缺陷型钙钛矿催化剂催化臭氧氧化降解四环素性能与机理研究

邢世琦[1],岳 琳[2*],韩晓云[2],韩永辉[2],梁 旺[2],姚云龙[1],张 喆[2]
(1.河北科技大学建筑工程学院,河北 石家庄 050018;
2.河北科技大学环境科学与工程学院,河北 石家庄 050018)

摘要:采用溶胶-凝胶法制备了A位缺陷型富氧空位的钙钛矿催化剂$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$,用于催化臭氧降解水中四环素(TC)。通过多种表征分析了催化剂的形貌、结构与电化学性质,并考察A位缺陷量、臭氧浓度、催化剂投加量、初始TC浓度、pH及无机阴离子等因素对降解性能的影响。结果表明,$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$在A位适度缺陷下具有较高的结晶度、丰富的氧空位和优异的电子转移能力,表现出最佳的催化性能。在臭氧浓度12 g/Nm^3、催化剂投加量0.50 g/L、初始TC浓度200 mg/L、原水pH(6.23)条件下,反应90 min后COD去除率可达91.35%。自由基捕获与EPR实验表明,催化臭氧体系中存在多自由基($\cdot O_2^-$、·OH和$^1O_2$)共同降解污染物,为缺陷型钙钛矿催化剂在催化臭氧氧化降解抗生素废水中的应用提供了理论依据和技术参考。

关键词:钙钛矿催化剂;缺陷工程;氧空位;催化臭氧氧化;四环素;活性氧物种
中图分类号:TQ426;X703 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2026)11-0123-08
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.11.021

Study on the performance and mechanism of defected perovskite catalysts for catalytic ozonation degradation of tetracycline

XING Shi-qi[1], *YUE Lin*[2*], *HAN Xiao-yun*[2], *HAN Yong-hui*[2], *LIANG Wang*[2], *YAO Yun-long*[1], *ZHANG Zhe*[2]
(1.School of Civil Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China;
2.School of Environmental Sciences and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: A perovskite catalyst $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ with A-site deficiency and rich oxygen vacancies was synthesized via the sol-gel method and applied for the catalytic ozonation degradation of tetracycline (TC) in water. The morphology, structure, and electrochemical properties of the catalyst were systematically analyzed using multiple characterization techniques. The effects of factors such as A-site deficiency, ozone concentration, catalyst dosage, initial TC concentration, pH, and inorganic anions on the degradation performance were investigated. The results showed that $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ with an appropriate A-site deficiency exhibited high crystallinity, abundant oxygen vacancies, and excellent electron transfer capability, leading to the best catalytic performance. Under the conditions of an ozone concentration of 12 g/Nm^3, catalyst dosage of 0.50 g/L, initial TC concentration of 200 mg/L, and original water pH (6.23), the COD removal rate reached 91.35% after 90 minutes of reaction. Free radical trapping and EPR experiments indicated the presence of multiple reactive species ($\cdot O_2^-$, ·OH, and $^1O_2$) in the catalytic ozonation system, which collectively contributed to pollutant degradation. This study provides a theoretical basis and technical reference for the application of defect-engineered perovskite catalysts in the catalytic ozonation degradation of antibiotic wastewater.

Key words: perovskite catalysts; defect engineering; oxygen vacancies; catalytic ozonation; tetracycline; reactive oxygen species

四环素(Tetracycline,TC)是一种应用广泛的广谱抗生素,常在地表水、土壤及地下水中被检出,对生态系统和人类健康构成潜在威胁[1]。残留的四环素不仅会破坏微生物群落平衡,还持续施加选择压力,促使环境中耐药基因(ARGs)的产生与传播,从而加剧公共卫生风险[2]。高级氧化技术(AOPs)中,臭氧催化氧化技术凭借臭氧自身极强的氧化能力,在降解抗生素废水方面展现出显著优势。然而,较高的运行成本限制了其大规模应用,通过引入催化剂,能够有效提升臭氧利用率和反应效率[3]。相较于均相催化臭氧氧化,非均相催化体系具有催化剂易回收、稳定性好、有机物去除效率高以及二次污

收稿日期:2025-12-31;**修回日期**:2026-08-10
基金项目:中央引导地方科技发展资金项目(254Z3802G);河北省重大科技支撑计划项目(242S3601Z)
作者简介:邢世琦(2001-),女,硕士生,研究方向为市政水资源开发与利用,2696737218@qq.com;岳琳(1980-),女,博士,副教授,研究方向为水污染控制、水资源管理与优化配置,通讯联系人,yuelintj@126.com。

染小等特点,展现出更广阔的应用前景[4]。

钙钛矿通常以 ABO_3 为通式,其中 A 位主要为碱土或稀土金属,B 位为过渡金属[5],其凭借其可调的电子结构、多样的活性位点及良好的化学稳定性,在臭氧催化领域展现出显著潜力。尤其通过缺陷工程调控其表面物化性质,已成为提升催化性能的关键策略。目前,针对钙钛矿阳离子缺陷的研究多集中于 A 位,缺陷可以形成氧空位,显著影响物理化学性质,调整表面形态和电子结构,以提高催化活性[6]。Wu 等[7]发现在 $LaFeO_3$ 钙钛矿中引入 A 位阳离子缺陷可以促进氧空位的生成,并且提高 B 位 Fe 离子的平均价态,提高对甲苯催化氧化反应的催化性能。尽管缺陷可能改变钙钛矿的原有结构,但也赋予其多样化的理化性质,为设计高性能钙钛矿催化剂提供了重要研究方向。

本研究设计并制备了一种兼具 A 位缺陷与氧空位的钙钛矿型催化剂 $Ca_{1-x}CuO_{3-\delta}$,旨在实现臭氧催化体系中活性氧物种的调控与高效利用,从而实现四环素的高选择性降解与矿化。本研究不仅为钙钛矿缺陷工程在臭氧催化中的应用提供新的设计思路,也为钙钛矿降解四环素臭氧催化体系的构建提供实验依据。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

臭氧发生器(CF-G-3-10 g,青岛国林科技集团股份有限公司);臭氧浓度分析仪(BMT864,北京康高特仪器设备有限公司);鼓风干燥箱(101-1A,上海精宏实验设备);化学耗氧量(COD)快速测定仪[5B-3B(V8),北京连华科技有限公司];恒温磁力搅拌器(85-2,上海司乐仪器);三电极系统的电化学工作站(CHI660D,上海辰华仪器);扫描电子显微镜(SEM,Hitachi S-4800-I);X 射线衍射仪(XRD,Rigaku Ultima Ⅳ);傅里叶变换红外光谱(FT-IR,Bruker TENSOR27);X 射线光电子能谱(XPS,Thermo Scientific K-Alpha);使用三维荧光分析仪(0241S-0515-AL-800,HORIBA,New Jersey);电子顺磁共振波谱仪(EMXnano)。

无水乙醇(C_2H_6O)、乙酸钙[$Ca(CH_3COO)_2\cdot H_2O$]、硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$),永大(天津)化学试剂有限公司生产;三水合硝酸铜[$Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$]、四环素($C_{22}H_{24}N_2O_8$,简写为 TC),麦克林(上海)生化科技公司生产;柠檬酸($C_6H_8O_7$)、碘化钾(KI),大茂(天津)化学试剂厂生产;盐酸(HCl,36%~38%)、硫酸(H_2SO_4),科密欧(天津)化学试剂有限公司生产;超纯水(H_2O),实验室自制。除标注外所用化学试剂均为分析纯,使用前未经进一步纯化。

1.2 钙钛矿型催化剂的制备

$Ca_{1-x}CuO_{3-\delta}$采用溶胶-凝胶法进行制备。称取 16.0 mmol 柠檬酸,8.0 mmol $Ca(CH_3COO)_2\cdot H_2O$ 和 8.0 mmol $Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$ 于烧杯,并依次向烧杯加入 30.0 mL 乙醇,10.0 mL 蒸馏水,室温搅拌 12 h;将混合物置于 90℃水浴锅中搅拌直至变成凝胶;将凝胶放入马弗炉中,750℃下煅烧 4 h;冷却后将所得样品研磨成粉状,即可制得 $Ca_{1.0}CuO_{3-\delta}$粉末。改变 $Ca(CH_3COO)_2\cdot H_2O$ 的用量,分别为 7.2 mmol 和 6.4 mmol,制备出 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$和 $Ca_{0.8}CuO_{3-\delta}$粉末。

1.3 臭氧催化降解 TC 实验

本研究以 TC 模拟废水为目标污染物,在半间歇式反应装置中开展催化臭氧化实验。反应器为内径 40 mm、高度 300 mm 的亚克力玻璃柱,臭氧由高纯氧气经发生器制得,浓度实时监测。臭氧经底部曝气头进入体系,尾气由 5% KI 溶液吸收。实验每 15 min 取样(3 mL)后立即加入 $Na_2S_2O_3$ 淬灭残留臭氧,样品经滤膜过滤后测定 COD。溶液 pH 采用 0.1 mol/L HCl 或 NaOH 调节。

1.4 催化剂表征

使用扫描电子显微镜对催化剂的形态和晶体结构进行分析研究。催化剂的晶相组成通过 X 射线衍射仪进行分析。使用傅里叶变换红外光谱分析催化剂的官能团含量。采用 X 射线光电子能谱了解样品的元素状态。使用三维荧光分析仪定性观察具有荧光响应的特征污染物降解情况。

1.5 分析测定方法

1.5.1 COD 浓度的测定

COD 浓度利用 COD 快速测定仪(连华科技)检测。量取 2.50 mL 待测样品,依次加入 4.80 mL LH-D 试剂、0.70 mL LH-E 试剂;样品混合均匀后使用消解仪[连华科技,5B-IB(VB)]消解 10 min;向样品加入 2.50 mL 去离子水,经 COD 快速测定仪(连华科技,5B-3C)测定 COD 浓度。

1.5.2 催化剂的电化学分析

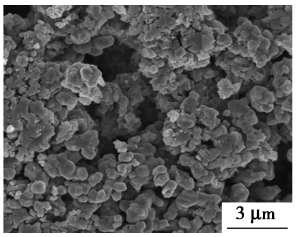
本实验对臭氧催化体系下的催化剂进行电化学测试,采用电化学阻抗(EIS)和循环伏安法(CV)。EIS 和 CV 测试使用 CHI-660D 电化学工作站。电化学工作站由三电极系统进行连接,使用工作电极(玻碳电极)、对电极(铂丝电极)和 Ag/AgCl 电极为

参比电极。CV 使用 0.05 V/s 的扫描速率和-1.50~1.50 V 的电压。

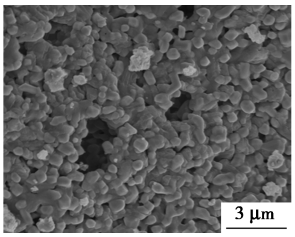
2　结果与讨论

2.1　形貌分析

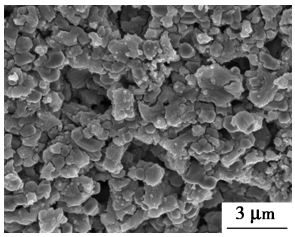
使用 SEM 对不同 A 位阳离子缺陷量的样品的表面形貌进行了观察分析。如图 1(a)所示,$Ca_{0.8}CuO_{3-\delta}$由不规则颗粒团聚而成,结构较为松散,孔隙发达但分布无序,表明 A 位缺陷较多可能抑制了晶粒的均匀生长。如图 1(b)所示,$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$和 $Ca_{0.8}CuO_{3-\delta}$形貌相像,但是颗粒更加均匀,粒径在 2~4 μm 之间,孔隙明显。如图 1(c)所示,$Ca_{1.0}CuO_{3-\delta}$颗粒尺寸显著增大且形貌更为规整,多为清晰的立方块状或多面体晶粒,堆积致密,孔隙较少。



(a) $Ca_{0.8}CuO_{3-\delta}$



(b) $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$

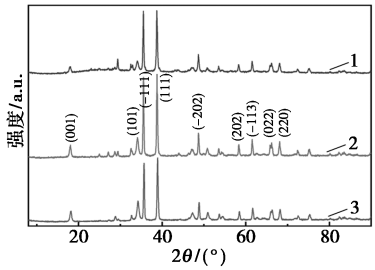


(c) $Ca_{1.0}CuO_{3-\delta}$

图 1　SEM 图

2.2　晶型分析

如图 2 所示,采用 XRD 对制备的 3 个材料的晶体结构进行了表征。3 个材料在 35.56、38.75、48.75、58.36、61.57、65.84、68.14°处的衍射峰分别对应于 CuO(JCPDS No.72—0629)的(-111)、(111)、(-202)、(202)、(-113)、(022)和(220)晶面。在 18.07°和 34.1°处的衍射峰分别对应于 $Ca(OH)_2$(JCPDS No.84—1263)晶面。对比不同 A 位缺陷的钙钛矿氧化物,可以看出随着 Ca 的缺陷量的增加($x=1.0\sim0.9$),特征峰的强度逐渐增强,说明钙钛矿氧化物的结晶度逐渐升高。但当 Ca 的摩尔比降至 0.8 时,特征峰有所减弱,说明钙钛矿氧化物的结晶度下降,钙钛矿结构强度减弱。3 种不同 A 位阳离子缺陷量的钙钛矿氧化物的 XRD 图的出峰衍射角基本相同,说明适当的 A 位阳离子缺陷不会引起所合成的钙钛矿的结构发生变化。

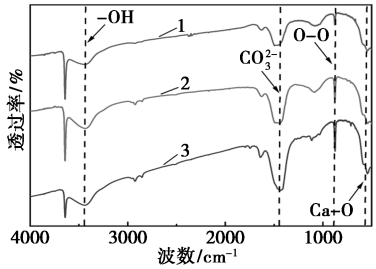


1—$Ca_{0.8}CuO_{3-\delta}$;2—$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$;3—$Ca_{1.0}CuO_{3-\delta}$

图 2　不同 A 位阳离子缺陷量催化剂的 XRD 图谱

2.3　FT-IR 分析

如图 3 为不同 A 位缺陷量的钙钛矿氧化物的 FT-IR 图。可以看出 3 种材料出峰位置基本相同,波数在 3 500 cm^{-1}附近产生明显的特征峰,是由于—OH 的对称和反对称伸缩造成的[8];波数在 1 500 cm^{-1}左右产生的明显的特征峰为 C═O 键的振动,说明合成的钙钛矿氧化物中存在 CO_3^{2-}[9];而位于 875 cm^{-1}处的峰对应的是 O—O 键[10],位于 543 cm^{-1}处的特征峰归属于 Ca—O 拉伸振动[11]。

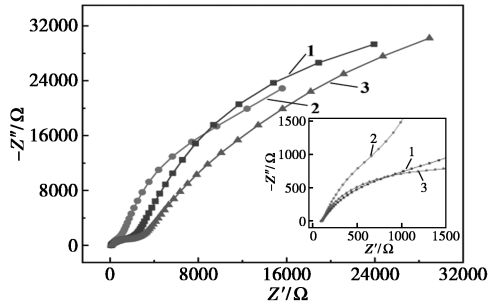


1—$Ca_{1.0}CuO_{3-\delta}$;2—$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$;3—$Ca_{0.8}CuO_{3-\delta}$

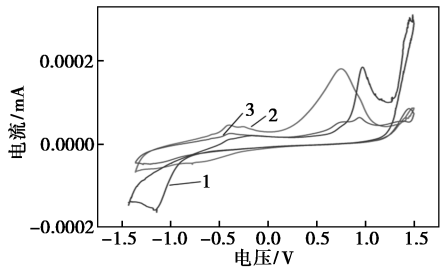
图 3　不同 A 位阳离子缺陷量催化剂的 FT-IR 图谱

2.4　电化学分析

EIS 分析是研究电子传递的有效方法,其中,电荷转移电阻(R_{ct})用 Nyquist plots 曲线上的半圆来表示,R_{ct}的值为半圆直径的大小[12]。如图 4(a)所示,$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$的 EIS 图显示出一个较小的半圆,表明 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$具有更高的电荷转移率,优异的电子转移能力赋予元素价态间的快速转换[13]。如图 4(b)所示,测试这 3 个材料的 CV 曲线,这 3 条曲线都表现出显著的氧化还原峰。其中,$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$的积分面积最大,较大的积分面积意味具有更高的电化学活性,能够传导更多的电荷量,并展现出卓越的电子转移效能[14]。CV 结果表明 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$具有更强的还原驱动力和电化学活性。



(a) EIS 曲线



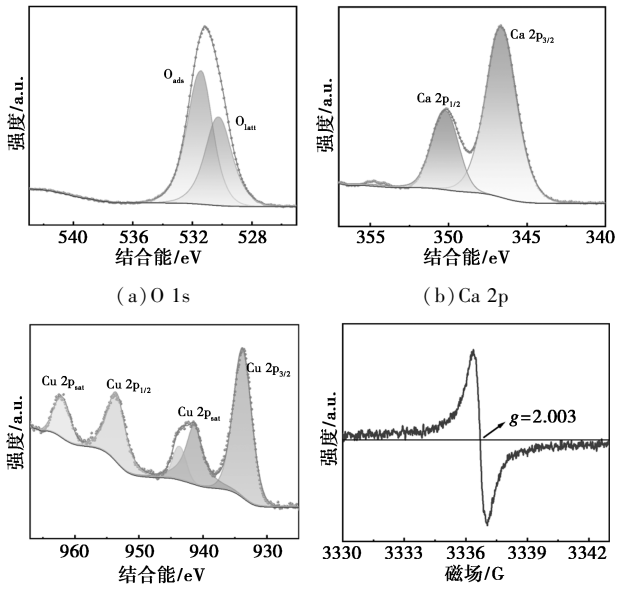
(b) CV 曲线

1—$Ca_{0.8}CuO_{3-\delta}$;2—$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$;3—$Ca_{1.0}CuO_{3-\delta}$

图 4 不同 A 位阳离子缺陷量催化剂的 EIS 和 CV 曲线

2.5 XPS 分析

为了检测 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$,确定其表面元素、氧化态和结合能,采用 XPS 进行分析。通过对图 5(a)的 O 1s 轨道能谱图进行分峰拟合,可以拟合出 O1 和 O2 两种氧组分的特征峰,其中 O1(~530.19 eV)和 O2(~531.39 eV)分别主要表示钙钛矿中的晶格氧(O_{latt})和与表面氧空位(O_{ads})。为了进一步证实有氧空位的存在,采用电子顺磁共振(EPR)对材料进行表征,结果如图 5(d)所示,$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 在 g = 2.003 处出现一个对称峰,表明材料中形成氧空位,进一步证实 A 位阳离子缺陷可以生成氧空位。图 5(b)为 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 的 Ca 2p 轨道能谱图,图上 350.18 eV 和 346.6 eV 两个峰分别对应于 Ca $2p_{3/2}$ 和 Ca $2p_{1/2}$[15]。图 5(c)为 Cu 2p 轨道能谱图,图上 953.54 eV 和 933.8 eV 两个峰分别对应于 Cu $2p_{1/2}$ 和 Cu $2p_{3/2}$,并且伴随着明显的卫星峰为 962.0 eV 和 941.32 eV,941.32 eV 对应 CuO 中 Cu^{2+}离子的结合能吸收峰[16]。



(a) O 1s (b) Ca 2p

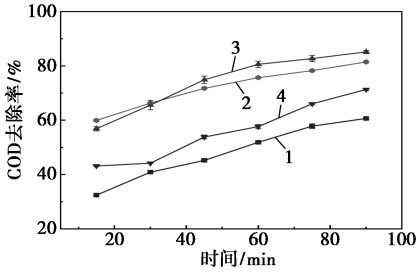
(c) Cu 2p (d) $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 的 EPR 图谱

图 5 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 的 XPS 光谱图

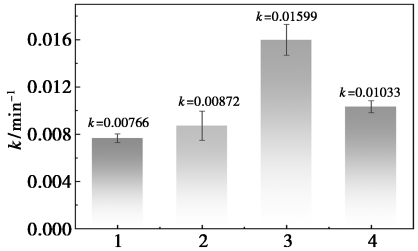
2.6 钙钛矿 $Ca_{1-x}CuO_{3-\delta}$ 的催化降解四环素性能研究

2.6.1 不同 A 位缺陷量催化剂的催化性能研究

如图 6 所示,比较不同 $Ca_{1-x}CuO_{3-\delta}$ 材料在臭氧浓度为 8 g/Nm^3 下对四环素的 COD 去除率。在反应 90 min 后,单独臭氧降解 TC 废水的 COD 去除率仅为 60.68%。$Ca_{0.8}CuO_{3-\delta}$、$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$、$Ca_{1.0}CuO_{3-\delta}$ 催化臭氧降解 TC 废水的 COD 去除率分别为 71.35%、85.17%和 81.47%,并且反应过程遵循准一级动力学方程,其中 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 的反应速率常数(k)最大,为 0.015 99 min^{-1}。由于 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 表现出相对于其他催化材料更好的污染物去除效果,在后续催化臭氧过程中,以 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 为主要研究对象。



(a) 不同 A 位阳离子缺陷量对臭氧催化性能的影响



(b) 一级动力学反应速率常数

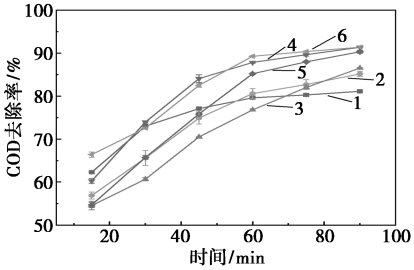
1—O_3;2—$Ca_{1.0}CuO_{3-\delta}$;3—$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$;4—$Ca_{0.8}CuO_{3-\delta}$

图 6 不同 A 位缺陷量催化剂的催化性能分析

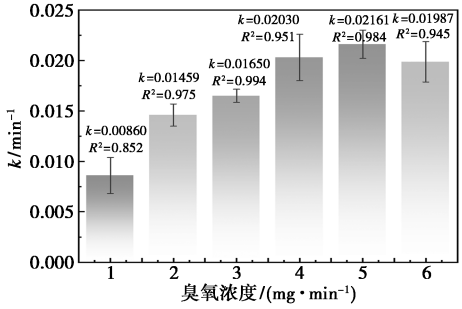
2.6.2 臭氧浓度对 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 催化臭氧降解 TC 性能的影响

如图 7 所示,研究了不同臭氧浓度对 TC 降解

的影响。在 6~12 g/Nm^3 的臭氧浓度范围内,COD 去除率随着臭氧浓度的增加而升高,且在 12 g/Nm^3 时 COD 去除率达到最大 91.35%。在臭氧浓度超过 12 g/Nm^3 时,COD 去除率也保持在 90%以上。当臭氧浓度增加时,活性氧浓度增加,初始反应活性增加,但由于反应过程中生成的中间产物等因素的影响,反应达到动力学平衡状态,即使臭氧浓度增加,COD 降解率也不会显著增加[17]。并且过高的臭氧浓度会增加运行成本[18],综合考虑后续实验选用臭氧浓度为 12 g/Nm^3。



(a)不同臭氧投加量对 TC 的降解



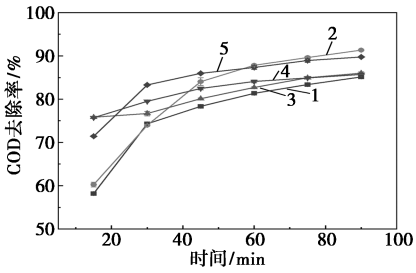
(b)一级动力学反应速率常数

1—6 g/Nm^3;2—8 g/Nm^3;3—10 g/Nm^3;4—12 g/Nm^3;5—14 g/Nm^3;6—16 g/Nm^3

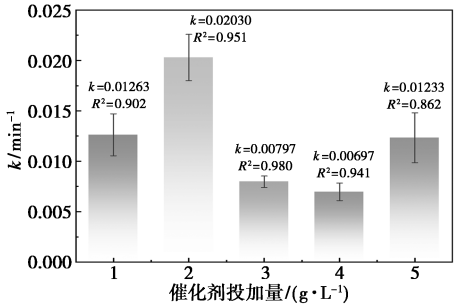
图 7　臭氧浓度对 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 催化臭氧降解 TC 性能的分析

2.6.3　催化剂投加量对催化降解性能的影响

如图 8 所示,当催化剂投加量从 0.25 g/L 增加到 0.50 g/L 时,COD 去除率提高了 6.34%。催化剂投加量的增加提供了更大的反应界面,进而增加了 TC 与臭氧在催化剂表面分解的自由基的碰撞机率。但是当催化剂进一步增加 0.75 g/L 和 1.00 g/L 时,TC 的 COD 去除率没有进一步提高反而下降。这可能是由于催化剂在废水中碰撞团聚导致的[19];另外反应体系中的自由基数量过多,可能出现自由基自淬灭的现象[20],影响 COD 去除率。如图 8(b)所示,通过一级反应动力学可以看出,当催化剂投加量为 0.50 g/L 时有最高的 k 为 0.020 30 min^{-1}。故后续实验中 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 用量均为 0.50 g/L。



(a)催化剂投加量对 TC 降解的影响



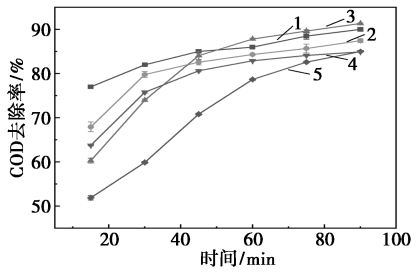
(b)一级动力学反应速率常数

1—0.25 g/L;2—0.50 g/L;3—0.75 g/L;4—1.00 g/L;5—1.25 g/L

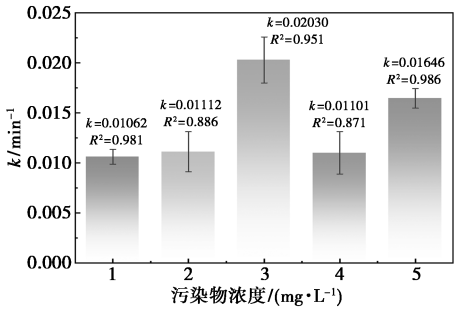
图 8　催化剂投加量对催化降解性能的分析

2.6.4　污染物浓度对 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 催化降解性能的影响

如图 9 所示,研究了 TC 浓度提升对催化臭氧降解 TC 的影响。如图 9(a)所示,$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 对臭



(a)污染物浓度对 TC 降解的影响



(b)一级动力学反应速率常数

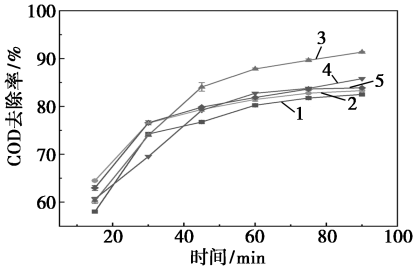
1—100 mg/L;2—150 mg/L;3—200 mg/L;4—250 mg/L;5—300 mg/L

图 9　污染物浓度对 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 催化降解性能的分析

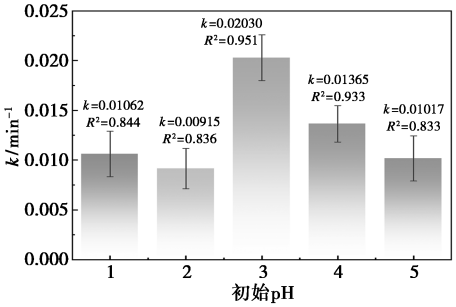
氧催化降解 TC 均有良好的 COD 去除效果，COD 去除率均保持在 80% 以上。其中当 TC 浓度为 200 mg/L 时，COD 去除率达到最大，并且 k 达到最大 0.020 30 min^{-1}。这种现象可能与反应过程中的传质-反应平衡有关。在较低浓度下，反应物分子与催化剂活性位点及臭氧的碰撞频率不足，限制了反应速率。而在过高浓度下，大量污染物及其降解中间产物可能竞争或覆盖催化剂活性位点，甚至消耗大量活性自由基，导致反应效率降低。

2.6.5 初始 pH 对 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 催化降解性能的影响

pH 是影响水溶液中臭氧分解的重要因素，将初始溶液 pH 从 6.23 的分别调节至 3.24、4.22、8.06 和 10.72，研究了溶液初始 pH 对 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 催化臭氧降解 TC 影响。如图 10 所示，$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 对 pH 的适应性较高，在强酸强碱下，依然可以达到 80% 以上的 COD 去除效率。此外，TC 在碱性条件下的降解速率略高于酸性条件，主要是由于碱性条件时提供了更多的氢氧根离子，促进了 O_3 分解，生成了更多的·OH[21]。其中 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 在原水条件下 COD 去除率和反应速率常数达到最大，说明不用进一步调节 pH 即可对 TC 进行高效降解。



(a) 初始溶液 pH 对 TC 降解的影响



(b) 一级动力学反应速率常数

1—pH=3.24；2—pH=4.22；3—pH=6.23(原水)；4—pH=8.06；5—pH=10.72

图 10 初始 pH 对 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 催化降解性能的分析

2.6.6 无机阴离子的影响

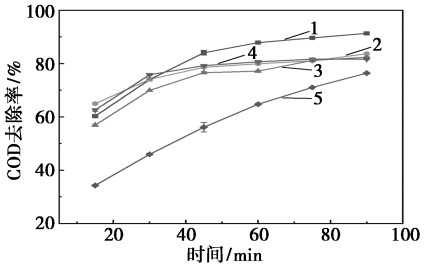
为探究 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}/O_3$ 体系降解 TC 的反应机理，本研究考察了 Cl^-、SO_4^{2-}、CO_3^{2-} 和 $H_2PO_4^-$(浓度均为 2 mmol/L) 对 COD 去除率的影响。如图 11 所示，所有阴离子均抑制 TC 降解，其中 $H_2PO_4^-$ 的抑制作用最为显著。其抑制机制主要包括：$H_2PO_4^-$ 易吸附于催化剂表面，消耗·OH 等活性物种[式(1)]；$H_2PO_4^-$ 加入导致体系 pH 下降，降低了臭氧在酸性条件下的反应活性。此外，Cl^-、SO_4^{2-} 和 CO_3^{2-} 也可与 TC 竞争·OH[式(2)~(4)]，从而削弱污染物降解效果。综上，无机阴离子(尤其是 $H_2PO_4^-$)可通过消耗活性物种与改变反应微环境 2 种途径，显著抑制该催化臭氧体系对 TC 的降解。

$$H_2PO_4^- + \cdot OH \longrightarrow \cdot PO_4^{3-} \quad (1)$$

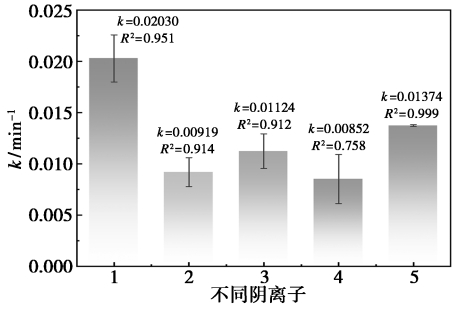
$$Cl^- + \cdot OH \longrightarrow \cdot ClOH^- \quad (2)$$

$$SO_4^{2-} + \cdot OH \longrightarrow \cdot SO_4^- + OH^- \quad (3)$$

$$CO_3^{2-} + \cdot OH \longrightarrow OH^- + CO_3^{\cdot -} \quad (4)$$



(a) $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}/O_3$ 对不同污染物的 COD 去除率



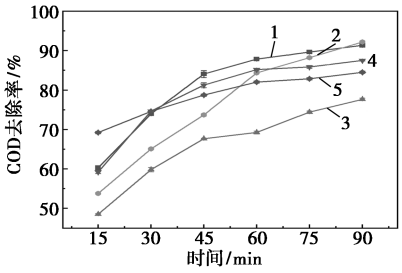
(b) 一级动力学反应速率常数

1—空白实验；2—Cl^-；3—SO_4^{2-}；4—CO_3^{2-}；5—$H_2PO_4^-$

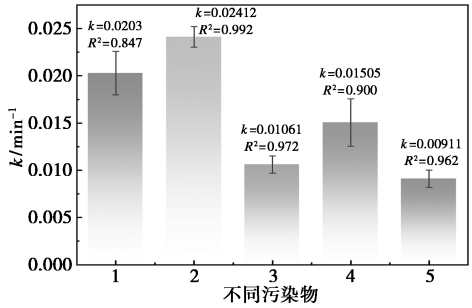
图 11 不同阴离子对 TC 降解效果的分析

2.6.7 广谱性实验

为评估 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 的广谱降解性能，本研究选取 TC、苯酚、环丙沙星、新胭脂红及罗丹明 B 5 种典型污染物(初始浓度均为 200 mg/L) 开展实验，如图 12 所示。结果表明，催化剂对 TC 与苯酚的去除率在 90 min 内均超过 90%；对含有偶氮与磺胺基团的新胭脂红也表现出较强氧化能力；而对大分子结构的罗丹明 B 与环丙沙星，去除率分别为 84.50% 与 77.63%。这表明 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 对这些污染物均具有优异的降解效果，适用于多种有机污染物的催化氧化处理。



(a) $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$对不同污染物的 COD 去除率



(b)一级动力学反应速率常数

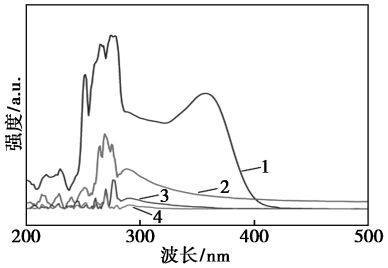
1—TC;2—苯酚;3—环丙沙星;4—新胭脂红;5—罗丹明 B

图 12　广谱性实验分析

2.7　$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$臭氧催化反应机理

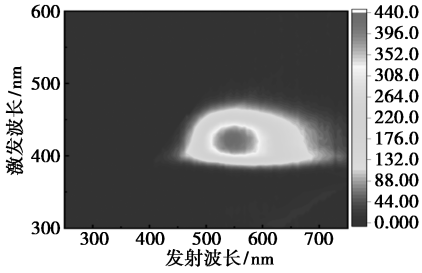
2.7.1　紫外-可见光谱和三维荧光光谱

通过紫外-可见光谱可以快速监测四环素的降解过程。如图 13(a)所示,在臭氧催化前 TC 在水中的吸收光谱存在 2 个波段,分别位于 355 nm 和 272 nm,这与四环素分子中含有氨基和羟基的芳环结构有关[22]。经过 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 催化臭氧反应 90 min 后两个主峰消失,表明 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$对 TC 有良好的降解作用。此外,该过程还可以通过三维荧

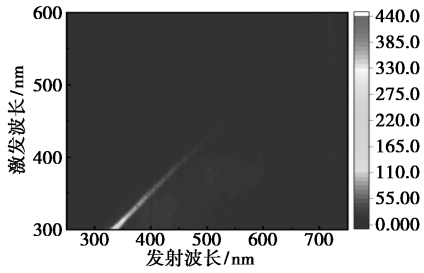


1—0 min;2—30 min;3—60 min;4—90 min

(a) TC 的紫外-可见光谱扫描



(b) TC 原溶液三维荧光图谱



(c) $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}/O_3$ 体系 90 min 反应后的三维荧光图谱

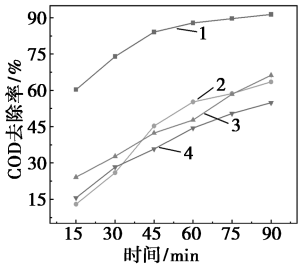
图 13　紫外-可见光谱和三维荧光光谱图

光光谱进行监测。如图 13(b)、(c)所示,处理前,TC 在激发波长为 420 nm、发射波长为 550 nm 左右出现荧光峰,但在臭氧催化处理 90 min 后荧光峰消失,表明 TC 被降解。三维荧光光谱说明 TC 能被 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$臭氧催化快速降解。

2.7.2　活性物种的测定

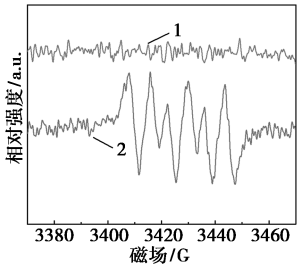
通过自由基捕获实验与 EPR 分析,探究了 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}/O_3$ 体系中的活性氧物种(ROS)。捕获实验表明,加入超氧自由基($\cdot O_2^-$)捕获剂苯醌(P-BQ),羟基自由基($\cdot OH$)捕获剂叔丁醇(TBA)和单线态氧($^1O_2$)捕获剂 L-组氨酸后分别使 COD 去除率降低 27.86%、25.12%和 36.45%,初步说明$\cdot O_2^-$、$\cdot OH$ 和 $^1O_2$ 在 TC 的降解过程中起着重要作用。

如图 14 所示,EPR 谱图进一步证实:在 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$存在下,可清晰检测到 DMPO-$\cdot O_2^-$的六



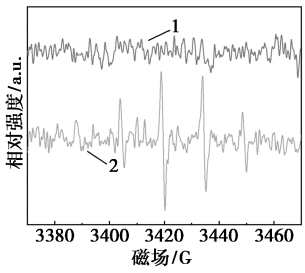
1—空白实验;2—P-BQ;
3—TBA;4—L-组氨酸

(a)自由基淬灭实验



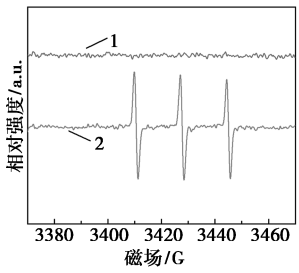
1—O_3;2—$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}+O_3$

(b) DMPO-O_2^-的 EPR 光谱



1—O_3;2—$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}+O_3$

(c) DMPO-$\cdot$OH 的 EPR 光谱



1—O_3;2—$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}+O_3$

(d) TEMP-$^1O_2$ 的 EPR 光谱

图 14　自由基淬灭实验及 $Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$的 EPR 光谱

重峰信号、信号强度比为 1∶2∶2∶1的 DMPO-·OH 四重特征峰信号和 TEMP-$^1O_2$ 的 1∶1∶1三重峰，而在单独臭氧体系中均未出现明显信号，表明催化剂可有效促进·O_2^-、·OH 和 $^1O_2$ 的生成。综上，$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$ 主要通过催化臭氧产生·O_2^-、·OH 和 $^1O_2$ 多自由基驱动污染物降解，共同贡献于 TC 的高效矿化。

3 结论

本研究通过溶胶-凝胶法制备了具有 A 位缺陷的钙钛矿催化剂 $Ca_{1-x}CuO_{3-\delta}$，其中，$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$在适度的 Ca 缺陷(x=0.1)条件下，具有良好的结晶完整性、丰富的氧空位和优异的电化学活性，表现出最优的催化性能。在臭氧浓度 12 g/Nm^3、催化剂投加量 0.5 g/L、TC 初始浓度 200 mg/L、原水 pH=6.23 的条件下，反应 90 min 后 COD 去除率达 91.35%。该催化剂在较宽 pH 范围，且对苯酚、环丙沙星、新胭脂红及罗丹明 B 等多种有机污染物也具备良好的降解广谱性。EPR 与自由基捕获实验表明，$Ca_{0.9}CuO_{3-\delta}$能有效催化臭氧分解产生·O_2^-、·OH 和 $^1O_2$ 等多种活性氧物种，共同驱动 TC 的降解与矿化。

综上，本研究通过缺陷工程成功构建了具有优异臭氧催化活性的富氧空位的钙钛矿材料，阐明了其结构-性能关系与多自由基协同作用机制，为钙钛矿催化剂在难降解有机废水深度处理中的设计与应用提供了理论依据和技术参考。

参考文献

[1] 仇一帆，杨佐毅，宋卫锋，等.Fe_3O_4-CeO_x/AC 催化剂的制备及其催化臭氧氧化降解盐酸四环素[J].环境科学学报，2022，42(8)：146-155.

[2] Koundle P，Nirmalkar N，Momotko M，*et al*.Tetracycline degradation for wastewater treatment based on ozone nanobubbles advanced oxidation processes (AOPs)-Focus on nanobubbles formation，degradation kinetics，mechanism and effects of water composition[J].Chemical Engineering Journal，2024，501：156236.

[3] 任斌，金政伟，李瑞龙，等.臭氧催化氧化降解煤化工高盐废水有机物研究[J].工业用水与废水，2020，51(6)：29-32，53.

[4] Feng C，Diao P.Nickel foam supported $NiFe_2O_4$-NiO hybrid：A novel 3D porous catalyst for efficient heterogeneous catalytic ozonation of azo dye and nitrobenzene[J].Applied Surface Science，2021，541：148683.

[5] 牛紫嫣，郭世龙，乔枫瑞，等.$LaCoO_3$ 钙钛矿型催化剂的制备及其光催化降解盐酸四环素的研究[J].现代化工，2023，43(3)：163-170.

[6] Han P，Li X，Jin C，*et al*.Cation deviated stoichiometry $Ca_{1.1}ZrO_3$ perovskite as an efficient ozonation catalyst for m-cresol wastewater degradation[J].Chemical Engineering Journal，2022，429：132218.

[7] Wu M，Chen S，Xiang W.Oxygen vacancy induced performance enhancement of toluene catalytic oxidation using $LaFeO_3$ perovskite oxides[J].Chemical Engineering Journal，2020，387：124101.

[8] Nguyen V T，Nguyen T B，Chen C W，*et al*.Influence of pyrolysis temperature on polycyclic aromatic hydrocarbons production and tetracycline adsorption behavior of biochar derived from spent coffee ground[J].Bioresource Technology，2019，284：197-203.

[9] Hammouda S B，Zhao F，Safaei Z，*et al*.Degradation and mineralization of phenol in aqueous medium by heterogeneous monopersulfate activation on nanostructured cobalt based-perovskite catalysts $ACoO_3$ (A = La，Ba，Sr and Ce)：Characterization，kinetics and mechanism study[J].Applied Catalysis B：Environmental，2017，215：60-73.

[10] Li X，Xie Y，Jiang F，*et al*.Enhanced phosphate removal from aqueous solution using resourceable nano-CaO_2/BC composite：Behaviors and mechanisms[J].Science of the Total Environment，2020，709：136123.

[11] Li W.Preparation and properties of zirconium-doped copper calcium titanate ceramics for broadband electromagnetic spectrum conversion[J].Ceramics International，2023，49(15)：26154-26160.

[12] 田宇，王海曼，王贵强.氮掺杂茄子基生物炭制备微生物燃料电池阳极研究[J].工业水处理，2025，45(10)：59-68.

[13] Li M，Feng M，Guo C，*et al*. Green and efficient Al-doped $LaFe_xAl_{1-x}O_3$ perovskite oxide for enhanced phosphate adsorption with creation of oxygen vacancies[J].ACS Applied Materials & Interfaces，2023，15(13)：16942-16952.

[14] Jia Y，Qian D，Chen Y，*et al*.Intra/extracellular electron transfer for aerobic denitrification mediated by in-situ biosynthesis palladium nanoparticles[J].Water Research，2021，189：116612.

[15] Wang Y，Niu C G，Wang L，*et al*.Synthesis of fern-like Ag/AgCl/$CaTiO_3$ plasmonic photocatalysts and their enhanced visible-light photocatalytic properties[J].RSC Advances，2016，6(53)：47873-47882.

[16] Durando M，Morrish R，Muscat A J.Kinetics and mechanism for the reaction of hexafluoroacetylacetone with CuO in supercritical carbon dioxide[J].Journal of the American Chemical Society，2008，130(49)：16659-16668.

[17] 张可桂，陈欣雅，葛峰.生物炭负载 Gd-Mn 莫来石氧化物协同臭氧催化氧化仲辛醇性能与机理[J/OL].复合材料学报，1-16[2025-12-22]. https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20251128.004.

[18] 张兰河，石冰，刘慧，等.电子传递能力强的 Zn-CuO_x/MgO-SiO_2 气凝胶催化剂的制备及催化臭氧化磺胺甲噁唑机理和毒性评估[J/OL].化工学报，1-30[2025-12-22].https://link.cnki.net/urlid/11.1946.TQ.20251211.1408.006.

[19] Tran T K N，Phan C P K，Chau H D，*et al*.Co-doped Fe-MOF bimetallic organic framework applied as adsorbent to treat methylene blue dye in wastewater[J/OL].Materials Today：Proceedings，2023.https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.04.375.

[20] 尹宝河，常淑斌，战树岩，等.Cu/Al_2O_3 催化臭氧氧化深度处理造纸废水[J].中国造纸，2025，44(7)：131-139.

[21] 付志强，佟欣慧，贾见果，等.臭氧/过氧化氢在循环水反应器中催化降解有机废水的研究[J/OL].工业水处理，1-15[2025-12-22].https://doi.org/10.19965/j.cnki.iwt.2025-0216.

[22] Fang C，Wang S，Xu H，*et al*.Degradation of tetracycline by atmospheric-pressure non-thermal plasma：Enhanced performance，degradation mechanism，and toxicity evaluation[J].Science of the Total Environment，2022，812：152455.■