

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2023.04.017

Cu-MOFs 衍生的片状 CuO 活化过一硫酸盐 降解左氧氟沙星抗生素污染物研究

徐承极, 汪城, 黄玉明

1. 三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715; 2. 西南大学 化学化工学院, 重庆 400715

摘要: 以二维 Cu-MOF 为前体, 在马弗炉中直接加热至 300 °C 制备了片状 CuO, 并用多种技术对其表征, 将其用于活化过一硫酸盐(PMS)降解左氧氟沙星(LVF)抗生素污染物, 优化了 CuO 的制备条件及 PMS 的活化条件. 在优化条件下反应 20 min, CuO/PMS 体系可去除 88.1% 的 LVF, CuO 可重复利用. 机理研究表明, 催化反应过程中 CuO 表面的 Cu^{2+} 部分转化为 Cu^+ , 实现了 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的循环. CuO/PMS 体系中的主要活性中间体为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$, 它们均参与 LVF 降解; 采用 HPLC-MS 技术检出了 17 种降解中间产物, 提出了 LVF 的降解途径. 除 LVF 外, CuO/PMS 体系可有效去除染料(罗丹明 B、孔雀石绿)和其他抗生素(环丙沙星、培氟沙星)等污染物, 具有普遍适用性.

关键词: 金属有机框架; 抗生素降解; 过一硫酸盐; 氧化铜;

左氧氟沙星

中图分类号: X703

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



文章编号: 1673-9868(2023)04-0178-11

Cu-MOFs-Derived Flake-Like CuO to Activate PMS for Degrading Levofloxacin Antibiotics Pollutant

XU Chengji, WANG Chen, HUANG Yuming

1. The Key Laboratory of the Three Gorges Reservoir Region's Eco-Environments, Ministry of Education, Chongqing 400715;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: Flake-like CuO was prepared from two-dimensional Cu-MOF as a precursor by directly heating Cu-MOF to 300 °C. It was characterized by various technologies and used to activate the PMS for degrading levofloxacin (LVF). Its preparation and its use for PMS activation were optimized. Under the opti-

收稿日期: 2022-04-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(42177054).

作者简介: 徐承极, 硕士, 主要从事水污染控制化学研究.

通信作者: 黄玉明, 教授, 博士研究生导师.

mized conditions, 88.1% of LVF was removed in the CuO/PMS system after 20 min reaction. The CuO catalyst can be repeatedly used. The mechanism study indicated the conversion of Cu^{2+} to Cu^+ during catalytic reaction realizing the cycle of $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$. The main active species for the degradation of LVF in the CuO/PMS system were $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$ and $^1\text{O}_2$. During catalytic degradation process, seventeen degradation intermediates of LVE were identified by HPLC-MS. Based on this, the degradation pathway of LVE was proposed. Except LEV, the CuO/PMS can effectively remove toxic dyes, such as rhodamine B and malachite green, and other antibiotics, such as ciprofloxacin and pefloxacin, indicating its good universality.

Key words: metal organic framework; antibiotics degradation; peroxymonosulfate; copper oxide; levofloxacin

左氧氟沙星(LVF)等喹诺酮类抗生素具有抗菌谱广、抗菌活性强、易吸收等特点,使用广泛,已成为城市水体中广泛存在的抗生素和重要污染物^[1]. 研究有效去除水中 LVF 等喹诺酮类药物的新方法具有重要意义. 基于过硫酸盐,尤其是过一硫酸盐(PMS)的高级氧化技术具有性能优异、pH 适用范围广等特点,在污水处理领域具有广阔的应用前景. 研究表明,铁氧化物、锰氧化物和铜氧化物等过渡金属氧化物可以有效活化 PMS,生成高活性自由基,从而降解水中的污染物^[2]. 其中,铜氧化物具有资源丰富、成本低等优点,有良好的应用前景. 然而,与其他金属氧化物类似,CuO 纳米颗粒由于表面效应,易团聚,活性位点暴露不足,限制了其催化活性. 同时,金属氧化物纳米颗粒易受环境酸碱度的影响,发生离子溶出,造成二次污染^[3]. 因此,合理设计和制备高催化活性的 CuO 催化剂具有重要意义.

二维(2D)材料具有独特的片状结构、电子性质和大的比表面积,可增加活性位点的暴露,有利于 PMS 的活化,实现污染物的高效去除^[4]. MOFs 具有高度有序的晶体结构,其活性位点种类多、形态可调,是构建金属氧化物催化剂的理想前体. 2D MOFs 材料同时具有 MOFs 与二维材料的特性^[5],因此,以 MOFs 为前体可望制备催化性能良好的金属氧化物催化剂. 本研究以 Cu-MOFs 为前体,通过在空气中煅烧,制备了片状 CuO,并用多种技术对其形貌和物理化学性质进行表征,将其应用于活化 PMS、降解 LVF 等喹诺酮类抗生素;优化了片状 CuO 的制备条件及其用于活化 PMS,降解 LVF 的反应条件;通过电子顺磁共振(EPR)和自由基清除实验明确了 CuO/PMS 体系降解 LVF 过程中的活性物质,提出了 CuO 活化 PMS 的机理;利用 HPLC-MS 检测了 LVF 降解过程中的中间产物,据此提出了 LVF 在 CuO/PMS 体系中的降解途径. 此外,还研究了 CuO 的重复利用性,以及 CuO/PMS 体系去除毒性染料,如罗丹明 B (RhB)、孔雀石绿(MG)和抗生素,如环丙沙星(CIP)、培氟沙星(PFX)等污染物的效能,考察其普遍适用性.

1 实验方法与材料

1.1 仪器与试剂

采用紫外-可见分光光度计(UV-2450, 岛津苏州)测定 LVF, RhB, MG, CIP, PFX 在其最大吸收波长分别为 287, 553, 618, 278, 275 nm 处的吸光度变化. 使用总有机碳分析仪(岛津, 日本)测定总有机碳(TOC), 评价 LVF 的矿化程度. 全自动比表面积和孔隙度分析仪(Maize, 美国)测定 N_2 吸附-解吸等温曲线数据. pH 计(梅特勒-托利多, 中国)测定溶液 pH 值. 粉末 X-射线衍射仪(XRD, 布鲁克, 德国)分析材料的晶体结构. X 射线光电子能谱(XPS, 赛默飞世尔, 美国)测试元素组成. 扫描电子显微镜(SEM, 日立, 日本)测试催化剂形貌. 透射电子显微镜(TEM, FEI, 美国)测试材料形貌. 电子顺磁共振波谱仪(布鲁克, 德国)测定反应体系中活性氧种类. 高效液相色谱-质谱(HPLC-MS, Thermo Scientific, 美国)测定 LVF 降解的中间产物.

2-甲基咪唑(2-MeIM)、硝酸铜($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和过硫酸氢钾复合盐($\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$, PMS)购自阿拉丁试剂有限公司(上海, 中国). 叔丁醇(TBA)、无水乙醇(EtOH)和 L-组氨酸(L-histidine)由科龙化工有限公司(成都, 中国)提供.

1.2 Cu-MOF 与 CuO 的制备

将 328.4 mg 2-MeIM 和 966.4 mg $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 分别溶于 20 mL 去离子水中, 超声 3 min, 得到均相溶液, 将其混合后, 在室温下持续搅拌 5 h, 离心分离, 得到蓝色产物, 用去离子水洗涤后, 60 °C 干燥过夜即得 Cu-MOF. 将 150 mg Cu-MOF 置于坩埚中, 放入马弗炉加热至 300 °C 并保持 2 h 后自然冷却至室温, 即得 CuO.

1.3 催化降解实验方法

取适量 CuO 超声分散到 50 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 LVF 溶液中, 加入适量 PMS, 反应一定时间后, 取适量溶液, 用 0.25 μm 醋酸纤维素膜过滤后, 测定溶液的吸收光谱及 287 nm 处的吸光度. 为评价 CuO 催化剂的重复利用性, 降解实验结束后, 利用简单的过滤法回收 CuO, 经洗涤和干燥后, 按照同样的实验步骤重复进行 LVF 降解实验.

2 结果与讨论

2.1 材料表征

以 2-MeIM 及 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备了 Cu-MOF, 图 1a 是其 XRD 图谱. 可见, 其特征峰与文献[6]相符, 表明成功制备了 Cu-MOF; 其热解后在 35.49°, 38.67°, 48.67°, 58.25° 和 61.46° 处的峰与 CuO (JCPDS 80-1916) 的 (-111), (111), (-202), (113) 和 (202) 晶面特征峰吻合^[7], 表明热解 Cu-MOF 可成功制备 CuO. 从图 1b 及 1c 的 SEM 图可见, Cu-MOF 及其热解产物均呈二维片层结构, TEM 图进一步证明 CuO 为片层结构(图 1d). HRTEM 图显示 0.232 nm 和 0.252 nm 晶格间距(图 1e 及 1f), 分别是 CuO 的 (111) 和 (-111) 晶面.

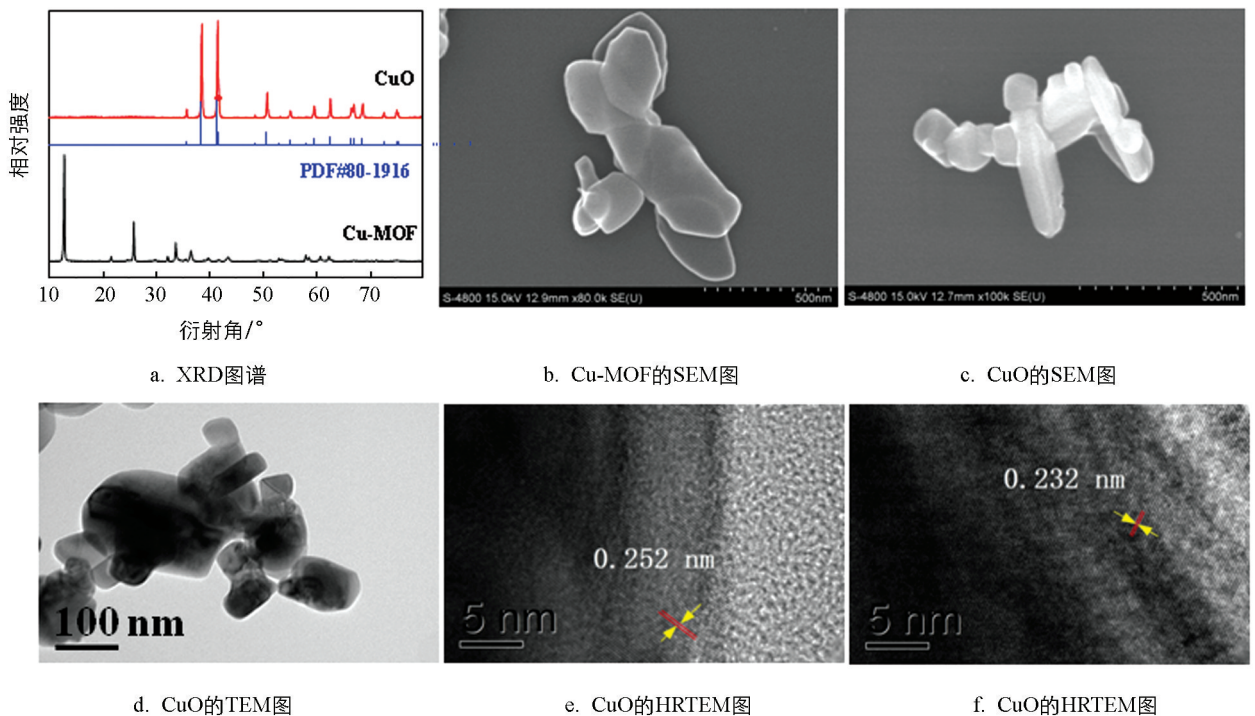


图 1 Cu-MOF 及 CuO 的 XRD 图谱及电镜图

图 2a 的 XPS 结果表明, 制备的 CuO 主要成分为 Cu, C 和 O, 其中 O 1s XPS 谱图可拟合为 3 个峰, 位于 529.8, 531.6, 533.2 eV (图 2b), 分别为晶格氧(O_{lat})、缺陷氧(O_v)和表面羟基氧(O_{sur})^[8]; 而 Cu 2p XPS 谱图在 934.6 eV 的峰为 $Cu^{2+} 2p_{3/2}$ 的特征峰, 与 $Cu^{2+} 2p_{1/2}$ 的高结合能峰相距 19.8 eV (图 2c), 表明制备的 CuO 中铜主要为二价. 反应后, 部分 Cu^{2+} 转化为 Cu^+ , Cu^{2+} 和 Cu^+ 的相对含量分别为 64.4% 和 35.6%; O 相对含量从 41.7% 升至 45.2%; C 相对含量从 30.0% 降至 25.1%.

制备的 CuO 催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线如图 2d 所示, 可见, 吸附-脱附等温线属于典型的 IV 型等温线^[9], 呈现介孔和大孔的结构特征, 其 BET 比表面积为 $13.13 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 18.64 nm. 催化剂良好的孔结构有利于污染物的吸附和传质.

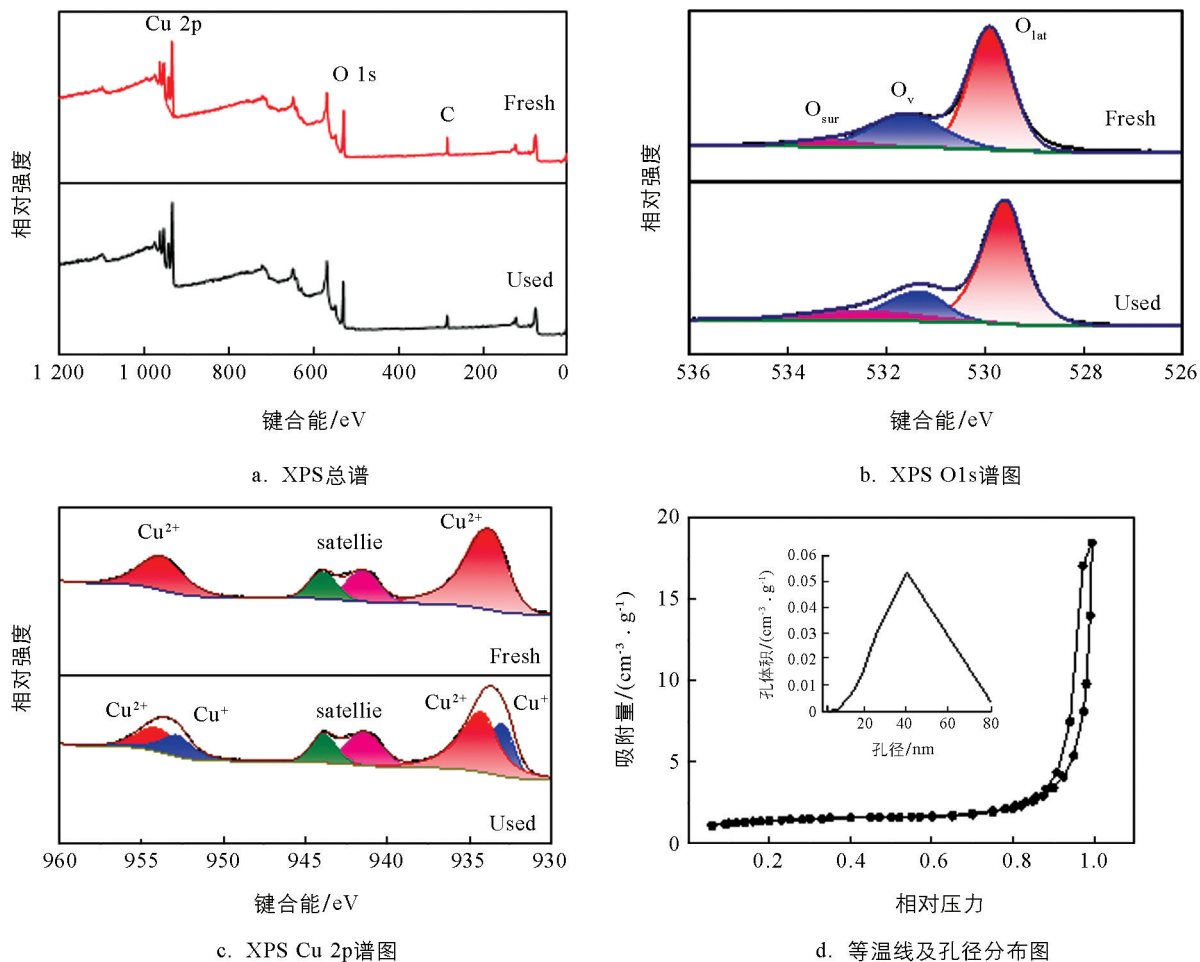


图 2 使用前后 CuO 的 XPS 谱图与吸附-脱附等温线及孔径分布图

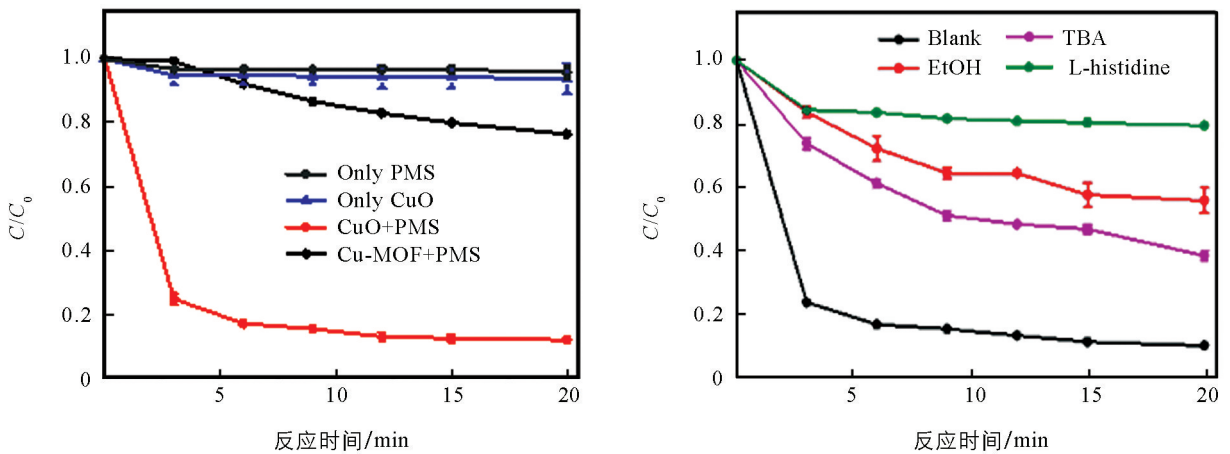
2.2 CuO 活化 PMS 去除 LVF 及机理

图 3a 所示为不同体系中 LVF 的去除效果. 可见, 反应 20 min 后, PMS 直接氧化降解 4.3% 的 LVF, Cu-MOF/PMS 体系能去除 23.7% 的 LVF, 一级去除速率常数(k_{app})为 0.0168 min^{-1} ; CuO/PMS 体系能去除 88.1% 的 LVF, k_{app} 值为 0.1960 min^{-1} . 与 Cu-MOF 比较, CuO 催化剂活化 PMS 可提升 LVF 的去除率约 2.7 倍, 而 k_{app} 值提升约 11 倍. 另外, 反应 20 min 后, CuO 对 LVF 的吸附率仅为 6.3%, 说明 LVF 的去除主要是通过 CuO 活化 PMS 产生活性物质来实现的, 而 PMS 的直接氧化去除及 CuO 的吸附去除作用不大. 从表 1 可见, 与其他催化剂相比, CuO 具有使用量低、PMS 消耗较小、反应时间短等特点.

表 1 各种催化剂活化 PMS 降解左氧氟沙星比较

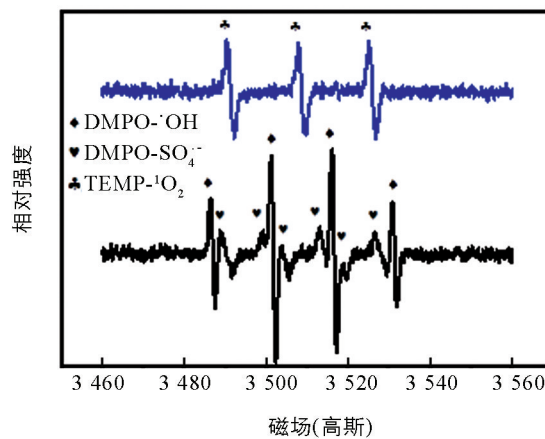
催化剂	LVF 质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	催化剂用量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	PMS 质量浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	反应时间/ min	降解率/ %	文献
CuO	10	100	200	20	88.1	本文
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cu}_x\text{O}$	10	1 400	180	60	99.5	[10]
CuFe_2O_4	15	3 000	3 000	60	75.7	[11]
$\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$	5	1 000	203	60	86.5	[12]
$\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{NC}$	15	300	300	90	84.9	[13]
B/N-C@Fe	50	200	2 000	120	85.5	[14]

为查明 CuO/PMS 体系中的活性物质, 实验测试了 EtOH($\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 捕获剂^[15])、L-组氨酸($^1\text{O}_2$ 捕获剂^[16])和叔丁醇(TBA, $\cdot\text{OH}$ 捕获剂^[8])的作用(图 3b). 可见, 3 种物质的加入均显著抑制 LVF 降解, 表明 CuO/PMS 体系中的活性氧为 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$; 电子顺磁共振测试进一步证明了 CuO/PMS 体系中产生了这 3 种活性氧, 如图 3c 所示, 可清楚地观察到 1 : 2 : 2 : 1 的 DMPO- $\cdot\text{OH}$ 加合物特征信号峰, 表明 $\cdot\text{OH}$ 的产生; 同时观察到 DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 加合物的特征信号, 表明 CuO/PMS 体系中有 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 产生. 此外, 也有 TEMP- $^1\text{O}_2$ 加合物特征的三线谱峰, 表明 CuO-PMS 体系中有 $^1\text{O}_2$ 产生. 为深入理解 CuO 活化 PMS 的机理, 比较了反应前后催化剂中铜的价态变化. 如图 2c 所示, 反应前 CuO 表面铜主要是 Cu^{2+} , 反



a. 不同体系中LVF的去除

b. 捕获剂影响



c. EPR谱图

图 3 不同体系中 LVF 的去除及活性氧捕获结果

应后 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 中位于 932.9 eV 和 934.2 eV 的峰属于 Cu^+ 和 Cu^{2+} , 表明催化过程中 CuO 上的 Cu^{2+} 部分转化为 Cu^+ (方程 1), Cu^{2+} 和 Cu^+ 的相对含量分别为 64.4% 和 35.6%. 生成的 Cu^+ 被 PMS 氧化成为 Cu^{2+} (方程 2), 实现了 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 的循环.

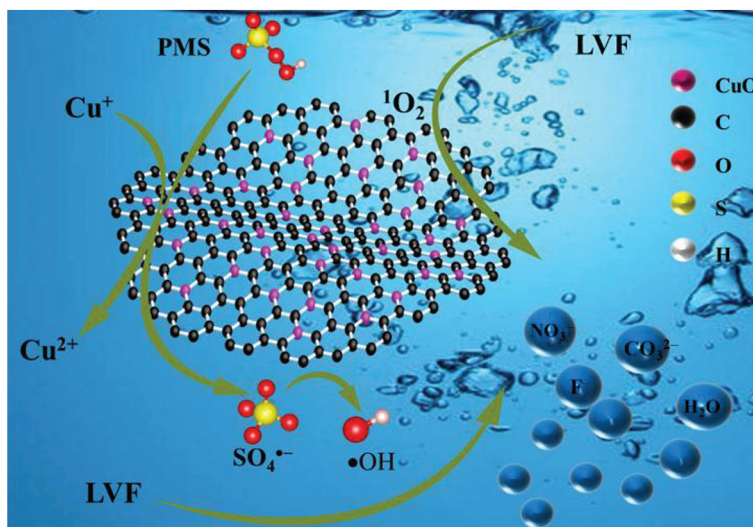
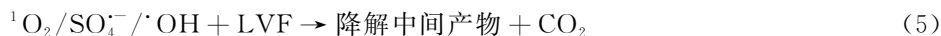


图 4 CuO 活化 PMS 降解左氧氟沙星的机理示意图

综上, 提出了 CuO 活化 PMS, 降解 LVF 的可能机理, 如图 4 所示. 首先, CuO 表面 Cu^{2+} 活化 PMS 生成 $\text{SO}_5^{\cdot-}$, Cu^{2+} 还原为 Cu^+ , 生成的 Cu^+ 被 HSO_5^- 氧化成 Cu^{2+} , 同时生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (方程 2), $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 H_2O 反应生成 $\cdot\text{OH}$ (方程 3)^[17]. 其次, 生成的 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 进一步生成 $^1\text{O}_2$ (方程 4)^[18]. 这些自由基攻击 LVF 使其降解 (方程 5).



2.3 CuO 制备条件优化及 PMS 活化条件优化

研究了 2-MeIM 与 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比 (分别为 1:1, 2:1 及 3:1) 及煅烧温度 (300, 400, 500, 600 °C) 对制备的催化剂去除 LVF 效率的影响. 结果表明, 随着 2-MeIM 量的增加, LVF 的去除率降低, 分别为 88.1%, 87.3%, 46.5%. 这是由于制备的催化剂中 Cu 含量随 2-MeIM 量的增加而降低, 分别为 903.8, 784.0, 644.0 mg/g, 导致活性位点减少, 不利于 PMS 活化. 实验选择摩尔比 1:1 制备催化剂.

随着煅烧温度增加, LVF 的去除率分别为 88.1%, 85.4%, 84.2% 和 77.7%, 选择 300 °C 制备催化剂. 研究了 PMS 质量浓度、催化剂用量及初始 pH 值对去除 LVF 的影响. 从图 5a 可知, 当 PMS 质量浓度为 50, 100, 200, 300 mg/L 时, LVF 的去除率分别为 73.3%, 80.9%, 87.8%, 87.9%. PMS 质量从 50 mg/L 增加到 200 mg/L 时, k_{app} 值从 0.133 min^{-1} 增加到 0.198 min^{-1} , 当 PMS 质量超过 200 mg/L 时, k_{app} 值和去除率变化缓慢. 实验选择 PMS 质量浓度为 200 mg/L. 从图 5b 可知, 随催化剂质量浓度增加, LVF 的去除率增加. 如当 CuO 质量浓度为 25, 50, 100, 200 mg/L 时, 反应 20 min 后, LVF 的去除率分别为 58.4%, 81.7%, 88.1%, 88.8%, 对应的 k_{app} 分别为 0.044, 0.165, 0.196, 0.215 min^{-1} . 但当 CuO 质量浓度超过 100 mg/L 时对 LVF 的去除变慢, 故选择 CuO 质量浓度为 100 mg/L. 研究了初始 pH 值在 3~10 范围内对 LVF 去除率的影响, 结果列于图 5c. 可见, 反应 20 min 后, LVF 的去除率分别为 72.3%, 84.9%,

85.2%, 88.1%, 88.1%, 88.8%, 85.3%, 87.1%。除 pH 值为 3 外, 其余 pH 值对反应体系去除 LVF 的影响较小, 表明 CuO 活化 PMS 有较宽的 pH 范围。选择不调节 pH 值的 LVF 溶液(pH 值为 6.2)进行实验。在上述优化条件下, 测试了 LVF 在 CuO/PMS 体系中的矿化度(总有机碳 TOC 去除率), 如图 5d 所示, 反应 10, 30, 50, 70, 90 min 后 LVF 的矿化率分别为 11.8%, 31.6%, 36.3%, 40.1%, 59.1%, 表明 CuO/PMS 体系能够有效矿化 LVF。

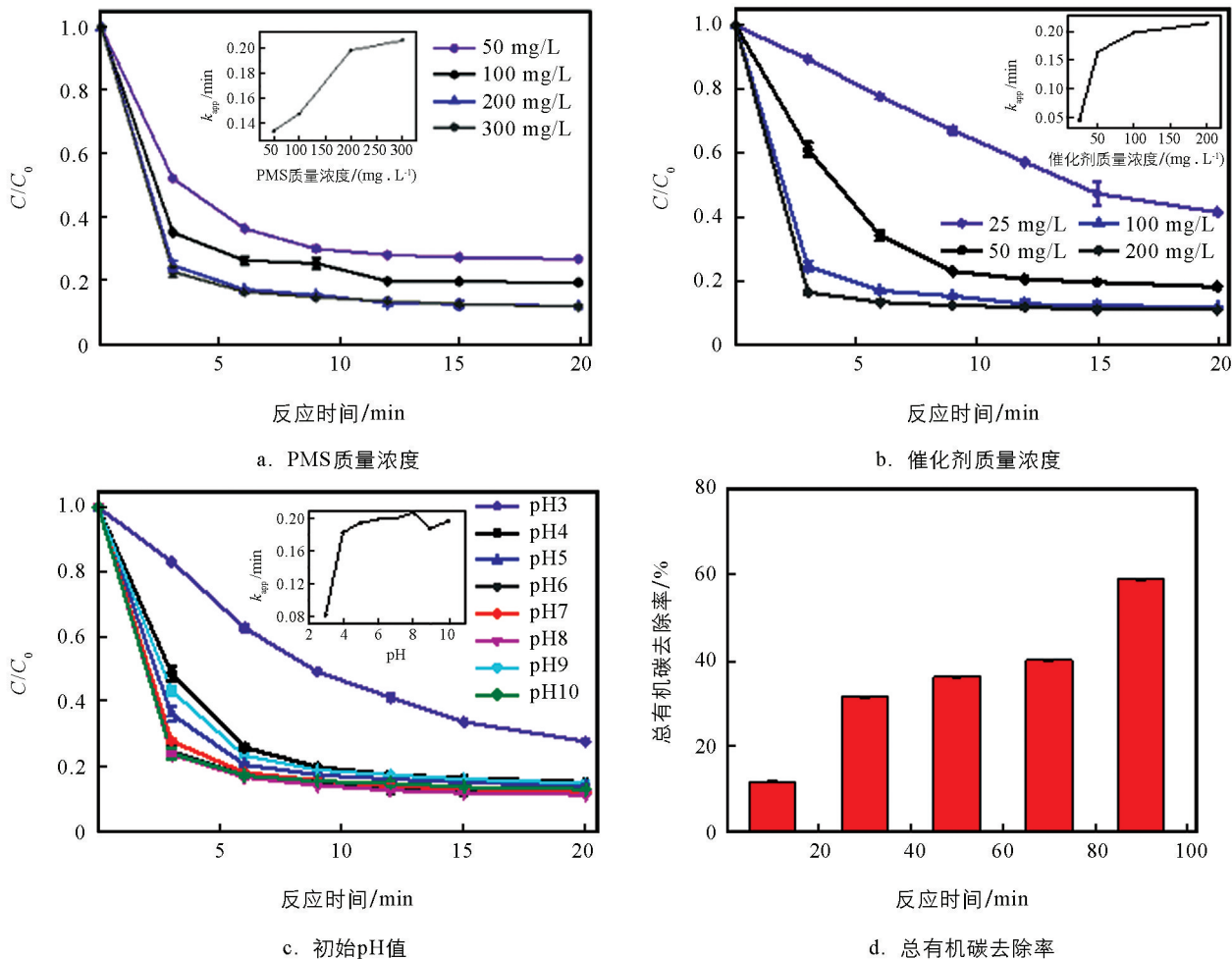


图 5 各因素影响及总有机碳去除率

2.4 CuO/PMS 体系中 LVF 可能的降解途径

为了深入研究 CuO/PMS 体系中 LVF 的降解途径, 采用 HPLC-MS 检测降解过程的中间产物, 结果检出了 17 个中间产物, 如图 6 所示。根据前期文献的研究^[19], 提出了可能的 LVF 转化途径。从图 6 可知, LVF 的降解包括哌嗪环和苯环键的断裂以及甲基、羧基和氟离子的脱除等过程。哌嗪环是一个非常敏感的活性位点, 容易受到 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的攻击^[16]。首先, LVF 的哌嗪环被攻击形成 LVF1, 羧基、甲基氧化形成 LVF4。再通过脱羧作用和哌嗪环上的 N-C 键氧化, 分别形成 LVF9 和 LVF5。LVF6, LVF7 和 LVF8 的形成主要归因于吗啉结构的破坏、羧基和氟离子的脱除。此外, LVF4 哌嗪环上的碳链被氧化形成 LVF13, 在活性物质的攻击下进一步氧化为 LVF10, LVF10 通过脱甲基和氟离子离去分别形成 LVF11 和 LVF14, 接着其被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 攻击导致中间体的结构进一步被破坏, 生成 LVF16 和 LVF17。最后, 中间体被氧化成各种小分子。

2.5 无机阴离子的影响

实际水体中存在各种无机阴离子, 比如氯离子(Cl^-)、硝酸根离子(NO_3^-)、碳酸氢根离子(HCO_3^-)和

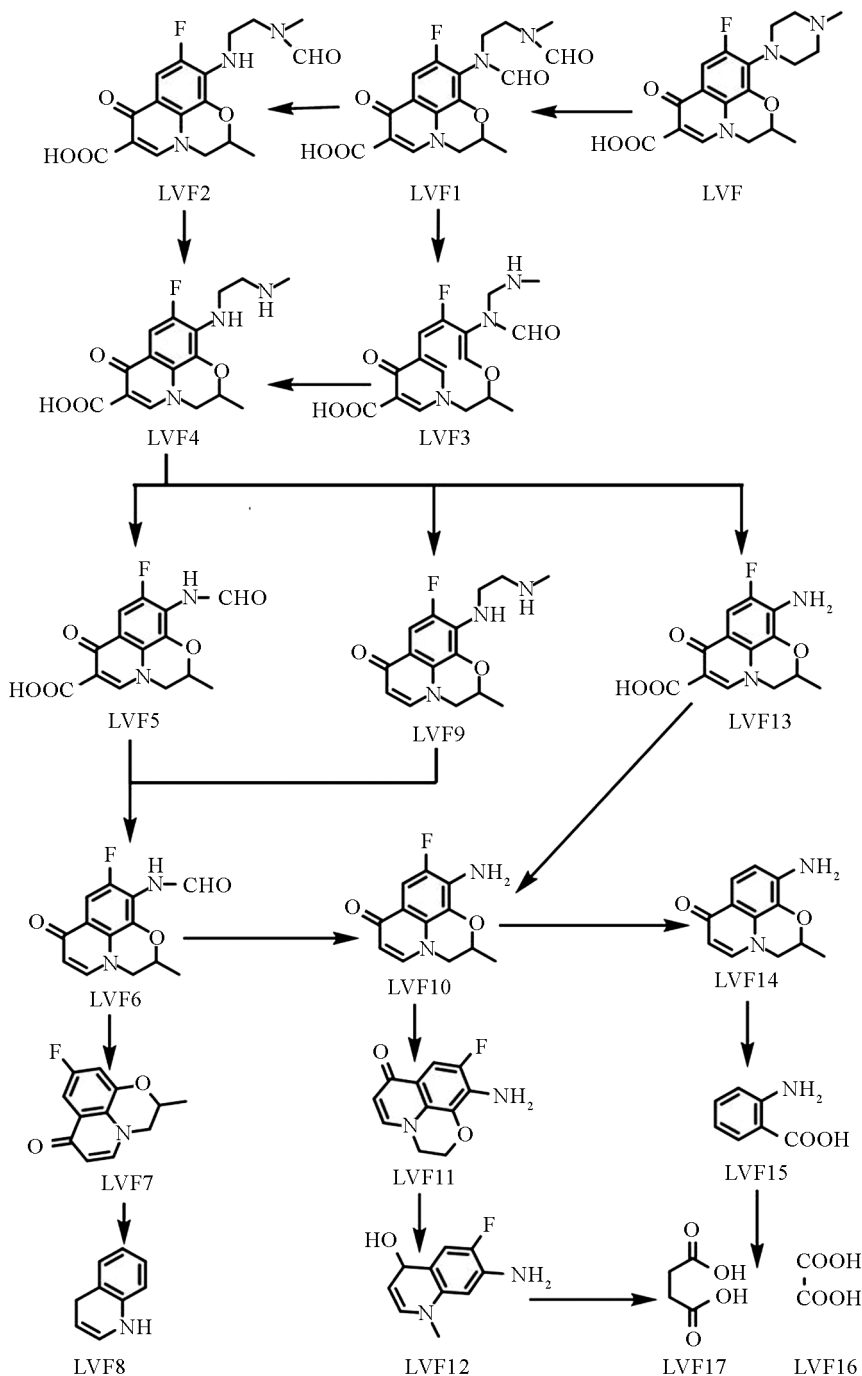
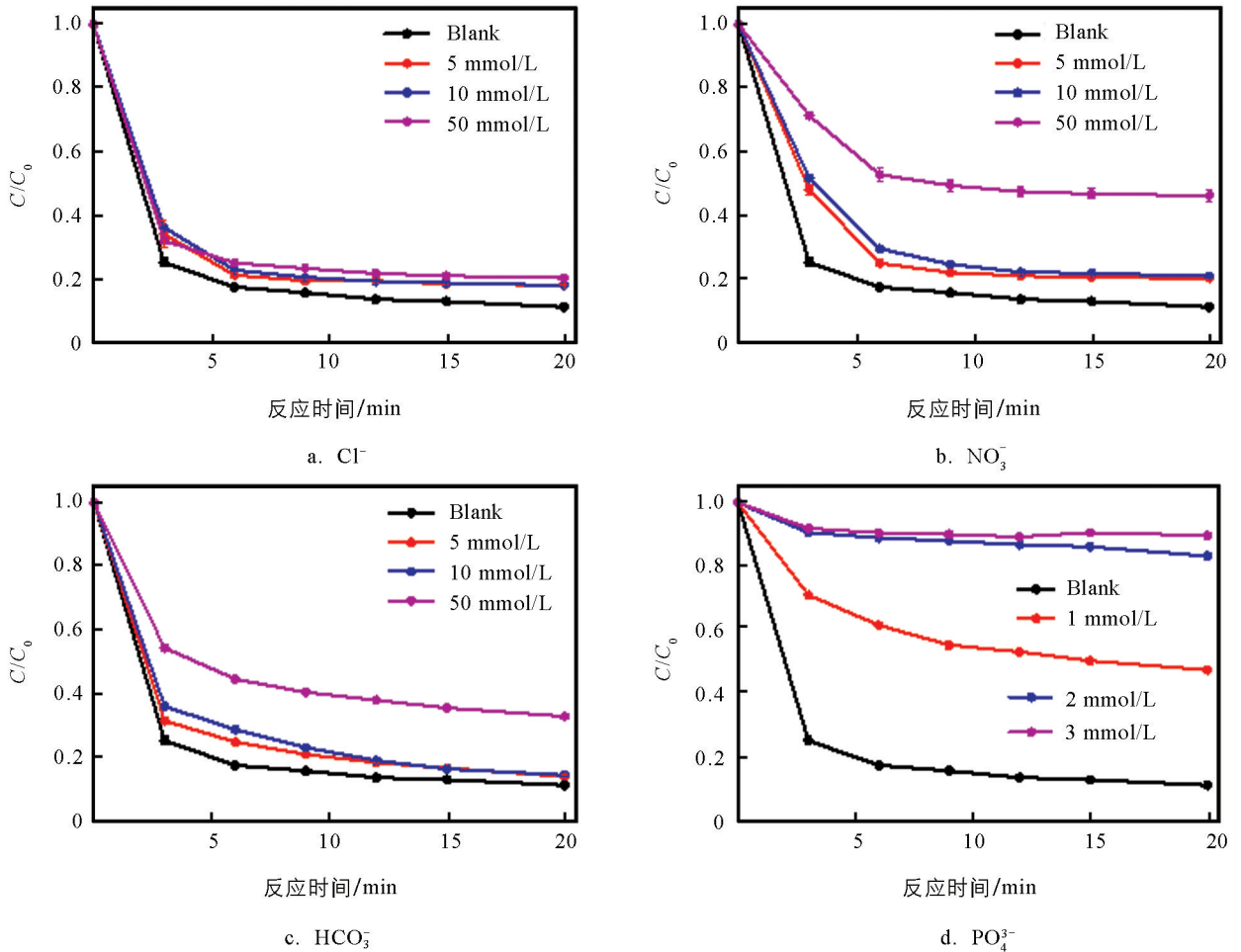
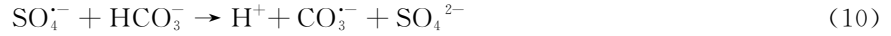


图 6 左氧氟沙星降解中间产物及可能的途径

磷酸根离子(PO_4^{3-})等, 这些无机阴离子可能会对 CuO/PMS 体系去除实际水体中的 LVF 产生影响. 因此, 研究了这些无机阴离子对 CuO/PMS 体系去除 LVF 的影响. 如图 7a 所示, 5, 10, 100 mmol/L 的 Cl^- 对反应有一定的抑制作用. 这是由于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 易于被 Cl^- 清除, 生成氧化性较差的氯自由基(Cl^\cdot 和 $\text{Cl}_2^{\cdot-}$)^[20-21], 过程如方程 6 和 7 所示.

此外, NO_3^- 对 LVF 降解也有抑制作用. 如图 7b 所示, 当加入 5 mmol/L NO_3^- 或 10 mmol/L NO_3^- 时, 虽然降低了降解速率, 但能取得较为理想的去除率. 当进一步加大 NO_3^- 的浓度至 50 mmol/L 时, LVF 的降解受到显著抑制, 其去除率下降到 53.86%. 这一现象可以解释为大量的 NO_3^- 能与 $^\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应生成氧化能力更弱的 NO_3^\cdot ^[19-22] (方程 8 和 9). 与 Cl^- 和 NO_3^- 类似, HCO_3^- 同样能够与自由基

反应生成氧化能力更弱的 $\text{CO}_3^{\cdot-}$ (方程 10 和 11)^[23]. 如图 7c 所示, 加入 5, 10, 100 mmol/L HCO_3^- 后, LVF 的去除率降至 86.05%, 85.66%, 67.17%. 在 PO_4^{3-} 的存在下, LVF 的降解被显著抑制(图 7d), 可能是由于以下原因所致: ① Cu^{2+} 与 PO_4^{3-} 络合, 遮蔽活性位点^[19]. ② 溶液呈强碱性, 不利于催化反应进行, 实验发现 1 mmol/L 的 PO_4^{3-} 溶液呈现强碱性(pH 值为 11.34).

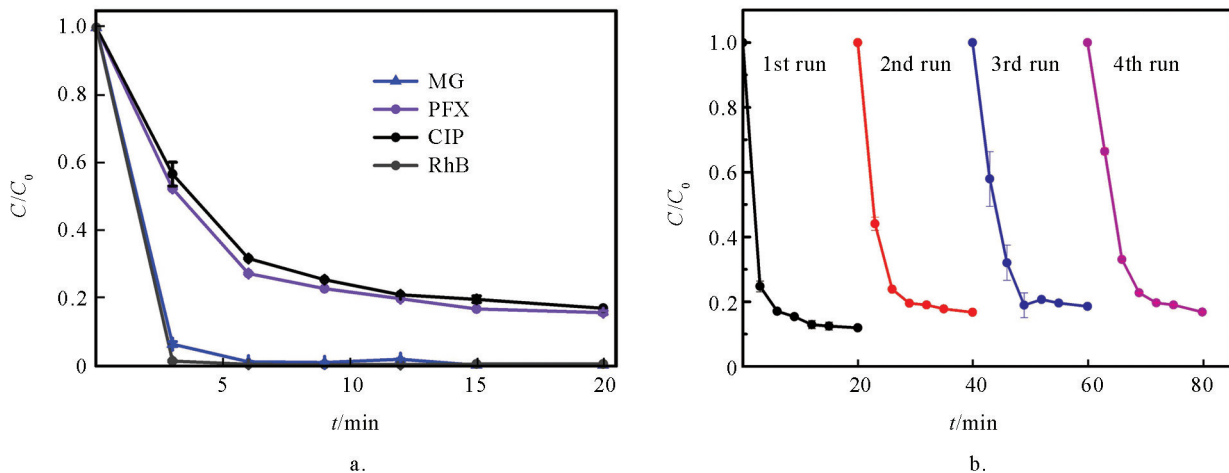


反应条件: 100 mg/L CuO, 200 mg/L PMS, 10 mg/L LVF, pH=6.2, 25 °C.

图 7 水中无机阴离子对 CuO/PMS 体系的影响

2.6 CuO 催化剂的普适性和重复利用性能

分别测试了 CuO/PMS 体系去除染料及抗生素等的效果, 以评价 CuO/PMS 体系去除其他有机污染物的普遍适用性, 结果如图 8a 所示. 可见, CuO/PMS 体系对 MG, PFX, CIP, RhB 的去除率分别为 100%, 84.4%, 83.2%, 100%, 表明 CuO/PMS 体系可有效去除这些污染物, 具有普遍适用性. 为评价 CuO 的重复利用性, 降解实验结束后, 通过过滤回收催化剂, 经洗涤和干燥后, 即完成 CuO 的再生, 并将该再生材料用于 LVF 的降解实验, 结果如图 8b 所示. 可见, 4 次循环利用中 LVF 的去除率分别为 88.1%, 83.3%, 82.5%, 83.3%, 证明 CuO 具有良好的可重复利用性.



反应条件: 100 mg/L CuO, 200 mg/L PMS, 10 mg/L LVF, pH=6.2, 25 °C.

图 8 不同污染物在 CuO/PMS 体系中的降解效果与 CuO 循环利用实验

3 结论

利用 2D Cu-MOF 为前体成功制备了二维片状 CuO 纳米材料, 用于活化 PMS, 降解 LVF. 各种结果表明, 制备的 CuO 保留了 Cu-MOF 的形貌, 呈现片状结构, CuO 表面铜主要是 Cu^{2+} . 催化降解实验表明, CuO 催化剂活化 PMS 可有效去除 LVF. 机理研究表明, 反应后材料表面生成了 Cu^+ , 表明催化反应过程中 CuO 材料中的 Cu^{2+} 部分转化为 Cu^+ . CuO/PMS 体系中的主要活性中间体为 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$, 它们均参与了 LVF 的降解. HPLC-MS 分析表明, LVF 降解过程中产生了 17 种中间产物. 根据以上结果, 提出了 CuO 活化 PMS 的机理及 LVF 降解的可能途径. 研究了初始溶液 pH 值、PMS 用量、催化剂用量等对 CuO/PMS 体系降解 LVF 的影响, 获得了优化的反应条件. CuO 在 pH 值范围为 4~10 表现出良好的 PMS 活化能力, 有良好的重复使用性和普遍适用性.

参考文献:

- [1] YANG X L, XIE X Y, LI S Q, et al. The POM@MOF Hybrid Derived Hierarchical Hollow Mo/Co Bimetal Oxides Nanocages for Efficiently Activating Peroxymonosulfate to Degrade Levofloxacin [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126360.
- [2] 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.
- [3] LI R, CHAN K C, LIU X J, et al. Synthesis of Well-Aligned CuO Nanowire Array Integrated with Nanoporous CuO Network for Oxidative Degradation of Methylene Blue [J]. *Corrosion Science*, 2017, 126: 37-43.
- [4] LIU X H, MA T T, PINNA N, et al. Two-Dimensional Nanostructured Materials for Gas Sensing [J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(37): 1702168.
- [5] LIU W X, YIN R L, XU X L, et al. Structural Engineering of Low-Dimensional Metal-Organic Frameworks: Synthesis, Properties, and Applications [J]. *Advanced Science (Weinheim, Baden-Wuerttemberg, Germany)*, 2019, 6(12): 1802373.
- [6] 郭昊, 孙涛涛, 王笑, 等. 一类沸石咪唑酯骨架材料 Cu-ZIF 的合成及作为催化剂的应用, CN109020891B [P]. 2022-07-19.
- [7] DING Y, PAN C, PENG X, et al. Deep Mineralization of Bisphenol a by Catalytic Peroxymonosulfate Activation with Nano CuO/ Fe_3O_4 with Strong Cu-Fe Interaction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123378.
- [8] LU X F, CHEN Y, WANG S B, et al. Interfacial Manganese Oxide and Cobalt in Porous Graphitic Carbon Polyhedrons Boosts Oxygen Electrocatalysis for Zn-Air Batteries [J]. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla)*, 2019, 31(39):

e1902339.

- [9] ZHANG T, YUE X, GAO L, et al. Hierarchically Porous Bismuth Oxide/Layered Double Hydroxide Composites: Preparation, Characterization and Iodine Adsorption [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 144: 220-227.
- [10] 张万鹏, 郑立庆, 杨鑫雨, 等. 球磨-煅烧法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Cu}_x\text{O}$ 及其活化 Oxone 降解盐酸左氧氟沙星 [J]. *中国环境科学*, 2020, 40(1): 143-152.
- [11] ZHAO J, XIAO P F, HAN S, et al. Preparation of Magnetic Copper Ferrite Nanoparticle as Peroxymonosulfate Activating Catalyst for Effective Degradation of Levofloxacin [J]. *Water Science and Technology: a Journal of the International Association on Water Pollution Research*, 2022, 85(2): 645-663.
- [12] LIU Y, GUO H, ZHANG Y, et al. Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate by Sillenite $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{40}$: Singlet Oxygen Generation and Degradation for Aquatic Levofloxacin [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 128-137.
- [13] DONG Z T, NIU C G, GUO H, et al. Anchoring CuFe_2O_4 Nanoparticles into N-Doped Carbon Nanosheets for Peroxymonosulfate Activation: Built-in Electric Field Dominated Radical and Non-Radical Process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 130850.
- [14] ZHOU H, WU S, ZHOU Y, et al. Insights into the Oxidation of Organic Contaminants by Iron Nanoparticles Encapsulated within Boron and Nitrogen Co-Doped Carbon Nanoshell: Catalyzed Fenton-Like Reaction at Natural pH [J]. *Environment International*, 2019, 128: 77-88.
- [15] ZHOU P, ZHANG J, ZHANG Y, et al. Degradation of 2, 4-Dichlorophenol by Activating Persulfate and Peroxomonosulfate Using Micron or Nanoscale Zero-Valent Copper [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 1209-1219.
- [16] LI W, LI S, TANG Y, et al. Highly Efficient Activation of Peroxymonosulfate by Cobalt Sulfide Hollow Nanospheres for Fast Ciprofloxacin Degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 121856.
- [17] LI Z Y, WANG F, ZHANG Y, et al. Activation of Peroxymonosulfate by $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ Composite Catalyst for Efficient Bisphenol a Degradation: Synthesis, Catalytic Mechanism and Products Toxicity Assessment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 423: 130093.
- [18] LI N, LI R, DUAN X G, et al. Correlation of Active Sites to Generated Reactive Species and Degradation Routes of Organics in Peroxymonosulfate Activation by Co-Loaded Carbon [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(23): 16163-16174.
- [19] LYU J, GE M, HU Z, et al. One-Pot Synthesis of Magnetic $\text{CuO/Fe}_2\text{O}_3\text{/CuFe}_2\text{O}_4$ Nanocomposite to Activate Persulfate for Levofloxacin Removal: Investigation of Efficiency, Mechanism and Degradation Route [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124456.
- [20] HU P D, LONG M C. Cobalt-Catalyzed Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation: a Review on Heterogeneous Catalysts and Applications [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 103-117.
- [21] ZHANG W Q, ZHOU S Q, SUN J L, et al. Impact of Chloride Ions on UV/ H_2O_2 and UV/Persulfate Advanced Oxidation Processes [J]. *Environmental Science and Technology*, 2018, 52(13): 7380-7389.
- [22] YAN J, LI J, PENG J, et al. Efficient Degradation of Sulfamethoxazole by the $\text{CuO@Al}_2\text{O}_3$ (EPC) Coupled PMS System: Optimization, Degradation Pathways and Toxicity Evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 1097-1110.
- [23] ZHU M P, YANG J C E, DUAN X, et al. Interfacial CoAl_2O_4 from $\text{ZIF-67@}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Pellets Toward Catalytic Activation of Peroxymonosulfate for Metronidazole Removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125339.