

Co/Fe₃O₄@Zeolite磁性催化剂的结构和活化降解盐酸四环素性能

赵 军¹, 张丽亭^{1,2*}, 武琳馨¹, 任明杰¹, 张占群¹, 陈芳明¹, 李建军^{1,2}

¹安徽理工大学材料科学与工程学院, 安徽 淮南

²安徽康达检测技术有限公司, 安徽 芜湖

收稿日期: 2024年10月29日; 录用日期: 2024年12月31日; 发布日期: 2025年1月8日

摘 要

本研究采用高能球磨法制备了钴掺杂磁性沸石(Co/Fe₃O₄@Zeolite)磁性催化剂, 并将其用于活化过一硫酸盐(PMS)降解盐酸四环素(TCH)。利用XRD、VSM、SEM和EDS等表征对Co/Fe₃O₄@Zeolite复合催化剂的形貌和结构进行测试, 结果表明Co/Fe₃O₄均匀地包覆在Zeolite的表面, 并且催化剂具有较好的磁性可通过磁铁进行有效的磁分离便于循环利用。通过进行不同的反应体系对比, 不同PMS用量、催化剂用量、pH值、循环实验、共存阴离子实验和自由基猝灭实验来评估Co/Fe₃O₄@Zeolite复合催化剂的催化性能。结果表明, 在催化剂添加量为0.40 g/L、PMS添加量为2.0 mmol/L、pH为7时, 催化剂的催化效果最好, 50 mg/L的TCH去除率可达到98.8%。溶液中共存的阴离子如CO₃²⁻、SO₄²⁻、Cl⁻和HPO₄²⁻对催化剂的影响较小。经过5次循环实验, TCH的降解率仍能保持在80%以上, 表明催化剂具有良好的循环稳定性。自由基猝灭实验表明[•]O₂、O₂^{•-}和SO₄^{•-}在TCH的降解过程中起主导作用。

关键词

沸石, 过一硫酸盐, 盐酸四环素, 高级氧化

Structure and Activation Performance of Co/Fe₃O₄@Zeolite Magnetic Catalyst for Degradation of Tetracycline Hydrochloride

Jun Zhao¹, Liting Zhang^{1,2*}, Linxin Wu¹, Mingjie Ren¹, Zhanqun Zhang¹, Fangming Chen¹, Jianjun Li^{1,2}

¹School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan Anhui

²Anhui Kangda Testing Technology Co., Ltd., Wuhu Anhui

*通讯作者。

文章引用: 赵军, 张丽亭, 武琳馨, 任明杰, 张占群, 陈芳明, 李建军. Co/Fe₃O₄@Zeolite 磁性催化剂的结构和活化降解盐酸四环素性能[J]. 化学工程与技术, 2025, 15(1): 12-20. DOI: 10.12677/hjct.2025.151002

Received: Oct. 29th, 2024; accepted: Dec. 31st, 2024; published: Jan. 8th, 2025

Abstract

In this study, cobalt doped magnetic zeolite (Co/Fe₃O₄@Zeolite) magnetic catalyst was prepared by high energy ball milling and used to activate peroxymonosulfate (PMS) to degrade tetracycline hydrochloride (TCH). The morphology and structure of Co/Fe₃O₄@Zeolite composite catalyst were tested by XRD, VSM, SEM and EDS. The results showed that Co/Fe₃O₄ was uniformly coated on the surface of Zeolite. Moreover, the catalyst has good magnetic properties and can be effectively separated by magnets to facilitate recycling. The catalytic performance of Co/Fe₃O₄@Zeolite composite catalyst was evaluated by comparing different reaction systems, different PMS dosage, catalyst dosage, pH value, cycling experiment, coexistence anion experiment and free radical quenching experiment. The results showed that when the addition of catalyst was 0.40 g/L, the addition of PMS was 2.0 mmol/L and pH was 7, the catalytic effect was the best, and the TCH removal rate of 50 mg/L could reach 98.8%. The co-existing anions such as CO₃²⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ and HPO₄²⁻ in the solution have little effect on the catalyst. After 5 cycles of experiments, the degradation rate of TCH can still remain above 80%, indicating that the catalyst has good cyclic stability. Radical quenching experiments show that ¹O₂, O₂^{•-} and SO₄^{•-} play a leading role in the degradation of TCH.

Keywords

Zeolite, Peroxymonosulfate, Tetracycline Hydrochloride, Advanced Oxidation

Copyright © 2025 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

近年来, 抗生素由于其优异的抗菌作用被广泛应用于畜牧业、水产养殖、农业和临床医疗等产业中, 导致大量抗生素进入环境中, 对人体健康构成严重威胁[1]-[3]。盐酸四环素(TCH)是一种典型的广谱抗生素, 分子中含有多个苯环, 相对分子质量大, 化学性质稳定, 较难降解, 且对人类的伤害较大[4]-[6]。因此, 废水中盐酸四环素的去除已成为我国生态环境领域亟需解决的问题。然而, 传统的处理方法如吸附、光催化和生物法等方法, 很难高效地从废水中去除 TCH [6]-[9]。因此, 迫切需要找到一种更有效的方法来去除废水中 TCH 溶液。

高级氧化工艺(AOP)是去除难降解有机物最有效的方法之一, 因为它们可以产生各种非选择性和强氧化能力的反应活性物种(ROS) [10]。其中, 过硫酸盐高级氧化法(AR-AOPS)因其氧化性高、活性强、反应速率快等优点而备受关注。大量研究表明, 过渡金属及其金属氧化物对过硫酸盐具有较好的活化能力 [11]-[14]。特别地, Fe、Co 等元素的过渡金属氧化物在非均相催化反应中展现出独特的优势, 引起了广泛的关注[15]-[17]。同时这些材料因其具有较好的磁性以及便于回收利用等特点而备受青睐。

因此, 本研究采用了高能球磨法制备了 Co/Fe₃O₄@Zeolite 磁性催化剂, 并将其用于活化 PMS 高效降解 TCH。研究了 PMS 投加量、催化剂用量、溶液初始 pH 值、共存阴离子等因素对催化效果的影响。并进行了自由基猝灭实验确定了在 Co/Fe₃O₄@Zeolite + PMS 反应体系中去除 TCH 的主要活性物种。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

化学试剂：盐酸四环素(TCH)，过硫酸氢钾($\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$)，四氧化三铁(Fe_3O_4)，六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)，糠(FFA)，甲醇(MeOH)，对苯醌(p-BQ)，叔丁醇(TBA)，氢氧化钠(NaOH)，盐酸(HCl)，硫酸钠(Na_2SO_4)，碳酸钠(Na_2CO_3)，磷酸二氢钾(KH_2PO_4)，氯化钠(NaCl)。上述化学试剂均购自上海阿拉丁化学试剂有限公司且均为分析级试剂，所有实验均使用去离子水。

试验仪器：真空干燥炉(DZF-6050，中国)、JK-100 超声波清洗器、移液枪、FA1004 电子天平、T6 新世纪紫外分光光度计、JJ-6B 六联异步电动搅拌器等。

2.2. $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$ 的制备

$\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$ 磁性催化剂采用高能球磨法制备。按照质量比为 2:1:1 称取 Zeolite、 Fe_3O_4 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 并充分混合。将混合料均分于两个 100 mL 的球磨罐中，以钢球为球磨介质，控制球料比为 10:1，并分别向两个球磨罐中加入 20 mL 的无水乙醇，球磨机高速球磨 8 h。将球磨后的样品置于真空干燥箱中 80 °C 干燥 6 h，即可得到 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$ 磁性催化剂。

2.3. 样品的测试与表征

$\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$ 磁性催化剂的晶相、磁性和表面结构形貌分别通过 X 射线衍射仪(XRD, Smartlab SE, 日本)、振动样品磁强计(VSM, HH-20, 中国)和扫描电子显微镜(SEM, ZEISS-G500, 德国)进行了表征。

2.4. TCH 的浓度测试

在降解实验之前，分别配制了浓度为 2、4、6、8、12 和 16 mg/L 的 TCH 溶液，并使用紫外可见分光光度计测定其在 357 nm 处吸光度。将 TCH 浓度与相应吸光度进行线性拟合，得其标准曲线为：

$$Y = 0.0341 + 0.03458X, R^2 = 0.9998 \quad (1)$$

式中，Y：吸光度；X：浓度(mg/L)。

2.5. 降解实验

取 200 mL 浓度为 50 mg/L 的 TCH 溶液加入 250 mL 烧杯中，电动恒速搅拌器不断搅拌，同时向烧杯中加入一定量的 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$ 和 PMS 并计时。定时取出 4 mL 溶液，通过 0.22 μm 膜过滤，并立即用紫外可见分光光度计在 357 nm 下测量其吸光度，通过标准曲线计算溶液中 TCH 的浓度。

3. 结果与讨论

3.1. $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$ 的测试与表征

利用 XRD 对 Fe_3O_4 、Zeolite 和 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$ 三种材料的晶型结构进行分析，结果如图 1 所示。由图 1 可知，在 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$ 的衍射峰中可以明显地看出 Fe_3O_4 的 Zeolite 特征峰，这表明通过高能球磨法成功地复合了 Fe_3O_4 与 Zeolite。 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$ 样品的 XRD 谱中没有发现 Co 的特征峰，一方面是由于 Co 掺量较少，未形成长程有序的结晶产物，另一方面 Co 元素可能以离子形式掺杂到沸石结构当中。

利用 VSM 测试了 Fe_3O_4 和 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$ 饱和磁感应强度，结果如图 2 所示。由图 2 可知， Fe_3O_4 和 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$ 的饱和磁强度分别为 88.1 和 25.6 emu/g。虽然复合后的 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$ 样品磁性

相对 Fe_3O_4 样品来说降低了不少,但仍然可以通过手持磁铁进行高效的磁分离,便于催化剂样品后续的回收和循环利用。

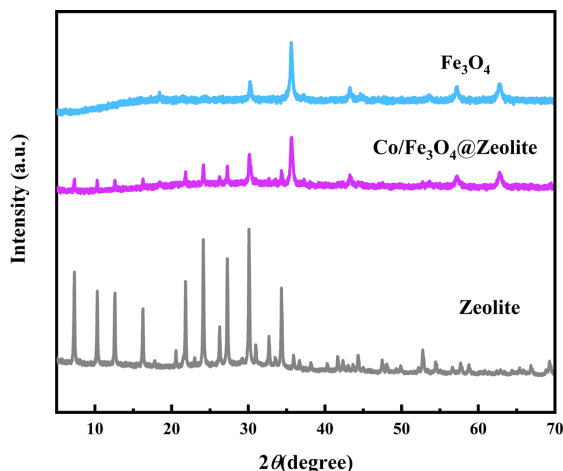


Figure 1. XRD patterns of Fe_3O_4 , Zeolite and $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$

图 1. Fe_3O_4 、Zeolite 和 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$ 的 XRD 图谱

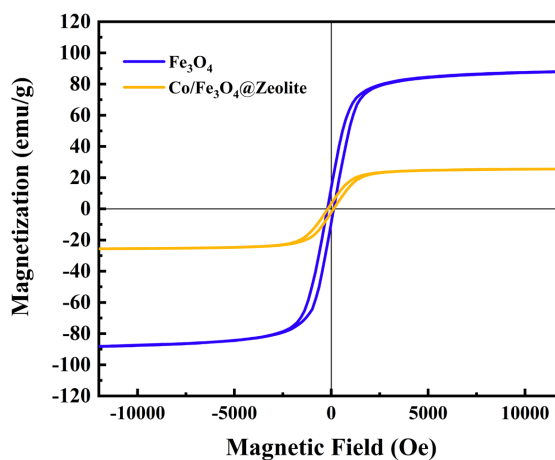


Figure 2. Hysteresis loops of Fe_3O_4 and $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$

图 2. Fe_3O_4 和 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$ 的磁滞回线

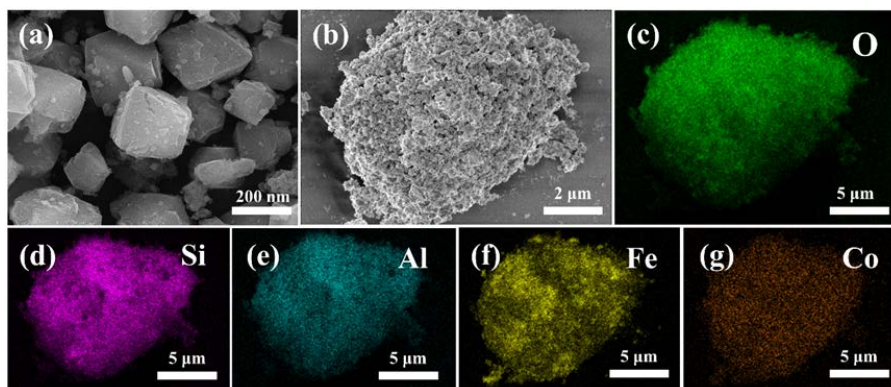


Figure 3. SEM images of Zeolite and $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$; EDS mapping images of $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$

图 3. Zeolite 和 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$ 的扫描电镜图; $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4@\text{Zeolite}$ 的 EDS 面扫描图

利用 SEM 对 Zeolite 和 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4\text{@Zeolite}$ 的结构形貌进行了测试, 并利用 EDS 对 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4\text{@Zeolite}$ 的表面元素分布进行了分析, 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 沸石的表面较为光滑, 复合后的 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4\text{@Zeolite}$ 样品表面蓬松多孔, 这样的结构有利于吸附和催化过程的进行。EDS 结果表明, $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4\text{@Zeolite}$ 样品中存在 O、Si、Al、Fe、Co 等元素, 并且他们均匀地分布在催化剂的表面。

3.2. 不同反应体系中降解效果对比

为了评估 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4\text{@Zeolite}$ 的催化活性, 分别测试了 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4\text{@Zeolite} + \text{PMS}$ 、 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4\text{@Zeolite}$ 和 PMS 三个反应体系中 TCH 的去除率。如图 4 所示, 在相同条件下反应 15 分钟后, $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4\text{@Zeolite}$ 和 PMS 反应体系对四环素去除率分别为 24.1%和 32.5%。结果表明, $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4\text{@Zeolite}$ 催化剂可以吸附部分 TCH。同样地, 单独的 PMS 也可以氧化少部分的 TCH。当 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4\text{@Zeolite}$ 和 PMS 同时存在反应体系中时, TCH 的降解率可达到 98.8%。这表明 $\text{Co/Fe}_3\text{O}_4\text{@Zeolite}$ 可以有效活化 PMS 高效的降解 TCH 溶液。

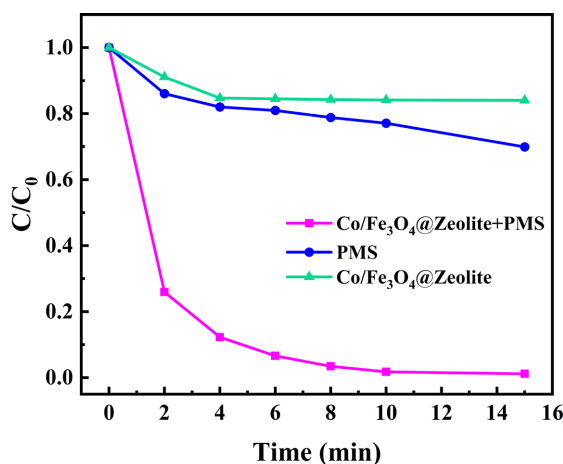


Figure 4. Comparison of TCH removal in various systems
图 4. 不同体系下 TCH 去除率的比较

3.3. PMS 投加量对催化效果的影响

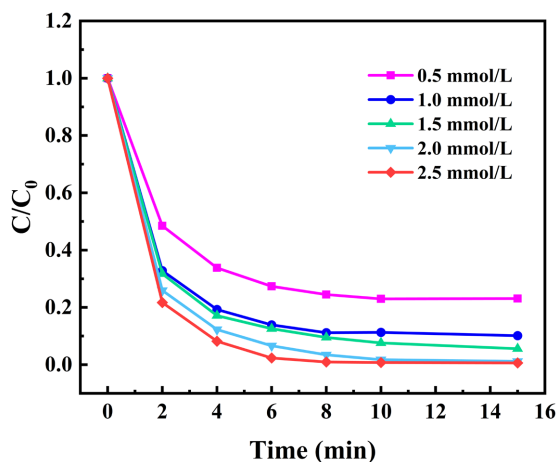


Figure 5. Effect of different PMS dosage on TCH removal
图 5. PMS 浓度对 TCH 去除率的影响

为了探究 PMS 投加量对催化效果的影响, 本实验设计了五个从 0.5~2.5 mmol/L 的 PMS 浓度梯度。如图 5 所示, 当投加量为 0.5 mmol/L 增加 2.5 mmol/L 时, 15 min 内 TCH 的去除率从 76.9% 增加到了 99.4%。随着 PMS 投加量的逐渐升高, TCH 的去除率也在逐渐升高。当添加量从 2.0 mmol/L 提升到 2.5 mmol/L 时, TCH 的去除率提升得并不明显, 可能是溶液内的 TCH 浓度有限, 几乎被降解完全了。故后续选用 PMS 投加量 2.0 mmol/L 进行实验。

3.4. 催化剂用量对催化效果的影响

如图 6 所示, 催化剂的用量对 TCH 的去除率有着直接的影响。当催化剂投加量为 0.10 g/L、0.25 g/L、0.40 g/L、0.50 g/L 和 0.75 g/L 时, TCH 的去除率分别达到了 80.0%、94.8%、98.8%、98.9% 和 99.4%。反应体系中随着 Co/Fe₃O₄@Zeolite 催化剂投加的增加, TCH 的去除率也在逐渐提升。当 Co/Fe₃O₄@Zeolite 投加量为 0.40 g/L 时, TCH 的去除率为 98.8%, 与添加量为 0.75 g/L 时差距很小。基于成本的角度考虑, 后续实验选用浓度 0.40 g/L 的 Co/Fe₃O₄@Zeolite 进行实验。

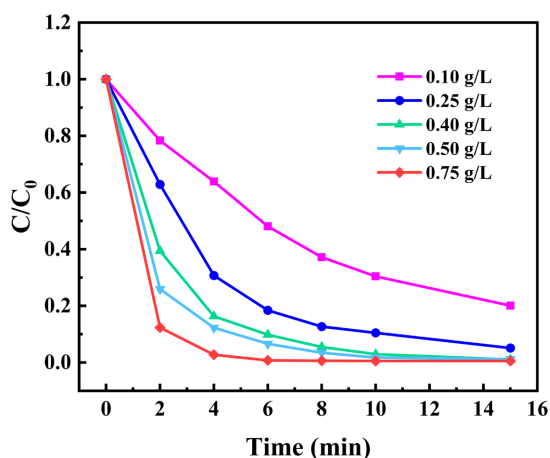


Figure 6. Effect of different catalyst dosage on TCH removal

图 6. 催化剂用量对 TCH 去除率的影响

3.5. 不同 pH 值对催化效果的影响

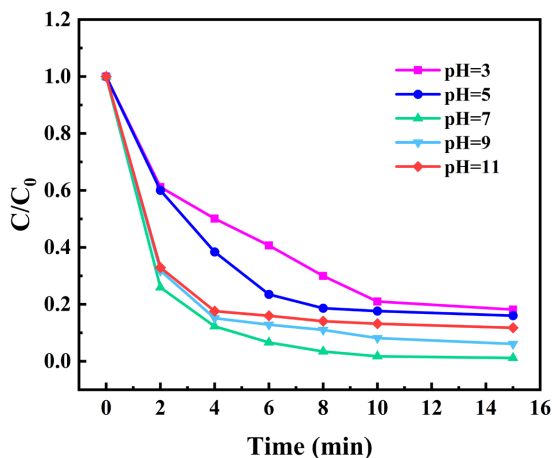


Figure 7. Effect of different pH on TCH removal

图 7. 不同 pH 对 TCH 去除率的影响

如图 7 所示, 溶液的初始 pH 值同样会对 TCH 的去除率产生较为显著的影响。当溶液的初始 pH 值分别为 3、5、7、9、11 时, 相同条件下 TCH 的去除率分别为 81.2.0%、83.9 %、98.8%、93.8%和 88.2%。当溶液初始 pH 为酸性时, 随着 pH 的逐渐提高, TCH 的也逐渐增高。当溶液初始 pH 为中性时, TCH 的去除率最高, 达到了 98.8%。也在逐渐升高。当溶液初始 pH 为碱性时, 随着 pH 的逐渐提高, TCH 的去除率逐渐降低。因此 Co/Fe₃O₄@Zeolite 催化剂在中性条件下, 对 PMS 有着极好催化效果, 在酸性和碱性条件下催化效果略有降低。

3.6. 共存阴离子对催化效果的影响

在实际抗生素废水中, 往往同时含有各种无机阴离子, 这些阴离子会对催化降解过程产生影响, 因此有必要探究无机阴离子对实验结果的影响。本研究探究了在相同条件下, 50 mg/L 的 H₂PO₄⁻、SO₄²⁻、Cl⁻ 和 CO₃²⁻ 对 Co/Fe₃O₄@Zeolite 催化效果的影响。如图 8 所示, 在 H₂PO₄⁻、SO₄²⁻、Cl⁻ 和 CO₃²⁻ 等无机阴离子分别存在的情况下, TCH 的去除率分别为 98.5%、97.2%、89.9%和 89.0%。由此可以看出, 体系中共存的无机阴离子对 Co/Fe₃O₄@Zeolite 催化效果影响较小, 表明 Co/Fe₃O₄@Zeolite 催化剂具有较好的抗干扰能力。

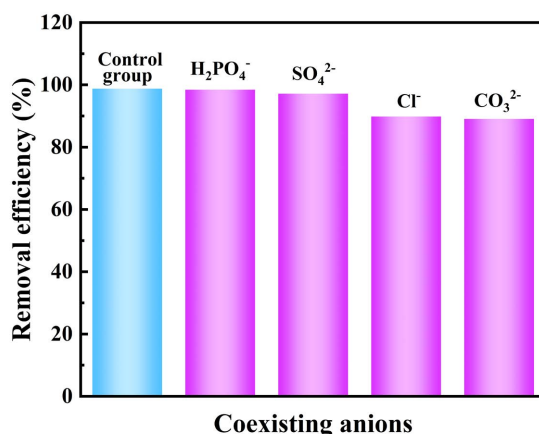


Figure 8. Effect of coexisting anions on TCH removal

图 8. 共存阴离子对 TCH 去除率的影响

3.7. 催化剂的循环实验

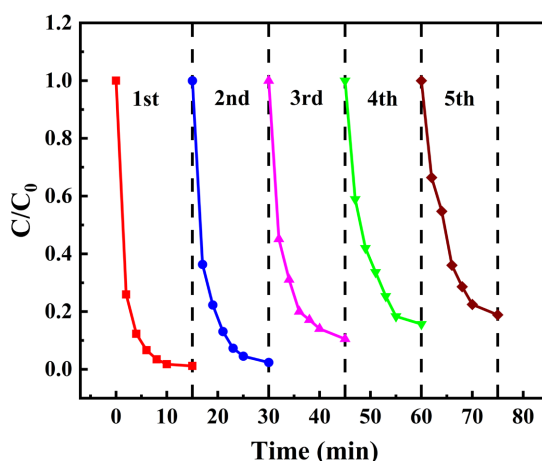


Figure 9. Results of cyclic experiments

图 9. 循环实验结果

Co/Fe₃O₄@Zeolite 具有较好的磁性, 可以通过磁铁进行高效磁分离来达到循环利用的目的。将磁分离回收后的样品进行 5 次循环实验, 结果如图 9 所示。在进行 5 次实验后, TCH 的去除率仍然可以达到 81.4%, 表明 Co/Fe₃O₄@Zeolite 催化剂具有良好的循环稳定性。

3.8. 自由基猝灭实验

为了确定在 Co/Fe₃O₄@Zeolite + PMS 反应体系中去除 TCH 的主要活性物种, 进行了自由基猝灭实验。分别使用 FFA、TBA、MeOH 和 p-BQ 作为猝灭剂快速猝灭 ¹O₂、·OH、SO₄^{·-} 和 O₂^{·-}。结果如图 10 所示, 当体系中分别加入 TBA、FFA、MeOH 和 p-BQ 时, TCH 的去除率分别为 98.2%、83.4%、78.1%和 42.9%。由图 10 可知, 在 Co/Fe₃O₄@Zeolite + PMS 反应体系中, ¹O₂、SO₄^{·-} 和 O₂^{·-} 在 TCH 降解过程中起到了主导作用。

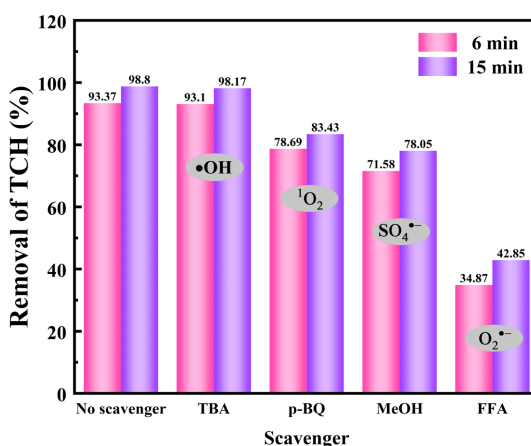


Figure 10. Effects of ROS quenching tests

图 10. 自由基猝灭实验结果

4. 结论

1) 本研究采用了高能球磨法合成了 Co/Fe₃O₄@Zeolite 磁性催化剂, 并将其用于活化 PMS 高效降解 TCH。在最佳条件下, Co/Fe₃O₄@Zeolite + PMS 反应体系对的 TCH 去除率可达到 98.8%。

2) 共存无机阴离子 H₂PO₄⁻、SO₄²⁻、Cl⁻ 和 CO₃²⁻ 对 Co/Fe₃O₄@Zeolite 的催化效果影响较小, 表明 Co/Fe₃O₄@Zeolite 催化剂抗环境干扰能力较强。经过 5 次循环实验后, 对 TCH 的去除率仍能达到 81.4%, 表明 Co/Fe₃O₄@Zeolite 催化剂具有良好的循环稳定性。

3) 自由基猝灭实验表明, 在 Co/Fe₃O₄@Zeolite + PMS 反应体系中, ¹O₂、SO₄^{·-} 和 O₂^{·-} 在 TCH 降解过程中起到了主导作用。

基金项目

芜湖市科技计划项目(2023kx12); 安徽高校协同创新项目(GXXT-2022-083); 安徽省教育厅新时代育人工程项目(2023xscx070)。

参考文献

- [1] Wang, Y., Kang, X., Li, Y., Li, R., Wu, C., Wang, L., et al. (2024) Cobalt-Loaded Carbon Nanofibers as Magnetic Catalyst for Tetracycline Degradation through Peroxydisulfate Activation: Non-Radical Dominated Mechanism. *Journal of Water Process Engineering*, 57, Article ID: 104600. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104600>
- [2] Han, Y., Zhu, Z., Hu, C., Zheng, J., Liu, B. and Wang, W. (2024) 3D Flower-Like Cu-BiOCl/Bi₂S₃ Heterostructure with

- Synergistic Cu Ion Doping: A Study on Efficient Tetracycline Degradation under Visible Light. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **683**, Article ID: 133014. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.133014>
- [3] Yang, Y., Gong, F., Liu, X., Li, Y., Chen, Q. and Pan, S. (2024) Construction of NiP/Ni(OH)₂/Ag-ZiF Photocatalyst with 2-Methylimidazole Framework for Rapid Removal of Tetracycline. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **683**, Article ID: 132997. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132997>
- [4] Zhang, D., He, Q., Hu, X., Zhang, K., Chen, C. and Xue, Y. (2021) Enhanced Adsorption for the Removal of Tetracycline Hydrochloride (TC) Using Ball-Milled Biochar Derived from Crayfish Shell. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **615**, Article ID: 126254. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126254>
- [5] Huo, Y., Zhou, G., Guan, Y., Meng, X., Yan, W., Hu, J., et al. (2024) Inducing Oxygen Vacancies in ZnO/Co₃O₄ via G-C₃N₄ Carrier for Enhanced Universality and Stability in TC Degradation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **683**, Article ID: 132974. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132974>
- [6] Huang, N., Wang, T., Wu, Y., Wang, F., Zhang, D., Zhou, R., et al. (2023) Preparation of Magnetically Recyclable Hierarchical Porous Sludge-Pine Needle Derived Biochar Loaded CoFe₂O₄ Nanoparticles for Rapid Degradation of Tetracycline by Activated PMS. *Materials Today Communications*, **35**, Article ID: 106313. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106313>
- [7] Xiang, W., Zhang, X., Luo, J., Li, Y., Guo, T. and Gao, B. (2022) Performance of Lignin Impregnated Biochar on Tetracycline Hydrochloride Adsorption: Governing Factors and Mechanisms. *Environmental Research*, **215**, Article ID: 114339. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114339>
- [8] Madhusudan, P., Lee, C. and Kim, J. (2023) Enhanced Recovery of Phosphate from Wastewater Using Hollow Hierarchical Hydrotalcite/Hydroxide Composite Microspheres Adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*, **53**, Article ID: 103897. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103897>
- [9] Pandi, K., Periyasamy, S. and Viswanathan, N. (2017) Remediation of Fluoride from Drinking Water Using Magnetic Iron Oxide Coated Hydrotalcite/chitosan Composite. *International Journal of Biological Macromolecules*, **104**, 1569-1577. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.037>
- [10] Le, V., Nguyen, T., Doong, R., Chen, C., Tran, C. and Dong, C. (2023) Peroxymonosulfate Activation over NiCo₂O₄/MnOOH for Enhancing Ciprofloxacin Degradation in Water. *Environmental Technology & Innovation*, **30**, Article ID: 103117. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2023.103117>
- [11] Wang, L., Li, J., Du, Z., Jin, M., Yao, J. and Zhang, Z. (2023) MnFe₂O₄/Zeolite Composite Catalyst for Activating Peroxymonosulfate to Efficiently Degrade Antibiotic. *Materials Letters*, **344**, Article ID: 134460. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134460>
- [12] Wang, L., Li, J., Ning, J., Hu, T., Wang, H., Zhang, Z., et al. (2023) Enhanced Degradation of Methyl Orange with CoFe₂O₄@Zeolite Catalyst as Peroxymonosulfate Activator: Performance and Mechanism. *Journal of Inorganic Materials*, **38**, 469-476. <https://doi.org/10.15541/jim20220591>
- [13] Qian, J., Mi, X., Chen, Z., Xu, W., Liu, W., Ma, R., et al. (2023) Efficient Emerging Contaminants (EM) Decomposition via Peroxymonosulfate (PMS) Activation by Co₃O₄/carbonized Polyaniline (CPANI) Composite: Characterization of Tetracycline (TC) Degradation Property and Application for the Remediation of Em-Polluted Water Body. *Journal of Cleaner Production*, **405**, Article ID: 137023. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137023>
- [14] Zhang, M., Tao, H., Zhai, C., Yang, J., Zhou, Y., Xia, D., et al. (2023) Twin-Brush ZnO Mesocrystal for the Piezo-Activation of Peroxymonosulfate to Remove Ibuprofen in Water: Performance and Mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, **326**, Article ID: 122399. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122399>
- [15] Liu, H., Wen, X., Zhang, J., Zhang, H. and Wei, J. (2023) High Performance Membrane Filtration Coupled with PMS/CoFe₂O₄ Catalytic Degradation for Dyes. *Chemical Engineering Research and Design*, **193**, 660-668. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.04.023>
- [16] Deng, J., Xiao, L., Yuan, S., Wang, W., Zhan, X. and Hu, Z. (2021) Activation of Peroxymonosulfate by Cofeni Layered Double Hydroxide/Graphene Oxide (LDH/GO) for the Degradation of Gatifloxacin. *Separation and Purification Technology*, **255**, Article ID: 117685. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117685>
- [17] Khaghani, R., Kakavandi, B., Ghadirinejad, K., Dehghani Fard, E. and Asadi, A. (2019) Preparation, Characterization and Catalytic Potential of γ -Fe₂O₃@ac Mesoporous Heterojunction for Activation of Peroxymonosulfate into Degradation of Cyfluthrin Insecticide. *Microporous and Mesoporous Materials*, **284**, 111-121. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.04.013>