

DOI: 10.11949/0438-1157.

PEI改性CuS活化过硫酸盐去除边坡HA的研究

吕建兵¹, 邵莹¹, 陈嘉豪¹, 樊庆鲁², 姚大游³, 林金钧³

(¹广东工业大学土木与交通工程学院, 广东 广州 510006; ²新疆农垦科学院, 新疆 石河子 832000; ³中建三局集团(深圳)有限公司, 广东 深圳 518110)

摘要: 边坡或隧道水体中腐殖酸(HA)易产生生物淤堵, 也会危害水质安全, 需要研发一种新型高效腐殖酸净化技术, 基于硫酸根自由基的高级氧化技术是高效去除手段。本研究采用一步原位合成法制备聚乙烯亚胺(PEI)改性硫化铜(CuS@PEI), 用于活化过二硫酸盐(PDS)降解HA。结果表明, PEI的引入未改变CuS晶体结构, 但通过空间位阻抑制团聚, 形成分散性良好的纳米球, 且胺基可促进Cu²⁺/Cu⁺价态循环并减少铜离子浸出。在HA浓度为20mg/L, CuS@PEI浓度为0.2g/L, PDS浓度为3mmol/L, pH值为3~9条件下, 60min内HA去除率达88%以上, 显著高于未改性CuS体系(52.68%), 且具有将HA进一步矿化的潜力。该体系对Cl⁻、SO₄²⁻和NO₃⁻等常见阴离子表现出优异的抗干扰能力, 而HCO₃⁻则对HA降解具有抑制作用。CuS@PEI/PDS体系中活性氧包括SO₄^{-•}、•OH、O₂^{-•}、¹O₂, 其中O₂^{-•}、¹O₂起主导作用, 且存在电子转移路径协同降解HA。HA在活性氧的作用下经历芳香族中间体的生成、开环反应、C-C键断裂及最终矿化过程。CuS@PEI循环5次后去除率仍达81.66%, 且铜离子浸出量显著降低, 该材料为高效去除边坡水体HA提供了新思路。

关键词: 过二硫酸盐; 腐殖酸; 聚乙烯亚胺; 硫化铜; 高级氧化

中图分类号: X 703.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-13

Removal of humic acid from a sloped water body using polyethyleneimine-modified CuS-activated persulfate

LV Jianbing¹, SHAO Ying¹, CHEN Jiahao¹, FAN Qinglu², YAO Dayou³, LIN Jinjun³

(¹School of Civil and Transportation Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, Guangdong, China; ²Xinjiang Academy of Agricultural and Reclamation Sciences, Shihezi 832000, Xinjiang, China; ³China Construction Third Engineering Bureau Group (Shenzhen) Co., Ltd., Shenzhen 518110, Guangdong, China)

Abstract: Biological clogging with humic acid (HA) in sloped or tunnel water bodies can degrade water quality, necessitating an innovative and efficient HA purification technology. The sulfate-radical-based advanced oxidation process has been regarded as an effective HA-removal strategy. In this study, polyethyleneimine (PEI)-modified copper sulfide (CuS@PEI) was prepared via a one-step in situ synthesis method and used as a peroxydisulfate (PDS) activator for HA degradation. Results revealed that PEI introduction did not alter the crystal structure of CuS but exerted a steric-hindrance effect that suppressed particle agglomeration and promoted the formation of well-dispersed nanospheres. Moreover, Cu²⁺/Cu⁺ cycling was promoted by the amine groups in PEI, which decreased the leaching of copper ions. In the reaction system with HA, CuS@PEI, and PDS concentrations of 20 mg/L, 0.2 g/L,

收稿日期: 2026-01-20 修回日期: 2026-04-26

通信作者: 吕建兵(1977—),男,博士,教授,ljb@gdut.edu.cn

第一作者: 吕建兵(1977—),男,博士,教授,ljb@gdut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(52468059)

引用本文: 吕建兵, 邵莹, 陈嘉豪, 樊庆鲁, 姚大游, 林金钧. PEI改性CuS活化过硫酸盐去除边坡HA的研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-13

Citation: LV Jianbing, SHAO Ying, CHEN Jiahao, FAN Qinglu, YAO Dayou, LIN Jinjun. Removal of humic acid from a sloped water body using polyethyleneimine-modified CuS-activated persulfate[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-13

and 3 mmol/L, respectively, and pH values of 3–9, the HA-removal rate far exceeded that of the unmodified CuS system within 60 minutes (>88% vs. 52.68%), and the potential mineralization of HA can be further facilitated. The system exhibits excellent resistance to interference from common anions such as Cl^- , SO_4^{2-} , and NO_3^- , while HCO_3^- shows an inhibitory effect on HA degradation. Among active oxygen species generated in the CuS@PEI/PDS system (such as $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, and $^1\text{O}_2$), $\text{O}_2^{\cdot-}$ and $^1\text{O}_2$ played the dominant role, and synergistic HA degradation was promoted by an electron transfer pathway. HA undergoes the formation of aromatic intermediates, ring-opening reactions, C–C bond cleavage, and ultimately mineralization under the action of reactive oxygen species. After five cycles, CuS@PEI retained a removal rate of 81.66% and copper-ion leaching was significantly reduced compared to the CuS system. Therefore, the as-prepared material can realize the efficient removal of HA from sloped water bodies.

Keywords: peroxydisulfate; humic acid; polyethyleneimine; copper sulfide; advanced oxidation

引 言

水体中腐殖酸(HA)作为天然有机物的主要组分(占50%~90%),由动植物残骸降解形成,其富含多种活性基团的结构对水质构成多重威胁:公路边坡或隧道排水系统水体中积累的腐殖酸有机物易引发生物淤堵,导致排水不畅并加剧公路边坡失稳风险,带来安全隐患,也危害水质健康。同时显著增加处理成本,导致出水色度超标并加剧管网腐蚀,降低水质稳定性,破坏生态平衡^[1]。因此,高效去除腐殖酸对阻断致癌物生成、控制处理成本、保障公路边坡或隧道排水系统水质安全,预防淤堵及维护生态健康具有不可替代的紧迫性。

基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的高级氧化技术(SR-AOPs)因氧化还原电位高($\text{SO}_4^{\cdot-}$, $E_0=2.5\sim 3.1\text{V}$)、半衰期长(30~40 μs)、pH范围宽泛等优势,以成为难降解有机污染物去除优选技术^[2-4]。过二硫酸盐(PDS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)作为SR-AOP中常用氧化剂,具有稳定性强,价格低廉,储存方便等特点,但在常温下氧化活性有限,需通过活化手段使其O–O键断裂产生具有高氧化性的活性氧^[2]。过渡金属活化已被证明是理想的活化方式,表现出理想的降解效率^[5]。

过渡金属活化分为均相活化和非均相活化两类,其中均相活化,其主要依赖游离金属离子(如 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+})通过价态循环(如 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$)直接活化过硫酸盐,虽效率高但存在金属离子浸出、二次污染及回收困难等问题;为解决均相活化存在的问题,有学者开发出以金属氧化物、硫化物等固体为催化剂,通过表面反应实现过硫酸盐活化的非均相活化,该方法具有可回收、环境风险低的优势^[6]。CuS作为典型的p型半导体材料,具有低

毒、可重复利用等优势,能够通过 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 价态循环活化PDS产生活性氧^[7-9]。然而,CuS在实际应用中存在团聚失活、稳定性较差、 Cu^{2+} 浸出风险等,这制约了其实际水体的适用性。这些缺陷亟需通过材料设计策略突破。

近年来,富含氨基的聚乙烯亚胺(PEI)因其多功能特性成为优化过渡金属催化剂的理想修饰剂。例如,在双金属氧化物 CuMnO_2 体系中,PEI修饰的水凝胶珠通过增强表面正电性及促进Cu/Mn价态循环,使刚果红降解率在pH=7时达91.0%,且循环稳定性显著提升^[10];类似地,粉煤灰衍生的PEI改性硅酸钙(PCSH)通过胺基络合高效吸附 Cu^{2+} ,吸附容量高达588mg/g,其衍生的铜基催化剂活化PMS降解罗丹明B的速率常数提升至未改性体系的20倍^[11]。PEI的修饰策略同样被有效地应用于CuS基催化材料的构建。研究表明,借助PEI中 $-\text{NH}_2$ 与CuS中 Cu^{2+} 之间的螯合作用,可将CuS高效组装于PEI修饰的石墨烯量子点(GQDs)上,从而构建出CuS@PEI-GQDs复合材料,该复合材料在可见光至近红外区(630–1100 nm)的光吸收能力显著增强,其光热转换效率与稳定性也较未复合前大幅提升^[12]。这些研究共同表明,PEI的分散调控、电荷反转与金属稳定化功能对催化性能具有普适性增益。

基于此,本研究创新性地采用一步原位合成法构建PEI修饰CuS(CuS@PEI)。该方法以PEI溶液为反应介质,在CuS晶格生长过程中同步实现功能化整合。PEI的长链分子通过空间位阻效应抑制颗粒团聚,形成高分散纳米结构;密集胺基不仅作为电子供体加速 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 循环,还直接参与电子转移活化过硫酸盐;同时,胺基与铜离子的强络合作用,显著抑制金属浸出。

1 材料与amp;方法

1.1 主要药品与试剂

过硫酸钾(PDS, $K_2S_2O_8$)、腐殖酸(HA)、九水硫化钠($Na_2S \cdot 9H_2O$)、聚乙烯亚胺(PEI, M.W.25000)、戊二醛(GA, $C_5H_8O_2$)、对苯醌(p-BQ)、氢氧化钾(KOH)、叔丁醇(TBA)、五水硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)、甲醇(MeOH)、糠醇(FFA)全部为分析纯及以上,均购买自上海泰坦科技有限公司。用水为去离子水。

1.2 材料的制备

CuS@PEI的制备:向50mL 0.05%的PEI溶液中加入5.2g的 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 搅拌30min,随后加入5g的 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 继续搅拌6h,接着加入10mL 1%的GA溶液搅拌6h,最后将产物用去离子水与乙醇交替洗涤至滤液呈中性,60℃真空干燥12h,研磨后过200目筛,得到CuS@PEI复合材料,密封保存备用。

CuS的制备:参照CuS@PEI的制备流程,仅将0.05%的PEI溶液与1%的GA溶液替换为等体积去离子水,其余操作条件保持一致,制备纯CuS样品作为对照。

1.3 主要仪器

用型号为PerkinElmer LAMBDA 1050+(中国)的紫外可见/近红外分光光度计测量HA吸光度;用型号为Rigaku Ultima IV(日本)的X射线衍射仪(XRD)测定材料的晶体结构;用型号为Thermo Scientific Nicolet iS20(中国)的傅里叶变换红外光谱仪测定材料的官能团;用型号为ZEISS GeminiSEM 300(德国)的扫描电子显微镜(SEM)测量材料的形貌特征;用型号为Micromeritics ASAP 2460(中国)的全自动比表面及孔隙率分析仪(BET)测量材料的比表面积和孔隙特征;用型号为Bruker EMXplus-6/1(德国)的电子顺磁共振波谱仪(EPR)检测反应过程中生成的活性氧;用型号为Thermo Scientific Nexsa(美国)的X射线光电子能谱仪(XPS)测量材料表面的元素组成和价态。用型号为ICPMS-2030(日本)的电感耦合等离子体质谱仪测定溶液中浸出的铜离子浓度。用型号为CHI660E的线性扫描伏安仪用于电子转移行为分析。用HP 1100型液相色谱-质谱联用仪(LC-MS, Agilent, USA)对HA降解的中间产物进行分析。

1.4 降解实验

配制浓度20mg/L的HA模拟废水,调节初始pH值为7(特殊除外),向锥形瓶中加入100mL HA模拟

废水,投入0.2 g/L(特殊除外)的CuS@PEI催化剂,置于25℃、150r/min恒温摇床中预吸附60min,消除吸附对降解效率的干扰;随后加入3 mmol/L(特殊除外)的PDS启动反应,每间隔10min取样一次,总计60min,取样体积为3ml,样品经0.45 μ m滤膜过滤后,在HA特征吸收波长254nm处测定吸光度A,结合标准曲线计算HA浓度C($C=17.673A-0.1961$)与去除率R($R=1-C_t/C_0 \times 100\%$; C_0 为初始浓度和 C_t 为取样时间t时刻的浓度)。设置单独PDS体系、纯CuS/PDS体系、CuS@PEI吸附体系作为对照实验。在反应结束后,通过离心分离(8000r/min, 10min)回收CuS@PEI催化剂,用0.5mol/L的NaOH溶液浸泡12h,再经去离子水与乙醇交替洗涤3次,60℃真空干燥后用于下一次循环实验,重复5次以评估其循环使用性能。采用甲醇(MeOH)淬灭 $\cdot OH$ 与 $SO_4^{\cdot -}$ 、叔丁醇(TBA)淬灭 $\cdot OH$ 、对苯醌(p-BQ)淬灭 $O_2^{\cdot -}$ 、糠醇(FFA)淬灭 1O_2 ,淬灭剂浓度均为100mmol/L(p-BQ与FFA为10mmol/L)。实验前先将淬灭剂与HA模拟废水混合均匀,再按常规降解实验流程进行,探究不同活性氧物种对HA降解的贡献。向模拟废水中分别加入20mmol/L的KCl、 K_2SO_4 、 KNO_3 和 $KHCO_3$ 探究反应体系在实际水体中对常见阴离子的抗干扰能力。

2 结果与amp;讨论

2.1 材料表征

2.1.1 晶体分析 如图1(a)XRD图谱所示,CuS、反应前CuS@PEI和反应后CuS@PEI在 $2\theta=27.68^\circ$ 、 29.27° 、 31.78° 、 47.94° 、 52.71° 、 59.35° 处均明显观察到CuS的特征衍射峰,分别对应CuS的(102)、(103)、(110)、(108)晶面(PDF#06-0464)^[13],这说明PEI的引入并未改变CuS的晶体结构,且CuS@PEI具有良好的催化稳定性。但是值得注意的是与CuS相比,CuS@PEI所具有的峰宽较大,峰强较低,这说明CuS@PEI中的颗粒尺寸更小,结晶度相对较低,这是因为在CuS合成过程中PEI的引入增加了空间位阻效应,从而抑制CuS晶粒生长,导致CuS粒径减小,并且PEI在CuS表面形成非晶包裹层,从而降低材料整体结晶度^[14, 15]。

2.1.2 官能团分析 如图1(b)FT-IR图谱所示,CuS在 $3452cm^{-1}$ 和 $1617cm^{-1}$ 处的吸收峰归属于结合水中-OH的伸缩振动^[16], $1115cm^{-1}$ 和 $617cm^{-1}$ 处的峰

值分别为 S-O 和 S-Cu 的拉伸振动^[17]。与 CuS 相比, CuS@PEI 在 1617 cm^{-1} 处的吸收峰明显增强, 这归因于 PEI 的氨基与 GA 的醛基发生希夫碱反应, 新生成的亚胺键 (C=N) 伸缩振动所致^[18]; 此外, 1115 cm^{-1} 处吸收峰显著增强以及 1233 cm^{-1} 处新吸收峰的出现, 均归属于聚乙烯亚胺 (PEI) 中 C-N 键的伸缩振动^[19], 上述分析证实了 PEI 在 CuS 表面的有效负载与交联。反应后的 CuS@PEI 与反应前的 CuS@PEI 相比,

在 1233 cm^{-1} 处的吸收峰消失, 且 1115 cm^{-1} 处的吸收峰明显减弱, 而 1617 cm^{-1} 的吸收峰保持不变, 这说明游离的 PEI 在反应过程被消耗或者脱落, 而与 GA 交联形成的亚胺键骨架可以保持一定的稳定性使交联网络保持整体完整, 该稳定的共价交联结构有效保护了 CuS 活性中心, 这使得 CuS@PEI 具有良好的催化稳定性。

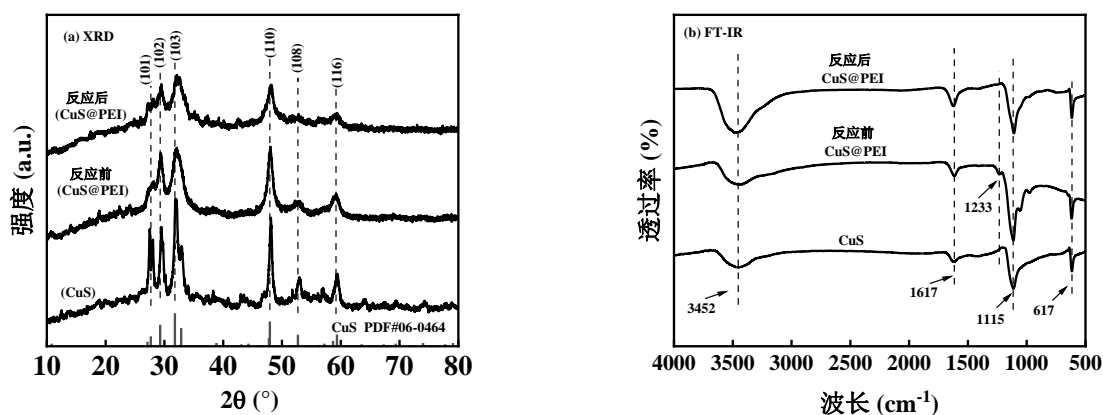


图 1 CuS、反应前 CuS@PEI 和反应后 CuS@PEI 的 XRD 和 FT-IR 图谱

Fig. 1 XRD patterns and FT-IR spectra of CuS and CuS@PEI before and after the reaction

2.1.3 形貌分析 图 2 为 CuS (图 2(a))、反应前 CuS@PEI (图 2(b))、反应后 CuS@PEI (图 2(c)) 的 SEM 图。

不难看出, CuS 样品呈现出尺寸多分散性, 其主要由不规则大型块状聚集体与小型微球颗粒共同组成, 这表明在 CuS 合成过程中存在显著的自发团

聚现象。而 CuS@PEI 则表现为均匀单分散的球形纳米结构, 且表面光滑致密, 这证明了在 CuS 在合成过程中 PEI 的存在, 可以有效防止 CuS 团聚为大型颗粒。此外 CuS@PEI 在反应前后并无明显差异, 这证明 CuS@PEI 在催化过程具有良好的结构稳定性, 为其催化性能提供保障。

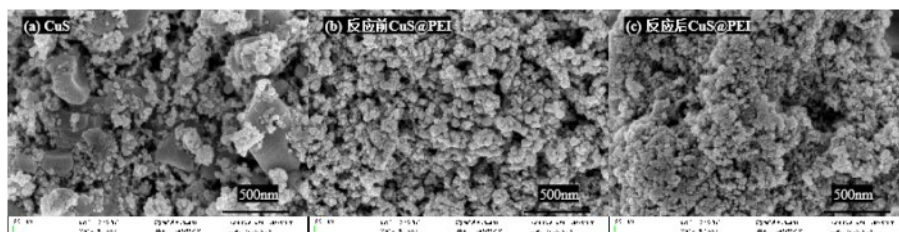


图 2 CuS、反应前 CuS@PEI 和反应后 CuS@PEI 的 SEM 图

Fig. 2 SEM images showing the morphologies of CuS and CuS@PEI before and after the reaction

2.1.4 孔径分析 图 3 为不同材料的 N_2 吸附-解吸等温线及孔径分布曲线, 表 1 列出其孔隙特征参数。CuS (图 3(a))、反应前 CuS@PEI (图 3(b)) 和反应后 CuS@PEI (图 3(c)) 均表现出典型的 IV 型等温线和 H_3/H_4 型滞回回线, 这说明三者存在微孔 (<2nm) 和介孔 (2~50nm) 结构^[20, 21]。与 CuS 相比, 反应前

CuS@PEI 的比表面积从 29.0554 m^2/g 降至 8.5080 m^2/g (降幅 70.72%), 孔容从 0.1484 cm^3/g 降至 0.0736 cm^3/g (降幅 50.40%), 而平均孔径从 11.0397nm 增至 25.1158nm (增幅 127.50%), 这一变化归因于 PEI-GA 交联网络对 CuS 微孔/介孔的物理填充作用, 导致部分孔道堵塞, 从侧面证实 PEI 的成功引入。反

应后 CuS@PEI 的比表面积较反应前提升 114.82% (8.5080m²/g 增大至 18.2767m²/g), 孔容仅微增 5.84% (0.0736cm³/g 增加至 0.0779cm³/g), 平均孔径则降低 42.87% (25.1158 下降至 14.3490nm)。这一现象说

明在活化 PDS 过程中自由基选择性攻击 PEI 交联网络中的弱键, 引发部分聚合物网格部分降解脱落 (FT-IR 中 1233cm⁻¹ 峰消失及 1115cm⁻¹ 峰减弱), 从而重新开放被堵塞的孔隙结构。

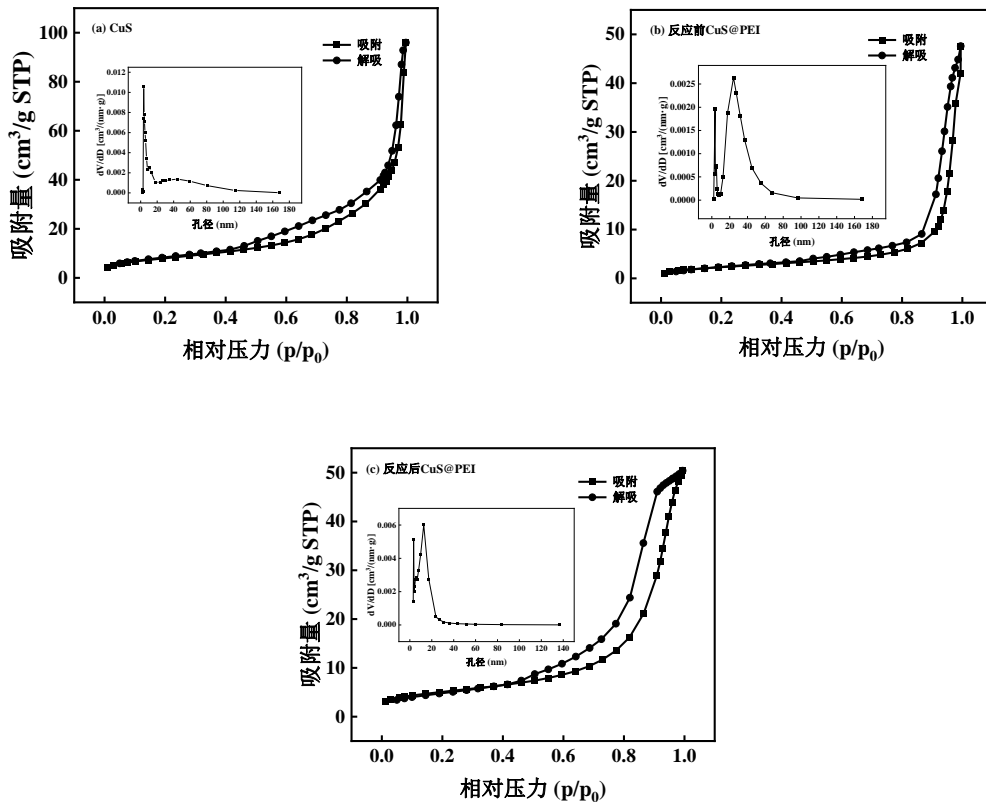


图3 CuS、反应前CuS@PEI和反应后CuS@PEI的N₂吸附和解吸等温曲线及孔径分布(内嵌图)

Fig.3 N₂ adsorption - desorption isotherms and corresponding pore-size distributions (insets) of CuS and CuS@PEI before and after the reaction

表 1 CuS、反应前CuS@PEI和反应后CuS@PEI的孔隙特征

Table 1 Pore characteristics of CuS and CuS@PEI before and after the reaction

材料	比表面积(m ² /g)	孔容(cm ³ /g)	孔径(nm)
CuS	29.0554	0.1484	11.0397
反应前 CuS@PEI	8.5080	0.0736	25.1158
反应后 CuS@PEI	18.2767	0.0779	14.3490

2.2 不同体系对 HA 的去除效果对比

图 4(a)为不同体系对 HA 的去除率变化曲线。60min 内, PDS 体系的 HA 去除率为 5.31%, 表明 PDS 在无催化剂条件下氧化活性极低; CuS/PDS 体系的 HA 去除率为 52.68%, 远高于单一 PDS 体系, 证实 CuS 对 PDS 具有一定活化能力; 而 CuS@PEI/PDS 体

系的 HA 去除率高达 91.20%, 显著优于 CuS/PDS 体系, 表明 PEI 改性可大幅提升 CuS 的 PDS 活化效能。此外, 单一 CuS@PEI 体系的 HA 去除率仅为 7.36%, 说明 CuS@PEI 对 HA 的吸附作用较弱, CuS@PEI/PDS 体系对 HA 的去除以催化降解为主。

图 4 (b) 为不同体系的 HA 矿化率对比。CuS@PEI/PDS 体系的总有机碳 (TOC) 去除率达 31.83%, 是 CuS/PDS 体系 (6.34%) 的 5.02 倍, 表明该体系不仅能破坏 HA 的发色基团, 还能将其部分矿化为 CO₂ 和 H₂O, 具有更彻底的降解效果。

2.3 反应条件对 CuS@PEI/PDS 体系去除 HA 效果的影响

2.3.1 PDS 浓度 图 5 (a) 显示了 PDS 浓度对 CuS@PEI/PDS 体系 HA 去除率的影响。当 PDS 浓度

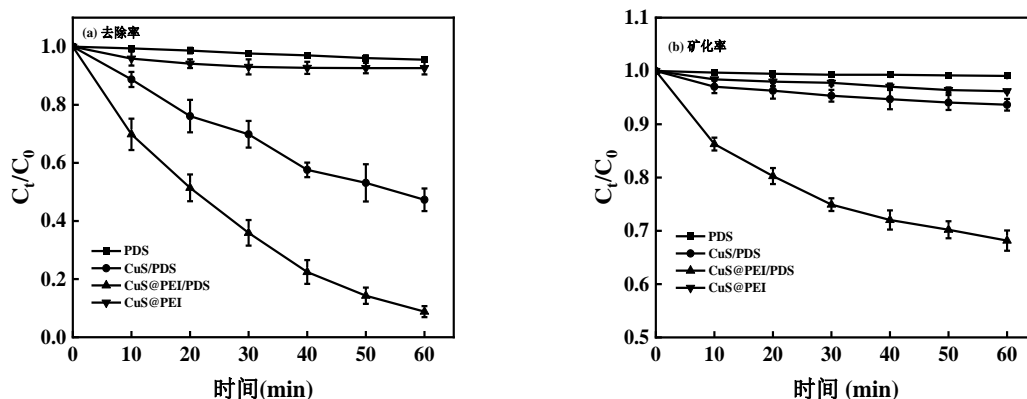


图4 不同体系对HA的去除率和矿化率

Fig. 4 Removal rates and mineralization rates of HA in various systems

从1mmol/L增至3mmol/L时,HA去除率从60.99%显著提升至91.20%,这是因为PDS浓度增加使体系中活性物种产率提高,加速了HA的降解^[22],而继续增大PDS浓度至4mmol/L,HA的去除率为92.12%,仅增加了0.92%,该增益量级(不足1%)远低于低浓度区间的效能增幅,表明反应体系PDS浓度在3mmol/L时HA的去除率趋于稳定。故将3mmol/L确立为最佳PDS浓度。

2.3.2 CuS@PEI浓度 由图5(b)可知,随着CuS@PEI浓度从0.1g/L增至0.2g/L,HA去除率从65.65%提升至91.20%,这是由于催化剂浓度增加提供了更多活性位点,促进了PDS活化与活性物种生成^[23],而进一步增大CuS@PEI的浓度HA去除率的并没有明显提升,表明反应体系CuS@PEI浓度在0.2g/L时,HA的去除率趋于稳定。故将0.2g/L确立为CuS@PEI最佳浓度。

2.3.3 初始pH值 如图5(c)所示,在pH=3、5、7、9和11时,CuS@PEI/PDS体系对HA的去除效率分别为92.49%、91.92%、91.20%、88.82%和43.99%,可以看出随着pH的增大HA的去除率逐渐下降,但在3-9范围内变化并不显著,而在强碱条件下(pH=11),HA的降解受到显著抑制。造成上述现象的原因有以下两点:随着pH的增大CuS@PEI中的游离氨基逐渐去质子化^[11,24],从而导致其对带负电PDS和HA的吸附能力变弱,增大了反应位阻;另外过量OH⁻与游离Cu²⁺反应生成Cu(OH)₂沉淀,覆盖在CuS@PEI表面,阻碍了PDS与活性位点的接触^[25]。

2.4 活性氧鉴定

2.4.1 淬灭实验 图6(a)为不同淬灭剂对HA去

除率的影响。加入TBA(·OH淬灭剂)后,HA去除率由91.20%降至90.34%,表明体系中存在·OH;加入MeOH(·OH与SO₄^{·-}淬灭剂)后HA去除率由91.20%下降至88.28%,抑制效果略强于TBA,证实体系中存在SO₄^{·-};加入FFA(¹O₂淬灭剂)和p-BQ(O₂^{·-}淬灭剂)后,HA去除率分别降至57.14%和62.74%,降解受到严重抑制,表明¹O₂和O₂^{·-}是体系中主导HA降解的活性物种。

2.4.2 EPR分析 采用EPR技术进一步验证活性物种,结果如图6(b)~(d)所示。以5,5-二甲基-吡咯啉-氧化物(DMPO)为捕获剂时,检测到·OH的1:2:2:1四重特征信号峰和SO₄^{·-}的1:1:1:1:1:1六重特征信号峰(图6(b)),以及O₂^{·-}的特征信号峰(图6(c));以4-氨基-2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)为捕获剂时,观察到¹O₂的1:1:1三重特征信号峰(图6(d))^[8,26,27],这说明体系中存在·OH、SO₄^{·-}、O₂^{·-}和¹O₂,与淬灭实验结果一致。

2.4.3 电子转移 在过硫酸盐体系中除了上述以生成活性氧降解氧化污染物的方式,还存在以直接电子转移途径降解污染物的途径。为此我们采用线性扫描伏安法(LSV)探究CuS@PEI/PDS/HA体系的电子转移行为,结果如图6(e)所示。当PDS与HA共存时,体系产生的电流响应最为显著,远高于HA、PDS单独存在时的电流响应。这一现象表明,CuS@PEI在作为电子供体的HA与作为电子受体的PDS之间构筑了一条高效的电子转移桥梁;电子无需依赖自由基路径,即可直接在催化剂表面完成转移,从而证实了体系中直接电子转移降解路径的存在^[28]。

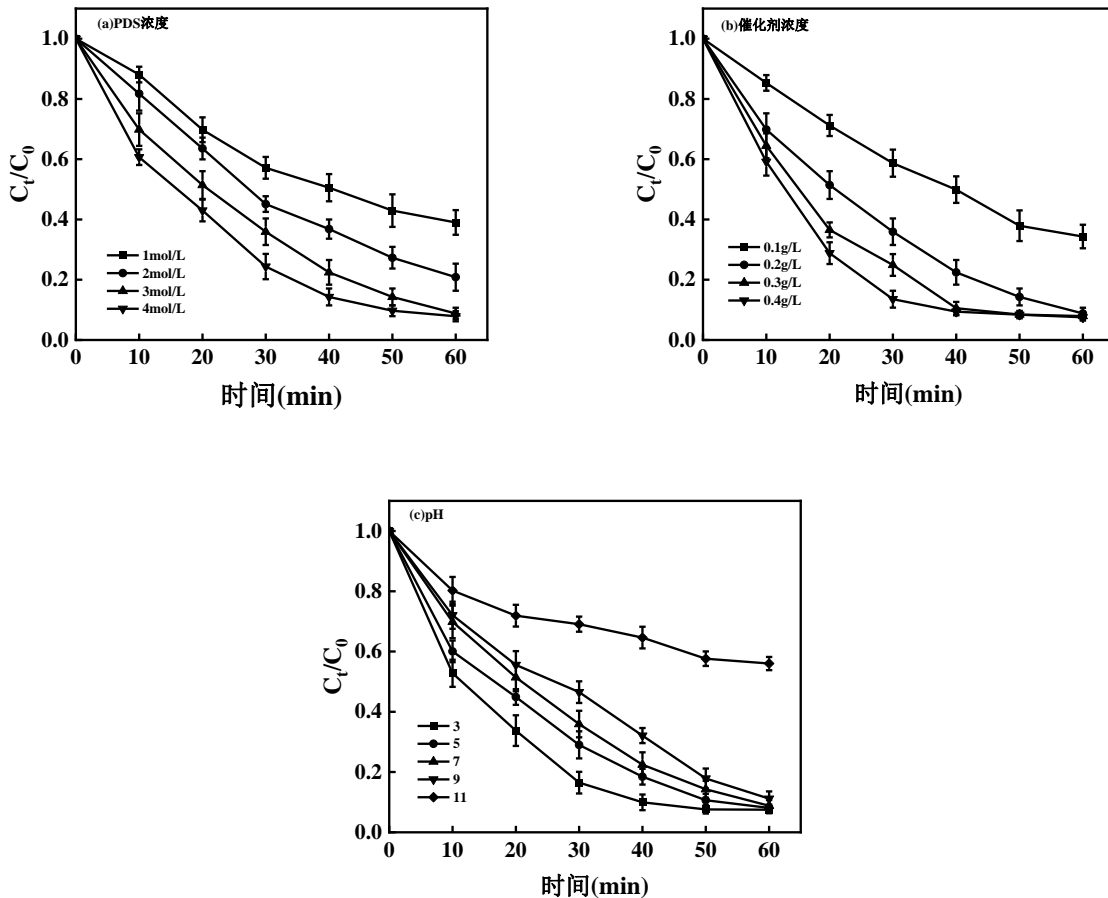


图5 反应条件对HA去除效果的影响

Fig. 5 Effects of the Reaction conditions on HA-removal efficiency in the CuS@PEI/PDS system

2.5 活性位点的鉴定

通过XPS光谱分析CuS@PEI反应前后的表面元素组成与价态变化,探究催化活性位点。结果如图7和表2所示。

图7(a)显示,CuS@PEI表面主要由C、O、N、Cu、S五种元素组成。反应后C和N元素含量减少,表明部分PEI参与反应被消耗或脱落;而O元素含量增加,这说明材料表面在反应过程发生氧化;值得注意的是Cu含量在反应后增加,S元素含量反而下降,因此推测CuS@PEI中Cu-S键在遭受PDS攻击断键后, S^{2-} 被消耗脱离表面进入水体当中,而 Cu^{2+} 则被表面PEI牢牢固定并未发生脱离。C1s精细谱中(图7(b)),284.8eV处归属于非极性碳链(C-C)的特征峰,其含量由35.48%增加到53.28%,285.93eV处对应PEI中C-N的特征峰,其含量由45.34%减小到30.64%,287.43eV处对应PEI和GA反应生成亚胺键(C=N)的特征峰,其含量由19.19%减小到

16.08%^[29-31],这说明C-N和C=N参与了降解反应;O1s精细谱中(图7(c)),530.84eV处归属于醛基中的羰基氧(C=O)的特征峰,其含量由83.26%增加到90.54%,532.21eV处对应-OH(结合水或者醛基水解产生的-OH)的特征峰^[32,33],其含量由16.74%减小到9.46%,这说明-OH参与降解反应;N1s精细谱中(图7(d)),400.85eV处归属于质子化氨基($-NH_3^+$)和C=N的特征峰,其含量由40.56%增加到50.32%,399.11eV处对应游离氨基($-NH_2$)、C-N中N原子的特征峰^[31,32,34],其含量由59.44%减小到49.68%,这说明N原子在降解反应中参与电子传递;Cu $2p_{3/2}$ 精细谱中(图7(e)),933.97eV处归属于 Cu^{2+} 的特征峰,其含量由33.81%增加到46.42%,932.22eV处对应 Cu^+ 的特征峰^[8,35],其含量由66.19%减小到53.58%,这说明 Cu^+/Cu^{2+} 的通过价态循环参加降解反应;S2p精细谱中(图7(f)),167.97eV处归属于高价态硫(SO_4^{2-})的特征峰含量由18.96%增加到59.90%,164.2eV处对

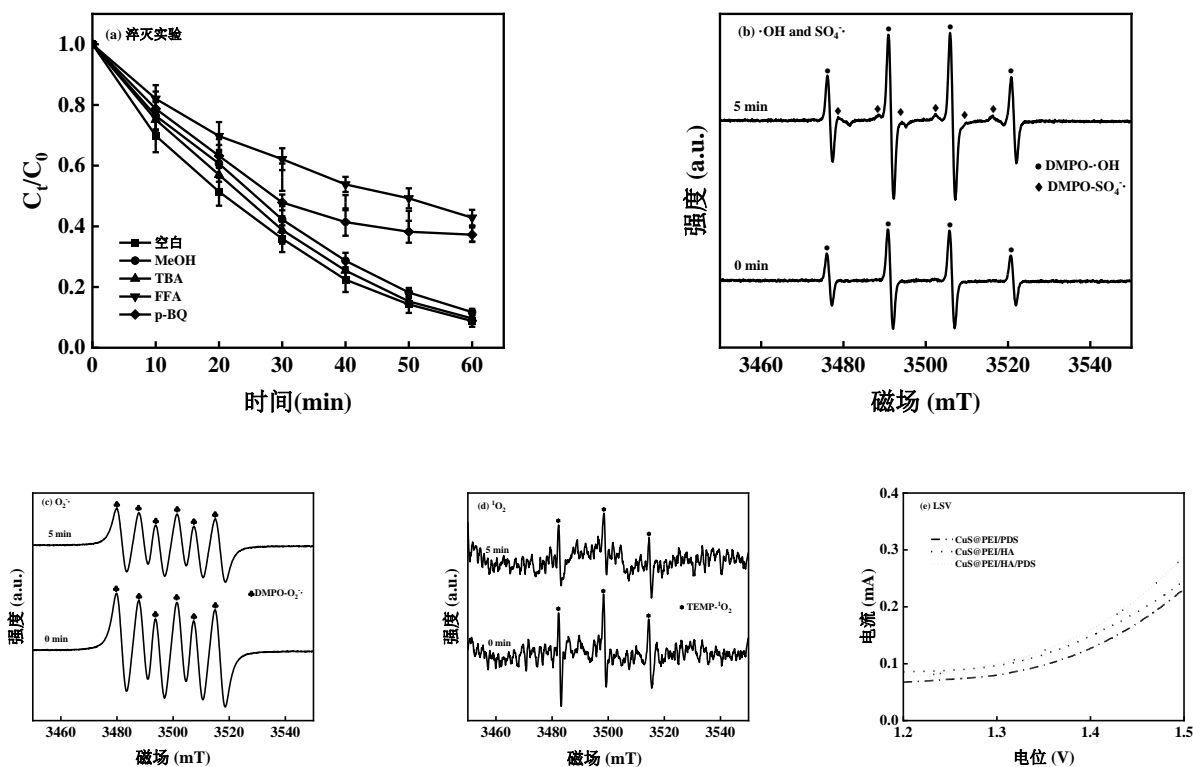


图 6 淬灭实验、EPR 图谱及 LSV 曲线

Fig. 6 Quenching results; electron paramagnetic resonance spectra ; linear sweep voltammetry

应单质硫(S⁰)的特征峰,其含量由 0% 增加到 7.91%, 162.88eV 和 161.16eV 处归属于 S²⁻的特征峰^[8, 25],其含量由 81.04% 减小到 32.19%, S²⁻作为电子供体参与反应。此外反应后 -NH₃⁺/C=N、Cu²⁺、S 物种的结合能明显向高结合能偏移,这可能是因为在反

应过程中 CuS@PEI 中 Cu、N、S 发生不同程度的氧化转变,且 HA 及其降解产物吸附至 CuS@PEI 表面,共同重构了各物种的局部化学环境,进而降低其电子云密度,这也同时说明 Cu、N、S 在催化降解反应中发挥重要作用^[8, 36]。

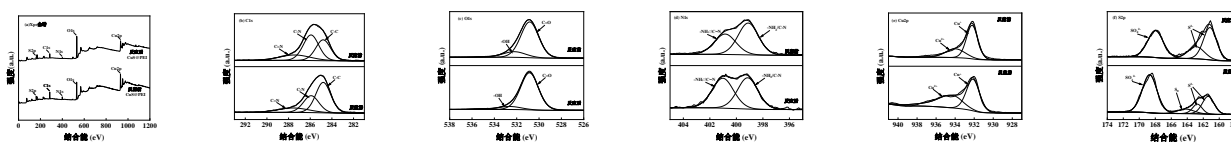


图 7 反应前后 CuS@PEI 的 XPS 光谱

Fig.7 XPS spectra of CuS@PEI before and after the reaction

2.6 活化机制

基于上述实验结果,解析可能的 CuS@PEI/ PDS 活化机制,如图 8 所示。

CuS@PEI 活化过硫酸盐(PDS)的过程是多活性位点协同作用、活性氧生成与电子转移路径共同参与的复杂体系。其中 Cu⁺/Cu²⁺的价态循环构成了活化反应的核心驱动力:Cu⁺作为关键电子供体,可直接与 PDS 发生反应生成 SO₄^{·-}和 O₂^{·-},而其自身则被

氧化为 Cu²⁺,而生成的 Cu²⁺又能通过接受电子重新转化为 Cu⁺,实现价态循环的持续进行,这些电子既来自 CuS 中 S²⁻的氧化(S²⁻失去电子后转化为高价硫物种和单质硫),也源于 PEI 中氨基(-NH₂)的电子传递(氨基通过质子化转化为 -NH₃⁺时释放电子)(式 1-4)^[37-42]。PEI 中的 N 原子在此过程中扮演“电子桥梁”角色。其游离氨基与质子化氨基的转化不仅为 Cu²⁺的还原提供电子,还能促进电子在催化剂表面

表2 反应前后 CuS@PEI 表面元素和官能团的相对含量

Table 2 Relative contents of elements and functional groups on the CuS@PEI surface before and after the reaction

元素	元素占比(%)		官能团	官能团占比(%)	
	反应前	反应后		反应前	反应后
C	34.36	24.36	C-C	59.77	59.86
			C-N	24.12	24.51
			C=N	10.18	10.17
O	30.41	44.76	C=O	83.26	90.54
			C-O	16.74	9.46
N	9.9	4.64	-NH ₃ ⁺ /C=N	40.56	50.32
			-NH ₂ /C-N	59.44	49.68
Cu	7.49	9.47	Cu ⁺	66.19	53.58
			Cu ²⁺	33.81	46.42
			S ²⁻	81.04	32.19
S	17.84	16.79	S ⁰	0	7.91
			SO ₄ ²⁻	18.96	59.90

与 PDS 之间的高效传导;同时 PEI 中的 C-N 和 C=N 键参与电子传递,羟基(-OH)通过提供电子转化为

羰基(C=O),进一步辅助 PDS 的活化^[41, 43, 44]。在活性氧生成方面,除了 Cu⁺直接活化 PDS 产生的 SO₄^{•-}以外,SO₄^{•-}可与体系中的水或羟基反应生成·OH(式 5);而 O₂^{•-}通过歧化反应转化为¹O₂(式 6)^[39]。此外电子转移路径作为重要补充,通过催化剂表面的活性位点直接实现:污染物分子作为电子供体,其电子经 Cu⁺/Cu²⁺循环传递和 PEI 中 N 官能团的传导,直接转移至吸附在催化剂表面的 PDS 分子,使 PDS 被还原为 SO₄²⁻,无需经过活性氧中间体^[18, 43, 45]。这种“活性位点驱动-活性氧化-电子直接转移”的协同机制确保了 PDS 的高效活化,其中 Cu 的价态循环提供持续的电子转移动力,S²⁻和 PEI 辅助电子传递,O₂^{•-}、¹O₂与电子转移路径共同主导 HA 的降解,最终实现体系对 HA 的高效去除。

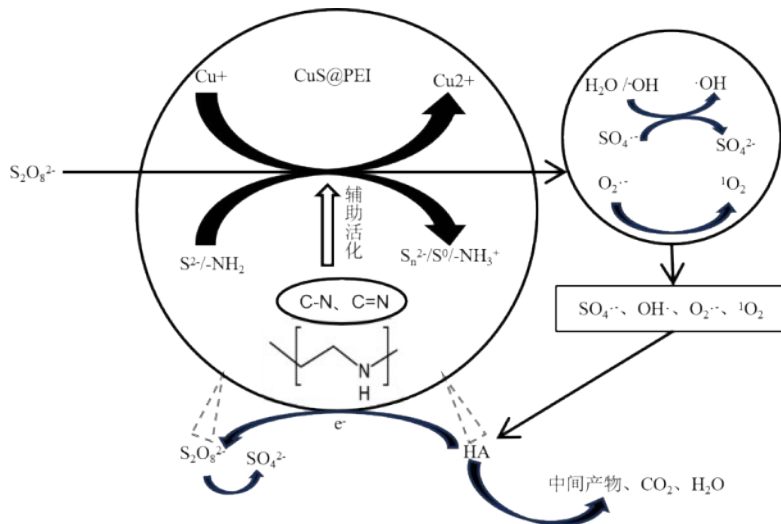
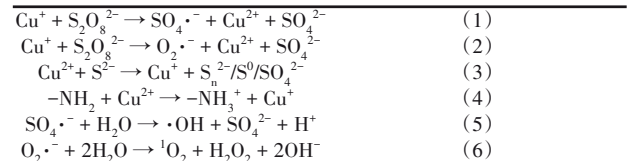


图8 CuS@PEI活化PDS去除HA的机制示意

Fig. 8 Schematic showing the HA-removal mechanism via CuS@PEI-activated PDS

2.7 HA 降解路径

在 2.2 节中发现,CuS@PEI/PDS 体系对 HA 的矿化率仅为 31.83%,表明大部分 HA 仅被降解为中间产物并未完全矿化,因此采用液相色谱-质谱联用(LC-MS)技术分析,探究 HA 的降解路径。CuS@PEI/PDS 体系对 HA 降解 60min 后,通过 LC-MS 主要检测到 7 种有机物,其质荷比(m/z)分别为 73.32、83.20、90.99、113.17、130.43、167.24 和 193.13。基于上述中间产物的 m/z 以及前人的研

究^[46-49],推测 CuS@PEI/PDS 体系对 HA 的降解路径,如图(9)所示。首先,活性氧攻击 HA 大分子骨架中的醚键及芳香环连接位点,使其裂解生成芳香酚和芳香羧酸中间体,如没食子酸(m/z 193.13)和邻苯二甲酸(m/z 167.24)。随后,芳香环在活性氧持续攻击下发生开环反应,转化为不饱和二元酸,如衣康酸(m/z 130.43),同时生成戊二酸酐(m/z 113.17)和咪喃类衍生物(m/z 83.20)等杂环中间体。开环产物经 C-C 键断裂生成丙酸(m/z 73.32)等小分子羧酸,并

伴随甘油(m/z 90.99)等小分子醇的生成。最终,这些小分子羧酸及醇被深度氧化为 CO_2 和 H_2O ,实现HA的矿化。

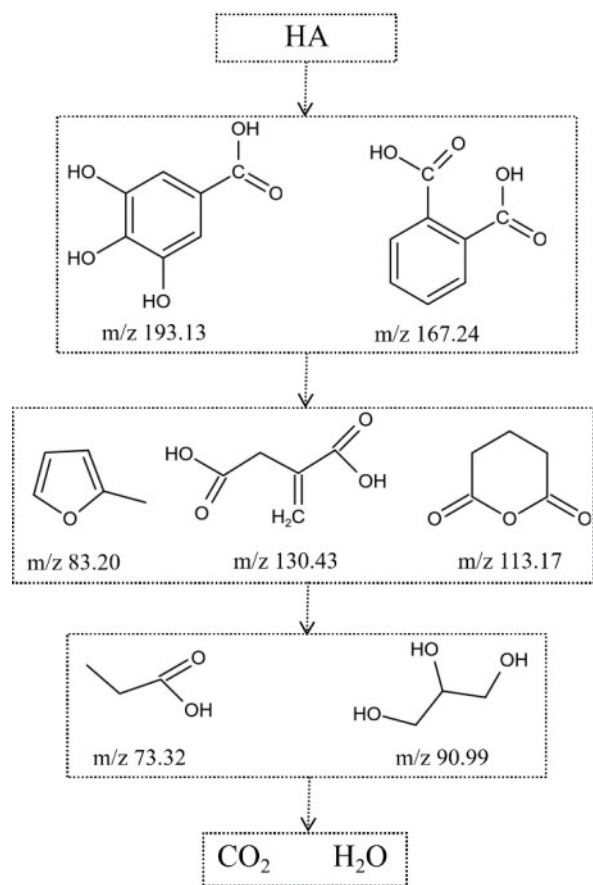


图9 HA降解路径

Fig. 9 Degradation pathway of HA

2.8 离子浸出实验

CuS@PEI中含有Cu,在活化PDS降解HA过程中可能存在离子浸出的危险,因此本节将在不同pH值条件下,通过原子吸收光谱仪检测降解实验完成后CuS@PEI/PDS体系中HA溶液中的 Cu^{2+} 浓度,并以CuS/PDS体系作为对比。

Cu^{2+} 浸出实验结果如图10所示,在不同pH为3、5、7、9、11条件下,CuS/PDS体系的 Cu^{2+} 浸出浓度分别为41.62mg/L、35.69mg/L、32.16mg/L、28.22mg/L、17.62mg/L,CuS@PEI/PDS体系的 Cu^{2+} 浸出浓度分别为10.59mg/L、7.18mg/L、4.26mg/L、3.55mg/L、0.76mg/L,由此可以看出无论是CuS/PDS体系还是CuS@PEI/PDS体系均存在 Cu^{2+} 浸出,这是因为PDS会攻击CuS中的离子键,从而导致 Cu^{2+} 释放^[9]。随着pH值的增大CuS/PDS体系和CuS@PEI/PDS体系中 Cu^{2+} 的浸出量逐渐减小,此外CuS@PEI/PDS体系与

CuS/PDS体系相比 Cu^{2+} 的浸出量显著下降,这说明在CuS中引入PEI可有效减少 Cu^{2+} 的浸出,此外,结合2.2节,CuS@PEI/PDS体系对HA的去除效果远高于CuS/PDS体系,说明浸出的 Cu^{2+} 不参与催化反应或者反应活性很低。CuS/PDS体系中 Cu^{2+} 随pH值减小主要是因为随着碱性的增强游离的 Cu^{2+} 逐渐转化为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 从溶液中去掉。而CuS@PEI/PDS体系随pH值减小,除了上述生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 外,还归因于表面PEI与 Cu^{2+} 之间的络合作用^[11,50]。CuS@PEI/PDS体系的 Cu^{2+} 的浸出浓度高于《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB18918-2002)中Cu的最高允许排放浓度(0.5mg/L),这可能存在水体的重金属污染,因此在后续排放过程中需增加后处理(如碱处理)去除 Cu^{2+} 避免重金属污染。

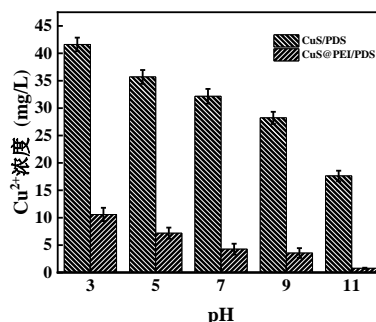


图10 不同pH值条件下CuS@PEI/PDS和CuS/PDS体系的 Cu^{2+} 浸出量

Fig. 10 Cu^{2+} leaching amounts from the CuS@PEI/PDS and CuS/PDS systems at different pH values

2.9 循环利用性能

图11(a)为CuS@PEI的循环使用性能。经过5次循环后,HA去除率从91.20%降至81.66%,仅下降9.54%,且仍远高于CuS/PDS体系的单次去除率(52.68%),表明CuS@PEI具有良好的催化稳定性。循环过程中去除率下降的原因主要有两点:一是PEI在活性氧作用下逐渐降解,导致部分活性位点流失;二是HA及其降解产物在催化剂表面积聚,阻碍了传质过程。

为进一步评估CuS@PEI的循环稳定性,我们采用原子吸收光谱仪检测了每次循环后溶液中 Cu^{2+} 的浓度图11(b)。数据显示 Cu^{2+} 浸出量随循环次数增加而逐步上升。这可能是因为PEI在活性氧作用下的逐渐降解,削弱了其对 Cu^{2+} 的配位锚定能力;此外HA及其降解产物在材料表面的吸附与积聚,产生了空间位阻,进一步阻碍了 Cu^{2+} 的有效配位^[12]。尽

管如此,第五次循环时 CuS@PEI/PDS 体系的 Cu²⁺浸出量(5.36mg/L)仍远低于 CuS/PDS 体系首次 Cu²⁺浸

出量(32.16mg/L),这再次证明了 PEI 修饰在提升材料结构稳定性方面的显著优势。

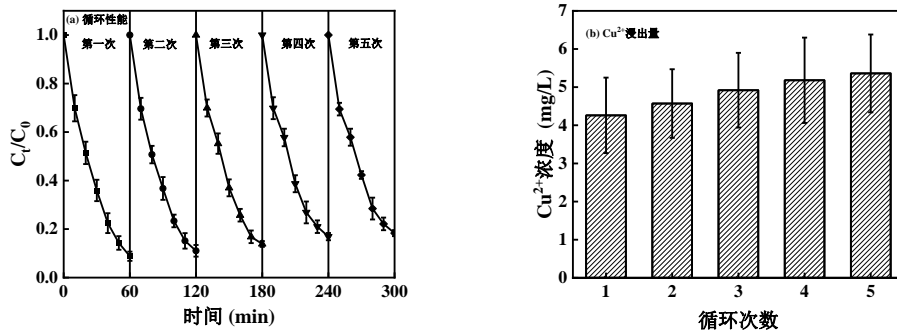


图 11 CuS@PEI 的循环利用性能及其 Cu²⁺浸出量

Fig. 11 Recycling performance of the CuS@PEI system and the corresponding amount of leached Cu²⁺

2.10 共存阴离子的影响

边坡水体中存在多种阴离子,这些共存离子会对 CuS@PEI/PDS 体系降解 HA 的性能产生影响。因此,本研究考察了 Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻和 HCO₃⁻在该体系中对 HA 降解的影响,结果如图 12 所示。结果表明,Cl⁻、SO₄²⁻和 NO₃⁻对体系降解 HA 的去除率几乎没有产生影响,表明该体系对这三种阴离子具有良好的耐受性。然而,HCO₃⁻表现出强烈的抑制作用,这可能是由于 HCO₃⁻作为典型的活性氧清除剂,能与目标污染物 HA 竞争活性氧,从而降低了 HA 的降解效率^[51]。

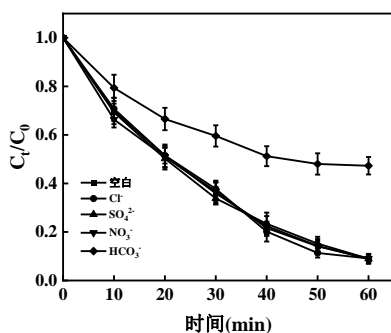


图 12 共存阴离子对 CuS@PEI/PDS 去除 HA 的影响

Fig. 11 Effects of Coexisting Anions on the Removal of HA by CuS@PEI/PDS

3 结论

本研究成功制备了 PEI 改性 CuS 催化剂 (CuS@PEI), PEI 通过空间位阻抑制 CuS 团聚,其胺基与 Cu²⁺的络合作用减少铜离子浸出,并加速 Cu²⁺/

Cu⁺价态循环,提升 PDS 活化效率。CuS@PEI/PDS 体系在宽 pH 范围(3-9)内对 HA 去除效果优异,60min 去除率可达 88% 以上,显著优于未改性 CuS,且可以将 HA 进一步矿化为 CO₂和 H₂O。该体系对 Cl⁻、SO₄²⁻和 NO₃⁻具有优异抗干扰能力,而 HCO₃⁻对 HA 降解具有抑制效果。体系中 O₂^{·-}、¹O₂协同电子转移路径是降解 HA 的主要机制。在活性氧作用下,HA 经历芳香族中间体的生成、开环反应、C-C 键断裂及最终矿化过程。该催化剂循环稳定性良好,5 次使用后去除率仍超 80%,且铜离子浸出量低。研究表明,CuS@PEI 是活化 PDS 去除边坡水体 HA 的高效稳定催化剂,应用时需注意后续铜离子的深度处理以避免二次污染。

参考文献

- [1] Satishkumar P, Isloor A M, Farnood R. High performance 2D molybdenum MXene polyphenylsulfone membranes for boosting water flux and efficient removal of humic acid, antibiotic and dyes from wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **512**: 161920.
- [2] Wang C Q, Huang R, Sun R R, et al. A review on persulfates activation by functional biochar for organic contaminants removal: Synthesis, characterizations, radical determination, and mechanism[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, **9**(5):106267.
- [3] Liu Z B, Ren X, Duan X Y, et al. Remediation of environmentally persistent organic pollutants (POPs) by persulfates oxidation system (PS):a review[J]. Science of The Total Environment, 2023, **863**: 160818.
- [4] Qiu Y, Zhang Q, Wang Z H, et al. Degradation of anthraquinone dye reactive blue 19 using persulfate activated with Fe/Mn modified biochar: Radical/non-radical mechanisms and fixed-bed reactor study[J]. Science of the Total Environment, 2021, **758**:

- 143584.
- [5] 肖鹏飞, 安璐, 韩爽. 炭质材料在活化过硫酸盐高级氧化技术中的应用进展[J]. 化工进展, 2020, **39**(8): 3293–3306.
Xiao P F, An L, Han S. Research advances on applying carbon materials to activate persulfate in advanced oxidation technology [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, **39**(8): 3293–3306.
- [6] Liu B Z, Huang B R, Wang Z Z, et al. Homogeneous/heterogeneous metal-catalyzed persulfate oxidation technology for organic pollutants elimination: a review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, **11**(3): 109586.
- [7] Gao X, Chen Y Q, Kang Z W, et al. Enhanced degradation of aqueous tetracycline hydrochloride by integrating eggshell-derived CaCO₃/CuS nanocomposite with advanced oxidation process[J]. Molecular Catalysis, 2021, **501**: 111380.
- [8] Zhang L H, Xiao C, Li Z M, et al. Degradation of methyl orange using persulfate activated by magnetic CuS/Fe₃O₄ catalyst: Catalytic performance and mechanisms[J]. Applied Surface Science, 2023, **618**: 156595.
- [9] Peng J L, Lu X H, Jiang X, et al. Degradation of atrazine by persulfate activation with copper sulfide (CuS): Kinetics study, degradation pathways and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, **354**: 740–752.
- [10] Yang J Y, Hu Z X, Rao W H, et al. Reusable CS-Ca@PEI/CuMnO₂ hydrogel beads for peroxymonosulfate-activated degradation of Congo red[J]. Langmuir, 2024, **40**(28): 14245–14256.
- [11] 汤亚, 孙盛睿, 樊佳, 等. 粉煤灰衍生水合硅酸钙 PEI 改性及吸附去除 Cu(II) 与催化降解有机污染物[J]. 无机材料学报, 2023, **38**(11): 1281–1291.
Tang Y, Sun S R, Fan J, et al. PEI modified hydrated calcium silicate derived from fly ash and its adsorption for removal of Cu(II) and catalytic degradation of organic pollutants[J]. Journal of Inorganic Materials, 2023, **38**(11): 1281–1291.
- [12] Zhang K, Zhang J M, Yang A L. Photoheating effects of CuS@PEI-GQDs nanoshells under near-infrared laser and sunlight irradiation[J]. Crystal Growth & Design, 2023, **23**(3): 1697–1708.
- [13] Zhang A, Jiang Z Q, Zhang S D, et al. Coral-shaped Mn-CuS with hierarchical pores and crystalline defects for high-efficiency H₂O₂ production via electrocatalytic two-electron reduction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, **331**: 122721.
- [14] 曹振坤, 张国栋, 林炜博, 等. 超支化聚硅氧烷在四氧化三铁表面改性中的结构调控研究[J]. 当代化工研究, 2025 (10): 48–50.
Cao Z K, Zhang G D, Lin W B, et al. synthesis and structure regulation of hyperbranched polysiloxane modified Fe₃O₄[J]. Modern Chemical Research, 2025 (10): 48–50.
- [15] Samanta P K. Effect of microstrain on the crystallite size of ZnO nanoparticles: X-ray peak profile and Rietveld analysis[J]. Next Materials, 2025, **8**: 100841.
- [16] Liu T, Wang Q, Li C X, et al. Synthesizing and characterizing Fe₃O₄ embedded in N-doped carbon nanotubes-bridged biochar as a persulfate activator for sulfamethoxazole degradation[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, **353**: 131669.
- [17] Yang J, Zhai X F, Zhang S Q, et al. Biosynthesis of CuS nanozymes for synergistic antibacterial applications: Biosynthetic parameters optimization and antimicrobial mechanisms elucidation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, **700**: 138604.
- [18] Zhang S L, Du Z L, Wang M X, et al. Synthesized CuO-PEI-JE with 3D open-cell structure as an efficient heterogeneous activator of peroxydisulfate for phenol degradation[J]. Environmental Research, 2025, **264**: 120308.
- [19] Wang H Y, Li H F. Fe₃O₄ microplate filled PEI matrix composite with remarkable nonlinear conductive characteristics, dielectric property, and low percolation threshold[J]. Heliyon, 2023, **9**(11): e22514.
- [20] Meng H, Nie C Y, Li W L, et al. Insight into the effect of lignocellulosic biomass source on the performance of biochar as persulfate activator for aqueous organic pollutants remediation: Epicarp and mesocarp of citrus peels as examples[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **399**: 123043.
- [21] Li W H, Nie C Y, Wang X J, et al. Alkaline lignin-derived N-doped biochars as peroxymonosulfate activators for acetaminophen degradation: Performance and catalytic bridging mediated Electron-Transfer mechanism[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **323**: 124418.
- [22] Zhang T, Yu H L, Han Z L, et al. Remediation of atrazine in environment by persulfate activation via N/B Co-doped Si-rich biochar: Performance, mechanisms, degradation pathways and phytotoxicity[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **477**: 147131.
- [23] Wang B, Li Y N, Wang L. Metal-free activation of persulfates by corn stalk biochar for the degradation of antibiotic norfloxacin: Activation factors and degradation mechanism[J]. Chemosphere, 2019, **237**: 124454.
- [24] Zhang Z J, Xiao X, Zhou Y H, et al. Bioinspired graphene oxide membranes with pH-responsive nanochannels for high-performance nanofiltration[J]. ACS Nano, 2021, **15**(8): 13178–13187.
- [25] 陈思良, 孙雯, 洪耀良. 氮掺杂生物炭负载 CuS 活化过硫酸盐去除橙黄 G [J]. 中国环境科学, 2024, **44**(05): 2483–2494.
Chen S L, Sun W, Hong Y L. Removal of Orange G by nitrogen-doped biochar loaded with CuS activated persulfate[J]. China Environmental Science, 2024, **44**(5): 2483–2494.
- [26] Wang M M, Wang Y F, Li Y C, et al. Persulfate oxidation of tetracycline, antibiotic resistant bacteria, and resistance genes activated by Fe doped biochar catalysts: Synergy of radical and non-radical processes[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **464**: 142558.
- [27] 张佳颖, 王聪, 王雅君. CNT-Co/Bi₂O₃ 催化剂光催化协同过硫酸盐活化高效降解四环素 [J]. 化工学报, 2024, **75**(9): 3163–3175.
Zhang J Y, Wang C, Wang Y J. CNT-Co/Bi₂O₃ catalyst photocatalytic synergistic activation of persulfate for efficient degradation of tetracycline[J]. CIESC Journal, 2024, **75**(9): 3163–3175.
- [28] 冯竹青. 秸秆成分差异驱动生物炭基催化剂活化过硫酸盐降解磺胺嘧啶的机制研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2025.
Feng Z Q. Mechanisms of sulfadiazine degradation by activation of persulfate over biochar-based catalysts driven with differences in straw composition [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2025.
- [29] Peng H N, Hong F Q, Chen P, et al. Preparation of organic solvent-resistant nanofiltration membranes through copper sulfate

- (CuSO₄)/hydrogen peroxide (H₂O₂) oxidation triggered polydopamine (PDA)/polyethyleneimine (PEI) deposition interlayer [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, **369**: 133090.
- [30] Jiang M X, Sun Y, Zhu J W, et al. Confinement synthesis via pH-responsive polyethyleneimine-glutaraldehyde cross-linked networks for Cu@Ag with enhanced conductivity and oxidation resistance for electronic applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **522**: 166931.
- [31] Nguyen D K, Bui M Q, Le D T, et al. One-step synthesis of dual-functional PEI/SiO₂ nanoparticles for simultaneous Cu(II) ion adsorption and fluorescence sensing[J]. *Solid State Communications*, 2025, **404**: 116041.
- [32] Pei C C, Aryee A A, Zhu K K, et al. Adsorption and catalytic degradation of Light green SF by magnetic PEI-modified carbon nanotubes composites[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, **355**: 129625.
- [33] Kannivelan S, Rajappan K. Fe-HNT@PVP/PEI membranes for enhanced dye removal and water purification[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2025, **317**: 118213.
- [34] Huang K Z, Xu J J, Qu W, et al. Self-supply activation Fenton-like system for water purification using polyethyleneimine-driven electron pumps in polymeric carbon nitride[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, **700**: 138408.
- [35] Zheng J B, Monfort O, Xu J Y, et al. A novel CuS/persulfate/percarbonate dual-oxidant process for synergistic degradation of BPA: Crucial role of CO₃²⁻[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2025, **198**: 107116.
- [36] He J H, Yuan S, Gao P, et al. Probing the interfacial adsorption mechanism of an ammonium salt of N-nitroso-N-phenylhydroxylamine in bastnaesite flotation by FT-IR, XPS and DFT[J]. *Applied Surface Science*, 2026, **719**: 165103.
- [37] Bai C B, Guo W J, Liu Q, et al. Cu₂O/BiVO₄ heterostructure controllably triggers radical and non-radical persulfate activation via light "on-off" for efficient organic contaminants degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, **344**: 123606.
- [38] Wu L T, Liu Y Y, Shi T Y, et al. Bimetallic MOFs-derived Cu/FeMn-C composite materials efficiently activate persulfate for catalytic degradation of ciprofloxacin[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2025, **174**: 106236.
- [39] Ben Hamou A, Amjlef A, Nouj N, et al. Persulfate activation by Fe-rich biochar from sewage sludge digestate for organic pollutants removal: performance and superoxide radical role[J]. *Journal of Environmental Management*, 2025, **390**: 126331.
- [40] Cai S, Wang T S, Wu C Y, et al. Efficient degradation of norfloxacin using a novel biochar-supported CuO/Fe₃O₂ combined with peroxydisulfate: Insights into enhanced contribution of nonradical pathway[J]. *Chemosphere*, 2023, **329**: 138589.
- [41] Huang T T, Wang S, Deng L, et al. In-situ complexation of Cu(II) with polyethyleneimine (PEI) triggers the enhanced formation of halonitromethanes, dichloroacetonitrile, and dichloroacetamide during UV/chlorine disinfection: Cu(I) contribution and Cl· sustainable production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **497**: 154412.
- [42] 周凌风, 李腾, 张娱, 等. 铜氮共掺杂生物炭活化过一硫酸盐降解盐酸四环素的研究[J]. *能源环境保护*, 2025, **39**(2): 95-108.
- Zhou L F, Li T, Zhang Y, et al. Degradation of tetracycline hydrochloride by peroxymonosulfate activation using Cu/N Co-doped biochar[J]. *Energy Environmental Protection*, 2025, **39**(2): 95-108.
- [43] Zhang Y F, Zhang X J, Huang J J, et al. Lamellar COF solid-state electrolytes for robust ambient-temperature lithium-ion transfer enhanced by PEI-driven channel alignment[J]. *Green Energy & Environment*, 2025, **10**(5): 982-993.
- [44] Zhao Q M, Ni X H, Wang Z. Biochar matrix composites for persulfate-based advanced oxidation process: Preparation, performance and activation mechanism[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2025, **152**: 1-17.
- [45] Ma D R, Mei J, Liang Q W, et al. Recent advances in nanomaterial-enhanced persulfate activation for organic pollutants removal: Electron transfer, surface reactions, and radical generation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, **11**(6): 111511.
- [46] Zhang M X, Liao C C, Dong B, et al. Construction of SnO₂/Bi₂O₂CO₃ Z-type heterojunction for photocatalytic degradation of humic acid under sunlight[J]. *Environmental Research*, 2026, **297**: 124219.
- [47] Cai J B, Li H, Feng K, et al. Low-temperature degradation of humic acid via titanium zirconium oxide@copper single-atom activating oxygen: Mechanism and pathways[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **450**: 138239.
- [48] Wang Q, Luo W, Huang K, et al. Unveiling the impact of initial pH on humic acid degradation using ultraviolet light-activated peroxydisulfate in landfill leachate treatment[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, **13**(5): 119062.
- [49] Ma Q L, Tan X Q, Fang M, et al. Built-in electric field of Ag₂Se thermoelectric effect activated persulfate for humic acid decomposition in water: Molecular transformation mechanism[J]. *Water Research*, 2025, **281**: 123717.
- [50] Cao F, Wu J L, Dai G L, et al. Electrospun porous polyacrylonitrile nanofibrous membrane grafted with branched polyethyleneimine for efficient adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ from polluted water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, **12**(6): 114424.
- [51] Song S Y, Pham N N T, Moon G-H, et al. Unveiling the unforeseen role of manganese constituent in creating a carbon-based composite as a high-efficiency persulfate activator: Catalyzing carbon phase graphitization and promoting persulfate binding affinity[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2025, **378**: 125598.