

DOI: 10.11949/0438-1157.20250569

Cu₂O 晶面在日光下活化过氧乙酸降解水中抗生素的性能及机制

汪金鹏^{1,2}, 李青山¹, 吴晓勇², 汪德进¹(¹ 安庆师范大学资源环境学院, 安徽 安庆 246133; ² 武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 日光辅助的过氧乙酸(PAA)活化体系在抗生素废水处理中展现出广阔的应用前景。Cu₂O作为常规催化剂,其表面有限的活性位点限制着其在该体系中的催化效率。针对此短板,通过晶面工程对Cu₂O的暴露晶面进行调控,分别合成了{100}、{111}以及{100}+{111}晶面共暴露的Cu₂O,并评估了上述晶面对四环素(TC)的降解性能。在模拟日光下,{100}+{111}晶面Cu₂O活化PAA在40 min内降解了93.50%的TC,优于单一的{100}(78.25%)、{111}(84.79%)晶面。活性物种鉴别证明了·OH、¹O₂以及活性络合物Cu₂O–PAA*的产生及其对TC降解的贡献。机理分析表明,(100)与(111)晶面组成的晶面异质结加速了电荷的迁移与分离,促进了Cu₂O表面氧化的Cu(II)还原为Cu(I),从而在日光下实现高效的PAA活化。本研究为Cu₂O基催化剂在抗生素废水处理中的应用提供了新思路。

关键词: 日光; 过氧乙酸; 活化; 抗生素; Cu₂O; 催化剂; 晶面; 降解

中图分类号: TQ 032.4

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 02-0702-12

Degradation performance and mechanism of antibiotics in water by peracetic acid activated by Cu₂O facets under sunlight

WANG Jinpeng^{1,2}, LI Qingshan¹, WU Xiaoyong², WANG Dejin¹

(¹ School of Resource and Environment, Anqing Normal University, Anqing 246133, Anhui, China; ² School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China)

Abstract: The sunlight assisted peracetic acid (PAA) activation system shows a wide application prospect in the treatment of antibiotic wastewater. As a conventional catalyst, Cu₂O has limited active sites on its surface, which limits its catalytic efficiency in this system. To address this shortcoming, we manipulated the exposed facets of Cu₂O through crystal face engineering. We synthesized Cu₂O with {100}, {111}, and co-exposed {100}+{111} facets, and evaluated their performance in tetracycline (TC) degradation. Under simulated sunlight, Cu₂O with {100}+{111} facets degraded 93.50% of TC within 40 min *via* solar assisted PAA activation, which was better than the single {100} (78.25%) and {111} (84.79%) facets. The identification of active species proved the production of ·OH, ¹O₂ and reactive complex Cu₂O–PAA* and their contribution to TC degradation. The mechanism analysis shows that the facet heterojunction composed of (100) and (111) facets accelerated the migration and separation of charges and promoted the reduction of Cu(II) oxidized on the Cu₂O surface to Cu(I), thus achieving efficient PAA activation

收稿日期: 2025-05-24 修回日期: 2025-09-03

通信作者: 汪德进(1977—),男,博士,教授, wangdj@aqnu.edu.cn

第一作者: 汪金鹏(1995—),男,博士,讲师, jinpeng.wang@aqnu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(22472128);安徽省高校优秀科技创新团队(2024AH010016)

引用本文: 汪金鹏, 李青山, 吴晓勇, 汪德进. Cu₂O 晶面在日光下活化过氧乙酸降解水中抗生素的性能及机制[J]. 化工学报, 2026, 77(2): 702–713

Citation: WANG Jinpeng, LI Qingshan, WU Xiaoyong, WANG Dejin. Degradation performance and mechanism of antibiotics in water by peracetic acid activated by Cu₂O facets under sunlight[J]. CIESC Journal, 2026, 77(2): 702–713

under sunlight. This study provides a new idea for the application of Cu_2O based catalyst in antibiotic wastewater treatment.

Keywords: sunlight; peracetic acid; activation; antibiotic; Cu_2O ; catalyst; facets; degradation

引言

随着医疗水平的提高以及医药行业的发展,以四环素(TC)为代表的抗生素使用量与日俱增^[1]。当抗生素废水排放至环境中时,不仅会对生态造成破坏,还威胁着人体健康^[2]。因此,开发高效去除环境中抗生素废水的处理手段对环境及人体健康保护具有重大意义。在废水处理中,光催化技术耦合过氧乙酸(PAA)活化的高级氧化进程(AOPs)是新兴的研究方向^[3-4]。一方面,光催化/PAA活化反应的耦合能够最大化地利用不同基质的协同效应,有效地产生活性物种来克服单一体系氧化能力不足的缺陷^[5]。同时,光催化/PAA活化体系能够拓展体系的操作参数,尤其是反应所要求的pH条件^[6]。更为重要的是,光辅助的PAA活化反应不仅能够实现水体污染物的快速降解,还能实现有害物质的深度脱毒^[7]。基于上述原因,若能将清洁、无成本的太阳光能源与PAA活化反应耦合,将是抗生素废水处理领域中具有广泛前景的技术。

在光辅助PAA活化体系净化废水的过程中,设计高效催化剂以最大化利用光催化协同效应对于提升废水处理效率有着决定性作用。氧化亚铜(Cu_2O)作为一种常规催化剂,具有高电导性、合适的禁带宽度、低成本、低毒性以及对可见光存在较好的吸收等优势,吸引了越来越多研究者的关注^[8-9]。如,Kuo等^[10]探索了可见光对 Cu_2O 活化 H_2O_2 降解双酚A(BPA)的影响。当 H_2O_2 浓度为30 mmol/L时,可见光下 Cu_2O 活化 H_2O_2 降解BPA的速率是无可见光辐照时的1.88倍。可见光激发 Cu_2O 所产生的光生电子-空穴对加速了 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等活性物种的产生,从而提升了BPA分解速率。然而, Cu_2O 表面有限的活性位点限制了其催化效率,使得其难以在抗生素废水处理中发挥实际应用价值。一般而言,过渡金属催化剂的催化活性、稳定性与其微结构息息相关。在微结构中,暴露晶面是催化剂的根本属性。 Cu_2O 具有多种可调控的暴露晶面,不同晶面对应着不同的活性位点暴露以及差异化的电荷传输效率、光吸收性质,而这些因素又显著影响着催化反应的活性^[11]。Liu等^[12]分别合成了立方体({100}晶

面暴露)、八面体({111}晶面暴露)以及球状 Cu_2O (无特定晶面暴露),并考察了三者为重碳酸盐水环境中活化 H_2O_2 降解TC的性能。对比降解性能可知,立方体 Cu_2O 在30 min内降解了81%的TC,优于八面体(75%)以及球状 Cu_2O (60%),表明形貌及晶面等微结构调控可改善 Cu_2O 在类芬顿反应中的催化活性。因此,调控 Cu_2O 的暴露晶面有望实现太阳光辅助PAA活化进程对抗生素废水的高效降解。然而, Cu_2O 晶面调控在日光下活化PAA降解抗生素的性能、稳定性以及对应机制的研究报道极少。

基于上述思考,本工作通过晶面工程合成了一系列具有{100}、{111}以及{100}+{111}晶面共暴露的 Cu_2O 催化剂,并评估了上述晶面 Cu_2O 在模拟日光下活化PAA降解TC的效率、循环性能以及对实际抗生素废水的降解活性。结合活性物种鉴别实验以及光电化学表征,分析了体系中的活性物种类别以及产生路径,揭示了 Cu_2O 的暴露晶面在日光下活化PAA的关联机制。最后,分析了TC在体系中的降解路径以及中间产物的生物毒性。

1 实验材料和方法

1.1 材料

四环素(TC, $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$, $\geq 96\%$)、罗丹明B(RhB, $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$, AR, $\geq 98\%$)、丁基黄原酸钠(SBX, $\text{C}_5\text{H}_9\text{NaOS}_2$, $\geq 95\%$)、盐酸金霉素(CTC, $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{ClN}_2\text{O}_8 \cdot \text{HCl}$)、酸性红G(ARG, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$)、二水合氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ACS)、抗坏血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, AR, $\geq 99\%$)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, MW 24000)、氢氧化钠(NaOH, AR, $\geq 96\%$)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, $\geq 97\%$)、2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP, $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}$, $\geq 97\%$)、无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\geq 99.5\%$)、叔丁醇($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, AR, $\geq 99\%$)、甲醇(CH_3OH , AR, $\geq 99.5\%$)、糠醇($\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, AR, $\geq 98\%$)、氧化氘(D_2O , $\geq 99.9\%$ (atomD)),阿拉丁科技股份有限公司。上述试剂在使用前未经过进一步提纯,实验用水为去离子水。

1.2 不同晶面 Cu_2O 的制备

{100}、{111}以及{100}+{111}混合晶面暴露的

Cu₂O 单晶通过液相化学还原法合成^[13]。首先,在 55℃ 水浴以及搅拌下,将 10 mmol/L 的 CuCl₂·2H₂O 溶解在 100 ml 纯水中。随后,滴加 10 ml NaOH 溶液 (2 mol/L) 至上述溶液中。搅拌 30 min 后,滴加 10 ml 的抗坏血酸溶液 (0.6 mol/L)。将混合液保持上述条件继续搅拌 3 h 以老化。离心分离并收集底部的砖红色沉淀物,用纯水以及无水乙醇洗涤三次,置于真空干燥箱中,60℃ 干燥 12 h 可获得单一{100}晶面暴露的 Cu₂O 单晶颗粒。在上述过程的基础之上,一定质量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP, MW 24000)预先与 CuCl₂·2H₂O 一起溶于水中以调控 Cu₂O 的晶面暴露。对于纯{111}晶面 Cu₂O 的合成,6.2 g 的 PVP 需预先与 CuCl₂·2H₂O 混合并溶解;对于{100}+{111}晶面 Cu₂O, PVP 用量则为 6.0 g。不同晶面的 Cu₂O 依照晶面暴露分别命名为{100}、{111}以及{100}+{111}。

1.3 表征方法

通过扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU8010, 日本)观察催化剂的表面形貌;通过 X 射线衍射仪(XRD, D8-Advance, 德国)分析催化剂的晶体结构,以 Cu 作为射线靶材,选择 K_α 线作为射线源,扫描角度范围为 10°~70°,扫描速率为 5(°)/min。通过 X 射线光电能谱仪(XPS, ESCALAB 250XI, 美国)分析催化剂表面元素及对应的物种分布。通过荧光光谱仪(RF-5301PC, 日本)分析催化剂在光照下的光致发光光谱以衡量其光生电子-空穴分离效率。通过电子顺磁共振谱仪(EPR, A300-Bruker, 德国)检测反应体系中的活性物种信号。其中,5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)、2,2,6,6-四甲基哌啉(TEMP)分别被作为 DMPO·OH/R·O·、TEMP·¹O₂ 的自旋捕获剂。通过光电化学测试分析催化剂的电阻抗(EIS)、光电流(photocurrent)响应等特性以及监测反应体系中电流、电压变化。连接有参比电极(Ag/AgCl)、对电极(Pt 丝)以及工作电极体系的电化学工作站(CHI-660E, 上海)用于收集上述光电化学信号。

1.4 降解实验

不同晶面 Cu₂O 在模拟日光下活化 PAA 降解 TC 的实验在石英夹层烧杯中进行。装备有 AM 1.5 滤光片的 300 W 功率氙灯用于模拟太阳光。首先,将 10 mg 催化剂粉末与 100 ml、20 mg/L 的 TC 溶液(不同水质影响实验中,分别采用去离子水、自来水以及湖水作为溶剂)混合、分散。随后,启动光源照射并同步向反应体系中注入 1 ml、10 mmol/L 的 PAA 溶

液以启动 TC 降解反应。在指定的时间间隔(0、5、10、20、30、40 min),从反体系中取出 3 ml 液体并立即用 Na₂S₂O₃ (0.5 mol/L) 猝灭。将上述反应液离心分离后,取上清液在紫外-可见分光光度计(UV-2550, 日本岛津)中进行波峰扫描(300~450 nm)以分析残留的 TC 浓度。为消除模拟日光照射引起的水温变化对反应体系的影响,整个降解实验过程中通过循环水泵向石英烧杯的夹层通入循环冷却水以保证反应体系维持恒定的温度。

2 实验结果与讨论

2.1 Cu₂O 晶面的表征

Cu₂O 的晶面暴露与形貌间存在着密切关联。因此,场发射扫描电镜(SEM)被用于观察样品的形貌以确认已合成 Cu₂O 的晶面暴露情况。如图 1(a)~(c)所示,纯{100}、{111}以及{100}+{111}晶面暴露的 Cu₂O 分别呈现规则的立方体、八面体、截角八面体,与现有报道一致^[13]。图 1(d)中{100}、{111}以及{100}+{111}晶面 Cu₂O 的衍射峰与纯的 Cu₂O 标准卡片(PDF#65-3288)完全吻合,位于 2θ=29.52°、36.44°、42.41°以及 61.44°处的衍射峰分别对应 Cu₂O 的(110)、(111)、(200)以及(220)晶面。此外,上述衍射峰尖锐且无其他衍射峰存在,表明合成的 Cu₂O 结晶度高且无杂质。为分析 Cu₂O 中不同晶面的暴露比,不同晶面衍射峰相对于(111)晶面衍射峰的强度被统计于图 1(e)。在纯{111}晶面 Cu₂O 中,(110)、(200)以及(220)晶面相较于(111)晶面的相对衍射峰强度分别为 0.061、0.234、0.170。有所不同的是,纯{100}晶面 Cu₂O 具有更高的(200)/(111) (0.305)、(220)/(111) (0.224)比率。此外,相较于{111}晶面 Cu₂O,上述两个晶面相对于(111)晶面的比值在{100}+{111}晶面 Cu₂O 中也轻微上升(分别为 0.270、0.193)。上述结果反映了{100}晶面在{100}晶面 Cu₂O 中暴露比最高,其次为{100}+{111}晶面 Cu₂O。结合 SEM 分析可知,具有纯{100}、{111}以及{100}+{111}混合晶面暴露的 Cu₂O 被成功合成。

2.2 污染物降解性能

本研究采用 20 mg/L 的 TC 水溶液作为模拟抗生素废水,用于评估不同催化剂在太阳光辅助下活化 PAA 降解抗生素废水的催化活性。图 2(a)展示了不同晶面 Cu₂O 在模拟日光(SSL)下活化 PAA 降解 TC 的效率。从图中可知,单独的模拟日光对 PAA 存在

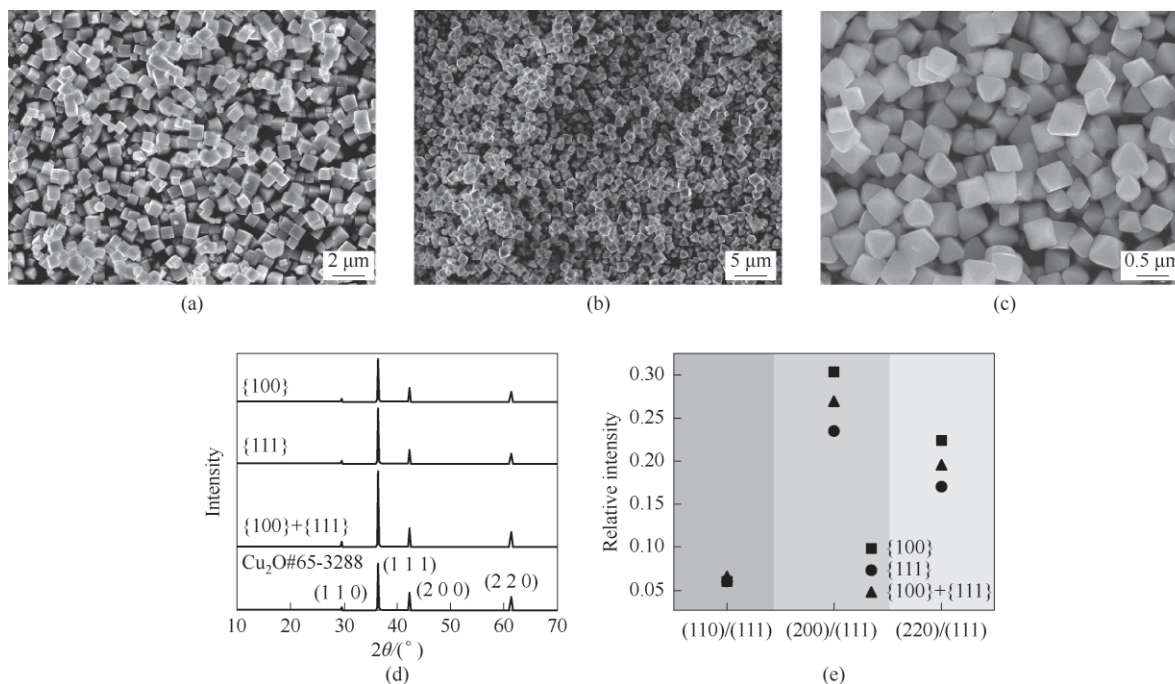


图1 {100}(a)、{111}(b)以及{100}+{111}(c)晶面 Cu_2O 的SEM图;不同晶面 Cu_2O 的XRD谱图(d)以及特征衍射峰相对强度(e)
Fig.1 SEM images of Cu_2O with {100} (a), {111} (b), and {100}+{111} (c) facets; XRD patterns (d) of Cu_2O with different facets and relative intensity of characteristic diffraction peaks (e)

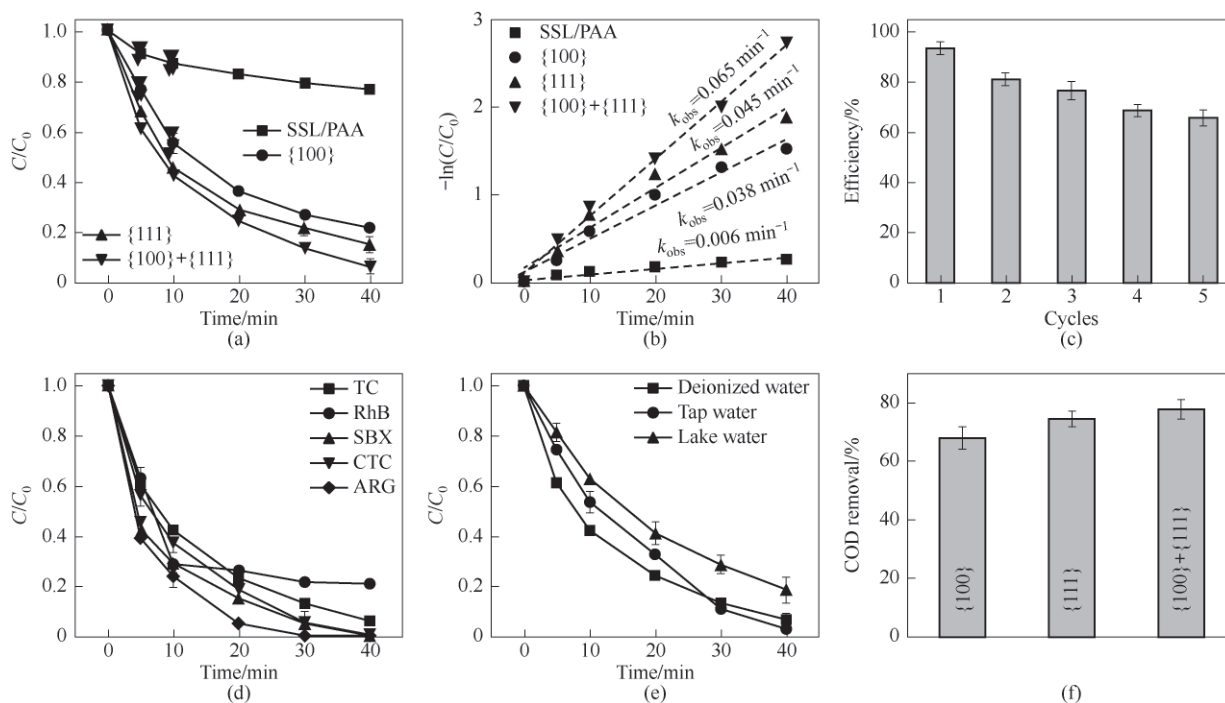


图2 不同晶面 Cu_2O 降解TC的效率(a)和动力学拟合(b);{100}+{111}晶面 Cu_2O 的循环性能(c);{100}+{111}晶面 Cu_2O 降解不同污染物的表现(d);不同水质对{100}+{111}晶面 Cu_2O 降解TC的影响(e);不同晶面 Cu_2O 对实际制药废水的COD去除表现(f)
Fig.2 Efficiency (a) and kinetic fitting (b) of TC degraded by Cu_2O with different facets; Cyclic performance of Cu_2O with {100}+{111} facets (c); Degradation of different pollutants by Cu_2O with {100}+{111} facets (d); The effect of different water matrixes on TC degradation by Cu_2O with {100}+{111} facets (e); COD removal performance of Cu_2O with different facets towards actual pharmaceutical wastewater (f)

微量的活化效应,SSL/PAA体系在40 min内可降解22.86%的TC。与之相对的,Cu₂O的存在极大提升了体系对TC的降解效率。不同晶面Cu₂O对TC的降解效率遵循{100}+{111}(93.50%)>{111}(84.79%)>{100}(78.25%)的排序,展现出一定的晶面依赖性,从而证明Cu₂O活化PAA的效能与其暴露晶面密切相关。此外,图2(b)拟合了不同晶面Cu₂O降解TC的动力学。Cu₂O对TC的降解遵循准一级动力学,且{100}+{111}混合晶面的降解速率常数 k_{obs} (0.065 min⁻¹)显著高于{111}晶面(0.045 min⁻¹)以及{100}晶面(0.038 min⁻¹)。上述结果表明晶面调控能够提升Cu₂O活化PAA以及降解抗生素废水的性能。

在高级氧化技术处理有机废水的过程中,出于操作成本和经济效益考虑,催化剂的循环性能对实际应用有着至关重要的影响。图2(c)检验了{100}+{111}晶面Cu₂O循环降解TC的效率变化。在第二次降解时,TC的降解效率由第一次的93.50%下降至81.39%,下降幅度达到12.11%。而在五次循环后,仅降解了65.77%的TC,为初次催化时的70.34%。尽管{100}+{111}晶面Cu₂O对PAA展现出较高的催化活性,但在反应过程中,其表面的活性位点流失严重,降低了其在实际应用中的经济效益。因此,如何保持高活性晶面暴露的同时构建结构稳定的Cu₂O催化剂是未来值得研究的课题。

除TC外,考察了{100}+{111}晶面Cu₂O对其他有机污染物,如罗丹明B(RhB)、丁基黄原酸钠(SBX)、金霉素(CTC)以及酸性红G(ARG)的降解效果。如图2(d)所示,{100}+{111}晶面Cu₂O对上述污染物的降解效果分别为:ARG(99.61%)>SBX(99.47%)>CTC(98.63%)>TC(93.50%)>RhB(78.98%)。显然,除阴离子染料RhB外,{100}+{111}晶面Cu₂O对其他染料、黄药以及抗生素均展现出有效降解,具有一定的普适性。

为进一步检验{100}+{111}晶面Cu₂O在抗生素废水处理中的潜力,测试了该体系在不同水质中对TC以及实际制药废水的降解效果。从图2(e)可知,自来水(tap water)对TC降解的影响可忽略不计,而湖水(lake water)则轻微抑制了TC的降解(12.19%)。湖水对TC降解的抑制可归因于水中的杂质离子和溶解性有机物对活性物种的消耗^[14]。由于实际制药废水中含有多种有机物(COD值为509 mg/L),因此,化学需氧量(COD)被用于衡量{100}+{111}晶面Cu₂O对实际制药废水的降解效果。如图

2(f)所示,{100}+{111}晶面Cu₂O对实际制药废水的COD去除效率为77.56%,优于{111}晶面(74.49%)以及{100}晶面(67.82%)。上述结果进一步表明,晶面工程可有效提升Cu₂O在类芬顿反应及抗生素废水处理中的催化活性。

2.3 Cu₂O活化PAA的晶面依赖机制

2.3.1 活性物种鉴别

下文以{100}+{111}晶面Cu₂O为关注对象讨论催化机制。除指明其他晶面外,下文中Cu₂O均指代{100}+{111}晶面。TC废水的降解应归功于Cu₂O活化PAA过程中所产生的活性物种。因此,明确体系中产生的活性物种类别,对阐明Cu₂O活化PPA以及降解TC的机制尤为重要。在相关活化体系研究中,羟基自由基([•]OH)、有机自由基(R-O[•],包括CH₃C(O)OO[•]、CH₃C(O)O[•]等)、Cu(Ⅲ)以及单线态氧(¹O₂)是PAA活化过程中产生的常见活性物种^[15]。对于上述活性物种的产生及其在污染物降解中的贡献,可通过活性物种猝灭实验来鉴定。叔丁醇(*tert*-butanol, TBA)与[•]OH的反应速率高,因此,其可作为[•]OH的猝灭剂。相似地,甲醇(methanol, MeOH)与[•]OH以及R-O[•]均具有高的反应速率,因此,可作为[•]OH和R-O[•]的猝灭剂^[16]。糠醇(furfuryl alcohol, FFA)则是一种典型的¹O₂猝灭剂^[17]。考察了上述三种猝灭剂对TC降解效率以及动力学的影响,如图3(a)所示,TBA、MeOH以及FFA均明显抑制了TC的降解。100 mmol/L TBA抑制了76.65%的降解效率,而等量的MeOH未进一步抑制TC降解(抑制率为79.31%),表明[•]OH在TC降解中扮演着主要作用,而R-O[•]的作用可以忽略。在0.5 mmol/L FFA存在下,仅仅15.02%的TC在40 min内被降解,表明¹O₂也参与了TC的降解过程。不同的是,0.5 mmol/L的KBr并未对TC的降解展现出干扰。由于Br⁻对Cu(Ⅲ)存在猝灭效应,因此,体系中Cu(Ⅲ)对TC降解的贡献可忽略不计。与上述结果一致,降解动力学的分析表明TC的降解几乎被TBA、MeOH、FFA三种猝灭剂完全抑制[图3(b)]。

为进一步验证以上猝灭实验结果,采用电子顺磁共振(EPR)测试体系中的活性物种信号。如图3(c)所示,体系中观察到明显的DMPO-[•]OH信号(1:2:2:1四重信号峰),而DMPO-R-O[•]信号则几乎不存在。此外,随着反应时间的延长,DMPO-[•]OH信号愈发增强,表明Cu₂O在模拟日光下活化PAA的过程中产生了[•]OH。与之类似,体系中还观察到清晰且随反应推进而增强的TEMP-¹O₂信号(1:1:1三重

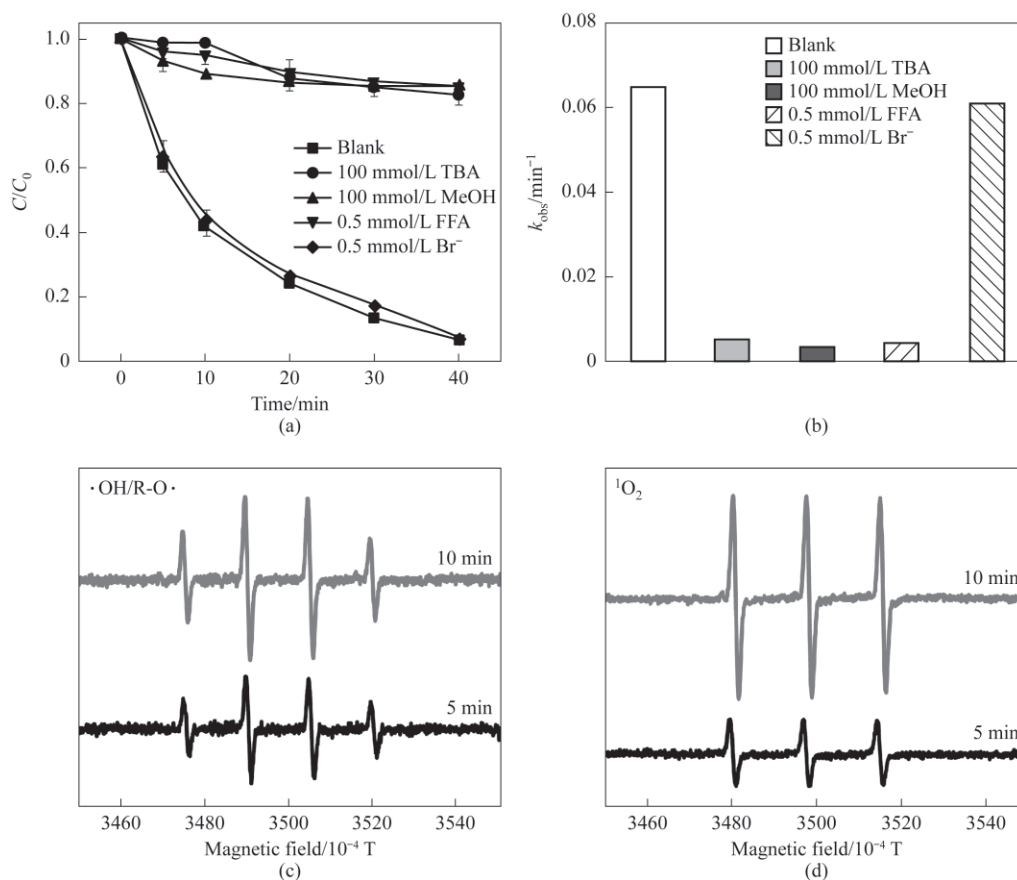


图3 不同猝灭剂对体系降解TC的效率影响(a)以及动力学(b);体系中的DMPO-·OH/R-O·(c)以及TEMP- 1O_2 (d)信号检测
Fig.3 Influence of different quenchers on efficiency (a) and kinetics (b) of TC degradation in the system; DMPO-·OH/R-O· (c) and TEMP- 1O_2 (d) signals detection in the system

信号峰)[图3(d)],进一步验证了 1O_2 在体系中的产生。

值得注意的是,即使PAA活化过程中产生了 1O_2 ,但其并不一定参与污染物降解^[18]。因此, 1O_2 在TC降解过程中的真实贡献应进一步检验。 1O_2 在氧化氘(D_2O)中的半衰期是纯水中的10倍以上,因此,采用 D_2O 取代纯水作为反应体系的溶剂可反映 1O_2 在TC降解中的真实作用^[19]。如图4(a)所示, $Cu_2O/SSL/PAA$ 体系对TC的降解速率在 D_2O 中被加速, k_{obs} 由 $0.065 min^{-1}$ 增加至 $0.105 min^{-1}$ 。因此, Cu_2O 在模拟日光下活化PAA的过程中不仅产生了 1O_2 ,且产生的 1O_2 随后参与了TC的降解。除此之外, 1O_2 的产生不仅仅来源于PAA的活化,也来自于氧分子的活化反应^[20]。因此,进一步测试了不同气体氛围对体系降解TC的影响[图4(b)]。相较于空气氛围下,氮气氛围轻微抑制了TC的降解(13.32%),表明分子氧参与了部分 1O_2 的生成以及TC的降解过程,但并非 1O_2 的主要来源。

除上述活性物种外,近来的一些研究表明在类

芬顿反应中,氧化剂与催化剂间会形成具有一定氧化性的活性络合物,并诱导污染物的氧化降解^[21]。活性络合物的存在可通过监测反应体系中的开路电压变化来鉴别^[22]。如图4(c)所示,PAA注入反应体系后,体系中的电压值陡然上升,意味着PAA在 Cu_2O 的表面成键为活性络合物(Cu_2O-PAA^*)。待电势平稳后,向体系中注入TC引起了电压的迅速上升,对应着TC被 Cu_2O-PAA^* 氧化而失去电子的过程。上述现象表明,PAA在 Cu_2O 表面形成的活性络合物所诱导的电子转移过程(ETP)参与了TC的降解^[23]。线性扫描伏安(LSV)可进一步验证上述推测,结果如图4(d)所示。相较于PAA的加入,TC的加入所诱导的电流值上升幅度更大。这一污染物依赖的电流值变化证明了活性络合物 Cu_2O-PAA^* 诱导的电子转移过程参与了TC降解^[24]。综上所述,自由基·OH、非自由基 1O_2 以及活性络合物 Cu_2O-PAA^* 诱导的电子转移过程是 Cu_2O 在模拟日光下活化PAA降解TC的主要贡献者。

2.3.2 活性物种产生途径分析 通过上述探索和

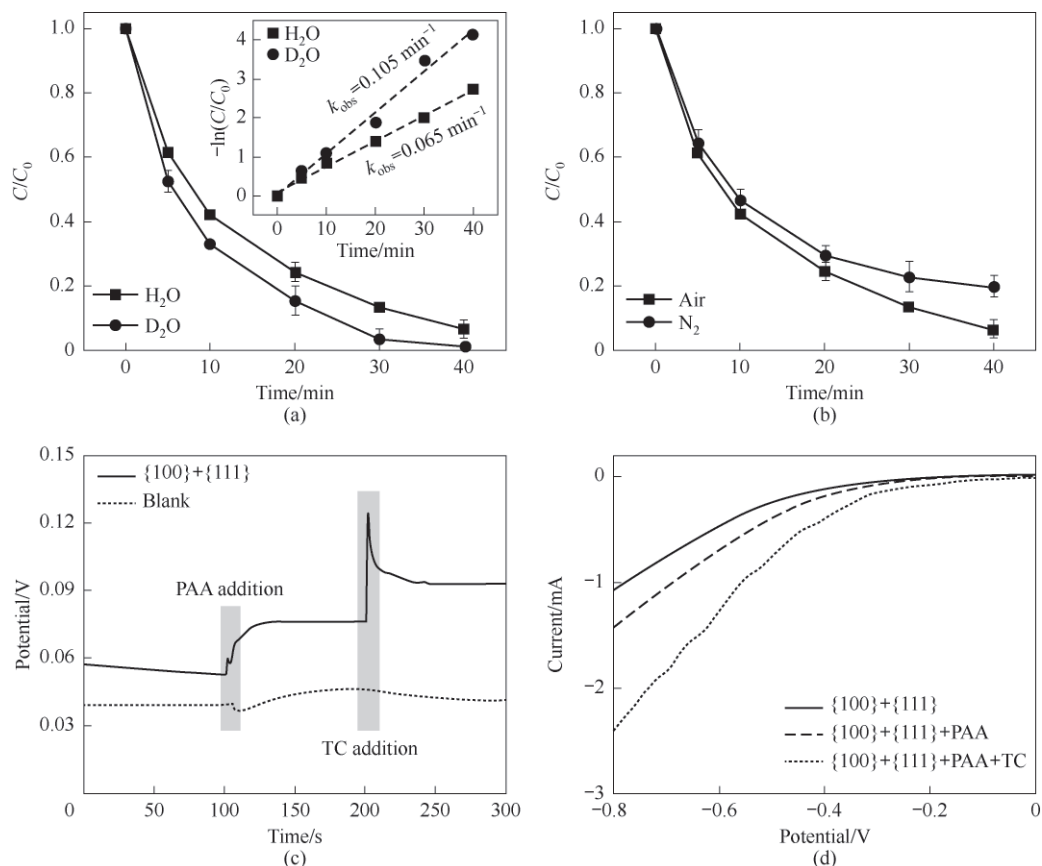


图4 氧化氘(a)以及气体氛围(b)对TC降解的影响;体系中的开路电势(c)以及线性扫描伏安曲线(d)监测

Fig.4 Effect of deuterium oxide (a) and atmosphere (b) on TC degradation; Open circuit potential (c) and linear sweep voltammetry curves (d) detection in the system

分析,不同晶面 Cu_2O 活化 PAA 降解 TC 的活性物种已经明确。然而,上述活性物种的产生途径尚有待探究。相较单一的光催化降解或高级氧化体系,光辅助高级氧化体系中发生的化学反应更为复杂,因此,本研究从多个角度探索了上述活性物种的产生途径。图 5(a)对比了不同体系对 TC 的降解效果。首先,考虑了 Cu_2O 在催化过程中浸出的 Cu 离子对 TC 降解的贡献。由于 Cu^+ 在水中会歧化为 Cu^{2+} ,因此,采用等量浸出的 CuCl_2 (4.43 mg/L) 替代 Cu_2O 作为催化剂。结果表明,等量 Cu^{2+} 在模拟日光下活化 PAA 降解了 36.56% 的 TC。值得注意的是, Cu_2O 在反应过程中浸出的 Cu 离子是逐渐释放的,而非在反应初始时浸出 4.43 mg/L 的 Cu 离子。在光辅助的均相 PAA 活化中,模拟日光通过促进均相的 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 电子对循环从而实现持续的污染物降解^[25]。综合考虑上述两个因素,可推测本工作中浸出的 Cu 离子对 TC 降解的贡献率应远小于 36.56%。因此,光辅助的均相 PAA 活化并不是产生上述活性物种的主要途径。

此外, Cu_2O 在模拟日光下通过光催化降解仅去除了 20.80% 的 TC[图 5(a)]。为阐明 Cu_2O 光催化降解 TC 产生活性物种的途径,图 5(b)中测试了不同晶面 Cu_2O 的 Mott-Schottky 基曲线,以氯化银电极为参比电极得到 $\{100\}$ 、 $\{111\}$ 、 $\{100\}+\{111\}$ 的平带电势分别为 -0.51、-0.72 和 -0.79 V。将上述平带电势转换为标准氢电极的导带电势则分别为 -0.21、-0.42 和 -0.49 V^[26],对应的能带结构概括于图 5(c)。三种晶面 Cu_2O 的价带电势均低于空穴(h^+)氧化 $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^\cdot$ 产生 $\cdot\text{OH}$ 的电位(+1.99 eV)。与此同时, $\{111\}$ 以及 $\{100\}+\{111\}$ 晶面 Cu_2O 的导带电势均负于分子氧活化为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的电位(-0.33 eV)^[27]。然而, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 的氧化还原电位较低,使得其难以降解 TC,因此, $\text{O}_2^{\cdot-}$ 主要通过后续氧化为 $^1\text{O}_2$ 来参与 TC 的降解^[28]。上述结果表明, $\{100\}+\{111\}$ 晶面 Cu_2O 在模拟日光下激发所产生的光生电子通过产生 $^1\text{O}_2$ 参与 TC 的降解,而空穴对 TC 的降解或生成 $\cdot\text{OH}$ 的作用是微弱的。

随后,考察了 Cu_2O 在无光照条件下活化 PAA 对 TC 的降解情况。如图 5(a)所示, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{PAA}$ 体系在

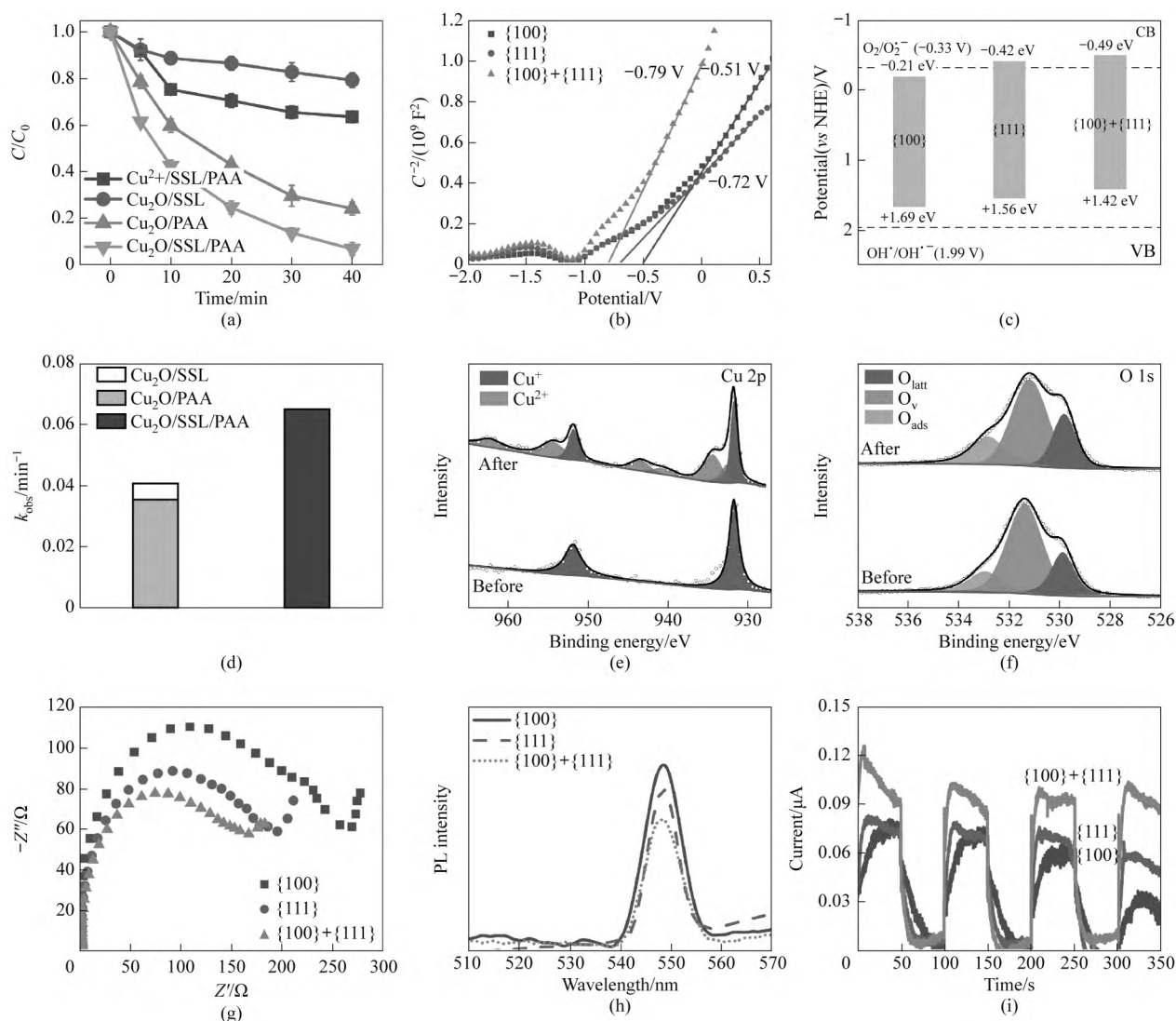


图5 不同体系对TC的降解效果(a);不同晶面Cu₂O的Mott-Schottky基曲线(b)、能带结构图(c);不同体系降解TC的 k_{obs} 值比较(d);Cu₂O反应前后的Cu 2p(e)、O 1s(f)图谱对比;不同晶面Cu₂O的电阻抗谱图(g)、光致激发光谱(h)、时间-光电流响应曲线(i)

Fig.5 Degradation of TC by different systems (a); Mott-Schottky curves (b) and band structure diagram (c) of Cu₂O with different facets; Comparison of k_{obs} values of TC degradation by different systems (d); Comparison of Cu 2p (e) and O 1s (f) patterns of Cu₂O before and after reaction; Electrical impedance spectra (g), photoexcitation spectra (h) and time-photocurrent response curves (i) of Cu₂O with different facets

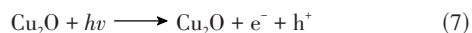
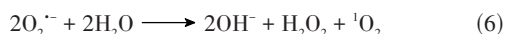
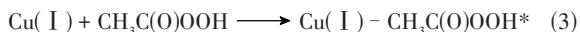
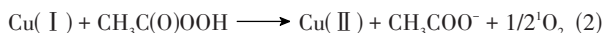
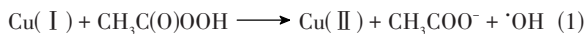
40 min内降解了76.04%的TC。相较于上述其他活化途径,Cu₂O表面对PAA的活化效应是最重要的活性物种产生途径。此外,图5(d)对比了不同体系降解TC的 k_{obs} 值,结果表明,Cu₂O/SSL和Cu₂O/PAA体系 k_{obs} 的叠加(0.041 min⁻¹)小于Cu₂O/PAA/SSL体系(0.065 min⁻¹)。因此,尽管Cu₂O表面对PAA的活化是主要的活性物种产生途径,但太阳光的辅助进一步提升了Cu₂O表面对PAA的活化效能,极大提升了活化和降解反应速率。

由于Cu₂O的表面对PAA活化存在着重要的影响,进一步分析了不同晶面Cu₂O的表面性质与PAA

活化以及TC降解间的关联性。图5(e)、(f)对比了Cu₂O反应前后表面Cu物种以及O物种的变化。在反应前的Cu 2p谱图中[图5(e)],位于931.9及951.9 eV处的峰分别对应Cu(I)的Cu 2p_{3/2}、Cu 2p_{1/2}^[29]。有所不同的是,反应后的Cu₂O表面在932.7、934.5、940.7、943.5、954.3及962.3 eV处出现了新的峰,对应的是表面氧化态的Cu(II)。上述结果表明,Cu₂O表面的Cu(I)在PAA活化以及污染物降解中作为电子供体存在。图5(f)表明Cu₂O表面的O 1s谱图可被拟合为位于529.9、531.2及532.8 eV处的三个峰,分别对应晶格氧(O_{latt})、氧空位(O_v)以及表面吸附氧

(O_{ads})^[30]。相较于反应前,反应后的 Cu_2O 表面氧化物含量发生了明显变化。其中,晶格氧含量基本保持不变(23.09%→24.81%),氧空位的含量由61.96%下降至54.24%,而表面吸附氧则由14.95%上升至20.95%。上述结果表明, Cu_2O 表面的氧空位参与了PAA活化以及产生活性物种的过程。

综上可知,不同晶面 Cu_2O 表面的Cu(I)和氧空位是PAA活化的主要活性位点。基于这一先决条件,不同晶面 Cu_2O 在模拟日光下活化PAA产生 $\cdot OH$ 、 1O_2 以及活性络合物 Cu_2O -PAA*的途径可推测如下:首先,吸附在 Cu_2O 表面的PAA被活性的Cu(I)活化为 $\cdot OH$ 、 1O_2 或是成键为活性络合物Cu(I)- $CH_3C(O)OOH^*$ [式(1)~式(3)]。其次,在日光照射下, Cu_2O 表面的氧空位吸附氧分子并将其活化为 $O_2^{\cdot -}$ [式(4)]。同时,氧空位自身在日光激发下可以被活化为 $O_2^{\cdot -}$ [式(5)]。随后, $O_2^{\cdot -}$ 与水分子反应产生 1O_2 并参与到TC降解中[式(6)]。在上述过程中,模拟日光激发 Cu_2O 产生光生电子-空穴对[式(7)],被分离的光生电子促进 Cu_2O 表面氧化的Cu(II)还原为Cu(I)[式(8)],从而实现高效且持续的PAA活化。



2.3.3 共晶面暴露促进的电荷分离 通过上述分析,{100}+{111}晶面共同暴露的 Cu_2O 在日光下活化PAA降解TC的活性物种以及产生途径已经明确。然而,相较于单一的{100}、{111}晶面暴露的 Cu_2O ,{100}+{111}混合晶面对PAA的活化以及TC降解具有更高活性的相关机制尚未被揭示。催化剂在类芬顿反应中的催化活性与电子传输效率密切相关,尤其是在光辅助的芬顿/类芬顿反应中。因此,为揭示不同晶面间的电子传输效率差异,对不同晶面 Cu_2O 的电化学性质进行了表征。在电阻抗(EIS)测试中,{100}+{111}具有最小的圆弧[图5(g)],表明其界面电荷传输阻力最低^[31]。较低的电荷传输阻力不仅有利于PAA接收电子被活化为 $\cdot OH$ 、 1O_2 ,还有利于活性络合物 Cu_2O -PAA*诱导的电子转移过程^[32]。此外,较小的界面电荷传输阻力有利于光生电子-空穴的分离,从而促进光辅助的PAA活化。为验证上

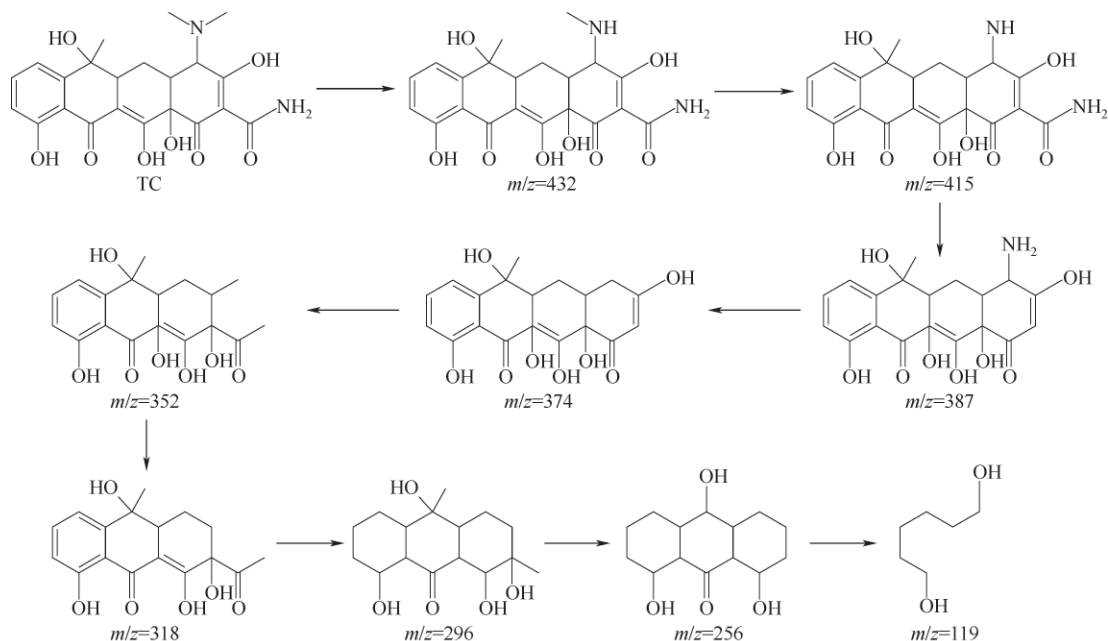
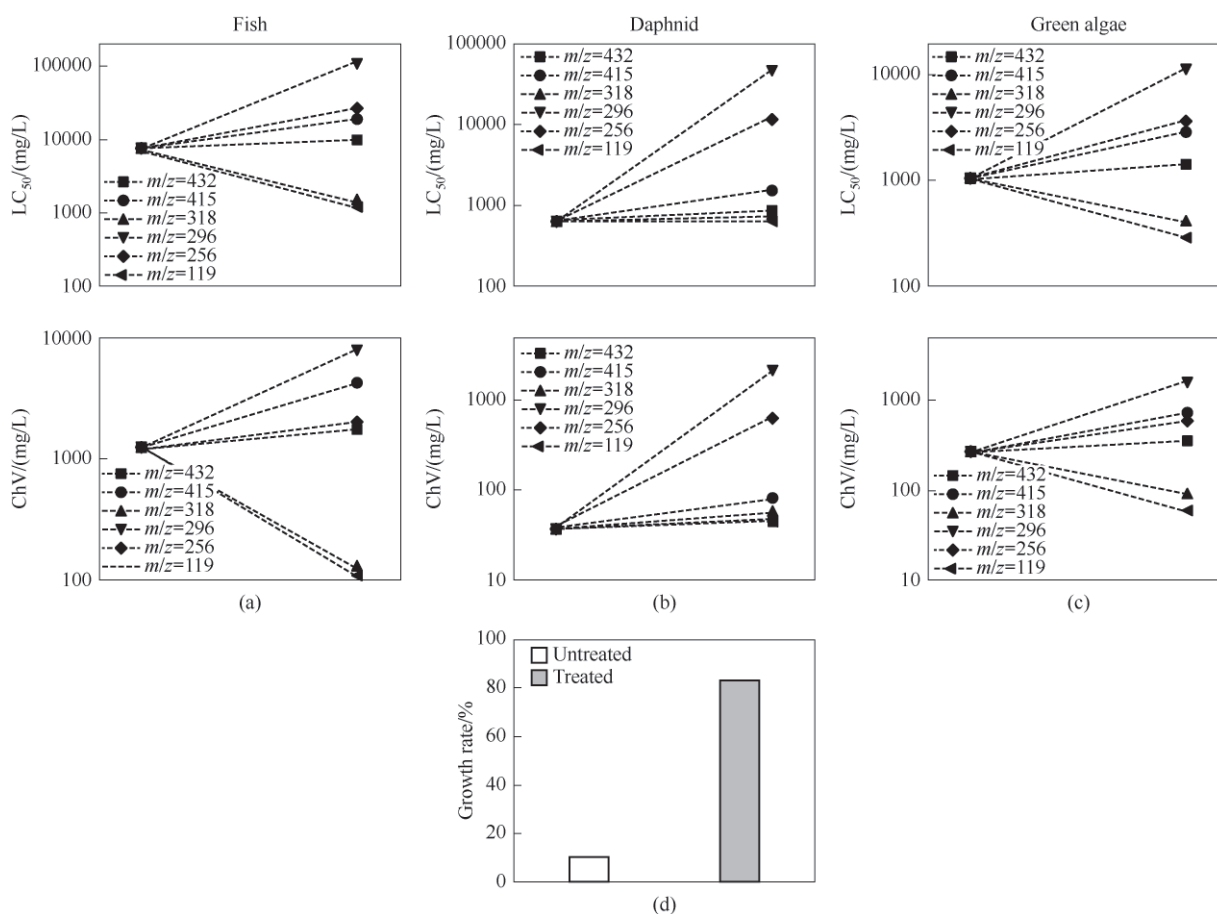
述观点,测试了不同晶面 Cu_2O 的光致发光光谱(PL)。如图5(h)所示,{100}+{111}的荧光强度低于{100}和{111},意味着其具有较低的光生电子-空穴复合效率^[33]。此外,{100}+{111}在光照下的电流响应也高于{100}和{111}[图5(i)]。(100)晶面与(111)晶面间不同的接触电势差可组成晶面异质结,由于不同的电势差值,日光照射所激发的光生电子-空穴在(100)晶面与(111)晶面接触处被更好地分离,从而使得{100}+{111}混合晶面的电荷分离效率优于单一的(100)晶面或(111)晶面^[34]。分离的光生电子随后参与表面Cu(II)的还原,从而实现高效且持续的PAA活化和TC降解反应。因此,较小的电荷传输阻力、较优的光生电子-空穴分离性能以及较高的光生载流子密度是{100}+{111}晶面共暴露 Cu_2O 在PAA活化中优于{100}和{111}晶面 Cu_2O 的内在原因。

2.4 TC降解路径及毒性评估

为分析TC的降解路径,超高效液相色谱-质谱联用(UPLC-MS)技术用于检测{100}+{111}晶面 Cu_2O 在模拟日光下活化PAA降解TC的中间产物。体系中检测到九种主要产物,质荷比分别为 $m/z=432$ 、 $m/z=415$ 、 $m/z=387$ 、 $m/z=374$ 、 $m/z=352$ 、 $m/z=318$ 、 $m/z=296$ 、 $m/z=256$ 、 $m/z=119$ 。根据检测到的降解产物,推测TC在体系中的降解路径如图6所示。

首先,TC分子结构中连接氨基的双甲基被先后脱去,形成 $m/z=415$ 的中间产物^[35]。随后 $m/z=415$ 发生脱酰胺、羟基化以及脱氨基反应,形成中间产物 $m/z=374$ 。在进一步氧化分解中, $m/z=374$ 脱去羟基并伴随着开环反应形成中间产物 $m/z=352$ 。随后, $m/z=352$ 结构中的甲基及羟基被脱去形成中间产物 $m/z=318$ ^[36]。 $m/z=318$ 经历一系列去甲基、去羰基、C=C双键劈开、脱羟基以及开环反应,形成中间产物 $m/z=119$ 。最终,上述中间产物部分矿化为 H_2O 、 CO_2 以及 NH_4^+ 。

上述中间产物的理论毒性,可通过ECOSAR 2.2程序计算^[37]。数据库中预测了 $m/z=432$ 、 $m/z=415$ 、 $m/z=318$ 、 $m/z=296$ 、 $m/z=256$ 以及 $m/z=119$ 六种中间产物对鱼类、蚤类以及绿藻的毒性。根据分类,中间产物对三种水生生物的急性、慢性毒性可分为剧毒(<1 mg/L)、有毒(1~10 mg/L)、有害(10~100 mg/L)以及无害(>100 mg/L)四类^[38]。从图7(a)~(c)可知,TC仅对蚤类展现出慢性有害性($ChV=37.5$ mg/L)。而在上述六种降解产物中, $m/z=318$ 、 $m/z=119$ 对鱼类的急性、慢性毒性加剧,但依旧属于无害范畴。相

图6 TC在SSL/Cu₂O/PAA体系中的降解路径Fig.6 Degradation pathway of TC in SSL/Cu₂O/PAA system图7 TC降解产物对鱼(a)、蚤(b)以及绿藻(c)的理论毒性评估;处理前后的TC废水对*E. coli*的生长率影响对比(d)Fig.7 Theoretical toxicity assessment of TC degradation products towards fish (a), daphnid (b), and green algae (c); Comparison of the growth rate of *E. coli* affected by TC wastewater before and after treatment (d)

似地, $m/z=318$ 、 $m/z=119$ 虽然对绿藻的毒性增强, 但二者对绿藻的急性毒性依旧属于无害范围, 而慢性毒性则增强为有害。令人惊喜的是, 相较于 TC, 所有产物对蚤类的毒性均明显降低。此外, 图 7(d) 对比了处理前后 TC 废水对大肠杆菌 (*E. coli*) 生长率的影响。以去离子水作为对照, *E. coli* 在处理前、后 TC 废水中的生长率分别为 10.22%、83.05%, 表明经体系处理后, TC 废水的生物毒性已被大幅度地脱除 (72.83%)。综上所述, TC 降解产物的理论毒性并没有显著高于原本的 TC 分子。

3 结 论

以 PVP 作为晶面调控剂, 分别合成了具有 {100} 晶面暴露的立方体 Cu_2O 、{111} 晶面暴露的八面体 Cu_2O 以及 {100}+{111} 晶面共暴露的截角八面体 Cu_2O 。通过对比不同晶面 Cu_2O 在模拟日光下活化 PAA 降解 TC 的效率, 优选出最优活性的 {100}+{111} 混合晶面, 其可在 40 min 内降解 93.50% 的 TC, 高于单一 {111} (84.79%) 或 {100} (78.25%) 晶面, 且 {100}+{111} 晶面 Cu_2O 的 k_{obs} 分别是 {111}、{100} 晶面 Cu_2O 的 1.44、1.71 倍。除 TC 外, {100}+{111} 晶面 Cu_2O 对 ARG (99.61%)、SBX (99.47%) 以及 CTC (98.63%) 均展现出高效的降解, 且对复杂水质展现出较好的干扰性并能降解实际制药废水 (COD 去除效率 77.56%)。然而, {100}+{111} 晶面 Cu_2O 的循环活性较差, 第五次循环时的降解效率仅为初次的 70.34%。

活性物种鉴别表明, Cu_2O 表面活性的 Cu(I) 可将 PAA 活化为 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2$ 或是成键为活性络合物 $\text{Cu(I)}-\text{CH}_3\text{C(O)OOH}^*$, 来实现 TC 的降解。与此同时, Cu_2O 表面的氧空位可吸附氧分子并将其活化为 $\cdot\text{O}_2$ 参与 TC 降解。{100}+{111} 晶面共暴露的 Cu_2O 具有优于单一 {100}、{111} 晶面 Cu_2O 的电子供给能力、电荷传输效率以及光生载流子分离效率。其中, {100} 与 {111} 晶面组成的晶面异质结促进了光生电子-空穴的分离, 分离的光生电子将表面氧化的 Cu(II) 还原为 Cu(I) , 从而实现更优的 PAA 活化性能。本工作作为晶面工程在 PAA 活化体系净化抗生素废水中的应用提供了理论支撑, 并为高效类芬顿反应催化剂设计提供了新策略。

参考文献

[1] Qin L, Sun Q, Lai C, et al. Sulfonic acid metal-organic frameworks derived iron-doped carbon as novel heterogeneous

electro-Fenton catalysts for the degradation of tetracycline: performance and mechanism investigation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **474**: 145722.

[2] Du C, He S, Xing Y, et al. Fabricating S-scheme $\text{BiOBr}/\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$ heterojunction for synergistic adsorption-photocatalytic degradation of tetracycline[J]. Materials Today Physics, 2022, **27**: 100827.

[3] Wang J P, Sun X C, Yang X, et al. Facet-engineered activation of peracetic acid by $\alpha\text{-MnO}_2$ for chlortetracycline wastewater decontamination: oxygen vacancy-induced electron transfer[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, **13**(3): 116395.

[4] Wang J P, Liu X X, Li Y B, et al. Efficient peracetic acid activation by high-index facets of Cu_2O under simulated solar light: the crucial role of uncoordinated Cu atoms[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **492**: 152385.

[5] Yang L, Xiang Y B, Jia F F, et al. Photo-thermal synergy for boosting photo-Fenton activity with $\text{rGO-ZnFe}_2\text{O}_4$: novel photo-activation process and mechanism toward environment remediation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, **292**: 120198.

[6] Janssens R, Cristovao M B, Bronze M R, et al. Coupling of nanofiltration and UV, UV/TiO_2 and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ processes for the removal of anti-cancer drugs from real secondary wastewater effluent[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2019, **7**(5): 103351.

[7] Wang J P, Li P H, Zhou R J, et al. Degradation of metronidazole by Cu_2O -modified biochar via sunlight-mediated peracetic acid activation: performance investigation and mechanism revelation [J]. Separation and Purification Technology, 2025, **370**: 133272.

[8] Yang P P, Zhang X L, Gao F Y, et al. Protecting copper oxidation state via intermediate confinement for selective CO_2 electroreduction to C^{2+} fuels[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, **142**(13): 6400-6408.

[9] Liu G J, Zheng F, Li J R, et al. Investigation and mitigation of degradation mechanisms in Cu_2O photoelectrodes for CO_2 reduction to ethylene[J]. Nature Energy, 2021, **6**(12): 1124-1132.

[10] Kuo C Y, Wu C H, Wu J T, et al. Preparation of immobilized Cu_2O using microwave irradiation and its catalytic activity for bisphenol A: comparisons of $\text{Cu}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ and visible-light/ $\text{Cu}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ systems[J]. Water Science and Technology, 2014, **70**(8): 1428-1433.

[11] Li H R, Tian J Y, Xiao F, et al. Structure-dependent catalysis of cuprous oxides in peroxymonosulfate activation via nonradical pathway with a high oxidation capacity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, **385**: 121518.

[12] Liu X Y, Xia Q N, Zhou J, et al. Morphology-dependent activation of hydrogen peroxide with Cu_2O for tetracycline hydrochloride degradation in bicarbonate aqueous solution[J]. Journal of Environmental Sciences, 2024, **137**: 567-579.

[13] Li Y B, Wang J P, Wei Z L, et al. Effective periodate activation by peculiar Cu_2O nanocrystal for antibiotics degradation: the critical role of structure and underlying mechanism study[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, **341**: 123351.

[14] Wang J P, Zhang P F, Peng J X, et al. Sulfur and nitrogen co-doped magnetic biochar coupled with hydroxylamine for high-efficiency of persulfate activation and mechanism study[J]. Environmental Research, 2023, **216**: 114745.

- [15] Wang J W, Xiong B, Miao L, et al. Applying a novel advanced oxidation process of activated peracetic acid by CoFe_2O_4 to efficiently degrade sulfamethoxazole[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, **280**: 119422.
- [16] Wang Z P, Chen Z B, Li Q B, et al. Non-radical activation of peracetic acid by powdered activated carbon for the degradation of sulfamethoxazole[J]. Environmental Science & Technology, 2023, **57**(28): 10478–10488.
- [17] Zhang L L, Chen J B, Zhang Y L, et al. Highly efficient activation of peracetic acid by nano-CuO for carbamazepine degradation in wastewater: the significant role of H_2O_2 and evidence of acetylperoxy radical contribution[J]. Water Research, 2022, **216**: 118322.
- [18] Zhu S S, Li X J, Kang J, et al. Persulfate activation on crystallographic manganese oxides: mechanism of singlet oxygen evolution for nonradical selective degradation of aqueous contaminants[J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53** (1): 307–315.
- [19] Kong D Z, Zhao Y M, Fan X R, et al. Reduced graphene oxide triggers peracetic acid activation for robust removal of micropollutants: the role of electron transfer[J]. Environmental Science & Technology, 2022, **56**(16): 11707–11717.
- [20] Wang J P, Fan J W, Yao J, et al. Facet tailoring and Cu doping promoted photo-assisted peroxymonosulfate activation by oxygen-deficient $\alpha\text{-MnO}_2$ for efficient mineralization of bisphenol A[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **461**: 142024.
- [21] Miao F, Yue X T, Cheng C, et al. Insights into the mechanism of carbocatalysis for peracetic acid activation: kinetic discernment and active site identification[J]. Water Research, 2022, **227**: 119346.
- [22] Long Y K, Dai J, Zhao S Y, et al. Metal-organic framework-derived magnetic carbon for efficient decontamination of organic pollutants *via* periodate activation: surface atomic structure and mechanistic considerations[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **424**: 126786.
- [23] Wang J P, Wang B R, Li Y B, et al. Efficient activation of peracetic acid by defect-engineered MoO_{2-x} : oxygen vacancies and surface Mo(V)-mediated electron transfer processes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, **480**: 136442.
- [24] Wang J P, Zhang Q W, Li Y B, et al. Efficient purification of tetracycline over ZIF-8-encapsulated Mn_2O_3 *via* persulfate activation: Pivotal roles of heterostructure and surface Mn(II)[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **483**: 149259.
- [25] Xu C, Feng Y, Zhao X X, et al. Mechanisms of Cu(II) enhancing photolysis of tetracycline under UV irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **474**: 145510.
- [26] Zhou R J, Li P H, Liu X S, et al. Improved peracetic acid activation under simulated solar-light irradiation by regulating shells of Cu_2O : *in situ* photothermal activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **496**: 153919.
- [27] Gong J, Li Y, Zhao Y, et al. Metal-free polymeric $(\text{SCN})_n$ photocatalyst with adjustable bandgap for efficient organic pollutants degradation and Cr(VI) reduction under visible-light irradiation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, **402**: 126147.
- [28] Wang Y, Lin Y, Yang C P, et al. Calcination temperature regulates non-radical pathways of peroxymonosulfate activation *via* carbon catalysts doped by iron and nitrogen[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **451**: 138468.
- [29] Guo Y, Dai M M, Zhu Z X, et al. Chitosan modified Cu_2O nanoparticles with high catalytic activity for *p*-nitrophenol reduction[J]. Applied Surface Science, 2019, **480**: 601–610.
- [30] Chen Y N, Dong S J, Zhang H R, et al. Boosting electron transfer in Cu_2O @PDA hollow fiber membranes to decompose oxytetracycline under visible light with persulfate[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **318**: 124024.
- [31] Wang J P, Yao J, Li Y B, et al. S vacancies-introduced chalcopyrite switch radical to non-radical pathways *via* peroxymonosulfate activation: vital roles of S vacancies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2024, **467**: 133751.
- [32] Shen S T, Zhou X Q, Zhao Q D, et al. Understanding the nonradical activation of peroxymonosulfate by different crystallographic MnO_2 : the pivotal role of Mn^{III} content on the surface[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **439**: 129613.
- [33] Li Y Y, Yang R C, Li X Y, et al. Cu_7S_4 nanosheets decorated on the {3 3 2} high index facets of Cu_2O with controllable oxygen defects and enhanced photocatalytic activity[J]. Advanced Powder Technology, 2019, **30**(10): 2363–2368.
- [34] Zhang X, Sun S D, Cui J, et al. Spatial charge separation and high-index facet dependence in polyhedral Cu_2O type-II surface heterojunctions for photocatalytic activity enhancement[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2021, **8**(10): 2603–2610.
- [35] Li S, Hu J Y. Photolytic and photocatalytic degradation of tetracycline: effect of humic acid on degradation kinetics and mechanisms[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, **318**: 134–144.
- [36] Zhu Z, Yu Y, Huang H, et al. Microwave-hydrothermal synthesis of a novel, recyclable and stable photocatalytic nanoreactor for recognition and degradation of tetracycline[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, **7**(18): 4092–4104.
- [37] Zhang Q W, Wang J P, Wei Z L, et al. S modified manganese oxide for high efficiency of peroxydisulfate activation: critical role of S and mechanism[J]. Chemosphere, 2023, **328**: 138563.
- [38] Yao J, Liu J X, Wei Z L, et al. Performance and mechanism of natural chalcopyrite for photocatalytic activation of peroxymonosulfate towards tetracycline degradation[J]. Materials Research Bulletin, 2023, **164**: 112275.