芦天姣,王家宏.半焦活性炭负载 CuCo-MOF-74 的制备及其活化过硫酸盐降解水中双酚 A 的研究 [J]. 中国环境科学, 2025,45(11):6079-6090.
Lu T J, Wang J H. The preparation of semi-coke activated carbon supported CuCo-MOF-74 and degradation of BPA in water via peroxymonosulfate activation [J]. China Environmental Science, 2025,45(11):6079-6090.

半焦活性炭负载CuCo-MOF-74的制备及其活化过硫酸盐降解水中双酚 A 的研究

芦天姣,王家宏* (陕西科技大学环境科学与工程学院,陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室,陕西 西安 710021)

摘要：采用一锅水热合成法,成功制备了半焦活性炭(SC)负载 CuCo-MOF-74 的双金属催化剂(CuCo-MOF-74$_x$/SC),研究了其活化过一硫酸盐(PMS)氧化降解水中双酚 A(BPA)的行为和机制.表征结果表明,CuCo-MOF-74 成功均匀负载到半焦活性炭表面,比表面积为 582.04m^2/g.BPA 降解实验表明,在最佳条件下(0.2g/L PMS、0.1g/L 催化剂),CuCo-MOF-74$_2$/SC/PMS 在 30min 内对 20mg/L BPA 的降解效率达到 95.01%,矿化率为 54.7%,显著优于 CuCo-MOF-74/PMS 体系,且 CuCo-MOF-74$_2$/SC(0.1113min^{-1})的反应速率常数是 CuCo-MOF-74(0.0324min^{-1})的 3.4 倍.5 次循环后,CuCo-MOF-74$_2$/SC 的降解效率由 94.83%降至 72.56%,显著高于 CuCo-MOF-74(由 76.95%降至 21.49%).在 CuCo-MOF-74$_2$/SC/PMS 系统中,自由基(•OH、$SO_4^{\cdot-}$和 $O_2^{\cdot-}$)和非自由基($^1O_2$ 和电子转移)都参与了 BPA 的降解,其中自由基起主要作用.将 CuCo-MOF-74 负载到半焦活性碳上,有效提高了 CuCo-MOF-74 的稳定性和比表面积,强化了其对水中 BPA 的降解效果,该研究对 MOF 基催化剂的开发具有重要指导意义.

关键词：半焦；过一硫酸盐催化；双酚 A；CuCo-MOF-74；机理
中图分类号：X703.5 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)11-6079-12

The preparation of semi-coke activated carbon supported CuCo-MOF-74 and degradation of BPA in water via peroxymonosulfate activation. LU Tian-jiao, WANG Jia-hong* (Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization of Inorganic Materials, School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China). *China Environmental Science*, 2025,45(11)：6079~6090

Abstract：In this study, a catalyst with bimetallic CuCo-MOF-74 dispersed on semi-coke (SC) (CuCo-MOF-74$_x$/SC) was successfully prepared by one-pot hydrothermal synthesis, and the degradation behavior and mechanism for aqueous bisphenol A (BPA) via persulfate (PMS) activation was systemically studied. The characterization results showed that CuCo-MOF-74 was uniformly dispersed onto the surface of semi-coke activated carbon, and the specific surface area of CuCo-MOF-74$_2$/SC was 582.04m^2/g. For BPA degradation, under the optimum conditions (0.2g/L PMS, 0.1g/L catalyst), the CuCo-MOF-74$_2$/SC/PMS system achieved a degradation efficiency of 95.01% for 20mg/L BPA in 30min and the mineralization rate of 54.7%, which was significantly higher than that of the CuCo-MOF-74/PMS system, and the reaction rate constant of CuCo-MOF-74$_2$/SC (0.1113min^{-1}) was 3.4 times of CuCo-MOF-74 (0.0324min^{-1}). After 5 cycles, the degradation efficiency of CuCo-MOF-74$_2$/SC decreased from 94.83% to 72.56%, which was remarkably higher than that of CuCo-MOF-74 (from 76.95% to 21.49%). In the CuCo-MOF-74$_2$/SC/PMS system, both free radicals (•OH, $SO_4^{\cdot-}$and $O_2^{\cdot-}$) and non-radicals ($^1O_2$ and electron transfer) were involved in the degradation of BPA, and free radicals oxidation played a major role. The loading of CuCo-MOF-74 on SC significantly enhances the stability and improves specific surface area of CuCo-MOF-74, thereby elevating the degradation efficiency for BPA in water. This study provides the important guiding significance for the development of MOF-based catalysts.

Key word：semi-coke；peroxomonosulfate oxidation；bisphenol A；CuCo-MOF-74；mechanism

由于双酚 A(BPA)在塑料制品中的广泛应用导致其大量进入水体[1].虽然 BPA 在水体中浓度较低,但会扰乱生物体内的内分泌系统,并通过生物链在人体内积累.并且传统的水处理工艺对 BPA 难以进行高效降解[2].因此,迫切需要开发一种针对性强、高效的处理技术去除水中 BPA.

活化过硫酸盐(PMS)氧化技术因其具有 pH 值适用范围广、氧化能力强和操作简单等特点[3-4],广泛用于降解水中持久性有机污染物[5-6],也常用于水中 BPA 的去除.研究表明,通过碳掺杂、双金属氧化物及复合碳材料等策略可显著提升 PMS 活化效能,实现水中 BPA 的快速降解,例如采用氮氧共掺杂碳

收稿日期：2025-03-14
基金项目：国家自然科学基金资助项目(22076111);陕西省重点研发计划项目(2024GX-YBXM-427)
*责任作者, 教授, wangjiahong@sust.edu.cn

材料(NOPC−x)可在 20min 内完全去除 BPA[7];微波辅助合成的 Co_3O_4−Bi_2O_3 催化剂可在 15min 内高效降解 BPA[8];而复合碳材料 CFO/CMK−3 通过铁酸钴与介孔碳的协同作用,15min 降解率为 96%,远高于单一 CMK−3(19%)和 CFO(47%)[9],凸显了复合化与结构调控对提升催化性能的关键作用.目前,过硫酸盐活化方法主要有热活化、紫外活化、碱活化、超声活化和过渡金属活化等[10],其中,过渡金属活化因其能耗低、操作简单、活化效率高等优点而备受关注[11-12].在过渡金属催化剂中,Co 被认为是激活 PMS 最有效的金属[13],而 Cu 具有出色的导电性,可以增强电子转移[14],然而,直接使用过渡金属盐催化 PMS 会存在回收困难、二次污染等问题[15].

许多研究尝试将过渡金属引入金属−有机框架材料(MOFs),其独特的多孔结构、高比表面积和丰富的活性位点[16],常被用于过硫酸盐的活化.然而,大多数 MOFs 在水中抗干扰能力有限,稳定性差[17],将 MOFs 固定到载体上可以提高 MOFs 的稳定性.碳基材料具有高适应性、稳定性和机械强度,其表面含有羟基、羧基等含氧官能团,研究表明将 MOFs 负载到碳基材料上,可有效提高 MOFs 材料的稳定性和催化性能.例如采用 Fe−Mn 双金属 MOF 修饰碳纳米管制备出催化剂 CNT−hemin/Mn−MOF,活化 PMS 降解 BPA.30min 内降解效果达到 99%,由 $^1O_2$ 发起非自由基途径和·OH 主导的自由基途径共同完成 BPA 的高效降解,MOF 的稳定性得到很大提升[18];将碳纳米管和 MIL−68(Al)进行复合,制备出高性能吸附剂 CNT@MIL−68(Al),并且具有良好的稳定性[19].相比于碳纳米管、石墨烯等碳材料[20],半焦具有来源广泛、廉价易得等优势,同时具有丰富孔隙结构和表面活性基团,适合作为载体.将 MOFs 负载到半焦活性炭上,可能减少 MOFs 材料富集,增加比表面积和暴露更多的吸附位点,从而提高 PMS 的活化效率.

本研究将 CuCo−MOF−74 负载到半焦活性碳(SC)上,制备出 CuCo−MOF−74_2/SC 催化剂,对其结构和表面性能进行了表征分析,并系统研究其活化过硫酸盐降解 BPA 的性能和机理.重点探究了关键因素对催化剂活化 PMS 降解 BPA 的影响,包括溶液 pH 值、PMS 浓度、催化剂用量、反应温度和共存物质的影响,测定了氧化活性物种,探究了催化剂稳定性,揭示其降解机理.

1 材料与方法

1.1 催化剂的制备

催化剂的制备如图 1 所示.首先进行 SC 的预处理,用去离子水反复清洗以去除杂质并真空干燥,将固体研磨成 60 目颗粒.后在 N_2 氛围下,300℃热解 1h,得到预处理好的 SC.随后,将 1, 2, 3mmol/L 的 2,5−二羟基对苯二甲酸(DHTA)、硝酸钴和硝酸铜分别溶解在 30mL N,N−二甲基甲酰胺(DMF)和 30mL 乙醇的混合溶液中,超声使充分溶解后加入 1g 的 SC,磁力搅拌 30min,以确保 SC 在溶剂中均匀分散.然后,将上述溶液混合物加入聚四氟乙烯釜中在 150℃反应 24h.所得产物依次用乙醇和去离子水洗涤并离心分离.在 60℃下真空干燥 12h 后,所得催化剂表示为 CuCo−MOF−74_x/SC(x = 1、2、3,分别添加 1, 2, 3mmol/L 的 DHTA、硝酸钴和硝酸铜).Co−MOF−74/SC 和 CuCo−MOF−74 也采用类似的方法制备,分别无需添加 Cu 和 SC.

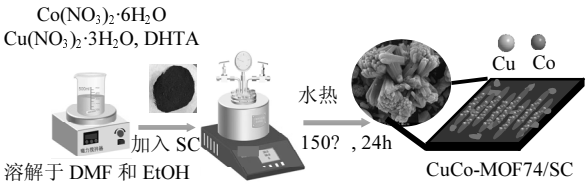


图 1 CuCo−MOF−74_x/SC 的制备

Fig.1 Preparation of CuCo−MOF−74_x/SC catalyst

1.2 降解实验及数据分析方法

调整不同反应因素来进行降解实验(反应体系的温度为 15~30℃,溶液的初始 pH 值为 3.0~11.0,BPA 浓度为 20mg/L,PMS 投加量为 0.05~0.3g/L,CuCo−MOF_2/SC 投加量为 0.025~0.2g/L).在反应过程的不同时刻(0,1,3,5,7,10,15,20,30min)取 1mL 水样,立即加入 0.1mL 猝灭剂停止反应,随后用 0.22μm 水系滤膜过滤.采用高效液相色谱法(UPLC−hclass, Waters)测定 BPA 浓度,紫外检测器为 276nm,C18 柱(Acquity UPLC BEN,50mm×2.1mm,1.7μm),温度为 30℃.流动相为 55%甲醇和 45%水,流速为 0.1mL/min,进样量为 10μL.由峰面积计算得出 BPA 的浓度.计算不同体系中 BPA 的降解效率(%)的方法如下:

$$Re(\%)=\frac{(C_0-C_t)}{C_0} \quad (1)$$

式中:Re 为 BPA 的降解效率,%;C_t 为反应 t 时模拟废水中 BPA 的浓度,mg/L;C_0 为 BPA 的初始浓度,mg/L.

2　结果与讨论

2.1　催化剂表征分析

利用扫描电镜对催化剂材料的形貌特征进行表征分析,如图 2(a)所示.预处理后的 SC 表面有部分微孔和介孔结构,有利于 MOF 在 SC 表面的负载.CuCo−MOF−74 的形貌是纺锤形棒状结构(图 2(c)).对于 CuCo−MOF−74$_x$/SC(图 2(d~f)),CuCo 之间的协同作用使 MOF 形貌更加明显.其中,CuCo−MOF−74$_2$/SC 表面的 CuCo−MOF−74 分布最均匀.而 CuCo−MOF−74$_1$/SC 表面的 CuCo−MOF 负载少,CuCo−MOF−74$_3$/SC 表面负载 CuCo−MOF 的量过多导致团聚堆叠,这都会使有效的金属活性位点减少,导致催化效果降低.

催化剂的 XRD 图谱如图 3(a)所示,SC、Co−MOF−74/SC 和 CuCo−MOF−74$_x$/SC 在 2θ = 26.6°处的衍射峰归因于碳(JCPDS 26−1080)的(004)晶面[21].对于 CuCo−MOF−74$_x$/SC,在 2θ = 6.9°、11.9°、13.8°、18.2°、21.8°、23.9°、24.9°、25.8°、31.6°、34.6°和 41.1°处的衍射峰与 CuCo−MOF−74 的特征峰相对应[22],说明 CuCo−MOF−74 成功加载到 SC 上[23].位于 2θ = 36.5°、42.4°和 61.5°处的衍射峰属于 CoO (JCPDS 43−1004)的(111)、(200)和(220)晶面[24],而在 35.5°、38.7°和 48.7°处的衍射峰属于 CuO(JCPDS 48−1548)的(002)、(111)和(202)晶面[25].表明 CuCo−MOF−74$_x$/SC 中的金属主要以 Cu^{2+}和 Co^{2+}的形式存在.

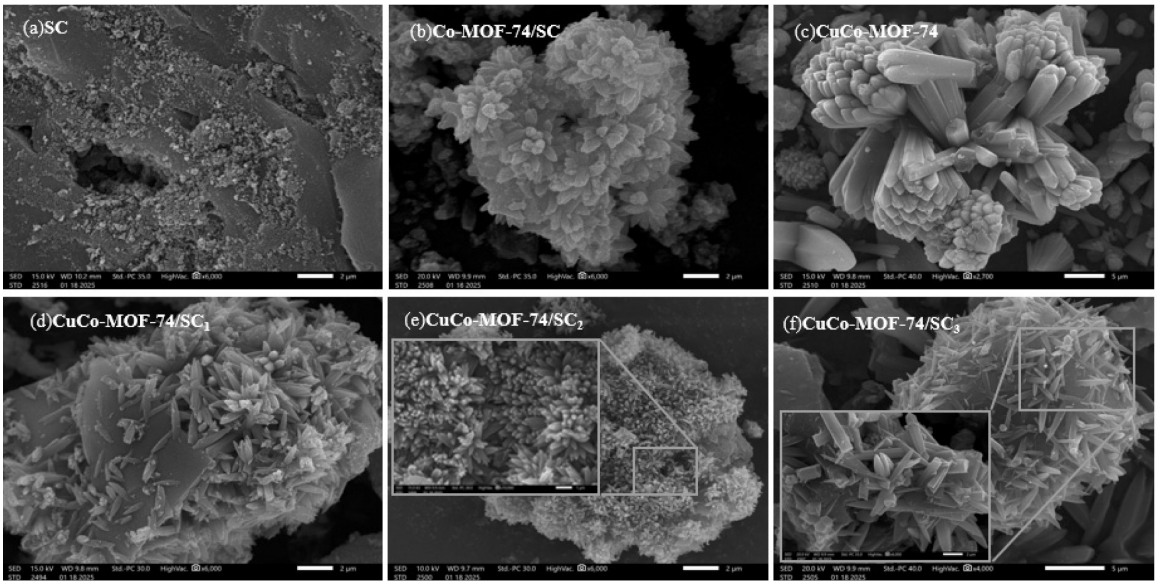


图 2　不同催化剂材料的 SEM 图

Fig.2　SEM images of different catalyst materials

利用傅里叶红外光谱仪(FT−IR)对不同催化剂的表面特性进行表征.如图 3(b)所示,对于所有样品,在 3426cm^{-1} 处观察到一个突出的峰,可能归因于材料表面的 O—H 键拉伸.相比于 SC,CuCo−MOF−74 和 CuCo−MOF−74$_x$/SC 在 1559 和 1419cm^{-1} 处保留了有机配体 DHTA 的 vs(−COO−)和 vas(−COO−)特征峰[26-27],表明 CuCo−MOF−74 成功制备.对 CuCo−MOF−74$_x$/SC, 1071cm^{-1} 附近的峰对应于 C—O 键的收缩振动,这可能由于 CuCo−MOF−74 负载到 SC 表面引起的低频区的衍射峰 520 和 461cm^{-1} 处的吸收峰属于 Co−O 和 Cu−O,这与 CuCo−MOF−74 的特征衍射峰保持一致[22],表明 CuCo−MOF 成功负载到了 SC 表面.

利用拉曼光谱(Raman)对 SC、CuCo−MOF−74$_x$/SC 催化剂的缺陷和石墨化程度进行表征.图 3(c)可知,CuCo−MOF−74$_1$/SC、CuCo−MOF−74$_2$/SC 和 CuCo−MOF−74$_3$/SC 的 I_D/I_G 值分别为 1.130、1.394、1.307,明显高于 SC(0.816).说明 CuCo−MOF−74 负载之后,催化剂的缺陷程度增加,其中,CuCo−MOF−74$_2$/SC 的 I_D/I_G 值最高,缺陷结构有利于分子扩散和

吸附[28],可以更好地促进电子转移,提高催化能 力[29].

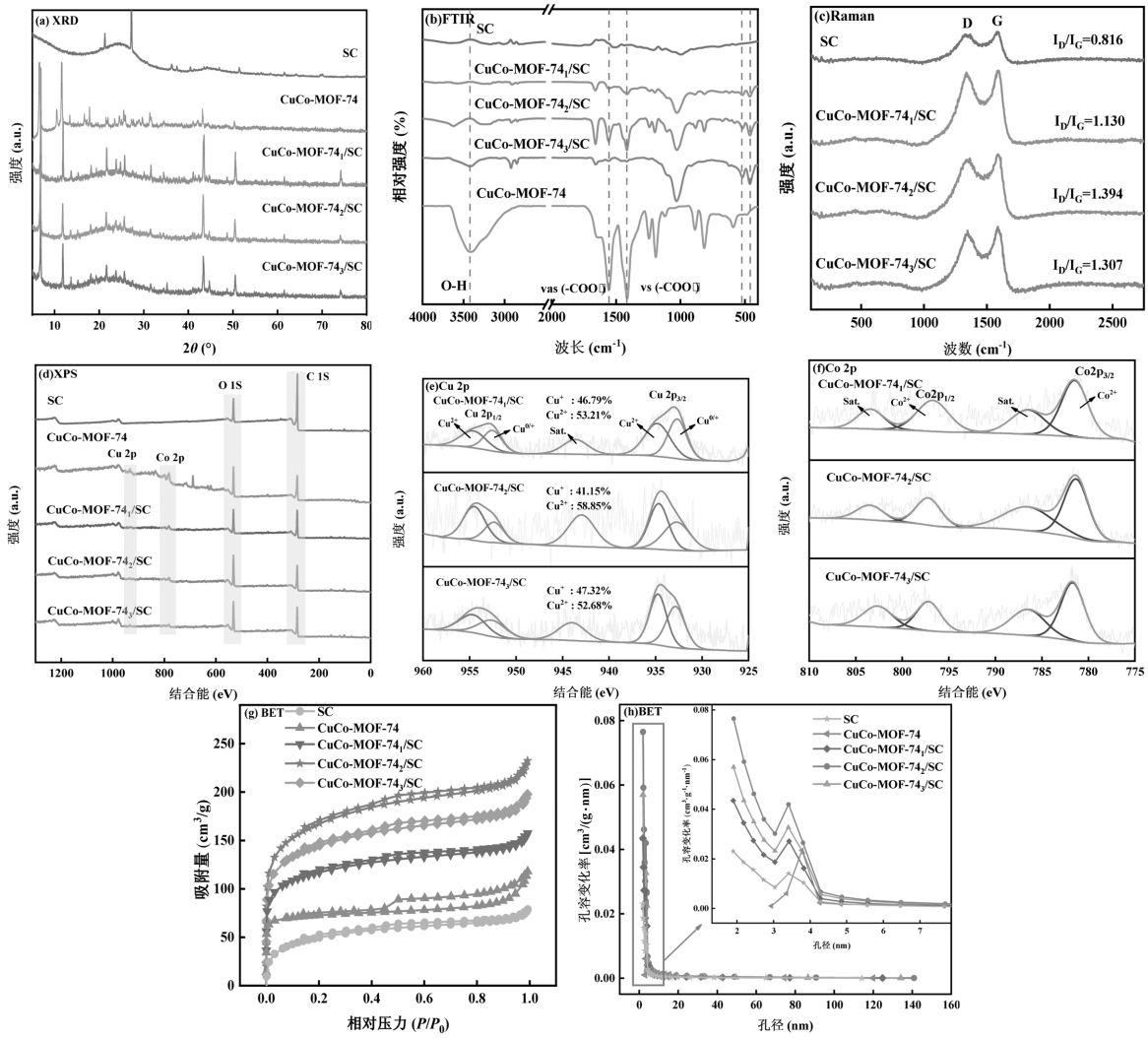


图 3 不同催化剂的 XRD(a)、FTIR(b)、Raman(c)、XPS(d,f)谱图和 BET(g,h)曲线

Fig.3 XRD(a), FTIR(b), Raman(c), XPS(d,f) spectra and BET(g,h) curves of different catalysts

SC、CuCo−MOF−74 和 CuCo−MOF−74$_x$/SC 的 XPS 如图 3(d)所示.由图可知,CuCo−MOF−74$_x$/SC 中均检测到 Cu 和 Co 的存在,反映了 CuCo−MOF−74 在 SC 上的成功负载.从 Cu 2p 精细谱(图 3(e))可知,934.8 和 954.6eV 处的峰对应于 Cu^{2+},932.8 和 952.5eV 处的峰对应于 Cu^{+}[30].图 3(f)是 Co 2p 精细谱,796.7 和 781.5eV 处的峰分别对应于 Co 2p$_{1/2}$ 和 Co 2p$_{3/2}$ 中的 Co^{2+}.786.5 和 803.5eV 处的峰对应 Co2p$_{3/2}$ 和 Co2p$_{1/2}$ 中 Co^{2+}的卫星峰[31].可以看出 CuCo−MOF−74$_x$/SC 中 Co 和 Cu 以二价形式存在.

用比表面及孔径分析仪(BET)对合成催化剂的孔隙结构进行表征,结果由图 3(g)所示.由图可知,在相对压力区域(P/P_0>0.4)时,SC、CuCo−MOF−74 和 CuCo−MOF−74$_x$/SC 的 N_2 吸附−脱附等温线均表现为Ⅳ型等温线和 H4 型滞后环,表明材料中存在介孔结构.由表 1 可知,CuCo−MOF−74$_x$/SC 的比表面积分别是 350.10,582.04 和 482.49m^2/g,明显高于 SC 和 CuCo−MOF−74.CuCo−MOF−74$_x$/SC 的孔体积分别为 0.22,0.36 和 0.30cm^3/g.CuCo−MOF−74$_2$/SC 具有最高的比表面积和孔体积,可能因为当 CuCo−MOF−74 负载量过高时,CuCo−MOF−74 可能在半焦表面产生堆叠,导致比表面积和孔体积的下降.CuCo−MOF−74 和 CuCo−MOF−74$_x$/SC 中 Cu 和 Co 的质量含量表明,随着 CuCo−MOF−74 添加量增加,Cu 和 Co 的含量逐渐增加.

表 1　SC、CuCo−MOF−74 和 CuCo−MOF−74$_x$/SC 的结构参数及 ICP 金属含量

Table 1　Structure parameters and metal loadings of SC, CuCo−MOF−74 and CuCo−MOF−74$_x$/SC

催化剂	比表面积 (m^2/g)	介孔面积 (m^2/g)	孔容 (cm^3/g)	平均孔径 (nm)	Cu (wt%)	Co (wt%)
SC	100.36	57.14	0.11	7.21	—	—
CuCo−MOF−74	280.13	41.37	0.24	2.81	14.05	14.3
CuCo−MOF−74$_1$/SC	350.10	174.92	0.22	3.83	1.08	1.25
CuCo−MOF−74$_2$/SC	582.04	302.25	0.36	3.81	2.11	2.49
CuCo−MOF−74$_3$/SC	482.49	242.79	0.30	3.92	3.02	3.73

2.2　催化剂对 BPA 的吸附和催化效果

不同催化剂对 BPA 的吸附性能和催化性能如图 4(a−b)所示.由图可知,SC、CuCo−MOF−74、Co−MOF−74/SC 和 CuCo−MOF−74$_x$/SC 在 30min 内对 BPA 的吸附效果分别为 10.92%、13.84%、18.83%、23.07%、27.93%和 31.86%.CuCo−MOF−74$_x$/SC 对水中 BPA 的降解效率明显高于 SC 和 CuCo−MOF−74,其中 CuCo−MOF−74$_2$/SC 对 BPA 的催化效果最好,降解效率达 94.92%.这可能由于 CuCo−MOF−74 均匀分散到 SC 表面后,提高催化剂表面积和孔体积,暴露了更多的活性位点,增强催化剂的稳定性,提高了催化效率.同时,图 6(b)可知,反应 30min 后,CuCo−MOF−74 和 CuCo−MOF−74$_2$/SC 对 BPA 的矿化率分别为 28.6%和 54.7%,说明 CuCo−MOF−74$_2$/SC/PMS 体系能更有效的将 BPA 彻底氧化成为 CO_2 和 H_2O,具有更高的矿化效率.因此,选用效果最佳的 CuCo−MOF−74$_2$/SC 进行后续实验.从表 2 可以看出,将 CuCo−MOF−74$_2$/SC 与其他催化剂活化 PMS 降解 BPA 的效果进行对比,发现 CuCo−MOF−74$_2$/SC 在较低的催化剂添加量和 PMS 添加量的条件下,对 BPA 依然有较高的降解效率.

表 2　不同催化剂活化 PMS 降解 BPA 的对比

Table 2　Comparison of different catalysts activated PMS degradation of BPA

催化剂	反应条件	时间(min)	降解率(%)	文献
CFO/CMK−3	0.1g/L 催化剂, 0.2g/L PMS, 0.1mmol/L BPA, pH=5.1	60	96	[9]
CNT−hemin/Mn−MOF	0.3g/L 催化剂, 1mmol/L PMS, 5mg/L BPA, pH=7	40	98.63	[32]
$CoFe_2O_4$@PBC$_{1.0}$	0.2g/L 催化剂, 0.2g/L PMS, 5mg/L BPA, pH=7	40	100	[33]
Co_3O_4@CS−600	0.1g/L 催化剂, 0.2g/L PMS, 40mg/L BPA, pH=6.2	100	99	[34]
CuCo−MOF−74$_2$/SC	0.1g/L 催化剂, 0.2g/L PMS, 20mg/L BPA, pH=7	20	95.01	本文

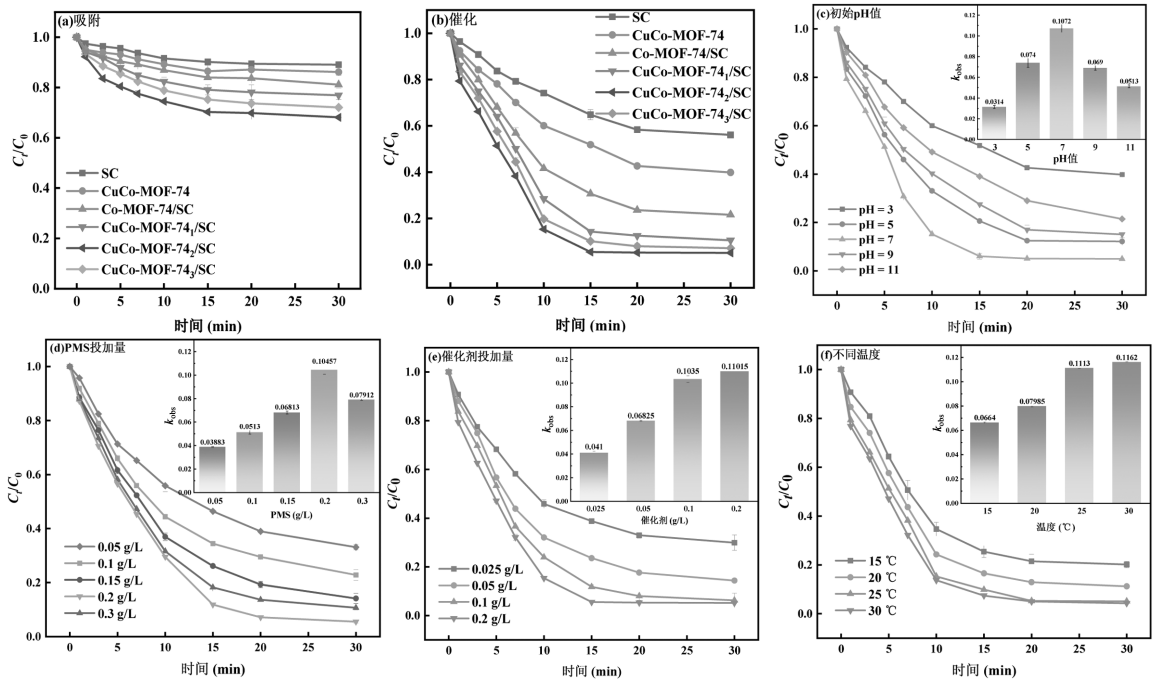


图 4　不同催化剂对 BPA 的吸附和降解效率及 CuCo−MOF−74$_2$/SC/PMS 体系中不同反应条件对 BPA 降解的影响

Fig.4　Adsorption and degradation efficiency of BPA with different catalysts and effects of different reaction conditions on BPA degradation in CuCo−MOF−74$_2$/SC/PMS system

2.3 关键因素对催化效率的影响

溶液初始 pH 值对 CuCo−MOF−74_2/SC 活化 PMS 降解 BPA 的影响如图 4(c)所示.由图可知,随 pH 值增加,BPA 的降解效率和反应速率常数呈现先增加后降低的趋势,最佳 pH 值为 7.0,CuCo−MOF−74_2/SC/PMS 对 BPA 的降解效率达 95.03%,反应速率常数为 0.1072min^{-1}.这可能因为在酸性条件下,溶液中的高浓度氢离子(H^+)容易与 PMS 分解产生的自由基发生淬灭反应,从而降低催化效率.同时,高浓度氢离子(H^+)会攻击金属配位键,导致金属与配体之间的结合力减弱,进而使 MOF 的结构逐渐解体[35],从而降低了 CuCo−MOF−74_2/SC 的活性.在强碱性条件下,虽然 PMS 可以被活化,但过高的碱性会导致生成的自由基与溶液中的氢氧根离子(OH^-)发生反应,生成氧化能力较弱的中间产物,从而降低自由基的有效浓度[1].

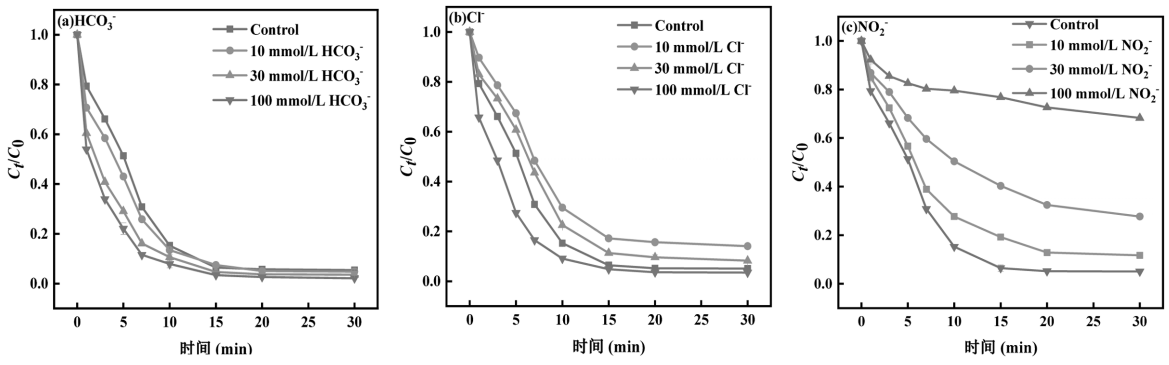
PMS 浓度对 BPA 降解效率的影响如图 4(d)所示,随着 PMS 的浓度从 0.05g/L 增加到 0.30g/L, BPA 的去除率呈现先增加后降低的趋势,在 PMS 浓度为 0.20g/L 时,BPA 的去除率达 94.54%,反应速率常数为 0.1046min^{-1},这可能是因为当 PMS 用量增加时,产生的自由基数量也会显著增加.但过量的 PMS 分解过多的 ROS,可能会导致自由基之间的相互猝灭,导致 BPA 的降解效率降低.

催化剂投加量对 BPA 降解效率的影响如图 4(e)所示,随着 CuCo−MOF−74_2/SC 的投加量从 0.025g/L 增加到 0.10g/L,BPA 的降解效率提高到 94.77%,反应速率常数增加至 0.1035min^{-1},这是因为加大催化剂的投加量可以提供更多的活性位点,更好地吸附 PMS 分子并促进其分解.当催化剂投加量继续增加为 0.20g/L 时,降解效率为 95.21%,反应速率为 0.1101min^{-1},降解效率和反应速率无明显增加.

图 4(f)为反应温度对 BPA 降解效率的影响.当温度由 15℃升至 25℃时,BPA 的降解效率和反应速率常数分别增至 95.01%和 0.1113min^{-1},进一步升温至 30℃, BPA 降解效率为 95.89%,反应速率常数为 0.1162min^{-1},增加量并不明显.这可能是因为温度升高会增加 CuCo−MOF−74_2/SC、PMS 和 BPA 分子的接触机会,提高活性氧物种的生成,从而加速反应速率.

无机阴离子普遍存在于水体中,可以影响过硫酸盐氧化系统中有机污染物的降解效果.因此,采用常见的无机阴离子(HCO_3^-、Cl^-、NO_2^-、SO_4^{2-})来评估阴离子对 BPA 降解的影响.Cl^-对 CuCo−MOF−74_2/SC/PMS 体系中 BPA 降解的影响如图 5(a)所示.可以看出 Cl^-对 BPA 降解的影响较大,当 Cl^-浓度为 10mmol/L 和 30mmol/L 时,降解效果降低到 85.94%和 91.78%.当 Cl^-浓度增加至 100mmol/L 时,降解效率提高到 96.53%.这是因为高浓度氯离子通过生成强氧化性的活性氯物种促进降解,而低浓度氯离子则通过消耗自由基和竞争反应抑制降解[36].

如图 5(b)所示,HCO_3^-对 CuCo−MOF−74_2/SC/PMS 体系中 BPA 降解产生促进作用,浓度增加到 10mmol/L、30mmol/L、100mmol/L,降解效率分别为 95.19%、96.43%、97.89%,反应速率常数分别增加到 0.1138min^{-1}、0.1311min^{-1}、0.1501min^{-1}.这是因为 HCO_3^-具有缓冲作用,能够维持溶液的 pH 值相对稳定.HCO_3^-可以通过与 H^+或 OH^-反应,缓冲溶液的酸碱度变化,从而为催化剂和 PMS 的活化提供更稳定的环境.同时,HCO_3^-的存在可以促进硫酸根自由基($SO_4^{\cdot-}$)的生成,其较强的氧化能力可以更有效地降解有机污染物[37].



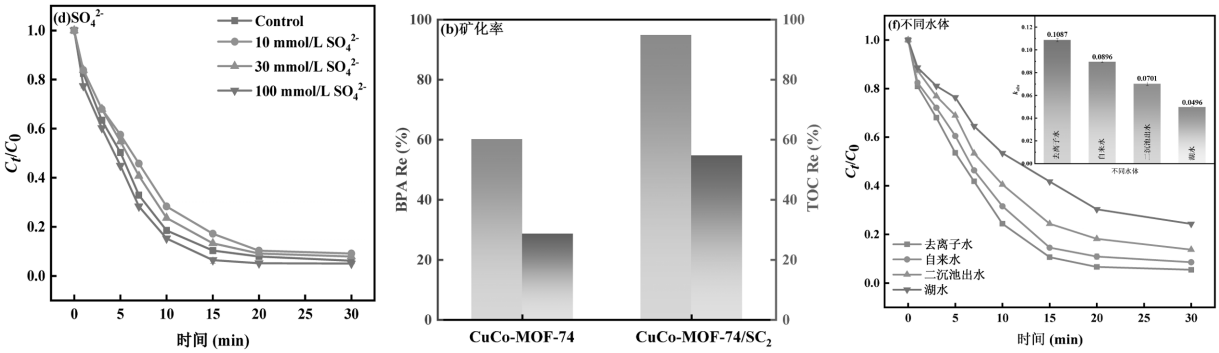


图 5　无机盐离子、腐殖酸和不同水体对 CuCo−MOF−74_2/SC/PMS 系统降解 BPA 的影响

Fig.5　Effects of inorganic salt ions, humic acid and different water bodies on BPA degradation in CuCo−MOF−74_2/SC/PMS system

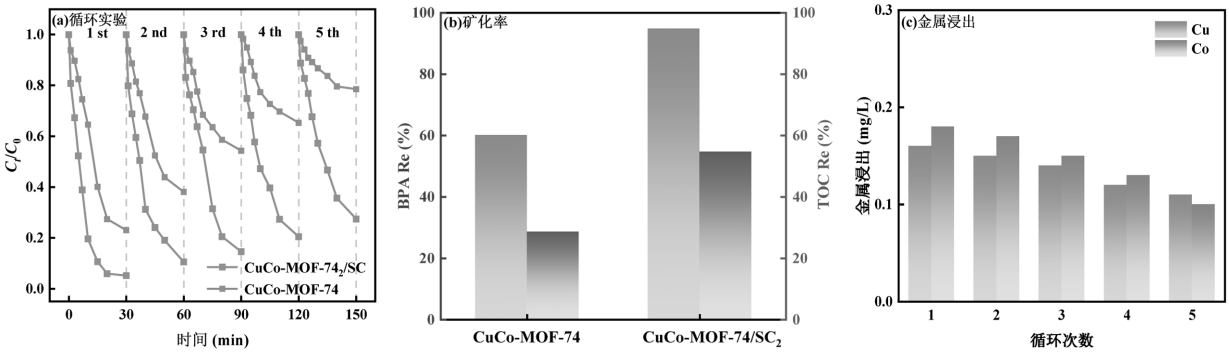


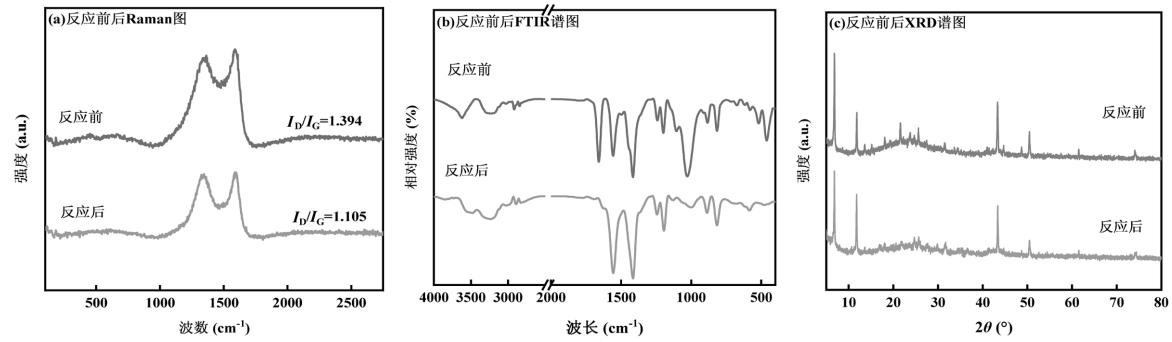
图 6　CuCo−MOF−74 和 CuCo−MOF−74_2/SC 的再生实验和矿化率;CuCo−MOF−74_2/SC 的稳定性

Fig.6　The regeneration and mineralization rate of CuCo−MOF−74 and CuCo−MOF−74_2/SC; stability of CuCo−MOF−74_2/SC

从图 5(c)可知,NO_2^-的存在对 CuCo−MOF−74_2/SC/PMS 体系降解 BPA 有明显的抑制作用,抑制降解强度随 NO_2^-浓度增大而增大.这可能是由于 NO_2^-可以与·OH 和 $SO_4^{\cdot-}$反应,使活性自由基的量减少,降低了降解效率.

SO_4^{2-}对 CuCo−MOF−74_2/SC/PMS 体系中 BPA 降解的影响如图 5(d)所示.可以看出,SO_4^{2-}浓度对 BPA 降解的影响具有双重性.当 SO_4^{2-}浓度为 0mmol/L、10mmol/L、30mmol/L,降解效率分别为 93.98%、90.88%、92.08%,当 SO_4^{2-}浓度为 100mM,降解效率升高为 95.57%.这可能因为高浓度硫酸根离子通过增强氧化能力、促进电子转移来提高降解效率,而低浓度硫酸根离子则可能通过自由基猝灭和竞争反应来抑制降解.

腐殖酸对催化效果的影响如图 5(e)所示,随着 HA 的浓度增加,BPA 的降解效率逐渐降低.这可能是由于腐殖酸占据了金属 CuCo 活性位点,阻碍 PMS 与 CuCo−MOF−74_2/SC 的有效接触,同时,腐殖酸表面的羧基和酚羟基等官能团猝灭 ROS,导致自由基数量减少,最终降低催化活化效率[38].



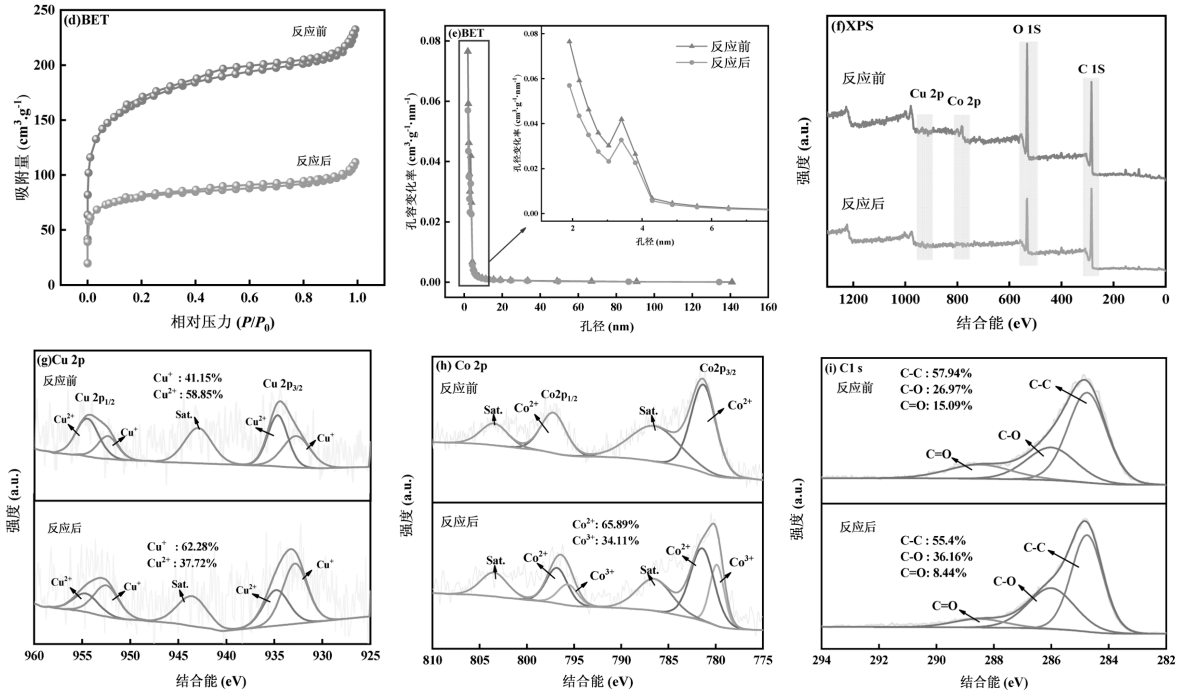


图 7 再生 CuCo−MOF−74$_2$/SC 的 Raman、FT−IR、XRD、BET 和 XPS 谱图

Fig.7 Raman, FT−IR, XRD, BET and XPS spectra of CuCo−MOF−74$_2$/SC regeneration

图 5(f)为去离子水、自来水、二沉池出水和湖水对 CuCo−MOF−74$_2$/SC 催化 PMS 去除 BPA 的影响.去离子水、自来水、污水和湖水条件下,降解效果分别为 94.56%、91.45%、86.22%和 75.64%,降解速率常数 k_{obs} 从 0.1087min^{-1} 下降至 0.0496min^{-1}.催化剂在二沉池和湖水中的降解效率明显降低,这可能是由于湖水和二沉池出水中含有的有机物质和无机盐离子与 BPA 竞争催化剂表面的活性位点,这些物质也可与活性氧物种反应,从而降低 BPA 的降解效率.

2.4 CuCo−MOF−74$_2$/SC 的再生能力和稳定性评估

为了评估 CuCo−MOF−74$_2$/SC/PMS 体系的应用潜力,对催化剂进行循环再生.图 6(a)对比了 CuCo−MOF−74 和 CuCo−MOF−74/SC 在连续 5 次循环实验中 BPA 的降解效率.结果显示,随着循环次数的增加,两种催化剂对 BPA 的降解效率均有所降低.其中,CuCo−MOF−74 对 BPA 的降解效率从 76.95%降至 21.49%,而 CuCo−MOF−74/SC 的降解效率仅降低了 22.27%.由图 6(c)可知,CuCo−MOF−74/SC 在反应 30min 后,溶液中 Cu 和 Co 的浸出浓度分别为 0.16mg/L 和 0.18mg/L,均符合中国 Cu 和 Co 的排放标准(<1mg/L,GB 25467–2010)[37].而 CuCo−MOF−74 在 5 次循环后,溶液中 Cu 和 Co 的浸出浓度高达 0.87 和 0.93mg/L,表明 CuCo−MOF−74/SC 具有较高的稳定性,可重复使用性.

表 3 反应前后 CuCo−MOF−74$_2$/SC 的孔隙结构参数

Table 3 The pore structure parameters of CuCo−MOF−74$_2$/SC before and after reaction

催化剂	比表面积 (m^2/g)	介孔面积 (m^2/g)	孔容(cm^3/g)	平均孔径(nm)
反应前	582.04	302.25	0.36	3.81
反应 5 次后	276.34	97.67	0.17	6.19

为进一步阐明 CuCo−MOF−74/SC/PMS 的催化机理,对循环 5 次的催化剂进行表征,结果如图 7(a)所示.与原始催化剂相比,使用后的 CuCo−MOF−74$_2$/SC 的 I_D/I_G 值为 0.105,说明催化剂的缺陷部分成为活化过硫酸盐的有效活性位点.从 FT−IR(图 7(b))可知,在 1559 和 1419cm^{-1} 处的 CuCo−MOF−74 的特征吸收峰有微弱变化,低频区 520 和 461cm^{-1} 处的吸收峰的强度也降低了,表明 SC 表面的 CuCo−MOF−74 结构由于氧化发生了部分坍塌,Cu−O 和 Co−O 参与了降解反应.从 XRD(图 7(c))可知,循环使用后的催化剂其表面的 CuCo−MOF−74 结构特征峰强度降低,可能由于循环使用过程中,CuCo−MOF−74 中部分金属离子浸出.从图 7(d)~(e)和表 3

可知,CuCo-MOF-74$_2$/SC 在催化反应 5 次后,比表面积减小到 276.34m^2/g,孔体积减小到 0.17cm^3/g,孔径增大到 6.19nm,这是因为在催化过程中,中间产物可能沉积在碳材料的表面或堵塞碳材料的微孔,同时,SC 可能会发生部分氧化,导致孔径增大,孔体积和比表面积减小.

2.5　CuCo-MOF-74$_2$/SC/PMS 体系中活性物种的鉴定

为了阐明活性物种对 BPA 降解的作用,通过猝灭实验和 EPR 分析来确定降解过程中产生的主要活性物种.选用甲醇(MeOH)作为·OH 和 $SO_4^{\cdot-}$的猝灭剂,叔丁醇(TBA)作为·OH 的猝灭剂,L-组氨酸(L-his)作为 $^1O_2$的猝灭剂,对苯醌(p-BQ)作为 $O_2^{\cdot-}$的猝灭剂.如图 8(a)所示,甲醇的加入使 BPA 的降解效率从 95.04%降低到 27.39%,反应速率常数从 0.1146min^{-1}降低到 0.0095min^{-1},说明·OH 和 $SO_4^{\cdot-}$在降解中起主要作用.而添加 TBA 时,反应效率降低到 75.16%,反应速率常数降低到 0.0497min^{-1},表明 $SO_4^{\cdot-}$的贡献大于·OH.加入 L-his 和 p-BQ 时,BPA 的降解效率分别为 89.16%和 82.77%,反应速率常数为 0.0768min^{-1}和 0.0624min^{-1},表明 $O_2^{\cdot-}$和 $^1O_2$也参与了反应.为了评估溶解氧对催化体系的影响,在 N_2吹扫下进行了 BPA 降解实验,降解率从 95.04%降低到92.12%,说明溶解氧参与了反应,生成了 $O_2^{\cdot-}$.根据 BPA 降解率可知,活性物种的贡献大小顺序:$SO_4^{\cdot-}$>·OH> $^1O_2$ > $O_2^{\cdot-}$.

为了进一步验证 CuCo-MOF-74$_2$/SC/PMS 体系催化过程中产生的 ROS,进行了自由基捕获实验(EPR).如图 8(b)~(d)所示, ·OH、$SO_4^{\cdot-}$、$O_2^{\cdot-}$和 $^1O_2$都存在于 CuCo-MOF-74$_2$/SC/PMS 体系中,随着反应时间的延长,自由基的强度也在增大,这说明 CuCo-MOF-74$_2$/SC 作为催化剂在持续活化 PMS 产生 ROS,可知·OH、$SO_4^{\cdot-}$、$O_2^{\cdot-}$和 $^1O_2$参与了 BPA 的降解.

2.6　电子传递机理

碳基材料作为一种电子转移介质,促进电子从吸附的有机污染物向 PMS 转移,以非自由基途径降解污染物.因此,利用一系列电化学试验研究了材料的电子传递途径.从催化剂的电化学阻抗谱(EIS)来看(图 8(e)),CuCo-MOF-74$_2$/SC 的半圆直径小于 SC 和 CuCo-MOF-74 材料,说明 CuCo-MOF-74 负载到 SC 上,提高了催化剂的电荷转移性能,降低了电荷转移阻力.

从瞬时电流(I-T)曲线(图 8(f))可知,与 SC 和 CuCo-MOF-74 相比,在 CuCo-MOF-74$_2$/SC 中加入 PMS(100s)和 BPA(200s)产生的电流信号最显著,表明其具有最强的电子转移能力.这是因为在 CuCo-MOF-74$_2$/SC/PMS 体系中,PMS 和 BPA 被吸附到催化剂表面,其丰富的金属活性点位有利于电子转移,SC 作为基体提供稳定的电子转移介质,使电子转移快速进行,生成大量的 ROS,从而实现 BPA 的降解[39].

2.7　活化机理探究

分析反应前后的 XPS 图,进一步分析 CuCo-MOF-74$_2$/SC 对 PMS 的活化机理.图 7(f)是催化前后的 XPS 全谱图,可以看出使用后的催化剂中 Cu、Co 峰强度减弱.从 Cu 2p 精细谱(图 7(g))可知, 反应后 Cu^{2+}相对含量从 58.85%降低到 37.22%,这是因为 Cu^{2+}与 PMS 反应被还原为 Cu^+,同时释放 $SO_4^{\cdot-}$(式 1).而 Cu^+有强还原性,可以将 Co^{3+}还原为 Co^{2+},自身被氧化成 Cu^{2+},完成了催化循环(式(2))[40-41].从 Co 2p 精细谱(图 7(h))可知,反应后 Co^{2+}相对含量降低到 65.89%,这是因为 Co^{2+}与 PMS 反应生成 Co^{3+},同时生成·OH 和 $SO_4^{\cdot-}$(式(3)~(4))[42].而 Co^{3+}会进一步与 PMS 反应还原成 Co^{2+},以维持催化循环(式(5))[43].双金属体系通过氧化还原循环(Co^{3+}/Co^{2+}和 Cu^{2+}/Cu^+),形成一个高效的催化循环[44-46],使 CuCo-MOF-74$_2$/SC 对 PMS 的活化表现出优异的催化性能.

$$\equiv Cu^{2+} + HSO_5^- \rightarrow \equiv Cu^+ + SO_4^{\cdot-} + OH^- \quad (1)$$

$$\equiv Cu^+ + \equiv Co^{3+} \rightarrow \equiv Co^{2+} + \equiv Cu^{2+} \quad (2)$$

$$\equiv Co^{2+} + HSO_5^- \rightarrow \equiv Co^{3+} + SO_4^{\cdot-} + OH^- \quad (3)$$

$$\equiv Co^{2+} + HSO_5^- \rightarrow \equiv Co^{3+} + SO_4^{\cdot-} + \bullet OH \quad (4)$$

$$\equiv Co^{3+} + HSO_5^- \rightarrow \equiv Co^{2+} + SO_5^{\cdot-} + H^+ \quad (5)$$

C1s 精细谱(图 7(i))中,284.4,286 和 288.5eV 分别对应 C-C、C-O 和 C=O,反应后的 C=O 相对含量降低了,表明 C=O 是催化剂活化过硫酸盐氧化过程中的有效活性基团,表明 SC 也起到了关键作用.由于 C=O 具有亲电的不饱和双键,接受电子引发 PMS 的分解,生成 $SO_5^{\cdot-}$(式(6))[47],最终生成 $^1O_2$(式(7)).由图 8(a)中 N_2条件下的降解实验可知,反应体系中的 $O_2^{\cdot-}$一部分来自溶解氧(式(8)),一部分由 PMS 自身分解产生(式(9))[48],$O_2^{\cdot-}$最终与 HSO_5^-反应生成 $^1O_2$(式

10)[49].BPA 通过自由基和非自由基途径降解 BPA 成小分子,最终矿化为 H_2O 和 CO_2.

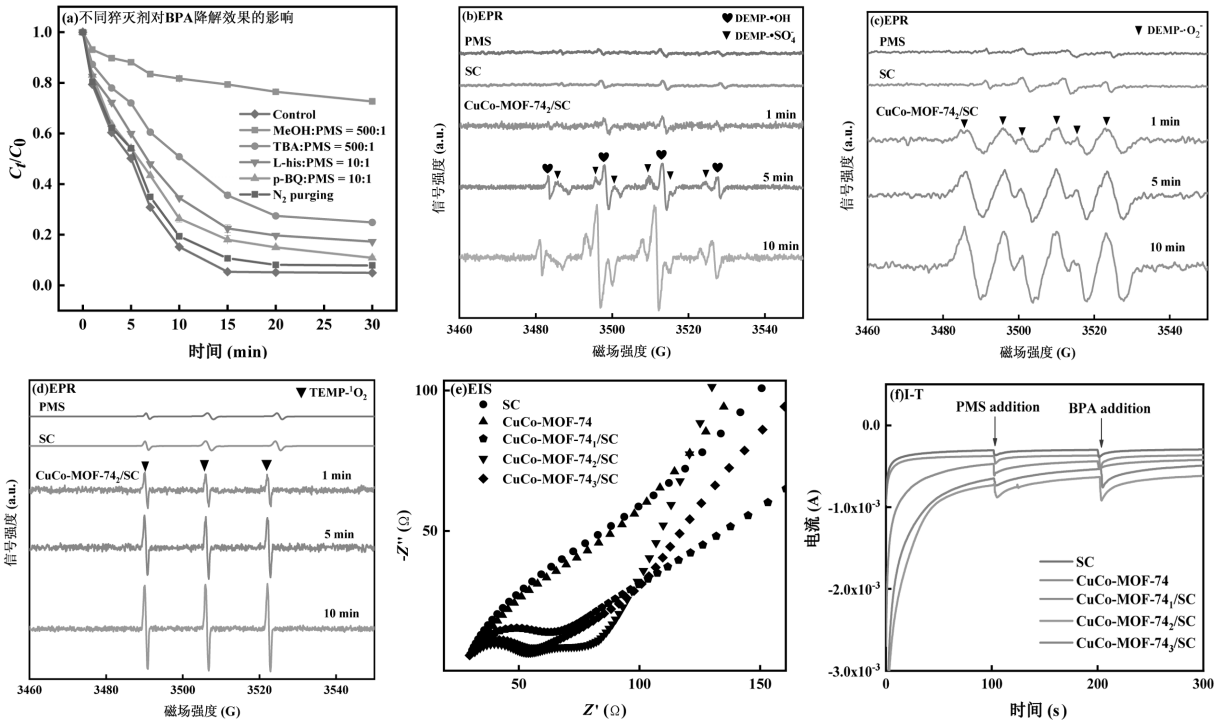


图 8 猝灭实验; EPR 和电化学表征

Fig.8 Effect of radical scavenger; EPR and Electrochemical characterization

$$HSO_5^- + C{=}O \rightarrow SO_5^{\cdot -} + C{=}O^{\cdot +} \quad (6)$$

$$2SO_5^{\cdot -} + H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + {}^1O_2 \quad (7)$$

$$O_2 + e^- \rightarrow O_2^{\cdot -} \quad (8)$$

$$3HSO_5^- + H_2O \rightarrow 3SO_4^{2-} + 2O_2^{\cdot -} + 5H^+ \quad (9)$$

$$O_2^{\cdot -} + HSO_5^- \rightarrow {}^1O_2 + SO_4^{\cdot -} + OH^- \quad (10)$$

2.8 BPA 可能的降解途径

表 4 LC−MS 检测的 BPA 降解的中间产物

Table 4 BPA degradation intermediates detected by LC−MS

No.	m/z	Formula
P1	244	$C_{15}H_{16}O_3$
P2	150	$C_9H_{10}O_2$
P3	168	$C_9H_{12}O_3$
P4	135	$C_9H_{11}O$
P5	131	$C_8H_{18}O$
P6	134	$C_9H_{10}O$
P7	114	$C_6H_{10}O_2$
P8	98	$C_6H_{10}O$
P9	60	C_3H_8O

通过 HPLC−MS 检测 BPA 降解中间体(表 4),揭示 BPA 在 CuCo−MOF−74_2/SC/PMS 体系中的降解机理.根据鉴定的中间体,提出了两种可能的 BPA 降解途径(图 9).在途径 1 中,BPA 由羟基化反应生成 P1(m/z = 244),之后通过 C−C 键裂解得到 P2(m/z = 150),羟基化得到 P3(m/z = 168),去羟基化得到 P4(m/z=135).苯环打开后,转化为 P5(m/z = 131).在途径 2 中,BPA 通过 C−C 键裂解得到 P6(m/z = 134),随后被·OH 攻击后发生脱氢反应,生成不饱和化合物 P7(m/z = 114)和 P8(m/z = 98),进一步氧化降解得到 P9(m/z = 60).最终, ·OH、$SO_4^{\cdot -}$、$O_2^{\cdot -}$ 和 $^1O_2$ 的强氧化性会将中间产物降解为 CO_2 和 H_2O.

CuCo−MOF−74_2/SC/PMS 降解 BPA 主要有两方面,首先,CuCo−MOF−74_2/SC 具有高比表面积和丰富介孔结构,促进了 BPA 和 PMS 在催化剂表面的吸附,由于其优异的导电性,增强了从催化剂到 PMS 的电子转移.其次,CuCo−MOF−74_2/SC 中存在大量可变价的金属活性位点,激活 PMS 产生·OH、$SO_4^{\cdot -}$和 $O_2^{\cdot -}$,通过自由基途径来降解 BPA.同时,SC 表面的 C=O 基团可以通过电子转移激活 PMS 产生 $^1O_2$ 建立非自由基途径.通过这两种途径,BPA 被分解成小分子,氧化生成 CO_2 和 H_2O,在这个过程中, ·OH、$SO_4^{\cdot -}$占主导作用.

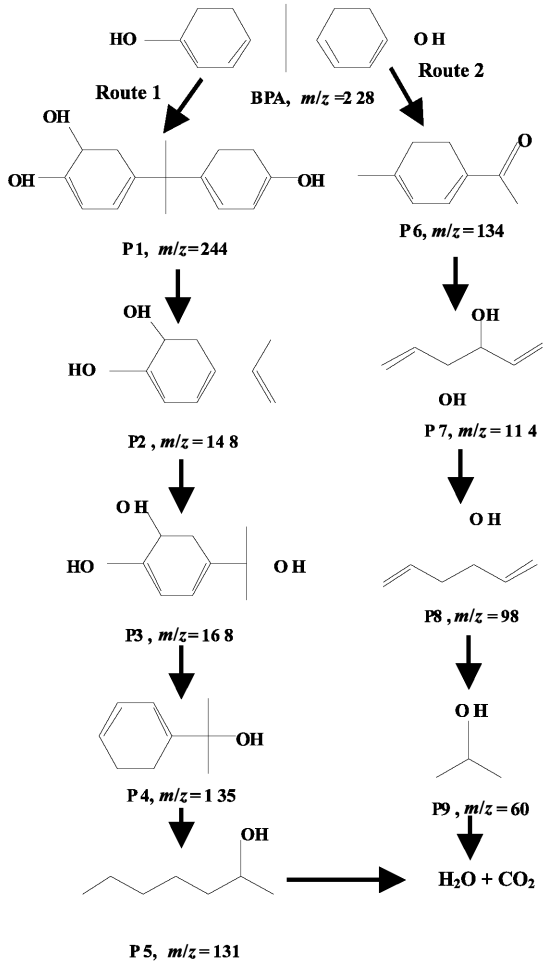


图 9　BPA 可能的降解途径

Fig.9　The proposed BPA degradation pathways

3　结论

3.1　本研究成功制备出 CuCo-MOF-74/SC 催化剂,CuCo-MOF-74 均匀分散在半焦表面,具有较高的比表面积和丰富的介孔结构.

3.2　CuCo-MOF-74/SC 对臭氧有良好的催化性能,对水中 BPA 的去除率 95.01%.自由基(·OH、$SO_4^{\cdot-}$和$O_2^{\cdot-}$)和非自由基($^1O_2$ 和电子转移)都参与了 BPA 的降解,其中·OH、$SO_4^{\cdot-}$起主导作用.

3.3　CuCo-MOF-74$_2$/SC 具有良好化学稳定性,循环使用 5 次后对 BPA 的降解效率仍达到 72.56%.表明 CuCo-MOF-74/SC 具有良好的催化性能和稳定性,在催化 PMS 降解 BPA 方面具有潜在应用价值.

参考文献：

[1] Wei Y X, Fang B, Guo J M, et al. Co_3O_4 coated carbon fiber activates PMS to degrade phenolic pollutants via $^1O_2$ dominated non-radical pathway: Role of dual reaction center [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(5):113921.

[2] Sun Y P, Zhao Y, Zhan X H, et al. A ZIF-8-derived copper-nitrogen co-hybrid carbon catalyst for peroxymonosulfate activation to degrade BPA [J]. Chemosphere, 2022,308:136489.

[3] 王诗生,杨　玉,盛广宏,等.改性生物炭活化过硫酸盐降解盐酸四环素 [J]. 中国环境科学, 2024,44(11):6122-6131.
Wang S S, Yang Y, Sheng G H, et al. Activation of modified biochar by peracetic acid for the degradation of tetracycline in hydrochloric acid solution [J]. China Environmental Science, 2024,44(11):6122-6131.

[4] 蒋函灵,吴晨曦,周艾娟,等.活性碳催化膜活化过硫酸盐氧化水中氨氮 [J]. 中国环境科学, 2025,45(6):3063-3072.
Jiang H L, Wu C X, Zhou A J, et al. Activated carbon catalytic membrane activation of persulfate for the oxidation of ammonia nitrogen in water [J]. China Environmental Science, 2025,45(6):3063-3072.

[5] Chang X, Xu X Y, Gao Z F, et al. Activation of persulfate by heterogeneous catalyst $ZnCo_2O_4$rGO for efficient degradation of bisphenol A [J]. Canadian Journal of Chemistry, 2020,98(12):771-778.

[6] Wu L Y, Zhang Q, Hong J M, et al. Degradation of bisphenol A by persulfate activation via oxygen vacancy-rich $CoFe_2O_4$-x [J]. Chemosphere, 2019,221:412-422.

[7] He Y L, He C S, Lai L D, et al. Activating peroxymonosulfate by N and O co-doped porous carbon for efficient BPA degradation: A re-visit to the removal mechanism and the effects of surface unpaired electrons [J]. Applied Catalysis B-Environment and Energy, 2022, 314:121390.

[8] Hu L M, Zhang G S, Liu M, et al. Enhanced degradation of bisphenol A (BPA) by peroxymonosulfate with Co_3O_4-Bi_2O_3 catalyst activation: Effects of pH, inorganic anions, and water matrix [J]. Chemical Engineering Journal, 2018,338:300-310.

[9] Peng X Z, Yu S H, Chen J J, et al. Enhanced degradation of bisphenol A over CFO/CMK-3involved PMS activation: Insights into the synergistic effect between the spinel and mesoporous carbon [J]. Separation and Purification Technology, 2023,307:122861.

[10] Hu X N, Zhu M S. Were persulfate-based advanced oxidation processes really understood? Basic concepts, cognitive biases, and experimental details [J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(24):10415-10444.

[11] Dong Z Y, Zhang Q, Chen B Y, et al. Oxidation of bisphenol A by persulfate via Fe_3O_4-α-MnO_2 nanoflower-like catalyst: Mechanism and efficiency [J]. Chemical Engineering Journal, 2019,357:337-347.

[12] Zhao L, Ji Y F, Kong D Y, et al. Simultaneous removal of bisphenol A and phosphate in zero-valent iron activated persulfate oxidation process [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,303:458-466.

[13] Du W Y, Zhang Q Z, Shang Y N, et al. Sulfate saturated biosorbent-derived Co-S@NC nanoarchitecture as an efficient catalyst for peroxymonosulfate activation [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2020,262:118302.

[14] Shahzad A, Ali J, Ifthikar J, et al. Non-radical PMS activation by the nanohybrid material with periodic confinement of reduced graphene oxide (rGO) and Cu hydroxides [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,392:122316.

[15] Ding J F, Shen L L, Yan R P, et al. Heterogeneously activation of H_2O_2 and persulfate with goethite for bisphenol A degradation: A mechanistic study [J]. Chemosphere, 2020,261:127715.

[16] Yang J A, Sun Y X, Chang X J, et al. MOF-derived N-doped porous carbons activate peroxomonosulfate to efficiently degrade organic pollutants via non-radical pathways [J]. Journal of Water Process Engineering, 2023,56:104295.

[17] Shahzadi S, Akhtar M, Arshad M, et al. A review on synthesis of MOF-derived carbon composites: innovations in electrochemical, environmental and electrocatalytic technologies [J]. Rsc Advances, 2024,14(38):27575-27607.

[18] Hou S Y, Zhang H Z, Wang P, et al. Multiwall carbon nanotube decorated hemin/Mn-MOF towards BPA degradation through PMS

activation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10:108426.
[19] Han T T, Xiao Y L, Tong M M, et al. Synthesis of CNT@MIL-68(Al) composites with improved adsorption capacity for phenol in aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2015,275:134-141.
[20] Huo X W, Zhou P, Zhang J, et al. N, S-Doped porous carbons for persulfate activation to remove tetracycline: Nonradical mechanism [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,391:122055.
[21] Li B, Zhang C Q, Zuo Q, et al. Goethite-activated carbon as a persulfate activator for effective *Escherichia coli* inactivation [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024,57:104652.
[22] Li H X, Yang Z X, Lu S, et al. Nano-porous bimetallic CuCo-MOF-74 with coordinatively unsaturated metal sites for peroxymonosulfate activation to eliminate organic pollutants: Performance and mechanism [J]. Chemosphere, 2021,273:129643.
[23] Zhang W D, Descorme C, Valverde J L, et al. Cu-Co mixed oxide catalysts for the total oxidation of toluene and propane [J]. Catalysis Today, 2022,384:238-245.
[24] Li H X, Su L Y, Zheng J T, et al. MOFs derived carbon supporting CuCo nanospheres as efficient catalysts of peroxymonosulfate for rapid removal of organic pollutant [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,451:139114.
[25] Li W, Li Y X, Zhang D Y, et al. CuO-Co_3O_4@CeO_2as a heterogeneous catalyst for efficient degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by peroxymonosulfate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,381:121209.
[26] Zhao H, Chen Y, Peng Q, et al. Catalytic activity of MOF(2Fe/Co)/carbon aerogel for improving H_2O_2 and OH generation in solar photo–electro–Fenton process [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017,203:127-137.
[27] Li H, Wan J, Ma Y, et al. Degradation of refractory dibutyl phthalate by peroxymonosulfate activated with novel catalysts cobalt metal-organic frameworks: Mechanism, performance, and stability [J]. Journal of Hazardous Materials, 2016,318:154-163.
[28] Dissegna S, Epp K, Heinz W R, et al. Defective metal-organic frameworks [J]. Advanced Materials, 2018,30(37):1704501.
[29] Liu S Y, Lai C, Zhou X R, et al. Peroxydisulfate activation by sulfur-doped ordered mesoporous carbon: Insight into the intrinsic relationship between defects and $^1O_2$ generation [J]. Water Research, 2022,221:118797.
[30] Liu L, Han C J, Ding G F, et al. Oxygen vacancies-enriched Cu/Co bimetallic oxides catalysts for high-efficiency peroxymonosulfate activation to degrade TC: Insight into the increase of Cu^+ triggered by Co doping [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,450:138302.
[31] Li X, Wang S W, Xu B K, et al. MOF etching-induced Co-doped hollow carbon nitride catalyst for efficient removal of antibiotic contaminants by enhanced perxymonosulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,441:136074.
[32] Hou S Y, Zhang H Z, Wang P, et al. Multiwall carbon nanotube decorated hemin/Mn-MOF towards BPA degradation through PMS activation [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5):108426.
[33] Wang P F, Zhang Y M, Zhu J Y, et al. Catalytic degradation of BPA by bamboo leaf-derived KOH-activated porous biocarbon loaded with $CoFe_2O_4$-activated peroxymonosulfate [J]. Chemical Engineering Journal, 2024,492:151886.
[34] Hu J, Qian B B, Zeng X K, et al. Oxygen vacant Co_3O_4 in situ embedded on carbon spheres: cooperatively tuning electron transfer for boosted peroxymonosulfate activation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021,9(30):16489-16499.
[35] Li Y, Bu J Q, Sun Y R, et al. Efficient degradation of norfloxacin by synergistic activation of PMS with a three-dimensional electrocatalytic system based on Cu-MOF [J]. Separation and Purification Technology, 2025,356:129945.
[36] 竺哲欣,马晓吉,尚志国,等.氯离子对模拟太阳光活化过一硫酸氢钾氧化卡马西平的影响规律 [J]. 环境科学学报, 2021,41(6):2131-2137.
Zhu Z X, Ma X J, Shang Z G, et al. The influence of chloride ions on the oxidation of carbamazepine by potassium peroxymonosulfate activated by simulated sunlight [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021,41(6):2131-2137.
[37] 石清清,蒲生彦,杨 犀.纳米 Cu^0@Fe_3O_4 活化 PMS 降解对-硝基苯酚的协同反应机制 [J]. 环境科学, 2020,41(10):4615-4625.
Shi Q Q, Pu S Y, Yang X. Synergistic reaction mechanism of nano-Cu0@Fe_3O_4 activated PMS for the degradation of p-nitrophenol [J]. Environmental Science, 2020,41(10):4615-4625.
[38] 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 [J]. 浙江工业大学学报, 2025,53(1):93-103.
Ding C S, Pan Y Q, Lei J, et al. Activation of Iron-Cobalt Metal Oxides by Peroxymonosulfate for the Degradation of Benzothiazole in Water [J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2025,53(1):93-103.
[39] Ma S C, Yang D, Guan Y A, et al. Maximally exploiting active sites on Yolk@shell nanoreactor: Nearly 100% PMS activation efficiency and outstanding performance over full pH range in Fenton-like reaction [J]. Applied Catalysis B-Environment and Energy, 2022,316:121594.
[40] Cao J, Yang Z H, Xiong W P, et al. Peroxymonosulfate activation of magnetic Co nanoparticles relative to an N-doped porous carbon under confinement: Boosting stability and performance [J]. Separation and Purification Technology, 2020,250:117237.
[41] Wu H Z, Yi Q, Li X, et al. Construction of core-shell magnetic metal-organic framework composites Fe_3O_4@MIL-101(Fe, Co) for degradation of RhB by efficiently activating PMS [J]. Rsc Advances, 2024,14(24):16727-16735.
[42] Mao S, Zhao P, Wu Y, et al. Promoting charge migration of $Co(OH)_2$/g-$C_3N_4$by hydroxylation for improved PMS activation: Catalyst design, DFT calculation and mechanism analysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,451:138503.
[43] Zhang J, Zeng H X, Bu L J, et al. Cu^0incorporated cobalt/nitrogen doped carbonaceous frameworks derived from ZIF-67 (Cu@Co–N–C) as PMS activator for efficient degradation of naproxen: Direct electron transfer and $^1O_2$ dominated nonradical mechanisms [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,454(P1):139989.
[44] Kumar A, Ahamad A, Prasad B, et al. Discerning the role of a site cation in $ACoO_3$ perovskites for boosting Co^{3+}/Co^{2+} redox cycle for pollutant degradation: DFT calculation, mechanism and toxicity evolution [J]. Environmental Research, 2024,259:119533.
[45] He B, Song L X, Zhao Z X, et al. $CuFe_2O_4$/CuO magnetic nano-composite activates PMS to remove ciprofloxacin: Ecotoxicity and DFT calculation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,446:137183.
[46] Huang J, Zheng H Y, Xu H, et al. Magnetic bimetallic Fe and Cu-loaded N-doped biochar for the activation of peroxomonosulfate for tetracycline degradation: DFT calculations and mechanism analysis [J]. Applied Surface Science, 2025,679:161158.
[47] Wu S H, Yang C P, Lin Y, et al. Efficient degradation of tetracycline by singlet oxygen-dominated peroxymonosulfate activation with magnetic nitrogen-doped porous carbon [J]. Journal of Environmental Sciences, 2022,115:330-340.
[48] Cai F H, Sun C Y, Sun Z Z, et al. Sulfur-functionalized $CoMn_2O_4$ as a Fenton-like catalyst for the efficient rhodamine B degradation [J]. Applied Surface Science, 2023,623:157044.
[49] Li X, Chen Y L, Xiao C, et al. Manipulating the morphology of self-assembly broccoli-like cobalt nickel spinel for enhancing the peroxydisulfate activation towards highly-effective ciprofloxacin degradation: Radical and non-radical pathways, mechanism and toxicity evaluation [J]. Applied Surface Science, 2023,617:156593.

作者简介：芦天姣(2000-),山西运城人,陕西科技大学硕士研究生,主要研究方向为水处理高级氧化.发表论文 1 篇.1017630474@qq.com.