

李世嘉, 庞尔楠. 可见光协同 CuO 高效活化过二硫酸盐降解四环素 [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1298-1307.

Li S J, Pang E N. Visible light-assisted copper oxide efficient activation of peroxydisulfate for tetracycline degradation [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1298-1307.

可见光协同 CuO 高效活化过二硫酸盐降解四环素

李世嘉^{1*}, 庞尔楠² (1.山西工程科技职业大学交通工程学院, 山西 太原 030619; 2.中北大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030051)

摘要: 基于 CuO 活化过二硫酸盐(PDS)的高级氧化技术已成为降解有机污染物的有效策略之一,但仍存在活化 PDS 效率较低、CuO 比表面积小和 Cu(II)/Cu(I) 转换效率低等问题,本文采用低温水热-煅烧两步法成功制备了具有高催化活性和大比表面积(32.8m²/g)的片状氧化铜(CCB-300).通过 X 射线粉末衍射仪(XRD)、比表面及孔径分析仪(BET)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱仪(XPS)等表征分析了 CCB-300 的晶体结构、形貌和元素组成等理化性质.研究其在可见光(Vis)协同作用下活化 PDS 降解四环素(TC)的性能.在不调整初始 pH 值、催化剂量为 0.05g/L、PDS 浓度为 0.5mmol/L、TC 浓度为 50mg/L 条件下,反应 60min 后 TC 去除率达到 96.9%.电子顺磁共振谱(EPR)和自由基淬灭实验表明非自由基途径产生的 ¹O₂ 和自由基途径生成的 SO₄⁻ 和 ·OH 均参与了降解反应.紫外可见漫反射光谱及光电化学测试结果表明 CCB-300 具有优异的可见光吸收能力和电荷传输性能,在可见光激发下产生的光生电子加速了 Cu(II)/Cu(I) 的氧化还原循环,促进了 PDS 向 SO₄⁻ 和 ·OH 的转化,从而进一步提高其降解 TC 的效率.重复性实验结果表明 CCB-300 具有较好的重复使用性和稳定性.最后,提出了 CCB-300 协同可见光活化 PDS 降解 TC 的可能反应机理.本研究为可见光协同非均相催化剂活化过硫酸盐降解四环素类抗生素提供一种新的方法和思路.

关键词: 高级氧化法; 氧化铜; 可见光; 过二硫酸盐; 四环素

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)03-1298-10

Visible light-assisted copper oxide efficient activation of peroxydisulfate for tetracycline degradation. LI Shi-jia^{1*}, PANG Er-nan² (1.Institute of Traffic Engineering, Shanxi Vocational University of Engineering Science and Technology, Taiyuan 030619, China; 2.School of Materials Science and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China). *China Environmental Science*, 2025,45(3): 1298~1307

Abstract: The advanced oxidation technology of persulfate (PDS) activation by CuO have been hotly sought as one of the effective strategies for degrading organic pollutants in water. However, there are still certain issues such as the low efficiency of PDS activation, the small specific surface area of CuO, and the low conversion efficiency of Cu(II)/Cu(I). Herein, the flake copper oxide (CCB-300) with high activity and large specific surface area (32.8m²/g) was successfully synthesized through a two-step hydrothermal-calcination method. Multiple characterization analysis, such as X-ray powder diffractometry (XRD), N₂ adsorption-desorption analysis, Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), were utilized to analyze crystal structure, morphology and element composition of CCB-300. Furthermore, the performance of the CCB-300 for degradation of tetracycline (TC) via peroxydisulfate activation under visible light (Vis) was investigated. The findings revealed that the TC removal rate reached 96.9% within 60minutes under the circumstances of 0.05g/L CCB-300, 0.5mmol/L PDS, 50mg/L TC and unadjusted initial pH. Electron paramagnetic resonance spectroscopy (EPR) and radical quenching experiments indicated that both ¹O₂ produced by the non-radical pathways and SO₄⁻ and ·OH generated via the radical pathways were involved in the degradation reaction. Ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy and photoelectrochemical tests confirmed that CCB-300 exhibited excellent visible light absorption capacity and charge transfer performance. The photogenerated electrons excited by visible light accelerate the redox cycle of Cu(II)/Cu(I), facilitating the conversion of PDS to SO₄⁻ and ·OH, and further enhancing the efficiency of TC degradation. The repeatable experiments demonstrated that CCB-300 exhibited favorable reusability and stability. Finally, the possible reaction mechanism was proposed. This study provided a novel method for tetracycline degradation through synergistic persulfate activation by visible light and heterogeneous catalysts.

Key words: advanced oxidation; CuO; visible light; peroxydisulfate; tetracycline

收稿日期: 2024-08-12

基金项目: 山西工程科技职业大学科技创新基金(202229);山西工程科技职业大学横向项目(2023HX021)

* 责任作者, 副教授, lishijia@sxgkd.edu.cn

四环素类抗生素由于具有抗菌活性好和成本低廉的特点,广泛应用于水产养殖、畜牧业和人类疾病诊疗。目前四环素类抗生素在中国的产量和用量均排第一^[1]。四环素在人类和动物消化系统难以完全代谢,50%~80%随着排泄物排到自然环境中稳定存在且不易降解,在水生和土壤环境中大量积累,对生态系统和公众健康造成严重影响^[2]。传统的物理分离^[3]、化学吸附^[4]和生物降解^[5]等废水处理方法不能有效去除四环素,且存在诸多问题。膜分离需要消耗大量外部能量来提供足够高的工作压力;化学吸附只是将四环素从废水中分离出来,四环素并没有降解为小分子产物;由于四环素对细菌的抑制作用,生物降解四环素效率也不高。近些年基于过二硫酸盐(PDS)的高级化学氧化法因其氧化能力强、效率高、适应性广等优点,已被证实是一种有效的四环素降解策略^[6-11]。

PDS 可通过外部能量输入(紫外光照射^[12]、超声波^[13]、加热^[14]、微波^[15]等)或者是使用均相^[16]、非均相催化剂^[17-18]活化产生高氧化还原电位的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)和羟基自由基($\cdot\text{OH}$)来去除难降解有机污染物。太阳能是绿色可再生能源,其中可见光占到 47%。基于可见光与非均相催化剂协同活化 PDS 的高级氧化法已成为降解水中有机污染物的有效策略之一。实现这种协同活化 PDS 的关键是选择具有合适带隙的光催化剂。类似的高级氧化技术近几年正逐渐成为新的研究热点^[19-22]。

CuO 是一种典型的过渡金属氧化物,具有多样化的形态结构和较强的电子转移能力,可以通过自由基或非自由基途径活化 PDS 产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 Cu(III)等活性物质降解有机污染物^[23-24]。Liang 等^[25]首次提出 CuO 可以在不同 pH 条件下活化 PDS 降解有机污染物对氯苯胺,降解反应过程中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 Cu(III)均起作用。CuO 也可以激活其表面吸附的 PDS 形成活化态 PDS 降解富电子有机污染物。Xu 等^[26]指出带负电的 PDS 阴离子吸附于带正电的 CuO 表面形成活化态的 PDS,活化态的 PDS 在降解有机污染物莫西沙星起主要作用。Xing 等^[27]指出 CuO 活化 PDS 降解环丙沙星过程中主要活性物质有 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 。Li 等^[28]指出 CuO 活化 PS 的方式与其表面暴露晶面有关,活性物质既有自由基途径产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$,也有非自由基途径生成 $^1\text{O}_2$ 和 Cu(III)。综上,CuO 能以多种途径活化 PDS 产生不同的活性物质

降解有机污染物,但是仍存在 Cu(II)向 Cu(I)转化速率较低、活化 PDS 效率不高的问题。

本文通过低温水热-煅烧两步法合成碱式碳酸铜衍生氧化铜,发现其具有较大比表面积和优异的可见光吸收能力,不仅可以直接活化 PDS 降解 TC,而且,当有可见光照射时其活化 PDS 降解 TC 性能大幅提高。利用可见光协同 CuO 活化 PDS 降解 TC 的研究此前鲜有报道。可见光、CuO 和 PDS 的协同作用,不仅抑制了 CuO 光生电子与空穴的复合,同时,加速了表面 Cu(II)/Cu(I)的氧化还原循环,促进了 PDS 产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。通过电子顺磁共振光谱仪(EPR)和自由基淬灭实验证实反应过程中可能生成的活性物质,进一步结合光电化学测试和 X 射线光电子能谱测试结果提出可能的活化机理。此外,探究了 PDS 用量、初始溶液 pH 值、共存阴离子等反应条件对降解 TC 的影响。最后通过重复性实验及反应前后 XRD 结果证实催化剂具有优异的重复使用性和稳定性。本研究为高级氧化法高效降解四环素类抗生素有机废水提供借鉴和参考。

1 材料与方法

1.1 材料

硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、尿素(urea)、盐酸四环素(TC)、过硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、甲醇(MeOH,色谱级)、甲酸(CH_2O_2 ,色谱级)、叔丁醇(TBA)、高碘酸钠(NaIO_4)氧化铜(纳米级,99%)购买自阿拉丁试剂有限公司;5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO,97%)、2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)、糠醇(FFA)等购买自国药化学试剂有限公司;药品没有特别说明均为分析纯。实验用水均为去离子水。

1.2 催化剂制备

采用水热和煅烧两步法制备催化剂。称取 2mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 8mmol urea 溶于 30mL 去离子水中,将混好的溶液转移至聚四氟乙烯高压反应釜中,加热至 120℃保温 12h 自然冷却至室温,将反应产物通过孔径为 0.22 μm 的聚四氟乙烯滤膜分离纯化,60℃烘箱干燥 12h。水热后产物命名为 CCB。将 CCB 研磨并置于管式炉中,空气气氛加热至 300℃煅烧 4h,升温速率为 5℃/min,自然冷却得到最终样品。为了研究煅烧温度对煅烧产物的影响,改变煅烧温度为 250℃和 350℃,煅烧后产物根据煅烧温度不

同分别命名为 CCB-250、CCB-300、CCB-350。

1.3 催化剂表征

采用 Bruker D8 型 X 射线衍射仪(XRD)分析催化剂晶体结构;采用型号为 Micromeritics ASAP2020 比表面和孔隙度分析仪测定催化剂比表面积和孔径分布;采用型号为 JEM-2800 型透射电子显微镜(TEM)和型号为 Hitachi S-4 800 的扫描电子显微镜(SEM)观察催化剂微观形貌;采用型号为 Thermo Scientific K-Alpha 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;使用上海辰华 CHI 650E 电化学工作站测定催化剂的循环伏安曲线、光电流和电化学阻抗谱等;使用型号为岛津 UV-2450 的紫外可见分光光度计测定样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS),采用型号为 EMXPLUS10/12 的电子顺磁共振光谱仪测定自由基类别。

1.4 试验方法

在光催化反应器进行可见光协同催化剂活化 PDS 降解 TC 实验,光源为 LED 白光灯(100W),未加滤光片,实测光强为 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ 。将 3mg 催化剂分散于 50mL(50mg/L)TC 溶液中,黑暗处搅拌 30min,确保 TC 与催化剂达到吸附-解吸平衡。随后在溶液中滴加 0.25mL PDS(100mmol/L)溶液,同时,开启光源开始反应。每间隔一定时间取 0.5mL 反应溶液并向其中加入 0.5mL 甲醇中止反应。然后用 $0.22\mu\text{m}$ 的针头过滤器过滤后采用高效液相色谱仪测定溶液残余 TC 浓度。TC 降解过程采用一阶动力学模型进行拟合,可以表示为 $\ln(c/c_0)=-kt$,其中 k 为表观速率常数 (min^{-1}), t 为反应时间(min), C_t 为 t 时刻的污染物浓度, C_0 为初始污染物浓度。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。实验过程中用

0.1mol/L NaOH 或 H_2SO_4 调节溶液初始 pH 值。催化剂的可重复性和稳定性实验中,反应后的催化剂采用 $0.22\mu\text{m}$ 的 PTFE 聚四氟乙烯滤膜过滤收集,用去离子水冲洗 3 次。然后置于 60°C 的烘箱中干燥 12h,用于下一轮的重复性使用实验。

活性物质捕获实验中,在催化反应前分别在溶液中加入 MeOH(100mmol/L)、TBA(100mmol/L)、FFA(1mmol/L)作为活性物质淬灭剂,考察其对 TC 降解率的影响。在考察无机阴离子对催化反应影响实验中, Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 浓度均为 5mmol/L。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

热解温度对催化剂的物相组成有重要影响。如图 1(a)所示,CCB-250 与 CCB 的 XRD 衍射峰位基本相同,与 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 的标准谱图(PDF#76-0660)相一致。CCB-300 和 CCB-350 的衍射峰位发生明显变化,与 CuO 标准谱图(PDF#80-0076)的特征衍射峰相吻合,说明热解温度高于 300°C 时, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 会发生相转变生成 CuO,而且随着热解温度增加衍射峰强度增强,半峰宽变窄,样品结晶度更好。从图 1(b)可以看到,CCB-300 的 N_2 吸附-脱附等温线属于 IV 型等温线,回滞环为 H3 型,为介孔材料特征。CCB-300 的 BET 比表面积为 $32.8\text{m}^2/\text{g}$,是 CCB 的 65.6 倍,是商用氧化铜(C-CuO)的 7.6 倍。CuO 作为催化剂普遍存在比表面积较小的缺点^[29],由表 1 可以看出,CCB-300 的比表面积远大于其他文献报道氧化铜的比表面积。说明催化剂具有较大比表面积可以为催化反应提供更多潜在的活性位点。

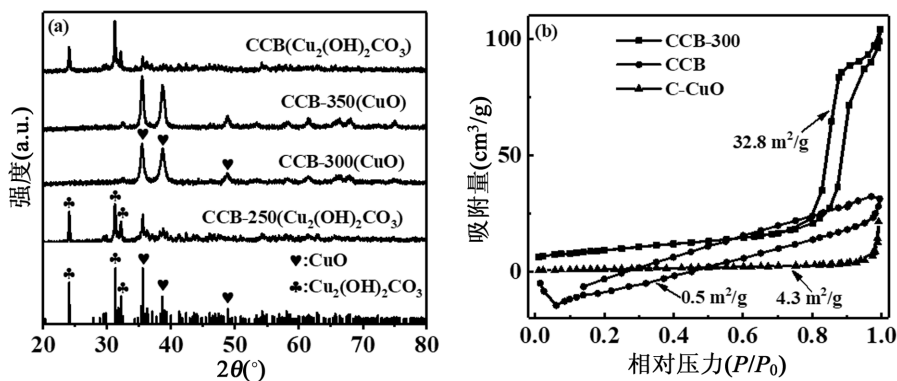


图 1 (a) CCB、CCB-250、CCB-300 和 CCB-350 的 XRD 图谱;(b) CCB、CCB-300 和 C-CuO 的 BET 图谱
Fig.1 (a) XRD images of CCB, CCB-250, CCB-300 and CCB-350; (b) BET images of CCB, CCB-300 and C-CuO

通过 SEM 和 TEM 研究催化剂的微观形貌和晶体结构,如图 2(a),(d)所示为催化剂的 SEM 照片,CCB 和 CCB-300 的微观形貌类似,均为片状结构堆积而成,CCB-300 表面更加粗糙一些,存在丰富的孔隙结构,这是由 CCB 高温分解转变为 CCB-300 过程中产生的 CO_2 和 H_2O 等挥发性气体导致.此外,TEM 图像进一步证实 CCB 和 CCB-300 具有典型的不规则多边形片状结构(图 2(b),(e)).在高分辨透射电镜(HRTEM)图像上,可以观察到明显的间距为 0.252nm 的晶格条纹,对应于碱式碳酸铜的(2 4 0)晶面(图 2(c)).同样在图(图 2(f))中可以观察到间距为 0.252nm 的晶格条纹,与 CuO 的(-1 1 1)晶面相对应.利用 XPS 技术探究催化剂中 Cu 和 O 的化学价态.如图 3(a)所示,Cu 2p 反应前样品表面只存在 Cu(II)(534.02eV),反应后样品表面除 Cu(II)外,还出现 Cu(I)(532.03eV)的特征峰,这说明在活化 PDS 过程中催化剂表面存在

Cu(II)/Cu(I)的价态转变^[32].图 3(b)是 O 1s 的 XPS 精细谱图,在结合能为 529.9eV、531.6eV 和 533eV 处的峰分别归属于晶格氧(O_{latt})、表面羟基氧(O_{ads})和表面吸附水氧(O_{water}),反应后的 O_{latt} 占比下降, O_{ads} 占比增加,这可能是由于催化剂表面有部分 CuO 转化为 Cu_2O 所致.这也说明在活化 PDS 过程中催化剂表面存在 Cu(II)/Cu(I)的价态转变.

表 1 CCB-300 与其他文献报道 CuO 的比表面积比较
Table 1 The specific surface area of CCB-300 and CuO reported in other literatures

样品名称	制备方法	比表面积(m^2/g)	参考文献
MSCuO-300	煅烧	9.14	[30]
CuO-10	水热+煅烧	3.19	[31]
CuO μm	商用	0	[24]
CuO-3	煅烧	3.19	[32]
CCB-300	水热+煅烧	32.8	本文

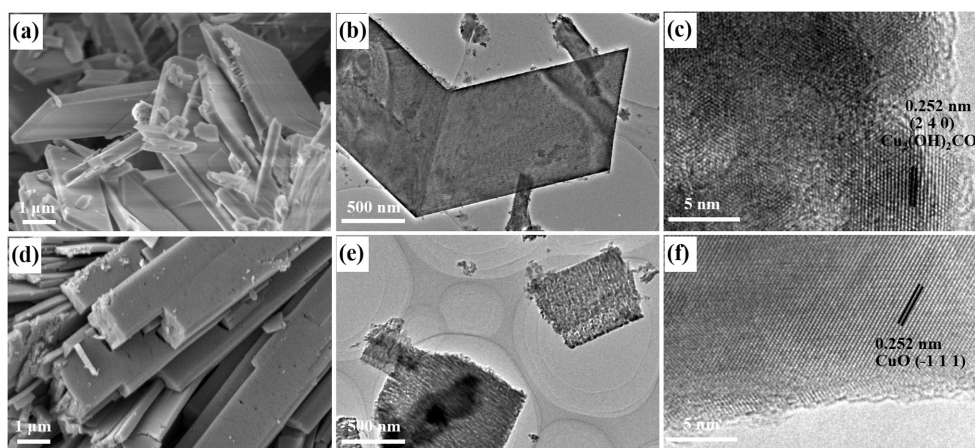


图 2 CCB 和 CCB-300 的 SEM 照片(a,d)、TEM 照片(b,e)和 HRTEM 照片(c,f)
Fig.2 SEM (a,d), TEM (b,e), HRTEM (c,f) images of CCB and CCB-300

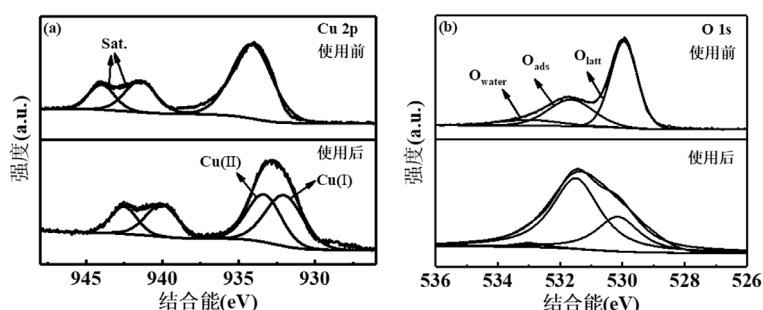


图 3 反应前后 CCB-300 的 Cu 2p (a)和 O 1s (b) XPS 谱图
Fig.3 XPS spectras of Cu 2p (a) and O 1s (b) for CCB-300 before and after the reaction+

从图 4(a)可以看到 CCB-300 比 CCB 具有更加优异的可见光吸收能力.图 4(b)是催化剂的瞬态光

电流响应曲线,其中 CCB-300 的光电流响应显著增强,光电流密度约是 CCB 的 30 倍.说明 CCB-300 中

的光生电子和空穴不易复合,具有更多的光生载流子.进一步从电化学阻抗谱(EIS)图可以看到(图 4(c)),与 CCB 相比,CCB-300 的 Nyquist 曲线具有更小的半径,表明其具有更低的界面电荷传输阻力,有利于电荷的传输与分离.如图 4(d)所示为 CCB 和 CCB-300 的循环伏安(CV)曲线,其中两个峰 p1 和 p2 分别对应于 Cu(I)/Cu(II)的氧化还原峰,可以看到

CCB-300 的 CV 曲线面积和电流响应信号强度比 CCB 都大,说明 CCB-300 具有更好的电荷传输能力,而且存在 Cu(I)/Cu(II)的价态转变,这也与反应前后 XPS 测试结果相一致.UV-Vis DRS 和电化学测试结果表明 CCB-300 具有优异的可见光吸收能力和电荷传输特性,为可见光催化降解有机污染物提供便利条件.

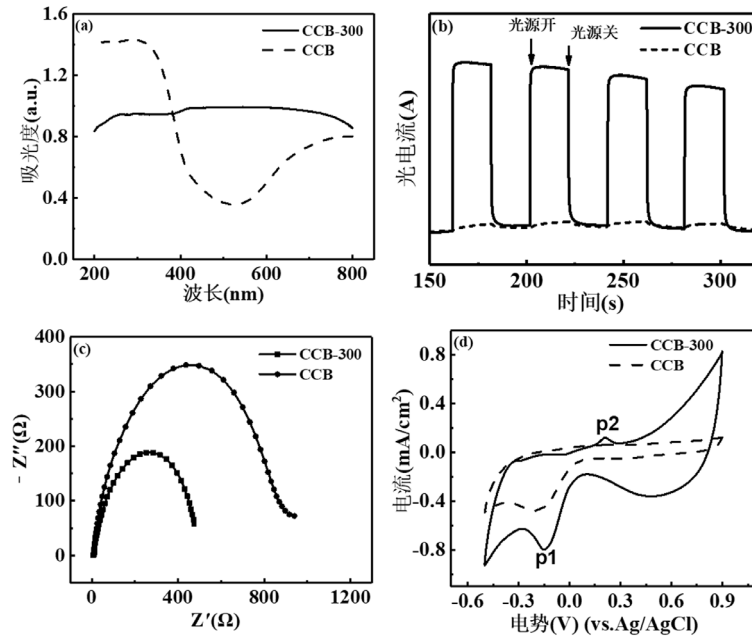


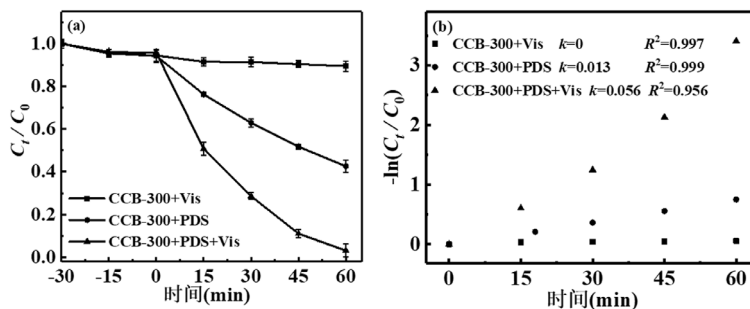
图4 CCB 和 CCB-300 的 UV-Vis DRS 谱图(a)、瞬态光电流曲线(b)、EIS 谱图(c)和 CV 曲线(d)

Fig.4 UV-Vis DRS spectras (a), transient photo-current curves (b), EIS spectras (c) and CV curves (d) of CCB and CCB-300

2.2 催化性能

以盐酸四环素(TC)作为目标污染物,评估不同体系的催化降解性能.如图 5(a)所示,黑暗条件下催化剂与 TC 吸附解吸 30min 后,TC 的去除率低于 10%,说明 CCB-300 对 TC 的吸附能力有限.反应 60min 后,CCB-300+Vis,CCB-300+PDS 和 CCB-300+PDS+Vis 体系对 TC 的去除率分别为 10.5%、57.4%和 96.9%,CCB-300+PDS+Vis 比单纯 CCB-300+PDS 体系对 TC 去除率提高近 1 倍.不同体系降解 TC 均符合伪一级动

力学方程,拟合后得到的表观反应速率常数 k 如图 5(b)所示,CCB-300+PDS+Vis 体系的 k 值是 CCB+PDS 体系的 4.3 倍.进一步探究了 CCB-250、CCB-350、C-CuO 和 CCB 在可见光协同作用下活化 PDS 降解 TC 性能.如图 5(c,d)所示,对 TC 的去除率分别为 91%、85.8%、28.3%和 76.5%, k 值也均小于 CCB-300.特别是 C-CuO 对 TC 的去除率仅为 CCB-300 的 1/3.以上结果说明 CCB-300 在可见光协同作用下具有最优异的活化 PDS 降解 TC 能力.



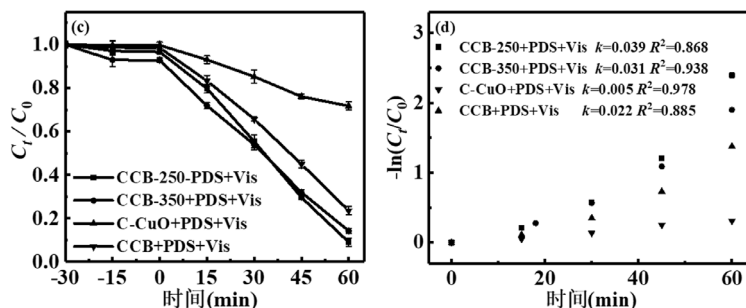


图5 不同体系下 TC 的降解效率(a)及其伪一级动力学模型拟合动力学曲线(b);CCB-250、CCB-350、C-CuO 和 CCB 降解 TC 性能对比(c)及其伪一级动力学模型拟合动力学曲线(d)

Fig.5 TC degradation efficiency of different systems (a) and corresponding pseudo-first order constants (b); TC degradation efficiency of different types of catalysts (c) and corresponding pseudo-first order constants(d)CCB-250、CCB-350、C-CuO 和 CCB

2.3 活性物质鉴定

采用自由基淬灭实验探究 CCB-300+PDS+Vis 体系中哪些活性物种参与了 TC 降解反应.其中, MeOH 作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂,TBA 作为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂,FFA 作为 $^1\text{O}_2$ 的淬灭剂.如图 6(a),(b)所示,加入过量的 MeOH(100mmol/L)和 TBA(100mmol/L)后,反应 60min 后 TC 的去除率由不加淬灭剂的 96.9% 分别降至 80.7%和 87.1%, k 值分别减小为 0.026min^{-1} 和 0.033min^{-1} .说明体系中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 对降解 TC 均有贡献.当加入 FFA(1mmol/L)后,体系对 TC 去除率

降至 41%, k 值减小为 0.008min^{-1} , k 值仅为不加淬灭剂的 1/7.FFA 对 TC 降解抑制效果明显,说明 $^1\text{O}_2$ 可能是降解 TC 的主要活性物种.Cu(III)作为一种具有强氧化性的中间产物,可作为活性物质降解有机污染物,但是非常不稳定^[24,33].Cu(III)可以和高碘酸盐形成络合物,在 415nm 处具有特征吸收峰.本文发现在 CCB-300+PDS+Vis 体系中加入高碘酸盐后在 415nm 处出现明显的特征吸收峰,而 CCB-300 和 CCB-300+PDS 体系均不能产生特征吸收峰(图 6(c)).说明 CCB-300+PDS+Vis 体系出现了 Cu(III).

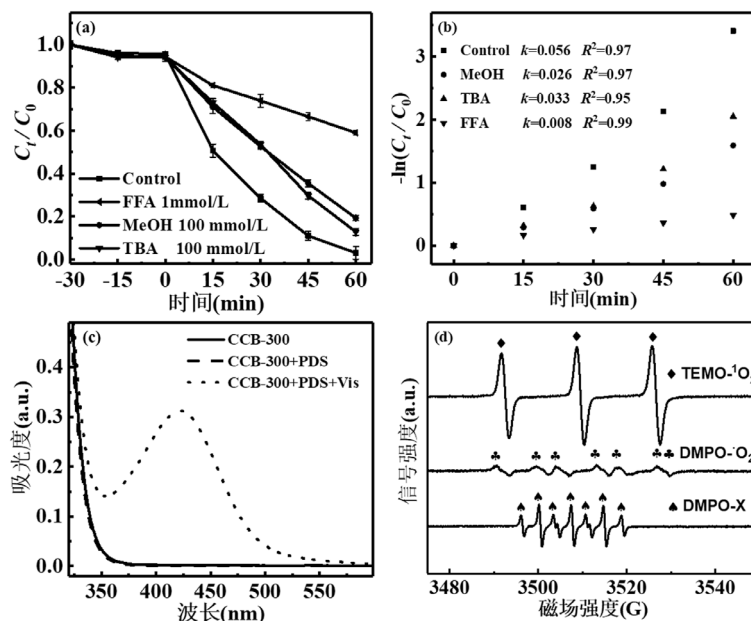


图6 CCB-300+PDS+Vis 体系下的自由基淬灭实验(a)及其伪一级动力学模型拟合动力学曲线(b);(c) Cu(III)-高碘酸盐络合物在不同体系中的紫外-可见光吸收谱图; (d) CCB-300+PDS+Vis 体系中加入不同自由基捕获剂后的 EPR 谱图

Fig.6 Free radical quenching experiments in CCB-300+PDS+Vis system (a) and corresponding pseudo-first order constants (b); (c) UV-Vis absorption spectra of Cu(III)-periodate complexes in different systems; (d) EPR spectra of $\text{TEMP-}^1\text{O}_2$, DMPO-O_2^- , DMPO-X in CCB-300+PDS+Vis system

采用电子顺磁共振(EPR)光谱进一步验证反应体系中哪些活性物种对 TC 降解起作用.以 TEMP 作为 $^1\text{O}_2$ 的自旋捕获剂,以 DMPO 作为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的自旋捕获剂.如图 6(d)所示,CCB-300+PDS+Vis 体系中检测到强烈的 $\text{TEMP-}^1\text{O}_2$ 加合物信号,结合自由基淬灭实验说明 $^1\text{O}_2$ 在催化反应中起主要作用.体系中没有检测到 $\text{DMPO-SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 加合物信号,但是出现 $\text{DMPO-X}(1:2:1:2:1:2:1)$ 的加合物信号.DMPO-X 一般是认为是 $\text{DMPO-SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 被快速氧化的产物,CCB-300+PDS+Vis 体系中的 $^1\text{O}_2$ 可以氧化 $\text{DMPO-SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 生成 $\text{DMPO-X}^{[34]}$.DMPO-X 加合物信号的产生从侧面也说明在该体系中存在 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$.此外,在该体系中检测到微弱的 $\text{DMPO-O}_2^{\cdot-}$ 加合物的特征吸收峰.

2.4 反应机理分析

基于以上实验结果和讨论,提出可见光协同 CCB-300 活化 PDS 降解 TC 的可能催化反应机理.如图 7a 所示为降解反应机理图,反应过程中涉及的主要反应如式(1)~(6)所示.首先,在可见光激发

下,CCB-300 导带(E_{CB})产生光生电子(e^-),价带(E_{VB})产生光生空穴(h^+),由 Tauc-plot 图和 VB-XPS 图可得出 CCB-300 的带隙(E_g)和 E_{VB} 分别为 1.92eV 和 1.9V (vs. NHE) (图 7b),通过计算得到 E_{CB} 电位为 -0.02V (vs. NHE).Cu(II)/Cu(I)的氧化还原电位为 0.153V,所以, E_{CB} 上的光生 e^- 很容易将 Cu(II)还原为 Cu(I),这就促进了 Cu(II)/Cu(I)之间的价态转变,有利于产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$.由于 $\text{O}_2/\text{O}_2^{\cdot-}$ 的氧化还原电位(-0.33V vs. NHE)更负于 E_{CB} 电位,所以, E_{CB} 上的光生 e^- 不能与吸附于催化剂表面的氧分子生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$,EPR

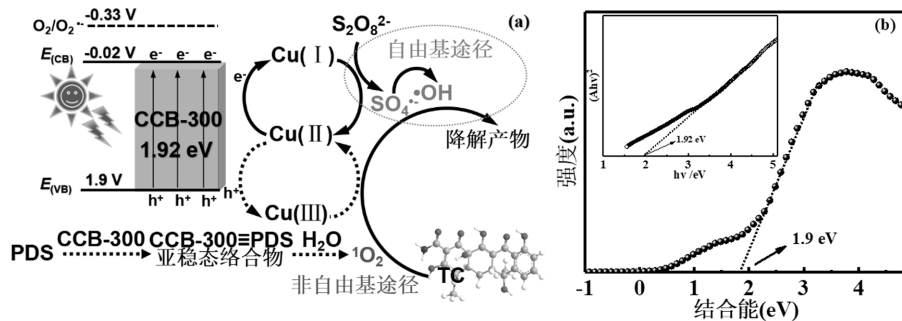
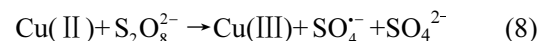
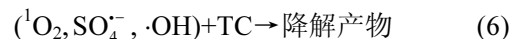
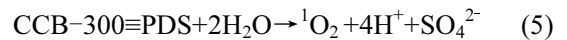
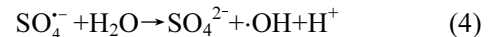
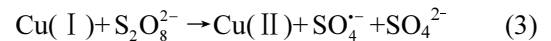
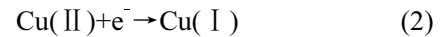
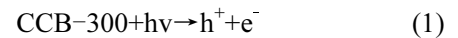


图7 可见光协同 CCB-300 活化 PDS 降解 TC 反应机理示(a)及 CCB-300 的 Tauc-plot 图和 VB-XPS 图(b)

Fig.7 The proposed mechanism of TC degradation in CCB-300+PDS+Vis system (a) and Tauc-plot and VB-XPS spectra of CCB-300 (b)

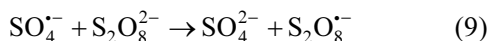
测试结果也证实只有微量的 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 生成.EPR 测试结果证实本反应过程有大量 $^1\text{O}_2$ 产生,我们推断 CCB-300 与 PDS 形成的亚稳态络合物($\text{CCB-300} \equiv \text{PDS}$)与 H_2O 直接反应生成 $^1\text{O}_2^{[10]}$.最终, $^1\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 共同参与 TC 降解反应.其中,非自由基途径产生的 $^1\text{O}_2$ 起主要作用.

之前的高碘酸盐捕获 Cu(III)实验表明 CCB-300+PDS+Vis 体系有 Cu(III)生成,我们猜测 E_{VB} 上具有强氧化性的光生 h^+ 可能将低价态铜氧化成为 Cu(III)(式(7)),此外, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 也可以与 Cu(I)或 Cu(II)直接反应生成 Cu(III)(式(8)) $^{[24,35]}$.在此反应中 Cu(III)

和 $\text{CCB-300} \equiv \text{PDS}$ 也可能参与了 TC 降解.

2.5 反应条件对催化反应影响

考察了 PDS 用量、初始溶液 pH 值、无机阴离子对降解反应的影响.如图 8(a)所示,在其他条件保持不变的情况下,PDS 的用量从 0.1mmol/L 增加至 0.5mmol/L,TC 的去除率从 62.5%增加至 96.9%,继续增加为 1mmol/L 时,TC 的去除率为 93.4%,略有下降,这可能是过量的 PDS 会按照方程式(9)淬灭反应体系中的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ $^{[35]}$.无机阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等)普遍存在于实际水体,这些阴离子会与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 反应生产氧化能力较低的 $\text{Cl}\cdot$ 、 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ 和 $\text{NO}_3^{\cdot-}$ 等



自由基,抑制催化降解反应.图 8(b)是在反应体系中加入浓度为 5mmol/L 的 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 几种无机阴离子后对 TC 降解性能的影响,可以看到

加入几种无机阴离子后 TC 的去除率仍能在 80%以上,总体来说对催化反应的影响不大.这也符合以非自由基途径活化 PDS 降解有机污染物不易受无机阴离子影响的特点.

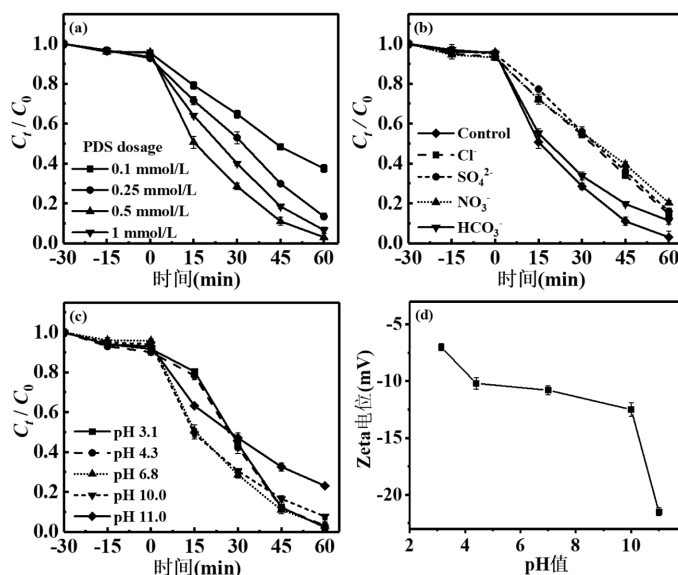


图 8 CCB-300+PDS+Vis 体系中 PDS 浓度(a)、无机阴离子(b)和初始 pH (c)对 TC 降解的影响;(d)不同 pH 条件下 CCB-300 的表面 Zeta 电位

Fig.8 Effect of PDS dosage (a), inorganic anion (b) and initial pH (c) on TC degradation in CCB-300+PDS+Vis system; (d) Zeta potential of CCB-300 under different pH conditions

图 8(c)是溶液不同初始 pH 值条件下对降解 TC 的影响.在 pH=3.1~10.0 条件下,TC 去除率均可达到 92.3%以上.当 pH=11 时,TC 去除率降至 76.9%.这可能是由于在不同 pH 值条件下 TC 可电离成不同的离子态化合物,在 $\text{pH}<7.7$ 条件下,TC 主要以 TCH^{3+} 和 TCH_2 存在,当 $\text{pH}>7.7$ 时,TC 主要以 TCH^- 、 TC^{2-} 存在^[36-37],而对于 CCB-300 来说,如图 8(d)所示,在 pH=3.1~11.0 条件下,Zeta 电位由 -7.0mV 降至 -21.5mV,说明催化剂表面均带负电荷,所以说在碱性条件下,CCB-300 与 TC 分子之间存在静电斥力,

不利于催化反应的进行.

2.6 催化剂的可重复使用性和稳定性

如图 9(a)所示,CCB-300 在连续循环使用 6 次后,CCB-300+PDS+Vis 体系对 TC 去除率仍能够达到 85.9%,去除率降低仅为 11%.说明该催化剂具有较强的可重复使用性.催化剂活性稍有减弱的原因可能是部分降解中间有机产物或 TC 附着到 CCB-300 表面并占据其催化活性位点^[26,38-40].图 9(b)是反应前后催化剂的 XRD 谱图,可以看到反应前后的物相组成没有发生变化,说明 CCB-300 具有优异的稳定性.

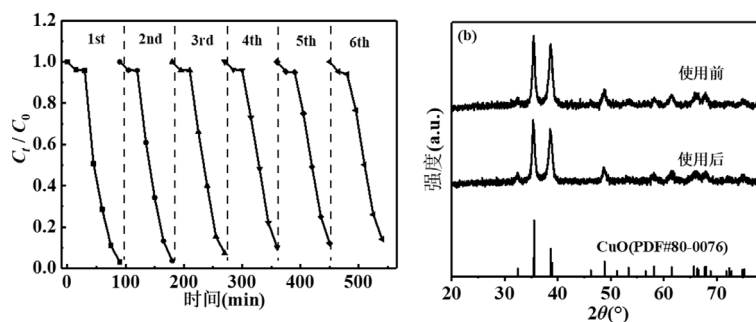


图 9 催化剂重复性(a)及反应前后 CCB-300 的 XRD 谱(b)

Fig.9 The cyclic experiments of catalysts on TC degradation and XRD pattern of CCB-300 before and after the reaction (b)

3 结论

3.1 通过低温水热加煅烧法成功制备碱式碳酸铜衍生片状氧化铜(CCB-300),比表面积达到 $32.8\text{m}^2/\text{g}$,远高于碱式碳酸铜、 C-CuO 及其它文献报道氧化铜。较大的比表面积为催化反应提供更多潜在的活性位点。

3.2 相比于 CCB-300+PDS、CCB-300+Vis 和 CCB+PDS+Vis 体系,CCB-300+PDS+Vis 体系降解 TC 的效率最高。这是由于 CCB-300 具有合适的带隙和优异的可见光吸收能力,在可见光照射下,其光生 e^- 促进了 $\text{Cu(II)}/\text{Cu(I)}$ 的循环转变,有利于 PDS 活化产生更多的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。

3.3 CCB-300+PDS+Vis 体系中以非自由基途径产生的 $^1\text{O}_2$ 和以自由基路径生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 共同参与 TC 的降解反应,其中 $^1\text{O}_2$ 起主导作用。

参考文献:

- Ahmad F, Zhu D, Sun J. Environmental fate of tetracycline antibiotics: degradation pathway mechanisms, challenges, and perspectives [J]. *Environmental Sciences Europe*, 2021,33(1):66.
- Chen A, Chen Y, Ding C, et al. Effects of tetracycline on simultaneous biological wastewater nitrogen and phosphorus removal [J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2015,5(73):59326–59334.
- Zhang L, Zhang Y, Wei J, et al. Perovskite $\text{LaFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_{3-x}$ deposited SiO_2 catalytic membrane for deeply cleaning wastewater [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,403:126386.
- 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.
- Yang J, Lin Y, Yang X, et al. Degradation of tetracycline by immobilized laccase and the proposed transformation pathway [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017,322:525–531.
- Wang J, Wang S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,334:1502–1517.
- Zhang R, Zheng X, Zhang D, et al. Insight into the roles of endogenous minerals in the activation of persulfate by graphitized biochar for tetracycline removal [J]. *Science of the Total Environment*, 2021,768:144281.
- 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.
- Niu L J, Zhang G M, Xian G, et al. Tetracycline degradation by persulfate activated with magnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ catalyst: Performance, activation mechanism and degradation pathway [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021,259:118156.
- 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.
- Chen G Y, Y Y, L L, et al. Remediation of antibiotic wastewater by coupled photocatalytic and persulfate oxidation system: a critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,408:124461.
- 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.
- Zhang L C, Wang T T, Zhang M Q, 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.
- 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.
- 侯先宇,陈炜鸣,李启彬,等.微波活化过硫酸盐耦合混凝处理二硝基重氮酚工业废水 [J]. *中国环境科学*, 2018,38(12):4551–4558.
- Hou X Y, Chen W M, Li Q B, et al. Removal of refractory organic compounds in DDNP industrial wastewater by MW activated PS coupling coagulation process [J]. *China Environmental Science*, 2018, 38(12):4551–4558.
- Fu C, Yi X, Liu Y, et al. Cu^{2+} activated persulfate for sulfamethazine degradation [J]. *Chemosphere*, 2020,257:127294.
- Zhang W X, Li Z H, Luo R, et al. Design of tandem CuO/CNTs composites for enhanced tetracycline degradation and antibacterial activity [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023,306:122548.
- 林双杰,王永全,曾静,等.非自由基主导的 FeMn 纳米颗粒活化过一硫酸盐降解有机污染物 [J]. *中国环境科学*, 2024,44(7):3729–3740.
- Lin S J, Wang Y Q, Zeng J, et al. Nonradical-dominated peroxymonosulfate activation by FeMn nanoparticles for the degradation of organic pollutants [J]. *China Environmental Science*, 2024,44(7):3729–3740.
- Tian D Q, Zhou H Y, Zhang H, et al. Heterogeneous photocatalyst driven persulfate activation process under visible light irradiation: from basic catalyst design principles to novel enhancement strategies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,428:131166.
- Yang J, Zhu M, Dionysiou D D. What is the role of light in persulfate-based advanced oxidation for water treatment? [J]. *Water Research*, 2021,189:116627.
- Chen G Y, Yang Y, Liang L, et al. Remediation of antibiotic wastewater by coupled photocatalytic and persulfate oxidation system: a critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,408: 124461.
- 翟文琰,李孟,张倩.过硫酸盐协同光催化纳米 ZnO 降解盐酸四环素的影响机制 [J]. *中国环境科学*, 2020,40(6):2483–2492.
- Zhai W Y, Li M, Zhang Q. Influence mechanism and synergistic effects of photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride by the combination of persulfate and nano-ZnO [J]. *China Environmental Science*, 2020,40(6):2483–2492.

- [23] 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: 131766.
- [24] Li C, Goetz V, Chiron S. Peroxydisulfate activation process on copper oxide: Cu(III) as the predominant selective intermediate oxidant for phenol and waterborne antibiotics removal [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021,9(2):105145.
- [25] Liang H, Zhang Y, Huang S, et al. Oxidative degradation of p-chloroaniline by copper oxidate activated persulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013,218:384-391.
- [26] Xu H J, Zhang Y N, Liu X T, et al. Non-radical activation of persulfate by CuO catalyst for degradation of antibiotics [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024,12:113852.
- [27] 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.
- [28] Li T, Ding Z Z, Shi F, et al. Facet-dependent peroxymonosulfate activity and mechanism of CuO for degradation of organic pollutants [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024,12(2): 112039.
- [29] Sibhatu A K, Weldegebrical G K, Sagadevan S, et al. Photocatalytic activity of CuO nanoparticles for organic and inorganic pollutants removal in wastewater remediation [J]. *Chemosphere*, 2022,300: 134623.
- [30] Zhu Y, Guan Z Y, Li X H, et al. Ultrafast short range catalytic pathway modified peroxymonosulfate activation over CuO with surface oxygen defects for tetracycline hydrochloride degradation [J]. *Environmental Research*, 2023,222:115322.
- [31] Zhao L, Zhang J, Zhang Z, et al. CuO with (0 0 1)-plane exposure efficiently induces peroxymonosulfate to form $\equiv\text{Cu-OOSO}_3^-$ intermediates directly oxidizing organic contaminants in water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,441:136100.
- [32] Wang S, Gao S, Tian J, et al. A stable and easily prepared copper oxide catalyst for degradation of organic pollutants by peroxymonosulfate activation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,387:121995.
- [33] Y W, J M, Ge J X, et al. Ultrahigh peroxymonosulfate utilization efficiency over CuO nanosheets via heterogeneous Cu(III) formation and preferential electron transfer during degradation of phenols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022,56:8984-8992.
- [34] Wang M M, Liu L J, Xi J R, et al. Lattice doping of Zn boosts oxygen vacancies in Co_3O_4 nanocages: Improving persulfate activation via forming surface activated complex [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,451:138605.
- [35] Zhong Q, Lin Q, Huang R, et al. Oxidative degradation of tetracycline using persulfate activated by N and Cu codoped biochar [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,380:122608.
- [36] Wang C, Sun R, Huang R, et al. Superior fenton-like degradation of tetracycline by iron loaded graphitic carbon derived from microplastics: Synthesis, catalytic performance, and mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021,270:118773.
- [37] 谢金伶,蒲佳兴,李思域,等. 钴锰硫化物活化过硫酸盐强化降解盐酸四环素 [J]. *中国环境科学*, 2023,43(2):544-551.
- Xie J L, Pu J X, Li S Y, et al. Enhanced degradation of tetracycline hydrochloride by cobalt-manganese sulfide activated peroxymonosulfate [J]. *China Environmental Science*, 2023,43(2):544-551.
- [38] Mi X, Zhong H, Zhang H, et al. Facilitating redox cycles of copper species by pollutants in peroxymonosulfate activation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022,56(4):2637-2646.
- [39] Shi Y, Li J, Wan D, et al. Peroxymonosulfate enhanced photocatalysis by carbonyl modified g- C_3N_4 for effective degradation of the tetracycline hydrochloride [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,749:142313.
- [40] Wang L, Ma X, Huang G, et al. Construction of ternary CuO/ CuFe_2O_4 /g- C_3N_4 composite and its enhanced photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride with persulfate under simulated sunlight [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022,112:59-70.

作者简介: 李世嘉(1982-),山西应县人,副教授,博士,主要从事高级氧化法降解水中有机污染物研究.发表论文 10 余篇.lishijia@sxgkd.edu.cn.