

伏雅逸, 曹梓婷, 赵霞, 等. MXene 基功能材料活化过硫酸盐去除水中有机污染物的研究进展[J]. 净水技术, 2025, 44(11): 30-42.

FU Y Y, CAO Z T, ZHAO X, et al. Research progress on MXene-based functional materials of activated persulfate for organic contaminants removal in water[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(11): 30-42.

MXene 基功能材料活化过硫酸盐去除水中有机污染物的研究进展

伏雅逸¹, 曹梓婷¹, 赵霞¹, 李亚斌^{1,*}, 雒和明¹, 胡生隆²

(1. 兰州理工大学冶金与环境学院, 甘肃兰州 730050; 2. 兰州助剂厂股份有限公司, 甘肃兰州 730000)

摘要 【目的】随着工业化和城市化的快速推进, 水体中难降解有机污染物(如抗生素、染料、农药等)的种类日益增多, 对生态环境和人类健康构成严重威胁。高效的水质净化技术可为水中难降解有机物的去除提供科学的理论依据和技术支持, 对于保护水环境、减少环境污染具有重要意义。【方法】基于自由基的高级氧化工艺(AOPs)因其高效、广谱的污染物降解能力成为研究热点。近年来, 基于 MXene 的复合材料在 AOPs 及光催化领域的研究取得重要突破, MXene 具有较大的比表面积, 优异的导电性, 以及可调的表面允许嵌入和功能化来优化性能。通过氟化物刻蚀、熔融盐法等合成策略制备的 MXene, 不仅可以活化过硫酸盐生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等活性物种, 还能通过金属/非金属掺杂或缺陷工程等手段改性, 显著提升对有机污染物的选择性降解能力。【结果】文章综述了 MXene 的制备方法以及基于 MXene 功能材料活化过硫酸盐去除水中有机污染物的效能与研究进展。【结论】文章重点探讨了 MXene 活化过硫酸盐分类应用以及机理关联, 指出了 MXene 活化过硫酸盐降解水中污染物的实际应用潜力及环境安全性, 并展望了未来研究方向。

关键词 MXene 高级氧化工艺 活化过硫酸盐 水处理 有机污染物

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)11-0030-13

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.11.004

Research Progress on MXene-Based Functional Materials of Activated Persulfate for Organic Contaminants Removal in Water

FU Yayi¹, CAO Ziting¹, ZHAO Xia¹, LI Yabin^{1,*}, LUO Heming¹, HU Shenglong²

(1. School of Metallurgy and Environment, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. Lanzhou Auxiliary Agent Plant Co., Ltd., Lanzhou 730000, China)

Abstract [Objective] The rapid advancement of industrialization and urbanization has led to an increasing variety of recalcitrant organic pollutants (e.g., antibiotics, dyes, and pesticides) in water bodies, posing serious threats to both the ecological environment and human health. Efficient water purification technologies can provide a scientific theoretical basis and technical support for the removal of such pollutants, which is of great significance for protecting water resources and mitigating environmental pollution.

[Methods] Advanced oxidation processes (AOPs) have gained significant research attention due to their high efficiency and broad-spectrum degradation capabilities. In recent years, MXene-based composites have achieved remarkable breakthroughs in AOPs and photocatalytic applications. MXene exhibits a large specific surface area, excellent electrical conductivity, and a tunable surface that allows for embedding and functionalization to optimize performance. Synthesized via strategies such as fluoride etching and molten salt methods, MXene can not only activate persulfate to generate reactive species like $\text{SO}_4^{\cdot-}$ but also be modified through metal/non-metal

[收稿日期] 2025-04-21

[基金项目] 国家自然科学基金项目(22166023); 甘肃省科技计划项目(24JRRA198); 甘肃省高校教师创新计划项目(2024); 兰州市青年科技人才创新项目(2024-QN-174); 兰州理工大学红柳优秀青年人才支持计划项目(2024); 甘肃省高校产业支撑项目(2023CYZC-30); 甘肃省领军人才(2024); 甘肃省重点研发计划项目(24YFFA053); 兰州市科技发展计划项目(2024-02-04); 兰州理工大学青年教师学科交叉研究培育项目(2025)

[作者简介] 伏雅逸(2002—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水质高级氧化理论与技术, E-mail: 3180789073@qq.com。

[通信作者] 李亚斌(1990—), 男, 讲师, 研究方向为水质高级氧化除污染理论与技术, E-mail: liyabinhit@163.com。

doping or defect engineering, significantly enhancing its selective degradation capacity for organic pollutants. [Results] This review summarizes the synthesis methods of MXene and discusses recent advances in the efficacy of MXene-based functional materials for activating persulfate to remove organic pollutants from water. [Conclusion] The paper focuses on the classification, application, and mechanistic correlations of MXene-activated persulfate processes. It highlights the practical potential and environmental safety of MXene in degrading aquatic pollutants via persulfate activation and proposes future research directions.

Keywords MXene advanced oxidation processes (AOPs) activated persulfate water treatment organic pollutants

工业废水、农业径流和生活污水中残留的有机污染物,如抗生素、染料、农药和内分泌干扰物,具有高毒性、难降解性和生物累积性。传统水处理技术,如吸附、生物降解、沉淀、萃取、膜分离、混凝、离子交换,难以有效去除这些污染物,因此,开发新型高效处理技术迫在眉睫^[1]。基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的高级氧化工艺(SR-AOPs)是去除这些污染物的有效方法,通过生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等活性物质实现污染物的深度矿化,具有操作便捷、经济性和环境友好等优势。相较于 Fenton 体系产生的 $\cdot\text{OH}$ (氧化电位为 1.5~2.8 V,半衰期仅为 1 μs), $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 不仅具备更高的氧化电位(2.5~3.1 V)和更长的半衰期,而且其亲电特性还赋予其对富含电子官能团有机物更强的选择性降解能力,且在更宽泛的 pH 范围内保持活性^[2-4]。

SR-AOPs 体系通过热活化、过渡金属(如 Co、Fe、Cu、Mn)离子、紫外线(UV)或电化学过程激活过硫酸盐前体,其中过渡金属活化因成本低廉和可循环特性成为优选方案。然而,传统高级氧化工艺(AOPs)仍面临瓶颈:基于 $\cdot\text{OH}$ 体系的 AOPs(HR-AOPs)由于自由基寿命短、 H_2O_2 储存困难及窄 pH 适应性,降解能力有限;SR-AOPs 中过渡金属活化剂易引发金属浸出、循环稳定性差等二次污染问题。此外,催化剂的氧化剂利用效率低、反应路径选择性不足及活性与稳定性难以协同优化,制约了 AOPs 的实际应用^[5]。因此,开发新型高效催化剂以提升自由基生成效率、改善 pH 耐受范围并实现绿色可持续降解,成为该领域的研究焦点。

MXene 作为一种新型二维材料成为了材料科学领域的研究热点^[6-7],因其独特的性能和应用的多样性而引起了人们的极大兴趣。MXene 材料具有独特的物理和化学特性,如高导电性、液相可加工性、可变的表面功能性和优异的机械性质,其在过去几年中的应用范围逐渐扩大^[8],被广泛应用于多个领域,包括能量存储^[9]、气体传感^[10]、电磁干扰屏

蔽^[11]、环境修复^[12]和膜基水过滤^[13],使它们成为具有前景的功能材料。如果以“MXene”为关键词,通过 Web of Science 检索,自 2011 年被发现以来,其数量呈现出稳定上升的趋势,变化趋势如图 1 所示。因此,对于 MXene 及相关的研究进展进行总结是有必要的。

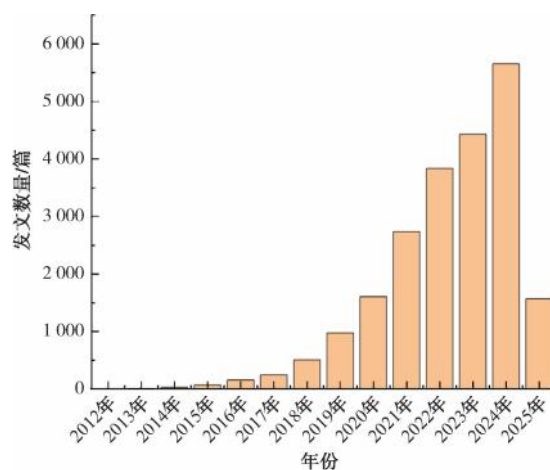


图 1 MXene 相关研究年度发文数量

Fig. 1 Annual Number of Publications on MXene Related Research

MXene 在活化过硫酸盐生成自由基方面展现出独特优势,其活化机制主要基于其表面丰富的活性位点、高导电性和可调控表面的化学性质^[14-18],使其运用于 AOPs 处理污染物。但是很多研究是基于 MXene 基的光催化的研究,对于活化过硫酸盐的研究较少^[19]。MXene 活化过硫酸盐去除水中的有机污染物是水处理研究的热点之一。因此,MXene 的催化机理,如自由基或者非自由基路径协同,以及其应用总结是非常有必要的,并且对于其创新成果的研究是非常重要的。

1 MXene 材料和 MXene 基材料制备

1.1 MXene 的结构与性质

MXene 由 MAX 相通过化学蚀刻法选择性去除其中的 A 层(如 Al、Si 等)制备而成。MAX 其通式

为 $M_{n+1}AX_n$, 其中 M 代表过渡金属, X 为碳、氮或硼。M—X 的共价金属离子键很强, 而 M—A 的共价金属离子键较弱, 所以 A 层容易被蚀刻掉, 使得 MAX 具有独特的性质, 具有陶瓷和金属的性质, 如耐腐蚀性、导热性、导电性、良好的弹性等^[20]。

MXene 是一种过渡金属的二维碳化物、氮化物或碳氮化物。MXene 的结构式为 $M_{n+1}X_nT_x$ ($n=1\sim3$, 如 Ti、V、Nb 等), 其中 M 代表 III A 和 IV A 族的前过渡金属, X 代表非金属原子 C 和/或 N, 可能为 O, T_x 代表表面终止: —OH、—O、—Cl 或 —F, 取决于所用蚀刻剂的类型^[21-22]。MXene 具有由过渡金属原子组成的蜂窝状结构, 其中碳或氮位于八面体位置。活性—F 使用 MAX 相强烈吸引 A 元素建立新的键 (例如 Al—F), 由于剩余键的强度, 去除 A 形成的 $M_{n+1}X_n$ 将是化学稳定的。暴露于高温下, M 和 A 都可以从 MAX 相中去除, 并形成多孔碳结构。基于结构特点, MXene 具有高导电性、大比表面积和丰富的表面官能团。这些特性使其具有广泛的用途, 在催化反应中表现出优异的催化性能^[20]。其表面官能团能够有效吸附和活化过硫酸盐, 生成强氧化性的 $SO_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot OH$, 从而高效降解有机污染物。此外, MXene 优异的导电性可以促进电子转移过程, 该过程在 SR-AOPs 领域具有很广阔的应用前景。

1.2 MXene 材料的制备方法

MXene 的合成主要通过对 MAX 相前驱体进行化学蚀刻, 去除其中的 A 层元素, 随后剥离得到二维层状材料。要选择 MAX 相前驱体, 常用前驱体包括 Ti_3AlC_2 、 Ti_2AlC 、 V_2AlC 等。MAX 相通常通过高温 (1 300~1 600 °C) 烧结金属粉末 (如 Ti、Al、C) 制备。

合成方法主要有蚀刻法、熔盐法等。现在应用最广泛的方法为含氟蚀刻, 例如氢氟酸 (HF) 蚀刻和原位 HF 蚀刻。使用氟化物蚀刻会产生腐蚀性和毒性问题, 所以研究发现了无氟蚀刻法, 如碱蚀刻、熔盐蚀刻和电化学蚀刻工艺。碱蚀刻提供了一种通过从原始 MAX 相中去除层间两性或酸性原子来蚀刻 MXene 的方法。熔盐蚀刻是一种环保、高效的方法, 消除了对危险的 HF 基工艺的需求。这种方法不仅拓宽了可用 MAX 相前体的范围, 还允许定制 MXene 的表面化学和性能。电化学方法提供温和的反应条件, 最大限度地减少酸的消耗, 并且可以通过电极反应引入特定的官能团。合成方法需要考虑

多种因素综合考虑, 选择合适的方法。以下是 4 种蚀刻方法的典型例子。

Zhou 等^[23] 通过简单的溶剂热法制备 $Cu_2O/Cu@MXene$ 复合材料, 在 313 K 下将 Ti_3AlC_2 粉末在 HF 中蚀刻获得 Ti_3C_2 基 MXene。通常, 将 Ti_3C_2 基 MXene 材料分散在去离子水中以获得溶液 1。将 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 溶于超纯水中, 然后加入 $N_2H \cdot H_2O$, 当混合物的颜色变为橙黄色, 加入 PEG 2000 以获得溶液 2。将溶液 2 在室温下磁力搅拌缓慢加入溶液 1 中。随后, 将黑色混合物转移到高压釜中, 并在烘箱中在 180 °C 下加热 6 h。然后, 离心收集产物用乙醇洗涤。最后, 将产物 $Cu_2O/Cu@MXene$ 在 -77 °C 下干燥 12 h。

Wang 等^[24] 采用碱四甲基氢氧化铵 (TMAOH) 溶液蚀刻成功制备了无氟 MXene ($Ff-Ti_3C_2T_x$), 制备的 $Ff-Ti_3C_2T_x$ 具有优异的亲水性, 该催化剂对盐酸四环素 (TC) 的降解效果显著。首先, 将 TMAOH 溶液倒入聚四氟乙烯烧杯中。然后, 在充分搅拌的同时将 Ti_3AlC_2 逐渐添加到混合物中。将混合溶液加热, 同时在油浴中搅拌一周。蚀刻完成后, 离心收集分散体, 然后在冰水浴中超声处理, 在 3 500 Da 透析袋中将分散体透析至中性, 获得 $Ff-Ti_3C_2T_x$ 。然后将 HF 溶液加入到聚四氟乙烯烧杯中, 将 Ti_3AlC_2 粉末并缓慢加入到溶液中, 将温度控制在 40 °C 并搅拌 24 h, 制备 $F-Ti_3C_2T_x$ 。反应完成后收集悬浮液并离心至 pH 值超过 6, 在冰水浴中超声处理 1 h, 收集上清液并冷冻干燥, 得到 $F-Ti_3C_2T_x$ 。

Song 等^[25] 通过熔融过渡金属盐方法合成了二维 (2D) 层状 MXene, 将 Ti_2AlN 粉末和金属氯化物 ($CuCl_2$ 或 $CoCl_2$), 将上述混合物以 1 : 2 的比例分别在玛瑙研钵中研磨, 然后分别在 1 000 °C ($CoCl_2$) 和 800 °C ($CuCl_2$) 下加热 7 h, 自然冷却至室温后, 将含 $CuCl_2$ 的粉末在加入 10 g $FeCl_3$ 的 3 mol/L HCl 溶液中浸泡 4 h 以除去 Cu 颗粒, 将含 $CoCl_2$ 的粉末在 3 mol/L HCl 溶液中浸泡 4 h 以除去 Co 颗粒, 最后将混合物在 3 000 r/min 下离心 10 min, 用超纯水洗涤离心后, 直至上清液的 pH 值大于 6.5。在 -20 °C 下真空冷冻干燥 48 h 得到单原子过渡金属催化剂。熔融的 Co^{2+} 或 Cu^{2+} 离子蚀刻了 Ti_2AlN 的 Al 层, 生成了二维层状 MXene, 在该过程中, Co^{2+} 或 Cu^{2+} 被还原为 Co 原子或 Cu 原子, 然后聚集成 Co 或

Cu 颗粒, 这些 Co 或 Cu 颗粒在浸泡过程中被完全去除同时, 少量 Ti 原子被熔融金属离子刻蚀, 形成 Ti 空位缺陷, 然后 Ti 空位缺陷锚定单个原子 Co 或 Cu 形成 $\text{Co}@ \text{Ti}_{2-x}\text{N}$ 和 $\text{Cu}@ \text{Ti}_{2-x}\text{N}$ 催化剂。

Yin 等^[26]提出了电化学剥离法制备 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$, 用 Ti_3AlC_2 直接作为工作电极, Pt 线和 Ag 线分别用作对电极和准参比电极。用非水电解质 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 和乙腈 (MeCN) 溶液混合以制备电解质。在工作电极上施加恒电位, 在电化学过程中, F^- 与 Al 原子发生反应, 剥离 5 h 后, Pt 阴极上无气泡产生。然后将悬浮液离心使薄片与电解质分离。将沉淀物加入到 MeCN 中, 离心以除去电解质杂质。然后将沉淀物在烘箱中在 60 °C 下干燥 12 h, 最终得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$ 。

2 MXene 活化过硫酸盐的机理

2.1 过硫酸盐的活化方式

过硫酸盐包括过一硫酸盐 (peroxymonsulfate, PMS, HSO_5^-) 和过二硫酸盐 (peroxydisulfuric, PDS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)^[27]。需要通过活化来产生活性自由基: $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、超氧自由基 ($\text{O}_2^{\cdot-}$)。过硫酸盐的主要活化方式: 热处理、UV、超声 (US)、电化学、碳纳米材料、碱和过渡金属离子/氧化物^[2-4, 27-29]。其中, 过渡金属活化和碳材料活化是有效的活化方式, 具有良好的可重复使用性和可回收性, 可以防止金属离子浸出导致的二次污染^[30]。研究指出, 均相过渡金属与过硫酸根离子反应迅速, 但过渡金属存在毒性金属离子浸出及其残留物的再生问题。因此, 大多数关注的是非均相过渡金属催化剂, 非均相活化虽然比均相催化过程更理想, 但是仍然存在问题, 例如已

经研究的半导体光催化剂, 例如 TiO_2 、 ZnO 等, 存在光腐蚀、比表面积小、对可见光的响应差, 以及光生载流子的快速复合持续存在等问题, 降低了光催化剂的活性和稳定性, 限制了实际应用^[31-32]。由于 MXene 的大表面积, 良好的导电性、亲水性、光催化活性, 是一种新型的高效催化体系, 因此, 对 MXene 活化过硫酸盐的机理的研究是有必要的。

2.2 MXene 活化过硫酸盐的机理

MXene 活化 PMS/PDS 去除水中有机污染物的机理主要基于其独特的结构和表面化学特性, 通过诱导自由基或非自由基途径实现污染物的高效降解。自由基途径, 如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$; 非自由基途径, 如单线态氧 ($^1\text{O}_2$)、电子转移过程 (electron transfer process, ETP) 以及高价金属过程^[33]。自由基途径对大部分的污染物表现出较高的矿化速率, 但是可能会与某些无机阴离子反应, 产生有毒副产物。非自由基途径中的基于 ETP 途径, 可能会伴随产生其他活性氧 (ROS) 物质, 如同时产生自由基, 这也是其优势所在。

图 2^[34]是 MXene 活化过硫酸盐降解有机污染物的可能机理。首先, Ding 等^[35]研究发现, $\text{Ti}(\text{II})$ 和 $\text{Ti}(\text{III})$ 通过电子转移过程被氧化为 $\text{Ti}(\text{IV})$, 同时产生具有氧化能力的活性物种。其次, Song 等^[36]发现, 2D MXene 表面的 $=\text{Ti}(\text{III})$ 能够直接与 PMS 发生界面反应, 诱导 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的生成。表面的 $=\text{Ti}$ 位点与过渡金属 (特别是 Cu、Fe、Co) 之间的氧化还原协同作用显著增强了催化性能。MXene 独特的二维结构可加速 $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ 的氧化还原循环, 从而持续活化 PMS 并促进多种 ROS 物种 (包括 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$

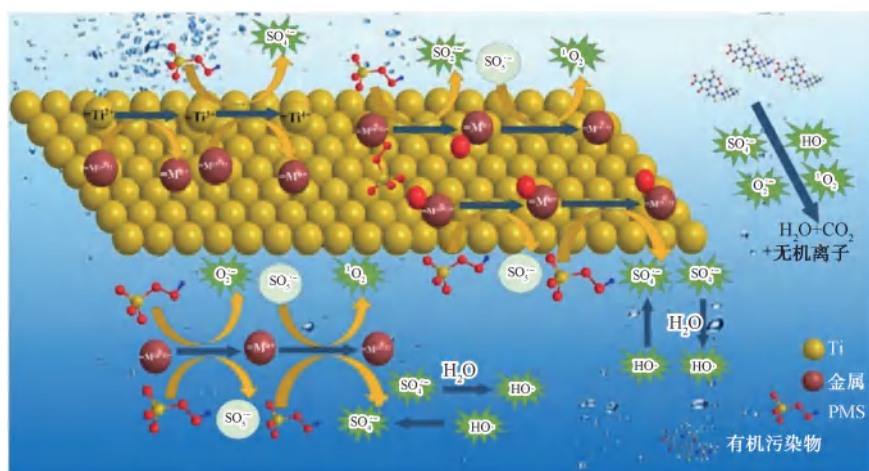


图 2 MXene 基催化剂/PMS 体系降解有机污染物的可能机理^[34]

Fig. 2 Possible Mechanisms of Organic Pollutants Degradation in MXene-Based Catalyst/PMS System^[34]

和 $^1\text{O}_2$)的生成。Zeng 等^[37]的研究表明,不饱和的 $=\text{Ti}-\text{C}-\text{O}$ 和末端 $=\text{Ti}-\text{F}$ 是 PMS 活化的重要活性中心, $=\text{Ti}$ 是 PMS 活化的重要活性位点。2D MXene 表面修饰的末端基团(如 $-\text{O}$ 、 $-\text{OH}$)通过与金属离子的协同配位作用,形成活性位点,显著提升 PMS 活化效率,生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 及 $^1\text{O}_2$ 等多种自由基。除此之外,MXene 表面负载的金属位点不仅能够通过化学吸附富集 PMS 分子,还可通过电子转移机制高效活化 PMS,诱导 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的生成。Chen 等^[38]研究发现,一些溶于水中的金属离子也能激活 PMS,活化 PMS 产生的主要活性物种为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 。

PDS 活化可诱导自由基和非自由基氧化途径^[39]。MXene 材料由于良好的导电性,可以通过电子转移活化 PDS。此外,MXene 表面的金属位点可以活化 PDS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$,与有机污染物反应以实现水净化。

3 MXene 活化过硫酸盐分类应用以及机理关联

3.1 药物及个人护理品 (pharmaceutical and person care products, PPCPs)

PPCPs 是一种新污染物,主要包括药物和个人护理品两大类。一类是药物,包括止痛消炎药、抗生素、抗菌药、 β -受体抗阻剂、激素、类固醇、抗癌药物、镇静剂、抗癫痫药、利尿剂等超过 3 000 种;另一类是个人护理用品,如香料、化妆品、防晒霜、染发剂、发胶、肥皂、洗发水、遮光剂、驱虫剂、防腐剂等,种类也达几千种。药物性污染物如磺胺甲恶唑(SMX)、双氯芬酸(DCF)、卡马西平(CBZ)因医药产品的广泛使用被大量排放至水生环境中。这些污染物即使在低浓度下仍具有持久性,可通过生物累积和长期暴露对人类健康及生态系统造成潜在威胁^[40]。其中,抗生素如 TC、喹诺酮类、大环内酯类、磺胺类,在水环境中的长期残留可能引发微生物耐药性等严重生态后果;非甾体抗炎药(nosteroidal anti-inflammatory drugs, NSAIDs)和镇痛药,则因强极性和难降解性,会以原药或代谢产物的形式通过人类排泄进入环境,并难以被传统废水处理工艺有效去除,最终持续富集于水生系统中。因此,MXene 基吸附-AOP 协同体系对控制其环境风险至关重要。

MXene 活化过硫酸盐(PDS/PMS)降解有机污

染物的共性机制已在前文系统阐述。传统 AOPs 在处理低浓度 PPCPs 时面临吸附容量不足、自由基猝灭严重(受腐植酸、无机阴离子干扰)以及矿化率低等瓶颈。MXene 材料凭借其大比表面积、可调控表面电荷及丰富的缺陷位点,为 PPCPs 吸附富集-表面协同催化去除提供了一种创新型的解决方法,MXene 的层间限域效应和 $\pi-\pi$ 相互作用可高效捕获 PPCPs 分子,突破低浓度传质限制;MXene 表面官能团($-\text{O}$ 、 $-\text{OH}$)与过渡金属位点通过活化过硫酸盐会触发非自由基路径,在复杂水体中表现出卓越的抗干扰性和选择性氧化能力。本节总结了 MXene/PMS 体系对 PPCPs 的典型降解性能,为医疗废水、城市回用水的精准治理提供理论支撑。

Yang 等^[41]以 MXene 为催化剂载体,研究了一种 CuO/MXene 复合材料,通过活化 PMS 处理高盐有机废水,快速去除目标污染物 CBZ,在高盐条件下,CuO/MXene 在 20 min 内显示出约 95.88% 的 CBZ 去除率。由 8 种常见无机阴离子组成的复杂高盐废水中,CBZ 的去除率大于 81.04%。降解试验均在 250 mL 玻璃烧杯中以间歇模式进行,恒温(25 $^{\circ}\text{C}$),转速为 500 r/min,使用磁力搅拌器预先制备含有特定种类和浓度的无机盐的目标污染物溶液,在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下储存在冰箱中。通常,将制备的催化剂加入 200 mL 含盐 CBZ 溶液中,搅拌 20 min,使吸附-解吸平衡,然后向悬浮液中加入 2 mmol/L PMS,用 H_2SO_4 或 NaOH 溶液调节溶液的初始 pH 至所需值,然后每隔一定时间取样 2 mL,然后快速加入 2 mL 猝灭剂(0.2 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)终止反应,用涡旋振荡器充分混合后,通过 0.22 μm 滤膜过滤样品,测定目标污染物浓度。

通过自由基猝灭试验和电子顺磁共振(EPR)分析表明, $^1\text{O}_2$ 是主要活性物种,在较宽的 pH 值(3.0~9.0)范围内,其对 CBZ 的降解贡献率大于 73.58%。对中间产物的检测,提出了 $^1\text{O}_2$ 的降解途径,如图 3 所示。该研究为非自由基氧化过程在高盐度条件下降解有机污染物提供了灵感。

表 1 总结了一些典型的 PPCPs 的降解案例。这些研究强调了 MXene 和 MXene 官能化的复合材料在去除药物中的有效性。通过总结原始 MXene、功能化改性 MXene 及复合结构降解污染物,系统总结了典型 PPCPs 与 MXene 材料的适配性设计案例,揭示结构设计与性能提升的内在关联。

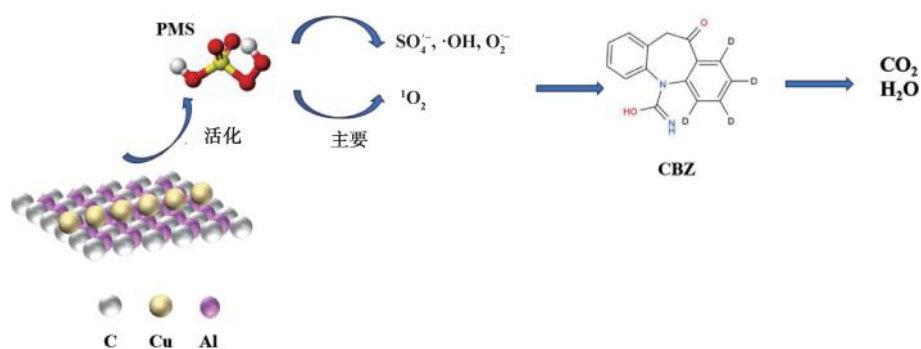


图3 CuO/MXene 系统降解机理^[41]

Fig. 3 Degradation Mechanism of CuO/MXene System^[41]

表1 用于 AOPs 的 MXene 基催化剂降解 PPCPs 的典型性能总结

Tab. 1 Summary of MXene-Based Catalysts for PPCPs Degradation by AOPs

催化体系	污染物	主导机制	催化效率	参考文献
BiFeO ₃ /MXene	SMX	静电吸引	29.9 mg/g (10 min, pH 值=6.0)	[42]
SC-MXene/PS	SMX	非自由基 ¹ O ₂ 和电子转移过程	99.9% (120 min, pH 值=3.0~9.0)	[43]
N/S-TiO ₂ @C	SMX	SO ₄ ^{•-} 和 ¹ O ₂ 是主要的反应物种	99.9% (30 min, pH 值=3~9)	[44]
CoOOH@Ti ₃ C ₂ /PMS	SMX	¹ O ₂ 发挥主导作用	99.9% (10 min, pH 值=9)	[45]
CuO/MXene/PMS	CBZ	¹ O ₂ 是主要活性物种	95.88% (30 min, pH 值=3.0~9.0)	[41]
DLMX-Mag	TC	静电相互作用和 π - π 相互作用	99% (20 min, pH 值=6)	[46]
Free F Ti ₃ C ₂ T _x /PMS	TC	¹ O ₂ 和 O ₂ ^{•-} 是主要活性物种	94.40% (30 min, pH 值=7)	[24]
Cu ₂ O/Cu@MXene/PMS	TC	•OH 是主要活性物种	99.14% (30 min)	[23]
ZnFe ₂ O ₄ /MXene/PS	TC	O ₂ ^{•-} 在降解反应中起主导作用	87% (60 min)	[47]
VCo-MOF@Ti ₃ C ₂ T _x /PMS	CIP	O ₂ ^{•-} 在降解反应中起主导作用	92.40% (30 min, pH 值=5.51)	[48]
V ₂ CT _x /PMS	NOR	SO ₄ ^{•-} 、•OH 是主要的活性物种	75% (2 min, pH 值=7)	[49]
α -Fe ₂ O ₃ /MXene/PMS	SA	SO ₄ ^{•-} 、•OH 是主要的活性物种	97%	[35]

如表1所示, MXene 的改性策略可显著克服药物类污染物的挑战。以 CBZ 为例, 其疏水性与生物累积性导致传统工艺效率低下, 而羟基化 MXene 通过表面亲水化与电子转移机制, 将去除率提升至 95%。以上实例都表明, SR-AOPs 在降解水中药物诱导的污染物中发挥重要作用, 并且为减少药物诱导的污染物的潜在技术引起了极大的关注。

3.2 农药及工业化学品

农药及工业化学品, 如有机磷农药、氯代酚类、塑化剂等, 因其高生态毒性、环境持久性及生物累积性, 成为水环境治理的顽固难题。此类污染物通常具有复杂官能团和高化学稳定性。传统 AOPs 处理该污染物, 存在如均相 Fenton 法面临氧化剂利用率低、矿化不完全及二次污染风险^[50]。

MXene 材料凭借其可调的表面化学和层间限域效应, 为降解卤代有机物脱毒瓶颈提供了新思路, MXene 的高导电性促 PDS/PMS 的快速电子转移, 通过自由基链式反应实现 C—X (X=Cl, F) 键的断裂; 而且, 其丰富的表面缺陷可定向吸附并活化污染物分子, 引发非自由基主导的界面氧化, 在复杂工业废水中表现出良好的适应性。

Song 等^[25] 研究了一种空位缺陷锚定方法来合成单原子金属, 可以有效地活化 PMS, 2 min 内 2,4-DCP 的降解效率达到 99.10%, 反应起主要作用的活性物种是 •OH 和 SO₄^{•-}。最重要的是, MXene 表面暴露的 Ti 原子具有较强的还原性, 引发了 Co(III)/Co(II) 循环, 加速了 PMS 的活化, 单原子 Co 表现出优异的性能。PMS/Co@Ti_{2-x}N

可能的反应机理,如图 4 所示:(1)单原子通过活化 PMS 产生 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,类似于其他金属离子的类 Fenton 反应;(2)吸附的 PMS 与有机污染物之

间发生直接电子转移的非自由基途径;(3)由于 MXene 载体的强还原性,引发了 $\text{Co}(\text{III})/\text{Co}(\text{II})$ 循环激活 PMS。

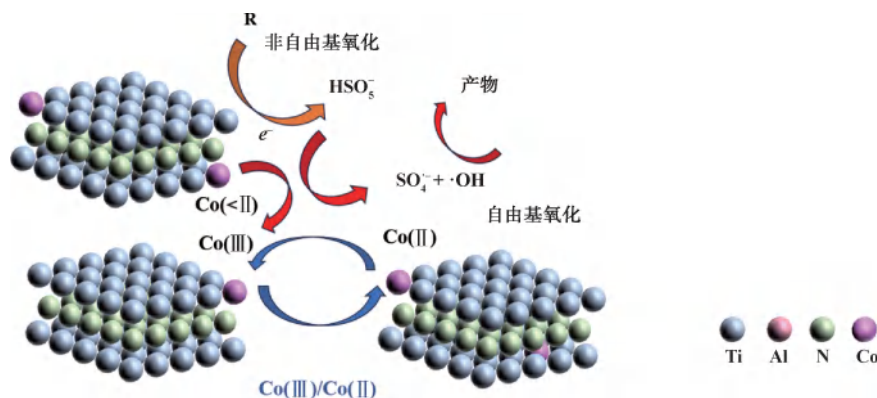


图 4 PMS/Co@Ti_{2-x}N 系统可能的反应机理^[25]

Fig. 4 Possible Reaction Mechanism of PMS/Co@Ti_{2-x}N^[25]

表 2 总结了 MXene 基材料在农药及工业化学品降解中的设计策略与性能表现,通过对比原始 MXene 的基础活化能力、复合材料的抗干扰强化效

应及改性材料机制,揭示了 MXene 基材料对活化过硫酸盐效能的提升路径。

表 2 用于 AOPs 的 MXene 基催化剂降解农药及工业药品的典型性能总结

Tab. 2 Performance Evaluation of MXene-Based Catalysts by AOPs for Pesticides and Industrial Pharmaceutical Degradation

催化剂	污染物	主导机制	催化效率	参考文献
Mo ₂ C/PMS	双酚 A (BPA)	电子转移机制	99.75% (240 min, pH 未经调整)	[51]
Co ₃ O ₄ /Ti ₃ C ₂ /PMS	BPA	SO ₄ ^{•-} 和 $\cdot\text{OH}$ 是主要活性物质	98.90% (20 min, pH 值=8)	[52]
Ti ₃ C ₂ T _x /ZIF/PMS	BPA	电子转移机制	98.0% (10 min, pH 值=3.7)	[28]
CoOOH@Ti ₃ C ₂ /PMS	BPA	¹ O ₂ 发挥了主导作用	99.9% (10 min, pH 值=9)	[45]
Ti ₃ C ₂ T _x /PMS/Cu(II)	阿特拉津 (ATZ)	电子转移机制	100.00% (1 min, pH 值=9)	[36]
Ti ₃ C ₂ -MXene-CuFe ₂ O ₄ /PS	ATZ	完全由自由基途径(SO ₄ ^{•-} 、 $\cdot\text{OH}$)	97.47% (120 min, pH 值=3~7)	[53]
CoFe ₂ O ₄ /MXene/PMS	ATZ	SO ₄ ^{•-} 、 ¹ O ₂ 和 O ₂ ^{•-} 起主导作用	100.00% (15 min, pH 值=6.35)	[54]
NF/MXene-Co ₃ O ₄	1,4-二氧六环	¹ O ₂ 是主要活性物质	95.00%	[55]
Ti ₃ C ₂ T _x monolayer/PMS	2,4-DCP	O ₂ ^{•-} 与电荷转移的协同作用	97.30% (180 min, pH 值=7)	[56]
Fe ₂ CoTi ₃ O ₁₀ -Ti ₃ C ₂ /PMS	2,4-DCP	SO ₄ ^{•-} 是主要反应性物质	98.10% (15 min, pH 值=7)	[57]
Co-SA@Ti ₂ N/PMS	2,4-DCP	SO ₄ ^{•-} 、 $\cdot\text{OH}$ 和非自由基氧化共同促进了污染物的降解	99.10% (<1 min, pH 值=6.95)	[25]

3.3 染料废水处理

染料废水主要来自纺织、印染、皮革等工业,含有高浓度有机染料及助剂(表面活性剂、重金属),具有高色度、高化学需氧量(COD)和难降解性。染料废水具有生态毒性,废水的高色度降低水体透光性,抑制光合作用,阻碍藻类和水生植物生长。偶氮染料的代谢产物对鱼类具有致畸、致

突变作用。除此之外,孔雀石绿(MG)等三苯甲烷染料通过食物链富集,威胁人类健康。化学稳定性强,染料分子结构复杂,传统生物处理效率低,易长期残留。典型的染料污染物包括偶氮染料、蒽醌染料、三苯甲烷染料、氧杂蒽染料以及活性染料等。主要的代表物质有亚甲基蓝(MB)、刚果红(CR)、活性艳蓝 KN-R、MG、罗丹明(RhB)、甲基

橙(MO)等^[58]。

MXene材料的大比表面积和表面负电荷特性使其对阳离子染料具有强吸附能力。MXene活化过硫酸盐降解有机污染物的共性机制已在前文阐述。针对染料类污染物,其独特的化学结构、大分子平面构型、偶氮基团和电荷特性,使其与MXene材料的相互作用显著区别于其他类别。染料分子与MXene表面或者层间结构的适配性,通过吸附-催化协同效应,以揭示该体系对染料污染物的高效去除机制。

Ayub等^[59]制备了铁酸钴纳米片(CoFe_2O_4 @MXene),通过水热法将钴铁氧体功能化到二维MXene纳米片上。 CoFe_2O_4 @MXene显示出协同效

应, CoFe_2O_4 @MXene在短短30 min内对CR达到约98.9%的降解率,主要归因于 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Ti}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ 处电子转移效率的增强。催化降解试验在40 mL CR溶液(30 mg/L)中进行,其中 CoFe_2O_4 @MXene催化剂剂量(0.25 g/L)。对于吸附-解吸平衡,将该溶液进行温度-控制,使用0.1 mol/L HNO_3 和0.1 mol/L NaOH 调节该溶液的pH。在预定的时间间隔内,使用0.22 μm 注射器过滤器提取3 mL悬浮液。使用UV-可见光谱在497 nm波长处研究残留CR。分析表明, $^1\text{O}_2$ 是CR降解的非自由基途径中的主要氧化物种。研究^[59]针对PMS对CR的氧化降解机理,提出了自由基和非自由基2种氧化途径,如图5所示。

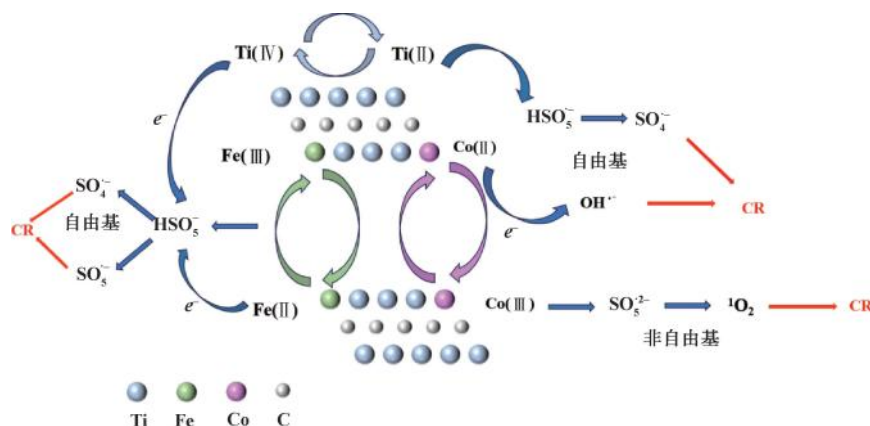


图5 CoFe_2O_4 @MXene通过激活PMS降解CR的自由基和非自由基途径的可能的机制^[59]

Fig. 5 Proposed Mechanism as Radical and Nonradical Pathway for CoFe_2O_4 @MXene by Activating PMS toward CR Degradation^[59]

基于MXene吸附剂以及MXene基材料去除染料污染物的典型例子如CR、MB和MO如表3所示。以下是典型的染料废水的降解试验。

4 MXene基材料的生态安全性与环境风险

MXene材料在活化过硫酸盐降解有机污染物方面展现出的卓越性能,为其在水处理领域的实际应用奠定了坚实基础。但是,任何新兴纳米材料在走向大规模环境应用之前,全面评估其潜在的生态风险和环境安全性是至关重要的一步。这对于技术的可持续发展和环境友好性具有决定性意义。本节总结了MXene基材料在合成、使用及废弃处置全过程中可能存在的生态安全隐患。

4.1 MXene自身的潜在生态毒性

氟化物释放是MXene材料最受关注的生态安全问题。MXene表面丰富的末端官能团在特定环

境条件下可能发生水解或氧化,导致结合态氟以 F^- 形式释放到水环境中。 F^- 在低浓度下可能对水生生物产生毒性,影响其生长、繁殖和行为,并在生物体内累积,高浓度 F^- 对人体健康也有明确危害。MXene的骨架由过渡金属碳化物/氮化物构成。在强氧化性环境或酸性条件下,金属原子可能从MXene片层边缘或缺陷处溶出。例如,钒基MXene(如 V_2CT_x)中钒离子的溶出及其潜在的生物毒性需要特别关注。即使是相对惰性的钛基MXene,在极端条件下也可能检测到钛离子的释放。MXene通常具有超薄的二维片层结构和锋利的边缘。这种纳米尺度的物理特性使其可能对水生生物造成直接的物理损伤。此外,其大的比表面积可能促进对生物大分子或必需营养物质的吸附,间接影响生物生存。

表 3 用于 AOPs 的 MXene 基催化剂降解染料废水的典型性能对比

Tab. 3 MXene-Enhanced AOP Systems for Dyeing Wastewater Treatment: Comparative Efficiency Analysis

催化剂	污染物	主要催化途径	催化效率	参考文献
Alk-MXene	CR	静电吸引、 $\pi-\pi$ 偶联物、插层吸附和孔隙填充	94.48%	[60]
CoFe ₂ O ₄ @Ti ₃ C ₂ /PMS	CR	¹ O ₂ 是主要的活性物质	98.90% (30 min, pH 值=8)	[59]
Ti ₃ C ₂ T _x /Fe ₃ O ₄	RhB	吸附	88% (27 min, pH 值=11.0)	[61]
V ₂ AlC/PMS	RhB	SO ₄ ^{•-} 、•OH 是主要的活性物种	93.00% (8 min)	[49]
过氧官能团的 Ti ₃ C ₂ T _x	MO	吸附, 静电相互作用、氢键相互作用和非共价表面 $\pi-\pi$ 吸引相互作用	— (180 min, pH 值=5.6)	[62]
V ₂ AlC /PMS	MO	SO ₄ ^{•-} 、•OH 是主要的活性物种	95.00% (8 min, pH 值=7)	[49]
CuS@Ti ₃ C ₂ /PS	酸性橙 II	¹ O ₂ 是主要活性物质	100% (60 min)	[63]
Fe ³⁺ /PS/MXene	活性红 218 (RR218)	•OH 是主要自由基	97.7% (30 min, pH 值=3.0)	[64]
Co@MXene/PMS	C. I. 活性红 195 (RR195)	SO ₄ ^{•-} 、•OH、 ¹ O ₂ 是主要的活性物质	97.1% (36 min, pH 值=7.0)	[65]

4.2 反应过程中的潜在风险

MXene 活化过硫酸盐体系高效降解目标有机污染物的同时,需要注意降解过程中可能产生的、毒性甚至高于污染物的中间产物。例如,含氯有机物降解可能产生氯代副产物,芳香胺类化合物可能产生亚硝胺类物质。虽然 MXene 本身不是这些中间产物的直接来源,但体系降解路径的差异可能影响中间产物的种类和浓度。在强氧化性自由基的攻击下, MXene 本身可能发生氧化、剥层甚至结构破坏。例如, Ti₃C₂T_x 可能被逐步氧化为 TiO₂ 纳米颗粒。这不仅降低了材料的活性和稳定性,更重要的是,这些转化产物具有不同于原始 MXene 的环境行为和潜在毒性,可能带来新的未知风险。

4.3 环境聚集与长期效应

MXene 材料进入水环境后,其迁移行为受多种因素影响,包括颗粒尺寸、表面电荷、天然有机质 (NOM) 的包覆以及与其他胶体或悬浮物的相互作用。它们在环境介质中的转化决定了其暴露途径和持久性。初步研究表明,某些 MXene 可能在水生生物的不同器官中累积。需要更系统地评估 MXene 及其降解产物在食物链中的生物累积放大效应及其对高营养级生物的长期影响。若含 MXene 的污泥或处理残渣进入土壤环境,其对土壤理化性质、微生物群落结构、多样性及功能的影响很大, MXene 可能通过改变土壤微环境或直接作用于微生物细胞产生抑制或刺激效应。

未来的研究应着力于深入开展不同 MXene 材料对不同生态受体的标准化毒性测试。系统研究 MXene 在复杂环境介质中的迁移、转化、降解行为及其影响因素;评估 MXene 及其降解产物在食物链中的传递与累积效应;加强绿色、稳定、低毒 MXene 材料的设计与合成研究;开发高效、低环境风险的 MXene 回收与资源化技术。推动生命周期评估在 MXene 水处理技术中的应用。只有在充分理解并有效管控其生态风险的前提下, MXene 活化过硫酸盐技术才能真正实现从实验室研究到大规模环境应用的绿色、可持续发展。

5 总结与展望

MXene 作为一种新型二维材料,在 SR-AOPs 中展现出显著潜力。其大比表面积、优异的导电性、可调控的表面官能团及丰富的活性位点,以及多功能表面化学以及可调节的能带结构,使其能够高效活化过硫酸盐,通过自由基和非自由基途径降解多种难降解有机污染物,包括抗生素、农药、染料及药物残留等。MXene 的独特结构不仅提升了催化活性和稳定性,还通过吸附-催化协同效应克服了传统工艺中氧化剂利用率低、pH 适应性差及二次污染等问题。本文梳理了 MXene 和 MXene 基催化剂的基本合成方法、MXene 活化过硫酸盐的机理途径及其在活化过硫酸盐中的应用研究进展。近年来,尽管 MXene 催化剂在水处理领域的研究取得较大的进展,但 MXene 作为过硫酸盐活化剂在环境中的应用

研究还处于起步阶段。基于过硫酸盐的 AOPs 在环境中的应用性能仍然需要进一步评估。

(1)材料设计与改性:传统的合成方法通常使用有毒化学品,对环境会产生危害。因此,开发无氟或低毒合成策略,优化 MXene 的表面官能团和缺陷工程;通过金属/非金属掺杂或构建 MXene 基复合材料,增强催化活性与抗干扰性。

(2)机理深化:揭示 MXene 与过硫酸盐的界面反应机制及活性物种的生成路径。研究 MXene 表面潜在的催化反应位点包括表面缺陷、末端、金属和空位;通过先进的表征方法和理论计算,研究 MXene 复合材料催化剂内在机理,现有研究多聚焦于自由基主导的氧化路径,要更多地明确非自由基途径的主导条件。

(3)制备新型 MXene 基催化剂可以构建 MXene 限域的钴单原子催化剂,通过约束效应提升活性位点稳定性。Song 等^[25]研究的空位缺陷锚定方法来合成单原子金属,有效地活化 PMS。选择合适的载体材料稳定金属原子,由于 MXene 可调的表面结构,通过改变 M 和 X 的元素比例以及调节端基官能团来改善材料的亲水性、导电性和稳定性,并且还可以控制合成过程中缺陷位点的产生,这就使得 MXene 成为用于制备单原子催化剂的更理想的载体材料^[66-67]。

(4)实际应用:目前研究主要集中在材料特性和实验室应用,研究多聚焦于理想化水质条件与单一污染物体系,难以真实反映工业废水中的多组分竞争吸附-催化耦合过程,在处理实际废水条件下的有效性仍需评估。除此之外,催化过程中可能生成的卤代副产物(如氯代有机物)和持久性自由基的迁移转化机制尚未清晰,这对生态系统安全构成潜在威胁。因此,需在实际废水处理中建立环境安全评估。

参考文献

- [1] 潘诗婷. MXene 介导的 PMS 氧化体系中中间态活性物种产生机制与降解有机污染物研究[D]. 东莞: 东莞理工学院, 2023.
- PAN S T. The study of intermediate active species production mechanism and organic pollutants degradation in MXene-mediated PMS oxidation system [D]. Dongguan: Dongguan University of Technology, 2023.
- [2] HASSANI A, SCARIA J, GHANBARI F, et al. Sulfate radicals-based advanced oxidation processes for the degradation of pharmaceuticals and personal care products: A review on relevant activation mechanisms, performance, and perspectives [J]. Environmental Research, 2023, 217: 114789. DOI:10.1016/j.envres. 2022. 114789.
- [3] MERTAH O, GÓMEZ-AVILÉS A, KHERBEECHE A, et al. Peroxymonosulfate enhanced photodegradation of sulfamethoxazole with TiO_2 @ CuCo_2O_4 catalysts under simulated solar light [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10: 108438. DOI:10.1016/j.jece. 2022. 108438.
- [4] WACLAWEK S, LUTZE H V, GRÜBEL K, et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 330: 44–62. DOI:10.1016/j.cej. 2017. 07. 132.
- [5] EGHBALI P, HASSANI A, WACLAWEK S, et al. Recent advances in design and engineering of MXene-based catalysts for photocatalysis and persulfate-based advanced oxidation processes: A state-of-the-art review [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 480: 147920. DOI:10.1016/j.cej. 2023. 147920.
- [6] FENG A, YU Y, WANG Y, et al. Two-dimensional MXene Ti_3C_2 produced by exfoliation of Ti_3AlC_2 [J]. Materials & Design, 2017, 114: 161–166. DOI:10.1016/j.matdes. 2016. 10. 053.
- [7] GONG S, ZHAO F, ZHANG Y, et al. Few-layered $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene synthesized via water-free etching toward high-performance supercapacitors [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 632: 216–222. DOI:10.1016/j.jcis. 2022. 11. 063.
- [8] LIM K R G, SHEKHIREV M, WYATT B C, et al. Fundamentals of MXene synthesis [J]. Nature Synthesis, 2022, 1: 601–614. DOI: 10.1038/s44160-022-00104-6.
- [9] XU T, WANG Y, XUE Y, et al. MXenes @ metal-organic framework hybrids for energy storage and electrocatalytic application: Insights into recent advances [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 470: 144247. DOI:10.1016/j.cej. 2023. 144247.
- [10] DESHMUKH K, KOVÁŘÍK T, KHADHEER P S K. State of the art recent progress in two dimensional MXenes based gas sensors and biosensors: A comprehensive review [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2020, 424: 213514. DOI:10.1016/j.ccr. 2020. 213514.
- [11] KUMAR R, SAHOO S, JOANNI E, et al. Cutting edge composite materials based on MXenes: Synthesis and electromagnetic interference shielding applications [J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 264: 110874. DOI:10.1016/j.compositesb. 2023. 110874.
- [12] KHAN K, TAREEN A K, IQBAL M, et al. Recent advance in MXenes: New horizons in electrocatalysis and environmental remediation technologies [J]. Progress in Solid State Chemistry,

- 2022, 68: 100370. DOI: 10. 1016/j. progsolidstchem. 2022. 100370.
- [13] RAY S S, SHARMA T S K, SINGH R, et al. Towards the next generation improved throughput MXene-based membrane for environmental applications: A holistic review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11: 110243. DOI: 10. 1016/j. jece. 2023. 110243.
- [14] KUMAR J A, PRAKASH P, KRITHIGA T, et al. Methods of synthesis, characteristics, and environmental applications of MXene: A comprehensive review [J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131891. DOI:10. 1016/j. chemosphere. 2021. 131607.
- [15] LI K, LIANG M, WANG H, et al. 3D MXene architectures for efficient energy storage and conversion [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(47): 2000842.
- [16] LIU F, JIN S, XIA Q, et al. Research progress on construction and energy storage performance of MXene heterostructures [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 62: 220–242. DOI: 10. 1016/j. jechem. 2021. 03. 017.
- [17] NAJAM T, SHAH S S A, PENG L J, et al. Synthesis and nano-engineering of MXenes for energy conversion and storage applications: Recent advances and perspectives [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 454: 214327. DOI:10. 1016/j. ccr. 2021. 214339.
- [18] SIMON P. Two-dimensional MXene with controlled interlayer spacing for electrochemical energy storage [J]. *ACS Nano*, 2017, 11(3): 2393–2396.
- [19] ZHU Y, LI N, WANG R, et al. Emerging MXene-based catalysts for advanced oxidation processes [J]. *Fuel*, 2025, 392: 134859. DOI:10. 1016/j. fuel. 2025. 134859.
- [20] BAGHCHESARAAEE K, GHASALI E, RAZA S, et al. Recent advancements in MXenes synthesis, properties, and cutting-edge applications: A comprehensive review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12: 113546. DOI: 10. 1016/j. jece. 2024. 113546.
- [21] LIU P, XIAO P, LU M, et al. Lithium storage properties of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ($\text{T}_x = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) MXenes [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34: 107426. DOI:10. 1016/j. cclet. 2022. 04. 024.
- [22] SHAHZAD A, JANG J, LIM S R, et al. Unique selectivity and rapid uptake of molybdenum-disulfide-functionalized MXene nanocomposite for mercury adsorption [J]. *Environmental Research*, 2020, 182: 109005. DOI:10. 1016/j. envres. 2019. 109005.
- [23] ZHOU Q, HONG P, SHI X, et al. Efficient degradation of tetracycline by a novel nanoconfinement structure $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ @MXene composite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 448: 130995. DOI:10. 1016/j. jhazmat. 2023. 130995.
- [24] WANG F, BIAN Z, ZHANG W, et al. Fluorine-free MXene activate peroxymonosulfate to remove tetracyclic antibiotics [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 314: 123549. DOI:10. 1016/j. seppur. 2023. 123549.
- [25] SONG H, DU R, WANG Y, et al. Anchoring single atom cobalt on two-dimensional MXene for activation of peroxymonosulfate [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119898. DOI:10. 1016/j. apcatb. 2021. 119898.
- [26] YIN T, LI Y, WANG R H, et al. Synthesis of $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{F}_x$ MXene with controllable fluorination by electrochemical etching for lithium-ion batteries applications [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(20): 28642–28649.
- [27] KHAN S, HE X, KHAN J A, et al. Kinetics and mechanism of sulfateradical and hydroxyl radical-induced degradation of highly chlorinated pesticide lindane in UV/peroxymonosulfate system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 318: 135–142. DOI:10. 1016/j. cej. 2016. 05. 150.
- [28] GUO X, ZHANG H, YAO Y, et al. Derivatives of two-dimensional MXene-MOFs heterostructure for boosting peroxymonosulfate activation: Enhanced performance and synergistic mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 323: 122136. DOI:10. 1016/j. apcatb. 2022. 122136.
- [29] KUMAR M, AMBIKA S, HASSANI A, et al. Waste to catalyst: Role of agricultural waste in water and wastewater treatment [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 858: 159762. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2022. 159762.
- [30] YU M, LIU Y, HU C, et al. MXene-regulated non-radical dominated degradation of binary sulfadiazine and sulfamethoxazole in semi-coke supported MXene/persulfate system [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 695: 134283. DOI:10. 1016/j. colsurfa. 2024. 134283.
- [31] LIANG Q, LIU X, SHAO B, et al. Construction of fish-scale tubular carbonnitride-based heterojunction with boosting charge separation in photocatalytic tetracycline degradation and H_2O_2 production [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 130831. DOI:10. 1016/j. cej. 2021. 130831.
- [32] ZHANG X, TONG S, HUANG D, et al. Recent advances of Zr based metal organic frameworks photocatalysis: Energy production and environmental remediation [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 448: 214177. DOI: 10. 1016/j. ccr. 2021. 214177.
- [33] GUO X, ZHANG H, YAO Y, et al. Stabilizing atomic Co on 2D ordered mesoporous carbon sandwiched MXene for peroxymonosulfate activation: Enhanced performance and electron-transfer mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 358: 124432. DOI:10. 1016/j. apcatb. 2024. 124432.
- [34] WANG C, YE J, LIANG L, et al. Application of MXene-based materials in Fenton-like systems for organic wastewater treatment: A review [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 862:

160539. DOI:10.1016/j.scitotenv.2022.160539.
- [35] DING M, CHEN W, XU H, et al. Novel α -Fe₂O₃/MXene nanocomposite as heterogeneous activator of peroxymonosulfate for the degradation of salicylic acid [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 382: 121064. DOI:10.1016/j.jhazmat.2019.121064.
- [36] SONG H, PAN S, WANG Y, et al. MXene-mediated electron transfer in Cu(II)/PMS process: From Cu(III) to Cu(I) [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: 121428. DOI:10.1016/j.seppur.2022.121428.
- [37] ZENG H, DENG L, YANG L, et al. Novel Prussian blue analogues@MXene nanocomposite as heterogeneous activator of peroxymonosulfate for the degradation of coumarin: The nonnegligible role of Lewis-acid sites on MXene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 128071. DOI:10.1016/j.cej.2020.128071.
- [38] CHEN G, NENGZI L C, GAO Y, et al. Degradation of tartrazine by peroxymonosulfate through magnetic Fe₂O₃/Mn₂O₃ composites activation [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31: 2730–2736. DOI:10.1016/j.cclet.2020.02.033.
- [39] YUN E T, YOO H Y, BAE H, et al. Exploring the role of persulfate in the activation process: Radical precursor versus electron acceptor [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51: 10090–10099. DOI:10.1021/acs.est.7b02519.
- [40] 高川子, 廖浩麟, 王毅博, 等. 药物及个人护理用品的生态毒理[J]. *化学进展*, 2024, 36(9): 1363–1379.
- GAO C Z, LIAO H L, WANG Y B, et al. Research progress of ecotoxicology of PPCP pollutants [J]. *Progress in Chemistry*, 2024, 36(9): 1363–1379.
- [41] YANG P Z, LI S R, LIANG X F, et al. Singlet oxygen-dominated activation of peroxymonosulfate by CuO/MXene nanocomposites for efficient decontamination of carbamazepine under high salinity conditions: Performance and singlet oxygen evolution mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 285: 120288. DOI:10.1016/j.seppur.2021.120288.
- [42] SANGA P, WANG J, LI X, et al. Effective removal of sulfonamides using recyclable MXene decorated bismuth ferrite nanocomposites prepared via hydrothermal method [J]. *Molecules*, 2023, 28(4): 1541.
- [43] YU M, LIU Y, HU C, et al. MXene-regulated non-radical dominated degradation of binary sulfadiazine and sulfamethoxazole in semi-coke supported MXene/persulfate system [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 695: 134283. DOI:10.1016/j.colsurfa.2024.134283.
- [44] SHEN S, KE T, FANG D, et al. N and S co-doping of TiO₂@C derived from in situ oxidation of Ti₃C₂ MXene for efficient persulfate activation and sulfamethoxazole degradation under visible light [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: 121460. DOI:10.1016/j.seppur.2022.121460.
- [45] XIA X J, DENG L, YANG L F, et al. Facile synthesis of CoOOH@MXene to activate peroxymonosulfate for efficient degradation of sulfamethoxazole: Performance and mechanism investigation [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29: 52995–53008. DOI:10.1007/s11356-022-19664-3.
- [46] ABDUL G A, KIM B, NAWAZ M, et al. Adsorption and electrochemical regeneration of 2D magnetic MXene nanosheets loaded with tetracycline [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 467: 143473. DOI:10.1016/j.cej.2023.143473.
- [47] WANG Q, ZHU F, CHENG H, et al. Efficient activation of persulfate by Ti₃C₂ MXene QDs modified ZnFe₂O₄ for the rapid degradation of tetracycline [J]. *Chemosphere*, 2023, 328: 138546. DOI:10.1016/j.chemosphere.2023.138546.
- [48] LI Z, NING S, HU F, et al. Preparation of VCo-MOF@MXene composite catalyst and study on its removal of ciprofloxacin by catalytically activating peroxymonosulfate: Construction of ternary system and superoxide radical pathway [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 629: 97–110. DOI:10.1016/j.jcis.2022.08.193.
- [49] CHAND H, SHARMA M, KRISHNAN V. Nanoarchitectonics of vanadium carbide MXenes for separation and catalytic degradation of contaminants [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 292: 121032. DOI:10.1016/j.seppur.2022.121032.
- [50] 刘玉灿, 董金坤, 秦昊, 等. 水中有机农药的去除方法研究进展[J]. *中国给水排水*, 2020, 36(24): 45–53.
- LIU Y C, DONG J K, QIN H, et al. Research progress on removal of organic pesticides from water [J]. *China Water & Wastewater*, 2020, 36(24): 45–53.
- [51] CHEN X W, GUDDA F O, HU X J, et al. Degradation of bisphenol A in an oxidation system constructed from Mo₂C MXene and peroxymonosulfate [J]. *NPJ Clean Water*, 2022, 5: 66. DOI:10.1038/s41545-022-00214-w.
- [52] LIU Y, LUO R, LI Y, et al. Sandwich-like Co₃O₄/MXene composite with enhanced catalytic performance for bisphenol A degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 731–740. DOI:10.1016/j.cej.2018.04.155.
- [53] CHEN Z, GUO J, KUANG Z, et al. Accordion-like MXene-supported CuFe₂O₄ actuates persulfate activation for enhanced atrazine degradation: Radical mechanism, DFT calculations and potential toxicity evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 500: 157179. DOI:10.1016/j.cej.2024.157179.
- [54] 曹梦寒, 徐鹏, 石凤银, 等. CoFe₂O₄/MXene 复合材料的构筑及活化过氧单硫酸盐降解阿特拉津[J]. *应用化学*, 2024, 41(2): 256–267.
- CAO M H, XU P, SHI F Y, et al. Construction of CoFe₂O₄/MXene composites and activation of persulfate for degradation of atrazine [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2024, 41

- (2): 256–267.
- [55] LI W, LI W, HE K, et al. Peroxymonosulfate activation by oxygen vacancies-enriched MXene nano- Co_3O_4 co-catalyst for efficient degradation of refractory organic matter: Efficiency, mechanism, and stability [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 432: 128719. DOI:10.1016/j.jhazmat.2022.128719.
- [56] DING M, CHEN W, XU H, et al. Synergistic features of superoxide molecule anchoring and charge transfer on two-dimensional $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for efficient peroxymonosulfate activation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12: 9209–9218. DOI:10.1021/acsami.9b20530.
- [57] DING M, CHEN W, XU H, et al. Heterogeneous $\text{Fe}_2\text{CoTi}_3\text{O}_{10}$ -MXene composite catalysts: Synergistic effect of the ternary transition metals in the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid based on peroxymonosulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 378: 122177. DOI:10.1016/j.cej.2019.122177.
- [58] 王萍. 过硫酸盐氧化降解染料废水[D]. 大连: 大连交通大学, 2023.
WANG P. Persulfate oxidation and degradation of dyewastewater [D]. Dalian: Dalian Jiaotong University, 2023.
- [59] AYUB A, KIM B, LIM Y, et al. Hydrothermal synthesis of cobalt ferrite-functionalized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene for the degradation of Congo red via peroxymonosulfate activation system [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 963: 171294. DOI:10.1016/j.jallcom.2023.171294.
- [60] LI W, TONG J, LI G. Graphene oxide intercalated Alk-MXene adsorbents for efficient removal of Malachite green and Congo red from aqueous solutions [J]. *Chemosphere*, 2024, 360: 142376. DOI:10.1016/j.chemosphere.2024.142376.
- [61] RETHINASABAPATHY M, BHASKARAN G, PARK B, et al. Iron oxide (Fe_3O_4)-laded titanium carbide ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) MXene stacks for the efficient sequestration of cationic dyes from aqueous solution [J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131679. DOI:10.1016/j.chemosphere.2021.131679.
- [62] LI Z, LI J, TAN J, et al. In situ synthesis of novel peroxo-functionalized $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ adsorbent for aqueous pollutants removal: Role of oxygen-containing terminal groups [J]. *Chemosphere*, 2022, 286: 131801. DOI:10.1016/j.chemosphere.2021.131801.
- [63] WANG Q, MEI Y, ZHOU R, et al. Persulfate activation of CuS @ Ti_3C_2 -based MXene with biactive centers toward orange II removal under visible light [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 648: 129315. DOI:10.1016/j.colsurfa.2022.129315.
- [64] LI W, SHU D, AN F, et al. Synchronization of Ti_3C_2 MXene/ Fe^{3+} with sodium persulfate for the degradation of reactive dyes [J]. *NPJ Clean Water*, 2024, 7: 15. DOI:10.1038/s41545-024-00330-9.
- [65] SHU D W, ZHANG X Q, HAN B, et al. Enhanced degradation and recycling of reactive dye wastewater using cobalt loaded MXene catalysts [J]. *NPJ Clean Water*, 2024, 7: 88. DOI:10.1038/s41545-024-00391-w.
- [66] WU X, HAN B, ZHANG H B, et al. Compressible, durable and conductive polydimethylsiloxane-coated MXene foams for high-performance electromagnetic interference shielding [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122622. DOI:10.1016/j.cej.2019.122622.
- [67] ZHONG Q, LI Y, ZHANG G. Two-dimensional MXene-based and MXene-derived photocatalysts: Recent developments and perspectives [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128099. DOI:10.1016/j.cej.2020.128099.