

N 掺杂 CuCo 双金属活化过硫酸盐降解左氧氟沙星

李强¹, 周刚², 张磊³, 王春峰³, 王继钦³

(1.新乡市生态环境技术中心, 河南 新乡 453000; 2.浙江省环境工程有限公司, 杭州 310013;

3.河南师范大学 环境学院, 河南 新乡 453007)

摘要:为探讨 N 掺杂 CuCo 双金属催化剂在活化过一硫酸盐(PMS)降解左氧氟沙星(LVF)中的应用, 采用球磨法制备了 N-Cu、N-Co、N-CuCo 等催化剂, 通过一系列实验考察不同因素对 LVF 降解效率的影响, 结合不同表征方法分析 LVF 的去除机制. 研究表明, N-CuCo 催化剂在催化 PMS 降解 LVF 过程中表现出优异的性能, 反应体系在中性和碱性的条件下效果较好, 当 pH=7, N-CuCo 投加量为 1.2 g/L, PMS 浓度为 0.84 mmol/L 时, LVF 降解效率可达 90.23%, 显著高于 N-Cu/PMS(69.79%)和 N-Co/PMS(74.82%), 表明双金属的协同作用能够有效强化 LVF 的去除效果. 此外, 通过对 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$ 的生成以及猝灭实验分析, 确认 $\cdot\text{O}_2^-$ 是促进 LVF 降解的主要因素.

关键词:双金属催化剂; 抗生素; 过一硫酸盐; 催化剂结构

中图分类号:X522

文献标志码:A

文章编号:1000-2367(2025)06-0109-08

随着现代化学工业和医药行业的发展, 抗生素在治疗人类和动物感染疾病中发挥着重要作用. 然而, 抗生素在使用过程中, 大部分会以原药的形式排入自然环境, 导致其在水环境中的残留问题日益严峻. 环境中抗生素的残留不仅能干扰人体微生物群落, 还会促进细菌耐药性的产生, 对人类健康构成潜在威胁^[1]. 左氧氟沙星(LVF), 作为氟喹诺酮类抗生素的代表, 其耐药菌可以在水和土壤环境中长期存在, 还可通过移动元素广泛传播, 具有较高的生态风险^[2]. 因此, 开发高效去除 LVF 的水处理技术显得尤为重要. 传统的水处理方法, 如生物处理和物理吸附等, 因难以彻底降解抗生素或成本较高等问题不能满足当前水环境处理需求. 因此, 开发高效、经济且环境友好的新型降解技术至关重要.

近年来, 高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)因能够产生强氧化性的自由基而成为处理难降解有机物的有效手段. 其中, 过硫酸盐(PMS)作为一种环境友好、氧化能力强的氧化剂, 被广泛研究^[3]. 目前大量相关研究集中在非均相过渡金属催化剂对过硫酸盐的活化上^[4], 主要是钴基催化剂^[5]、锰基催化剂^[6]的活化. 与单金属相比, 双金属复合催化剂的两种金属之间具有协同作用, 能够促进低价金属的再生^[7]. 氮原子掺杂可以引入含氮官能团(石墨氮、吡啶氮、吡咯氮等)提高材料对 PMS 的催化活性, 增强催化性能^[8]. 目前报道的双金属催化剂主要采用 Ag、Au 等贵金属元素, 不利于大规模应用. 本研究利用 Cu 和 Co 两种金属元素的协同作用, 同时掺杂 N 进一步提高材料的电导率和催化活性, 使得 N 掺杂 CuCo 双金属材料在活化 PMS 降解抗生素方面表现出显著优势. 考察了催化材料的制备条件、LVF 的初始质量浓度、PMS 浓度、pH 值等因素对 LVF 降解效率的影响, 为开发高效抗生素降解技术提供科学依据.

收稿日期:2024-12-17; **修回日期:**2025-03-14.

基金项目:河南省重点研发与推广专项(232102320095); 国家自然科学基金(51378180).

作者简介:李强(1971—), 男, 河南新乡人, 新乡市生态环境技术中心高级工程师, 研究方向为高级氧化技术, E-mail: 509823555@qq.com.

通信作者:王春峰, E-mail: wangchunfeng@htu.edu.cn.

引用本文:李强, 周刚, 张磊, 等. N 掺杂 CuCo 双金属活化过硫酸盐降解左氧氟沙星[J]. 河南师范大学学报(自然科学版), 2025, 53(6): 109-116. (Li Qiang, Zhou Gang, Zhang Lei, et al. N-Doped CuCo bimetallic materials activate persulfate for the degradation of levofloxacin[J]. Journal of Henan Normal University(Natural Science Edition), 2025, 53(6): 109-116. DOI:10.16366/j.cnki.1000-2367.2024.12.17.0001.)

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

D-8 Discovery X 射线衍射仪(德国布鲁克公司),TESCAN MIRA 场发射扫描电镜(捷克泰思肯公司),ESCALB250Xi 光谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司),Bruker/EMXplus-6/1 电子顺磁共振波谱仪(德国布鲁克公司),E2695 高效液相色谱仪(美国沃特世公司).

除甲醇外使用的试剂均为分析级(>98%).无水碳酸钠、氢氧化钠、冰乙酸、无水乙醇等均购于天津市德恩化学试剂有限公司;乙酰丙酮铜、乙酰丙酮钴、间苯二酚、三聚氰胺、左氧氟沙星(LVF)、叔丁醇(TBA)、2,9-二甲基-1,10-邻菲罗啉、氯化硝基四氮唑蓝(NBT)等均购于上海麦克林生化科技有限公司;甲醇(色谱级)购于上海安谱实验科技股份有限公司.

1.2 催化剂的制备

采用球磨法制备催化剂材料.首先称取一定量的间苯二酚和三聚氰胺,再按照物质的量之比 1 : 1 分别称取乙酰丙酮铜和乙酰丙酮钴,将其充分混合加入到变频微电脑行星式球磨机的球磨罐中.球磨机以 800 r/min 的速度运行,每隔 10 min 改变一次旋转方向,研磨 10 h 后收集混合物样品.称取适量混合物均匀分散在石英舟中,将其放入管式炉中,以 0.25 mL/min 的速率通入氮气,管式炉以 5 ℃/min 的加热速率在 950 ℃煅烧 2 h 后得到 N-CuCo 材料.

N-Cu 和 N-Co 材料的制备与上述方法基本相同,区别为只加入乙酰丙酮铜或乙酰丙酮钴,随后与间苯二酚、三聚氰胺混合得到.

1.3 LVF 的降解

在进行 LVF 降解实验时,将提前配置好的 LVF 溶液倒入棕色瓶中,再加入一定量的催化剂翻转 30 s 混合均匀,最后加入 PMS 反应.将棕色瓶置于 QB-208 试管旋转摇床上,转速为(80±3) r/min,每隔 5 min 取样.所取样品通过 0.22 μmol/L 的聚醚砜膜过滤,取 900 μL 过滤后的样品与 100 μL 的硫代硫酸钠混合,以终止反应.

1.4 LVF 的测定

采用 Waters 1525 高效液相色谱仪配备 Waters 2489 双 λ UV-vis 检测器分析 LVF 的质量浓度,用 Waters Symmetry C18 色谱柱(250 mm×4.6 mm,粒径 5 μm)进行色谱分离.流动相为超纯水/乙腈(V/V=72/28),流速 1 mL/min,柱温 30 ℃,检测波长 296 nm.降解率以(C₀-C)/C₀ 计算,C₀ 和 C 分别为 LVF 降解前、后的质量浓度,mg/L.

1.5 自由基分析测定

每 2 mol · OH 可以和 1 mol 叔丁醇反应生成 1 mol 甲醛,根据国家环境保护标准 HJ 601-2011 中乙酰丙酮分光光度法测定甲醛浓度,由此可以通过测定叔丁醇条件下反应体系中生成甲醛的量间接计算 · OH 生成量.以氯化硝基四氮唑蓝(NBT)为探针间接测定 · O₂⁻ 的浓度,C₄₀H₃₀N₁₀O₆²⁺ + 4 · O₂⁻ + 2H⁺ → C₄₀H₃₂N₁₀O₆ + 4O₂,在溶液中 · O₂⁻ 与 NBT 能够定量发生反应生成甲瓚(Formazan).根据 1,3-二苯基异苯吡喃(DPBF)转化法对¹O₂ 进行定量分析,DPBF 与¹O₂ 以 1 : 1(物质的量之比)发生反应,导致 DPBF 在 411 nm 处的吸收峰降低.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

利用 XRD 测试分析催化剂的晶体结构,如图 1(a)所示.可以看出在 N-CuCo 样品中,2θ 分别在 43.30°、44.22°、50.43°、51.52°、74.13°和 75.85°处有较强的衍射峰,43.30°、50.43°、74.13°的衍射峰归属于金属 Cu,44.22°、51.52°、75.85°的衍射峰为金属 Co,证明乙酰丙酮铜和乙酰丙酮钴通过 950 ℃的热处理成功生成铜钴双金属.而单独的乙酰丙酮铜或乙酰丙酮钴热解后生成 Cu 或 Co.采用 SEM 对催化剂的形貌结构进行分析,如图 1(b)所示.材料颗粒呈现出明显的纳米级尺寸,大多数颗粒的大小在几十到几百纳米的范围内.这种纳

米级结构通常可以提供较大的比表面积,有利于催化反应的进行.图 1(c-d)的 EDS 可以看出,材料上以 C 和 Co 为基底,Cu 以团聚的小球形式负载在材料上.

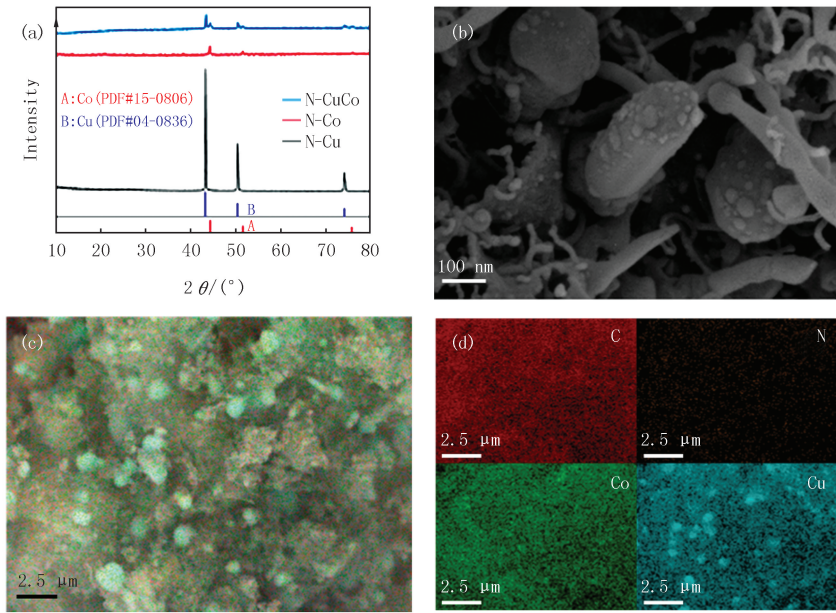
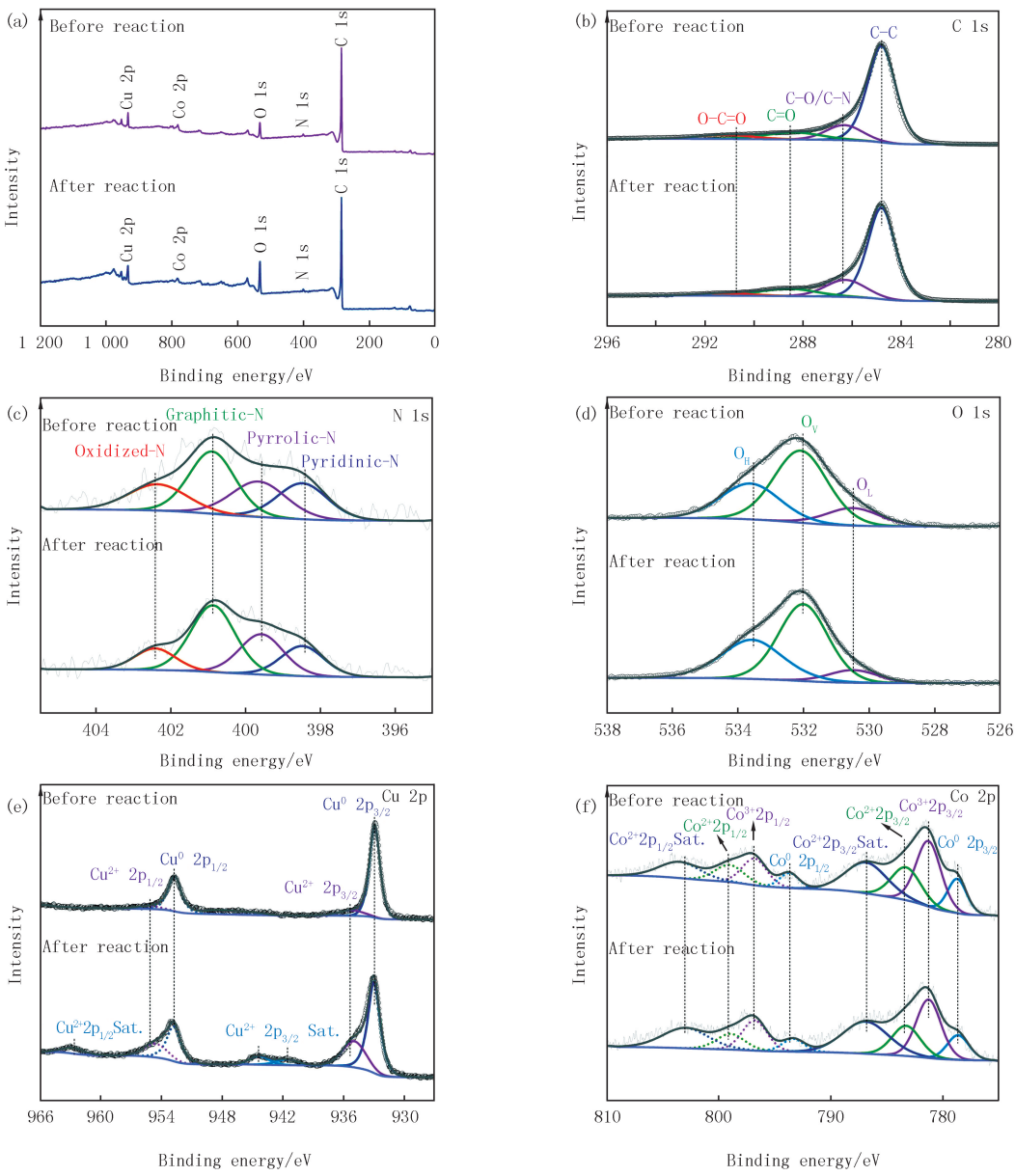


图1 催化剂材料的XRD图谱(a), N-CuCo的SEM形貌图(b)和EDS元素能谱图(c-d)
Fig.1 The XRD patterns of catalyst materials(a), the SEM images(b) and EDS elemental spectra(c-d) of N-CuCo

为进一步了解催化剂材料的元素组成及价态,对降解 LVF 反应前后的 N-CuCo 催化剂进行了 XPS 分析.如图 2(a)所示,检测出 C 1s、N 1s、O 1s、Cu 2p 和 Co 2p 峰,证实了 N-CuCo 中 C、N、O、Cu、Co 5 种元素的存在.对 N-CuCo 各元素的高分辨谱进行分峰拟合.图 2(b)中 C 1s 的高分辨谱反应前后拟合出 4 个峰,分别为 C—C、C—O/C—N、C=O 和 O—C=O.反应前结合能为 284.80、286.32、288.38 和 291.17 eV,反应后结合能为 284.80、286.26、288.59 和 291.18 eV,与反应前相比变化甚微.图 2(c)是反应前后 N 1s 高分辨率谱对比图,拟合的 4 个峰,分别对应于吡啶氮、吡咯氮、石墨氮和氧化氮 4 种构型,其中,石墨氮占比相对较大,归因于石墨氮比其他类型的氮具有更高的热稳定性^[9].N 掺杂类型并未发生改变,说明反应没有对 N 元素的掺杂产生影响.图 2(d)中 O 1s 谱图拟合出 3 个反应前后相同的特征峰,分别对应晶格氧、空位氧和吸附氧.图 2(e)中 Cu 2p 高分辨率图谱中反应前,932.93、935.26、952.70 和 955.17 eV 结合能处的特征峰归属于 Cu⁰ 2p_{3/2}、Cu²⁺ 2p_{3/2}、Cu⁰ 2p_{1/2}、Cu²⁺ 2p_{1/2} 的峰^[10].反应后,932.99、934.94、952.78 和 954.54 eV 处的特征峰归属于 Cu⁰ 2p_{3/2}、Cu²⁺ 2p_{3/2}、Cu⁰ 2p_{1/2}、Cu²⁺ 2p_{1/2} 的峰.反应前后 N-CuCo 中 Cu 主要以 Cu⁰ 和 Cu²⁺ 存在^[11].反应前后 Cu⁰ 含量由 88.26%变为 67.14%,Cu²⁺ 含量由 11.74%变为 32.86%,Cu²⁺ 含量明显增多,表明 Cu²⁺ 通过进一步参与氧化反应或稳定在催化剂表面,成为活化 PMS 的活性位点.反应后 Cu⁰ 峰面积减小,Cu²⁺ 峰面积增大,表明两种价态的铜都参与了催化反应,也说明在活化 PMS 过程中,价态转变发挥了重要的作用.类似地,从图 2(f)中 Co 2p 高分辨率图谱可以看出,反应前后,778.73、781.29、783.29、793.69、796.81 和 799.03 eV 处的特征峰归属于 Co⁰ 2p_{3/2}、Co³⁺ 2p_{3/2}、Co²⁺ 2p_{3/2} 和 Co⁰ 2p_{1/2}、Co³⁺ 2p_{1/2}、Co²⁺ 2p_{1/2} 的峰^[12].Co 主要以 Co⁰、Co²⁺ 和 Co³⁺ 形式存在.反应后 Co⁰ 和 Co³⁺ 峰面积减小(Co⁰ 含量由 20.25%降为 18.98%,Co³⁺ 由 50%降为 30.12%),Co²⁺ 峰面积增大(Co²⁺ 含量由 29.75%增至 50.90%),说明在活化 PMS 的过程中,N-CuCo 中 Co 被氧化、Co³⁺ 被还原,动态转化为 Co²⁺,表明 Co²⁺ 作为中间价态,在 PMS 活化中发挥核心作用,Co²⁺ 的稳定性可能源于双金属协同效应(如 Cu 的电子调控)和氮掺杂对电子结构的优化,增强了催化循环的可持续性.反应前后 Co 的价态(Co、Co²⁺、Co³⁺)变化较小,而 Cu 的价态(Cu⁰→Cu²⁺)显著变化,表明 Cu 在反应中作为主要电子供体,优先参与 PMS 的活化过程,生成活性氧物种,而 Cu 的优先氧化可能占据催化剂表面活性位点,限制 Co 与 PMS 的直接接触,导致 Co 在反应中不能起主导作用.

2.2 N-CuCo 催化 PMS 降解 LVF 性能研究

分别取催化剂(N-CuCo,N-Cu,N-Co)进行催化 PMS 降解 LVF 的对比试验,以及单独加 N-CuCo 或 PMS 的对照试验.在相同的催化剂投加量(1.2 g/L)和 pH=7 的条件下,加入 0.84 mmol/L 的 PMS,结果如图 3(a)所示,当只加入 N-CuCo,在 5 min 时 LVF 降解率只有 23%,而加入 PMS 后,可达到 90.23%,证明在实验过程中催化剂的吸附作用不明显,N-CuCo 催化 PMS 发挥了极大的作用.当反应进行 5 min 时,N-CuCo,N-Cu,N-Co 3 种催化剂催化 PMS 对 LVF 的降解率分别为 90.23%,69.79%,74.82%,证明 Cu,Co 之间存在协同作用,二者结合可以提高催化剂的性能和催化效率.



(a) 总谱; (b) C 1s谱图; (c) N 1s谱图; (d) O 1s谱图; (e) Cu 2p谱图; (f) Co 2p谱图.

图2 N-CuCo降解LVF反应前后的XPS谱

Fig.2 XPS spectra of N-CuCo before and after the degradation LVF

2.3 不同催化条件对 LVF 降解性能的影响

为进一步优化 N-CuCo 催化 PMS 降解 LVF 的实验参数,研究了 N-CuCo 投加量,PMS 投加量,溶液初始 pH 等不同条件下的降解效果.

2.3.1 不同 N-CuCo 投加量

研究过程中,N-CuCo 的投加量分别设置为 0.8、1.2、1.5 g/L,其他反应条件不变,探究催化剂投加量对 LVF 降解率的影响.如图 3(b)所示,随着催化剂投加量的提高,LVF 的降解率随之增大,当 N-CuCo 投加量为 1.2 g/L 时达到最大,为 90.23%.这是因为 N-CuCo 的增多提供了更多的活性位点,促使 PMS 快速分解生成更多的活性物质来降解 LVF.但是,继续增大 N-CuCo 投加量,LVF 的降解率却没有提高,甚至降低.这可能是反应体系中 PMS 的分解能力达到了极限,无法产生更多的活性物质,同时过量产物在催化剂表面富集,覆盖了催化剂的催化中心,导致劣化失活^[13].因此,反应体系中 1.2 g/L 的 N-CuCo 投加量催化 PMS 的效果最好.

2.3.2 不同 PMS 投加量

PMS 投加量分别为 0.20、0.40、0.60、0.84、0.96 mmol/L 下 LVF 的去除效果见图 3(c).反应 10 min 后,LVF 降解趋于平稳,随着反应体系中 PMS 的增加,LVF 的降解率从 54.63% 升高到 91.00%,但从 0.84 mmol/L 开始,增大 PMS 浓度,LVF 的去除率没有得到明显增长,从实验结果和经济效益方面考虑,选择 0.84 mmol/L 的 PMS 投加量较为合适.

2.3.3 不同溶液初始 pH

溶液的初始 pH 值是影响催化降解过程中活性物质生成和反应速率的重要因素.为此考查了 pH 值分别为 3、5、7、8、9 时,N-CuCo 催化 PMS 降解 LVF 的效率,结果如图 3(d)所示.分析实验结果可知,pH 值对降解效率有显著影响.当 pH 值为 3 时,LVF 的降解率最低,为 56.71%.随着 pH 值的升高,降解率呈现增加的趋势.在 pH 值为 7 时,降解率达到了 90.23%.然而,当 pH 值继续升高到 8 和 9 时,降解率与 pH 值为 7 时差别不明显,表明 N-CuCo 催化 PMS 降解 LVF 的反应在中性和碱性环境中更为有利,而酸性条件下可能影响了反应体系中活性物种的生成,从而降低降解效率^[14].

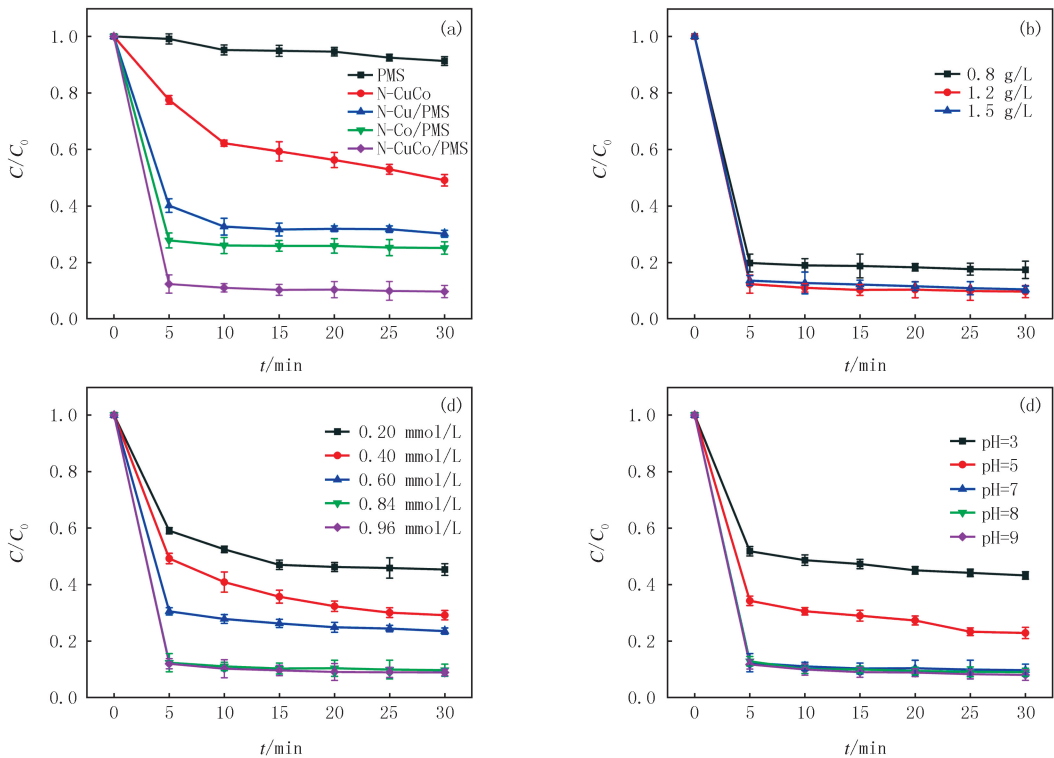


图3 不同催化剂的对照实验(a),不同N-CuCo催化剂投加量(b),不同PMS浓度(c),不同pH(d)对LVF降解率的影响

Fig.3 Comparative experiments with different catalysts(a),the impact of different N-CuCo catalyst dosages(b), different PMS concentrations(c),and different pH levels(d) on the degradation rate of LVF

2.4 LVF 催化降解机理

为了确定催化降解效率的活性位点,以 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)和 2,2,6,6-四甲基哌

啉(TEMP)为捕获剂,通过 EPR 分析鉴定自由基的产生,结果观察到 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 的特征信号(图 4(a-c)).可以看到在 10 min 和 20 min 时均出现明显的 3 种自由基特征峰,证实在反应体系中生成了 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ ^[15].为探究何种自由基在反应体系中起主要作用,进行了自由基猝灭实验.采用传统的自由基猝灭剂甲醇(MeOH)、对苯醌(p-BQ)和 L-组氨酸(L-His)分别猝灭 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 以及 $^1\text{O}_2$ ^[16-18].猝灭结果如图 4(d)所示,在 p-BQ 存在下,LVF 的降解效率下降 51.39%,表明 $\cdot\text{O}_2^-$ 是反应体系中的主要活性物种,而 MeOH 和 L-His 的加入也对 LVF 的降解表现出一定的抑制作用,表明这 3 种自由基均发挥一定的作用.

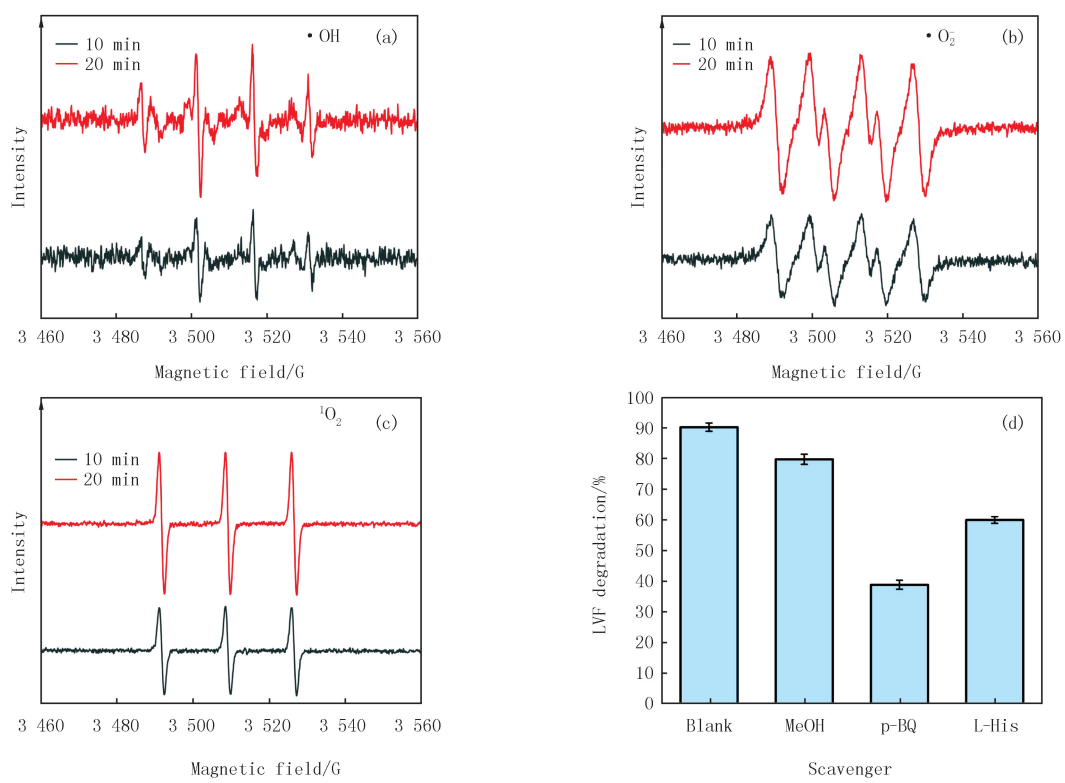


图4 N-CuCo催化作用下 $\cdot\text{OH}$ (a), $\cdot\text{O}_2^-$ (b), $^1\text{O}_2$ (c) 的EPR检测图谱, MeOH, p-BQ, L-His对LVF降解率的影响 (d)
Fig.4 EPR spectra of $\cdot\text{OH}$ (a), $\cdot\text{O}_2^-$ (b) and $^1\text{O}_2$ (c) under N-CuCo catalysis, the effect of MeOH, p-BQ and L-His on the degradation rate of LVF (d)

图 5(a-c)显示在加入 1.2 g/L 的 N-CuCo 和 0.84 mmol/L 的 PMS 条件下,N-CuCo/PMS 反应体系中不同 pH 下 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 的浓度.相对于 pH=5 和 pH=8,在 pH=3 的条件下, $\cdot\text{OH}$ 的浓度均较高且变化不大,表明在酸性条件下,N 掺杂 CuCo 双金属材料能够有效促进 $\cdot\text{OH}$ 的生成,且 LVF 的存在并未影响 $\cdot\text{OH}$ 的生成量(图 5a),结合前面 LVF 的降解效率,可知 $\cdot\text{OH}$ 在 pH=3 反应体系中并未起显著作用.在不同 pH 条件下, $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 的浓度均随时间缓慢升高,而 $\cdot\text{O}_2^-$ 的浓度在各种条件下变化均不明显,原因可能是在前 5 min 污染物快速降解,消耗大量新生成的自由基,之后污染物浓度降低, $\cdot\text{O}_2^-$ 起主要降解作用,新生成的 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 没有被消耗导致浓度逐渐增大.

为评价催化剂的重复利用性和稳定性,在每次降解反应结束后通过抽滤方式对催化剂进行回收、干燥.随后继续在相同条件下重复使用,结果如图 5(d)所示.随着使用次数的增加,材料的催化活性逐渐降低,经过 5 次循环后,N-CuCo/PMS 体系中 LVF 的降解率为 75.30%,表明该催化剂具有一定的稳定性,可以在一定程度上循环使用.催化剂在循环使用过程中降解率降低可能是循环数次后催化剂表面及内部存在一定的污染物,缺乏活性位点.

3 结 论

通过球磨法制备了 N-CuCo 双金属催化剂,考察了其在活化 PMS 降解 LVF 中的应用.结果表明,N-CuCo

在催化 PMS 降解 LVF 时,在中性环境下(pH 值为 7)降解效率显著优于单金属催化剂.通过优化实验确定了 1.2 g/L 的 N-CuCo 投加量和 0.84 mmol/L 的 PMS 投加量为最佳反应条件.通过一系列表征揭示了 Cu 与 Co 的协同效应及氮掺杂对催化活性的增强作用,明确 $\cdot\text{O}_2^-$ 是主导 LVF 降解的关键活性物种.本研究凸显了氮掺杂与双金属协同效应在环境催化领域的潜力,鼓励未来开发更多非贵金属组合催化剂,同时为开发高效、经济、环境友好型的水处理技术提供了科学依据.

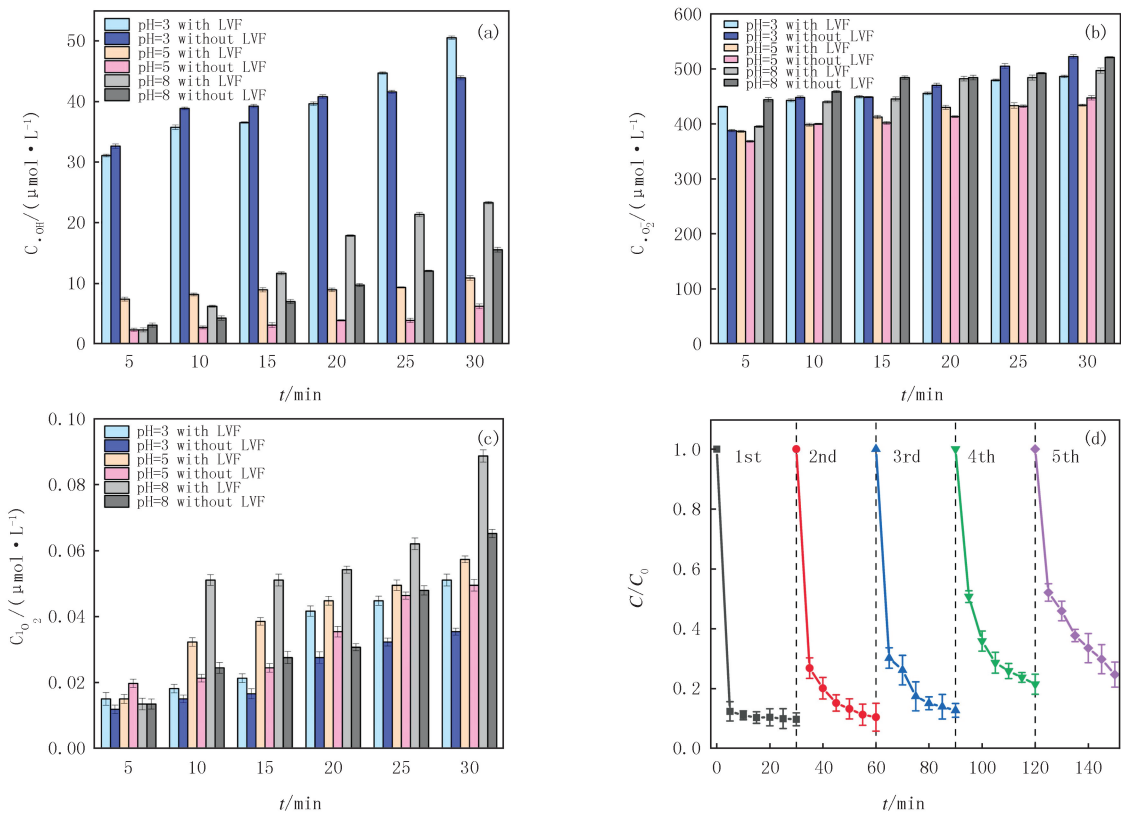


图5 不同pH条件下 $\cdot\text{OH}$ (a), $\cdot\text{O}_2^-$ (b)和 $^1\text{O}_2$ (c)的浓度,N-CuCo/PMS的循环稳定性(d)

Fig.5 The concentrations of $\cdot\text{OH}$ (a), $\cdot\text{O}_2^-$ (b) and $^1\text{O}_2$ (c) under different pH conditions,cycling stability of N-CuCo/PMS(d)

参 考 文 献

[1] BEN Y J,FU C X,HU M,et al.Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment:a review[J].Environmental Research,2019,169:483-493.

[2] MUNOZ-PRICE L S,FRENCKEN J F,TARIMA S,et al.Handling time-dependent variables:antibiotics and antibiotic resistance[J].Clinical Infectious Diseases,2016,62(12):1558-1563.

[3] ZHANG X Y,WEI J,WANG C,et al.Recent advance of Fe-based bimetallic persulfate activation catalysts for antibiotics removal:Performance,mechanism,contribution of the key ROSs and degradation pathways[J].Chemical Engineering Journal,2024,487:150514.

[4] HONARMANDRAD Z,SUN X,WANG Z H,et al.Activated persulfate and peroxymonosulfate based advanced oxidation processes (AOPs) for antibiotics degradation-A review[J].Water Resources and Industry,2023,29:100194.

[5] 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.

[6] HUANG J Z,ZHANG H C.Mn-based catalysts for sulfate radical-based advanced oxidation processes;a review[J].Environment International,2019,133:105141.

[7] LIU Y,WANG J L.Multivalent metal catalysts in Fenton/Fenton-like oxidation system:a critical review[J].Chemical Engineering Journal,2023,466:143147.

[8] ZHU Y,CHEN Z H,GAO Y W,et al.General synthesis of carbon and oxygen dual-doped graphitic carbon nitride via copolymerization for non-photochemical oxidation of organic pollutant[J].Journal of Hazardous Materials,2020,394:122578.

[9] DAI X H,FAN H X,YI C Y,et al.Solvent-free synthesis of a 2D biochar stabilized nanoscale zerovalent iron composite for the oxidative degradation of organic pollutants[J].Journal of Materials Chemistry A,2019,7(12):6849-6858.

[10] ZOU Y L,QI H Q,SUN Z R.In-situ catalytic degradation of sulfamethoxazole with efficient CuCo-O@CNTs/NF cathode in a neutral electro-Fenton-like system[J].Chemosphere,2022,296:134072.

[11] ZHU D D,HUANG Y,LI R,et al.Constructing active Cu^{2+} -O- Fe^{3+} sites at the $\text{CuO-Fe}_3\text{O}_4$ interface to promote activation of surface lattice oxygen[J].Environmental Science & Technology,2023,57(45):17598-17609.

[12] ZHOU G F,LIU Y Q,ZHOU R Y,et al.Bimetallic metal-organic framework as a high-performance peracetic acid activator for sulfamethoxazole degradation[J].Chemosphere,2024,349:140958.

[13] WANG J L,WANG S Z.Reactive species in advanced oxidation processes:Formation,identification and reaction mechanism[J].Chemical Engineering Journal,2020,401:126158.

[14] CHENG M L,HUO Y D,DIAO Z H,et al.The role of the Co reduction and Zn evaporation of ZnCo-MOF carbonization in peroxymonosulfate activation for levofloxacin purification from wastewater[J].Separation and Purification Technology,2023,327:124976.

[15] LYU H,HUO Y D,CHENG M L,et al.High yielded Co-C derived from polyester-Cobalt carbothermal reduction for efficient activation of peroxymonosulfate to degrade levofloxacin[J].Chemosphere,2023,335:139020.

[16] SU R D,LI N,LIU Z,et al.Revealing the generation of high-valent cobalt species and chlorine dioxide in the Co_3O_4 -activated chlorite process:insight into the proton enhancement effect[J].Environmental Science & Technology,2023,57(5):1882-1893.

[17] ZHU X,JIN T,TIAN C C,et al.In situ coupling strategy for the preparation of FeCo alloys and Co_4N hybrid for highly efficient oxygen evolution[J].Advanced Materials,2017,29(47):1704091.

[18] LI W Q,HE X,LI B D,et al.Structural tuning of multishelled hollow microspheres for boosted peroxymonosulfate activation and selectivity:Role of surface superoxide radical[J].Applied Catalysis B:Environmental,2022,305:121019.

N-Doped CuCo bimetallic materials activate persulfate for the degradation of levofloxacin

Li Qiang¹, Zhou Gang², Zhang Lei³, Wang Chunfeng³, Wang Jiqin³

(1. Xinxiang Ecological Environment Technology Center, Xinxiang 453000, China; 2. Zhejiang Province Environment Engineering Co.,Ltd., Hangzhou 310013, China; 3. School of Environment, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: To investigate the application of N-doped CuCo bimetallic catalyst in the degradation of levofloxacin(LVF) by activated persulfate(PMS), N-Cu, N-Co, N-CuCo and other catalysts were prepared by ball milling method. The effects of different factors on the degradation efficiency of LVF were investigated through a series of experiments, and the removal mechanism of LVF was analyzed combined with different characterization methods. The results showed that N-CuCo catalyst showed excellent performance in the process of catalytic degradation of LVF by PMS, and the reaction system had better effect under neutral and alkaline conditions. When pH=7, N-CuCo dosage was 1.2 g/L, and PMS concentration was 0.84 mmol/L, the degradation efficiency of LVF reached 90.23%, which was significantly higher than that of N-Cu/PMS(69.79%) and N-Co/PMS(74.82%), indicating that the synergistic effect of bimetallic can effectively enhance the removal effect of LVF. In addition, the formation and quenching experiments of $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}_2^-$ and $^1\text{O}_2$ further confirmed that $\cdot\text{O}_2^-$ was the main factor to promote the degradation of LVF.

Keywords: bimetallic catalyst; antibiotics; peroxymonosulfate; catalyst structure

[责任编辑 赵晓华 刘洋]