引用格式：庞尔楠，李世嘉 .CDs/CuO_x纳米复合材料活化过二硫酸盐降解盐酸四环素[J]. 材料工程，2026，54(3)：261-272.
PANG Ernan，LI Shijia.CDs/CuO_x nanocomposites for peroxydisulfate activation toward tetracycline degradation[J].Journal of Materials Engineering，2026，54(3)：261-272.

CDs/CuO_x纳米复合材料活化过二硫酸盐降解盐酸四环素

庞尔楠*，李世嘉
（山西工程科技职业大学 交通工程学院，太原 030619）

摘要：在非均相催化剂表面构建丰富的活性位点和增强对污染物的选择性是基于过硫酸盐的高级氧化法去除污染物的关键。利用碳点(CDs)在铜基氧化物中构筑多价态金属有助于提高对过二硫酸盐(PS)的活化能力。本研究采用简单的煅烧法利用CDs对铜基氧化物中Cu元素的价态进行调控，合成了具有Cu^0、Cu_2O和CuO多相结构的CDs/CuO_x复合物。在以四环素(TC)为模型的污染物降解中，CDs/CuO_x展现出优异的活化能力。在TC浓度为50 mg/L、PS浓度为0.5 mmol/L和催化剂浓度为0.06 g/L的反应条件下，在60 min内对TC的降解率达到99%，表观反应速率常数为0.066 min^{-1}，反应速率是CuO的6.6倍。Cu^0作为持续的电子供体，不仅导致具有选择性的单线态氧($^1O_2$)生成，更重要的是促进了Cu^{2+}/Cu^+循环反应，产生了羟基自由基(·OH)，提高了活化效率。利用CDs调控在催化剂中实现多价态Cu活性位点的并存，提高了对PS的活化能力，为高效设计催化剂提供了新思路。

关键词：碳点；铜基化合物；活化；过二硫酸盐；四环素
doi：10.11868/j.issn.1001-4381.2025.000244　**CSTR**：32421.14.j.issn.1001-4381.2025.000244
中图分类号：TB34　**文献标识码**：A　**文章编号**：1001-4381(2026)03-0261-12

CDs/CuO_x nanocomposites for peroxydisulfate activation toward tetracycline degradation

PANG Ernan*，LI Shijia
（Institute of Traffic Engineering，Shanxi Vocational University of Engineering Science and Technology，Taiyuan 030619，China）

Abstract：The construction of abundant active sites and enhancement of pollutant-specific selectivity on heterogeneous catalyst surfaces are crucial for efficient pollutant removal *via* persulfate-based advanced oxidation processes. The incorporation of carbon dots (CDs) into copper-based oxides to construct multivalent metal species can significantly improve the activation capability of peroxydisulfate (PS). In this study，a simple calcination method is employed to regulate the valence state of Cu in copper-based oxides using CDs，resulting in the synthesis of a CDs/CuO_x composite with multiphase structures containing Cu^0，Cu_2O，and CuO. In the degradation of tetracycline (TC) (used as a model pollutant)，the CDs/CuO_x composite excellent activation capability. Under the reaction conditions of TC concentration (50 mg/L)，PS concentration (0.5 mmol/L)，and catalyst concentration (0.06 g/L)，the degradation efficiency of TC reaches 99% within 60 min，with an apparent reaction rate constant of 0.066 min^{-1}. This reaction rate is 6.6 times that of CuO. Cu^0 acts as a continuous electron donor，not only induces the generation of selective singlet oxygen ($^1O_2$) but，more importantly，promotes the Cu^{2+}/Cu^+ cycle reaction. This cycle generates hydroxyl radicals (·OH) and improves activation efficiency. The use of CDs regulates the coexistence of multivalent Cu active sites in the catalyst，which enhances the activation capability for PS，providing a new idea for the efficient design of catalysts.

Key words：carbon dots；copper based compound；activation；peroxydisulfate；tetracycline

盐酸四环素(tetracycline hydrochloride,TC)作为广谱抗生素的重要成员,凭借其低成本、高活性和良好的抗炎作用等优点,在医疗、畜牧业和农业等领域有广泛应用[1]。然而排放后的抗生素具有难降解的特点,随着生物链不断累积,对公众健康和生态安全存在较大的威胁。目前用于降解废水中抗生素的方法主要有物理法[2]和化学法[3]等。传统物理方法存在吸附剂的循环利用差和有机污染物的不可生物降解问题。传统化学法以Fenton反应为主,产生羟基自由基(·OH)氧化降解污染物。该方法受H_2O_2和金属离子消耗量及有效pH值范围窄等反应条件影响,且反应后产生大量污泥。因此,探索一种高效、经济的方法降解废水中抗生素的策略尤为迫切。近年来基于过二硫酸盐(PS)的高级氧化法,其工艺产生的活性氧具有高的反应性和氧化性,可以无选择性攻击大多数有机污染物达到降解的目的,是一种有效的降解策略[4-5]。通过紫外光[6]、热[7]和超声波[8]等外部能量激发或是使用催化剂都可以破坏PS中的过氧键,从而产生高活性自由基。这些自由基中,硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$)的氧化还原电位(E^0为2.5~3.1 V)高于羟基自由基(·OH)(E^0为1.89~2.72 V),具有更高氧化性和半衰期(30~40 μs)[9]。利用热或紫外光活化的方法存在如相对烦琐的操作和较高的维护成本等缺点,所以利用催化剂活化是有效可行的方法。

在非均相催化剂中,过渡金属基催化剂因具有高的催化活性而受到广泛关注。目前研究较多的金属有Fe、Co、Mn和Cu。单独使用前三种金属在活化过程中存在反应活性低和高金属浸出等问题[10-11],多采用多种金属材料进行复合以提高降解效率。在最新的研究中,制备出了同时含硫空位(S_v)和氮空位(N_v)的Co-N@MoS_2-COOH催化剂。S_v/N_v诱导了超氧自由基($O_2^{\cdot-}$)和$^1O_2$的生成,双金属电子泵促进过硫酸盐的分解,二者共同作用实现了对污染物的降解[12]。将高熵钙钛矿氧化物(HEPs)与碳微球(CS)复合形成HEPs@CS催化剂,其中HEPs的多金属组成形成了电子传递途径,促进了金属价态的动态循环,维持了连续的催化反应,有效降解了罗丹明B(RhB)[13]。采用Cu活化过硫酸盐的研究比较早,Cu^0活化能力低,Cu^+结构不稳定,采用Cu^{2+}活化过硫酸盐的研究最多[14-15]。CuO具有较强的电子转移能力,可以通过多种途径活化PS。如Huang等[16]研究认为CuO中的Cu^{2+}结构可以从富含电子的有机底物苯酚中抢夺电子,形成活性中间体苯氧自由基,从而有效地激活PS产生来有选择性地降解废水中的酚类/苯胺。Xu等[17]提出带负电的PS能吸附于带正电的CuO表面形成活化态PS来降解污染物。为了避免Cu离子浸出,Zhang等[18]将CuO负载到具有高碱性的镁铝层状双氢氧化物(LDH)上制备Cu/LDH催化剂。该催化剂具有更大比表面积、更高碱度和更多暴陋的活性位点,能高效活化PS降解环丙沙星。也有报道利用生物炭负载双金属Fe_3O_4-CuO制备CuFeBC催化剂活化过硫酸盐降解诺氟沙星[19],其中生物炭含有官能团,不仅能加速电子转移,还能有效减少催化剂中金属的浸出,使催化剂保持良好的活性。

碳点(CDs)是一种新型零维碳基纳米材料,具有高活性位点、优异的电子传递能力和良好的功能化能力,有利于催化[20]。因此利用CDs对CuO进行调控,以期获得具有高活化能力的催化剂理论上是可行的。本研究利用CDs还原性来调控铜基氧化物中Cu元素的价态,产生组成为Cu^0、Cu_2O和CuO的纳米混合物CDs/CuO_x。在活化PS降解TC反应中,Cu^0作为持续的电子供体,所产生的$O_2^{\cdot-}$不仅生成了具有选择性的$^1O_2$,更重要的是促进了Cu^{2+}/Cu^+循环反应,提高了活化效率。利用CDs调控催化剂中Cu价态实现多种活化路径并存的策略为高效活化PS提供了新的思路。

1 实验材料与方法

1.1 原材料

无水柠檬酸、乙二胺、尿素、$Cu(NO_3)_2$·$3H_2O$、盐酸四环素、过二硫酸钠、糠醇(FFA)、对苯醌(BQ)、甲醇(MeOH,色谱级),均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;叔丁醇(TBA)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO,纯离≥97%)、2,2-6,6-四甲基哌啶胺(TEMP,纯离≥97%),均购自上海麦克林生化科技股份有限公司。所有的化学试剂均为分析纯及以上,使用前没有进一步纯化。

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂的制备

CDs的制备:根据先前的报道,利用柠檬酸和乙二胺通过水热法制备[21]。即2.1 g的无水柠檬酸分散在20 mL去离子中,然后加入670 μL乙二胺进行搅拌。将以上混合溶液转移到高压反应釜中,在180 ℃下反应8 h。自然冷却至室温后,将溶液倒入3500 Da透析袋中透析48 h。最后将透析后的棕色溶液在60 ℃下进行干燥得到CDs粉体。

CDs/CuO_x的制备:将2 mmol $Cu(NO_3)_2$·$3H_2O$和8 mmol尿素分散于30 mL去离子水中,接着分别加入20、30、40 mg的CDs到以上溶液中。将混合均匀的溶液转移至高压反应釜,在120 ℃条件下保温12 h。自

然冷却至室温，将反应产物用孔径为0.22 μm的聚四氟乙烯滤膜分离并洗涤，将沉淀物在60 ℃干燥12 h。随后将干燥后的沉淀物在300 ℃氩气气氛保护条件下煅烧4 h，升温速率为5 ℃/min，炉内自然冷却得到最终样品，分别记为CDs/CuO_x-20、CDs/CuO_x-30和CDs/CuO_x-40。

CuO的制备：为了便于比较，没有添加碳点，其他合成步骤与CDs/CuO_x的制备方法完全相同。

1.2.2　材料表征

采用D8型X射线衍射仪（XRD）分析催化剂物相组成；采用Micromeritics ASAP2020型比表面和孔隙度分析仪测定催化剂比表面积和孔径分布；采用JEM-2800型透射电子显微镜（TEM）和S-4800型扫描电子显微镜（SEM）观察催化剂微观形貌；采用K-alpha型的X射线光电子能谱仪（XPS）测试样品的表面元素组成和价态；采用Nexus 670型光谱仪测试催化剂的傅里叶变换红外（FT-IR）光谱；采用EMXPLUS10/12型电子顺磁共振波谱仪测定自由基类别；采用Essential LC-16型高效液相色谱测定残余污染物的浓度；利用CHI 650E型电化学工作站分析催化剂的循环伏安曲线（CV）和电化学阻抗（EIS）；采用TG 309 Libra Classic型热重分析仪测试催化剂在煅烧过程中质量的变化。

1.2.3　催化降解测试方法

将3 mg催化剂分散于50 mL（50 mg/L）TC溶液中。在黑暗处搅拌30 min，确保TC与催化剂达到吸附-解吸平衡。随后在溶液中滴加0.25 mL PS（100 mmol/L）溶液开始反应。每间隔一定时间取0.5 mL反应溶液于离心管中，加入0.5 mL甲醇淬灭反应。用0.22 μm的针头过滤器去除催化剂，采用高效液相色谱法测试TC浓度。根据TC的去除率和反应速率常数来考察催化剂的降解效果。TC降解过程采用一阶动力学模型进行拟合，如式（1）所示：

$$\ln(C/C_0)=-k_{obs}t \quad (1)$$

式中：k_{obs}为表观速率常数，min^{-1}；t为反应时间，min；C为t时刻的污染物浓度；C_0为初始污染物浓度。在催化剂稳定性实验中，反应后的催化剂采用聚四氟乙烯滤膜过滤收集，之后用去离子水冲洗3次，置于60 ℃的烘箱中干燥12 h，用于之后的重复性实验。

在考察无机阴离子对催化反应影响实验中，各离子浓度均为5 mmol/L。实验过程中用0.1 mol/L NaOH或H_2SO_4调节溶液初始pH值。

1.2.4　活性物质捕获实验

活性物质捕获实验中，在催化反应前分别在溶液中加入MeOH（500 mmol/L）、TBA（500 mmol/L）、FFA（1 mmol/L）和BQ（1 mmol/L）作为不同活性物质的淬灭剂。

2　结果与讨论

2.1　催化剂结构表征

根据之前的测试，所制备的CDs为负电位[21]。加入Cu^{2+}后通过静电吸引在CDs表面，随后加入尿素，采用水热法制备出CDs的复合物。如图1(a)XRD谱所示，该复合物与$Cu_2(OH)_2CO_3$（PDF# 76-0660）衍射峰位相一致，即水热后的产物为CDs/$Cu_2(OH)_2CO_3$。将CDs/$Cu_2(OH)_2CO_3$在300 ℃下N_2气氛中煅烧，制备出CDs/CuO_x-30纳米催化剂。制备样品的XRD显示，未加入CDs样品的衍射峰与CuO（PDF# 80-0076）的特征衍射峰峰位相同。随着CDs加入，煅烧后样品中出现新的衍射峰，说明其物相组成发生变化。在催化剂CDs/CuO_x-30中，CuO的衍射峰强度极大地减弱，新出现的Cu_2O的衍射峰强度较强，此外还有Cu^0的衍射峰存在，这说明在反应过程中基于CDs的还原作用，部分CuO转变为Cu_2O和Cu^0。为了验证CDs/CuO_x-30中是否含有CDs，对不同催化剂进行了拉曼光谱测试。从图1(b)上看到，在1377、1592 cm^{-1}附近出现2个峰，分别归属于CDs的D峰和G峰[22]。D峰是由材料的缺陷引起的，G峰是碳材料中碳碳键的拉伸振动引起。由此，可以推断出CDs/CuO_x-30中含有碳材料。从图1(c)的CDs、CuO、CDs/CuO_x-30的FT-IR图中看到，3435、1620 cm^{-1}附近的吸收带是由表面吸附水中—OH的拉伸和弯曲振动引起。在400 cm^{-1}处的吸收带属于Cu—O振动[23]。在CDs和CDs/CuO_x-30中还观察到在1600～1700 cm^{-1}和1300～1400 cm^{-1}处出现的峰分别属于C═O和C—O拉伸振动[23]，而这些特征峰在CuO的FT-IR光谱中是不存在的，这证明CDs/CuO_x-30的成功制备。利用SEM和TEM对制备的样品进行了形貌和结构表征。从图1(d)，(e)上看到，CuO为微米级形态规则的板条薄片状聚集体，HRTEM图可观察到间距为0.253 nm的晶格条纹，对应于CuO的(002)晶面（图1(f)）。图1(g)，(h)显示，与CuO样品相比，CDs/CuO_x-30形貌与大小发生明显变化，变成纳米级的团絮状聚集体，说明CDs影响了复合样的形核和生长过程，导致晶粒尺寸变小。图1(i)的HRTEM图片可清晰观察到间距为0.186、0.253、0.246 nm的晶格条纹，分别对应于Cu^0(200)、CuO(002)和Cu_2O的(111)晶面[22]。此外，观察到晶格条纹间距为0.21 nm的CDs[24]，表明CDs成功复合在样品中。

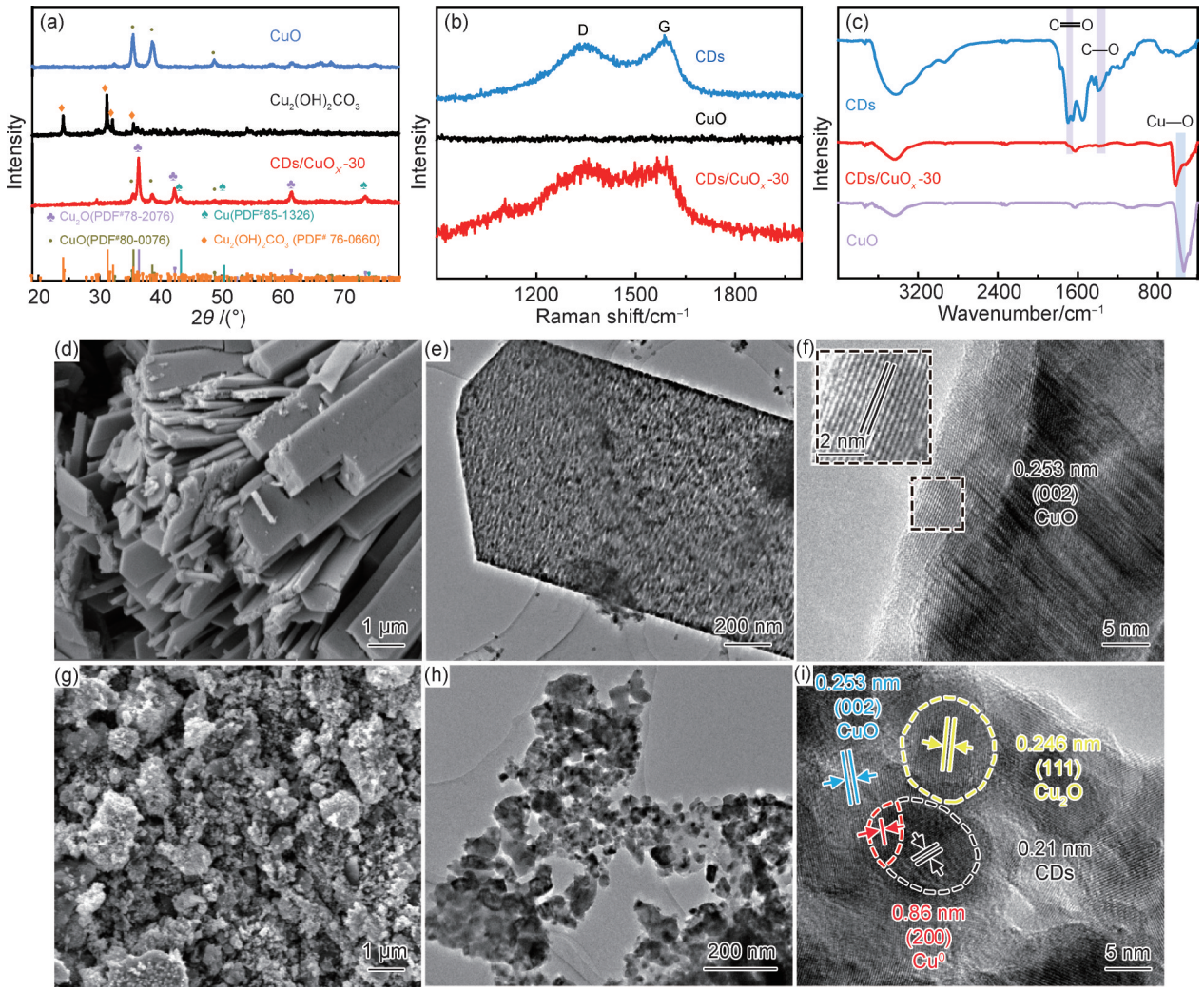


图1 不同催化剂的XRD谱(a)、Raman谱(b)和FT-IR谱(c),CuO的SEM(d)、TEM(e)和HRTEM(f)图,及CDs/CuO_x-30的SEM(g)、TEM(h)和HRTEM图(i)

Fig.1 XRD patterns(a),Raman spectra(b),and FT-IR spectra(c) of different catalysts,SEM(d),TEM(e),and HRTEM(f) images of CuO,and SEM(g),TEM(h),and HRTEM(i) images of CDs/CuO_x-30

采用XPS进一步研究了CuO和CDs/CuO_x-30样品的元素组成。图2(a)为两种催化剂的Cu 2p精细谱图,其中样品CuO在934.4 eV处属于Cu^{2+}的峰,没有其他拟合峰。CDs/CuO_x-30在934.7 eV处对应的Cu^{2+}的拟合峰强度低,相应的Cu^{2+}的卫星峰强度较低。在932.5 eV处新出现了Cu^{+}和Cu^{0}的拟合峰[22],这是由于CDs具有还原性,在惰性气氛下煅烧过程中可以将CuO还原为Cu_2O和Cu^{0}。图2(b)为CDs/CuO_x-30的C 1s精细谱,其中284.4、286.2、288.2 eV位置处的峰分别属于C—C、C—O和C═O,它们是碳点中碳核结构和官能团的特征键合[23],证明了CDs的存在。根据Brunauer-Emmett-Teller和Barrett-Joyner-Halenda测量结果确定了两种样品的比表面积和孔径分布,如图2(c)所示,该等温曲线均表现为Ⅳ型等温吸附线,回滞环为H3型,属于典型的介孔结构。CDs/CuO_x-30的BET比表面积为30.9 m^2/g,高于CuO(22.7 m^2/g)。由图2(d)计算,CDs/CuO_x-30的平均孔体积为28 cm^3/g,远大于CuO的0.16 cm^3/g。大的比表面积和孔体积比,可以为污染物提供更多的潜在吸附位点,有利于催化的进行。为了探究CDs发挥的作用,通过热重分析CuO和CDs/CuO_x-30前驱体在热解过程中可能发生的物理和化学反应。图2(e)显示,在300 ℃惰性气氛下煅烧过程中,CuO前驱体的质量损失很少。CDs/CuO_x-30前驱体的质量损失约为35%,这主要是由前驱体发生的脱氧反应和CDs官能团被氧化导致。此外,EIS表明,CDs/CuO_x-30界面上的电荷转移电阻远小于CuO(图2(f))。因此,反应体系中的电子更容易转移到催化剂表面参与化学反应。

2.2 催化性能研究

采用TC作为目标污染物,评估催化剂活化PS去除TC的能力。如图3(a)所示,无论是否使用CDs,在

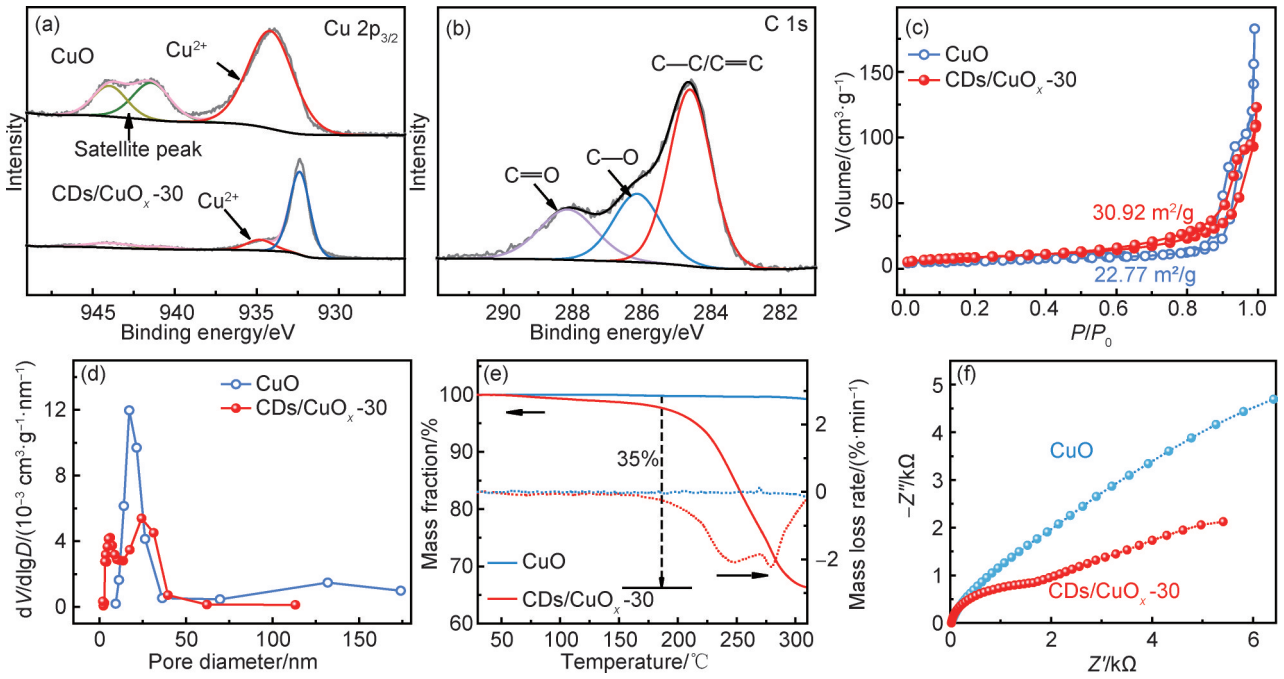


图2　CDs/CuO_x-30和CuO的Cu 2p XPS谱(a)，CDs/CuO_x-30的C 1s XPS谱图(b)，CDs/CuO_x-30和CuO的N_2吸附-脱附等温曲线(c)、相应的孔径分布图(d)、热重分析曲线(e)和电化学阻抗图(f)

Fig.2　XPS Cu 2p spectra of CD/CuO_x-30 and CuO(a), XPS C 1s spectrum of CDs/CuO_x-30(b), and N_2 adsorption-desorption isotherms(c), corresponding pore size distributions plots(d), TGA thermogram curves(e), and electrochemical impedance plots(f) of CD/CuO_x-30 and CuO

60 min内浓度为0.5 mmol/L的PS都不能降解TC。在水热过程中产生的CDs/$Cu_2(OH)_2CO_3$对PS没有活化能力。在相同的反应条件下，CuO+PS对TC的去除率为42%，CDs/CuO_x-30+PS对TC去除率增加到99%，是CuO的2.4倍。不同样品的k_{obs}如图3(b)所示，CDs/CuO_x-30的k_{obs}(0.066 min^{-1})是CuO(0.010 min^{-1})的6.6倍。表1为不同类型催化剂和本工作制备的CDs/CuO_x催化剂活化PS降解污染物的比较。由于常见污染物的种类较多，有苯酚、诺氟沙星(NOR)、磺胺甲噁唑(SMX)、氧氟沙星、对氯苯胺(PCA)和黄体酮(PGT)等，加上PS和催化剂浓度不同，均会影响催化反应速率k_m，故对准一级动力学常数进行修正。从表1[13,19,25-30]中看出，碳基催化剂三维石墨烯状生物炭(EGB-900)活化过硫酸盐的k_m仅为0.002 L/(min·g)，CuO的k_m为0.0048 L/(min·g)。将碳材料与铜基催化剂复合的Cu-Cu_xO@C的k_m提高到0.043 L/(min·g)。本工作制备的CDs/CuO_x催化剂的k_m值为0.23 L/(min·g)，表现出较高的活化速率。

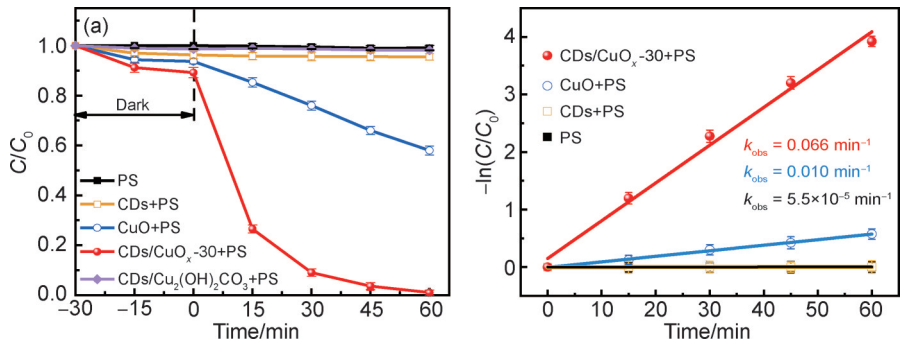


图3　CuO和CDs/CuO_x-30催化剂降解TC的效率(a)和拟一级动力学曲线(b)

Fig.3　Efficiency of TC degradation by CuO and CDs/CuO_x-30 catalysts(a) and corresponding pseudo first order kinetic curves(b)

2.3　反应体系影响因素分析

在催化剂合成过程中通过改变CDs加入量，探索CDs量对活化PS性能的影响。如图4(a)所示，在黑暗条件下，30 min内达到吸附平衡时，随着CDs加入量的改变，不同催化剂对TC的吸附量没有发生明显的变化。加入PS反应后，CDs/CuO_x-20降解效率为

表 1 CDs/CuO_x-30 与其他催化剂活化过硫酸盐降解污染物的比较

Table 1 Comparison of CD/CuO_x-30 with other catalysts in activating persulfate for pollutants degradation

Catalyst	Reaction condition	Degradation efficiency/%	k_m/(L·min^{-1}·g^{-1})	Ref.
Cu-Cu_xO@C	[PS]=4 mmol/L [Catalyst]=0.5 g/L [Phenol]=20 mg/L	100(120 min)	0.043	[25]
N-rGO/CuO	[PS]=1 mmol/L [Catalyst]=0.2 g/L [TC]=20 mg/L	97(90 min)	0.007	[26]
HEPs@CS	[PS]=1.3 mmol/L [Catalyst]=0.2 g/L [RhB]=50 mg/L	99.7(10 min)	0.22	[13]
Cu_3P/biochar	[PS]=3 mmol/L [Catalyst]=0.15 g/L [SMX]=10 mg/L	100(180 min)	0.002	[27]
CuFeBC	[PS]=6 mmol/L [Catalyst]=0.5 g/L [NOR]=30 mg/L	94.5(180 min)	0.0063	[19]
EGB-900	[PS]=4 mmol/L [Catalyst]=0.05 g/L [SMX]=5 mg/L	95(90 min)	0.002	[28]
CuO	[PS]=2.5 mmol/L [Catalyst]=0.5 g/L [PCA]=0.5 mmol/L	100(300 min)	0.0048	[29]
CuO/HNTs	[PS]=7 mmol/L [Catalyst]=0.5 g/L [PGT]=2 mg/L	100(480 min)	0.000011	[30]
CDs/CuO_x-30	[PS]=0.5 mmol/L [Catalyst]=0.06 g/L [TC]=50 mg/L	99(60 min)	0.23	This work

Note: the modified kinetic parameter k_m is calculated by dividing the apparent rate constant (k_{obs}) by both the catalyst dosage and persulfate concentration, followed by multiplication with the pollutant concentration

92%，CDs/CuO_x-30 对 TC 的降解效率为 99%，CDs/CuO_x-40 降解效率为 97%。由此看出，CDs/CuO_x-30 活化 PS 效率最高。图 4(b)所示 CDs/CuO_x-30 催化剂反应速率常数 k_{obs} 为 0.066 min^{-1}，是 CDs/CuO_x-20 的 1.5 倍(0.043 min^{-1})，CDs/CuO_x-40 的 1.2 倍(0.051 min^{-1})。为了探究 CDs/CuO_x 活化 PS 性能差异，对不同 CDs 量的催化剂的组成进行了 XRD 检测。从图 4(c)的 XRD 谱图上看到，CDs/CuO_x-20 是由 CuO 和 Cu_2O 两相组成。随着 CDs 量增多，在 43.31°和 50.44°处出现新的衍射峰，属于 Cu^0 的衍射峰。CDs/CuO_x-30 是由 CuO、Cu_2O 和 Cu^0 三相组成。CDs/CuO_x-40 是由 Cu_2O 和 Cu^0 两相组成，CuO 的衍射峰消失。这说明随着 CDs 含量增多，对 CDs/CuO_x 组成起到还原作用。在后续实验中，选用 CDs/CuO_x-30 进行测试。合成过程中煅烧氛围对 CDs/CuO_x-30 活化能力也有重要影响。如图 4(d)所示，当温度为 300 ℃时，在以空气为保护气的氛围中煅烧后的催化剂活化 PS 能力较低，对 TC 去除率为 60%；在以 N_2 为保护性气体煅烧后的催化剂对 TC 去除率为 99%。煅烧氛围对催化剂活化能力的影响，可能与在不同煅烧氛围下催化剂相的组成有关。图 4(e)为利用 XRD 测试了在不同氛围下煅烧后催化剂的组成。在空气中煅烧时，得到的产物组成单一为 CuO；在 N_2 作为保护气下煅烧时，得到的产物为 Cu_2O、CuO 和 Cu^0 三者组成的多相结构。在反应过程中，Cu_2O 可以给电子调节 PS 结构，表现出更高的 PS 激活能力，而 CuO 对 PS 的作用要弱得多。以 N_2 为保护气，改变合成过程中煅烧的温度，探究了温度对 CDs/CuO_x-30 活化 PS 性能的影响。如图 4(f)所示，在煅烧温度为 250 ℃时，催化剂对 TC 的去除率最低为 57%；随着温度升高到 300 ℃，对 TC 去除率最高为 99%；继续升高温度到 350 ℃，对 TC 的去除率没有变化。由此得到 CDs/CuO_x-30 的最佳制备工艺是煅烧温度为 300 ℃，N_2 作为保护性气体。

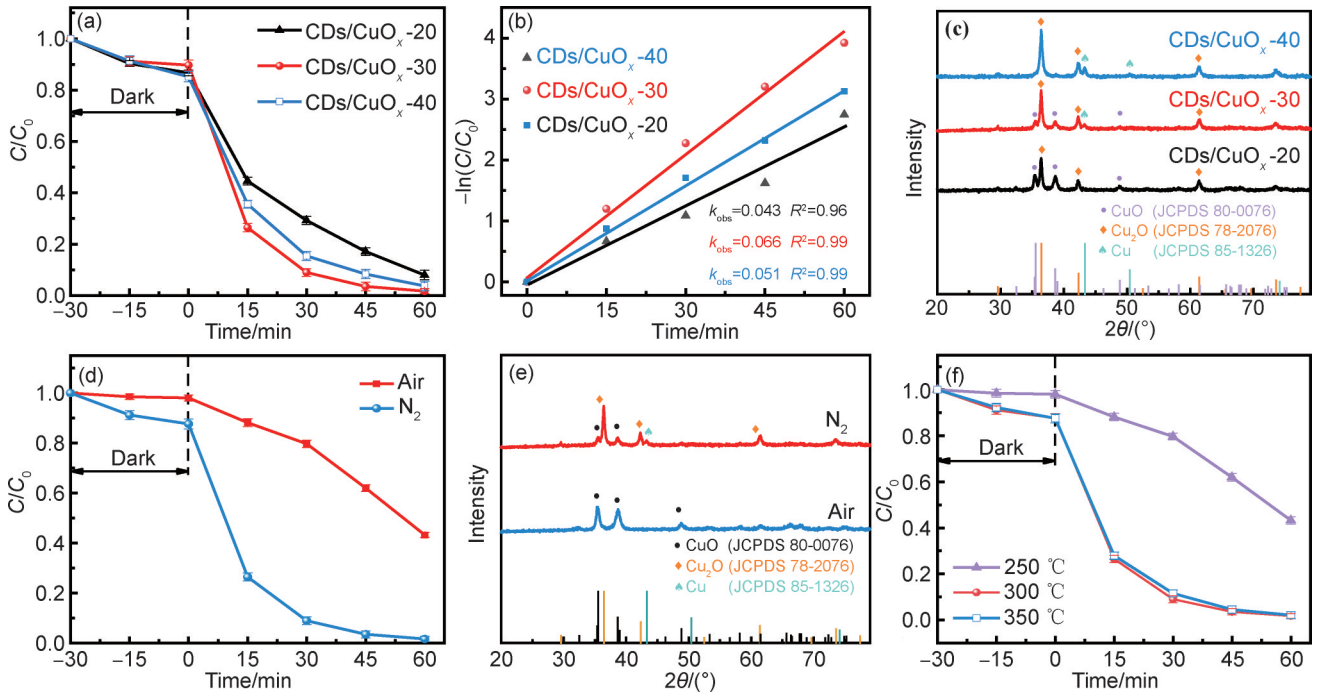


图 4　不同碳点含量催化剂的去除 TC 效率的比较曲线(a)，相应的拟一级动力学曲线(b)及 XRD 图谱(c)，不同煅烧气氛下催化剂的去除 TC 效率的比较曲线(d)及其相应的 XRD 图谱(e)，及不同煅烧温度下去除 TC 效率的比较曲线(f)

Fig.4　Comparison curves of TC removal efficiency(a), pseudo-first-order kinetic curves(b), and XRD patterns(c) for catalysts with different CDs contents, comparison curves of TC removal efficiency(d) and corresponding XRD patterns(e) for different calcination atmospheres, and comparison curves of TC removal efficiency(f) for different calcination temperatures

反应体系中 PS 的浓度对催化反应有重要影响，体系中过剩的 PS 会与可能存在的活性物质发生反应，造成活性物质的消耗，从而降低反应效率。如图 5(a)所示，催化剂浓度不变，随着反应溶液中的 PS 浓度从 0.1 mmol/L 增加到 0.5 mmol/L，CDs/CuO_x-30 对 TC 的去除率从 30.4% 增加到 98.2%。这是因为较多的 PS 可以为降解反应提供更多的自由基。继续增大 PS 浓度到 1 mmol/L，其对 TC 的去除率不再发生变化，因此反应中采用 PS 浓度为 0.5 mmol/L。溶液 pH 值对催化剂表面态和有机污染物的电离等方面有不同程度影响，因此催化剂对 PS 的活化能力与反应溶液初始 pH 值紧密相关。因此考察了不同 pH 值对 CDs/CuO_x-30+PS 催化体系去除率的影响。如图 5(b)所示，不调整初始溶液 pH 值(6.8)具有最佳的降解效果；当 pH 值调整到 3.0 时，TC 去除率下降为 70%，前 15 min 反应速度快是铜离子大量溶出所致；酸性条件下，不管是铜单质还是铜氧化物都容易发生金属离子浸出的现象；当溶液 pH 值增大到 10 时，TC 去除率下降至 58%。一方面，这也可能是催化剂、PS 和 TC 的表面电荷发生变化，不同相之间会形成库仑斥力，阻碍彼此的接触，降低催化反应效率；另一方面，碱性条件下，$SO_4^{\cdot-}$ 倾向于转变成存留时间更短的·OH，这也不利于 TC 的降解。进一步研究了几种无机阴离子对 CDs/CuO_x-30 活化 PS 降解 TC 反应的影响。$SO_4^{\cdot-}$

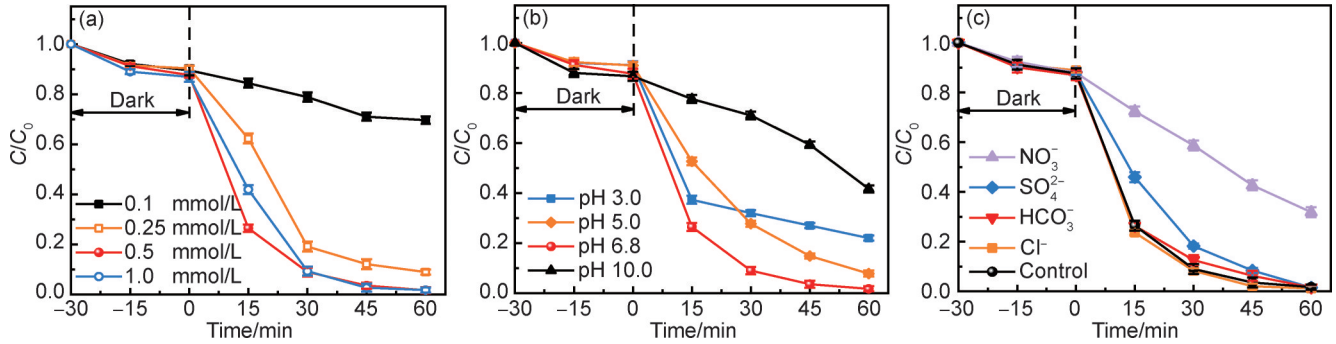


图 5　不同 PS 浓度(a)、初始 pH 值(b)和无机阴离子(c)对 CDs/CuO_x-30 降解 TC 效率的影响

Fig.5　Effect of different PS concentrations(a), initial pH values(b), and inorganic anions(c) on TC degradation efficiency of CDs/CuO_x-30

和·OH自由基很容易与卤素离子反应。在PS活化过程中，$SO_4^{\cdot-}$和·OH会与Cl^-反应产生Cl·或$Cl_2^{\cdot-}$。由于Cl·(2.09 V)和$Cl_2^{\cdot-}$(1.36 V)的氧化电位均低于$SO_4^{\cdot-}$(2.5～3.1 V)[31]，加入Cl^-后，有机物降解效率会下降。如图5(c)所示，反应溶液中加入浓度为5 mmol/L的Cl^-后并没有降低CDs/CuO_x-30的活化能力。HCO_3^-也可以与·OH反应生成HCO_3·，但是HCO_3·与有机污染物的反应速率较低。也有报道认为HCO_3^-起到络合金属离子作用[31]，减少了氧化剂的活性位点，导致催化剂的催化活性降低。在本实验中，加入相同浓度的HCO_3^-对降解TC效率没有影响。加入浓度为5 mmol/L的SO_4^{2-}后对PS活化能力没有影响，但是NO_3^-的加入使TC的去除率下降到70%。NO_3^-不能与PS发生反应，不会引起溶液pH值的变化。一般来说，NO_3^-会与$SO_4^{\cdot-}$和·OH反应生成$NO_3^{\cdot}$(2.3～2.5 V)，$NO_3^{\cdot}$氧化电位略低于·OH，同样可以氧化大多数有机物[31]。

2.4 催化剂的稳定性及重复利用性

对催化反应前后的CDs/CuO_x-30的物相组成进行检测，其XRD谱图如图6(a)所示。从图上没有观察到Cu^0的衍射峰，CuO和Cu_2O的衍射峰仍旧存在。图6(b)为催化反应前后的CDs/CuO_x-30的拉曼光谱，其中I_D/I_G比值与样品中缺陷或非晶态碳结构相对于有序石墨或石墨烯结构的比值有关。从中看到催化剂反应后，其I_D/I_G几乎没有变化。对使用后的CDs/CuO_x-30催化剂进行回收，连续进行循环重复性实验。图6(c)显示，CDs/CuO_x-30活化PS效率随着使用次数增加而下降，重复使用4次后，对TC去除率降低到78%。这可能与催化过程中Cu的消耗有关。上述结果说明，CDs/CuO_x-30具有良好的循环利用性。

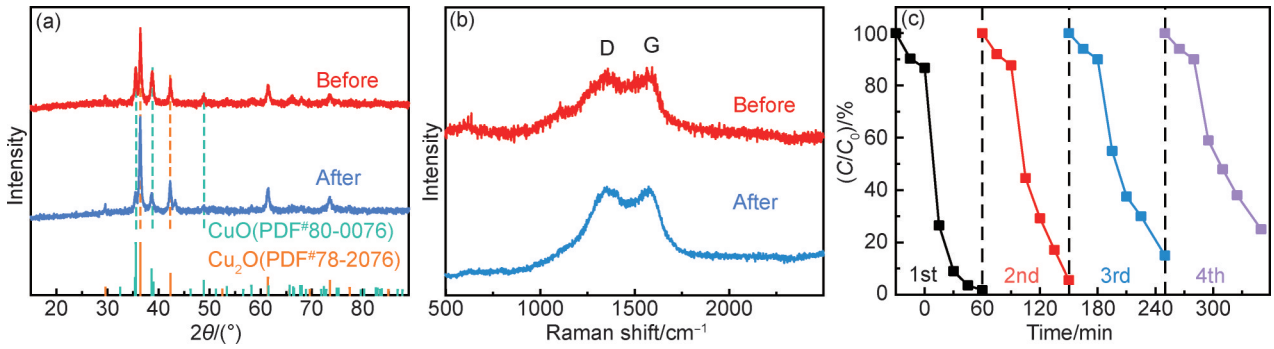


图6 CDs/CuO_x-30催化反应前后的XRD谱(a)和Raman谱(b)及其降解TC的循环稳定性(c)

Fig.6 XRD patterns(a) and Raman spectra(b) of the CDs/CuO_x-30 before and after catalysis, and its cycling stability of CDs/CuO_x-30 for TC degradation(c)

2.5 活性物质的分析

为了确定CDs/CuO_x-30+PS和CuO+PS体系中产生的活性物质，分别以MeOH、TBA、BQ、FFA为淬灭剂[32-33]，来确定反应体系中产生的自由基与非自由基类型。MeOH对$SO_4^{\cdot-}$和·OH均表现出较高的反应活性，而TBA仅对·OH表现出高反应性，对$SO_4^{\cdot-}$的反应速率常数比MeOH的低两个数量级别。如图7(a-1)所示，在CDs/CuO_x-30活化PS中，加入MeOH和TBA后，TC去除率由不加猝灭剂的99%分别降至33%、38%，表观反应速率常数由0.066 min^{-1}分别变为0.004 min^{-1}和0.006 min^{-1}(图7(a-2))。由此可以推断体系中有·OH参与了反应，可能还有少量的$SO_4^{\cdot-}$。加入BQ后，对TC去除率为89%，说明自由基$O_2^{\cdot-}$对TC降解也有影响。随着FFA的加入，对TC的去除率降低到18.8%，这说明$^1O_2$对TC降解起到抑制作用。图7(b-1)显示，在CuO活化PS降解TC反应中，加入MeOH、TBA后，TC的去除率并没有发生明显变化，说明$SO_4^{\cdot-}$、·OH和$O_2^{\cdot-}$并不是该体系的活性物质。加入FFA后，对TC的去除率降低至32%，表观反应速率常数由0.018 min^{-1}降低至0.013 min^{-1}(图7(b-2))，这说明体系中产生的$^1O_2$在反应过程中起到主要作用。结合以上实验结果，CDs/CuO_x-30+PS反应体系中存在的活性物质为$^1O_2$、·OH和$O_2^{\cdot-}$。由此推断，在CDs/CuO_x-30+PS和CuO+PS这两种反应体系中存在不同的降解途径。

以DMPO和TEMP为自旋捕获剂，分别在CuO+PS和CDs/CuO_x-30+PS体系中进行EPR实验，探究反应过程中产生的活性物质。图8(a)的EPR结果证实，CuO中没有DMPO-$SO_4^{\cdot-}$和DMPO-·OH的信号峰，出现了DMPO-*X*的信号峰，这是由DMPO-$SO_4^{\cdot-}$和DMPO-·OH的快速氧化造成的，推测这是由于Cu^{2+}对PDS的快速活化造成。在CDs/CuO_x-30+PS体系中，检测到DMPO-·OH的特征峰，DMPO-$SO_4^{\cdot-}$的特征峰强度较弱，说明CDs/

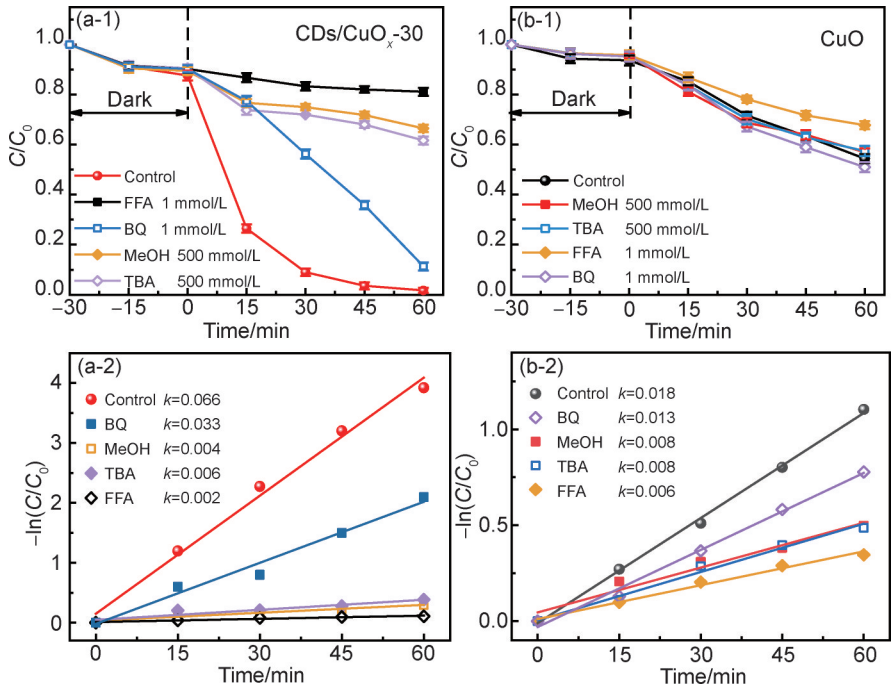


图 7　淬灭剂对 CDs/CuO$_x$-30(a)和 CuO(b)降解 TC 效率的影响(1)及其拟一级动力学曲线(2)

Fig.7　Effect of scavengers on TC degradation efficiency(1) and their pseudo first order kinetic curves(2) of CDs/CuO$_x$-30(a) and CuO(b)

CuO$_x$-30+PS 中存在有·OH,还有少量的 $SO_4^{\cdot-}$。$O_2^{\cdot-}$ 在许多有机污染物的降解中也发挥重要的作用。图 8(b)显示,在 CDs/CuO$_x$-30+PS 和 CuO+PS 体系中均观察到 DPMO-$O_2^{\cdot-}$ 的信号,且在 CDs/CuO$_x$-30+PS 中的信号强度是在 CuO+PS 中的 6.5 倍。结合前面的活性物质捕获实验结果来看,$O_2^{\cdot-}$ 不是 CDs/CuO$_x$-30+PS 反应中的主要活性物质。这可能是因为 $O_2^{\cdot-}$ 对大多数污染物表现出较弱的反应性,通常不会直接降解污染物。图 8(c)显示,CDs/CuO$_x$-30+PS 与 CuO+PS 中同样存在 $^1O_2$。由此推断 CDs/CuO$_x$-30+PS 反应体系中存在的主要活性物质是 $^1O_2$ 和·OH。

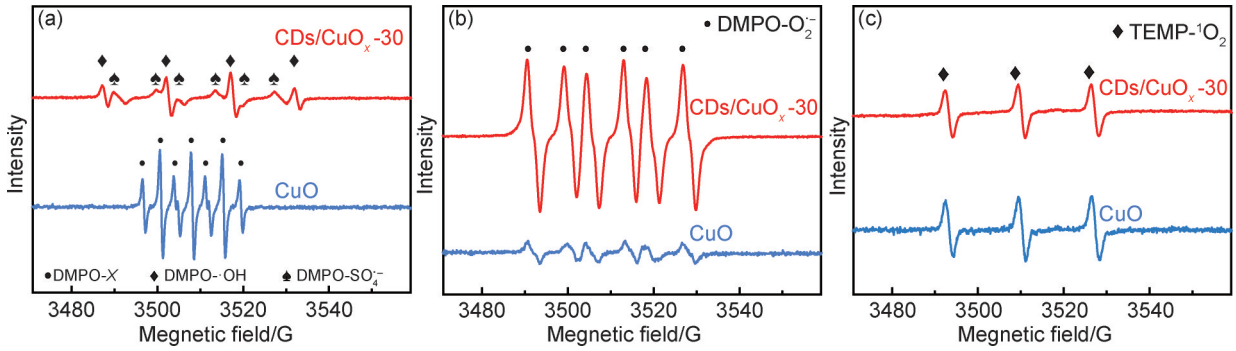


图 8　CuO 和 CDs/CuO$_x$-30 活化 PS 的 DMPO-·OH、DMPO-$SO_4^{\cdot-}$、DMPO-X(a),DMPO-$O_2^{\cdot-}$(b)和 TEMP-$^1O_2$(c)的 EPR 光谱

Fig.8　EPR spectra of DMPO-·OH, DMPO-$SO_4^{\cdot-}$, and DMPO-X(a), DMPO-$O_2^{\cdot-}$(b), and TEMP-$^1O_2$(c) for CuO and CDs/CuO$_x$-30 activated PS

2.6　催化机制探讨

已有文献报道 CuO 活化 PS 降解有机污染物的活性物质主要是非自由基路径形成的表面活化态 PS[34]。表面活化态 PS 是一种温和氧化剂,氧化能力低于 $SO_4^{\cdot-}$ 和·OH。这种表面活化态 PS 是过硫酸盐通过外球作用与表面 Cu^{2+} 位点相互作用形成。根据 EPR 结果,CuO 中生成的 $O_2^{\cdot-}$ 自由基量较少,由此推断是 CuO 与 PS 形成的亚稳态络合物 CuO═PS 与 H_2O 生成 $^1O_2$[35],反应如式(2)所示:

$$CuO{=}PS+H_2O\rightarrow CuO+2SO_4^{2-}+{}^1O_2+4H^+ \quad (2)$$

为了探究 Cu 在 PS 活化中的作用,利用 XPS 分析了反应后 CDs/CuO$_x$-30 表面 Cu 物种的化学状态,以确定可能的活性位点。由图 9(a)可知,反应后 Cu^{2+} 的相对比例由 15% 上升到 18%,这说明 Cu 是其中的活性位点。由此推断,Cu^0 可能与 PS 按式(3)发生反应,生成 $SO_4^{\cdot-}$。与在 CuO+PS 反应体系中不同的是,

EPR测试CDs/CuO_x-30+PS体系的DMPO-$O_2^{\cdot-}$信号峰强度是CuO+PS体系的6.5倍，推断出溶液中存在按式(4)生成$O_2^{\cdot-}$的途径。结合猝灭实验结果可知，$O_2^{\cdot-}$不是反应中的主要活性物质。在酸性环境中，$O_2^{\cdot-}$容易发生歧化反应按式(5)生成$^1O_2$。Cu_2O具有强的给电子能力，能与PS按式(6)发生反应，生成$SO_4^{\cdot-}$。生成$O_2^{\cdot-}$没有完全转化为$^1O_2$，结合XPS分析反应后Cu^{2+}相对比例变化不大，推断存在Cu^{2+}还原为Cu^+的反应，按式(7)进行。在此处不存在Cu^+/Cu^{3+}反应，因为该反应一般在中性或碱性条件下才能发生。图9(b)显示，通过循环伏安法证实了CDs/CuO_x-30催化剂中存在Cu^0/Cu^+和Cu^+/Cu^{2+}价态之间的转化，而催化剂CuO中没有明显氧化还原峰。此外，溶液中的$O_2^{\cdot-}$可能会与$S_2O_8^{2-}$按式(8)发生反应，生成$SO_4^{\cdot-}$。$SO_4^{\cdot-}$与H_2O按式(9)进行反应生成·OH。图9(c)为计时电流法曲线，表明PS的加入对电流增加有促进作用，电子的流动方向是由CDs/CuO_x-30催化剂到PS，TC的加入也提高了电流。由于CDs/CuO_x-30中Cu存在多种价态，反应时电子从催化剂转移到PS上，触发反应生成自由基·OH和非自由基$^1O_2$完成对PS的活化。其中非自由$^1O_2$完成对有机物的选择性，与高活性自由由基·OH共同作用完成对TC的降解。

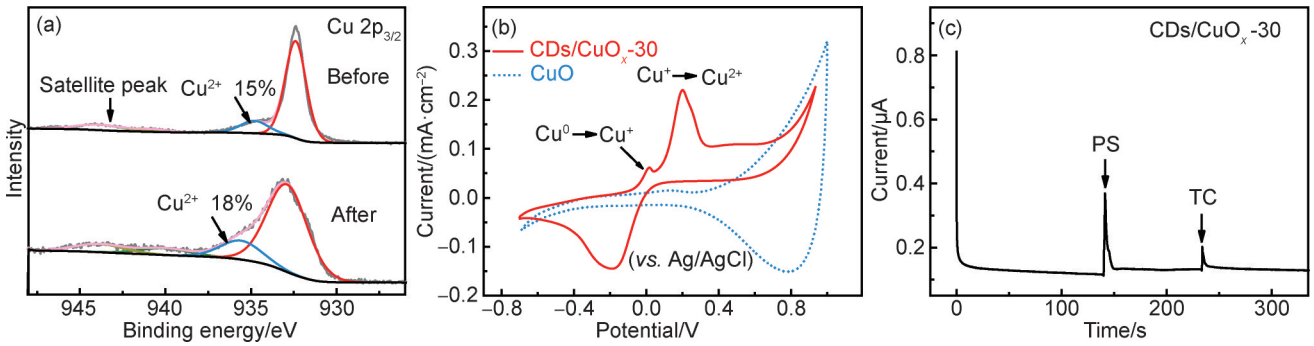


图9 CDs/CuO_x-30使用前后的Cu 2p XPS谱(a)，CDs/CuO_x-30和CuO的CV曲线(b)，及CDs/CuO_x-30对PS响应的电流i-t曲线(c)

Fig.9 Cu 2p XPS spectra of CDs/CuO_x-30 before and after use(a), CV curves of CDs/CuO_x-30 and CuO(b), and amperometric i-t curve of CDs/CuO_x-30 in response to PS of CDs/CuO_x-30(c)

$$Cu^0+S_2O_8^{2-}\rightarrow Cu^+ + SO_4^{2-} + SO_4^{\cdot-} \quad (3)$$

$$Cu^0+ O_2\rightarrow Cu^+ + O_2^{\cdot-} \quad (4)$$

$$2O_2^{\cdot-} + 2H^+ \rightarrow {}^1O_2 + H_2O_2 \quad (5)$$

$$Cu^+ + S_2O_8^{2-} \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + SO_4^{\cdot-} \cdot \quad (6)$$

$$O_2^{\cdot-} + Cu^{2+} \rightarrow O_2 + Cu^+ \quad (7)$$

$$O_2^{\cdot-} + S_2O_8^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^{\cdot-} + O_2 \quad (8)$$

$$SO_4^{\cdot-} + H_2O \rightarrow \cdot OH + SO_4^{2-} + H^+ \quad (9)$$

3 结论

(1)通过水热-煅烧法利用CDs调控Cu价态成功制备含有Cu^0、Cu_2O和CuO等多相结构的CDs/CuO_x复合物。该复合物展现出优异的PS活化性能，在60 min内对TC的降解率是99%，是CuO的2.4倍，反应速率常数k_{obs}为0.066 min^{-1}，是CuO的6.6倍。

(2)CDs/CuO_x降解TC效率高是由于Cu^0作为持续的电子供体，不仅导致具有选择性的$^1O_2$生成，更重要的是促进了Cu^{2+}/Cu^+的循环转变，有利于PS活化产生更多·OH。

(3)经过4次催化测试循环后复合样对TC的降解率在78%，表明该催化剂具有良好的循环利用性。CDs/CuO_x+PS体系中以非自由基途径产生的$^1O_2$和以非自由基路径生成的·OH、$O_2^{\cdot-}$共同参与TC降解反应，其中$^1O_2$和·OH为主要活性物种。

参考文献

[1] AHMAD F, ZHU D, SUN J. Environmental fate of tetracycline antibiotics: degradation pathway mechanisms, challenges, and perspectives[J]. Environmental Sciences Europe, 2021, 33(1): 64.

[2] ZHANG L, ZHANG Y, WEI J, et al. Perovskite $LaFe_xCo_{1-x}O_{3\delta}$ deposited SiO_2 catalytic membrane for deeply cleaning wastewater [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 403: 126386.

[3] ZHANG X, GUO W, NGO H H, et al. Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water [J]. Journal of Environmental Management, 2016, 172: 193-200.

[4] CHEN Z D, MENG G H, HAN Z H, et al. Interfacial anchoring cobalt species mediated advanced oxidation: degradation performance and mechanism of organic pollutants[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 679: 67-78.

[5] YANG D, HONG P, HU Y, et al. Carbon framework-encapsulated copper oxide particles to activate peroxymonosulfate for the efficient degradation of tetracycline[J]. Applied Surface Science, 2021, 552: 149424.

[6] LIU Z, LAN H, WANG Y, et al. Highly efficient degradation of

bisphenol A with persulfate activated by vacuum-ultraviolet/ultraviolet light (VUV/UV): experiments and theoretical calculations [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132485.

[7] LIU Y, WANG S, WU Y, et al. Degradation of Ibuprofen by thermally activated persulfate in soil systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 799-810.

[8] ZHANG L, WANG T, ZHANG M, et al. Ultrasonically activated persulfate process for the degradation of phenanthrene in soil-washing effluent: experimental, DFT calculation and toxicity evaluation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(3): 113035.

[9] WANG J L, WANG S Z. Reactive species in advanced oxidation processes: formation, identification and reaction mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126158.

[10] ZHU S, LI X, KANG J, et al. Persulfate activation on crystallographic manganese oxides: mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical selective degradation of aqueous contaminants [J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(1): 307-315.

[11] PAN Y, ZHANG Y, ZHOU M, et al. Enhanced removal of emerging contaminants using persulfate activated by UV and pre-magnetized Fe^0[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 361: 908-918.

[12] YANG J, YANG Y, GAO K, et al. Constructing S/N-vacancy- and Co/Mo-bimetallic-catalysts for tetracycline degradation through peroxymonosulfate activation: evolution of active substance[J]. Environmental Research, 2025, 282: 122051.

[13] CHEN Z, HUANG X, ZUO Y, et al. High-entropy perovskite embedded in carbon-based catalyst toward peroxymonosulfate activation to degrade Rhodamine B: Performance and mechanism insights[J]. Water Research, 2025, 282: 123919.

[14] PAN J, WANG X, YANG X, et al. Insights into the enhanced oxidation of organic micropollutants by single-atom Cu catalyst activated peroxydisulfate: valence-dominated nonradical pathway [J]. Applied Catalysis B: Environment and Energy, 2024, 351: 123997.

[15] XING S, LI W, LIU B, et al. Removal of ciprofloxacin by persulfate activation with CuO: a pH-dependent mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 382: 122837.

[16] HUANG M, HAN Y, XIANG W, et al. *In situ*-formed phenoxyl radical on the CuO surface triggers efficient persulfate activation for phenol degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(22): 15361-15370.

[17] XU H, ZHANG Y, LIU X, et al. Non-radical activation of persulfate by CuO catalyst for degradation of antibiotics[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 113852.

[18] ZHANG Y, ZHANG C, ZHOU Z, et al. Degradation of ciprofloxacin by persulfate activation with CuO supported on Mg Al layered double hydroxide[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 106178.

[19] CAI S, WANG T, WU C, et al. Efficient degradation of norfloxacin using a novel biochar-supported CuO/Fe_3O_4 combined with peroxydisulfate: insights into enhanced contribution of non-radical pathway[J]. Chemosphere, 2023, 329: 138589.

[20] ZULFA L L, OKTAVIANTI N I, HIDAYAT A R P, et al. Recent advances of CDs-based ternary heterojunctions for enhancing photocatalytic performance in the degradation of organic pollutants: a review[J]. Nano-Structures & Nano-Objects, 2024, 37: 101104.

[21] DONG X, QI H, ZHAI Z, et al. Probing the fluorescence quenching mechanism of N-doped carbon quantum dots by inorganic ions[J]. Microchemical Journal, 2024, 197: 109854.

[22] ZHU Q, CHEN L, ZHU T, et al. Contribution of $^1O_2$ in the efficient degradation of organic pollutants with $Cu^0/Cu_2O/CuO$@N-C activated peroxymonosulfate: a case study with tetracycline[J]. Environmental Pollution, 2024, 342: 123064.

[23] PANG E, LI S, WU J, et al. Carbon-dot-induced oxygen vacancies in copper vanadate enabling persulfate photoactivation for tetracycline degradation[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2025, 683: 232-240.

[24] PANG E, LI S, WU J, et al. Carbon dots induce abundant oxygen vacancies in $CeVO_4$ for promoting photocatalytic selective hydrogenation of functionalized nitroarenes[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2024, 11(7): 2128-2135.

[25] LI X, MIN X, HU X, et al. *In-situ* synthesis of highly dispersed Cu-Cu_xO nanoparticles on porous carbon for the enhanced persulfate activation for phenol degradation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 276: 119260.

[26] HE H, XIAO H, LIU C, et al. Efficient degradation of tetracycline with N-rGO/CuO catalysts under high salinity condition *via* persulfate activation dominated by non-radical pathways[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 327: 124936.

[27] WANG X, LI W, WANG Y, et al. Efficient removal of sulfamethoxazole by biomass phosphorus-derived Cu_3P/biochar catalyst combined with persulfate [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 326: 124768.

[28] QI Y, GE B, ZHANG Y, et al. Three-dimensional porous graphene-like biochar derived from Enteromorpha as a persulfate activator for sulfamethoxazole degradation: role of graphitic N and radicals transformation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 399: 123039.

[29] LIANG H Y, ZHANG Y Q, HUANG S B, et al. Oxidative degradation of p-chloroaniline by copper oxidate activated persulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 218: 384-391.

[30] HUANG Z, LIN Q, LUO H, et al. Degradation of progesterone by coexisting free radical and nonradical pathways in the CuO/HNTs-PS system [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125458.

[31] WANG J, WANG S. Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128392.

[32] ZHANG T, YANG Y, LI X, et al. Degradation of sulfamethazine by persulfate activated with nanosized zero-valent copper in

combination with ultrasonic irradiation[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 239: 116537.
[33] CHEN S, HUANG D, DU L, et al. Peroxymonosulfate activation by surface-modified bismuth vanadate for Ciprofloxacin abatement under visible light: insights into the generation of singlet oxygen[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 444: 136373.
[34] DING Y, FU L, PENG X, et al. Copper catalysts for radical and nonradical persulfate based advanced oxidation processes: certainties and uncertainties [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131776.
[35] WANG M M, CUI Y K, WEN J T, et al. Flexible regulation of persulfate activation mechanisms through tuning Cu valence in CuBTC-derived copper oxide catalysts for improved pollutant degradation [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 476: 146565.

基金项目:山西省基础研究计划(202403021222348);山西工程科技职业大学校科技创新基金(202229);山西工程科技职业大学横向项目(2023HX021)
收稿日期:2025-04-29;**录用日期**:2025-07-01
通讯作者:庞尔楠(1985—),女,讲师,博士,主要从事复合功能材料的合成及在高级氧化法降解水中污染物的应用研究,联系地址:山西省晋中市文华街 369 号山西工程科技职业大学(030619),E-mail:pangernan@163.com

(本文责编:齐 新)