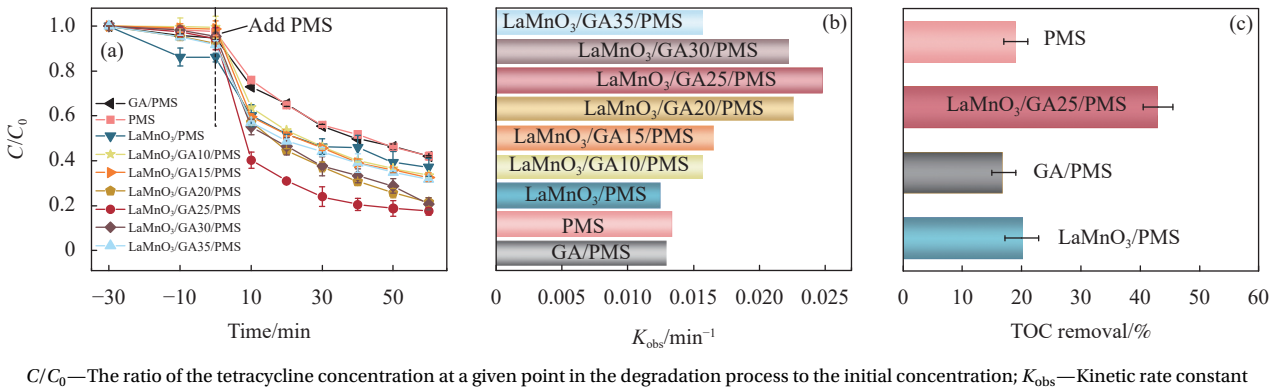


图 4 四环素 (TC) 在不同催化剂下的降解曲线 (a) 及其相关动力学速率常数 (b); (c) 不同体系的总有机碳 (TOC) 去除效率 (实验条件: 催化剂量为 0.1 g/L; 过一硫酸盐 (PMS) 用量为 0.2 g/L; 初始 TC 浓度为 0.02 g/L)

Fig. 4 Degradation curves of tetracycline (TC) under different conditions (a) and associated kinetic rate constants (b); (c) Total organic carbon (TOC) removal efficiency of different systems (Experimental conditions: Catalyst dosage of 0.1 g/L; Peroxymonosulfate (PMS) dosage of 0.2 g/L; Initial TC concentration of 0.02 g/L)

此外, 如图 4(c) 所示, 总有机碳 (Total organic carbon, TOC) 分析进一步确定了 LaMnO₃-PMS/GA25 体系在 TC 降解方面的优势。

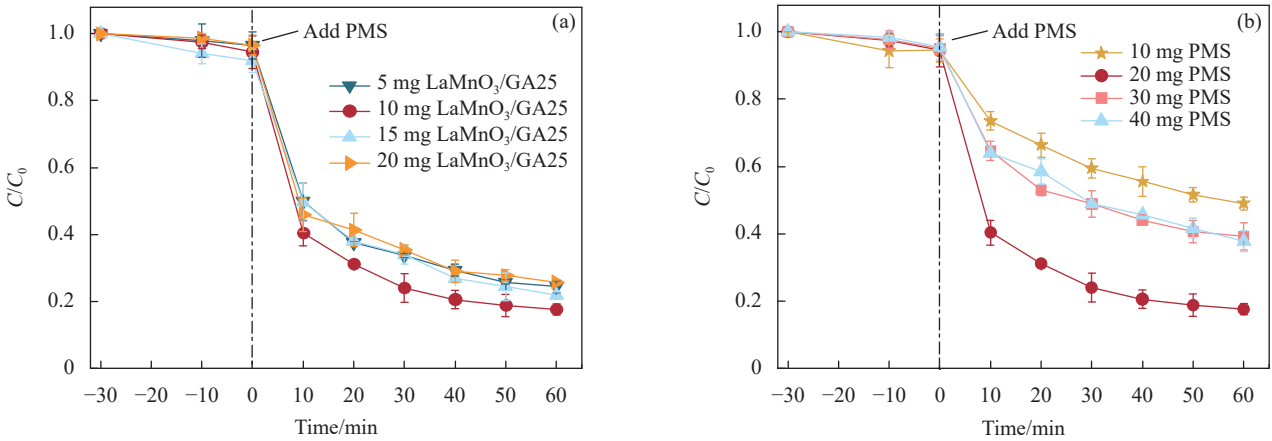
为了评估实验条件对 LaMnO₃-PMS/GA25 体系降解 TC 能力的影响规律, 本文进行了一系列因素考察实验。如图 5(a) 所示, 首先考察了催化剂的添加量对催化活性的影响规律。当 LaMnO₃/GA25 添加量为 10 mg 时, 催化剂活化 PMS 降解 TC 的效率达到最高值, 为 83% 左右; 接着, 固定催化剂的添加量条件, 将 PMS 的投加量从 10 mg 增加到 20 mg (图 5(b)), TC 的降解率从 51% 提升至 83%, 这可能是由于所产生的活性物种数量的增加, 提高了自由基与污染物之间的接触机会^[40]。另外, 当 PMS 的添加量提升至 30 mg 和 40 mg 时, TC 的降解率反而下降至 61% 和 62%, 这可能是由于过量的 PMS 充当了 SO₄^{•-}的分解剂, 产生了氧化性较低的 SO₅^{•-}^[41]。

如图 5(c) 所示, 当 TC 浓度为 20 mg/L 时,

LaMnO₃-PMS/GA25 对 TC 的去除率为 83%。此外, 由于自由基在不同的 pH 条件下表现出不同的活性, 本文还探究了反应液初始 pH 值对催化活性的影响规律。实验如图 5(d) 所示: 当 pH=3, LaMnO₃-PMS/GA25 体系对 TC 的降解率为 58%。这是由于在强酸性条件下, H₂SO₄ 对 PMS 的活化具有显著的抑制作用, 并且 SO₄^{•-}和 •OH 自由基会被氢离子中和, 妨碍 TC 的降解^[1, 42]; 随着初始 pH 值上升到中性, 在相同的反应时间段内 TC 降解率提升至 75%, 而当 pH 值增加到 9 时, 由于 LaMnO₃/GA25 表面的负电荷急剧增加, 导致催化剂与污染物之间的静电排斥增强, 不利于降解反应的进行^[43]。综上所述, 在 5 至 7 的宽 pH 范围内, 本工作的催化体系性能保持相当的水平。值得注意的是, 在不调节 pH 的情况下, 60 min 内对 TC 的去除率可达到 83%, 具有一定的应用前景。

2.3 LaMnO₃/GA 的抗干扰性能分析

在抗生素降解的复杂环境中, 必须考虑自由



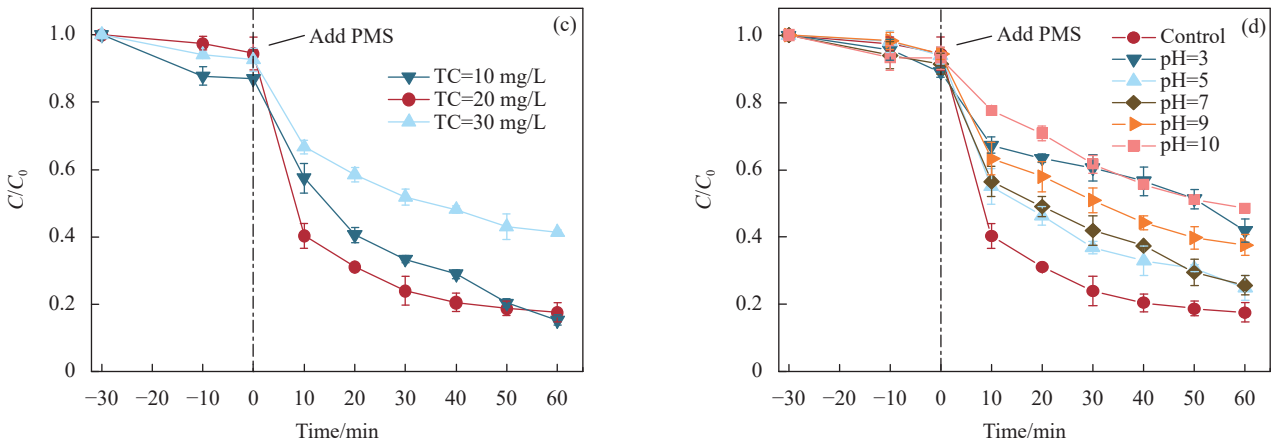
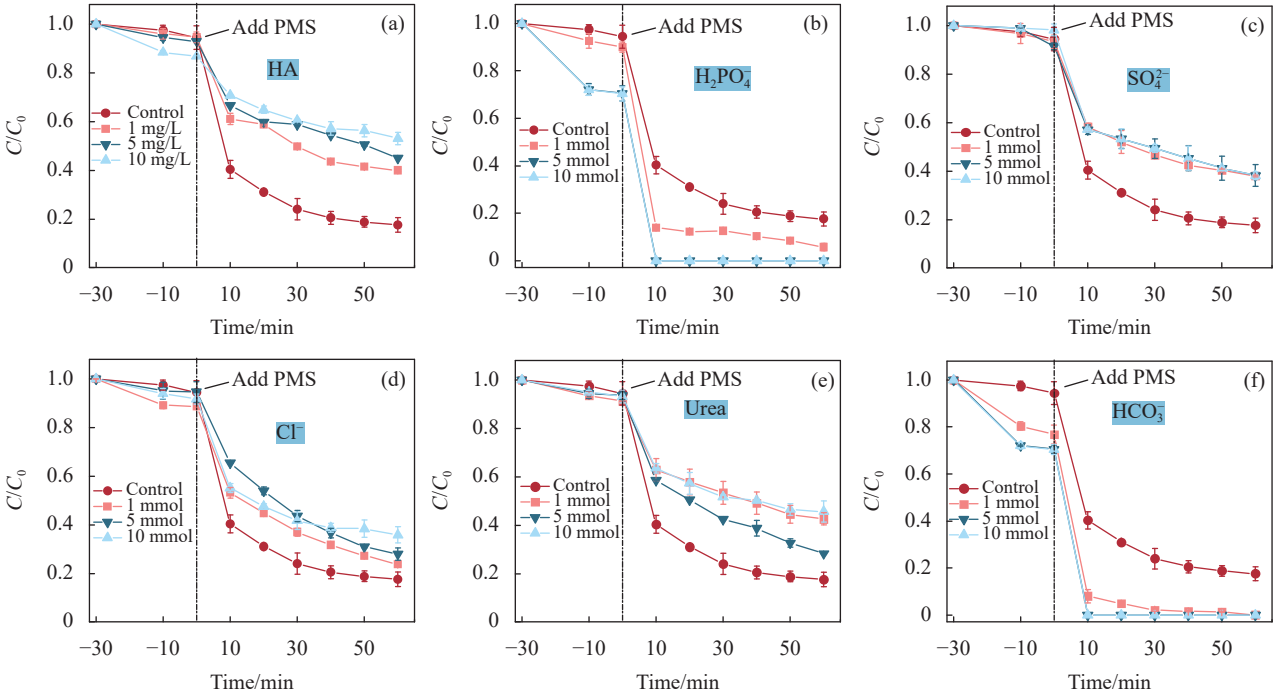


图 5 TC 降解活性的影响规律: (a) LaMnO₃/GA25 浓度的影响; (b) PMS 浓度的影响; (c) 初始 TC 浓度的影响; (d) 溶液 pH 值的影响; (实验条件: ((b)-(d)) [LaMnO₃/GA25] = 0.1 g/L; ((a), (c), (d)) [PMS] = 0.2 g/L; ((a), (b), (d)) [TC] = 100 mL, 0.02 g/L)

Fig. 5 Patterns of influence of TC degradation activity: (a) Effect of LaMnO₃/GA25 concentration; (b) Effect of PMS concentration; (c) Effect of initial TC concentration; (d) Effect of solution pH (Experimental conditions: ((b)-(d)) [LaMnO₃/GA25] = 0.1 g/L; ((a), (c), (d)) [PMS] = 0.2 g/L; ((a), (b), (d)) [TC] = 100 mL, 0.02 g/L)

基对无机离子的敏感性^[44]。因此, 本文分别考察了腐殖酸(HA)、H₂PO₄⁻、SO₄²⁻、Cl⁻、尿素(Urea)和 HCO₃⁻的存在对 LaMnO₃-PMS/GA25 体系降解 TC 的影响规律。如图 6(a) 所示, HA 的存在对 TC 的降解有显著的抑制作用。由于催化剂表面官能团的存在, HA 很容易吸附在催化剂表面, 并与反应性物种竞争, 因此会抑制材料的催化活性^[45]。

研究表明, H₂PO₄⁻会抑制 SO₄^{•-}或•OH 自由基的产生^[46], 而在本文中(图 6(b)), H₂PO₄⁻的存在并没有减弱催化活性, 说明 SO₄^{•-}和•OH 自由基中的一种或者两种不是直接的氧化物种。如图 6(c) 所示, SO₄²⁻的加入导致 TC 的降解率明显下降, 这可能是由于 SO₄²⁻阻碍了 PMS 产生活性自由基。如图 6(d) 所示, Cl⁻的加入导致 TC 的降解率有所降低, 其



Experimental conditions: [LaMnO₃/GA25] = 0.1 g/L; [PMS] = 0.2 g/L; [TC] = 100 mL, 0.02 g/L

图 6 无机阴离子和有机物的影响: (a) 腐殖酸(HA); (b) H₂PO₄⁻; (c) SO₄²⁻; (d) Cl⁻; (e) Urea; (f) HCO₃⁻

Fig. 6 Effects of inorganic anions and organic matter: (a) Humic acid (HA); (b) H₂PO₄⁻; (c) SO₄²⁻; (d) Cl⁻; (e) Urea; (f) HCO₃⁻

原因可能是 Cl^- 的存在易产生氧化能力较弱的 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{Cl}_2\cdot^-$ 、 $\text{HClO}\cdot$ 自由基，不利于催化反应。如图 6(e) 所示，在尿素存在的情况下，也观察到了降解活性受到抑制的现象，这归因于活性物种的消耗^[47]。如图 6(f) 所示， HCO_3^- 的加入使 TC 的降解率大幅提高，仅在 10 min 内，高 HCO_3^- 浓度 (10 mmol) 下可观察到 TC 100% 的去除效率。这可能是由于 HCO_3^- 的碱性使溶液的 pH 升高，并加快 PMS 分解为活性基团的速率，从而为反应过程提供更多的活性物种，这与初始溶液 pH 调试结果一致。

2.4 LaMnO₃/GA 的催化机制分析

为了探究复合材料催化活性提升的原因，对复合材料的电化学性能进行了分析。图 7(a) 中

LSV 结果表明，PMS 的加入使电流密度明显增加，这一现象可归因于 PMS 与 $\text{LaMnO}_3/\text{GA}25$ 之间相互作用形成了亚稳态反应络合物^[48]。TC 的加入使电流密度再次增加，这表明 $\text{LaMnO}_3\text{-PMS}/\text{GA}25$ 体系降解 TC 的反应剧烈，产生大量的电荷。此外，从图 7(b) 可知， LaMnO_3/GA 的电化学阻抗谱 (EIS) Nyquist 图的弧半径小于 LaMnO_3 的弧半径，表明 LaMnO_3/GA 复合材料具有较低的电荷转移阻抗，有助于催化剂表面与溶液界面之间的电荷转移。从 Tafel (图 7(c)) 中可知， $\text{LaMnO}_3/\text{GA}25$ 显示出较小的腐蚀电位和较高的腐蚀电流，进一步表明 $\text{LaMnO}_3/\text{GA}25$ 活化 PMS 时更快的电子转移速率。

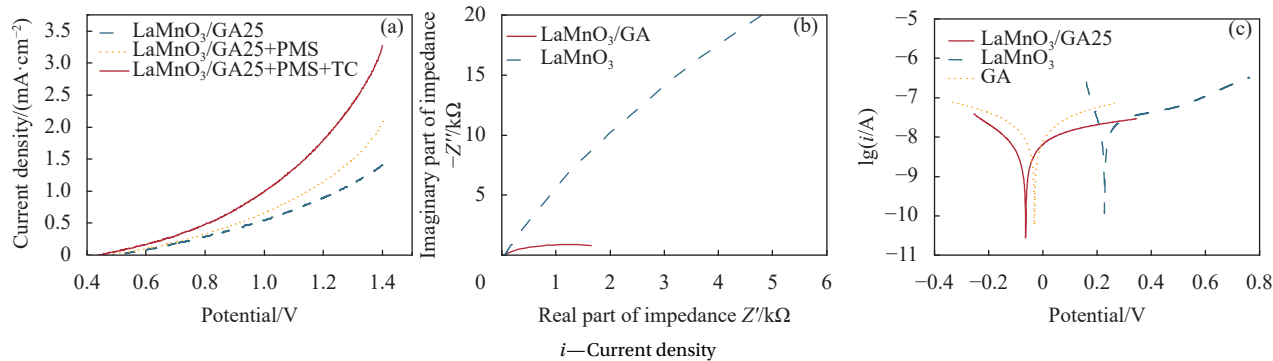
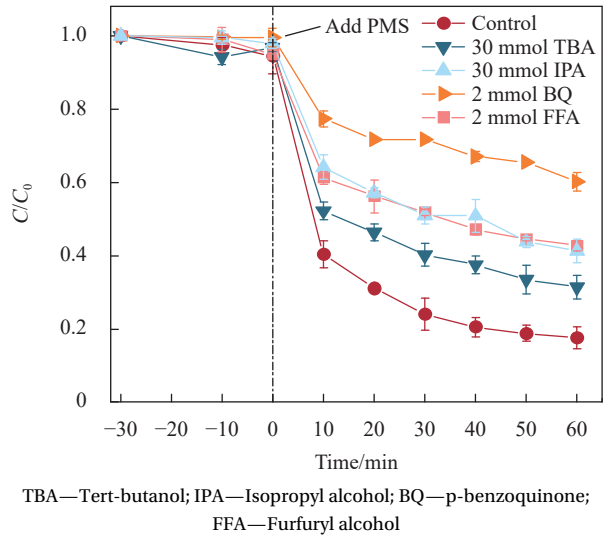


图 7 不同催化体系下的 LSV 曲线 (a)、电化学阻抗谱 (b)、Tafel 极化曲线 (c)

Fig. 7 LSV curves (a), electrochemical impedance spectra (b), Tafel polarisation curves (c) for different catalyst systems

为了进一步分析 $\text{LaMnO}_3/\text{GA}25$ 活化 PMS 降解 TC 的机制，分别采用叔丁醇 (TBA)、异丙醇 (IPA)、对苯醌 (BQ) 和糠醇 (FFA) 溶液进行了自由基捕获实验，如图 8 所示。其中 TBA 和 IPA 可捕获 $\cdot\text{OH}$ 自由基，加入后 TC 的降解率分别下降至 69% 和 59%，这表明 $\cdot\text{OH}$ 是降解 TC 的有效活性物种；FFA 和 BQ 分别捕获 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2\cdot^-$ 自由基，加入后 TC 的降解率分别降低至 57% 和 40%，这表明 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2\cdot^-$ 也是降解 TC 的主要活性物种。以 5, 5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO) 为自旋捕获剂，采用电子顺磁技术 (EPR) 进一步检测 TC 降解过程中产生的主要活性自由基。如图 9(a)~图 9(c) 所示，EPR 图谱中出现明显的信号，证明 PMS 可以快速地与 $\text{LaMnO}_3/\text{GA}25$ 催化剂发生反应并产生 $\text{SO}_4\cdot^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2\cdot^-$ 自由基。综上，结合抗干扰实验结果，可推测在 $\text{LaMnO}_3/\text{GA}25$ 活化 PMS 降解 TC 的实验过程中，起主导作用的自由基为 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2\cdot^-$ ，且其起作用顺序为 $\text{O}_2\cdot^- > ^1\text{O}_2 > \cdot\text{OH}$ 。

根据文献报道的结果及本文测试结果， LaMnO_3 结构中的锰物种与 PMS 反应可产生 $\text{SO}_4\cdot^-$



TBA—Tert-butanol; IPA—Isopropyl alcohol; BQ—p-benzoquinone; FFA—Furfuryl alcohol

图 8 牺牲剂存在下 $\text{LaMnO}_3/\text{GA}25$ 对 TC 的降解效果图

Fig. 8 Plot of the degradation effect of $\text{LaMnO}_3/\text{GA}25$ on TC in the presence of sacrificial agent

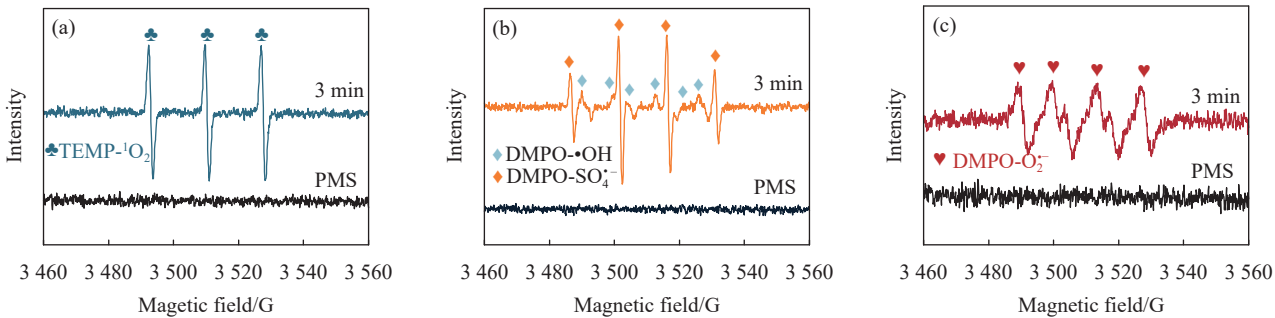
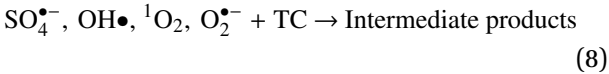
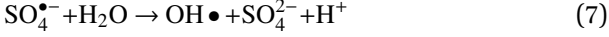
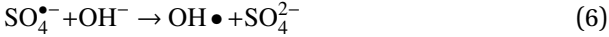
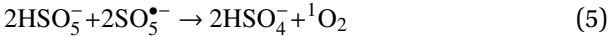
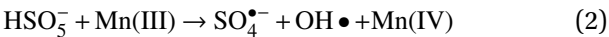
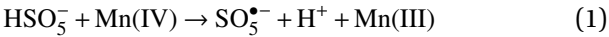


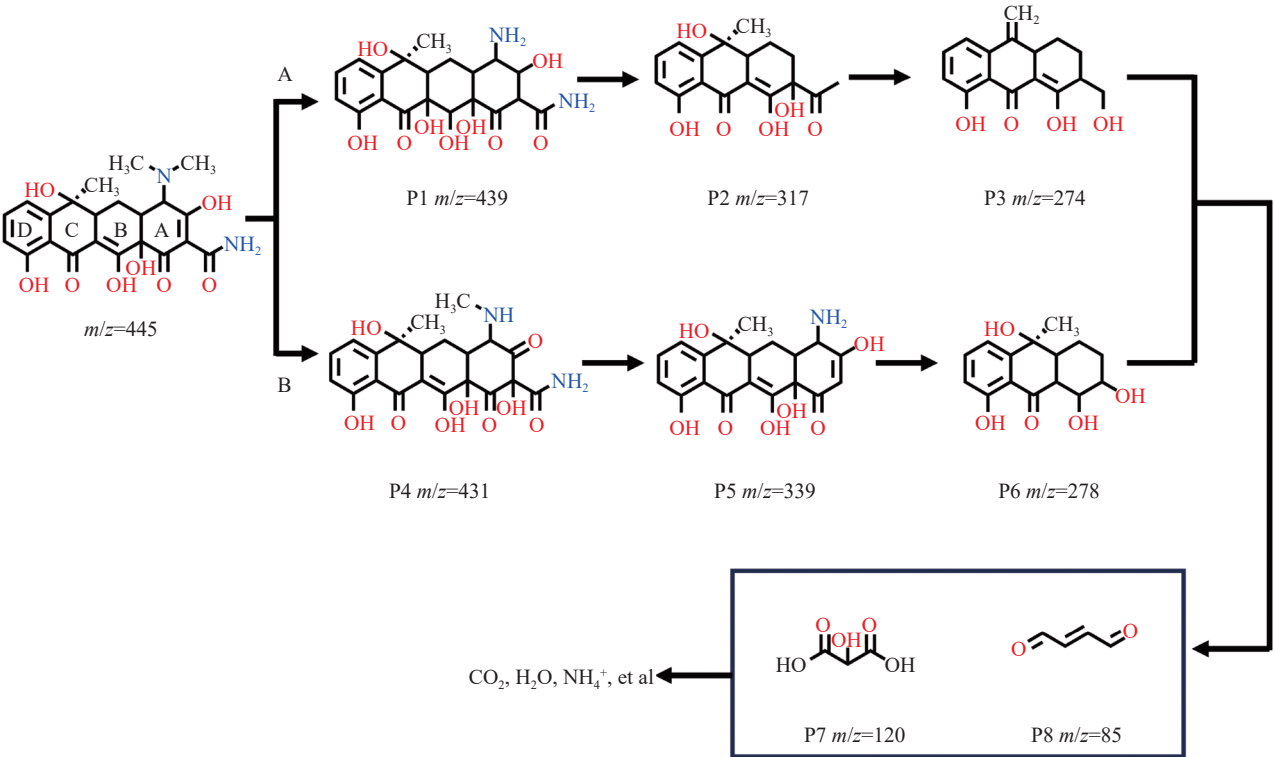
图9 LaMnO₃/GA25 在 5, 5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO) 和 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶 (TEMP) 自旋捕获下不同时间间隔的 EPR 图谱

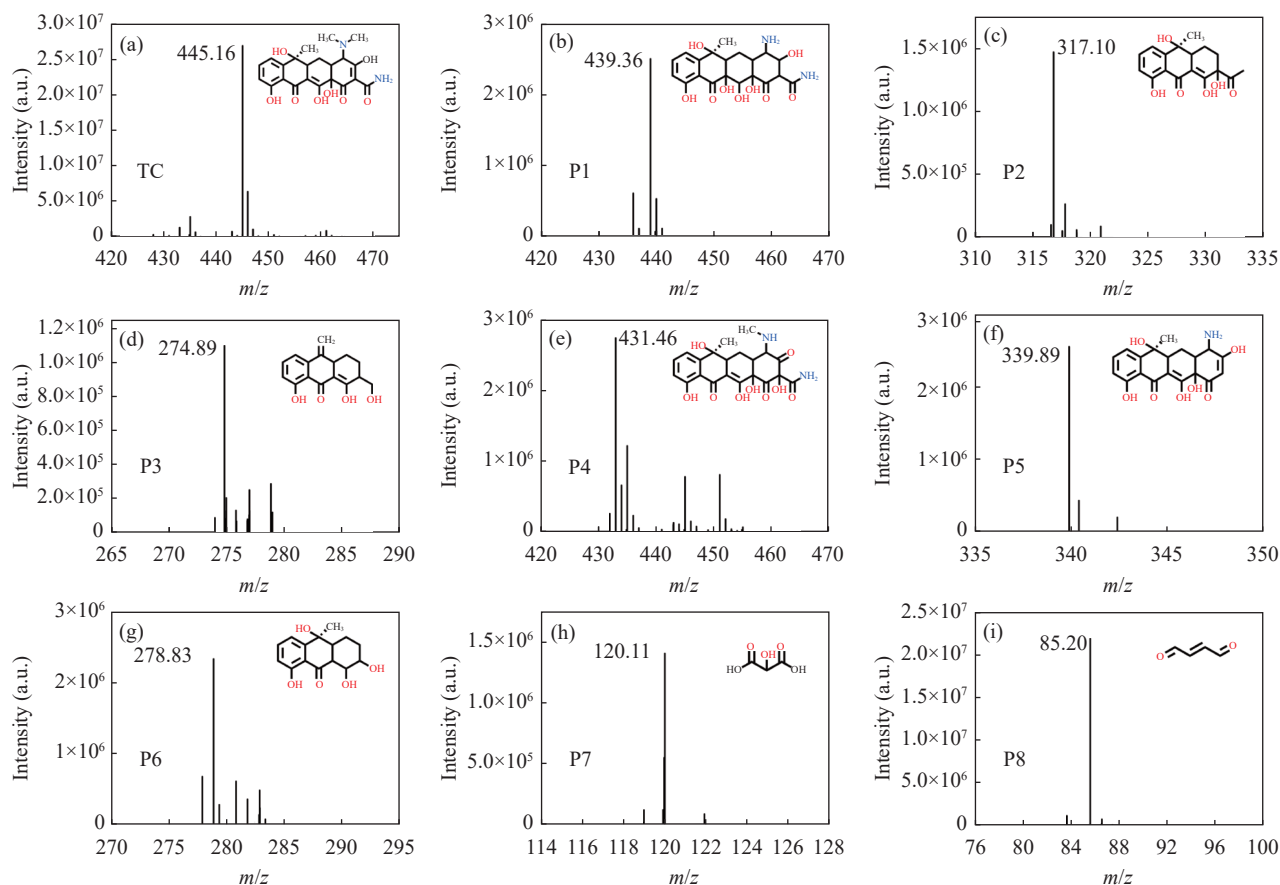
Fig.9 EPR profiles of LaMnO₃/GA25 at different time intervals under 5, 5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO) and 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine (TEMP) spin trapping

自由基 (方程式 (1)~(2)); 生成的 HSO₅⁻和 SO₅^{•-}反应可生成¹O₂(方程式 (3)~(5)); 同时, GA 表面的富电子可与 O₂ 反应产生 O₂^{•-}(方程式 (4)); 反应 (3) 所生成的 SO₄^{•-}可与溶剂中的 OH⁻生成 OH•(方程式 (3)、(6)、(7))。最后, 活性物种 (包括 OH•、O₂^{•-}和¹O₂) 将 TC 降解为中间产物 (方程式 (8))。值得注意的是, 来自 3D 多孔结构的丰富通道和大的比表面积将为自由基和污染物接触提供更高的机会。



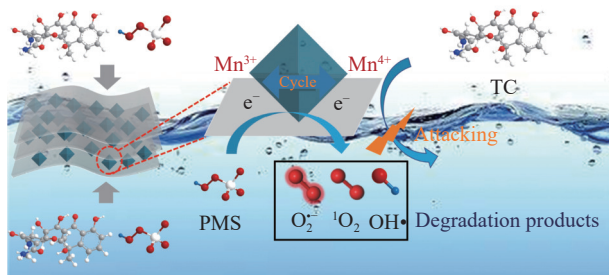
采用 HPLC-MS 对 TC 降解过程中产生的中间体进行了补充鉴定^[49-50], 如图 10 所示, TC 分解过



图 10 TC 在 LaMnO_3 -PMS/GA25 体系中的降解过程Fig. 10 Degradation process of TC in the LaMnO_3 -PMS/GA25 system

程中有 8 个主要中间体。TC 的降解步骤可以分为两个过程。在 A 途径中，自由基攻击 A 环的碳双键，产生 P1($m/z=439.36$)。同时，A 环上的二甲胺基上的甲基被逐渐去除以产生 P2($m/z=317.10$)。P3($m/z=274.89$) 是通过产物 P2 的额外开环和氧化产生的。第二个反应途径 B 涉及 TC 的 N-去甲基化，该过程通过从 A 环连续去除甲基和酰胺基而生成 P4($m/z=431.46$)、P5($m/z=339.89$) 和 P6($m/z=278.83$)。最终，P3 和 P6 进一步氧化产生 P7($m/z=120.11$) 和 P8($m/z=85.20$)。这些化合物被活性物种进一步氧化生成 H_2O 、 CO_2 、 NH_4^+ ，导致 TC 的完全矿化。

基于以上实验结果，推测反应机制如图 11 所示。受到复合材料表面电荷吸引，污染物被吸附到催化剂表面，并与 PMS 分子发生接触性化学反应，产生有效的活性物种： $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ ，同时自由基攻击 TC 产生许多中间产物，这些中间产物被活性物种进一步氧化生成 H_2O 、 CO_2 、 NH_4^+ ，导致 TC 的完全矿化。

图 11 LaMnO_3 /GA25 的催化机制示意图Fig. 11 Schematic representation of the catalytic mechanism of LaMnO_3 /GA25

2.5 LaMnO_3 /GA 循环回收性能分析

为了探究 LaMnO_3 /GA25 材料的稳定性，本文进行了 5 次循环实验，结果如图 12(a) 所示，在 5 次循环实验过程中，TC 的降解率分别为 83%、77%、74%、61%、60%。经过 5 次循环使用之后，复合材料仍然能够保持初始活性的 72%。此外，如图 12(b) 所示，在 5 次循环实验过程中具有低金属浸出浓度。这一结果证实了 LaMnO_3 -PMS/GA25

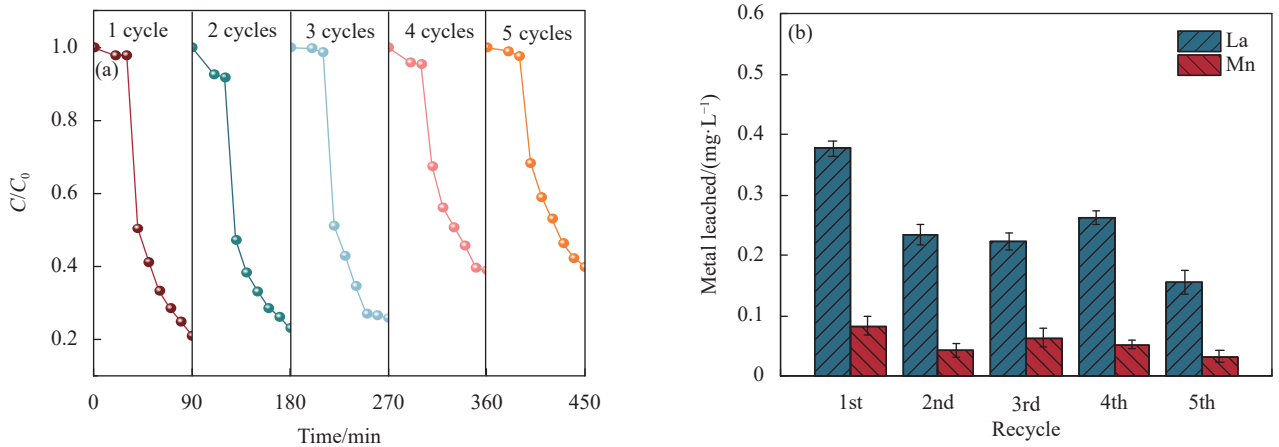


图 12 (a) LaMnO₃/GA25 的稳定性实验; (b) La 和 Mn 金属的浸出浓度

Fig. 12 (a) Stability experiments with LaMnO₃/GA25; (b) Leaching concentrations of La and Mn metals

体系在实际污水处理中的潜力和应用前景。

3 结论

(1) 通过溶胶凝胶法和水热法制备了催化活性较好的 LaMnO₃/石墨烯气凝胶 (GA)25 复合材料, 并将其应用于活化过一硫酸盐 (PMS) 降解四环素 (TC) 的过程中。结果表明, LaMnO₃/GA25 复合材料对 TC 的降解率可达到 83%, 与空白 LaMnO₃ 样品相比, 催化活性提升了近 25%, 对多种无机阴离子和腐殖酸 (HA) 也具有较好的抗干扰性能。

(2) 另外, 经过 5 次循环使用之后, 仍能保持初始催化活性的 72%。自由基捕获试验结果表明, 起主导作用的自由基为 •OH、¹O₂ 和 O₂^{•-}, 且其起作用顺序为 O₂^{•-} > ¹O₂ > •OH。

(3) 结合 XPS 和电化学测试结果, 催化活性的提升可归因于 GA 的电子捕获特性, 诱导电荷从 LaMnO₃ 向碳基质转移, 电子在原始碳六元环结构中较快的传输速率, 有效提升了 PMS 的利用率, 并为分解 TC 提供了丰富的活性位点。LaMnO₃/GA 复合体系可应用于复杂水体中污染物的处理, 并为消除水环境中的各种难降解污染物提供了新的思路。

参考文献:

[1] BILGIN SIMSEK E, TUNA Ö. Boosting redox cycle and increased active oxygen species via decoration of LaMnO₃ spheres with CeO₂ flowers to promote Fenton-like catalytic degradation of various organic contaminants[J]. *Optical Materials*, 2023, 137: 113564.

[2] LIU S, HU Q, QIU J, et al. Enhanced photocatalytic degradation of environmental pollutants under visible irradiation

by a composite coating[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(9): 5137-5145.

[3] WU H, XU X, SHI L, et al. Manganese oxide integrated catalytic ceramic membrane for degradation of organic pollutants using sulfate radicals[J]. *Water Research*, 2019, 167: 115110.

[4] SARMAH A K, MEYER M T, BOXALL A B A. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(5): 725-759.

[5] PASTOR-NAVARRO N, MAQUIEIRA Á, PUCHADES R. Review on immuno analytical determination of tetracycline and sulfonamide residues in edible products[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 395(4): 907-920.

[6] XU R, YANG Z H, ZHENG Y, et al. Metagenomic analysis reveals the effects of long-term antibiotic pressure on sludge anaerobic digestion and antimicrobial resistance risk[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 282: 179-188.

[7] SABIO E, ZAMORA F, GÑAN J, et al. Adsorption of p-nitrophenol on activated carbon fixed-bed[J]. *Water Research*, 2006, 40(16): 3053-3060.

[8] RENE E R, KENNES C, NGHIEM L D, et al. New insights in biodegradation of organic pollutants[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 347: 126737.

[9] ZHOU J, LI X, YUAN J, et al. Efficient degradation and toxicity reduction of tetracycline by recyclable ferroferric oxide doped powdered activated charcoal via peroxy-monosulfate (PMS) activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 441: 136061.

[10] GHANBARI F, MORADI M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 41-62.

[11] GIANNAKIS S, LIN K Y A, GHANBARI F. A review of the re-

- cent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 127083.
- [12] 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.
- [13] HU P, LONG M. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 103-117.
- [14] SAPUTRA E, PINEM J A, BUDIHardjo M A, et al. Carbon-supported manganese for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for the decomposition of phenol in aqueous solutions[J]. *Materials Today Chemistry*, 2020, 16: 100268.
- [15] HU J, LI Y, ZOU Y, et al. Transition metal single-atom embedded on N-doped carbon as a catalyst for peroxymonosulfate activation: A DFT study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 437: 135428.
- [16] LU X, ZHAI T, ZHANG X, et al. $\text{WO}_{3-x}/\text{Au}/\text{MnO}_2$ core-shell nanowires on carbon fabric for high-performance flexible supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(7): 938-944.
- [17] TAUJALE S, BARATTA L R, HUANG J, et al. Interactions in ternary mixtures of MnO_2 , Al_2O_3 , and natural organic matter (NOM) and the impact on MnO_2 oxidative reactivity[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5): 2345-2353.
- [18] ZHANG H, WANG Y, ZHAI C. Construction of a novel p-n heterojunction CdS QDs/ LaMnO_3 composite for photodegradation of oxytetracycline[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, 144: 106568.
- [19] LUO J, CHEN J, GUO R, et al. Rational construction of direct Z-scheme $\text{LaMnO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ hybrid for improved visible-light photocatalytic tetracycline degradation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 211: 882-894.
- [20] XIAO L, DENG Y, ZHOU H, et al. Activated carbon fiber mediates efficient activation of peroxymonosulfate systems: Modulation of manganese oxides and cycling of manganese species[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(12): 108407.
- [21] SHAO J J, CAI B, ZHANG C R, et al. One-pot synthesis of a cellulose-supported CoFe_2O_4 catalyst for the efficient degradation of sulfamethoxazole[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 219: 166-174.
- [22] SU L, OU L, WEN Y, et al. High-efficiency degradation of quinclorac via peroxymonosulfate activated by N-doped $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Fe}^0/\text{CEDTA}$ hybrid catalyst[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 102: 177-185.
- [23] YU W, LI Y, SHU M, et al. CS/ CoFe_2O_4 nanocomposite as a high-effective and steady chainmail catalyst for tetracycline degradation with peroxymonosulfate activation: Performance and mechanism[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2024, 46(2): 40.
- [24] JIA Y, YANG K, ZHANG Z, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by magnetic hybrid $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{N-rGO}$ for excellent sulfamethoxazole degradation: Interaction of CuFe_2O_4 with N-rGO and synergistic catalytic mechanism[J]. *Chemosphere*, 2023, 313: 137392.
- [25] OLOWOJOBA G B, ESLAVA S, GUTIERREZ E S, et al. In situ thermally reduced graphene oxide/epoxy composites: Thermal and mechanical properties[J]. *Applied Nanoscience*, 2016, 6(7): 1015-1022.
- [26] LIU C, LIU H, XIONG T, et al. Graphene oxide reinforced alginate/PVA double network hydrogels for efficient dye removal [J]. *Polymers*, 2018, 10(8): 835.
- [27] LIU X, PANG K, YANG H, et al. Intrinsically microstructured graphene aerogel exhibiting excellent mechanical performance and super-high adsorption capacity[J]. *Carbon*, 2020, 161: 146-152.
- [28] LIU Y, LIU X, ZHAO Y, et al. Aligned $\alpha\text{-FeOOH}$ nanorods anchored on a graphene oxide-carbon nanotubes aerogel can serve as an effective Fenton-like oxidation catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 213: 74-86.
- [29] DONG Q, WANG J, DUAN X, et al. Self-assembly of 3D $\text{MnO}_2/\text{N-doped}$ graphene hybrid aerogel for catalytic degradation of water pollutants: Structure-dependent activity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 1049-1058.
- [30] ALKHOUSAAM A, QIBLAWEY H, KHRAISHEH M, et al. Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method[J]. *Ceramics International*, 2020, 46(15): 23997-24007.
- [31] LUO H, GUO J, SHEN T, et al. Study on the catalytic performance of LaMnO_3 for the RhB degradation[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2020, 109: 15-25.
- [32] KUMAR S R, ABINAYA C V, AMIRTHAPANDIAN S, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of porous LaMnO_3 sub-micron particles in the degradation of rose bengal[J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, 93: 270-281.
- [33] KARUPPIAH C, THIRUMALRAJ B, ALAGAR S, et al. Solid-state ball-milling of Co_3O_4 nano/microspheres and carbon black endorsed LaMnO_3 perovskite catalyst for bifunctional oxygen electrocatalysis [J]. *Catalysts*, 2021, 11(1): 76.

- [34] MARINESCU C, BEN ALI M, HAMDI A, et al. Cobalt phthalocyanine-supported reduced graphene oxide: A highly efficient catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for rhodamine B and pentachlorophenol degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 465-475.
- [35] STANKOVICH S, DIKIN D A, PINER R D, et al. Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide[J]. *Carbon*, 2007, 45(7): 1558-1565.
- [36] PRIYATHARSHNI S, RAJESH KUMAR S, VISWANATHAN C, et al. Morphologically tuned LaMnO₃ as an efficient nanocatalyst for the removal of organic dye from aqueous solution under sunlight[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104146.
- [37] LI J J, YU E Q, CAI S C, et al. Noble metal free, CeO₂/LaMnO₃ hybrid achieving efficient photo-thermal catalytic decomposition of volatile organic compounds under IR light[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 240: 141-152.
- [38] KUMAR P, ŠILHAVÍK M, ZAFAR Z A, et al. Universal strategy for reversing aging and defects in graphene oxide for highly conductive graphene aerogels[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2023, 127(22): 10599-10608.
- [39] ZHANG X, YANG X, CHEN S, et al. Unravelling the synergy of Eu dopant and surface oxygen vacancies confined in bimetallic oxide for peroxymonosulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139192.
- [40] LI Z, WANG M, JIN C, et al. Synthesis of novel Co₃O₄ hierarchical porous nanosheets via corn stem and MOF-Co templates for efficient oxytetracycline degradation by peroxymonosulfate activation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123789.
- [41] CHEN F, HUANG G X, YAO F B, et al. Catalytic degradation of ciprofloxacin by a visible-light-assisted peroxymonosulfate activation system: Performance and mechanism[J]. *Water Research*, 2020, 173: 115559.
- [42] DU A, FU H, WANG P, et al. Enhanced catalytic peroxymonosulfate activation for sulfonamide antibiotics degradation over the supported CoS_x-CuS_x derived from ZIF-L(Co) immobilized on copper foam[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 426: 128134.
- [43] MA J, CHEN L, LIU Y, et al. Oxygen defective titanate nanotubes induced by iron deposition for enhanced peroxymonosulfate activation and acetaminophen degradation: Mechanisms, water chemistry effects, and theoretical calculation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126180.
- [44] WANG J, WANG S. Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128392.
- [45] JIA J, LIU D, TIAN J, et al. Visible-light-excited humic acid for peroxymonosulfate activation to degrade bisphenol A[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125853.
- [46] DING X, GUTIERREZ L, CROUE J P, et al. Hydroxyl and sulfate radical-based oxidation of RhB dye in UV/H₂O₂ and UV/persulfate systems: Kinetics, mechanisms, and comparison[J]. *Chemosphere*, 2020, 253: 126655.
- [47] ZHANG X, YANG Y, HAO N H, et al. Urea removal in reclaimed water used for ultrapure water production by spent coffee biochar/granular activated carbon activating peroxymonosulfate and peroxydisulfate[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 343: 126062.
- [48] LI H, SHANG H, CAO X, et al. Oxygen vacancies mediated complete visible light NO oxidation via side-on bridging superoxide radicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(15): 8659-8665.
- [49] CAO J, YANG Z, XIONG W, et al. Three-dimensional MOF-derived hierarchically porous aerogels activate peroxymonosulfate for efficient organic pollutants removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 130830.
- [50] SUN H, GUO F, PAN J, et al. One-pot thermal polymerization route to prepare N-deficient modified g-C₃N₄ for the degradation of tetracycline by the synergistic effect of photocatalysis and persulfate-based advanced oxidation process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126844.