

天然铁矿非均相高级氧化降解 有机物研究进展: 特性、 机制与改性策略

Natural Iron-based Minerals in Heterogeneous Advanced Oxidation for Organic Pollutant Degradation: Properties, Mechanisms, and Modification Strategies

供稿|杨嘉鹏^{1,2,4}, 周振兴³, 卢少勇², 王重庆³ / YANG Jiapeng^{1,2,4}, ZHOU Zhenxing³, LU Shaoyong², WANG Chongqing³

内容 导读

高级氧化工艺是处理有机废水的高效方法之一,而固体催化剂开发是制约非均相高级氧化工艺的关键因素。天然铁矿,凭借其独特的结构与化学特性,成为非均相高级氧化工艺中具有较大潜力的催化剂材料。本文系统梳理了天然铁矿在该领域的最新研究进展,涵盖非均相高级氧化工艺的发展脉络、铁基催化剂的演变历程,以及天然铁矿的理化特性。文章重点从氧化铁矿物与硫化铁矿物两类出发,剖析其催化降解有机污染物的性能与内在机制,揭示其通过活化氧化剂产生活性氧物种(ROS)实现高效降解的核心路径。同时,还探讨了机械活化、载体负载等改性手段对催化活性的提升作用。

近年来,水环境中的污染问题备受关注,其中
由有机污染物、重金属、微塑料和病原微生物构成
的复合污染尤为突出^[1]。农药、涂料等精细化工产
品的生产常产生大量持久性有机污染物(POPs),这
类有机污染物不仅通过食物链产生生物放大效应,
其环境半衰期更可达数十年。现有研究已在超过
200种不同营养级的生物体内检测到有机污染物的存
在^[2],严重威胁生物体健康并对水生生态系统造成破

坏性影响。因此,实现有机废水达标排放成为亟待
解决的环境问题^[3]。

目前的有机废水处理方法主要包括物理吸附、
生物处理和化学氧化等^[4-5],但这些方法普遍存在污
染物去除率低、成本高及二次污染严重等缺点。高
级氧化工艺(AOPs)是一种去除废水中难降解有机
污染物的有效方法^[6]。该工艺通过产生高效的活性氧
物种(ROS)氧化降解有机污染物^[7],甚至可以完全

作者单位: 1. 中国环境科学研究院湖泊水污染治理与生态修复技术国家工程实验室, 北京 100012; 2. 中国环境科学研究院环境标准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012; 3. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001; 4. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092

矿化有机物分子。电子传递过程是高级氧化工艺的关键，由于过渡金属具有 d 轨道电子或空 d 轨道，过渡金属基催化剂易于在化学反应中提供或接收电子^[8]，因此过渡金属基催化剂被广泛应用于该领域。相比于其他过渡金属，铁元素具有环境友好、来源广泛、价格低的特点。铁基催化剂包括零价铁、铁氧化物、含铁矿物、铁合金和负载型铁基复合材料，是高级氧化工艺处理有机废水的高效催化剂。使用非均相铁基材料不仅可以拓宽反应的 pH 适用范围，还能减少铁污泥的产生，提高催化效率。天然铁基矿物广泛存在于各种土壤、岩石和水沉积物中，可以分为氧化铁矿物（如磁铁矿、赤铁矿和针铁矿）和硫化铁矿物（如黄铁矿和磁黄铁矿）。这些矿物具有独特的形状和结晶度，在高级氧化工艺中表现出优异的催化活性和稳定性^[9-10]。本文对天然铁矿用于高级氧化降解有机废水的研究进展进行了系统总结。

非均相高级氧化工艺

非均相高级氧化工艺发展

Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 是芬顿 (Fenton) 工艺的关键。在 Fenton 反应中，产生的 $\cdot\text{OH}$ 比 H_2O_2 具有更高的氧化还原电位，这也是高级氧化工艺的关键^[11]。尽管 Fenton 工艺具有处理效率高和工艺简便的特点，但其在实际应用中存在一些限制，如对 pH 的依赖强烈、铁泥污染问题、氧化剂利用率较低以及抗干扰能力较弱。针对传统 Fenton 工艺的不足，非均相 Fenton 工艺成为近年来广泛研究的热点。在非均相高级氧化工艺中，含有催化活性成分的固体催化剂替代 Fenton 反应中的 Fe^{2+} ，并且在固体催化剂表面进行催化反应。非均相高级氧化工艺具有 pH 范围宽、金属浸出率低、催化剂易回收、铁泥产生量少等优势^[12]。催化活性铁物种可负载于沸石^[13]、黏土^[14]、石墨烯^[15] 和碳纳米管^[16] 等载体上，这些载体能够抑制铁物种溶出，避免催化剂在反应过程中流失，进而提升铁的利用效率并降低二次污染风险。

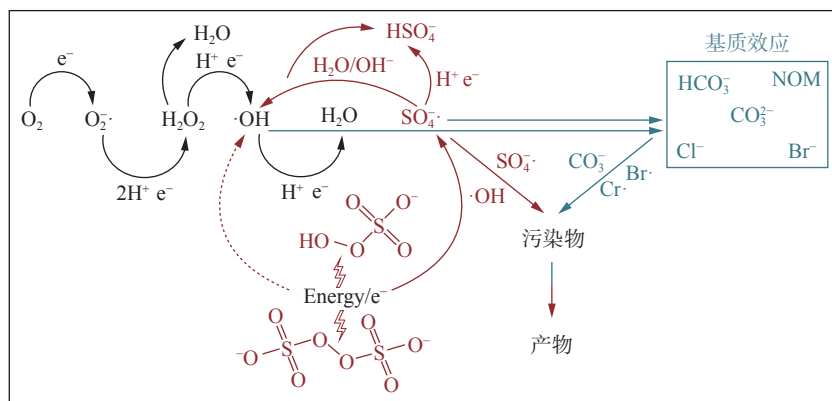
随着高级氧化工艺的发展，非均相体系已从 Fenton 工艺拓展至更广泛的氧化反应类型，如非均

相过硫酸盐 (PMS/PDS) 活化^[17]、非均相臭氧催化氧化^[18]、非均相电催化氧化^[19] 等。这些体系可通过引入不同催化剂活化多种氧化剂（包括臭氧^[18]、过硫酸盐^[17]、高碘酸盐^[20]、过氧乙酸^[21] 和过碳酸盐^[22] 等），高效生成具有强氧化能力的活性氧物种 (ROS)，如 $\cdot\text{OH}$ 、硫酸根自由基 ($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、超氧阴离子 ($\cdot\text{O}_2^-$)、单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 等^[23]，从而实现难降解有机污染物的深度氧化去除。催化剂是非均相高级氧化工艺的关键要素之一，目前被广泛研究的催化剂材料包括铁、锰、钴、铜等过渡金属化合物、碳材料（如石墨烯、碳纳米管、生物炭等）以及具有光响应能力的半导体材料（如 TiO_2 、g- C_3N_4 、 ZnO 等）^[24-26]。这些材料不仅能够提供催化活性位点，还可通过调控电子转移、促进反应物吸附、稳定自由基等机制提升催化效率。部分非均相体系还可与光照、电流、超声等协同作用，进一步提升反应速率和矿化效率，展现出良好的可扩展性和应用潜力。作为高级氧化工艺的重要分支，非均相高级氧化工艺正逐步向高效、绿色、环境友好方向发展，成为当前水污染治理领域的研究热点。

非均相高级氧化反应机理

在高级氧化工艺中，污染物的去除依赖于高反应活性的自由基或非自由基型 ROS。Fenton 体系具有极高的氧化能力，其产生的 $\cdot\text{OH}$ （氧化还原电位 (E_0) 为 2.8 V）通过不饱和烃和芳香烃 π 键的亲电加成、烷烃中的氢原子提取以及卤代烃中的电子转移去除有机污染物^[27]，有机物降解过程易生成多样化的中间产物，选择性较低。相比之下，过硫酸盐体系产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (E_0 为 2.5~3.1 V) 因分子体积更大而具有更高的选择性和更长的寿命（半衰期为 30~40 μs ，大于 $\cdot\text{OH}$ 的半衰期 20 ns）^[28]，在中性至弱碱性条件下， $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 仍具有良好活性，主要通过电子转移途径实现对有机污染物的高效氧化。高级氧化工艺中涉及的 ROS 如图 1 所示^[29]。其他 ROS，如 $\cdot\text{O}_2^-$ 易于在中性至碱性环境下产生，主要通过氢原子提取和电子转移途径降解有机污染物；而 $^1\text{O}_2$ 作为一种非自由基温性物种，通过对有机物分子中的富电子基团进行亲电攻击，实现选择性降解有机污染物^[30]。

高级氧化工艺中 ROS 对有机污染物的降解通常

图1 高级氧化工艺中涉及的ROS^[29]

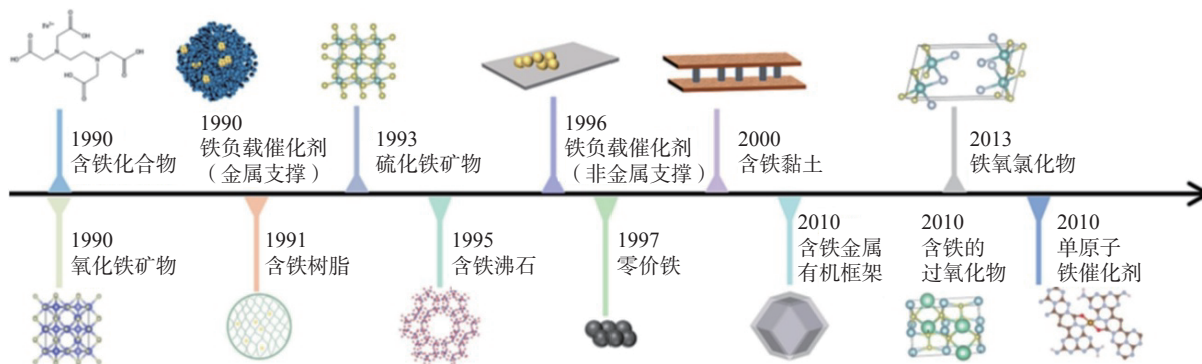
产生不同中间体，最终矿化为 CO_2 、 H_2O 和无机离子等小分子^[31]。有机污染物降解过程中形成的副产物类型及降解路径主要由ROS类型、污染物结构及反应环境决定。例如，在多环芳烃（PAHs）的降解过程中，中间产物包括酚类、醌类、醇类及羧酸类，其来源于芳香环的一电子氧化、加氢、脱羧等过程， $\cdot\text{OH}$ 通过非选择性羟基化与芳环裂解实现分子结构破坏，而 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 则主要通过电子转移机制诱导芳香骨架断裂^[30]。采用液相色谱-质谱分析可以揭示有机污染物的降解中间体类型，结合总有机碳分析，可以推测出有机污染物的降解与矿化途径。此外，降解过程产生的中间体可能具有更大的潜在毒性，降解产物的毒性需通过生物毒性测试或计算毒性模型进一步评估其环境风险。

铁基催化剂

铁基材料成本低、毒性较小、催化活性高，是一类优异的非均相催化剂。非均相铁基催化剂包括零价铁、铁氧化物（如 Fe_3O_4 ）、双金属催化剂、铁

基金属有机框架材料（Fe-MOFs）、铁负载催化剂、天然铁基矿物等。图2展示了自1990年以来铁基催化剂的研究进展。

零价铁由于标准氧化还原电位较低（ -0.44 V ），具有高反应活性，其电子可以直接转移给氧化剂或污染物。零价铁将2个电子转移给 O_2 ，可以生成 H_2O_2 和 Fe^{2+} ，生成的 H_2O_2 和 Fe^{2+} 反应产生 $\cdot\text{OH}$ 。零价铁作为催化剂的反应过程一般经历诱导阶段与快速反应阶段，后者受表面氧化铁膜（如 $\gamma\text{-FeOOH}$ 和 Fe_3O_4 ）影响显著^[33-35]。纳米零价铁因比表面积大而具有更高的活性，但易钝化，可通过负载于多孔载体（如碳、沸石、硅材料）等方式增强其稳定性与分散性。 Fe_3O_4 具有良好磁性，易于磁性分离^[36-37]。此外， Fe_3O_4 快速的电子转移加快了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原循环^[38]，因此成为具有良好前景的非均相催化剂。与零价铁相比， Fe_3O_4 在反应过程中的铁离子浸出量较少，但需要更多的氧化剂和更长的反应时间。为了提升铁基催化剂的反应速率和自由基生成效率，引入第二金属（如Cu、Ni、Co等），可利

图2 非均相铁基催化剂的发展^[32]

用电位差加速反应的进行,有利于活性金属价态循环和界面电子的转化^[39]。

Fe-MOFs 由金属铁与有机配体构成,具有较大的比表面积和良好的晶体结构^[40]。Gao 等^[41]制备了 MIL-88B-Fe,其对苯酚降解表现出优异的催化性能,30 min 内降解率达到 99%。相较于传统催化剂,MIL-88B-Fe 具有更多的不饱和铁活性位点。另一类关键材料为铁负载催化剂,其中碳材料(如碳纳米管、石墨烯、碳纤维等)具有良好的化学稳定性、高机械强度、大比表面积,可以作为金属催化剂的载体,通过热解或化学沉积等方法与铁复合,形成结构稳定、金属浸出率低的高效催化剂^[42-43]。例如,纳米零价铁生物炭(G-nZVI-BC)在 pH 值为 3.06~9.23 条件下对硝基苯酚表现出优异去除效果^[44]。此外,铁负载催化剂的物理化学特性受铁比例、载体以及负载方式影响^[45]。

天然铁矿

天然铁矿广泛存在于土壤、岩石和水体沉积物中,迄今已发现约 300 种,其中较为常见的约 170 种。与合成材料相比,天然矿物在污水处理中更经济,并且其晶体结构比合成材料的晶体结构更稳定^[46]。磁铁矿是一种常见的氧化铁矿物,其因混合价态(含 Fe^{2+} 和 Fe^{3+})及优异的磁性,在催化降解难降解有机污染物方面表现突出^[47]。与零价铁相比,磁铁矿在反应过程中浸出的铁离子更少,为了达到更高的降解效率,通常需要更多的氧化剂和更长的反应时间。例如,具有超顺磁性和均匀分散的纳米

Fe_3O_4 需要几个小时才能完全降解目标污染物,但是磁铁矿具有较宽的反应 pH 适用范围,且催化效果比零价铁更稳定。针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)是热力学中稳定的氧化铁矿物之,具有较大的比表面积(100~200 m^2/g),使用针铁矿作为非均相催化剂具有成本低、稳定性好的优势。Wang 等^[48]构建了 $\alpha\text{-FeOOH}$ /抗坏血酸/ H_2O_2 类芬顿体系,其中抗坏血酸显著提高了 $\alpha\text{-FeOOH}$ 表面 Fe^{2+} 含量,从而加速 $\cdot\text{OH}$ 的生成,提升了有机污染物的去除效率。尽管部分 $\cdot\text{OH}$ 被抗坏血酸消耗,体系中 $\cdot\text{OH}$ 总量仍高达 6.6 μmol 。本文重点介绍能够活化过氧化物的含铁矿物,这类矿物可分为氧化铁矿物和硫化铁矿物。

氧化铁矿物

地球上存在的氧化铁矿物具有不同的晶体类型和氧化状态。常见的氧化铁矿物有磁铁矿、赤铁矿、菱铁矿等。除了少数氧化铁矿物,铁在大多数氧化铁矿物中以三价存在。如图 3 所示^[49],氧化铁矿物由 O^{2-} 或 OH^- 的紧密排列组成,其中的空隙被 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 填充。此外,矿物中的铁主要以八面体的几何形状(少数以四面体的几何形状)进行六配位。不同氧化铁矿物的基本结构单元在空间中的排列方式不同。

磁铁矿化学式为 Fe_3O_4 ,同时含有 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ^[50]。发育完整的磁铁矿单晶多呈八面体或菱形十二面体的形态。磁铁矿具有低溶解度和较强的磁性,因此其在过氧化物活化后的回收很容易实现。此外,磁铁矿是一种半导体,带隙为 0.1 eV,这使其较易实现电子转移^[51]。在过氧化物活化过程中,磁铁矿暴

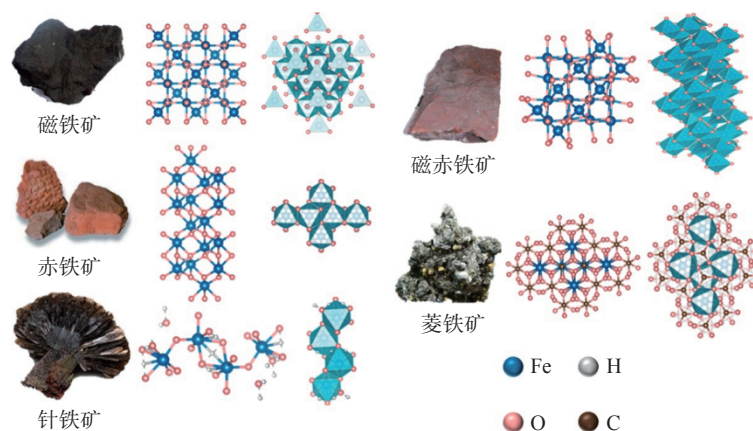


图 3 用于高级氧化工艺的常见氧化铁矿物的晶体结构^[49]

露的晶体面包括(220)、(400)和(111)面^[52]。磁赤铁矿($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)与磁铁矿(0.08396 nm)具有类似的晶格参数(0.083474 nm)^[49]。与磁铁矿不同, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是一种缺陷尖晶石,其中存在的空位有利于氧化剂的吸附,这进一步促进 ROS 的生成,其催化性能可能比尖晶石(磁铁矿)更好^[53]。赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)属六方晶系的氧化物矿物,具有刚玉结构,其含有 6 个分子式单位的 Fe_2O_3 , 晶格常数 a , c 分别为 0.5034 和 1.375 nm^[47]。与磁铁矿不同,赤铁矿在室温下的磁性非常弱,因此其回收难度高于磁铁矿。

矿物表面的羟基化对矿物的催化活性非常重要,因此一些氢氧化物和氧化物-氢氧化物在过氧化物的活化过程中表现出更高的活性。针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)是一种氢氧化物铁矿物,其表面有 4 种羟基^[54]。羟基的类型随着 O 与相邻 Fe^{3+} 之间的配位数而变化。A 型羟基同时作为质子受体和质子供体,而 B 型和 C 型一般不具备接受或提供电子的活性。此外,针铁矿表面的 D 型羟基被称为路易斯酸位点。具有 D 型羟基的针铁矿呈亲电性,带负电

荷的过氧化物会被吸附到针铁矿带正电的表面,可能有利于污染物降解。在某些情况下,铁还可能与其他阴离子键合,如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 等。以菱铁矿为例,其成分是碳酸亚铁,其典型裸露晶面包括(104)、(110)和(001),这些晶面排列差异会导致表面羟基的密度和配位环境不同,进而影响其对过氧化物的吸附与活化能力^[55]。

硫化铁矿物

与氧化铁矿物相比,硫化铁矿物应用于过氧化物活化的种类较少。常见的硫化铁矿物包括黄铁矿、磁黄铁矿、四方硫铁矿(FeS)和一些多组分矿物。如图 4 所示^[49],这些硫化铁矿物在立方体晶系、四面体晶系和六边形晶系中结晶。黄铁矿(FeS_2)是自然界中最丰富的金属硫化物之一,含有 FeS_6 八面体和 S—S 二聚体。 FeS_6 八面体具有 6 个相同的 Fe—S 键,每个硫原子与 3 个铁原子和 1 个硫原子以四面体的形式配位^[42]。黄铁矿中的硫中心成对出现,因此被称为 S_2^{2-} 。由于 S—S 键不稳定,容易断裂,可能有利于过氧化物的活化过程。

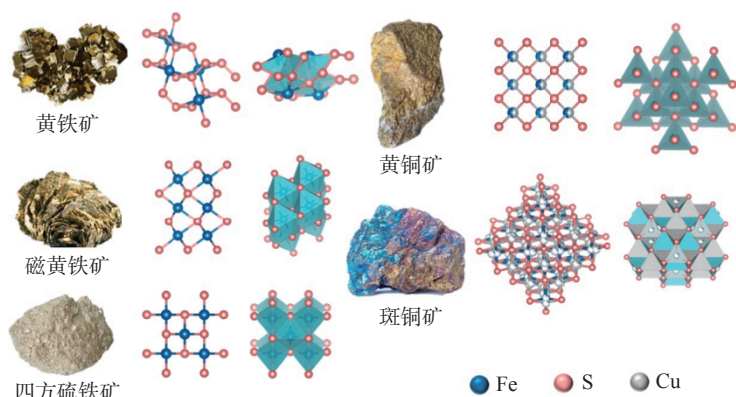


图 4 用于高级氧化工艺的常见硫化铁矿物的晶体结构^[49]

在特定条件下,黄铁矿中 S—S 键容易断裂并释放出硫,可转化为另一种硫化铁矿物——磁黄铁矿(Fe_{1-x}S)。磁黄铁矿具有六方晶系晶体结构,构建三维结构的八面体 FeS_6 , 其中每个 FeS_6 单元在 a 或 c 方向上与相邻的 FeS_6 单元共享边缘^[56]。磁黄铁矿是唯一应用于过氧化物活化的磁化硫化铁矿物。其铁磁性源于铁空位的存在,且磁性随铁含量的增加而逐渐降低。四方硫铁矿也被称为黄铁矿的前体,

它比黄铁矿更不稳定。四方硫铁矿是一种具有层状结构的四边形矿物,层内的 FeS_4 四面体通过共享角或边连接其相邻单元^[57]。

多组分硫化铁矿物,如黄铜矿(CuFeS_2)和斑铜矿(Cu_5FeS_4)也被应用于高级氧化工艺。黄铜矿的结晶为四边形晶系,而斑铜矿的结晶为正方体晶系^[58-59]。在黄铜矿的晶体结构中,每个金属离子与 4 个硫离子四面配位,每个硫离子与 2 个铜离子和

2个铁离子结合。此外,与黄铁矿相比,黄铜矿具有单一的 S^{2-} 硫化物阴离子,而不是二硫化物对(S_2^{2-})。斑铜矿的结构是基于立方体紧密排列的硫原子,铁和铜随机分布在8个四面体中的6个位置上。黄铜矿和斑铜矿的不同结构影响了其在高级氧化工艺中的催化性能。

天然铁矿催化降解有机物的性能与机理

磁铁矿、赤铁矿、针铁矿和菱铁矿是用于高级氧化工艺较多的天然矿物。除了少数氧化物矿物(如方铁矿、磁铁矿)外,大多数氧化物矿物含有三价形式的铁(赤铁矿和磁赤铁矿)。本文将介绍几种含有 $Fe(II)$ 和 $Fe(III)$ 物种、可作为非均相高级氧化催化剂的典型天然矿物。

磁铁矿因其优异的磁性、较强的电子转移能力和较高的表面氧化还原活性,被认为是一种应用前景广泛的非均相催化剂^[60]。磁铁矿活化 H_2O_2 的反应机理如图5(a)所示^[49]。球磨天然磁铁矿可制得纳米颗粒,相较于合成纳米磁铁矿,其成本更低且更易于产业化。球磨处理能显著提高天然磁铁矿的比表面积^[61]。在空气中球磨有利于在磁铁矿上形成 $-OH$ 和 $-COOH$ 等官能团,从而使其更具亲水性,有利于吸附污染物。球磨过程使磁铁矿转化为高活性吸附剂,同时伴随着缺陷和ROS(包括 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$)的产生^[60]。

Sun等^[62]研究了菱铁矿/ H_2O_2 体系降解磺胺嘧啶,加入6 g/L菱铁矿可完全降解浓度为10 mg/L磺胺嘧啶。与磁铁矿相比,菱铁矿活化 H_2O_2 的效率更高。这是由于菱铁矿晶体结构中的 $Fe(II)$ 占据八面体配位位置,且其层状结构更易与过氧化物发生表

面反应。此外,较弱的 $Fe-O$ 键促进了 $Fe(II)$ 的释放与循环,使其在低投加量下仍能有效活化 H_2O_2 ,展现出优异的反应速率。菱铁矿/ H_2O_2 体系中的铁浸出率远高于磁铁矿/ H_2O_2 体系^[62-63],这是因为磁铁矿具有比菱铁矿更稳定的结构。含 Fe^{3+} 的矿物对氧化剂的活化性能较弱,针铁矿活化 H_2O_2 时,反应体系中 H_2O_2 分解生成 $\cdot OH$ 的转化率仅为11%,这是由于针铁矿缺乏可直接与 H_2O_2 反应的 Fe^{2+} 物种,其活化效率依赖于系统中还原剂促进 Fe^{3+} 还原。引入抗坏血酸可以加速 Fe^{2+}/Fe^{3+} 循环,促进 H_2O_2 向 $\cdot OH$ 的转化,使二甲基亚砜的降解率从11%提高到82%^[48]。在实际应用中,高浓度的催化剂和 H_2O_2 会造成试剂浪费,并增加污染物降解的成本。此外,高浓度的 H_2O_2 会导致其自分解而产生大量 O_2 ,降低 H_2O_2 的利用率。杨昕等^[64]发现,天然菱铁矿催化过硫酸盐体系可有效氧化高环(5~6环)多环芳烃(PAHs),将其分解为中低环PAHs。Wang等^[38]通过引入羟胺增强了天然磁铁矿/PMS体系对罗丹明B的氧化性能,其降解效率较无羟胺体系提高了61.82%,羟胺的协同作用提高了 Fe^{2+}/Fe^{3+} 的转化效率。在天然磁铁矿与PMS反应过程中生成 $SO_4^{\cdot -}$,同时氧化 Fe^{3+} 。在中性pH条件下, $SO_4^{\cdot -}$ 可转化为 $\cdot OH$ 。因此,反应溶液中同时存在 $SO_4^{\cdot -}$ 和 $\cdot OH$ 。此外,水中的溶解氧在活化过程中接收电子并与 $\cdot OH$ 反应生成 $^1O_2$,因此自由基和非自由基途径在催化体系中发挥重要作用,其反应机理如图5(b)所示。

与氧化铁矿物相比,用于高级氧化工艺的硫化铁矿物受到越来越多的关注。在不同的硫化铁矿物中,黄铁矿是最常用的催化剂。黄铁矿对不同有机污染物的降解显示出优异的催化性能,包括抗生素

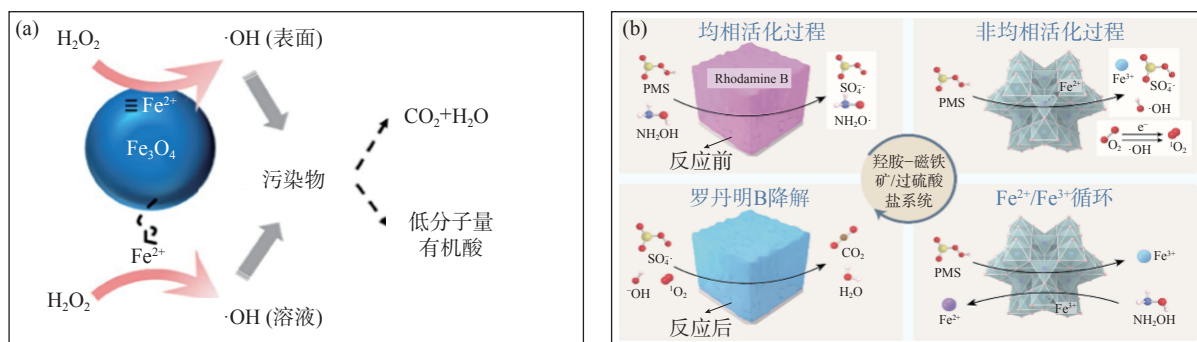


图5 (a) 磁铁矿对 H_2O_2 的活化机理^[49]; (b) 羟胺辅助天然磁铁矿/过硫酸盐体系降解罗丹明B^[38]

废水^[65]、有机染料废水^[66]和焦化废水^[67]等。黄铁矿的高效催化能力源于其在酸性溶液中可以连续生成 Fe^{2+} 和自我调节 pH 的独特优势。

黄铁矿对 H_2O_2 的活化机理包括 3 种途径，如图 6(a) 所示^[49]。(1) Fe^{2+} 与溶解的 O_2 反应形成 $\cdot\text{O}_2^-$ ，并在水溶液中释放出 Fe^{3+} ；溶解的 Fe^{3+} 可以被 S_2^{2-} 还原，生成 Fe^{2+} ；然后， Fe^{2+} 与 $\cdot\text{O}_2^-$ 反应，产生 H_2O_2 ^[68]； $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 活化 H_2O_2 产生 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。(2) Fe^{2+} 由于 H_2O_2 引起的氧化，黄铁矿表面释放出 Fe^{3+} ，然后 S_2^{2-} 作为电子供体，将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ；被还原的 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应，产生 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ ^[69-70]。(3) 由于硫缺陷，吸附的 H_2O 会与 Fe^{3+} 反应，进一步形成 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ ^[70]。在黄铁矿体系中， S_2^{2-} 不仅促进了

Fe^{2+} 的溶解，而且还可以供给电子加速 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的循环。然而，溶解的铁离子需要后处理以降低潜在的环境风险。同时，由于黄铁矿中的 S—S 键容易断裂，硫物种的溶解可能造成二次污染。

黄铁矿对过硫酸盐的活化机理与黄铁矿/ H_2O_2 体系相似，如图 6(b) 所示^[49]。但值得注意的是，溶解于溶液中的 S_2^{2-} 可以转化为 SO_3^{2-} ，然后与 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 反应生成新的自由基 $\text{SO}_3\cdot^-$ ， $\text{SO}_3\cdot^-$ 会与 O_2 反应生成 $\text{SO}_5\cdot^-$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ ，然后 $\text{SO}_5\cdot^-$ 与 SO_3^{2-} 反应生成 $\text{SO}_4\cdot^-$ ^[49]。此外， Fe(IV) 作为非自由基的活性物种参与黄铁矿活化过硫酸盐的过程中，这可能归因于体系中缺乏还原性物质，导致浸出的铁离子被生成的 ROS 持续氧化^[61]。

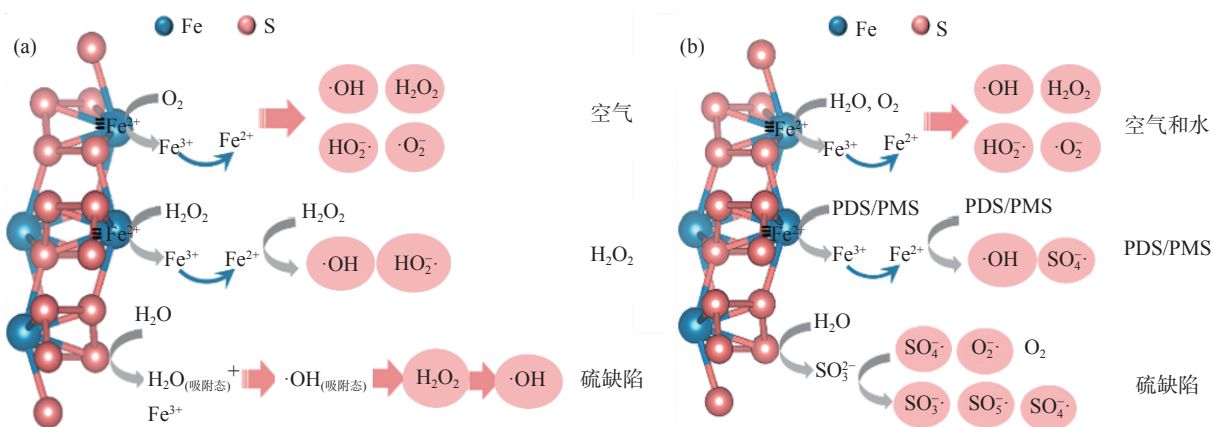


图 6 黄铁矿对过氧化氢 (a) 和过硫酸盐 (b) 的活化机理^[49]

现有研究报道了磁黄铁矿与光能或电能耦合的高级氧化工艺^[71]，但关于其单独应用的研究很少。四方硫铁矿在 H_2O_2 活化过程中的应用也较少，这是由于黄铁矿、磁黄铁矿和四方硫化铁矿物晶系、暴露的晶面等特性不同。铁和硫的含量根据硫化矿物的类型而变化，黄铁矿在 3 种矿物中的硫含量最高，因此需要进一步系统的研究黄铁矿、磁黄铁矿和四方硫铁矿之间催化性能的差异。

除了单金属硫化铁矿物外，一些多组分硫化物矿物也已应用于高级氧化工艺。例如，黄铜矿是一种双金属硫化物，具有丰富的过渡金属 (Fe 和 Cu) 和还原价态元素硫。黄铜矿表现出混合氧化还原偶联特性^[72]，其中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 之间的协同循环加快了氧化剂的活化过程，而晶格硫不仅可作为电

子供体促进氧化剂还原，还可通过形成硫空位提供表面活性位点，增强对氧化剂的吸附及电子转移能力，使其具备连续产生 ROS 的催化能力^[9]。多组分硫化物矿物黄铜矿可分为 n 型和 p 型，其中 n 型黄铜矿比 p 型表现出更好的催化活性^[73]。n 型黄铜矿/ H_2O_2 体系中，溶出的金属离子与 H_2O_2 发生均相反应，从而降解污染物。在黄铜矿/ H_2O_2 体系中，黄铜矿表面 Fe^{2+} 和 Cu^{2+} 直接与 H_2O_2 发生非均相反应，生成 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。Wang 等^[74] 通过机械活化改性天然黄铜矿，在经球磨 10、30、60 和 120 min 处理后，改性后的黄铜矿对四环素的降解率依次提升至 55.52%、68.97%、77.79% 和 86.43%，反应速率常数分别为 0.0079、0.0109、0.0137 和 0.0192 min^{-1} ，机械活化使天然黄铜矿的颗粒减小、比表面积增

大、晶格尺寸减小以及表面硫氧化,从而提高了其催化性能。

马翠等^[75]采用天然黄铜矿活化过一硫酸盐,30 min 内对卡马西平的去除率高达 82.34%,主要生成的 ROS 包括 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 。Yang 等^[76]采用黄铜矿有效活化过氧乙酸去除甲硝唑,通过活性表面结合的 Cu^+ 和 Fe^{2+} 快速活化过氧乙酸,从而通过电子转移反应生成 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{R}-\text{O}\cdot$ 和 $\text{Fe}(\text{IV})$ 。此外,黄铜矿表面的硫原子捕获溶液中的质子产生硫空位,暴露出更多的活性位点。硫空位的形成不仅暴露更多催化位点,还可通过表面硫物种实现 Cu^+ 和 Fe^{2+} 的循环再生,维持较高的催化活性。此外,黄铜矿中的 Fe^{3+} 作为电子转移桥和催化中心,从 Cu 和 S 接受光激发的电子并暂时将其转化为 Fe^{2+} ,从而促进过二硫酸盐($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)还原为 ROS^[77]。

现有研究表明,硫化铁矿物的用量通常低于氧化铁矿物,这可能归因于硫物种有利于催化反应。硫化铁矿物的应用存在两个潜在风险:(1)硫物种可能加速金属浸出和硫的溶解,从而造成潜在的二次环境污染;(2)尽管氧化过程中生成的硫物种主要是硫酸盐,但也可能产生具有毒性的含硫中间产物。

结束语

天然铁矿作为优良的非均相催化剂,在高级氧化工艺中处理难降解有机污染物领域展现出巨大的应用潜力。天然铁矿不仅来源广泛、成本低廉、环境友好,而且在反应中表现出良好的催化活性、稳定性和可回收性。氧化铁矿物凭借其稳定的晶体结构和良好的电子转移能力,能够有效活化氧化剂并生成高效的 ROS,在较宽的 pH 范围内具备较强的催化能力;其中磁铁矿因其 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 共存状态和优异的磁性能,成为研究最为广泛的催化剂。硫化铁矿物尤其是黄铁矿,依靠其独特的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环能力和 S_2^{2-} 提供的电子,显著促进 ROS 生成,展现出优异的氧化性能。

天然铁矿在高级氧化处理有机废水方面提供了一种经济且高效的替代催化剂选择,未来的研究可进一步聚焦于以下方向:(1)矿物结构调控、表面功能化、矿物复合材料构建以增强其催化活性;

(2)催化体系的反应机理的深入探究与分析;(3)在实际水处理工艺中的长期稳定性、催化效率与环境风险评估。通过基础研究与工程应用的协同推进,天然铁矿有望在有机水处理技术中发挥更加重要的作用。

参考文献

- [1] 朱敏, 吴俊康, 陈蕾, 等. 微纳塑料在饮用水处理过程中的研究进展: 归趋、表征与影响特性. 化工进展, 2025, 44(11): 6615
- [2] Lusher A L, Welden N A, Sobral P, et al. Sampling, isolating and identifying microplastics ingested by fish and invertebrates. *Anal Methods*, 2017, 9(9): 1346
- [3] 熊壮. 高级氧化技术处理有机废水综述. 上海染料, 2024, 52(3): 23
- [4] Xie Z H, He C S, Pei D N, et al. Review of characteristics, generation pathways and detection methods of singlet oxygen generated in advanced oxidation processes (AOPs). *Chem Eng J*, 2023, 468: Art No. 143778
- [5] Dong G H, Chen B, Liu B, et al. Advanced oxidation processes in microreactors for water and wastewater treatment: Development, challenges, and opportunities. *Water Res*, 2022, 211: Art No. 118047
- [6] Wang Z Y, Li J, Song W, et al. Rapid degradation of atrazine by a novel advanced oxidation process of bisulfite/chlorine dioxide: Efficiency, mechanism, pathway. *Chem Eng J*, 2022, 445: Art No. 136558
- [7] 马守春. 铁系金属纳米复合物的构筑及类芬顿反应降解污染物研究[学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2024
- [8] 王庆宏, 姜晨旭, 王鑫, 等. 天然矿物催化氧化水中难降解有机污染物研究进展. 化工进展, 2023, 42(1): 417
- [9] Liang J L, Tan Z X, Zhang L, et al. Chalcopyrite-activated sodium percarbonate oxidation for sludge dewaterability enhancement: Synergetic roles of $\cdot\text{OH}$ and $^1\text{O}_2$. *Chem Eng J*, 2023, 465: Art No. 142863
- [10] Lu J X, Guo Z Z, He M Y, et al. Highly enhanced removal of nutrients and benzo[a]pyrene in a siphon constructed wetland with magnetite: Performance and mechanisms. *Chem Eng J*, 2022, 446: Art No. 136895
- [11] Luo H W, Wang D L, Zeng Y F, et al. Iron-doped swine bone char as hydrogen peroxide activator for efficient removal of acetaminophen in water. *Sci Total Environ*, 2024, 912: Art No. 168833
- [12] 匡俊彦. 铁基非均相类芬顿体系的构建及其降解抗生素机制[学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2024
- [13] Karthikeyan S, Pachamuthu M P, Isaacs M A, et al. Cu and Fe oxides dispersed on SBA-15: A Fenton type bimetallic catalyst for N, N-diethyl-p-phenyl diamine degradation. *Appl Catal B: Environ*, 2016, 199: 323

- [14] Hadjiltaief H B, Da Costa P, Beaunier P, et al. Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment. *Appl Clay Sci*, 2014(91/92): 46
- [15] 赵沅佳, 胡思琪, 邵秀丽, 等. 石墨烯/四氧化三铁复合材料的制备及光催化去除 Cr(VI) 性能研究. *山东化工*, 2023, 52(1): 19
- [16] 汤茜, 郜航, 李冰伦, 等. 铁络合羧基碳纳米管非均相 Fenton 降解对硝基酚. *江苏大学学报(自然科学版)*, 2020, 41(4): 446
- [17] 庄玲玲, 姜瑞瑾, 陈斯, 等. 锰氧化物/碳活化过硫酸盐选择性生成单线态氧降解水中氟苯尼考. *环境化学*, 2025, 44(2): 712
- [18] 刘文佳, 杨梦鑫, 王亚静, 等. 硅铝基负载金属催化臭氧氧化焦化废水有机物效能对比. *应用化学*, 2025, 42(3): 330
- [19] 丁洁然, 张宏宇, 韩智博, 等. Fe_3O_4 催化电 Fenton 偶联活化过硫酸盐降解甲硝唑. *水处理技术*, 2025, 51(4): 53
- [20] 张昊龙, 方国东, 戴竞, 等. 纳米零价铁活化高碘酸盐去除水解尿液中磺胺嘧啶的机制. *农业环境科学学报*, 2025, 44(12): 3222
- [21] 杨若曦, 苏冰琴, 卫月星, 等. CA-PDA-Co 活化过氧乙酸去除水中诺氟沙星. *化工进展*, 2026, 45(1): 587
- [22] Wen X Y, Tong H H, Shi D Z, et al. Fabrication of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BC}$ composite for efficient degradation of organic pollutants via percarbonate activation: Performance, mechanistic insight, and toxicity assessment. *Sep Purif Technol*, 2025, 372: Art No. 133477
- [23] Zeng Y F, He D Q, Sun J Q, et al. Non-radical oxidation driven by iron-based materials without energy assistance in wastewater treatment. *Water Res*, 2024, 264: Art No. 122255
- [24] 李庆. 尖晶石铁氧体 MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}$)/ TiO_2 复合催化剂光催化降解盐酸环丙沙星的研究 [学位论文]. 成都: 西南交通大学, 2023
- [25] 郭艳菲, 郭壮, 王辉峰, 等. 碳基材料活化过硫酸盐降解抗生素的研究进展. *中国环境科学*, 2025, 45(2): 704
- [26] 丁春生, 潘宇强, 雷佳, 等. 铁钴金属氧化物活化过硫酸盐降解水中苯并噻唑. *浙江工业大学学报*, 2025, 53(1): 93
- [27] Ji Y F, Shi Y Y, Yang Y, et al. Rethinking sulfate radical-based oxidation of nitrophenols: Formation of toxic polynitrophenols, nitrated biphenyls and diphenyl ethers. *J Hazard Mater*, 2018, 361: 152
- [28] Gao L W, Mao Q M, Luo S, et al. Experimental and theoretical insights into kinetics and mechanisms of hydroxyl and sulfate radicals-mediated degradation of sulfamethoxazole: Similarities and differences. *Environ Pollut*, 2020, 259: Art No. 113795
- [29] Wacławek S, Lutze H V, Grübel K, et al. Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: A review. *Chem Eng J*, 2017, 330: 44
- [30] Rayaroth M P, Mateusz M, Boczkaj G. Advanced oxidation processes for the removal of mono and polycyclic aromatic hydrocarbons—A review. *Sci Total Environ*, 2022, 857: Art No. 159043
- [31] Brillas E, Sirés I, Oturan A M. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem Rev*, 2009, 109(12): 6570
- [32] Li L, Yin Z, Cheng M, et al. Insights into reactive species generation and organics selective degradation in Fe-based heterogeneous Fenton-like systems: A critical review. *Chem Eng J*, 2023, 454: Art No. 140126
- [33] Luo H W, Zeng Y F, He D Q, et al. Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chem Eng J*, 2021, 407: Art No. 127191
- [34] Wang Z, Qiu W, Pang S Y, et al. Relative contribution of ferryl ion species (Fe(IV)) and sulfate radical formed in nanoscale zero valent iron activated peroxydisulfate and peroxymonosulfate processes. *Water Res*, 2020, 172: Art No. 115504
- [35] Xie Y Y, Lu G N, Tao X Q, et al. A collaborative strategy for elevated reduction and immobilization of Cr(VI) using nano zero valent iron assisted by schwertmannite: Removal performance and mechanism. *J Hazard Mater*, 2022, 422: Art No. 126952
- [36] Du D, Shi W, Wang L Z, et al. Yolk-shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{void}/\text{TiO}_2$ as a photo-Fenton-like catalyst for the extremely efficient elimination of tetracycline. *Appl Catal B*, 2017, 200: 484
- [37] 王超, 姜应和, 李大琳. 磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe-LDHs}$ 对有机污染物的催化降解性能研究. *武汉理工大学学报*, 2024, 46(8): 83
- [38] Wang C Q, Liu H W, Li X Y, et al. Degradation of organic pollutants in natural magnetite-activated peroxymonosulfate system enhanced by hydroxylamine: Catalytic performance, reaction pathway, and enhancement mechanism. *J Water Process Eng*, 2024, 66: Art No. 106000
- [39] 张永祥, 杜伟, 李雅君, 等. 纳米零价铁在水处理中的应用研究综述. *中国环境科学*, 2022, 42(11): 5163
- [40] 牛曦若, 张怡菲, 徐靖涵, 等. MOF 衍生物 (Fe/NC) 活化过硫酸盐对土霉素的高效降解. *环境化学*, 2024, 43(6): 1923
- [41] Gao C, Chen S, Quan X, et al. Enhanced Fenton-like catalysis by iron-based metal organic frameworks for degradation of organic pollutants. *J Catal*, 2017, 356: 125
- [42] 甄建政, 聂士松, 潘世元, 等. 多维度碳基负载金属催化剂活化 PMS 降解水中污染物的研究进展. *化工进展*, 2022, 41(4): 1858
- [43] Niu H Y, Yang Y L, Zhao W J, et al. Single-crystalline $\text{Fe}_7\text{S}_8/\text{Fe}_3\text{O}_4$ coated zero-valent iron synthesized with vacuum chemical vapor deposition technique: Enhanced reductive, oxidative and photocatalytic activity for water purification. *J Hazard Mater*, 2021, 401: Art No. 123442
- [44] Wang B, Zhu C, Ai D, et al. Activation of persulfate by green nano-zero-valent iron-loaded biochar for the removal of p-nitrophenol: Performance, mechanism and variables effects. *J Hazard Mater*, 2021, 417: Art No. 126106
- [45] Jin L D, Li C Y, Addou A M, et al. Remediation of antibiotic

- pollution in the global environment by iron-based materials activating advanced oxidation processes: A systematic review. *J Environ Manag*, 2025, 384: Art No. 125519
- [46] Lai L, Ji H, Zhang H, et al. Activation of peroxydisulfate by V-Fe concentrate ore for enhanced degradation of carbamazepine: Surface $\equiv\text{V}(\text{III})$ and $\equiv\text{V}(\text{IV})$ as electron donors promoted the regeneration of $\equiv\text{Fe}(\text{II})$. *Appl Catal B*, 2021, 282: Art No. 119559
- [47] Liu H W, Li X Y, Zhang X X, et al. Harnessing the power of natural minerals: A comprehensive review of their application as heterogeneous catalysts in advanced oxidation processes for organic pollutant degradation. *Chemosphere*, 2023, 337: Art No. 139404
- [48] Wang X B, Chen N, Liu X F, et al. Ascorbate guided conversion of hydrogen peroxide to hydroxyl radical on goethite. *Appl Catal B*, 2021, 282: Art No. 119558
- [49] Lai L D, He Y L, Zhou H Y, et al. Critical review of natural iron-based minerals used as heterogeneous catalysts in peroxide activation processes: Characteristics, applications and mechanisms. *J Hazard Mater*, 2021, 416: Art No. 125809
- [50] Gualtieri A F, Andreozzi G B, Tomatis M, et al. Iron from a geochemical viewpoint. Understanding toxicity/pathogenicity mechanisms in iron-bearing minerals with a special attention to mineral fibers. *Free Radic Biol Med*, 2019, 133: 21
- [51] Li S Z, He H Q, Li X B, et al. Construction of Cu-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hetero-phase junction composite and its photocatalytic performance. *Chem Eng J*, 2024, 501: Art No. 157678
- [52] Hu L X, Ren X H, Yang M, et al. Facet-controlled activation of persulfate by magnetite nanoparticles for the degradation of tetracycline. *Sep Purif Technol*, 2021, 258: Art No. 118014
- [53] Bu Y G, Li H C, Yu W J, et al. Peroxydisulfate activation and singlet oxygen generation by oxygen vacancy for degradation of contaminants. *Environ Sci Technol*, 2021, 55(3): 2110
- [54] 丁琨, 阮丽君, 王铎, 等. FeOOH 在吸附水体污染物中的应用研究进展. *应用化工*, 2024, 53(4): 894
- [55] 张静, 孙文倩, 黄佳, 等. 氧协同菱铁矿降解微囊藻毒素机理研究. *岩石矿物学杂志*, 2022, 41(1): 177
- [56] Yu W J, Liu C, Zhang L L, et al. Synthesis and electrochemical lithium storage behavior of carbon nanotubes filled with iron sulfide nanoparticles. *Adv Sci*, 2016, 3(10): Art No. 1600113
- [57] Xu Q T, Li J C, Xue H G, et al. Binary iron sulfides as anode materials for rechargeable batteries: Crystal structures, syntheses, and electrochemical performance. *J Power Sources*, 2018, 379: 41
- [58] Li X, Monnens W, Li Z, et al. Solvometallurgical process for extraction of copper from chalcopyrite and other sulfidic ore minerals. *Green Chem*, 2020, 22(2): 417
- [59] Zhang X, Deng H H, Zhang G Q, et al. Natural bornite as an efficient and cost-effective persulfate activator for degradation of tetracycline: Performance and mechanism. *Chem Eng J*, 2020, 381: Art No. 122717
- [60] Zhu Y P, Xie Q R, Deng F X, et al. The differences in heterogeneous Fenton catalytic performance and mechanism of various iron minerals and their influencing factors: A review. *Sep Purif Technol*, 2023, 325: Art No. 124702
- [61] Yang X, Liu S Y, Liang T, et al. Ball-milled magnetite for efficient arsenic decontamination: Insights into oxidation-adsorption mechanism. *J Hazard Mater*, 2022, 427: Art No. 128117
- [62] Sun F W, Liu H B, Wang H L, et al. A novel discovery of a heterogeneous Fenton-like system based on natural siderite: A wide range of pH values from 3 to 9. *Sci Total Environ*, 2020, 698: Art No. 134293
- [63] Munoz M, Conde J, de Pedro Z M, et al. Antibiotics abatement in synthetic and real aqueous matrices by H_2O_2 /natural magnetite. *Catal Today*, 2018, 313: 142
- [64] 杨昕, 钟承韡, 杨志山, 等. 人工仿真菱铁矿及其衍生材料催化修复 PAHs 污染土壤. *化工进展*, 2024, 43(7): 4118
- [65] 俞顺涛. 黄铁矿活化过硫酸盐降解水中 3, 5, 6-三氯-2-吡啶醇的机理研究 [学位论文]. 北京: 中国环境科学研究院, 2024
- [66] Liu S T, Wang J, Liu Y, et al. Natural pyrrhotite with different crystal forms activating PDS for the degradation of Rhodamine B prevalent in industrial wastewater: Performance differences and mechanisms. *J Cent South Univ*, 2023, 30(10): 3276
- [67] 李曼, 祁丽, 彭静波. 基于天然黄铁矿的类 Fenton 体系处理焦化废水生化出水的研究. *工业水处理*, 2024, 44(3): 81
- [68] Zhu X X, Li J F, Xie B, et al. Accelerating effects of biochar for pyrite-catalyzed Fenton-like oxidation of herbicide 2, 4-D. *Chem Eng J*, 2020, 391: Art No. 123605
- [69] Al-Anazi A, Abdelraheem W H, Scheckel K, et al. Novel franklinite-like synthetic zinc-ferrite redox nanomaterial: Synthesis, and evaluation for degradation of diclofenac in water. *Appl Catal B*, 2020, 275: Art No. 119098
- [70] Mashayekh-Salehi A, Akbarmojeni K, Roudbari A, et al. Use of mine waste for H_2O_2 -assisted heterogeneous Fenton-like degradation of tetracycline by natural pyrite nanoparticles: Catalyst characterization, degradation mechanism, operational parameters and cytotoxicity assessment. *J Clean Prod*, 2021, 291: Art No. 125235
- [71] Tang X W, Tang R D, Xiong S, et al. Application of natural minerals in photocatalytic degradation of organic pollutants: A review. *Sci Total Environ*, 2022, 812: Art No. 152434
- [72] Ge Q Y, Feng X Z, Wang R H, et al. Mixed redox-couple-involved chalcopyrite phase CuFeS_2 quantum dots for highly efficient $\text{Cr}(\text{VI})$ removal. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(13): 8022
- [73] Huang X T, Zhu T H, Duan W J, et al. Comparative studies on catalytic mechanisms for natural chalcopyrite-induced Fenton oxidation: Effect of chalcopyrite type. *J Hazard Mater*, 2020, 381: Art No. 120998
- [74] Wang C Q, Yang J P, Huang R, et al. Mechanical activation of natural chalcopyrite for improving heterogeneous Fenton degradation of tetracycline. *J Cent South Univ*, 2022, 29(12): 3884
- [75] 马翠, 路忻, 马攀峰, 等. 天然黄铜矿催化过硫酸盐降解卡马

西平的效能及机理研究. 高校化学工程学报, 2024, 38(1): 152

- [76] Yang K, Zhai Z H, Liu H L, et al. Peracetic acid activation by natural chalcopryrite for metronidazole degradation: Unveiling the effects of Cu-Fe bimetallic sites and sulfur species. *Sep Purif Technol*, 2023, 305: Art No. 122500
- [77] Huang J Y, Zhou Y H, Deng S M, et al. Photo-assisted reductive cleavage and catalytic hydrolysis-mediated persulfate activation by mixed redox-couple-involved CuFeS_2 for efficient trichloroethylene oxidation in groundwater. *Water Res*, 2022, 222: Art No. 118885

作者简介: 杨嘉鹏 (1997—), 男, 同济大学环境科

学与工程学院在读博士生, 主要研究方向: 污染物高效去除技术。通信地址: 北京市朝阳区大羊坊 8 号院; E-mail: yangjiapeng0408@163.com。

通信作者: 王重庆 (1990—), 男, 河南商丘人, 郑州大学教授、博士生导师。2017 年毕业于中南大学化学工程与技术专业, 主要研究方向: 固体废弃物资源化利用。主持国家自然科学基金、国家重点研发计划子课题等项目, 入选全球前 2% 科学家终身榜单、中国科协青年人才托举工程和中原青年拔尖人才。通信地址: 河南省郑州市高新技术开发区科学大道郑州大学; E-mail: zilangwang@126.com。