

# 花状氧化铜的制备及其 光类芬顿降解四环素研究

周兵利\*, 李倩

(河南省洛阳生态环境监测中心, 河南 洛阳 471000)

**摘要:**以泡沫铜(Cu Foam)为原料,在过硫酸钠(PDS)和氢氧化钠(NaOH)混合溶液中氧化形成中间体 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 纳米线,之后在高温下加热制备出花状 $\text{Cu}@\text{CuO}$ ,用于高效活化过硫酸盐(PMS)光降解四环素(TC)。采用SEM(扫描电子显微镜)、EDS(能量散射光谱)、XRD(X射线衍射)、Raman(拉曼光谱)和XPS(X射线光电子能谱)对 $\text{Cu}@\text{CuO}$ 进行了表征,探究了反应体系、PMS投加量、pH对TC降解率的影响。通过自由基猝灭实验,推测了 $\text{Cu}@\text{CuO}$ 活化PMS光降解TC的机理。结果表明, $\text{Cu}@\text{CuO}$ 在PMS投加量0.05 g、pH=7以及光照的条件下, $\text{Cu}@\text{CuO}/\text{PMS}/\text{light}$ 体系具有最佳降解效果。在10 min时,TC的降解率高达96.81%。 $\text{Cu}@\text{CuO}/\text{PMS}/\text{light}$ 体系在降解TC过程中,主要产生了 $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 等活性物种, $\text{Cu}@\text{CuO}/\text{PMS}/\text{light}$ 体系通过自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ )与非自由基( $\text{e}^-$ 、 $\text{h}^+$ 、 $^1\text{O}_2$ )途径降解TC。豆芽生长情况实验表明降解后水毒性降低。

**关键词:**泡沫铜;  $\text{Cu}@\text{CuO}$ ; 光类芬顿; 过一硫酸盐; 四环素

中图分类号:TQ244.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)02-0211-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.02.033

## Preparation of flower-like copper oxide and its photo-like fenton degradation performance of tetracycline

ZHOU Bing-li\*, LI Qian

(Luoyang Ecological Environment Monitoring Center of Henan Province, Luoyang 471000, China)

**Abstract:** Copper foam (Cu Foam) was utilized as a precursor for oxidation in a mixed solution of sodium persulfate (PDS) and sodium hydroxide (NaOH), resulting in the formation of  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  nanowires as intermediate products. Subsequently, flower-like  $\text{Cu}@\text{CuO}$  was synthesized via high-temperature treatment and employed for the efficient activation of peroxymonosulfate (PMS) in the photodegradation of tetracycline (TC). The  $\text{Cu}@\text{CuO}$  was characterized using SEM, EDS, XRD, Raman spectroscopy and XPS. The effects of reaction system such as PMS dosage, and pH on the degradation rate of tetracycline (TC) were also investigated. The mechanism of  $\text{Cu}@\text{CuO}$ -mediated PMS activation for the photodegradation of tetracycline (TC) was hypothesized through radical quenching experiments. The results indicated that the  $\text{Cu}@\text{CuO}/\text{PMS}/\text{light}$  system exhibited optimal degradation performance under the conditions of 0.05 g PMS dosage, pH=7, and light irradiation. Under the conditions of 10 minutes, the degradation rate of tetracycline (TC) reached as high as 96.81%. During the degradation of TC, the  $\text{Cu}@\text{CuO}/\text{PMS}/\text{light}$  system predominantly generated reactive species such as  $^1\text{O}_2$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$ ,  $\text{h}^+$ ,  $\cdot\text{OH}$  and  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ . The  $\text{Cu}@\text{CuO}/\text{PMS}/\text{light}$  system degraded TC through both radical ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$ ) and non-radical ( $\text{e}^-$ ,  $\text{h}^+$ ,  $^1\text{O}_2$ ) pathways. The bean sprout growth experiment demonstrated that the water after degradation showed less toxicity.

**Key words:** Cu foam;  $\text{Cu}@\text{CuO}$ ; photo-like fenton; peroxymonosulfate; tetracycline

在过去几十年中,非生物降解有机污染物排放引发的水污染,尤其是抗生素类四环素作为高生物毒性的有害物质,已成为对生态环境和人类健康的严重威胁<sup>[1-2]</sup>。由于常规废水处理过程的净化效率有限,抗生素污染物常常出现在地表水和地下水中<sup>[3-4]</sup>。因此,研究者提出了多种去除水体中抗生素的技术,其中过硫酸盐高级氧化法(AOPs)被广泛认为是一种有效的水体污染物去除方法<sup>[3,5]</sup>。传统上,过氧化单硫酸盐(PMS)或过二硫酸盐(PDS)的活化通过电子或能量转移裂解过氧键(O—O),从而生成高活性氧物种(ROS)以促进污染物的

降解<sup>[6]</sup>。

通过非均相催化过程活化PMS以产生活性物种(ROS)的研究已得到广泛关注<sup>[7-8]</sup>。由于金属基催化剂在不同价态之间具有高效的电荷转移能力,并且稀土元素的丰度进一步增强了其催化性能,金属基催化剂已被证明是有效的PMS活化剂<sup>[9]</sup>。 $\text{CuO}$ 作为一种典型的过渡金属氧化物,具有多种形态结构和较强的电子转移能力,已被广泛应用于PMS的有效活化<sup>[10-11]</sup>。

本研究制备了以泡沫铜(Cu Foam)为原料的花状 $\text{Cu}@\text{CuO}$ 催化剂,并通过PMS活化在降解TC污

收稿日期:2025-05-13;修回日期:2025-12-08

作者简介:周兵利(1978-),女,本科,高级工程师,主要研究方向为生态环境监测和污染物处理,通讯联系人,LYZBL91166@163.com。

染物中表现出优异的催化性能。对 Cu@CuO 催化剂的形貌结构、降解效率、电子转移情况、降解过程中产生的自由基、降解机理以及四环素(TC)降解产物的毒性进行了全面的研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

过硫酸钠(PDS)、NaOH、HCl、甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)均购自天津天力化学试剂有限公司。草酸铵(AO)购自天津科密欧化学试剂有限公司。过硫酸氢钾(PMS)、对苯醌(p-BQ)、组氨酸(L-His)均购自上海麦克林生化科技有限公司。Cu Foam 购自苏州科盛和金属材料有限公司。

Quanta250 FEG 型扫描电子显微镜(SEM), FEI 捷克有限公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD), 德国 Bruker 公司; In Via Reflex 型激光拉曼光谱仪(Raman), 英国 Renishaw 公司; Kratos AXIS Ultra DLD 型 X 射线光电子能谱(XPS), 英国 Kratos 公司; BeNano 180 Zeta 型电化学工作站, 武汉科思特仪器股份有限公司。

### 1.2 样品制备

Cu@CuO 制备: 采用 HCl 溶液(质量分数为 37%)、乙醇和去离子水依次清洗 Cu Foam (2.0 cm×3.0 cm) 15 min, 进行预处理, 以去除表面氧化物层, 随后在 60℃ 烘箱中彻底干燥。在典型程序中, 搅拌下将 80.0 mL 4 mol/L NaOH 与 0.187 5 mol/L PDS 溶液混合, 直至溶液变为透明。然后将预处理后的 Cu Foam (2 cm×3 cm) 在室温下浸入上述混合溶液中约 20 min。反应后, 取出蓝色 Cu@Cu(OH)<sub>2</sub> 纳米线, 用乙醇和去离子水洗涤 3 次, 然后在 60℃ 的真空干燥箱中干燥, 得到 Cu@Cu(OH)<sub>2</sub> 前驱体。再将 Cu@Cu(OH)<sub>2</sub> 前驱体置于 200℃ 真空干燥箱中加热 2 h, 使 Cu(OH)<sub>2</sub> 脱水转化为 CuO, 得到 Cu@CuO 催化剂。

### 1.3 测试与表征

采用 SEM、EDS(能量色散 X 射线光谱)、XRD、Raman 对样品形貌结构进行表征; 采用 XPS 分析样品表面价态分布; 利用电化学工作站对样品进行电化学阻抗谱(EIS)测试。

### 1.4 光催化实验

在磁力搅拌烧杯中进行, 使用 300 W 氙灯模拟可见灯光, 依据 TC 降解率评估 Cu@CuO 催化剂在活化 PMS 中的催化活性。详细地, 将 2 cm×3 cm Cu@CuO 加入到 100 mL TC (10 mg/L) 中, 在室温下

搅拌 30 min 以达到吸附-解吸平衡后, 加入一定量的 PMS, 使用 1 mol/L NaOH 或 HCl 调节溶液的 pH, 同时开启光源开始反应。反应开始后, 在一定的时间间隔(2、4、6、8、10 min), 收集 3 mL 反应悬浮液并用 0.22 μm 过滤器过滤, 使用紫外分光光度计在 357 nm 处测量溶液的吸光度。

在 TC 降解实验的基础上, 添加相对应的牺牲剂检测自由基。

## 2 结果和讨论

### 2.1 Cu@CuO 的结构表征

#### 2.1.1 XRD 和 Raman 分析

图 1(a) 为 Cu Foam 的 XRD 图, 在 43.2°、50.3° 和 74.4° 处具有 3 个强衍射峰, 其属于 Cu Foam 中的金属铜(JCPDS 04—0836)。图 1(b) 为 Cu@CuO 的 XRD 图, 其中在 2θ 为 35.5° 和 38.9° 处的衍射峰与 CuO 的标准 XRD 图案一致(JCPDS 48—1548), 证明 Cu@CuO 制备成功。

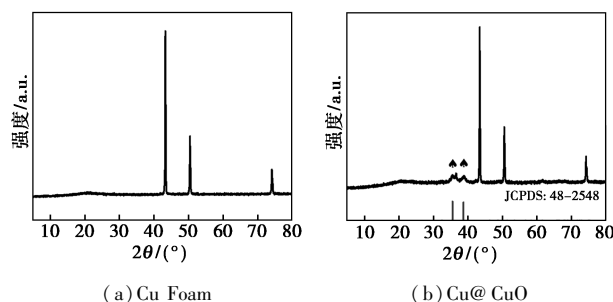
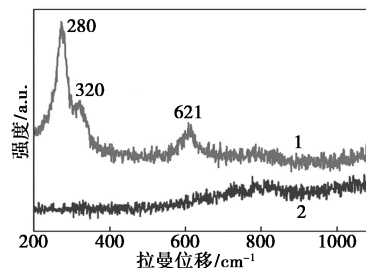


图 1 XRD 图谱

Raman 光谱进一步证实了 CuO 的成功制备(图 2)。在纯的 Cu Foam 上并未观察到任何峰, 但 Cu@CuO 样品包含 3 个主峰, 分别为 280、320 cm<sup>-1</sup> 和 621 cm<sup>-1</sup>。最强的拉曼峰在 280 cm<sup>-1</sup> 处归属于 A<sub>g</sub> 模式, 而较弱的拉曼峰在 320 cm<sup>-1</sup> 和 621 cm<sup>-1</sup> 处归属于 B<sub>g</sub> 模式。



1—Cu@CuO; 2—Cu Foam

图 2 Cu Foam 和 Cu@CuO 的 Raman 图谱

#### 2.1.2 SEM 分析

图 3(a) 展示了 Cu Foam 的 SEM 形貌, 材料表

面整体平整,局部区域存在少量孔状结构。图3(b)为Cu@Cu(OH)<sub>2</sub>的SEM图,在碱性环境中Cu Foam被氧化生成Cu@Cu(OH)<sub>2</sub>纳米线。经过高温处理后,Cu@Cu(OH)<sub>2</sub>前驱体变成由纳米线支撑的花状Cu@CuO的复合结构[图3(c)]。

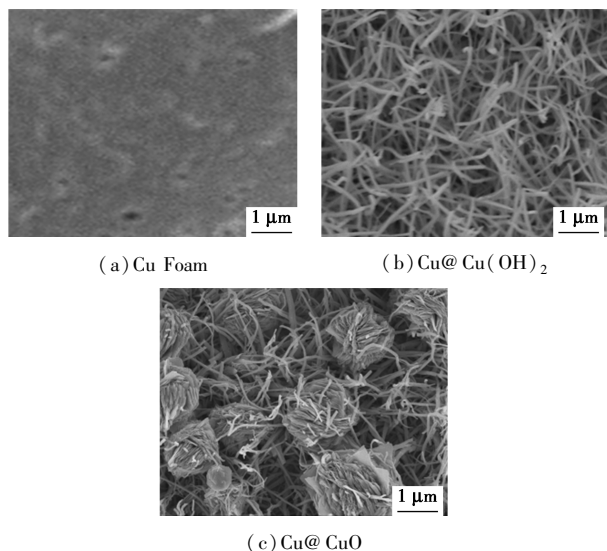


图3 SEM图

通过EDS面分布图谱验证了样品中含有Cu和O两种化学元素(图4)。从图4(a)~(c)中可以看

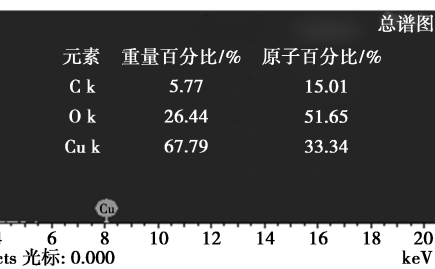
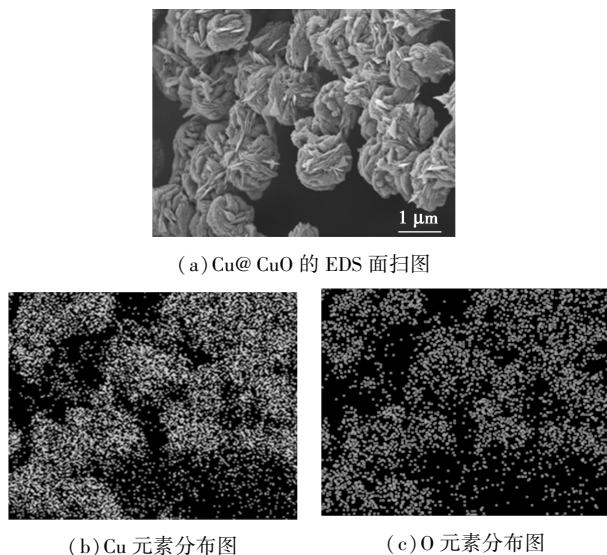


图4 Cu@CuO的元素面分布图谱

出,Cu和O元素均匀分布于样品中,Cu元素质量分数和原子分数分别为67.79%和33.34%,O元素质量分数和原子分数分别为26.44%和51.65%。

### 2.1.3 XPS分析

图5为Cu@CuO的XPS图谱,对Cu和O的高分辨XPS图谱进行拟合分析。图5(a)中在932.5 eV和952.9 eV处的2个峰具有20 eV的能量差,分别属于Cu 2p<sub>3/2</sub>和Cu 2p<sub>1/2</sub>。Cu 2p<sub>3/2</sub>信号可以拟合在932.5 eV和934.0 eV处的2个峰,在952.9 eV和954.2 eV处的2个峰代表Cu 2p<sub>1/2</sub>信号。在932.5 eV和952.9 eV处的峰可以归因于样品中Cu的Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup>,而在934.0 eV和954.2 eV处的2个峰可以归因于样品中CuO的Cu<sup>2+</sup>,此外,可以观察到在941.5、944.0 eV和962.3 eV处的峰属于3个卫星峰<sup>[12]</sup>。图5(b)中O 1s的高分辨率光谱显示了分别归因于晶格氧(O<sub>L</sub>)和表面羟基氧(O<sub>H</sub>)的529.85 eV和531.4 eV处的2个最大峰<sup>[13-14]</sup>。

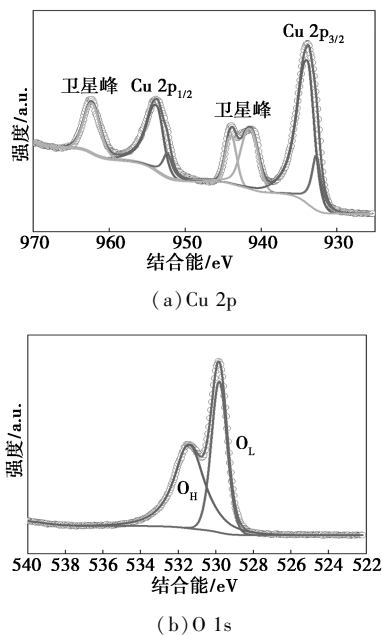


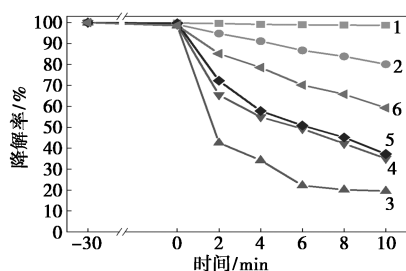
图5 Cu@CuO的XPS图谱

## 2.2 Cu@CuO的性能研究

### 2.2.1 不同体系对降解TC影响分析

图6显示了TC在不同反应体系中的降解率。在无催化剂和PMS的情况下,TC的降解可以忽略不计。仅PMS存在时,凭借其固有氧化能力,10 min内降解了19.88%的TC<sup>[15]</sup>,Cu Foam/PMS/dark体系下降解效率略微增加,而Cu@CuO/PMS/dark体系中TC的降解效率明显提高,反应10 min后,降解效率为64.94%。在光照条件下,Cu Foam/PMS/light存在下降解效率增加至62.78%,而Cu@

CuO/PMS/light 体系中 TC 的降解效率在 10 min 为 80.5%。这可能是因为 Cu@CuO 具有较强的电子传递能力,能够促进反应中电子的快速转移。这对于氧化还原反应至关重要,尤其是在 PMS 分解过程中,Cu@CuO 能够有效地促进电子与氧化剂之间的转移,从而增强其降解性能。

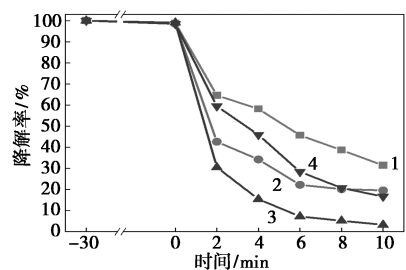


1—TC;2—PMS;3—CuO/PMS/light;4—CuO/PMS/dark;  
5—Cu Foam/PMS/light;6—Cu Foam/PMS/dark

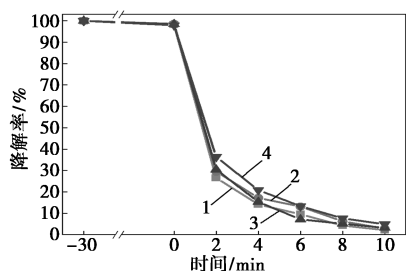
图 6 不同体系对 TC 降解率的影响图谱

### 2.2.2 初始条件对 Cu@CuO/PMS/light 体系降解 TC 的影响分析

本研究考察了 PMS 浓度、溶液 pH 对 Cu@CuO 活化 PMS 降解 TC 效率的影响。图 7 实验结果表明,PMS 浓度从 0.01 g 增加至 0.05 g,在 10 min 内降解效率从 68.62% 提高到 96.81%,可能原因为 PMS 和 Cu@CuO 的接触机会增加,产生更多活性物种<sup>[16]</sup>。然而,PMS 浓度进一步增加至 0.3 g/L 时,



1—0.01 g;2—0.03 g;3—0.05 g;4—0.07 g  
(a) PMS 浓度



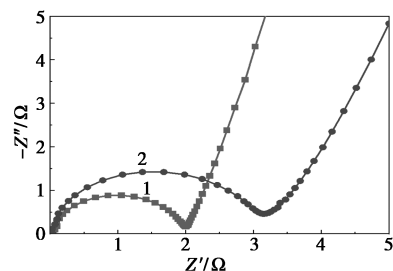
1—pH=3;2—pH=5;3—pH=7;4—pH=9  
(b) pH

图 7 初始条件对 Cu@CuO/PMS/light 体系降解 TC 的影响图谱

TC 降解性能降低,这是因为 PMS 的自猝灭效应,以及 TC 和过量 PMS 之间与反应性物质相互作用的竞争的结果<sup>[17]</sup>。因此,最佳 PMS 浓度确定为 0.05 g。初始 pH 也是影响 Cu@CuO/PMS/light 体系催化性能的关键参数<sup>[18]</sup>。在 pH 为 3~9 的范围内,该体系对 TC 的降解率超过 95.11%,表明该体系对 pH 范围较宽的废水具有潜在的净化作用。值得注意的是,Cu@CuO/PMS/light 系统在酸性环境中(pH=3)的 TC 降解率略高于其他环境中的 TC 降解率。这可能归因于大量的 H<sup>+</sup> 离子被 Cu@CuO 催化剂的氧化表面消耗并溶解,这又产生了更多的原位低价 Cu(I) 并加速 PMS 活化<sup>[19-20]</sup>。

### 2.2.3 电化学测试分析

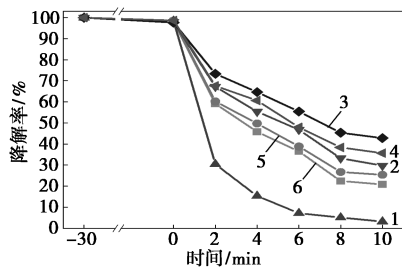
此外,电化学阻抗谱(EIS)测试在开路电位下进行(图 8)。通过 EIS 谱图,得出了电荷转移电阻( $R_{ct}$ )值。Cu@CuO 的  $R_{ct}$  值为 1.98  $\Omega$ ,低于 Cu Foam(3.15  $\Omega$ )。这表明 Cu@CuO 显著提高了电子转移速率,从而促进了活性物种的生成。



1—Cu@CuO;2—Cu Foam

图 8 Cu Foam 和 Cu@CuO 的 EIS 图谱

进行猝灭实验以评估 Cu@CuO/PMS/light 体系中产生的活性物种。MeOH 通常用于猝灭  $SO_4^{\cdot-}$  和  $\cdot OH$ ,而 TBA 与  $\cdot OH$  的反应性高于  $SO_4^{\cdot-}$ <sup>[21]</sup>。如图 9 所示,添加 MeOH 和 TBA (200 mmol/L) 对 Cu@CuO/PMS/light 体系中 TC 消除率分别为 79.17% 和 74.58%,表明  $SO_4^{\cdot-}$  和  $\cdot OH$  在 TC 降解时参与反应。当向反应溶液中引入  $\cdot O_2^-$  的优先捕获剂 p-BQ 时,达到了 70.26% 的抑制效果,这有助于  $\cdot O_2^-$  参与 TC 降解<sup>[22-23]</sup>。然而,具有低还原电位(-0.28 V)的  $\cdot O_2^-$  自由基不能直接氧化污染物<sup>[22]</sup>。 $\cdot O_2^-$  的形成可能会产生  $^1O_2$ <sup>[24]</sup>。值得注意的是,反应中 L-His(一种有效的  $^1O_2$  牺牲剂)的存在有效地将 TC 降解的影响降低至仅 57.16%,表明  $^1O_2$  对 TC 去除贡献较大<sup>[25]</sup>。此外,添加 200 mmol/L 的 AO(作为  $e^-$  的牺牲剂,在 10 min 内降解 64.33%,表明在降解过程中也有  $e^-$  参与其中。



1—空白;2—20 mmol/L p-BQ;3—20 mmol/L L-His;

4—20 mmol/L AO;5—20 mmol/L TBA;6—20 mmol/L MeOH

图9 不同自由基牺牲剂对 Cu@CuO/PMS/light 体系降解 TC 的影响

基于上述分析,我们推测 Cu@CuO/PMS/light 体系中生成活性物种 (ROS) 降解 TC 的机制 (图 10)。首先,Cu@CuO 表面的  $\text{Cu}^{2+}$  可与  $\text{HSO}_5^-$  反应,溶液中生成的  $\text{Cu}^+$  进一步与  $\text{HSO}_5^-$  反应生成  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{Cu}^0$  可能充当还原剂以促进  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  氧化还原循环,如式(1)~(5)所示; $\cdot\text{O}_2^-$  则由 PMS 的水解反应在  $\text{H}_2\text{O}$  的帮助下和  $e^-$  转移的作用下生成,如式(6)所示。此外, $\cdot\text{O}_2^-$  可以与  $\cdot\text{OH}$  反应,通过方程式(7)形成  $^1\text{O}_2$  [26]。这些可能的多重途径生成的 ROS 能够攻击 TC,并最终将中间产物矿化为  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$ 。

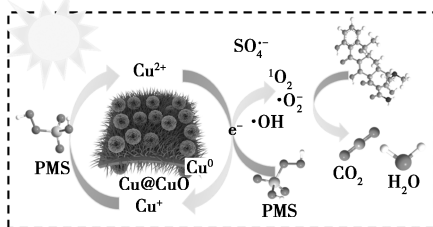
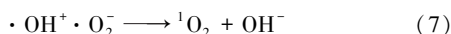
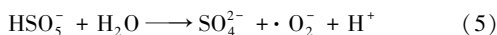
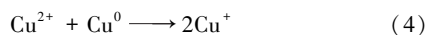
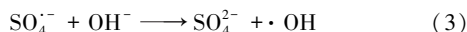
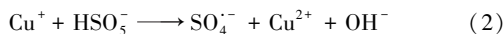
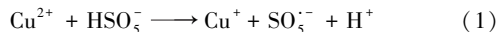
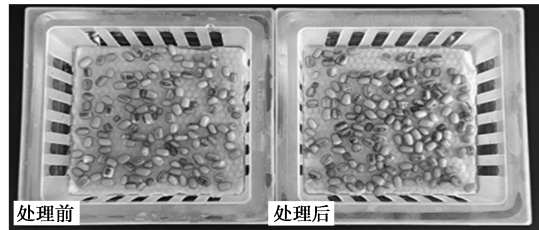


图10 Cu@CuO/PMS/light 体系降解 TC 的机制

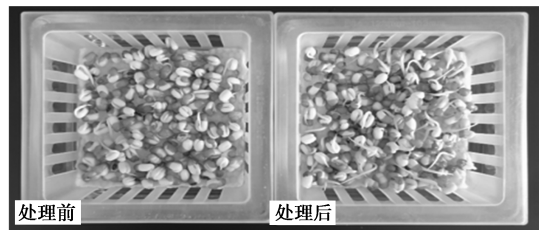


将质量相同且完整的绿豆种子种植在 2 种溶液中,即 TC 溶液 (10 mg/L) 和已经经历 Cu@CuO/PMS/light 体系处理的相同 TC 溶液,在 25℃ 的恒温下生长 1 周。如图 11 所示,在处理过的 TC 溶液中的绿豆芽茂盛生长,并且比在 TC 溶液中的豆芽茂盛得多。此外,从图中明显看出,经处理的 TC 溶液中的芽的茎的长度比未经处理的 TC 溶液中的芽的

茎的长度长得多,这些结果有力地证明了 Cu@CuO/PMS/light 体系在降低被 TC 污染的水体的生物毒性方面的有效性。



(a) 0 day



(b) 7 days

图11 处理前和处理后豆芽的生长情况图谱

### 3 结论

以 Cu Foam 为原料,在 PDS 和 NaOH 混合溶液中氧化形成中间体  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  纳米线,之后在高温下加热制备出花状 Cu@CuO,用于高效活化 PMS 光降解 TC。

(1) Cu@CuO 在 PMS 投加量 0.05 g、pH=7、光照条件下,Cu@CuO/PMS/light 体系具有最佳降解效果。在 10 min 内 TC 的降解率高达 96.81%。

(2) Cu@CuO/PMS/light 体系在降解 TC 过程中,主要产生了  $^1\text{O}_2$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{h}^+$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  等活性物种,Cu@CuO/PMS/light 体系通过自由基 ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ ) 与非自由基 ( $e^-$ 、 $\text{h}^+$ 、 $^1\text{O}_2$ ) 途径降解 TC。

(3) 降解后的水可用于重新种植豆芽,这充分证明了该处理方法对环境友好,未造成明显的毒性或污染影响。

### 参考文献

- [1] Tong X, Mohapatra S, Zhang J, et al. Source, fate, transport and modelling of selected emerging contaminants in the aquatic environment: Current status and future perspectives[J]. Water Research, 2022, 217: 118418.
- [2] Guo Z, Kodikara D, Albi L S, et al. Photodegradation of organic micropollutants in aquatic environment: Importance, factors and processes[J]. Water Research, 2023, 231: 118236.
- [3] Li Z, Wang J, Chang J, et al. Insight into advanced oxidation processes for the degradation of fluoroquinolone antibiotics: Removal, mechanism, and influencing factors[J]. Science of the Total Envi-

- ronment, 2023, 857: 159172.
- [4] 邱娅璐, 高鹏, 伏毅, 等. 光催化材料降解抗生素废水研究进展 [J]. 化工新型材料, 2025, 53(2): 65-71.
- [5] 陈燕, 李卫土. 抗生素光催化降解: 催化剂的研究进展 [J]. 现代化工, 2024, 44(S1): 42-46.
- [6] Zhao W, Shen Q, Nan T, *et al.* Cobalt-based catalysts for heterogeneous peroxymonosulfate (PMS) activation in degradation of organic contaminants: Recent advances and perspectives [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 958: 170370.
- [7] Hou J, He X, Zhang S, *et al.* Recent advances in cobalt-activated sulfate radical-based advanced oxidation processes for water remediation: A review [J]. Science of the Total Environment, 2021, 770: 145311.
- [8] Zheng X, Niu X, Zhang D, *et al.* Metal-based catalysts for persulfate and peroxymonosulfate activation in heterogeneous ways: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132323.
- [9] Shi Q, Deng S, Zheng Y, *et al.* The application of transition metal-modified biochar in sulfate radical based advanced oxidation processes [J]. Environmental Research, 2022, 212: 113340.
- [10] Du X, Zhang Y, Si F, *et al.* Persulfate non-radical activation by nano-CuO for efficient removal of chlorinated organic compounds: Reduced graphene oxide-assisted and CuO (001) facet-dependent [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356(6): 178-189.
- [11] Yan P, Shen J, Wang S, *et al.* Removal of 2,6-dichlorophenol in water by CuO activated peroxymonosulfate: Efficiency, mechanism and degradation pathway [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 254: 117630.
- [12] Chen F, Chen C, Hu Q, *et al.* Synthesis of CuO@CoNi LDH on Cu foam for high-performance supercapacitors [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126145.
- [13] He Y, Zhang J, Zhou H, *et al.* Synergistic multiple active species for the degradation of sulfamethoxazole by peroxymonosulfate in the presence of CuO@FeO<sub>x</sub>/Fe<sup>0</sup> [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122568.
- [14] Ji H, Xu Y, Shi H, *et al.* Enhanced activation of persulfate by magnetic NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CuO coupled with ultrasonic for degradation of oxytetracycline: Activation mechanism and degradation pathway [J]. Applied Surface Science, 2024, 652: 159373.
- [15] Yao J, Liu J, Wei Z, *et al.* Performance and mechanism of natural chalcocopyrite for photocatalytic activation of peroxymonosulfate towards tetracycline degradation [J]. Materials Research Bulletin, 2023, 164: 112275.
- [16] 周书葵, 田瑞, 段毅, 等. CuO/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 活化过一硫酸盐去除四环素的研究 [J]. 现代化工, 2022, 42(9): 102-108.
- [17] Guo S, Wang H, Yang W, *et al.* Scalable synthesis of Ca-doped α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with abundant oxygen vacancies for enhanced degradation of organic pollutants through peroxymonosulfate activation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 262: 118250.
- [18] Ren W, Nie G, Zhou P, *et al.* The intrinsic nature of persulfate activation and N-doping in carbocatalysis [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(10): 6438-6447.
- [19] 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.
- [20] Deng J, Xu M, Chen Y, *et al.* Highly-efficient removal of norfloxacin with nanoscale zero-valent copper activated persulfate at mild temperature [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 366: 491-503.
- [21] Jawad A, Zhan K, Wang H, *et al.* Tuning of persulfate activation from a free radical to a nonradical pathway through the incorporation of non-redox magnesium oxide [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(4): 2476-2488.
- [22] Liu T, Yin K, Li N, *et al.* Efficient activation of peroxymonosulfate by copper supported on polyurethane foam for contaminant degradation: Synergistic effect and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427: 131741.
- [23] 任富彦. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Nd 复合光催化剂的制备及其光催化性能研究 [J]. 现代化工, 2025, 45(3): 160-165, 171.
- [24] Guo S, Li C, You L, *et al.* Facile synthesis of AgFeO<sub>2</sub>-decorated CaCO<sub>3</sub> with enhanced catalytic activity in activation of peroxymonosulfate for efficient degradation of organic pollutants [J]. Advanced Energy and Sustainability Research, 2021, 2(8): 2100038.
- [25] Wang B, He D, Zhu D, *et al.* Electron-rich ketone-based covalent organic frameworks supported nickel oxyhydroxide for highly efficient peroxymonosulfate activation and sulfadiazine removal: Performance and multi-path reaction mechanisms [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 296: 121350.
- [26] Xiao C, Zhang M, Wang C, *et al.* 2D metal-organic framework derived hollow Co/NC carbon sheets for peroxymonosulfate activation [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 444: 136385. ■
- (上接第 210 页)
- [21] Koning C, Challa G, Hulsbergen F. Structure of copper 4-(N,N-dimethylamino) pyridine complexes and their catalytic activity in the oxidative coupling of 2,6-dimethylphenol [J]. Journal of Molecular Catalysis, 1986, 34(3): 355-379.
- [22] Kisoo K, Yong K, Kim J I. A highly efficient aromatic amine ligand/copper( I ) chloride catalyst system for the synthesis of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether) [J]. Polymers, 2018, 10(4): 350.
- [23] Koval I A, Belle C, Selmezi K. Catecholase activity of a μ-hydroxo-dicopper( II ) macrocyclic complex: Structures, intermediates and reaction mechanism [J]. JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry, 2005, 10: 739-750.
- [24] Aromí G, Gamez P, Kooijman H. Two new dinuclear sterically crowded Cu II complexes as catalyst precursors for the oxidative coupling of 2,6-Dimethylphenol [J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 2003, 2003(7): 1394-1400.
- [25] Grimme S, Ehrlich J A, Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu [J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 132(15): 154104.
- [26] Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. Journal of computational chemistry, 2012, 33(5): 580-592.
- [27] Higashimura H, Fujisawa K, Kubota M. "Radical-controlled" oxidative polymerization of phenol: Comparison with that of 4-phenoxyphenol [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2005, 43(9): 1955-1962.
- [28] Baesjou P J, Driessen W L, Challa G. Kinetics and selectivity of the copper-catalysed oxidative coupling of 4-(2',6'-dimethylphenoxy)-2,6-dimethylphenol [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999, 140(3): 241-253. ■