

稀土基催化材料及其活化过硫酸盐去除水中活性药物的研究进展

邵明辉¹, 李秀泽¹, 牛旭东², 杨旭东¹, 齐娟娟^{1*}

(1. 华北电力大学 环境科学与工程学院, 北京 102206;

2. 中国矿业大学(北京) 化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 由于稀土基材料具有独特的电子结构特性以及价态可变可调等优势, 作为催化剂或助催化剂在活化过硫酸盐去除水中活性药物领域展现出优异的性能。本文概述了稀土基催化剂活化过硫酸盐去除水中活性药物的研究进展。介绍了稀土基催化剂常见的制备方法, 讨论了作用于过硫酸盐的活化机制, 以及对水中活性药物的降解性能, 并基于前沿性、创新性的科研成果对未来稀土基催化剂应用于硫酸根自由基高级氧化技术去除水中活性药物领域的发展趋势进行了总结和展望。为后续稀土基新型催化剂的设计和制备提供参考和借鉴。

关键词: 稀土基材料; 活化过硫酸盐; 制备方法; 活化机制; 高级氧化技术

中图分类号: X703

文献标识码: A

文章编号: 1004-0277(2023)01-0128-12

近年来, 新兴有机污染物已对水体环境和人类健康造成了严重危害, 主要包括环境内分泌干扰物(EDCs)、活性药物和个人护理品(PPCPs)、致癌类多环芳烃(PAHs)、溴化阻燃剂和全氟辛酸类物质等, 也成为国际性的研究热点和亟需解决的问题^[1,2]。活性药物被广泛用于人类临床治疗和动物疾病预防, 由于其在人类和动物体内的半衰期较长, 导致药物残留及代谢产物持续不断进入环境水体, 多地污水厂出水药物的检出浓度为纳克/升到微克/升($\text{ng/L} \sim \mu\text{g/L}$)^[3-5], 对人体健康和生态环境造成不可逆损伤。更重要的是, 活性药物及其残

留引起的细菌耐药性问题已成国际难题, 被世界卫生组织列为 21 世纪人类面临的最严峻问题之一。尤其在我国, 2021 年两会更是把活性药物污染治理、污水资源化利用作为重要治理方向提上日程。因此, 对于活性药物的治理迫在眉睫, 而传统污水工艺对这种痕量水平的污染物去除有限, 亟待开发深度处理工艺以实现活性药物高效去除^[6]。

基于硫酸根自由基的高级氧化技术(Sulfate Radical Based-advanced Oxidation Processes, SR-AOPs)作为一种高效快捷的污水处理技术应用前景广阔, 具有氧化性强、反应速率快、应用范围广等特

收稿日期: 2022-06-22

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(22106045)

作者简介: 邵明辉(2001-), 男, 山东临沂人, 主要从事水中污染物降解研究, E-mail: smh2901@163.com

* 通讯作者: 齐娟娟, 讲师, E-mail: qijuanjuan@ncepu.edu.cn

DOI: 10.16533/J.CNKI.15-1099/TF.20230026

点^[7,8]。该技术主要通过活化过硫酸盐 (Persulfate, PS, $S_2O_8^{2-}$) 或过一硫酸盐 (Peroxymonosulfate, PMS, HSO_5^-) 产生硫酸根自由基 ($SO_4^{\cdot-}$)、羟基自由基 ($\cdot OH$) 或者单线态氧 (1O_2) 等活性氧物种, 实现高效降解水中活性药物。采用过渡金属 (Co^{2+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+}) 均相催化 PS/PMS 产生活性氧物种的方式, 由于其反应体系简单, 不需要外加热源和光源, 具有催化效率高, 氧化能力强等优点, 得到了广泛的关注。同时该体系也存在着局限性, 如均相体系溶剂不易回收再利用, 对环境水生生物和人体健康带来不利影响, 这些因素使其应用受到限制。如果能够将过渡金属离子固定化, 而又不会使其失去活性, 那么就可以解决上述不足。非均相催化的出现可解决这一难题, 采用负载/掺杂/复合等方式将过渡金属固定化制备成新型催化剂应用到 SR-AOPs 中被相继报道出来, 结果发现该催化剂中过渡金属离子具有低溶出率和高降解效率^[9,10]。因此, 非均相过渡金属新型催化剂的稳定性和可循环使用性是两个重要的特性, 不仅可以确保活性药物的高效去除, 而且催化剂自身更加经济和环境友好。

稀土资源在中国储量丰富, 其发展和应用对环境 and 经济可持续发展具有重要意义^[11]。稀土元素具有如下优势: (1) 特殊电子结构, 4f 和 5d 轨道未充满电子, 因而两轨道可被用为“催化作用”的电子转移轨道, 电子轨道相互作用较强, 可接受电子供体而形成配合物^[12]; (2) 阳离子具有可变价性, 特征价态为+3 价, 一些元素为趋于稳定态被还原为+2 价或被氧化成+4 价; (3) 稀土金属具有很强的活泼性, 几乎可以与所有元素发生反应形成化合物, 进而提升新型催化剂的催化性能和循环稳定性。因此, 将稀土元素通过负载、掺杂或形成稳定的复合物等方式与过渡金属结合构建成为稀土基新型催化剂有望解决过渡金属溶出问题, 提高催化活性, 实现高效活化过硫酸盐, 快速去除活性药物。

1 稀土基材料的合成方法

本文综述了稀土基新型催化剂活化过硫酸盐

去除水中活性药物的研究进展, 介绍了稀土基催化剂常见的制备方法, 讨论了其作用于过硫酸盐的活化机制, 概述了其对水中活性药物的降解性能, 并基于前沿性、创新性的科研成果对未来稀土基催化剂应用于硫酸根自由基高级氧化技术去除水中活性药物领域的发展趋势进行了总结和展望。该综述有望为后续稀土基新型催化剂的设计和制备提供参照和借鉴。图 1 为稀土基材料应用 SR-AOPs 去除水中活性药物示意图。目前, 已报道的稀土基新型催化剂或者助催化剂的制备方法有煅烧法、溶胶-凝胶法、水热法、共沉淀法、热解法、无溶剂法和绿色球磨法等。其中, 煅烧法、溶胶凝胶法和水热/溶剂热法因其操作流程简单、成本廉价、节能环保等优点被广泛应用于稀土基材料的合成。

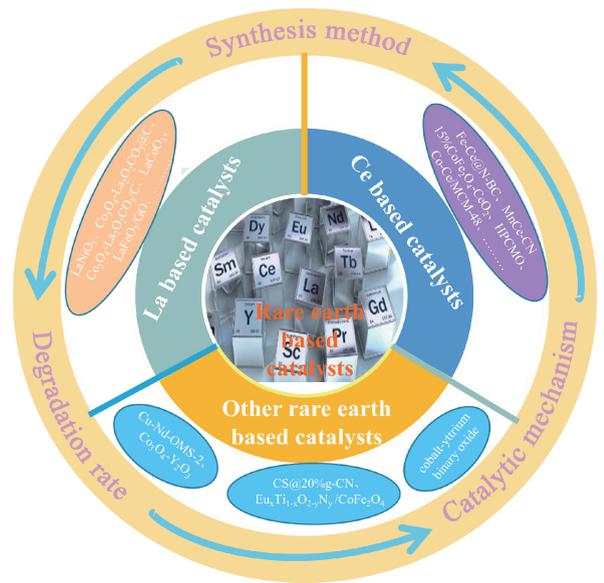


图 1 稀土基催化剂应用 SR-AOPs 去除水中活性药物示意图

Fig. 1 Schematic diagram of removal of active pharmaceuticals in water by SR-AOPs with rare earth-based catalysts

(1) 煅烧法具有操作简单、对设备要求低的优点。操作步骤为将各种原料加入烧杯中搅拌混合均匀, 制得前驱体, 将温度升高到一定煅烧温度制成的催化剂, 制备的催化剂活性受到煅烧温度、气氛、

时间等因素的影响。Manos 等^[13]以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为 La 源,在阴离子表面活性剂存在的条件下,加入 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形成沉淀,在空气气氛中通过煅烧法合成 LaNiO_3 ,发现在 800 °C 煅烧的催化剂具有较好的催化活性。同样的,许多催化剂也是在空气气氛中煅烧而成。例如: MnCe-CN ^[14]、 Cu-Nd-OMS-2 ^[15] 以及二氧化钴钨 (CYBO)^[16]。上述三者在催化降解活性药物上展现出较好的催化性能。有些催化剂由于在空气气氛下煅烧会影响其性能,于是采取了氮气保护的方法。比如 Xiao 等^[17]利用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为 Ce 源,在 800 °C 的氮气气氛下煅烧合成了 Fe-Ce@N-BC 催化剂对甲硝唑的去除具有良好的催化效果。

(2) 溶胶-凝胶法得到的材料具有均匀性好、纯度高的优点。溶胶-凝胶法是指金属有机或无机化合物(称前驱物),经溶液、溶胶、凝胶而固化,在溶胶或凝胶状态下成型,再经热处理转化为氧化物或其他化合物固体材料的方法。催化剂的催化活性受到胶凝过程、pH 值、煅烧温度、反应时间等因素的影响。2017 年, Ben 等^[18]利用柠檬酸溶胶-凝胶法制备的 LaCoO_3 样品具有高活性。2018 年,通过在 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液中引入草酸溶液,得到 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$,根据一系列的性能研究,发现其具有良好催化活性^[19]。随后几年,为了解决水中存在的四环素、布洛芬等药物污染, Singh S 利用 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为 Sm 源,加入柠檬酸作为螯合剂制得 CS@x\%g-CN ,发现对催化去除四环素等药物污染物具有良好的效果^[20]。在 2020 年,科学家利用 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 制备了 $\text{Eu}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{N}_y/\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{DE}$,发现其对布洛芬的降解反应具有极好的催化活性^[21]。同时,人们发现 La 基材料也具有较好的催化活性,于是,以柠檬酸作为螯合剂,通过柠檬酸溶胶-凝胶法制备了 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3.8}$ (LSCM)^[22] 以及 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3.8}$ (LBC_xM_{1-x})^[23],两者催化效果也十分显著。

(3) 水热法制得的材料具有晶粒发育完整、粒度小、分布均匀、可使用较为便宜的原材料和易得

到合适的化学计量物和晶形等优点。其需要的温度远低于煅烧法和溶胶-凝胶法,可直接得到粉末,无需研磨。具体步骤是以水为溶剂,将原材料溶解,再放入密封压力釜中,利用升温升压使溶液再结晶制得所需材料,制得的材料催化性能受到 pH、温度、反应时间和升温速度的影响。2019 年, Tian 等^[24]以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 Ce 源,利用水热法将 Ce 原位掺杂到 3D Mn_2O_3 骨架中成功制备了 $\text{Ce-3DMn}_2\text{O}_3$ (HPCMO)。随后,水热法制备催化剂开始广泛应用于稀土基材料当中。Li 等^[25]以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 Ce 源,制备了 Co-Ce/MCM-48,由于其粒度小且分布均匀,对磺胺甲噁唑降解反应具有良好的催化活性。而 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{C}$ ^[26] 的成功制备,使人们对苯磷酸 (PPOA) 的降解研究有了新的认识。最近又有多项研究取得进展,尤其是在 La 和 Ce 方面。首先,以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 La 源,制备了一种新型 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3@C$ 复合材料^[27]。其次, Mei 等^[28]以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 Ce 源,采用水热法合成了掺杂 Co 的 CeO_2 纳米花 (Co-CeO_2)。大多数催化剂的前驱体都采用了硝酸金属化合物,但仍有一小部分催化剂采用氧化物作为原料。例如,以 CeO_2 作为 Ce 源,通过水热法制备了不同 CoFe_2O_4 含量的 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-CeO}_2$ ^[29] 复合材料,并研究了其对除草剂阿特拉津 (ATZ) 的降解反应的催化效果。

(4) 共沉淀法具有经济成本低的优点。操作步骤是将稀土源与其他元素溶液混合合成溶液 A,利用 NaOH、 Na_2CO_3 以及 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节 pH,利用超声辅助使两者混合均匀,最后通过离心、洗涤、干燥得到合成物。得到的颗粒的尺寸和结构会受温度、pH 和沉淀介质等因素的影响。2021 年, Wang 等^[30]以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 La 源,与层状双氢氧化物 (LDH) 通过共沉淀法合成了 NiFeLa-LDH ,将 NiFeLa-LDH 与磷钨酸 (HPW) 合成了 $\text{NiFeLa}\{\text{HPW}\}\text{-LDH}$ 。Xue 等^[31]以 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为 Fe 源,以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为 Ce 源,通过共沉淀法制成 $\text{Fe}_3\text{Ce}_1\text{O}_x$ 。

(5) 无溶剂法可以避免有毒液体的使用,对人和环境的污染小、产率高、表面缺陷位多、介孔量多于传统水热合成,同时还具有机理研究简便的优点^[32]。操作步骤为利用自带的结晶水作为少量媒介,将各种原料经过研磨混合均匀后晶化,得到所需材料。2018 年, Wu 等^[33] 利用无溶剂法以 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 KMnO_4 为 Mn 源制备了 OMS-2,以 $\text{Ce}(\text{Ac})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 为 Ce 源,以 $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为 Co 源,将 Co 和 Ce 掺杂进去,制成了 (Co+Ce)-OMS-2。

(6) 球磨法具有反应时间较短、避免使用大量溶剂、反应过程更加绿色环保、生产效率高以及耗能低的优点。操作步骤为对物质施加机械力,从而引起物质物理化学性质和结构的变化^[34]。Li 等^[35] 设计了一种基于绿色球磨法的孔约束方法,以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 Ce 源,将 Co-Ce 纳米颗粒锚定在 MCM-48 载体上,表现出了优异的催化活性。

虽然煅烧法、凝胶-溶胶法以及水热法操作更加简便,在实验室中被广泛应用,但是在实际应用中,三者都需要高温,且煅烧法容易引入杂质,溶胶-凝胶法成本高,而水热法只能制备氧化物粉末,使得这三种方法的实际应用受到一些限制。

2 La 基材料的 SR-AOPs

La 元素的引入可通过调控表面阳离子和氧元素的配位环境,结合稀土过渡金属氧化物的钙钛矿结构(调控 A、B 位点、氧空位、比表面积和孔结构等)来增强电子转移,以此促进生成自由基 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和非自由基 $^1\text{O}_2$ 等活性氧物种(ROS)来提升反应活性,催化降解复杂的活性药物分解为小分子物质,直至完全矿化为 H_2O 和 CO_2 。同时,许多催化剂具有极佳的循环稳定性,可以确保对污染物长期高效的去除。

2.1 调控表面阳离子和氧离子的配位状态

Wang 等^[30] 利用 $\text{NiFeLa}\{\text{HPW}\}$ -LDH 作为催化剂,研究了该材料对四环素(TC)的降解,在反应体系中,60 min 内对 TC 的去除率达到近 90%。这是由于 PMS 中的 HSO_5^- 取代了 $\text{NiFeLa}\{\text{HPW}\}$ -LDH

材料表面结合的一OH 基团。 HSO_5^- 通过 S—O 键与 Ni(II)、Fe(II) 和 La(III) 的配位键吸附在层状材料的表面活性位点上。因此,形成 Ni(II)/Fe(II)/La(III)-(HO)OSO₃⁻ 配合物,通过电子转移过程形成 Ni(II)/Ni(III)、Fe(II)/Fe(III)、和 La(III)/La(IV) 的氧化还原循环对,促进 PMS 生成活性 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 自由基加速催化反应进行。

2.2 稀土过渡金属氧化物的钙钛矿结构优势

(1) 对于 A 和 B 位点的调控。该类钙钛矿一般可表示为 ABO_3 的材料,其中 A 和 B 可以被金属阳离子占据,A 是较大尺寸的稀土元素,B 是 3D 过渡金属元素,O 是氧元素。Manos 等^[13] 用 LaNiO_3 作催化剂,研究其催化 PS 对苯酚类污染物的去除效果,在 30 min 去除率达到 96%,且自由基 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和非自由基 $^1\text{O}_2$ 为降解体系的主要活性氧物种,催化活性提高的决定性因素是其增强了钙钛矿的 B 位点和氧化剂之间的电子转移,产生了更多的自由基,促进了降解反应的进行。Ben 等^[18] 同样研究了 LaCoO_3 材料作为催化剂催化 PMS 对苯酚的降解。发现苯酚在 90 min 内降解率为 95%,研究表明材料通过促进 Co^{2+} 与 PMS 之间电子转移加快了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是该降解反应的主要活性氧物种,而 LaCoO_3 半径小,A 位点和 B 位点或者 O 位点之间配位好,结晶度高,导致电子转移快, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 生成速率快,催化活性高。Mao 等^[22] 利用 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) 催化降解四溴双酚 a(TBBPA)。实验温度为 25 °C,搅拌速度为 300 r/min 条件下, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM82) 具有最好的催化活性,在 45 min 对污染物实现 100% 去除。样品表现出 ABO_3 型的钙钛矿结构适应性的特征,A 位点的稀土元素有利于在高温合成过程中保持氧空位的稳定性,增强催化活性的稳定性,同时材料中的晶格氧和氧缺陷有利于提高 ABO_3 钙钛矿的电荷转移能力,有助于维持 B 位点 Co 和 Mn 变价金属离子的氧化还原性质,提高 PMS 激活生成自由基的效率,有利于催化反应的进行。

(2) 对于氧空位的调控。Wang 等^[23] 利用 $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{LBC}_x\text{M}_{1-x}$), 活化 PMS 降解苯酚。结果表明, $\text{LBC}_{0.8}\text{M}_{0.2}$ 在 20 min 内完全氧化降解苯酚。研究表明, SO_4^{2-} 是使污染物氧化的主要自由基, 氧空位则被认为是主要的活性位点, 而 Co/Mn 比的增加导致氧空位的增加, 氧空位在钙钛矿结构中的存在不仅增加了路易斯酸性位点的密度, 而且降低了 B 位点金属阳离子的化学价, 使金属离子氧化还原态之间的转换更快。此外, PMS 活化过程中氧空位的高迁移率可以调节催化剂中 B 位点金属的氧化还原状态和反应活性, 促进了两者的转换, 有助于 B 位点完成 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 的氧化还原循环, 电子快速转移, 更快地产生 $\text{SO}_4^{\cdot -}$, 以此促进降解反应进行。

(3) 比表面积和孔结构的增大。Li 等^[26] 研究了 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{C}$ 对苯磷酸 (PPOA) 降解反应的催化性能, 在初始 pH 为 7 的条件下, 60 min 内完全降解 PPOA。研究发现, SO_4^{2-} 是使 PPOA 降解的主要活性氧物种, Co^{2+} 与 PMS 之间的电子快速转换促进 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 的产生。催化剂本身具有更高的比表面积和更大的孔结构, 减少了在催化和吸附过程中的

相互聚集, 提供了更多的活性位点, 促进催化反应进行, 而且磷酸盐离子被表面的 $-\text{OH}/\text{CO}_3^{2-}$ 通过配体/阴离子交换, 实现完全吸附。

2.3 吸附无机污染物

Li 等^[27] 将 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3@ \text{C}$ 复合材料作为催化剂, 洛克沙肿 (ROX) 作催化剂在 pH 为 6 的条件下 10 min 内, ROX 降解率约为 100%。研究表明, Co^{2+} 与 PMS 之间进行反应, 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 促进了 ROX 的降解, 而降解反应生成的无机砷与 La 通过配体和阴离子交换的方法, 形成 $\text{La}-\text{O}-\text{As}$ 键而被完全吸附。

2.4 循环稳定性

LaCoO_3 作为催化剂在反应活性和稳定性方面表现出较好的性能, 在连续 5 个周期后, 没有发现催化效果明显减弱^[18]。 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{C}$ 作为催化剂也表现出极好的稳定性。在 4 个循环中, PPOA 的去除率和生成的磷酸盐的去除率分别保持在 100% 左右和 93% 以上^[26]。 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3@ \text{C}$ 作为催化剂在 6 轮实验中, ROX 的降解效率和无机砷的去除效率分别保持在近 100% 和 97% 以上^[27]。表 1 对 La 基催化剂的合成方法和性能进行了汇总。

表 1 La 基催化剂的合成方法和性能

Table 1 Synthesis methods and performances of La-based catalysts as PMS activator

Catalysts	Synthesis method	Contaminants	Oxidant	Degradation rate
LaNiO_3 ^[13]	Calcination	Phenol	PS	96%
(0.25 g/L)	Method	(10 mg/L)	(10 mmol/L)	(30 min)
LaCoO_3 ^[18]	Sol-gel	Phenol	PMS	95%
(0.2 g/L)	Method	(20 mg/L)	(0.1 mmol/L)	(90 min)
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ^[22]	Sol-gel	Tetrabromo bisphenol A	PMS	100%
(0.1 g/L)	Method	(TBBPA, 20 mg/L)	(0.13 g/L)	(45 min)
$\text{LBC}_{0.8}\text{M}_{0.2}$ ^[23]	Sol-gel	Phenol	PMS	100%
(0.1 g/L)	Method	(25 mg/L)	(1 g/L)	(20 min)
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{C}$ ^[26]	Hydrothermal	Phenylphosphonic acid	PMS	100%
(0.2 g/L)	Method	(PPOA, 100 $\mu\text{mol/L}$)	(1.2 mmol/L)	(60 min)
$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3@ \text{C}$ ^[27]	Hydrothermal	Roxarsone	PMS	100%
(0.2 g/L)	Method	(ROX, 50 $\mu\text{mol/L}$)	(0.5 mmol/L)	(10 min)
$\text{NiFeLa}\{\text{HPW}\}\text{-LDH}$ ^[30]	Coprecipitation	Tetracycline	PMS	90%
(40 mg/L)	Method	(TC, 20 mg/L)	(2 mmol/L)	(60 min)

3 Ce 基材料的 SR-AOPs

催化剂中 Ce 元素的引入一方面可以使 Ce 直接参与反应,另一方面,还可以调控钙钛矿催化剂结构(易形成氧空位、金属活性位点、形成缺陷和更大的孔道结构)以及通过光生电子与空穴高效分离来增强电子转移,从而促进产生自由基·OH、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和非自由基 $^1\text{O}_2$ 等 ROS 促进降解反应的进行,提高催化活性。同时,许多催化剂具有较好的循环稳定性,可以确保对污染物长期高效地去除。

3.1 直接参与反应

Li 等^[29]研究了 15% CoFe_2O_4 - CeO_2 复合材料活化 PMS 降解阿特拉津(ATZ)的催化性能。在 15% CoFe_2O_4 - CeO_2 /PMS 体系中,30 min 内 ATZ 的降解效率为 95%。研究表明,15% CoFe_2O_4 - CeO_2 /PMS 体系中由于 Ce(IV)/Ce(III)的氧化还原电位高于 Fe(III)/Fe(II),因此 Fe(II)和 Ce(IV)两者之间的电子转移容易进行。且两者产生的 Ce(III)可以与 PMS 之间进行电子转移,生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,促进了 ATZ 的快速高效降解。Li 等^[25]将 Co-Ce/MCM-48 作为催化剂,以磺胺甲基嘞啶(SMT)为污染物,研究了材料活化 PMS 降解污染物的效果。在纯氧流速为 1.0 L/min,温度 25 °C 时,反应 90 min 后,SMT 的 TOC 的移除率为 67.2%。研究发现在 Co-Ce/MCM-48/PMS 体系中, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的氧化还原循环反应积累的 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 可与 O_3 反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,经过自由基链式反应形成·OH,而·OH 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 都是反应的活性氧物种,进而促进催化反应快速进行。Xue 等^[31]研究 $\text{Fe}_3\text{Ce}_1\text{O}_x$ 催化 PMS 降解草甘膦的性能,发现在 15 min 内草甘膦降解率接近 100%,而 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ 的混合物仅表现出 28.3%的草甘膦去除率,这表明 $\text{Fe}_3\text{Ce}_1\text{O}_x$ 不是简单的两种氧化物的物理混合。研究发现使污染物降解的主要活性氧物种·OH 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是由 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 与 PMS 之间进行电子转移而产生的。Xiao 等^[17]以 Fe-Ce@N-BC 作为催化剂,研究了该材料活化 PMS 去除甲硝唑

(MNZ)的效果。在 pH 为 5.74,温度 25 °C 的条件下,60 min 内 MNZ 的去除率达到 97.5%。研究表明, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 是降解 MNZ 的主要活性氧物种,而 PMS 与 Ce^{3+} 通过电子转移生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。另外,PMS 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 也能形成 $^1\text{O}_2$,促进 MNZ 降解。Li 等^[35]设计了一种基于绿色球磨法的孔约束方法,将 Co-Ce 纳米颗粒锚定在介孔 MCM-48 载体上,活化 PMS 降解环丙沙星(CIP),在初始 pH 为 2.8 的条件下,Co-Ce 体系在 2 min 后去除了 80%的 CIP。研究表明, Ce^{3+} 可以直接与 PMS 发生反应生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,且催化剂中 Co 以 Co_3O_4 的形式存在,而 Co_3O_4 (111) 可以作为主要的活性面,可以显著提高催化剂对 PMS、CIP 的吸附,从而有利于催化剂与反应物的相互作用,促进了该体系中金属离子与 PMS 的电子转移,使产生自由基更快,加速反应降解速率。

3.2 调控钙钛矿催化剂结构

(1)易形成氧空位。Tian 等^[24]将 HPCMO 和纯 3D 的 Mn_2O_3 (HPMO)作为催化剂,将 2,4-二氯苯酚(2,4-DCP)作为污染物,在 pH 为 7 条件下研究了催化剂活化 PMS 降解污染物的效果。结果表明,HPCMO 在 90 min 后对 2,4-DCP 的去除率达到 100%。研究表明,Ce 原位掺杂到 3D Mn_2O_3 的骨架中,会生成更多的还原性金属离子,如 Ce^{3+} 和 Mn^{3+} 。电化学实验进一步证实了这一结论,即产生更多的氧空位,氧空位提高了电荷转移能力,导致 HPCMO 具有更高的电流密度和更强的还原能力。有利于 PMS 的激活,产生·OH 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,两者都可以促进反应的进行。Lai 等^[14]利用 MnCe-CN 作为催化剂活化 PMS 去除 2,4-DCP,结果表明 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{PMS}$ 只能去除 11.1%的 2,4-dep,而在 MnCe-CN/PMS 体系中,在 30 min 内就可以达到 100%。研究表明,MnCe-CN/PMS 系统中非自由基 $^1\text{O}_2$ 为该降解的主要活性氧物种。一方面,Mn 氧化态和还原态转换产生了 $^1\text{O}_2$,另一方面, CeO_2 具有突出的氧化还原能力和大量的氧空位。通过 Ce(III)/Ce(IV)价态的相互转化产生强烈的电子相互作用,加速异质界面

上氧空位的产生,从而极大地促进电子转移,加快了 $^1\text{O}_2$ 的生成,促进了反应的进行。

(2) 调控催化剂结构易于形成金属活性位点和缺陷。Mei^[28]探究 Co-CeO₂ 纳米花活化 PMS 对四环素的降解速率,当 Co/Ce 投料比为 0.5 : 1.5 时,60 min 内对于 TC 去除率约为 91.6%,说明共掺杂工艺对提高去除效率起主导作用。研究表明 Co-CeO₂ 表面产生大量的 Ce(III) 位点和缺陷,使得 Co-CeO₂ 对 TC 和 PMS 都有较好的吸附性能。被吸附的 PMS 与 Co(II) 以及 Ce(III) 通过电子转移生成 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基,自由基迅速攻击相邻富集的 TC 分子^[36,37],促进了降解反应的进行。

(3) 调控催化剂结构形成更大的通道吸附材

料。Wu 等^[33]以双氯芬酸(DCF)作为污染物,以掺杂 Co、Ce 的 OMS-2 为催化剂,测定了催化剂活化 PMS 降解污染物的性能,当 (Co+Ce)-OMS-2 加入体系后,17.5 min 污染物降解率为 88.4%。研究表明,当 Ce 掺杂时,铈离子进入通道形成的大孔隙比其他材料多,所以该材料具有较好的吸附能力。同时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是使降解反应进行的最主要的活性氧物种,而催化剂中的金属离子与 PMS 反应,电子转移过程中产生了 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,促进了反应的进行。

3.3 较好的循环稳定性

经过连续 5 次循环后,Co-CeO₂ TC 去除效率仍保持在 77.1% 左右,可回收性突出^[28]。表 2 对 Ce 基催化剂的合成方法和性能进行了汇总。

表 2 Ce 基催化剂的合成方法和性能

Table 2 Synthesis methods and performances of Ce-based catalysts as PMS activator

Catalysts	Synthesis method	Contaminants	Oxidant	Degradation rate
MnCe-CN ^[14] (0.5 g/L)	Calcination method	2, 4-dichloropheno (2,4-DCP, 20 mg/L)	PMS (0.8 mmol/L)	100% (30 min)
Fe-Ce@N-BC ^[17] (0.75 g/L)	Calcination method	Metronidazole (MNZ, 0.01 g/L)	PMS (2 mmol/L)	97.5% (60 min)
HPCMO ^[24] (0.2 g/L)	Hydrothermal method	2, 4-dichloropheno (2,4-DCP, 50 mg/L)	PMS (1.0 g/L)	100% (90 min)
Co-Ce/MCM-48 ^[25] (0.2 g/L)	Hydrothermal method	Sulfamethazine (SMT, 10 mg/L)	PMS (0.4 g/L)	67.2% (90 min)
Co-CeO ₂ ^[28] (0.4 g/L)	Hydrothermal method	Tetracycline (TC, 30 mg/L)	PMS (0.6 g/L)	91.6% (60 min)
15%CoFe ₂ O ₄ -CeO ₂ ^[29] (100 mg/L)	Hydrothermal method	Atrazine (ATZ, 9.2 μmol/L)	PMS (0.1 mmol/L)	96% (30 min)
Fe ₃ Ce ₁ O _x ^[31] (3 g/L)	Coprecipitation method	Glyphosate (100 mg/L)	PMS (0.5 mmol/L)	100% (15 min)
(Co+Ce)-OMS-2 ^[33] (0.1 g/L)	Solvent-free method	Diclofenac (DCF, 0.01 g/L)	PMS (0.2 g/L)	88.4% (17.5 min)
Co-Ce/MCM-48 ^[35] (0.2 g/L)	Green ball milling	Ciprofloxacin (CIP, 10 mg/L)	PMS (0.4 g/L)	>70% (10 min)

4 其他稀土基材料的 SR-AOPs

稀土元素的引入有利于形成氧空位、使钙钛矿

表面金属元素产生协同作用、形成异质结以及产生载流体等促进 ROS 的生成,提高催化活性。此外,一些催化剂具有较好的循环稳定性,可以确保污染

物长期高效的去除。

(1) 利于形成氧空位: Wang 等^[15]将 Cu-Nd-OMS-2(1.2%, 摩尔分数)作为催化剂, 研究其催化 PMS 降解对羟基苯甲酸甲酯 (MEP) 的性能, 在 30 min 内可以 100% 降解 MEP。研究表明, 非自由基¹O₂ 在降解污染物中起主导作用。XPS 分析表示, 催化剂表面有更多的氧空位, 可以吸附更多 O₂⁻, O₂⁻ 通过自由基链式反应产生更多的¹O₂, 来促进降解反应的进行。

(2) 金属元素产生协同作用: Chen 等^[19]利用 Co₃O₄-Y₂O₃ 作为催化剂, 以洛克沙肿 (ROX) 作为污染物, 研究了该催化剂的性能。在 pH 为 7 且温度为 25 °C 的条件下, 15 min 内 ROX 降解率达到 100%。研究表明, Co₃O₄ 和 Y₂O₃ 的协同作用促进了活性位点的分散, 通过电子转移加速 PMS 生成自由基 SO₄⁻, 再反应生成 ·OH, 促进污染物降解快速进行。Chen 等^[16]将苯膦酸 (PPOA) 作为污染物, 研究二氧化钴钇 (CYBO) 对该污染物降解反应的催化性能。结果表明 CYBO/PMS 体系可在 30 min 内完全降解苯膦酸 (PPOA), 60 min 内彻底去除磷酸盐产物。研究表明, CYBO 中紧密接触的 Co₃O₄ 与 Y₂O₃ 的协同作用使其具有较小的电荷转移电阻, 有利于 Co(II)/Co(III) 与 PMS 之间的电子转移, 产

生更多的自由基, 由此促进催化反应进行。

(3) 形成异质结: Singh 等^[20]将 CS@20%g-CN (20 CNS) 作为催化剂, TC 作为目标污染物, 测定催化剂催化 PMS 氧化污染物的性能。发现污染物在 150 s 内降解 94%。研究表明, 自由基 (·OH, SO₄⁻ 和 SO₅⁻) 以及非自由基 (¹O₂) 是降解污染物的有效活性氧物种, 可能是由于 Sm 掺杂 CoFe₂O₄ 与 g-CN 之间容易形成异质结, 促进载流子的分离, 进而促进电子转移, 产生更多的活性自由基, 提高了催化性能。

(4) 产生载流子: Chen 等^[21]以 Eu_xTi_{1-x}O_{2-y}N_y/CoFe₂O₄/DE 作为催化剂, 以布洛芬 (IBP) 为污染物, 研究了催化剂对 PMS 氧化污染物反应的催化性能, 结果表明活化的 PMS 在 150 min 内降解了 96.9% 的 IBP。研究表明, 在可见光作用下, 由 Eu_xTi_{1-x}O_{2-y}N_y 组成的光催化剂被激活, 产生载流子 (e⁻ 和 h⁺)。此外, 铕掺杂剂作为 e⁻ 受体阻碍载流子结合, e⁻ 和 h⁺ 可以与 O₂ 反应生成自由基, 以此来提高催化效率。

(5) 极佳的稳定性: 经过连续 5 个循环, Co₃O₄-Y₂O₃ 对 ROX 的降解率接近 100%, 无机砷去除率达到 98.4% 以上^[19]。Eu_xTi_{1-x}O_{2-y}N_y/CoFe₂O₄ 在经过五次连续循环后, 对 IBP 去除率略下降至 96.0%, 但仍保持在较高水平^[21]。表 3 对其他稀土基催化剂的合成方法和性能进行了汇总。

表 3 其他稀土基催化剂的合成方法和性能

Table 3 Synthesis methods and performances of other rare earth-based catalysts

Catalysts	Synthesis method	Contaminants	Oxidant	Degradation rate
Cu-Nd-OMS-2 ^[15] (400 mg/L)	Calcination	Methylparaben	PMS	100%
	Method	(MEP, 30 mg/L)	(0.2 g/L)	(30 min)
Cobalt-yttrium binary oxide ^[16] (0.2 g/L)	Calcination	Phenylphosphinic acid	PMS	100%
	Method	(PPOA, 50 μmol/L)	(1.0 mmol/L)	(30 min)
Co ₃ O ₄ -Y ₂ O ₃ ^[19] (0.2 g/L)	Sol-gel	Roxarsone	PMS	100%
	Method	(ROX, 50 μmol/L)	(0.5 mmol/L)	(15 min)
CS@20%g-CN ^[20] (0.25 g/L)	Sol-gel	Tetracycline	PMS	94%
	Method	(TC, 50 mg/L)	(2.2 mmol/L)	(150 sec)
Eu _x Ti _{1-x} O _{2-y} N _y /CoFe ₂ O ₄ ^[21] (0.8 g/L)	Sol-gel	Ibuprofen	PMS	96.9%
	Method	(IBP, 10 mg/L)	(0.6 mmol/L)	(150 min)

5 展望

本文综述了活化过硫酸盐工艺中稀土基材料作为催化剂常见的制备方法,及其对活性药物的降解机制,归纳总结了其在水中污染物降解领域的研究进展。稀土基催化剂应用前景广阔,基于前沿性、创新性的科研成果,未来稀土基材料应用于硫酸根自由基高级氧化技术去除水中污染物领域所面临的挑战在以下方面:

1. 以提升稀土基材料催化活性、循环稳定性、催化剂回收再利用为出发点,降低催化剂的使用和研发成本,为将稀土基催化剂实现工业应用打好坚实的理论基础。

2. 稀土基催化剂中钙钛矿结构、阳离子价态调控、其对过渡金属电子结构调控思路,为活化过硫酸盐提升催化活性设计出高效催化剂提供参考方案。

3. 活性氧物种与水中活性药物的作用机制和规律,为推动过硫酸盐激发氧化体系在水中污染治理领域提供参照,为污水处理厂高效去除水中污染物提供技术指导。

参考文献:

[1] Petrie B, Barden R, Kasprzyk-Hordern B. A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: Current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring [J]. *Water Research*, 2015, 72: 3-27.

[2] Sauvé S, Desrosiers M. A review of what is an emerging contaminant [J]. *Chemistry Central Journal*, 2014, 8 (1): 15.

[3] Yin R L, Guo W Q, Wang H Z, Du J S, Zhou X J, Wu Q L, Zheng H S, Chang J S, Ren N Q. Selective degradation of sulfonamide antibiotics by peroxymonosulfate alone: Direct oxidation and nonradical mechanisms [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 2539-2546.

[4] Feng Y, Wu D L, Deng Y, Zhang T, Shih K M. Sulfate radical-mediated degradation of sulfadiazine by CuFeO_2

rhombohedral crystal-catalyzed peroxymonosulfate: Synergistic effects and mechanisms [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(6): 3119-3127.

- [5] 邵义萍, 莫渊辉, 李彦文, 吴小莲, 邹星, 高鹏, 黄显东. 长期施用粪肥土壤中喹诺酮类抗生素的含量与分布特征 [J]. *中国环境科学*, 2010, 30(6): 816-821.
- Tai Y P, Mo C H, Li Y W, Wu X L, Zou X, Gao P, Huang X D. Concentration and distribution of quinolone antibiotics in long-term manure-amended soils [J]. *China Environmental Science*, 2010, 30(6): 816-821.
- [6] Qi J J, Yang X Y, Pan P Y, Huang T B, Yang X D, Wang C C, Liu W. Interface engineering of $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanosheets growing on the KNbO_3 perovskite based on electronic structure modulation for enhanced peroxymonosulfate activation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(8): 5200-5212.
- [7] Giannakis S, Lin K Y A, Ghanbari F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 127083.
- [8] Hu P D, Long M C. Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 103-117.
- [9] Tao X, Pan P Y, Huang T B, Chen L, Ji H D, Qi J J, Sun F B, Liu W. In-situ construction of $\text{Co}(\text{OH})_2$ nanoparticles decorated urchin-like WO_3 for highly efficient degradation of sulfachloropyridazine via peroxymonosulfate activation: Intermediates and DFT calculation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 125186.
- [10] 潘柏岳, 陈龙, 黄韬博, 陶溪, 孙丰宾, 刘文, 齐娟娟. 核壳结构 $\text{KNbO}_3@ \text{Co}(\text{OH})_2$ 的制备及其活化过一硫酸盐降解帕珠沙星的研究 [J]. *环境科学学报*, 2020, 40(6): 2025-2036.
- Pan P Y, Chen L, Huang T B, Tao X, Sun F B, Liu W, Qi J J. Core-shell $\text{KNbO}_3@ \text{Co}(\text{OH})_2$ preparation and peroxymonosulfate activation for degradation of pazufloxacin [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(6): 2025-2036.

- [11] 张丹琳. 当前稀土资源现状与供需形势分析 [J]. 国土资源情报, 2020, (5): 37-41.
Zhang D L. Current situation and supply-demand analysis of rare earth resource [J]. Land and Resource Information, 2020, (5): 37-41.
- [12] 李汝珍, 麻文胜. 稀土催化剂在聚乳酸合成中的应用研究 [J]. 稀土, 2018, 39(4): 134-142.
Li R Z, Ma W S. Study on application of rare earth catalyst in synthesis of polylactic acid [J]. Chinese Rare Earths, 2018, 39(4): 134-142.
- [13] Manos D, Papadopoulou F, Margellou A, Petrakis D, Konstantinou I. Heterogeneous activation of persulfate by LaMO_3 (M=Co, Fe, Cu, Mn, Ni) perovskite catalysts for the degradation of organic compounds [J]. Catalysts, 2022, 12(2): 187.
- [14] Lai C, Yan H C, Wang D B, Liu S Y, Zhou X R, Li X P, Zhang M M, Li L, Fu Y K, Xu F H, Yang X F, Huo X Q. Facile synthesis of Mn, Ce co-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite for peroxymonosulfate activation towards organic contaminant degradation [J]. Chemosphere, 2022, 293: 133472.
- [15] Wang X P, Bi X R, Yao N, Elmaci G, Erturk A S, Lv Q R, Zhao P Q, Meng X. Doping strategy-tuned non-radical pathway on manganese oxide for catalytic degradation of parabens [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 442: 136180.
- [16] Chen C, Pang Y Q, Li Y X, Li W, Lan Y Q, Shen W B. Dual functional cobalt-yttrium binary oxide activation of peroxymonosulfate for degradation of phenylphosphonic acid and simultaneous adsorption of phosphate product [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132185.
- [17] Xiao K B, Liang F W, Liang J Z, Xu W C, Liu Z, Chen B R, Jiang X D, Wu X L, Xu J A, Beiyuan J Z, Wang H L. Magnetic bimetallic Fe, Ce-embedded N-enriched porous biochar for peroxymonosulfate activation in metronidazole degradation: Applications, mechanism insight and toxicity evaluation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 134387.
- [18] Ben Hammouda S, Zhao F P, Safaei Z, Srivastava V, Ramasamy D L, Iftekhhar S, Kalliola S, Sillanpaa M. Degradation and mineralization of phenol in aqueous medium by heterogeneous monopersulfate activation on nanostructured cobalt based-perovskite catalysts ACoO_3 (A = La, Ba, Sr and Ce): Characterization, kinetics and mechanism study [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2017, 215: 60-73.
- [19] Chen C, Liu L, Li Y X, Zhou L X, Lan Y Q. Efficient degradation of roxarsone and simultaneous in-situ adsorption of secondary inorganic arsenic by a combination of $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ and peroxymonosulfate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 407: 124559.
- [20] Singh S, Kaur P, Abhivyakti, Kumar V, Tikoo K, Singhal S. Facile integration of a novel Sm-doped CoFe_2O_4 @ g-CN heterostructure to expedite PMS and H_2O_2 assisted degradation of pharmaceutical pollutants [J]. Applied Surface Science, 2022, 580: 152254.
- [21] Chen Y, Wang X R, Wang J, Song Y T. Photocatalytic removal of ibuprofen using $\text{Eu}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{N}_y/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ decorated on diatomaceous earth under visible light irradiation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(6): 104448.
- [22] Mao W D, Fan Y, Hu X. Degradation of tetrabromobisphenol A through peroxymonosulfate oxidation activated by $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_{3.8}$ perovskite [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(46): 65814-65821.
- [23] Wang Y X, Chi Z X, Chen C M, Su C, Liu D Q, Liu Y, Duan X G, Wang S B. Facet- and defect-dependent activity of perovskites in catalytic evolution of sulfate radicals [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2020, 272: 118972.
- [24] Tian N, Tian X K, Nie Y L, Yang C, Zhou Z X, Li Y. Enhanced 2, 4-dichlorophenol degradation at pH 3-11 by peroxymonosulfate via controlling the reactive oxygen species over Ce substituted 3D Mn_2O_3 [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 355: 448-456.
- [25] Li S Y, Huang J, Li X K, Li L S. The relation of interface electron transfer and PMS activation by the H-bonding interaction between composite metal and MCM-48

- during sulfamethazine ozonation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125529.
- [26] Li Y X, Liu L, Li W, Lan Y Q, Chen C. Simultaneously rapid degradation of phenylphosphonic acid and efficient adsorption of released phosphate in the system of peroxymonosulfate (PMS) and $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{C}$ derived from MOFs [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 9(6): 106332.
- [27] Li Y X, Liu L, Li W, Lan Y Q, Chen C. Bifunctional $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_2\text{CO}_3/\text{C}$ derived from MOFs for peroxymonosulfate activation to degrade roxarsone and simultaneous removal of released inorganic arsenic from water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134426.
- [28] Mei Y Q, Zhang Y Q, Li J Q, Deng X H, Yang Y, Yang Q F, Jiang B J, Xin B F, Yao T J, Wu J. Synthesis of Co-doped CeO_2 nanoflower: Enhanced adsorption and degradation performance toward tetracycline in Fenton-like reaction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 904: 163879.
- [29] Li J, Gou G, Zhao H L, Liu C, Li N W, Li L G, Tan B, Lai B. Efficient peroxymonosulfate activation by $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-CeO}_2$ composite: Performance and catalytic mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134840.
- [30] Wang R Y, Su S N, Ren X H, Guo W L. Polyoxometalate intercalated La-doped NiFe-LDH for efficient removal of tetracycline via peroxymonosulfate activation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 119113.
- [31] Xue L X, Hao L J, Ding H, Liu R, Zhao D, Fu J F, Zhang M L. Complete and rapid degradation of glyphosate with $\text{Fe}_3\text{Ce}_x\text{O}_x$ catalyst for peroxymonosulfate activation at room temperature [J]. *Environmental Research*, 2021, 201: 111618.
- [32] 盛娜. 无溶剂法合成磷酸铝分子筛的晶化机理研究 [D]. 杭州:浙江大学, 2019.
- Sheng N. Crystallization Mechanism of Aluminophosphate Molecular Sieves by Solvent-free Synthesis [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [33] Wu M H, Shi J, Deng H P. Metal doped manganese oxide octahedral molecular sieve catalysts for degradation of diclofenac in the presence of peroxymonosulfate [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2018, 11(6): 924-934.
- [34] 李彧奇. 球磨法制备多孔硅酸镁吸附材料及其吸附性能研究 [D]. 北京:北京化工大学, 2020.
- Li Y Q. Preparation of Porous Magnesium Silicate Adsorption Material by Ball Milling Method and Its Adsorption Properties [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [35] Li S Y, Fan X Q, Gu M B, Cagnetta G, Huang J, Yu G. Confined-space strategy for anchoring catalytic nanoparticles on Si-OH by ball milling for enhanced O_3/PMS oxidation of ciprofloxacin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132318.
- [36] Li W, Li Y X, Zhang D Y, Lan Y Q, Guo J. $\text{CuO-Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ as a heterogeneous catalyst for efficient degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by peroxymonosulfate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 121209.
- [37] Li H T, Gao Q, Wang G S, Han B, Xia K S, Zhou C G. Fabricating yolk-shell structured $\text{CoTiO}_3/\text{Co}_3\text{O}_4$ nanoreactor via a simple self-template method toward high-performance peroxymonosulfate activation and organic pollutant degradation [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 536: 147787.

Research Progress in Persulfate Activation for Active Pharmaceuticals Removal in Water with Rare Earth based Catalytic Materials

SHAO Ming-hui¹, LI Xiu-ze¹, NIU Xu-dong², YANG Xu-dong¹, QI Juan-juan^{1*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

2. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mine and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: In recent years, rare earth-based materials have shown excellent performance as catalysts or co-catalysts for persulfate activation on the removal of active pharmaceuticals in water due to their unique electronic structure characteristics and adjustable valence state. In this paper, the research progress of rare earth-based catalysts in activating persulfate process is reviewed. The common synthetic methods of rare earth-based catalysts are introduced, the activation mechanisms of persulfate are discussed, and the catalytic activities of active pharmaceuticals in water are outlined. Moreover, based on the pioneering and innovative scientific research, the development trend of rare earth-based catalysts applied in sulfate radical advanced oxidation processes (SR-AOPs) to remove the active pharmaceuticals in water are summarized and prospected. This review is expected to provide reference for the design and construction of novel rare earth-based materials in the future.

Key words: rare earth-based materials; persulfate activation; synthetic methods; degradation mechanism; advanced oxidation processes