

Cu@NCS催化剂催化臭氧降解甲基橙性能与机制研究

门修顺

山东科技大学安全与环境工程学院, 山东 青岛

收稿日期: 2026年5月6日; 录用日期: 2026年6月20日; 发布日期: 2026年6月30日

摘要

印染废水中的偶氮染料结构稳定、难生物降解, 催化臭氧氧化是实现其深度处理的有效途径。本研究采用自聚合-高温热解制备Cu负载氮掺杂碳纳米球(Cu@NCS), 并以偶氮染料甲基橙(MO)为目标污染物, 系统探究了该催化剂在臭氧氧化体系中的催化性能与作用机制。表征结果显示, 最优样品Cu@NCS-3呈规整球形, Cu⁰高度分散于碳骨架中, 吡啶氮占比22%, 缺陷密度(I_D/I_G = 1.23)适中, 为催化活性提供了结构基础。催化剂投加量100 mg/L、pH为7.0、O₃浓度100 mg/L的条件下, 60 min内对100 mg/L的MO去除率达94%, COD去除率75%, 降解速率(0.0438 min⁻¹)为单独臭氧的2.8倍。自由基淬灭与EPR结果表明, 该体系遵循·OH主导、O₂⁻为辅的氧化机制, Cu⁰促进O₃原位分解生成表面吸附活性氧(*O)、氮掺杂碳载体sp²杂化稳定Cu⁰颗粒促进Cu⁺/Cu²⁺氧化还原循环, 生成·OH和O₂⁻活性物种。该工作为碳基金属催化剂设计及偶氮染料废水深度处理提供了理论与实验支撑。

关键词

废水处理, 高级氧化, 碳基催化剂, 甲基橙

Study on the Performance and Mechanism of Cu@NCS Catalyst Catalyzed Ozonation for Methyl Orange Degradation

Xiushun Men

College of Safety and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao Shandong

Received: May 6, 2026; accepted: June 20, 2026; published: June 30, 2026

Abstract

Azo dyes in printing and dyeing wastewater are structurally stable and difficult to be biodegraded. Catalytic ozonation is an effective way to achieve their advanced treatment. In this study, Cu-loaded nitrogen-doped carbon nanospheres (Cu@NCS) were prepared by self-polymerization and high-temperature pyrolysis. The catalytic performance and mechanism of the catalyst in ozonation system were systematically investigated with azo dye Methyl Orange (MO) as the target pollutant. The characterization results show that the optimal sample Cu@NCS-3 is regular spherical, Cu⁰ is highly dispersed in the carbon skeleton, pyridine nitrogen accounts for 22%, and the defect density ($I_D/I_G = 1.23$) is moderate, which provides a structural basis for catalytic activity. Under the conditions of catalyst dosage of 100 mg/L, pH of 7.0, and O₃ concentration of 100 mg/L, the MO removal rate of 100 mg/L reached 94% within 60 min, and the COD removal rate was 75%. The degradation rate (0.0438 min⁻¹) was 2.8 times that of ozone alone. The results of free radical quenching and EPR showed that the system followed the oxidation mechanism dominated by •OH and supplemented by O₂⁻. Cu⁰ promoted the *in-situ* decomposition of O₃ to form surface-adsorbed reactive oxygen species (*O), and the sp² hybridization of nitrogen-doped carbon carrier stabilized Cu⁰ particles to promote the Cu⁺/Cu²⁺ redox cycle, generating •OH and O₂⁻ active species. This work provides theoretical and experimental support for the design of carbon-based metal catalysts and the advanced treatment of azo dye wastewater.

Keywords

Wastewater Treatment, Advanced Oxidation, Carbon-Based Catalysts, Methyl Orange

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

纺织印染行业年产废水规模巨大, 废水普遍具有高色度、高化学需氧量、难降解有机物富集等特征, 其中偶氮染料占比 70%。甲基橙(MO)作为典型偶氮染料, 因分子内含高键能偶氮键(-N=N-)且带有水溶性磺酸基团, 化学稳定性极强, 难以通过常规生物工艺降解[1]。其在水中易长期留存并沿食物链富集, 严重破坏水生生态系统、危害人体健康。传统方法处理印染废水存在效率低、运行成本高、易产生二次污染等弊端, 难以满足日趋严格的环保排放标准, 开发高效、绿色、经济的深度处理技术迫在眉睫。

高级氧化法(Advanced Oxidation Processes, AOPs)可生成强氧化性自由基, 实现有机污染物的深度矿化, 是水处理领域的核心研究方向[2]。其中, 臭氧氧化技术反应条件温和、操作简便、无外源副产物, 可高效破坏染料发色结构, 具备良好的应用前景。但单一臭氧氧化存在氧化剂利用率低、污染物矿化不彻底等缺陷, 应用受限[3]。而非均相催化臭氧氧化技术可借助固体催化剂充分活化臭氧、生成大量活性自由基(如•OH), 同时催化剂可分离循环利用, 有效弥补单一工艺短板。

性能优异的碳基催化剂载体, 孔隙结构发达、稳定性强, 氮掺杂改性可优化电子结构、构筑活性位点。廉价低毒的金属铜可通过多价态铜离子循环体系加速臭氧活化, 将铜物种负载于氮掺杂碳载体上实现功能协同[4]。然而, 现有碳基催化剂研究面临关键问题: Cu-N 配位作用不明, 制备过程中氨水浓度等关键参数如何调控材料缺陷程度与 Cu⁰ 分散度的协同匹配, 缺乏系统研究。

基于上述研究背景,本研究制备了 Cu@NCS 催化剂,选取偶氮染料甲基橙(MO)作为目标污染物,探究 Cu-N 配位作用以及制备过程中氨水浓度等关键参数调控材料缺陷程度与 Cu⁰ 分散度的协同作用,探究该催化剂在臭氧氧化体系中的催化性能与作用机制。本研究旨在开发一种高效稳定的臭氧氧化催化剂,为偶氮染料废水的深度处理提供理论依据与技术支持,推动非均相催化臭氧氧化技术的工业化应用。

2. 实验与材料

2.1. 试剂与材料

所有溶液均使用去离子水制备。盐酸多巴胺(DA)、乙酰丙酮铜(II)(Cu(acac)₂)来自山东科源生化有限公司;无水乙醇和氨水分别来自天津市富宇精细化工有限公司和烟台远东精细化工有限公司;硫代硫酸钠购于天津市光复科技发展有限公司;硫酸银(Ag₂SO₄)、重铬酸钾(K₂Cr₂O₇)、硫酸汞(HgSO₄)、叔丁醇(TBA)、对苯醌(p-BQ)、糠醇(FFA)以及甲基橙(MO)都购自国药集团化学试剂有限公司。氢氧化钠(NaOH, ≥99%)和硫酸(H₂SO₄, ≥98%)购于天津科密欧化学试剂有限公司,所有试剂均为分析纯。

2.2. 实验仪器

臭氧气体发生器, CFG-100, 三康环保科技有限公司;高温管式炉, OTF-1200X, 合肥科晶材料技术有限公司;紫外可见分光光度计, N4S, 上海仪电分析仪器有限公司;透射电子显微镜(TEM), JEM-2100F, 日本电子株式会社;X 射线衍射仪(XRD), SmartLab SE, 日本 Rigaku;X 射线光电子能谱(XPS), K-Alpha, 美国 Thermo Scientific;真空干燥箱, DZF-6020, 青岛蓝特恩科教仪器设备有限公司;电子天平, PRAC-TUM224-1CN, 赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;高速离心机, HC-3018, 安徽中科中佳科学仪器有限公司。

2.3. 催化剂制备

制备 Cu@NCS 催化剂系列材料,首先要称取 0.5 g 的 DA 与 5.7 mg 的 Cu(acac)₂ 添加至 10 mL 的 40% 乙醇中,经过 35 min 充分搅拌后得到均相溶液,记作溶液 A。在另一个烧杯中,把不同浓度(0.1 M 到 0.5 M)的氨水溶液与 130 mL 的 30% 乙醇混合搅拌,35 min 之后,记为溶液 B。然后把溶液 A 慢慢滴到溶液 B 里,室温下静置 12 h,让它反应。12 h 的时间里引发 PDA 纳米球的聚合反应。反应结束后,将所得固体在 9000 rpm 的高速离心机中固液分离,倒掉上清液,剩余固体分别用无水乙醇和去离子水洗涤数次。固体需在 60°C 下真空干燥 12 h 后得到 Cu 掺杂的聚多巴胺前驱体(Cu@PDA)。将 Cu@PDA 放入石英船中,在氩气气氛下以 5°C/min 的升温速率升至 800°C,保持 2 h 的高温碳化,得到的产物用 1 M 稀硫酸洗三次,去掉杂质。经再次真空干燥,最后就得到了目标催化剂——Cu 负载的氮掺杂碳纳米球(Cu@NCS)。据不同氨水浓度(0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 M),所得到的催化剂依次标记为 Cu@NCS-1 到 Cu@NCS-5。对照样品 NCS 的制备除了不加乙酰丙酮铜外,其他步骤都一样。

2.4. 催化臭氧氧化方法

所有进行的实验都在室温 25°C 下进行。在催化反应器中加入 400 mL 甲基橙溶液,所需氧化剂 O₃ 通过臭氧气体发生器由钛曝气头从底部均匀进入反应器。根据所需时间节点,从反应器顶端出口处抽取 3 mL 的样品溶液,用含 0.01 mol/L 的硫代硫酸钠溶液终止 O₃ 反应,并通过 0.22 μm 的水性过滤膜过滤杂质后再进行测量,采用紫外分光光度计在 465 nm 波长下测定 MO 浓度。反应剩余气体通过饱和碘化钾(KI)溶液处理后排出生。为了确保实验结果的准确,实验都分三次进行,数据均为实验结果的平均值呈现。

3. 结果与讨论

3.1. 催化剂表征

3.1.1. TEM 和 EDS & Mapping 表征

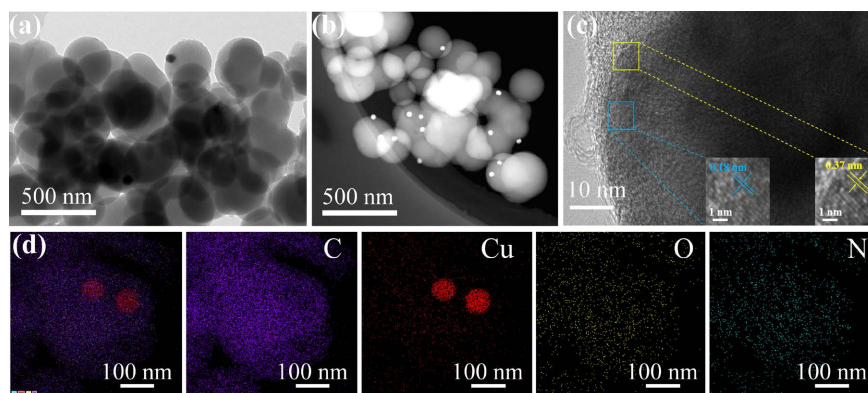


Figure 1. (a) TEM image of Cu@NCS-3; (b) STEM image; (c) HRTEM image; (d) EDS mapping image
图 1. (a) Cu@NCS-3 材料的 TEM 图; (b) STEM 图; (c) HRTEM 图; (d) EDS 元素分布图

图 1 中的(a)、(b)的 TEM 和 STEM 图像显示, Cu@NCS-3 样品呈现较为规整的球形形貌, 粒径大多集中在 80~120 nm, 球体表面光滑且存在少量微小凸起, 推测为负载的铜物种, 以细小的纳米颗粒形式负载。球形结构的构建可有效降低颗粒间相互团聚, 能够提升催化剂材料在水相反应体系中保持良好的分散性, 同时可缩短污染物与活性位点的传质距离, 为催化反应提供动力学优势。图 1(c)的 HRTEM 图像中, 可以清晰观察到晶格条纹间距为 0.18 nm, 对应 Cu^0 晶面(与(111)晶面重合)[5], 直接证实了铜纳米颗粒的晶体结构; Cu^0 颗粒尺寸约为 5~10 nm, 均匀附着于碳纳米球表面或镶嵌于碳骨架中, 未出现明显团聚现象, 与 XRD 表征中 Cu^0 特征峰强度较弱的结果相互印证。此外, 根据高分辨率透射电子显微镜图像中显示, Cu@NCS-3 材料边缘呈现出层间间距约为 0.37 nm 的石墨碳晶格条纹, 略大于 0.34 nm 的石墨晶格条纹, 造成这种情况可能是由于氮原子并入到碳骨架中[6]。构成的碳骨架既起到支撑铜纳米颗粒的作用, 又能通过电子传导促进催化反应进行。图 1(d)的 EDS 元素分布图显示, C、N、O、Cu 四种元素组成了 Cu@NCS-3 材料, 证实了铜纳米颗粒在碳载体表面的高度分散, 氮掺杂碳球可以有效限制 Cu^0 颗粒的运动和团聚, 提高催化剂的活性和稳定性[7]。

3.1.2. XRD 表征

从图 2 的 XRD 谱图数据可以看出, 5 个样品在 23° 和 43° 的 2θ 附近处都出现了两个宽化衍射峰, 对应无定形碳的(002)面和 Cu 的(111)晶格面[8], 说明高温碳化后这些样品材料都形成了类石墨化碳骨架, 这种结构特性为金属负载提供了充足的空间位点, 这样也能有利于反应过程中污染物与 O_3 分子的传质扩散。另外, 还在 43.3° 和 50.4° 左右出现了两个微弱的小峰, 对应 Cu^0 的特征衍射(PDF#85-326)[9], 这能说明铜元素在 Cu@NCS 催化剂材料里是以纳米颗粒存在的。

3.1.3. XPS 表征

图 3 展示了 XPS 全谱图谱, Cu@NCS 样品中除 C 1s、O 1s 特征峰外, 出现了明显的 N 1s 和 Cu 2p 特征衍射峰, 直接证实了 N、Cu 成功掺杂到碳球材料中。

图 4 中的图 4(a)为 Cu@NCS-3 催化剂材料的高分辨 C 1s 图谱, 经分峰拟合可得到四个特征峰: 284.6 eV 处对应 C-C/C=C 键, 占比 64.6%, 为碳纳米球骨架中 sp^2 杂化的石墨化碳, 是碳材料的主体结构,

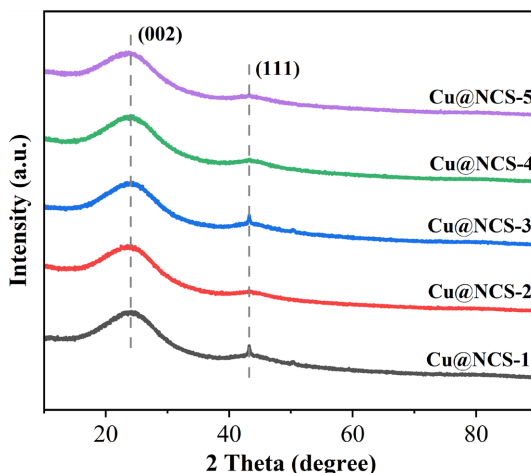


Figure 2. XRD patterns of different materials
图 2. 不同材料的 XRD 图谱

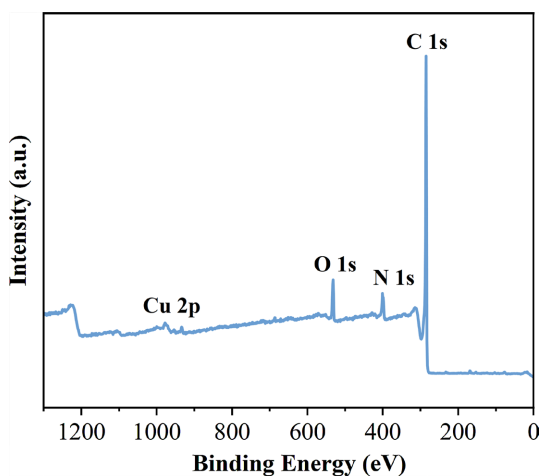


Figure 3. XPS survey spectrum of Cu@NCS-3
图 3. Cu@NCS-3 的 XPS 全谱

表明碳骨架具有一定的石墨化程度，为电子传导提供了良好的结构基础；286.1 eV 处对应 C-O-C/C-OH 键，占比 27.0%，源于碳材料表面的羟基、醚键等含氧官能团，与 O 1s 图谱中羟基氧的特征峰相互印证；287.2 eV 处对应的 C=O 键占比 3.6%，为碳骨架中羰基或羧基的特征信号；288.8 eV 则对应 O-C=O 键，占比 4.8%，代表碳材料表面的酯基或羧基官能团[10]。C 1s 的分峰结果表明，碳纳米球表面存在丰富的含氧官能团，这些官能团不仅能增强催化剂的亲水性，提升其在水溶液中的分散性，还可作为辅助活性位点，与铜纳米颗粒协同作用，促进 O₃ 分子的吸附与活化。

图 4(b) 的 N 1s 图谱可拆分为吡啶氮(398.6 eV)、吡咯氮(399.8 eV)和石墨氮(400.8 eV)三个特征峰。吡啶氮作为典型的活性掺杂位点，可与铜纳米颗粒表面的 Cu 原子形成配位作用，一方面锚定铜物种以抑制团聚和流失，另一方面通过电荷转移调控 Cu 原子的电子密度，增强其对 O₃ 分子的活化能力[11]。吡啶氮的占比对 Cu@NCS-3 样品催化 O₃ 性能影响较大，吡啶氮含量与催化活性密切相关。O 1s 图谱(图 4(c))拆分为晶格氧(530.2 eV)、表面吸附氧(531.6 eV)和羟基氧(532.8 eV)三个峰[12]，表面吸附氧与羟基氧占比合计达 65%。这类含氧官能团可增强催化剂亲水性，提升其在水溶液中的分散性，同时作为辅助活性位点与铜纳米颗粒协同作用，促进 O₃ 分解生成·OH，为催化反应提供额外活性中心。高分辨 Cu 2p 图谱结

果在图 4(d)中显示, 932.6 eV 和 952.4 eV 结合能处的强峰对应 Cu 2p_{3/2} 和 Cu 2p_{1/2}, 为 Cu⁰ 的典型特征 [13]; 943.3 eV 和 962.9 eV 处的微弱卫星峰表明存在少量 Cu²⁺, 推测为铜纳米颗粒表面轻微氧化产物或与氮原子形成的配位态铜。该分峰图能够证实大部分铜物种以金属单质形式存在, 与 XRD、TEM 表征结果相匹配。

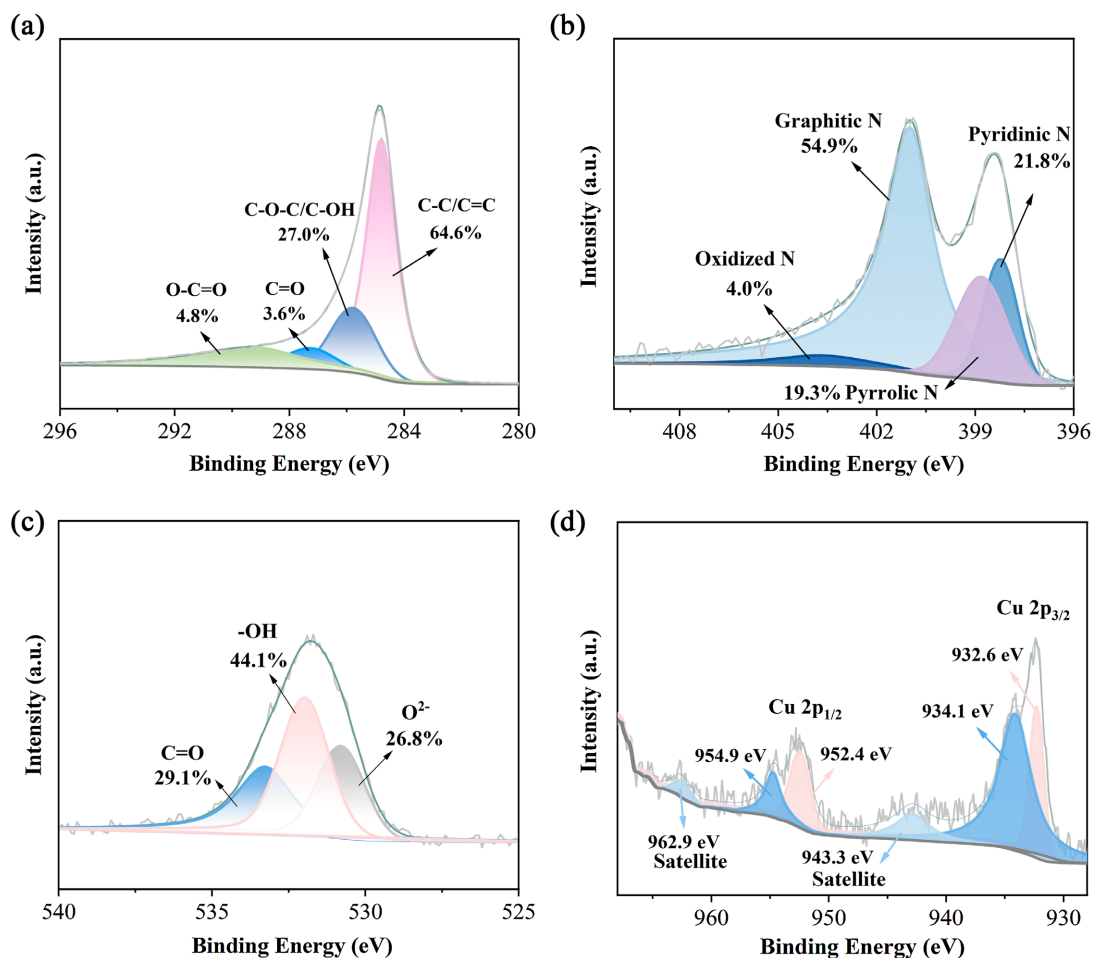


Figure 4. (a) C 1s image of Cu@NCS-3; (b) N 1s image; (c) O 1s image; (d) Cu 2p image
图 4. (a) Cu@NCS-3 材料的 C 1s 图谱; (b) N 1s 图谱; (c) O 1s 图谱; (d) Cu 2p 图谱

3.1.4. 拉曼光谱表征

图 5 的拉曼光谱中, 所有样品在 1350 cm⁻¹ (D 峰)和 1580 cm⁻¹ (G 峰)附近出现特征峰, 分别对应碳材料的缺陷位(边缘缺陷、杂原子掺杂位点)和石墨化碳的 sp² 杂化 C=C 键[14]。D 峰与 G 峰的强度比(I_D/I_G)是评估碳材料缺陷密度的核心指标, I_D/I_G 值越高表明缺陷程度高, 石墨化水平越低。图 5(a)中 NCS 样品的 I_D/I_G 值为 1.12, 而 Cu@NCS 系列样品的 I_D/I_G 值均高于该数值, 其中 Cu@NCS-3 样品的 I_D/I_G 值为 1.23, 表明铜元素的负载显著增加了碳骨架的缺陷密度。碳缺陷的形成不仅为 O₃ 和污染物分子提供额外吸附位点, 还能通过电子相互作用调控 Cu⁰ 的电子结构, 提升催化活性[15]。但缺陷密度并非越高越好, 过量缺陷会导致碳骨架稳定性下降, 影响催化剂循环性能。结果表明, 0.3 M 氨水制备的 Cu@NCS-3 样品具有最优缺陷密度, 既能提供充足的活性位点, 又能保证碳骨架结构稳定, 这也是其催化性能最优的重要结构基础。适中浓度(0.3 M)下形成规整球形结构, Cu⁰ 分散均匀, 吡啶 N 配位充分, 缺陷密度适中, 在臭

氧催化下对 MO 降解速度最快；较低浓度(0.1~0.2 M)下聚合速率慢，碳球尺寸不均、铜负载量不足以及过高浓度(0.4~0.5 M)下聚合过快导致碳球致密化，孔隙率下降，活性位点降低，都会影响到催化剂对 MO 的降解速率(图 5(b))。

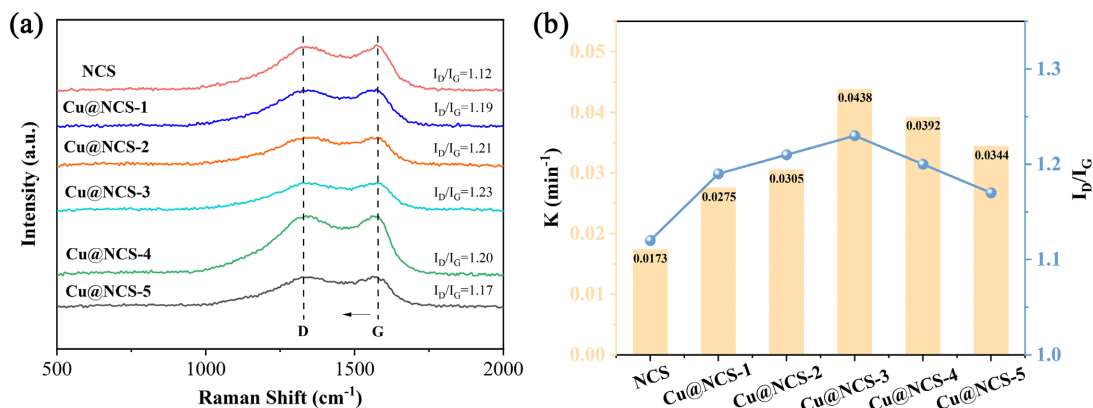


Figure 5. (a) Raman patterns of different materials; (b) The influence of material defects on catalytic activity

图 5. (a) 不同材料的拉曼光谱；(b) 材料缺陷对催化活性的影响

3.2. 催化臭氧降解甲基橙性能研究

图 6 展示了不同催化反应体系对 MO 的降解效能。单独 O_3 作用下 60 min 内 MO 去除率仅 53%，COD 去除率 30%，表明 O_3 分子选择性氧化能力有限且矿化不够彻底。引入氮掺杂碳球(NCS)后，MO 去除率提升至 62%，但增幅仍有限，说明单一碳材料对 O_3 的活化效率存在瓶颈。负载 Cu^0 后，各催化体系效能显著提升并呈现先升后降趋势：Cu@NCS-3 表现最优，MO 去除率达 94%，反应速率常数 k_{obs} 为 0.0438 min^{-1} ，分别是单独 O_3 的 1.77 倍和 2.8 倍，COD 去除率 75%，较单独 O_3 氧化提升 134%。Cu@NCS-3 材料中， Cu^0 在碳骨架中分散均匀、粒径适中、吡啶氮占比与缺陷密度处于较优水平，此时金属活性中心、杂原子掺杂位点与碳缺陷三者实现了最佳匹配，既保证了充足的 O_3 活化位点，又维持了 MO 及其中间产物在孔道内的有效扩散，故催化活性达到峰值。动力学分析显示各体系均符合伪一级动力学， Cu^0 的引入不仅加速了 MO 降解，更通过产生活性氧物种促进了深度催化，缩小了脱色率与矿化率的差距，体现出 Cu@NCS 在催化臭氧氧化中的优势所在，将协同催化性能发挥最大化。选取 Cu@NCS-3 材料应用于后续实验研究。

3.3. 不同影响因素研究

MO 的降解过程并非由单一因素决定，反应体系中多种条件的变化都有可能影响最终的去除效果。基于此，实验分别考察了催化剂投加量、 O_3 浓度、初始 MO 浓度以及溶液初始 pH 值对催化臭氧氧化效率的影响。

如图 7 所示，图 7(a)中催化剂投加量由 25 mg/L 增至 100 mg/L 时，MO 去除率随活性位点密度增加而显著提升，100 mg/L 后效果趋于一致，说明活性位点接近饱和，过量投加易诱发颗粒团聚与 O_3 无效分解。 O_3 浓度在 80~120 mg/L 内，随浓度升高降解加快，但 100 mg/L 与 120 mg/L 曲线趋近重合，表明活性位点饱和(图 7(b))；在图 7(c)中的 MO 浓度 25~200 mg/L 范围内，低浓度区间(25~75 mg/L)因活性位点充足且 MO 与 ROS 接触充分，降解迅速，30 min 去除率均达 90% 以上；高浓度下(100~200 mg/L)由于 MO 及其降解中间产物对活性位点的竞争吸附加剧、ROS 相对不足，降解曲线呈拖尾特征，但 60 min 去除率仍维持在 85%~90%，表明体系在高负荷条件下仍具强劲处理能力。图 7(d)的溶液初始 pH 对催化性

能影响显著, pH = 7.0 时效率最高, 该值接近材料 pH_{pzc} (6.8), 此时表面羟基($=Cu-OH$)处于中性状态, 路易斯酸碱性质平衡, 最利于 O_3 吸附与 $\cdot OH$ 生成; 强酸性条件下活性位点质子化抑制 O_3 向 $\cdot OH$ 转化, 碱

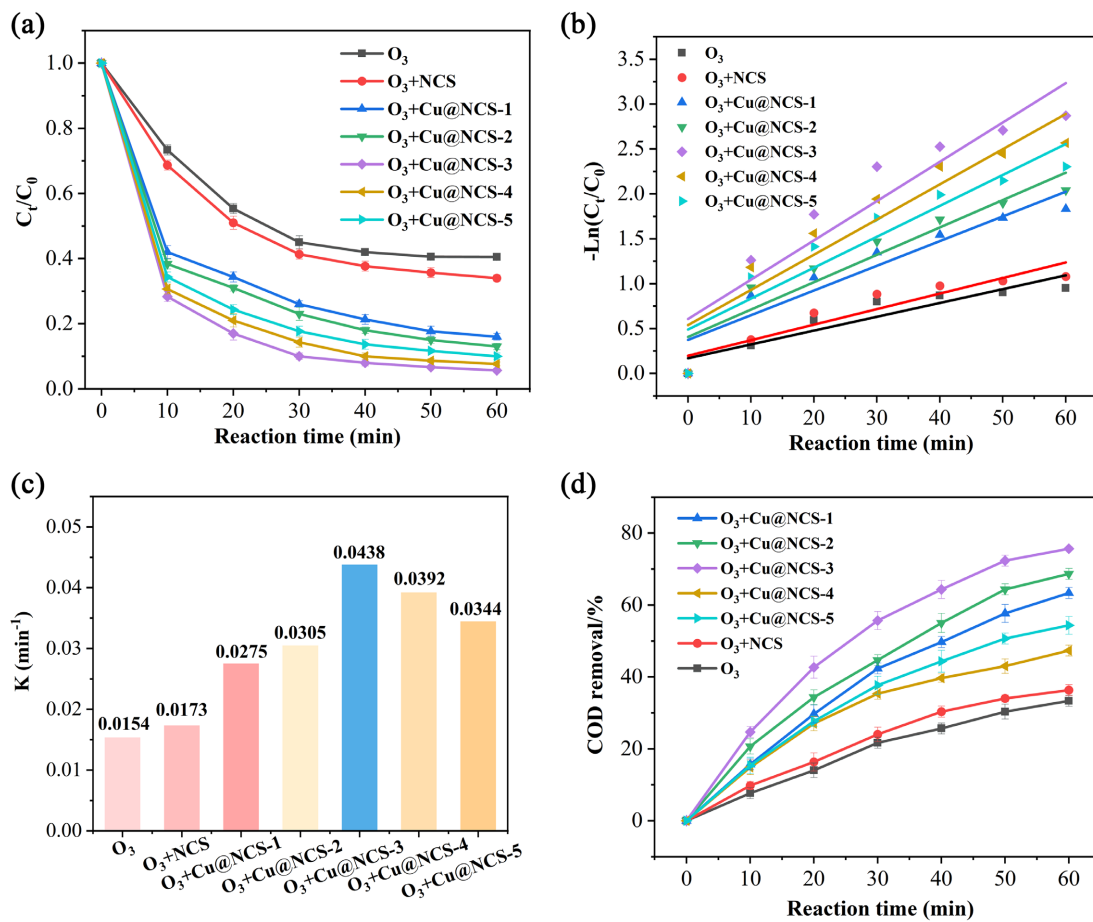
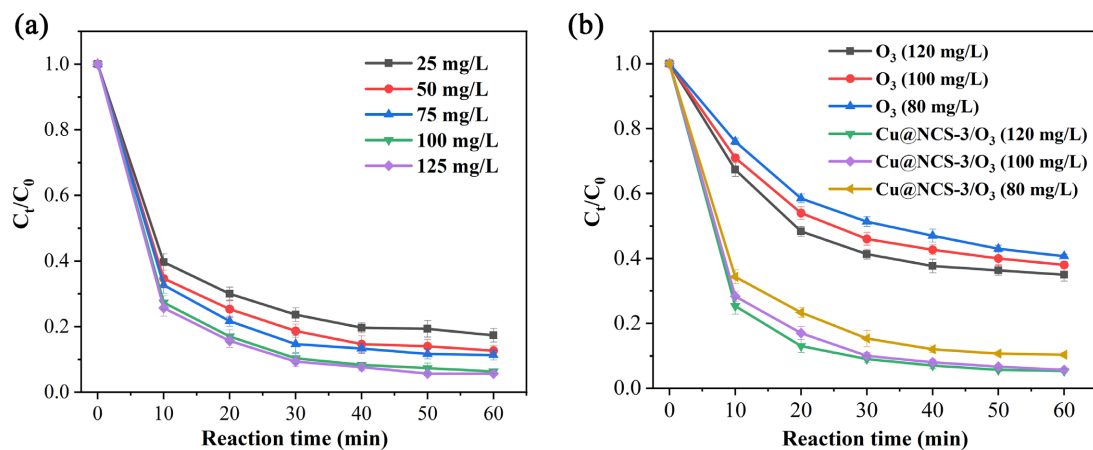


Figure 6. (a) Degradation performance of materials; (b) pseudo-first-order kinetic fitting plot; (c) the kobs values of MO removal in different systems; (d) the COD removal rate of MO under different systems

图 6. (a) 材料降解性能; (b) 伪一级动力学拟合图; (c) 不同体系下 MO 去除的 kobs 值; (d) 不同体系下 MO 的 COD 去除率



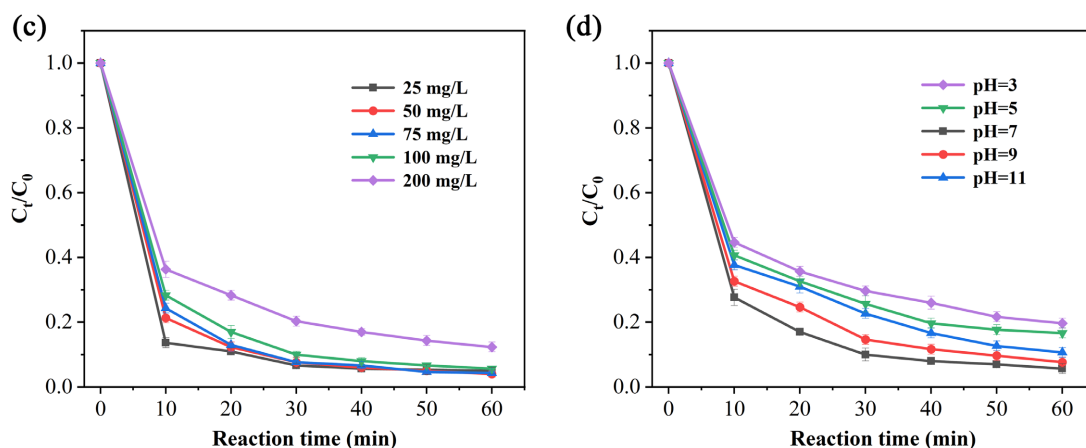


Figure 7. (a) Effect of different material dosages on MO degradation; (b) effect of O₃ concentration on MO degradation; (c) effect of initial concentration on MO degradation; (d) effect of initial pH on MO degradation

图 7. (a) 不同材料投加量对 MO 降解影响; (b) O₃ 浓度对 MO 降解影响; (c) 不同溶液初始浓度对 MO 降解影响; (d) 初始 pH 值对 MO 降解影响

性条件下虽 OH⁻促进液相均相分解，但催化剂表面负电与阴离子 MO 之间的静电排斥削弱了界面催化效率。综合降解效能与运行经济性，确定最佳实验条件为：MO 初始浓度 100 mg/L、催化剂投加量 100 mg/L、O₃ 浓度 100 mg/L 和初始 pH 为 7.0。

3.4. 催化臭氧氧化机制研究

在催化臭氧氧化体系中，ROS 的识别是阐明反应机理的核心环节。为明确 Cu@NCS-3 催化臭氧氧化 MO 过程中的主导氧化机制，本研究采用 EPR 光谱结合自由基猝灭实验揭示了 Cu@NCS-3/O₃ 体系的自由基演化规律，系统研究了体系中·OH、O₂⁻及¹O₂的生成与贡献度。

如图 8(a)所示，叔丁醇(TBA)对 MO 降解的抑制率高达 43.6% (从 94%降至 50.4%)，DMSO (二甲基亚砜)表现出一致的抑制趋势，而对苯醌(p-BQ)抑制效应仅为 14%，糠醇(FFA)则对臭氧催化作用几乎没有明显抑制，表明·OH 是反应中主导的氧化物种，O₂⁻起辅助作用，¹O₂几乎不参与反应。DMSO 高于 TBA、MeOH 的抑制效果，推测存在表面吸附活性氧(*O)。图 8(b)~(d)中 DMPO·OH 的四重特征峰强度显著高于 DMPO-O₂⁻和 TEMP-¹O₂，且 Cu@NCS-3 的信号强于 NCS，证实 Cu⁰的引入促进了 O₃在催化剂表面的活化分解。由此推断，Cu@NCS-3 通过 Cu⁰向 Cu⁺/Cu²⁺的氧化还原循环增强表面电子密度，驱动 O₃原位分解为*O₂/*O 并质子化生成·OH，最终形成以·OH 主导、O₂⁻为辅的催化协同机制实现对 MO 的高效降解。

为了能客观评价 Cu@NCS-3 催化剂对 MO 的催化效率，将其与近期文献中研究的 Cu 基催化剂进行了多个维度的比较(表 1)。C/Cu-Al₂O₃ 核壳催化剂在模拟 MO 废水的处理中催化剂用量高达 200 g/L。相比之下，本工作 Cu@NCS-3 在仅 0.1 g/L 的催化剂用量下实现了 94%的 MO 去除率和 75%的 COD 去除率，更低的催化剂用量意味着能够显著降低运行成本。

4. 结论

本章采用自聚合-高温热解法成功制备了 Cu@NCS 催化剂，系统研究了其催化臭氧氧化降解 MO 的性能与机制。XRD、TEM、XPS 及 Raman 表征结果证实，Cu@NCS-3 具有较为规整的材料形貌、Cu⁰纳米颗粒高度分散、吡啶 N 占比 22%以及适中的缺陷密度等结构特征；吡啶 N 通过配位作用稳定铜物种，为催化活性提供了结构基础。催化性能研究表明，Cu@NCS-3/O₃体系在 60 min 内对 MO 的去除率达 94%，

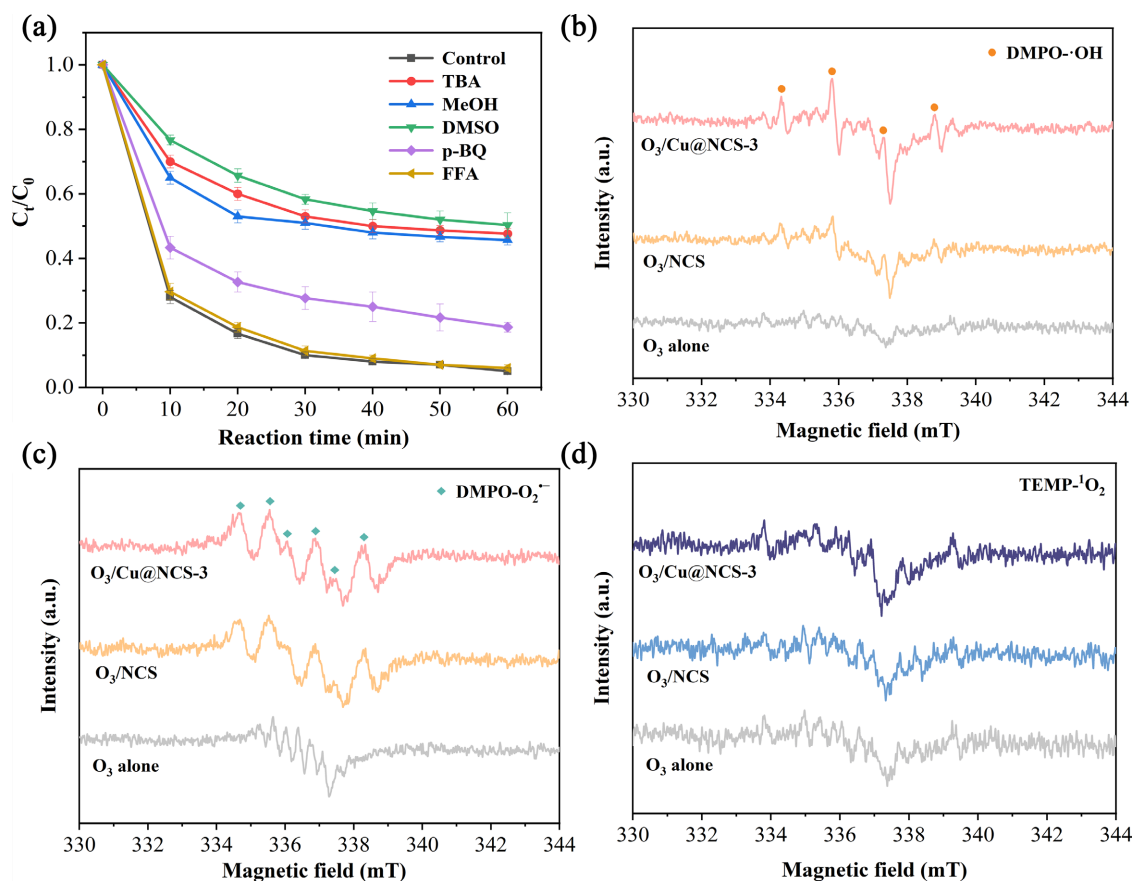


Figure 8. (a) Free radical quenching experiments under different reaction systems; (b) EPR spectra of DMPO·OH in different catalytic O₃ systems; (c) EPR spectra of DMPO-O₂^{·-} in different catalytic O₃ systems; (d) EPR spectra of TEMP-¹O₂ in different catalytic O₃ systems

图 8. (a) 不同反应系统下的自由基淬灭实验; (b) 不同催化 O₃ 系统中 DMPO·OH 的 EPR 光谱; (c) 不同催化 O₃ 体系中 DMPO-O₂^{·-} 的 EPR 光谱; (d) 不同催化 O₃ 体系中 TEMP-¹O₂ 的 EPR 光谱

Table 1. Comparison of the performance of catalyst reported in the literature and the Cu@CNS developed in this study
表 1. 文献报道的催化剂性能与本研究催化剂 Cu@CNS 比较

催化剂	C/Cu-Al ₂ O ₃	Cu@NCS
催化剂用量	0.1 mg/L	200 mg/L
反应条件	O ₃	O ₃
污染物	MO	MO
降解速率	0.0438 min ⁻¹	0.319 min ⁻¹
矿化效率	75%	62.5%
参考文献	[16]	本工作

反应速率常数(0.0438 min⁻¹)是单独 O₃ 的 2.8 倍, COD 去除率 75%, 且在 pH 为 7.0、O₃ 浓度 100 mg/L、MO 初始浓度 100 mg/L、催化剂投加量 100 mg/L 条件下性能最优。自由基淬灭实验与 EPR 光谱揭示该体系遵循·OH 主导、O₂^{·-} 为辅的氧化机制; Cu⁰ 促进 O₃ 原位分解生成表面活性物种(*O/*O₂), 氮掺杂碳载体 sp² 杂化稳定 Cu⁰ 颗粒促进 Cu⁺/Cu²⁺ 氧化还原循环, 二者协同强化了·OH 的界面生成。Cu@NCS/O₃

体系中 MO 被逐步矿化为 CO₂、H₂O 等无毒的无机小分子。该研究为开发高效稳定的碳基材料应用于非均相催化臭氧氧化体系处理偶氮染料废水提供了实验依据与理论参考。

参考文献

- [1] 宋昭仪, 胥维昌, 马文静, 等. 偶氮染料废水处理技术及研究进展[J]. 染料与染色, 2018, 55(6): 50-54.
- [2] 王朱良, 曾泽亭, 杨杰, 等. 高级氧化技术处理染料废水研究进展[J]. 日用化学品科学, 2023, 46(7): 57-60.
- [3] 郝佳琪, 王文凯, 冯杰, 等. 废水臭氧催化氧化深度处理技术研究与应用进展[J]. 工业用水与废水, 2026, 57(2): 1-6, 43.
- [4] Xie, Y., Liu, Y., Yao, Y., Shi, Y., Zhao, B. and Wang, Y. (2022) *In-Situ* Synthesis of N, S Co-Doped Hollow Carbon Microspheres for Efficient Catalytic Oxidation of Organic Contaminants. *Chinese Chemical Letters*, **33**, 1298-1302. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.07.055>
- [5] Yang, Z., Liu, Y. and Wang, J. (2022) MOF-Derived Cu⁰/C Activation of Molecular Oxygen for Efficient Degradation of Sulfamethazine. *Chemical Engineering Journal*, **427**, Article ID: 131961. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131961>
- [6] Cheng, Y., Wang, B., Yan, P., Shen, J., Kang, J., Zhao, S., *et al.* (2023) *In-Situ* Formation of Surface Reactive Oxygen Species on Defective Sites over N-Doped Biochar in Catalytic Ozonation. *Chemical Engineering Journal*, **454**, Article ID: 140232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140232>
- [7] Geng, Y., Dai, Y., Zhang, J., Sun, H., Shi, L., Wang, Q., *et al.* (2025) Hollow Carbon Sphere Nanoreactor Decorated with Uniformly Dispersed Cu Nanoparticles: Tunable Interfacial Electronic Structures for Enhanced Nitroarene Reduction. *Nano Research*, **18**, Article ID: 94908081. <https://doi.org/10.26599/nr.2025.94908081>
- [8] Gao, W., Cao, X., Hou, L., Lu, H., Zhu, Z., Kong, W., *et al.* (2026) Electron Transfer Chemistry Triggered by Silicon-Doped Carbon Catalysts Derived from Natural Minerals for the Degradation of Organic Pollutants. *Chinese Chemical Letters*, **37**, Article ID: 111095. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2025.111095>
- [9] Zhao, M., Yin, W., Xiao, J., Dong, J., Deng, J., Li, L., *et al.* (2025) Peracetic Acid Activation by Chitosan-Derived Nitrogen-Doped Carbon Spheres Loaded with Zero-Valent Copper for Efficient Sulfamethazine Degradation in Groundwater. *Separation and Purification Technology*, **358**, Article ID: 130291. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.130291>
- [10] Moghadam, M.K., Eshghi, H., Ghodsinia, S.S.E. and Shiri, A. (2024) Cu/N-Doped Carbon Spheres Derived from Soybean Flour as an Active Green Nanocomposite for the Synthesis of 1,4-Disubstituted 1H-1,2,3-Triazole Derivatives. *Scientific Reports*, **14**, Article No. 24352. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-75803-5>
- [11] Pan, J., Wang, X., Yang, X., Guo, C., Yue, Q., Xu, X., *et al.* (2024) Insights into the Enhanced Oxidation of Organic Micropollutants by Single-Atom Cu Catalyst Activated Peroxydisulfate: Valence-Dominated Nonradical Pathway. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **351**, Article ID: 123997. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.123997>
- [12] Wang, M., Wang, J., Zhang, Y., Yu, Y. and Shan, W. (2024) High-Temperature Calcination Enhances the Activity of MnO_x Catalysts for Soot Oxidation. *Catalysis Science & Technology*, **14**, 6278-6285. <https://doi.org/10.1039/d4cy00983e>
- [13] Catholico, N., Saba, S., Rafique, J., Ayma, F.C., Schneider, R. and Botteselle, G.V. (2025) Waste Glass Tablets Cu(0)NP-Doped: An Easily Recyclable Catalyst for the Synthesis of Propargylamines and Nitrophenol Reduction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **13**, 2943-2954. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c09871>
- [14] Dong, S., Xu, W., Guo, Q., Luo, K., Cheng, H., Tang, J., *et al.* (2024) Enhanced 2,6-Dimethylpyrazine Removal by Catalytic Ozonation with Legumes Biochar: The Roles of Oxygen- and Nitrogen-Containing Functional Groups. *Separation and Purification Technology*, **334**, Article ID: 125991. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125991>
- [15] Dong, S., Liu, L., Xu, W., Cheng, H., He, Z., Dong, F., *et al.* (2024) Explore Synergistic Catalytic Ozonation by Dual Active Sites of Oxygen Vacancies and Defects in MgO/Biochar for Atrazine Degradation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **12**, Article ID: 114221. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114221>
- [16] Chen, J., Qin, J., Tu, Y., Shao, G., Liu, F., Zhou, Z., *et al.* (2024) Catalytic Ozonation with Carbon-Coated Copper-Based Core-Shell Catalysts (C/Cu-Al₂O₃) for the Treatment of High-Salt Petrochemical Wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **12**, Article ID: 112303. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.112303>