

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2026.02.009

基于单原子催化 PMS 产生单线态氧在水净化中的研究进展

王 骏^{1,2}, 毕思梦^{1,2}, 褚梦旭^{1,2}, 林雅洁³, 张 阳¹, 谭小耀^{2,4}

(1. 天津工业大学 环境科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 沧州研究院, 河北 沧州 061000; 3. 中国通用咨询投资有限公司, 北京 100071; 4. 天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387)

摘要: 单线态氧($^1\text{O}_2$)是一种具有温和氧化电势的活性氧物种,可以通过单原子催化剂(SACs)活化过氧单硫酸盐(PMS)产生,对水中富电子污染物具有优异的反应活性和选择性。本文综述了 SACs/PMS 体系产生 $^1\text{O}_2$ 去除水中污染物的研究进展,从 SACs 的活性中心、 $^1\text{O}_2$ 的反应路径以及污染阻控效能等方面系统总结了单原子催化中 $^1\text{O}_2$ 的重要作用,详细分析了当前 $^1\text{O}_2$ 的检测方法和存在的问题,并展望未来的研究方向,旨在为开发绿色高效的单原子催化剂及发挥 $^1\text{O}_2$ 的选择性氧化优势提供参考。

关键词: 单线态氧;单原子催化;过氧单硫酸盐;水污染控制;作用机理

中图分类号: TQ426; X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-024X(2026)02-0067-10

Research progress on single-atom catalysis for peroxymonosulfate (PMS) activation to generate singlet oxygen in water purification

Wang Jun^{1,2}, Bi Simeng^{1,2}, Chu Mengxu^{1,2}, Lin Yajie³, Zhang Yang¹, Tan Xiaoyao^{2,4}

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. Cangzhou Institute, Tiangong University, Cangzhou 061000, Hebei Province, China; 3. China General Consulting and Investment Co., Ltd., Beijing 100071, China; 4. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Singlet oxygen ($^1\text{O}_2$) is a kind of reactive oxygen species with mild oxidative potential, which is generated by peroxymonosulfate (PMS) activation over single-atom catalysts (SACs), showcasing excellent reactivity and selectivity toward electron-rich pollutants in water. This paper reviews the research progress of $^1\text{O}_2$ production by SACs/PMS systems toward water pollution abatement. The essential roles of $^1\text{O}_2$ in SACs are emphasized by summarizing the active centers of SACs, the reaction pathways of $^1\text{O}_2$, as well as the pollution abatement efficiencies. Moreover, the identification methods of $^1\text{O}_2$ and their existing problems are analyzed, while the future directions are outlooked. This review aims to provide guidance for the development of green and efficient SACs to exert the selective oxidation advantages of $^1\text{O}_2$.

Key words: singlet oxygen; single-atom catalysis; peroxymonosulfate (PMS); water pollution control; reaction mechanism

近年来,基于过硫酸盐活化的高级氧化技术(PS-AOPs)在水污染控制和修复领域展现出优异的性能和应用前景,引起了人们的广泛关注和研究热潮,并先后于2018年、2022年和2024年入选中国科学院和科睿唯安联合发布的生态与环境科学领域十大热点前沿。过氧单硫酸盐(PMS, HSO_5^-)具有非对称结构和较

高的氧化还原电位,其O—O键易于被过渡金属及其氧化物(如 Co_3O_4 , MnO_2 等)和碳材料(如碳纳米管、石墨烯等)活化,形成自由基(如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等)和非自由基(如 $^1\text{O}_2$ 、高价金属等)活性物种高效去除水中污染物^[1-3]。然而,金属材料在水中易于团聚,且与PMS反应后溶液pH值被缓冲至强酸性,可能会造成离子析出,

收稿日期: 2024-11-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(22376158, 21906117); 河北省自然科学基金项目(B2023110008)

第一作者: 王 骏(1990—),男,博士,副教授,主要研究方向为环境功能材料与水污染控制。E-mail: jun.wang@tiangong.edu.cn

通信作者: 谭小耀(1966—),男,博士,教授,博士生导师,主要研究方向为催化剂工程设计及应用。E-mail: tanxiaoyao@tiangong.edu.cn

并产生二次污染。此外,纳米碳材料尽管具有良好的催化活性,但其循环稳定性不佳,这些不利因素限制了 PS-AOPs 的实际应用前景^[4]。

单原子催化是一种将金属催化剂原子级分散在载体上且具有 100%原子利用率的非均相催化方法^[5-6]。与单一的碳基或金属催化剂相比,植入的单原子金属不仅可以增加氧化还原位点,提高材料电导率,还能够产生大量潜在的催化活性中心(M-N_x 配位结构),在强金属-载体效应和量子尺寸效应的双重作用下,非常有利于 PMS 活化高效降解污染物^[7-9]。自 2018 年以来,公开发表的单原子催化剂(SACs)活化 PMS 的 SCI 文章数逐年增加,该方向于 2023 年入选生态与环境科学领域十大热点前沿之首,迄今为止(2024 年 10 月 30 日)共发表 SCI 论文超过 300 篇。本文调研了不同的 SACs/PMS 体系的反应机理,发现约 52.3%的体系中 ¹O₂ 单独或与其他活性物种(ROS)一起作用于污染物去除,这说明 ¹O₂ 是 SACs/PMS 体系产生的重要 ROS 之一。

¹O₂ 是分子氧的最低激发电子态,可通过酶催化法、光敏化法以及高级氧化法等产生,它可以通过亲电加成或电子转移直接氧化不饱和有机物,因此常被应用于精细化学合成、癌症治疗以及水污染控制等领域^[10]。由于 ¹O₂ 具有较长的寿命(在水中约为 3.6 μs)和选择性氧化能力,同时又在复杂水质中展现出较强的抗杂质干扰能力,因而许多 SACs/PMS 体系致力于定向生成 ¹O₂ 高效去除水中污染物^[11-13]。本文详细总结了 SACs/PMS 体系产生 ¹O₂ 的活性中心和反应路径、对水中污染物的去除作用以及 ¹O₂ 的检测方法,并对未来的研究方向进行展望。

1 产生 ¹O₂ 的活性中心及反应路径

SACs/PMS 体系产生 ¹O₂ 的活性中心和反应路径如图 1 所示。

1.1 活性中心

图 2 所示为 SACs 的活性中心及其反应路径。

在产生 ¹O₂ 的 SACs/PMS 体系中,单原子级分散的金属-氮配位结构(M-N_x)通常被认定为催化活性中心,如图 2(a)所示,加入硫氰化钾(KSCN)能够毒化 M-N_x 位点,最终导致反应活性急剧降低^[14]。Li 等^[15]研究发现,Co-N₄ 位点对 PMS 具有极高的亲和力,绑定的 PMS 分子会快速积累和消耗电子产生 ¹O₂,并原位氧化邻近吡咯 N 原子上吸附的双酚 A(BPA)。相比于 Co-N₄ 位点,Mi 等^[13]证实 PMS 更易在 CoN_{2/2} 位点上被

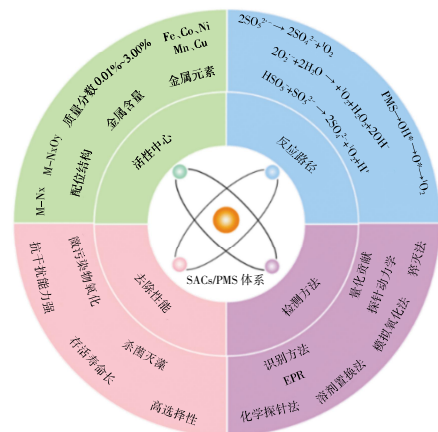


图 1 SACs/PMS 体系产生单线态氧的活性中心及反应路径
Fig.1 Active sites and reaction pathways for singlet oxygen generation in SACs/PMS systems

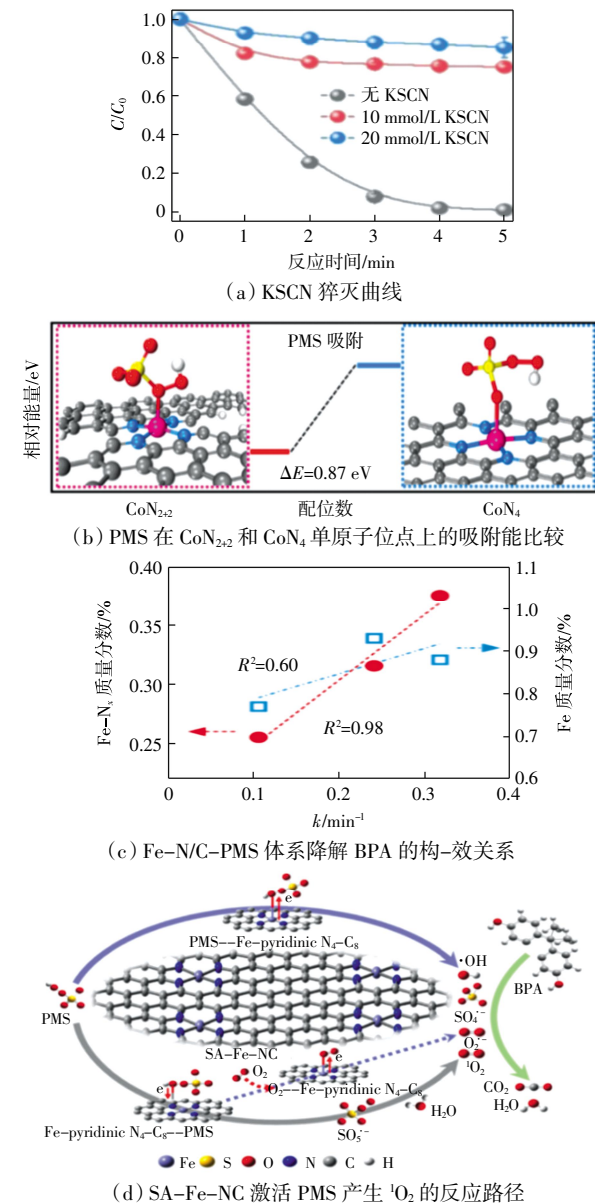


图 2 SACs 的活性中心及其反应路径
Fig.2 Active centers and reaction pathways of SACs

吸附和活化(图 2(b)),实现体系中 98.89% $^1\text{O}_2$ 的生成。此外,通过 O 或 Si 原子取代 Co-N₄ 位点上的 N 原子可得到新的单原子活性中心(CoN₃O₁/CoSi₁N₃)^[16],不仅能够提高 SACs 的导电性,还可以进一步降低 PMS 和单原子 Co 的反应势垒,加快电子传递,从而促进 $^1\text{O}_2$ 的生成和污染物的降解。

除了 Co-N_x 位点以外,还有多种金属活性中心能够高效活化 PMS 产生 $^1\text{O}_2$,如表 1 所示。为了比较不同金属中心的催化活性,Gao 等^[17]合成了 5 种具有 M-N-C 结构的单原子催化剂,它们均能够活化 PMS 产生 $^1\text{O}_2$ 降解污染物,反应活性的大小顺序为 Fe-SAC > Co-SAC > Mn-SAC > Ni-SAC > Cu-SAC。第一性原理计算结果表明,生成 $^1\text{O}_2$ 最合理的反应路径为 PMS → OH* → O* → $^1\text{O}_2$,Fe-N-C 位点在每个反应步骤中均最接近平均吉布斯自由能,因而活性更高。然而,Zhen 等^[11]构建出含有 M-N₃ 单原子位点的催化剂(BvBN/M),发现催化 PMS 产生 $^1\text{O}_2$ 的浓度大小顺序为 BvBN/Co > BvBN/Fe > BvBN/Ni > BvBN/Mn > BvBN-Cu,这与它们第一性原理计算得到的理论活性趋势相一致,说明不同金属中心的催化活性不仅与元素类型有关,也与其

配位结构密切相关。此外,活性中心数量也是决定其反应活性的关键因素之一^[18]。Yang 等^[19]以 Fe 掺杂沸石咪唑酯骨架材料(FePC@ZIF-8)作为前驱体,通过调控 Fe 掺杂比例,在 900 °C 氮气保护下制得了单原子 Fe 质量分数为 0.77%~0.93%的 Fe-N/C。研究发现,Fe-N/C 能够高效活化 PMS 产生 $^1\text{O}_2$ 降解双酚 A (BPA),如图 2(c)所示,反应速率与单原子 Fe-N_x 的含量呈显著正相关($R^2 = 0.98$),但与总 Fe 含量的相关性较差($R^2 = 0.60$),这进一步证实增加 Fe-N_x 位点数量是提高单原子催化剂反应活性的有效手段。然而,受配位原子数的限制,SACs 中单原子金属的负载质量分数通常在 0.01%~3.00%之间。Zhang 等^[18]以石墨型氮化碳(g-C₃N₄)作为单原子载体,利用其表面丰富的氮原子作为金属离子锚定位点,制备出 Fe 负载质量分数为 1.7%~11.2%的单原子催化剂(Fe₁/CN)。随着单原子载量的提高,Fe₁/CN 催化 PMS 产生 $^1\text{O}_2$ 降解对氯苯酚(4-CP)的反应速率呈现先增后减的“马鞍型”趋势,在质量分数为 7.0%时取得最大值。因此,如何在提高单原子 M-N_x 位点数量的同时避免金属团聚,并高效活化 PMS 选择性生成 $^1\text{O}_2$,是今后亟待解决的关键问题。

表 1 不同单原子催化剂激活过氧单硫酸盐去除水中污染物的性能和作用机理

Tab.1 Pollutant degradation performances and mechanisms via PMS activation by different single-atom catalysts

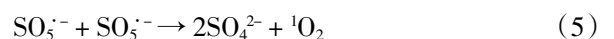
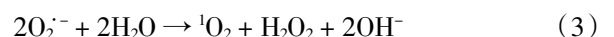
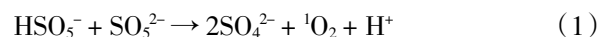
催化剂名称	活性中心	单原子质量分数/%	PMS 浓度/(mmol·L ⁻¹)	污染物质量浓度/(mg·L ⁻¹)	k_{obs}/min^{-1}	作用机理	参考文献
Fe-ND	Fe-N ₄	1.00	0.98	TC=15	0.28	$^1\text{O}_2$	[20]
FeSA	Fe-N ₄	2.45	1.00	NP=20	0.30	$^1\text{O}_2, \text{O}_2^-$	[21]
Fe-NC	Fe-N ₄	0.41	1.95	RhB=100	0.66	$^1\text{O}_2$	[22]
FeSA-CN	Fe-N ₄	6.32	1.00	SSZ=8	0.10	$^1\text{O}_2$	[23]
FeSA/NPCs	Fe-N ₄	2.17	1.30	RhB=25	19.66	$^1\text{O}_2$	[24]
Co-SACs	Co-N ₃ O ₁	0.51	1.00	CIP=5	0.29	$^1\text{O}_2$	[25]
Co/N-C	Co-N _x	8.64	1.00	BPA=20	0.25	$^1\text{O}_2$	[26]
FeCo-N/C	Fe(N ₃)-Co(N ₃)	Fe+Co=14.33	1.00	PN=0.165**	0.32	$^1\text{O}_2$	[27]
Fe-CN	Fe-C ₂ N ₁	0.50	0.75	BPA=20	2.52	$^1\text{O}_2$	[28]
RuSA-N-C	Ru-N ₄	0.35	1×10 ^{3*}	AO7=50	0.96	$^1\text{O}_2$	[29]
Ru/NiFe-LDH	Ru-O-M	0.43	5.00*	<i>E. coli</i> =10 ^{7***}	8.35	$^1\text{O}_2$	[30]

注:*表示 PMS 浓度单位为 mg/L;**表示污染物浓度单位为 mmol/L;***表示污染物浓度单位为 CFU/mL。

1.2 反应路径

在不同的 SACs/PMS 体系中, $^1\text{O}_2$ 的反应路径可能存在较大差异。Yao 等^[31]研究结果表明,FeN₄ 中的氮原子可以从相邻的碳原子中提取出电子使得碳原子带正电,PMS 与其结合形成中间体 SO_5^{2-} ,随后生成 $^1\text{O}_2$,如式(1)所示。Gao 等^[32]研究发现,吸附在吡啶氮附近碳位点上的 PMS 分子可以向其提供电子并流向金属活性中心(Fe-N-C),如图 2(d)所示,从而使该位点电子密度增加,有助于溶解氧被还原为 O_2^- ,进而与水反应生成 $^1\text{O}_2$,如式(2)和式(3)所示。Zhang

等^[18]则提出 Fe₁/CN 上的单原子 Fe 位点会促进 PMS 失去质子被氧化为 SO_5^{2-} ,而 2 个 SO_5^{2-} 会快速结合形成 SO_4^{2-} 和 $^1\text{O}_2$,如式(4)和式(5)所示。此外, $^1\text{O}_2$ 也可以通过吸附在活性中心上的 OH* 和 O* 等中间体来形成^[17]。



2 单线态氧对水中污染物的去除

$^1\text{O}_2$ 具有强烈的亲电性,对反应底物的选择性较高,易于氧化不饱和有机物,如烯烃、酚类、多环芳烃和杂环化合物等,还可以与核酸、蛋白质以及大多数细胞成分发生反应^[33],因此,在水污染控制领域, $^1\text{O}_2$ 常被用于有机微污染去除以及除藻灭菌等方面。相比于氧化电势较高的硫酸根自由基(2.5~3.1 V vs NHE)和羟基自由基(2.7 V vs NHE), $^1\text{O}_2$ 的氧化电势较为温和(0.81~2.20 V vs NHE),不能将水中无机阴离子氧化为相应的阴离子自由基(如 $\text{HCO}_3^{\cdot-}$ 等),更不会生成有毒的卤代副产物(如 BrO_3^- 等),是一种较为理想的环境清洁物质。如表 1 所示,多种 SACs/PMS 体系均能高效生成 $^1\text{O}_2$,快速去除水中存在的痕量酚类、抗生素、细菌等污染物,表现出了良好的实际应用前景。本节将从有机微污染去除和杀菌灭藻 2 个方面详细介绍 SACs/PMS 体系的优异性能。

2.1 对有机污染物的去除

2.1.1 去除效率

近年来,天然水体中检测到的痕量有机微污染物的种类和范围不断增多,它们不仅结构复杂,而且可生化性较差,难以被传统的污水处理工艺有效降解,因而流入环境造成潜在危害^[34]。酚类污染物和抗生素等常作为典型有机污染物的代表,与 $^1\text{O}_2$ 具有较高的反应速率,有望通过 $^1\text{O}_2$ 选择性氧化深度去除。Zong 等^[35]和 Li 等^[36]分别使用 $\text{NaClO}/\text{H}_2\text{O}_2$ 和 $\text{Mo(VI)}/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系模拟产生 $^1\text{O}_2$,证实了苯酚(PHE)、双酚 A(BPA)、扑热息痛(ACT)、盘尼西林(PENG)以及 4-CP 等富电子有机物能被 $^1\text{O}_2$ 快速降解,而苯甲酸(BA)、硝基苯(NB)、阿特拉津(ATZ)和卡马西平(CBZ)等半波电势较高的有机污染物均难以被 $^1\text{O}_2$ 降解,这说明只有选择适当的反应底物才能发挥 $^1\text{O}_2$ 的选择性氧化优势。

Wu 等^[37]以 $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{ZIF-8}$ 作为前驱体,在 900、1 000 和 1 100 $^\circ\text{C}$ 下进行热处理,分别制得了构型为 Fe-N_4 、 $\text{Fe-N}_3\text{C}_1$ 和 $\text{Fe-N}_2\text{C}_2$ 的单原子材料。研究发现,三者均能催化 PMS 产生 $^1\text{O}_2$ 降解磺胺异恶唑(SIZ),反应速率的大小顺序为 $\text{Fe-N}_4 > \text{Fe-N}_3\text{C}_1 > \text{Fe-N}_2\text{C}_2$ 。如图 3(a)所示, $\text{Fe-N}_4/\text{PMS}$ 体系还能够有效去除 PHE 和 BPA,但对于 CBZ、BA 和 NB 等都不能有效氧化,这与上述模拟氧化体系中的结果相吻合。Yao 等^[38]通过改变双金属 ZIFs 中的 Zn/Co 比,实现了 Co-N-C 组成和配位结构的有效调控。 $\text{Zn}_4\text{Co}_1\text{-C}/\text{PMS}$ 体系能够 100% 产生 $^1\text{O}_2$,尽管只比 $\text{Zn}_2\text{Co}_1\text{-C}/\text{PMS}$ 体系中 $^1\text{O}_2$ 的浓度高了 9.1%,但对 PHE 的去除率和反应速率分别提高了

24.9%和 21.7%,而且在 PHE 和 BA 的混合溶液中, $^1\text{O}_2$ 能够选择性去除 98%的 PHE,进一步证明了其优异的反应活性。另外,Zhang 等^[28]通过酸刻蚀法将单原子位点的配位环境由 Fe-N_4 精确调控至 $\text{Fe-C}_2\text{N}_1$,该位点调控使 $^1\text{O}_2$ 的瞬态浓度提高了 12.3 倍,对 BPA 的反应速率提高了 29 倍。这些研究说明, $^1\text{O}_2$ 具有的选择性氧化能力非常有利于定向去除复杂水体中的有机微污染物。

为了发挥 $^1\text{O}_2$ 氧化优势的同时便于实际水处理应用,Yang 等^[39]将催化剂($\text{Cu-SA}/\text{MXene-900}$)通过真空抽滤负载在聚偏二氟乙烯(PVDF)膜上进行连续过滤测试,发现 8 h 内能去除 90%的 BPA 和 70%的总有机碳(TOC),同时通量仍可维持在 357~400 $\text{L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,说明 $^1\text{O}_2$ 与膜的结合不仅提高了催化效率,还在减缓膜污染和维持膜通量方面发挥了重要作用(图 3(b))。类似地,Wang 等^[40]制备的 Fe/Co 双原子催化剂负载 PVDF 膜($\text{OCN-Co}/\text{Fe}/\text{PVDF}$)可高效催化 PMS 降解环丙沙星(CIP),反应速率高达 33 min^{-1} ,是悬浮液中反应速率(0.91 min^{-1})的 36.3 倍,而离子浸出质量浓度小于 0.05 mg/L ,说明膜过滤与催化氧化过程之间存在显著的协同效应。此外,还可以将 SACs 涂覆在陶瓷膜表面或填充入固定床反应器^[41],不仅具有良好的结构稳定性,也便于批量废水处理,为 SACs/PMS 体系在实际废水处理中的应用提供了可靠保障。

2.1.2 影响因素

(1) 共存离子。众所周知,天然水体中含有丰富的溶解性有机质(DOM)和阴阳离子,它们会消耗高级氧化过程中产生的活性自由基,生成有毒卤代副产物以及活性更低的阴离子自由基,从而使反应活性显著降低并带来二次污染^[33]。值得一提的是, $^1\text{O}_2$ 不仅不会与阴阳离子和 DOM 反应,它还可以通过水中 DOM 发生光敏化反应产生,具有天然的应用场景。多项研究结果显示^[7-8,18],基于 $^1\text{O}_2$ 氧化的 SACs/PMS 体系对污染物的降解速率并未受共存离子的影响(图 3(c)),且在实际水体中(如江水、湖水等)作为背景液时仍然保持高效的去除能力,证实了 $^1\text{O}_2$ 具有优异的抗杂质干扰能力。

(2) 水体酸碱度,是影响 $^1\text{O}_2$ 反应活性的另一个重要参数,许多研究表明^[9,13,18],基于 $^1\text{O}_2$ 氧化的 SACs/PMS 体系在较广的 pH 值范围内(3~11)均能保持对污染物的高降解性能。然而,还有研究表明 $^1\text{O}_2$ 对有机污染物的降解速率与溶液 pH 值密切相关,高 pH 值条件下 $^1\text{O}_2$ 对解离态苯酚的降解速率要比中性和酸性条件下高 1~2 个数量级^[42]。目前大部分关于 pH 影响的研

究都是基于初始 pH 值开展的,但是由于 PMS 具有强酸性,在反应过程中会将溶液 pH 值缓冲至 3~4 之间,可能会遮蔽 $^1\text{O}_2$ 在不同 pH 值下的真实作用。因此,未来需要在缓冲溶液中开展 pH 影响实验,以揭示 $^1\text{O}_2$ 的实际氧化特性。

(3) 催化剂的循环稳定性,是决定其实际应用价值的关键因素。文献[43]中提到,碳基催化剂通常会由于表面氧化、中间产物覆盖以及活性组分流失等原因发生性能衰退。图 3(d)比较了单原子催化剂 Fe_1/CN 和金属复合催化剂 $\text{Fe}_{\text{NP}}/\text{CN}$ 激活 PMS 降解 4-CP 的循环性能,在 5 次循环之后, Fe_1/CN 的催化活性略微下降,但仍能够在 10 min 内去除超过 95% 的污染物,而 $\text{Fe}_{\text{NP}}/\text{CN}$ 的催化活性显著下降^[18]。由于 PMS 分解会导致溶液 pH 向强酸性缓冲,单原子活性中心的强金属-

载体效应缓解了金属浸出导致的失活,从而具有优异的应用潜力。Liu 等^[44]发现 $\text{Co-SA/PN-g-C}_3\text{N}_4$ 单原子催化剂也能够高效活化 PMS 氧化苯酚,如图 3(e)所示,其催化活性随循环次数增加缓慢下降。研究表明,苯酚会被氧化形成苯氧自由基,再通过偶联和聚合反应在催化剂表面形成聚合物,从而使催化动力学反应减速。为了使催化剂恢复原始活性,Liu 等分别将反应后的催化剂用四氢呋喃超声清洗再生(M-1),或在 350 °C 下热处理 30 min(M-2),处理后的催化结果表明,2 种方法均能有效恢复其催化活性,说明材料表面积累的聚合物可能是其缓慢失活的真正原因。未来的研究需要关注不同污染物在单原子催化剂表面的氧化聚合行为及其对循环性能的影响,开发更多具有高活性和稳定性的材料。

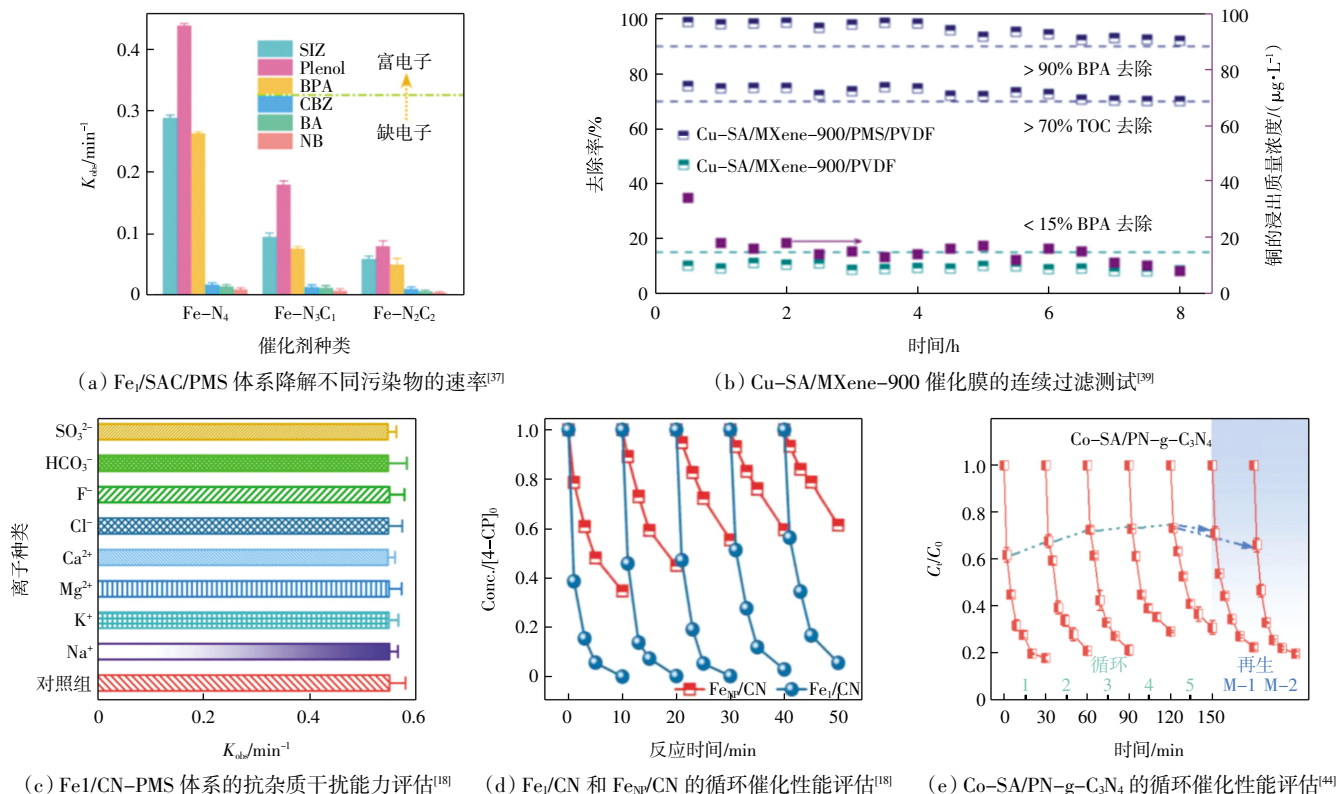


图3 SACs/PMS 体系的氧化性能和影响因素

Fig.3 Oxidation performance and influencing factors of SACs/PMS systems

2.2 杀菌灭藻

$^1\text{O}_2$ 不仅能够高效去除有机微污染,它还具有十分优异的抗菌效果和灭藻功能。Yang 等^[24]研究发现,以 Fe-N_4 为活性中心的单原子催化剂($\text{Fe SA}/\text{NPCs}$)能够高效催化 PMS 产生 $^1\text{O}_2$,在 5 min 内将浓度为 10^7 CFU/mL 的大肠杆菌(*E. coli*)全部杀死。 $^1\text{O}_2$ 主要通过蛋白质交联和脂质过氧化破坏细菌的细胞壁,改变细胞膜的通透性,从而使细胞内大分子物质泄漏和氧化,进而导致大肠杆菌死亡。针对因水体富营养化导致的蓝藻水

华现象及其生态危害,Zhang 等^[45]开发了单原子 Mn 负载的氮化碳(SA-MCN),并用其活化 PMS 处理铜绿微囊藻这种典型的蓝藻。研究发现, $(2.5 \pm 0.5) \times 10^6$ 细胞/mL 的铜绿微囊藻能够在 30 min 内被 100% 去除,这一方面是由于以 $^1\text{O}_2$ 为主的 ROS 使细胞失活,另一方面也发生絮凝过程使其沉淀,该氧化絮凝过程为有害藻类的治理提供了新的思路。此外, $^1\text{O}_2$ 已被证实能够高效去除水中的病毒和抗性基因^[46-47],但基于 SACs/PMS 体系产生 $^1\text{O}_2$ 去除这些污染物的研究仍然较少,

值得未来深入探究。

3 单线态氧的检测方法和存在的问题

在以上的讨论中, SACs/PMS 体系可以通过不同的反应路径生成 $^1\text{O}_2$, 并在水中富电子有机污染物的去除以及杀菌灭藻等方面展现出良好的应用潜力。 $^1\text{O}_2$ 的检测方法和电子转移机理示意图如图 4 所示。

为了深入分析 $^1\text{O}_2$ 的生成和氧化作用, 目前主要

采用电子顺磁共振波谱法(EPR)、化学探针法和溶剂置换法来定性识别 $^1\text{O}_2$ 是否生成, 并通过猝灭法、模拟氧化法和探针动力学法来定量鉴别 $^1\text{O}_2$ 的氧化贡献, 如图 4(a) 所示。然而, 现有的 $^1\text{O}_2$ 检测方法仍然存在一定的问题, 对于活性位点相同或类似的单原子材料, 不同验证方法可能得出截然不同的反应机理。因此, 本节将从 $^1\text{O}_2$ 的识别方法、 $^1\text{O}_2$ 的作用鉴定以及存在的问题 3 个方面进行总结, 以为实际催化体系中单线态氧的定性定量分析提供参考。

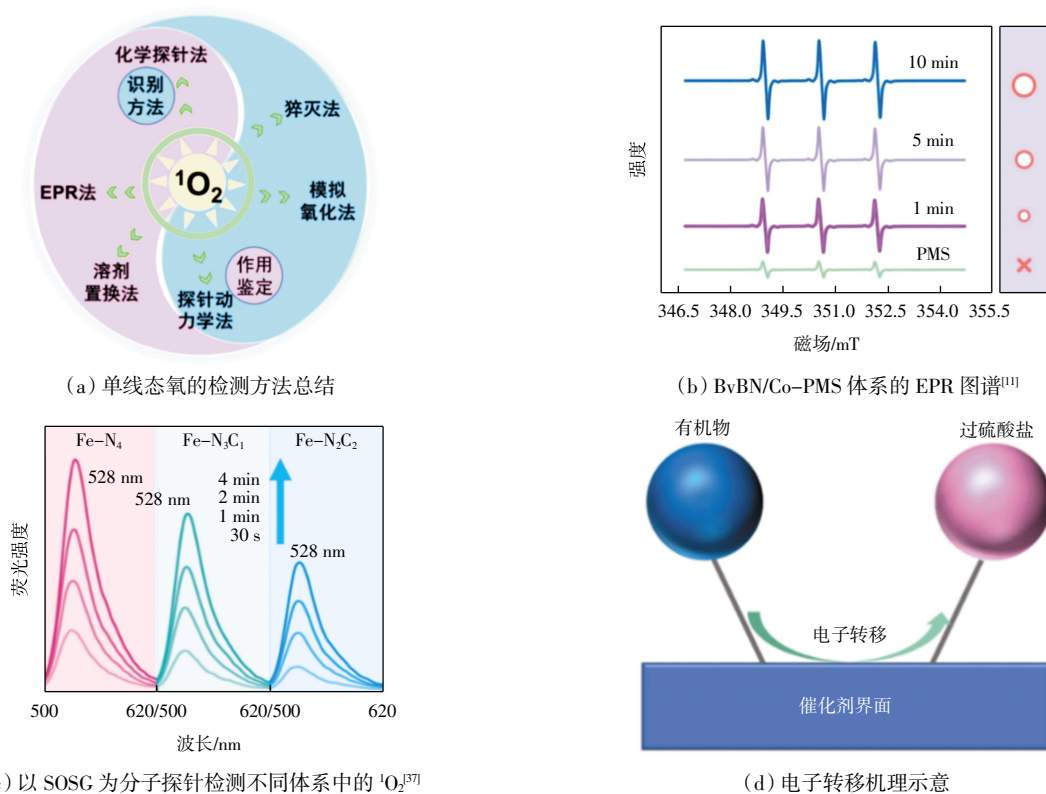


图 4 单线态氧的检测方法和电子转移机理示意

Fig. 4 Schematic of electron-transfer mechanisms and detection methods for singlet oxygen

3.1 单线态氧的识别方法

通常来说, 2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMPO)会与 $^1\text{O}_2$ 反应生成 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基(TEMPO), 在 EPR 上出现 1:1:1 的三重峰信号, 是最为常用的 $^1\text{O}_2$ 识别方法之一。当 EPR 波谱中出现了明显的 TEMPO 特征峰, 如图 4(b) 所示, 且峰强度随着反应时间的增加显著提高, 说明 $^1\text{O}_2$ 在该反应过程中持续生成且浓度不断提高^[1]。该结果可以进一步通过 9,10-二苯基蒽(DPA)探针法进行验证, 这是因为 DPA 会与 $^1\text{O}_2$ 发生特异性反应产生 9,10-二苯基蒽内过氧化物(DPAO₂)。此外, 由于 $^1\text{O}_2$ 在重水中的存活时间(67 μs) 是纯水中的(3.6 μs)18.6 倍, 还可以通过溶剂置换法配置含有 50%重水(D₂O)的溶液, 若该 SACs/PMS 体系对目标污染物的降解性能相比于纯水中显著提升, 则

可间接证明 $^1\text{O}_2$ 在反应中生成并作用于污染物降解。同理, 若以 D₂O 为溶剂开展 EPR 测试, 如果 TEMPO 的峰强度显著高于纯水中的强度, 也能说明反应体系中确实产生了 $^1\text{O}_2$ ^[35]。

除了上述方法以外, 1,3-二苯基异苯并呋喃(DPBF)、单线态氧绿色荧光探针(SOSG)、9,10-蒽二基-双(亚甲基)二甲酸(ABDA)和 3,3',5,5'-四甲基联苯胺(TMB)等分子探针也被用于识别反应体系中是否生成 $^1\text{O}_2$ ^[33,36]。其中, DPBF 能够与 $^1\text{O}_2$ 发生特异性反应生成 1,4-二苯甲酰基苯, 该不可逆反应会导致 DPBF 在紫外可见分光光度计(UV-Vis) 410 nm 处的特征峰强度显著下降。SOSG 则是在与 $^1\text{O}_2$ 反应后生成过氧化物(SOSG-EG), 在 528 nm 波长下发出绿色荧光, 如图 4(c) 所示^[37], 荧光响应强度与 $^1\text{O}_2$ 含量成正相

关。由于 SOSG 对 $^1\text{O}_2$ 具有高度选择性,对羟基自由基和超氧自由基等活性物质无明显响应,因此是一种较为理想的 $^1\text{O}_2$ 荧光探针。为了判断反应体系中的 $^1\text{O}_2$ 是否来源于水中溶解氧,通常还采用通入氮气/氩气的方式观察 SACs/PMS 体系对污染物的降解速率是否下降,以及通过氧气后污染物的反应速率是否提升。如果通入气体对反应无显著影响,说明水中溶解氧并未参与 $^1\text{O}_2$ 的生成^[18]。

3.2 单线态氧的作用鉴定

猝灭实验是鉴定 $^1\text{O}_2$ 氧化作用最直接的方式之一,常用的 $^1\text{O}_2$ 猝灭剂包括叠氮化钠(NaN_3)、L-组氨酸(L-his)、 β -胡萝卜素和糠醛(FFA)等^[42],它们与 $^1\text{O}_2$ 的反应速率常数(k_{O_2})分别为 7.8×10^8 、 3.2×10^7 、 $(2\sim 3) \times 10^{10}$ 和 $1.2 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 。通常的逻辑是,若猝灭剂的加入能抑制 SACs/PMS 体系对污染物的去除,说明 $^1\text{O}_2$ 在污染物氧化中起到重要作用。例如,Zhang 等^[18]以叔丁醇(TBA)、甲醇(MeOH)以及超氧化物歧化酶(SOD)分别作为 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{OH}/\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的猝灭剂,发现 $\text{Fe}_1/\text{CN}-\text{PMS}$ 体系对 4-CP 的去除并未受以上猝灭剂加入的影响。在加入 NaN_3 、FFA 和 L-his 等 $^1\text{O}_2$ 猝灭剂后,该体系对 4-CP 的降解速率显著下降,且抑制效果随猝灭剂浓度的提升明显提高,由此推断 $^1\text{O}_2$ 是该体系唯一一起作用的 ROS。

然而,Yun 等^[48]发现 NaN_3 和 L-his 会直接与 PMS 反应,它们对 $^1\text{O}_2$ 的猝灭效果主要源于对 PMS 的消耗而非 $^1\text{O}_2$ 捕获。此外,Ren 等^[49]证实氧化电势较低的 FFA 也能够通过电子转移路径(ETP)被 CNT/PDS 体系降解,从而严重抑制底物苯酚的去除。这说明 FFA 不适宜作为 $^1\text{O}_2$ 猝灭剂用于以 ETP 为主的 SACs/PMS 体系。在排除了其他活性物种存在的情况下,要想区分 $^1\text{O}_2$ 和 ETP 的作用,还有 2 种最简单的方法:

(1) 将 SACs 和 PMS 进行预混合搅拌,在预混一定的时间后(如 10、30、60 min)再加入污染物,测定污染物的降解曲线。和未预混体系进行对比,如果预混时间越长,SACs/PMS 体系对污染物的降解效率越低,说明可能有 $^1\text{O}_2$ 存在。这是因为 ETP 过程实际上是 PMS 在催化剂表面形成 $\text{PMS}@$ 催化剂复合体,氧化电势提升,污染物向复合体进行电子转移从而被氧化(图 4(d))。预混合对 ETP 过程影响较小,但是会造成 $^1\text{O}_2$ 的大量生成和消耗,从而使反应速率显著降低。

(2) 测定 SACs/PMS 体系在纯水或污染物溶液中 PMS 的消耗曲线,如果 PMS 在纯水和污染物中的消耗曲线能够重合,说明该体系可能是一个以 $^1\text{O}_2$ 为主的体系。若加入污染物后 PMS 的消耗显著提高,说明反应

中有 ETP 过程存在^[4]。这是因为在 ETP 过程中,污染物的加入会引起电子转移和 PMS 的分解,PMS 的消耗一定会显著高于在纯水中的吸附过程。

β -胡萝卜素尽管不与 PMS 反应,也不能通过 ETP 被降解,但是它在水中的溶解度极低,而且也有报道显示它不能有效促使胞内 $^1\text{O}_2$ 失活,因此也不是一种完全可靠的 $^1\text{O}_2$ 猝灭剂^[42]。众所周知,TEMP 是一种 $^1\text{O}_2$ 自旋电子捕获剂,Cheng 等^[50]首次采用 TEMP(5 mmol/L)作为猝灭剂研究 $^1\text{O}_2$ 在 CNT/PDS 体系降解 2,4-二氯酚(2,4-DCP)中的作用,发现在这个以 ETP 为主的体系中,TEMP 加入并未影响 2,4-DCP 的降解。文献[51-52]证实了 TEMP 不会影响自由基和电子转移过程,是一种较为理想的 $^1\text{O}_2$ 猝灭剂,已在多个 SACs/PMS 体系中被使用。但是 TEMP 自身碱性较强,直接加入溶液后会使得 pH 向碱性缓冲,有可能造成 PMS 的碱活化并干扰 PMS 的界面作用,因此在使用前须将 pH 值调节至中性。

除了猝灭法外, $^1\text{O}_2$ 的作用还可以采用模拟 $^1\text{O}_2$ 体系氧化法(如可见光/玫瑰红体系)和探针动力学法进行探究。

3.3 存在的问题

在研究中发现,有许多活性位点相同或类似的 SACs/PMS 体系会产生完全不同的氧化活性物种(ROS)。例如,在 $\text{FeSA}-\text{MNC}/\text{PMS}$ 、 $\text{Fe}-\text{N}_4/\text{PMS}$ 和 $\text{Fe}-\text{SAC}/\text{PMS}$ 体系中^[37,53-54],主要活性中心都是 $\text{Fe}-\text{N}_4$ 位点,但是它们分别通过产生高价铁($\text{Fe}(\text{V})=\text{O}$)、 $^1\text{O}_2$ 或介导电子转移降解污染物。这一方面是与它们的基底不同有关,因为除了单原子活性中心外,还有 N 原子、羰基、缺陷等位点能够有效活化 PMS;另一方面也和检测手段有关,使用不同猝灭剂得到的机理截然不同。因此,对于一个机理复杂的 SACs/PMS 体系,不仅要证明 $^1\text{O}_2$ 的生成和作用,更需要采用多种手段来证明自由基、高价金属和 ETP 是否存在并在污染物去除中发挥作用。

4 结论与展望

基于 $^1\text{O}_2$ 去除水中污染物的 SACs/PMS 体系因其高选择性氧化优势和 100%原子利用率而受到广泛关注。单原子活性中心($\text{M}-\text{N}_x$)可以通过不同的反应路径活化 PMS 产生 $^1\text{O}_2$,不仅能够高效氧化富电子有机物,还可以作为杀菌灭藻剂修复水体生物污染,具有十分重要的环境意义和实际应用价值。为了进一步推动技术革新和产业落地,未来应致力于以下研究方向:

(1) 开发高质量低成本 SACs, 并将其制成便于回收的宏观环境器件(如膜、气凝胶、流动床反应器等), 研究其活化 PMS 产生 $^1\text{O}_2$ 选择性去除实际水体中的富电子微污染物的效能和构-效关系。

(2) 进一步厘清 $^1\text{O}_2$ 和电子转移路径以及高价金属在污染物去除中的相对贡献。

(3) 由于溶液 pH 值不仅会改变 $^1\text{O}_2$ 的生成速率和氧化活性, 还会改变污染物的解离状态, 因此, pH 值对 $^1\text{O}_2$ 氧化贡献的影响同样值得关注。

参考文献:

- [1] Wang J, Lü H, Tong X D, et al. Modulation of radical and nonradical pathways via modified carbon nanotubes toward efficient oxidation of binary pollutants in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459: 132334.
- [2] Wu S J, Li H J, Futaba D N, et al. Structural design and fabrication of multifunctional nanocarbon materials for extreme environmental applications[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(52): 2201046.
- [3] Wang J, Duan X G, Gao J, et al. Roles of structure defect, oxygen groups and heteroatom doping on carbon in nonradical oxidation of water contaminants[J]. *Water Research*, 2020, 185: 116244.
- [4] Ren W, Cheng C, Shao P H, et al. Origins of electron-transfer regime in persulfate-based nonradical oxidation processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(1): 78-97.
- [5] Sharma V K, Ma X M, Zboril R. Single atom catalyst-mediated generation of reactive species in water treatment[J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(22): 7673-7686.
- [6] Shang Y N, Xu X, Gao B Y, et al. Single-atom catalysis in advanced oxidation processes for environmental remediation[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(8): 5281-5322.
- [7] Meng Y, Liu Y Q, Wang C, et al. Nanoconfinement steers nonradical pathway transition in single atom Fenton-like catalysis for improving oxidant utilization[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 5314.
- [8] Jiang X H, Zhou B H, Yang W J, et al. Precise coordination of high-loading Fe single atoms with sulfur boosts selective generation of nonradicals[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2024, 121(4): e2309102121.
- [9] Liu Z, Su R D, Xu F, et al. The unique $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ structure bestowed efficient Fenton-like performance of the iron-based catalysts; The double enhancement of radicals and nonradicals[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(18): 2311869.
- [10] Wang Y, Lin Y, He S Y, et al. Singlet oxygen: Properties, generation, detection, and environmental applications[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 461: 132538.
- [11] Zhen J Z, Sun J H, Xu X W, et al. M-N₃ configuration on boron nitride boosts singlet oxygen generation via peroxymonosulfate activation for selective oxidation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(26): e202402669.
- [12] Zhao H Q, Song J S, Lu P L, et al. Single atom co-anchored nitrogen-doped graphene for peroxymonosulfate activation with high selectivity of singlet oxygen generation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456: 141045.
- [13] Mi X Y, Wang P F, Xu S Z, et al. Almost 100% peroxymonosulfate conversion to singlet oxygen on single-atom CoN_{2+2} sites[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(9): 4638-4643.
- [14] Bi G Y, Ding R R, Song J S, et al. Discriminating the active Ru species towards the selective generation of singlet oxygen from peroxymonosulfate; Nanoparticles surpass single-atom catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(17): e202401551.
- [15] Li X N, Huang X, Xi S B, 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.
- [16] Dong X B, Chen Z T, Tang A D, et al. Mineral modulated single atom catalyst for effective water treatment[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(16): 2111565.
- [17] Gao Y, Wu T W, Yang C D, et al. Activity trends and mechanisms in peroxymonosulfate-assisted catalytic production of singlet oxygen over atomic metal-N-C catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(41): 22513-22521.
- [18] Zhang L S, Jiang X H, Zhong Z A, 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.
- [19] Yang T, Fan S S, Li Y, et al. Fe-N/C single-atom catalysts with high density of Fe-N_x sites toward peroxymonosulfate activation for high-efficient oxidation of bisphenol A: Electron-transfer mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 419: 129590.
- [20] Yang M, Wu K Y, Sun S D, et al. Unprecedented relay catalysis of curved $\text{Fe}_1\text{-N}_4$ single-atom site for remarkably efficient $^1\text{O}_2$ generation[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(1): 681-691.
- [21] Du Z Y, Qin J X, Zhang K, et al. N-doped carbon nanosheets supported single Fe atom for p-nitrophenol degradation via peroxymonosulfate activation[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 591: 153124.
- [22] Mao X, Deng Z Y, Liu Y M, et al. Iron single atoms and clusters anchored on natural N-doped nanocarbon with dual reac-

- tion sites as superior Fenton-like catalysts[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 597: 153625.
- [23] Xu X Y, Zhan F, Pan J Q, et al. Engineering single-atom Fe-pyridine N₄ sites to boost peroxymonosulfate activation for antibiotic degradation in a wide pH range[J]. *Chemosphere*, 2022, 294: 133735.
- [24] Yang L X, Yang H Q, Yin S Y, et al. Fe single-atom catalyst for efficient and rapid Fenton-like degradation of organics and disinfection against bacteria[J]. *Small*, 2022, 18(9): 2104941.
- [25] Wang Z W, Almatrafi E, Wang H, et al. Cobalt single atoms anchored on oxygen-doped tubular carbon nitride for efficient peroxymonosulfate activation: Simultaneous coordination structure and morphology modulation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(29): e202202338.
- [26] Dai H W, Zhou W J, Wang W, et al. Unveiling the role of cobalt species in the Co/N-C catalysts-induced peroxymonosulfate activation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 426: 127784.
- [27] Zhao Z D, Zhou W J, Lin D H, et al. Construction of dual active sites on diatomic metal (FeCo-N/C-x) catalysts for enhanced Fenton-like catalysis[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309: 121256.
- [28] Zhang Y Z, Chen X, Liang C, et al. Reconstructing the coordination environment of single atomic Fe-catalysts for boosting the Fenton-like degradation activities[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 315: 121536.
- [29] Tang W N, Zhang H M, Yang X Y, et al. Ru single atom catalyst with dual reaction sites for efficient Fenton-like degradation of organic contaminants[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 320: 121952.
- [30] Zhou X, Yang Z Z, Chen Y, et al. Single-atom Ru loaded on layered double hydroxide catalyzes peroxymonosulfate for effective *E. coli* inactivation via a non-radical pathway: Efficiency and mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 440: 129720.
- [31] Yao Y J, Yin H Y, Gao M X, et al. Electronic structure modulation of covalent organic frameworks by single-atom Fe doping for enhanced oxidation of aqueous contaminants[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 209: 115211.
- [32] Gao Y W, Zhu Y, Li T, et al. Unraveling the high-activity origin of single-atom iron catalysts for organic pollutant oxidation via peroxymonosulfate activation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(12): 8318-8328.
- [33] Fang Q Z, Yang H L, Ye S J, et al. Generation and identification of ¹O₂ in catalysts/peroxymonosulfate systems for water purification[J]. *Water Research*, 2023, 245: 120614.
- [34] Yang Y, Zhang X R, Jiang J Y, et al. Which micropollutants in water environments deserve more attention globally?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(1): 13-29.
- [35] Zong Y, Chen L, Zeng Y Q, et al. Do we appropriately detect and understand singlet oxygen possibly generated in advanced oxidation processes by electron paramagnetic resonance spectroscopy?[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(25): 9394-9404.
- [36] Li H C, Zhang X Y, Yang S, et al. Discerning the relevance of singlet oxygen in pollutant degradation in peroxymonosulfate activation processes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(31): 14005-14012.
- [37] Wu Z L, Huang B K, Wang X H, et al. Facile tuning the first-shell coordination microenvironment in iron single-atom for Fenton-like chemistry toward highly efficient wastewater purification[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(37): 14046-14057.
- [38] Yao Y Y, Wang C H, Yan X, et al. Rational regulation of co-N-C coordination for high-efficiency generation of ¹O₂ toward nearly 100% selective degradation of organic pollutants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 8833-8843.
- [39] Yang P Z, Long Y H, Huang W L, et al. Single-atom copper embedded in two-dimensional MXene toward peroxymonosulfate activation to generate singlet oxygen with nearly 100% selectivity for enhanced Fenton-like reactions[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 324: 122245.
- [40] Wang Z W, Yi Z G, Wong L W, et al. Oxygen doping cooperated with co-N-Fe dual-catalytic sites: Synergistic mechanism for catalytic water purification within nanoconfined membrane[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(30): 2404278.
- [41] Yang J X, Zhao J, Wang H S, et al. Cobalt single-atom catalyst tailored ceramic membrane for selective removal of emerging organic contaminants[J]. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2024, 21: 100416.
- [42] 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.
- [43] 解勤兴, 叶布天, 于子钧, 等. 碳纳米管活化过硫酸盐降解污染物的研究进展[J]. *天津工业大学学报*, 2023, 42(5): 52-66, 74.
Xie Qinxing, Ye Butian, Yu Zijun, et al. Research progress of persulfate activation by carbon nanotubes for aqueous organic pollutants oxidation[J]. *Journal of Tiangong University*, 2023, 42(5): 52-66, 74(in Chinese).
- [44] Liu H Z, Shu X X, Huang M J, et al. Tailoring d-band center of high-valent metal-oxo species for pollutant removal via

- complete polymerization[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 2327.
- [45] Zhang H J, He Y Y, He M F, et al. Single-atom Mn-embedded carbon nitride as highly efficient peroxymonosulfate catalyst for the harmful algal blooms control[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 919: 170915.
- [46] Li F, Wang P F, Zhang T, et al. Efficient removal of antibiotic resistance genes through 4f-2p-3d gradient orbital coupling mediated Fenton-like redox processes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(47): e202313298.
- [47] Zhang W T, Huang W G, Jin J Y, et al. Oxygen-vacancy-mediated energy transfer for singlet oxygen generation by diketone-anchored MIL-125[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 292: 120197.
- [48] Yun E T, Lee J H, Kim J, et al. Identifying the nonradical mechanism in the peroxymonosulfate activation process: Singlet oxygenation versus mediated electron transfer[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(12): 7032-7042.
- [49] Ren W, Xiong L L, Yuan X H, et al. Activation of peroxydisulfate on carbon nanotubes: Electron-transfer mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(24): 14595-14603.
- [50] Cheng X, Guo H G, Zhang Y L, et al. Insights into the mechanism of nonradical reactions of persulfate activated by carbon nanotubes: Activation performance and structure-function relationship[J]. *Water Research*, 2019, 157: 406-414.
- [51] Miller J S. Rose Bengal-sensitized photooxidation of 2-chlorophenol in water using solar simulated light[J]. *Water Research*, 2005, 39(2/3): 412-422.
- [52] Wang H J, Gao L W, Xie Y X, et al. Clarification of the role of singlet oxygen for pollutant abatement during persulfate-based advanced oxidation processes: Co_3O_4 @CNTs activated peroxymonosulfate as an example[J]. *Water Research*, 2023, 244: 120480.
- [53] Huang B K, Wu Z L, Wang X H, et al. Coupled surface-confinement effect and pore engineering in a single-Fe-atom catalyst for ultrafast Fenton-like reaction with high-valent iron-oxo complex oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(41): 15667-15679.
- [54] Guo J R, Wang Y J, Shang Y N, et al. Fenton-like activity and pathway modulation via single-atom sites and pollutants comediates the electron transfer process[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2024, 121(3): e2313387121.

本文引文格式:

王骏, 毕思梦, 褚梦旭, 等. 基于单原子催化 PMS 产生单线态氧在水净化中的研究进展[J]. *天津工业大学学报*, 2026, 45(2): 67-76.

Wang Jun, Bi Simeng, Chu Mengxu, et al. Research progress on single-atom catalysis for peroxymonosulfate (PMS) activation to generate singlet oxygen in water purification.[J]. *Journal of Tiangong University*, 2026, 45(2): 67-76(in Chinese).

(责任编辑:孙广宇)