

过氧化物微调控铜铈双反应中心催化剂 诱发氧活化驱动水净化

方 谦¹, 杨东旋¹, 孙英涛¹, 付紫薇², 吴沅忠²,

曹文锐^{1,3,*}, 胡 春¹, 吕 来^{1,2}

(1. 广州大学大湾区环境研究院珠江三角洲水质安全与保护教育部重点实验室, 广东 广州 510006;
2. 广州大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006; 3. 香港城市大学化学系, 香港 999077)

摘要: 水中难降解有机污染物结构稳定且具有生物毒性, 严重威胁水生态安全和人类健康。传统水处理工艺往往需要依靠大量外部能源和氧化剂来实现污染物的降解, 这成为水净化难点。本文提出通过一种表面电子非均匀分布的铜铈氧化物双反应中心(Dual Reaction Centers, DRCs)催化剂(CCO)与微量诱发剂作用驱动水中内源物质能量利用创新策略实现低能耗水净化。结构表征和密度泛函理论(DFT)计算证实, Cu—O—Ce 键桥的形成诱发表面电子极化分布, 从而提高了催化活性。在微量过一硫酸盐(PMS)调控下, CCO体系对多种难降解有机污染物(如酸性橙7和环丙沙星等)在5 min内即可实现100%去除, 且在宽pH范围(3~11)及复杂阴离子共存条件下均表现出优异的适应性和稳定性。对于实际餐厨废水, CCO体系仍能在5 min内实现快速净化。结果表明, 微量PMS能够诱发水中惰性溶解氧(DO)在CCO表面富电子中心“1电子”定向微活化, 驱动污染物在贫电子中心供电子裂解, 有效提升体系中污染物能量的利用, 避免了DO多电子还原过程中电子和能量的损耗, 为开发低碳、高效的水处理技术提供了新思路。

关键词: 过氧化物微调控; 双反应中心; 溶解氧活化; 低消耗; 水净化

中图分类号: X703

文献标识码: A

Peroxide-Micro-Modulated Dual Reaction Center Catalyst Inducing Oxygen Activation for Water Purification

FANG Qian¹, YANG Dongxuan¹, SUN Yingtao¹, FU Ziwei², WU Yuanzhong²,
CAO Wenrui^{1,3,*}, HU Chun¹, LYU Lai^{1,2}

(1. Key Laboratory for Water Quality and Conservation of the Pearl River Delta, Ministry of Education, Institute of Environmental Research at Greater Bay, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;
2. School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China;
3. Department of Chemistry, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China)

Abstract: Refractory organic pollutants pose a serious threat to both water ecological security and human health due to their stable molecular structures and high biotoxicity to biological organisms. These pollutants resist natural degradation processes and require powerful chemical oxidation for

收稿日期: 2024-11-28

修回日期: 2024-12-23

接受日期: 2024-12-25

DOI: 10.20078/j.eep.20250102

基金项目: 广东省重点领域研发计划项目纳米科技专项(2023B0101200004); 国家自然科学基金资助项目(面上52470069); 广州大学研究生创新能力培养计划(JCCX2024-058)

第一作者: 方 谦(2000—), 男, 云南曲靖人, 硕士研究生, 主要研究方向为多相催化水处理新技术研发与应用。

E-mail: 1904100102@e.gzhu.edu.cn

杨东旋(1998—), 男, 广东梅州人, 博士研究生, 主要研究方向为新型低能耗水处理技术和功能材料的开发。

E-mail: yangdongxuannic@163.com

通讯作者: 曹文锐(1995—), 男, 安徽六安人, 香江学者博士后, 主要研究方向为高效低耗新型高级氧化水处理技术。

E-mail: caowenrui@gzhu.edu.cn

effective destruction, often consuming large amounts of energy and oxidant. This has become a necessary approach for conventional wastewater treatment. Herein, we propose a novel strategy for low-energy water purification by utilizing the energy of endogenous substances through the interaction of a copper-cerium oxide dual-reaction-center catalyst (CCO) with trace amounts of peroxymonosulfate (PMS). Characterization results and density functional theory (DFT) calculations confirm that the formation of Cu—O—Ce bonding bridges leads to a polarized electron distribution on the catalyst surface, creating electron-rich Ce centers and electron-poor Cu/O centers. This enhances pollutant removal efficiency in the CCO system. Under natural conditions, with the addition of trace amounts of PMS micro-modulation, various refractory organic pollutants, including acid orange 7 (AO7), ciprofloxacin (CIP), phenytoin (PHT), and bisphenol A (BPA), are removed completely within 5 min in the CCO system. Meanwhile, the CCO system also exhibits excellent adaptability and catalytic activity across a wide pH range (3-11) and in the presence of various anions (*e.g.*, HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- and Cl^-). Notably, the CCO/PMS system achieved a pollutant removal rate of over 70% after 288 hours of continuous operation in a laboratory pilot plant. This demonstrates the exceptional stability of the CCO system, making it a promising candidate for practical application. Furthermore, the CCO system can rapidly remove organics from complex kitchen wastewater within 5 minutes, aided by trace amounts of PMS. In this reaction, PMS plays a non-traditional role, micro-regulating the distortion of water molecules' hydrogen-bond network on the CCO surface. This induces the "one-electron" micro-reduction of naturally dissolved oxygen (DO) molecules at the electron-rich Ce center, driving continuous electron donation from pollutants at the electron-poor Cu/O centers. This avoids energy loss in the multi-electron reduction process of DO, enhances the utilization of intrinsic pollutant electrons and energy, and achieves high-efficiency, low-consumption water purification. This study provides new ideas for developing novel water treatment technologies based on the utilization of endogenous substances and energy of wastewater.

Keywords: Peroxide-micro-modulated; Dual-reaction centers; Dissolved oxygen activation; Low-consumption; Water purification

0 引 言

抗生素、内分泌干扰物等结构稳定且含复杂致毒致病官能团的芳环类难降解有机污染物已在全球河湖流域、工业废水及市政污水中被广泛检出,常规水处理技术难以有效去除,其严重威胁水生生态安全与人类健康^[1-6]。目前,通过产生强氧化性活性氧物种(ROS)去除污染物的高级氧化技术广泛应用于水净化,该技术主要通过消耗大量化学试剂(如 H_2O_2 、PMS、 O_3)或能源(如光、电)产生 ROS(如羟基自由基 $\cdot\text{OH}$),从而去除水中污染物^[7-9]。然而,在自然水体这一复杂系统中,惰性溶解氧(DO)、不同种类阴离子、溶解性天然有机物等内源性物质的干扰以及水分子间致密的氢键网络会阻碍污染物分子与多相催化剂表面活性位点的有效接触,导致水处理效率低下,不得不消耗大量化学试剂和能量以产生更多的 ROS 提升催化

效率^[10-13]。这一现象与低碳可持续发展的理念背道而驰。如何在低能耗条件下高效实现水净化,是当前水处理工艺面临的全球性挑战。

在前期研究中发现,通过在催化剂表面构建具有贫富电子微区的双反应中心(Dual Reaction Centers, DRCs),能有效调控电子在反应体系中快速转移,提高反应效率^[14-24]。例如,LI 等^[19]通过抗坏血酸修饰双氰胺前体, O 原子取代部分 N 原子形成 C—O—C 键,诱导催化剂表面电子非均匀分布形成 DRCs。在少量 PMS 触发下能诱导污染物供电子裂解;同时,源于污染物的电子快速转移至富电子中心用于 PMS 氧化产生 ROS,有效氧化污染物。GU 等^[24]合成了一种 Co-ZnS 量子点催化剂,利用 Co 对 Zn 的晶格掺杂导致表面产生硫空位,形成表面电子非平衡分布的 DRCs 催化剂。在实验过程中, PMS 吸附在硫空位通过捕获污染物的电子而高效还原,生成 ROS 以去除污染物。

进一步研究发现,水中氧气也通过富电子中心得到电子并参与反应。DO得电子可分别产生超氧自由基(一电子过程)、过氧化氢(二电子过程)以及羟基自由基(三电子过程)等,随着DO得电子越多,其产物越丰富。然而,如何有效调控水中DO的定向微活化(一电子过程),有效利用源于污染物本身有限的电子,减少DO多电子还原过程造成的能量损耗,提高反应过程中电子和能量的高效利用,对开发新型、低碳水处理技术具有重要意义。

本研究通过制备具有表面电子非均匀分布的铜铈氧化物双反应中心催化剂(CCO),在微量过氧化物的微调下实现水中DO的快速一电子活化,避免多电子还原过程,有效提高水处理过程能量利用效率,实现低能耗水净化。研究表明,CCO体系对多种难降解有机物具有优异的去除恶性能,并且可适应复杂水体。此外,利用X射线粉末衍射(XRD)、X射线光电子能谱(XPS)、自由基电子顺磁共振(EPR)等表征测试技术分析CCO的微观结构并揭示该体系中微量过氧化物协助的DO活化驱动水净化机制。

1 材料与方法

1.1 实验药剂

本研究使用的化学试剂包括六水硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、三水硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ 、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、硝酸(HNO_3)、环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP)、酸性橙7(Acid Orange 7, AO7)、双酚A(Bisphenol A, BPA)、罗丹明B(Rhodamine B, RhB)、苯妥英(Phenytoin, PHT)、过一硫酸盐(Peroxymonosulfate, PMS)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)、磷酸氢二钠十二水合物($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、硝酸钠(NaNO_3)、氯化钠(NaCl)、碳酸氢钠(NaHCO_3)、乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP)、5-叔丁氧羰基-5-甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(BMPO)。所有试剂均为分析纯及以上,实验中所用水若无特别说明,均为超纯水。

1.2 催化剂的制备

CCO催化剂主要通过水热法制备而成。将4 mmol $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与4 mmol $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶解于10 mL稀硝酸溶液中,超声处理至溶液澄清后,迅速加至70 mL的NaOH溶液中,在室温下搅拌30 min形成均匀悬浮液。随后将悬浮液转移至100 mL聚四氟乙烯内衬的高压釜中,于

110 °C水热反应24 h。冷却至室温后,所得沉淀分别用去离子水和无水乙醇交替洗涤3次,再于60 °C真空干燥6~12 h。随后,用去离子水浸泡所得固体1 d后离心干燥并研磨,制得CCO催化剂。

1.3 实验表征与分析方法

1.3.1 实验表征方法

采用扫描电子显微镜(SEM, FEI SIRIO200, 美国)观察催化剂表面微观结构;采用透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM 2100F, 日本)分析材料元素的区域分布情况和高分辨率透射电镜(HRTEM)分析材料的晶体结构;采用X射线粉末衍射(XRD, SHIMADZU, 日本)分析催化剂的晶体结构;采用X射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250Xi, 美国)分析材料表面元素的化学配位信息。

1.3.2 实验性能测试及其分析方法

本研究以CIP为主要目标污染物,将催化剂和微量PMS依次加入目标污染物溶液,在35 °C水浴下以约900 r/min的速度匀速搅拌进行反应。并在一定时间间隔取样(1 mL),在样品经孔径0.22 μm滤膜过滤以供后续分析。其中,染料类污染物(如RhB和AO7)的降解效率通过紫外-可见光光度计(HITACHI UH4150, 日本)测定,检测波长分别为554 nm和485 nm;非染料类污染物(如CIP、PHT、BPA)的降解行为采用高效液相色谱(HPLC, Agilent 1260 Infinity II, 美国)分析。溶液初始pH可通过添加0.1 mmol/L HCl或NaOH调节;阴离子影响实验中离子浓度均为1 mmol/L。

采用荧光分光光谱仪(HITACHI F-7000, 日本)分析污水中污染物降解前后的变化情况。实验过程同上。3D-EEM测试的激发波长设置为200~450 nm(步长5 nm),发射波长设置为280~550 nm(步长5 nm)。采用自由基电子顺磁共振(EPR, Bruker A300-10/12, 德国)探究催化剂表面未成对电子反应过程中产生的 $\cdot\text{OH}$ 、超氧自由基($\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^\cdot-$)、单线态氧($^1\text{O}_2$)等活性氧物种。具体地,将5 mg催化剂、10 μL PMS(100 mg/L)依次加至1 mL水体系(用于检测 $\cdot\text{OH}$)或甲醇体系(用于检测 $\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^\cdot-$),摇晃使其充分分散和反应,取100 μL悬浮液和10 μL BMPO水溶液(250 mmol/L)混合,静置1 min后将溶液吸入毛细管中用于检测。检测 $^1\text{O}_2$ 的步骤与检测 $\cdot\text{OH}$ 相同,仅将BMPO水溶液替换为TEMP水溶液。测试中,EPR中心场设置为3 500 G,扫描宽度为100 G,调制频率为100 kHz。

1.3.3 密度泛函理论计算方法

密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)均用 dmol3 模块进行计算。采用广义梯度近似(GGA)下的 Perdew-Burke-Ernzerhof(PBE)泛函方法处理交换关联能。选择 Double Numerical plus d-functions(DND)作为基组, 并选择全电子(AE)法来处理核电子。同时设置自旋不受限, 能量、力、位移的收敛分别为 2.0×10^{-5} Ha、 0.004 Ha/Å、 0.005 Å, 展宽(smearing)参数设置为 0.008 Ha。

2 结果与分析

2.1 CCO 水净化体系构建及性能评估

首先, 在常温常压的自然条件下, 构建含有催化剂、目标污染物、微量 PMS 的水净化体系, 确定最优实验条件, 并全面评价 CCO 体系的净水性

能。图 1(a)(b)展现了不同投加浓度的 PMS (0~2.00 mmol/L)和催化剂(0.10~1.00 g/L)体系对目标污染物 CIP 去除效果。随着 PMS 投加浓度的增加, CIP 去除效率也随之显著提高(图 1(a)); 当 PMS 投加浓度为 2.00 mmol/L 和 1.00 mmol/L 时, CIP 在 5 min 内被完全去除。虽然在 PMS 投加浓度为 2.00 mmol/L 时伪一阶反应动力学常数(k)最高, 但在 PMS 投加浓度为微量的 1.00 mmol/L 时, 有明显的效率提升(约 4 倍)和药剂消耗成本的降低。此外, 未投加 PMS 情况下 CIP 的去除率不足 30%, 表面 CCO 体系对污染物的吸附能力有限。基于以上结果, 选择 1.00 mmol/L 作为 PMS 的最佳投加浓度。同样地, 如图 1(b)所示, 随着催化剂投加浓度的增加, CIP 的去除效率显著提升。特别是在催化剂投加浓度为 0.50~1.00

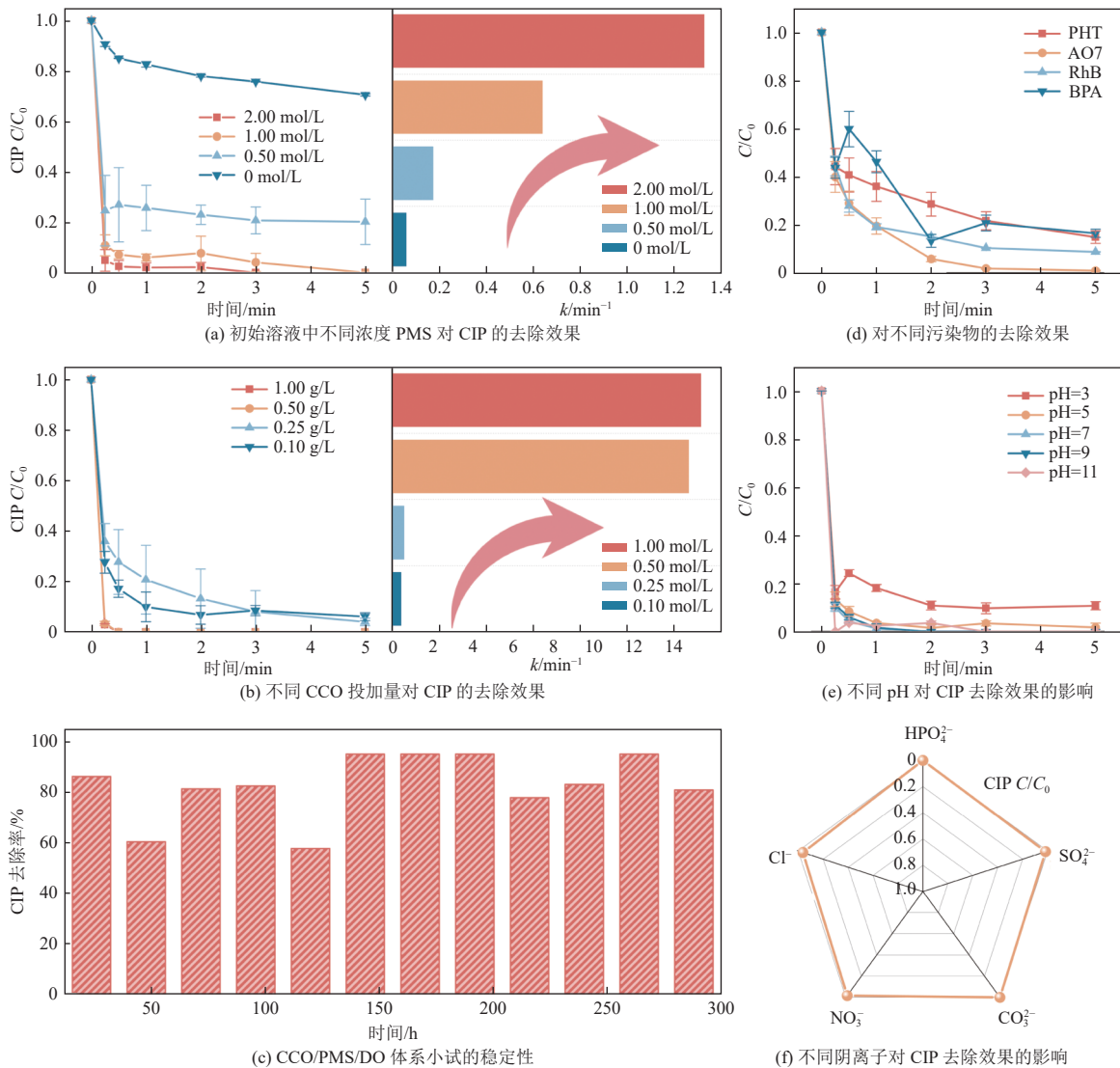


图 1 CCO/PMS 水净化体系的性能评价

Fig. 1 Performance evaluation of CCO/PMS water purification system

g/L 时, CIP 可在 30 s 内被完全去除, 且与 0.10~0.25 g/L 的投加浓度相比, 其反应动力学常数提高了 2 个数量级。值得注意的是, 在投加浓度为 0.10~0.25 g/L 时, 该体系已表现出优异的净化效率。尤其是 0.25 g/L 的催化剂投加浓度, 相较于 0.10 g/L 的反应动力学常数更高, 因此 0.25 g/L 被确定为最佳催化剂投加浓度。进一步地, 构建实验室规模的连续流小试装置用以评估催化剂的稳定性(实验装置如图 2(a)所示)。实验过程中利用蠕动泵将 CIP 和 PMS 溶液同步泵入反应器, 并控

制 CIP 浓度为 10.00 mg/L, 流速为 180 $\mu\text{L}/\text{min}$, PMS 浓度为 14.00 mmol/L, 流速为 30 $\mu\text{L}/\text{min}$, 每隔 24 h 取样检测出水中的 CIP 浓度。由于在反应器运行初期催化剂分散不均及流失情况, 造成小试实验效果略低于烧杯实验。反应器运行时间增长, 催化剂在反应器中充分分散, 污染物的去除效率也从初期的约 60% 逐步提高至 80%~100%, 充分表明 CCO 在实际环境条件下较为稳定(图 1(c))。

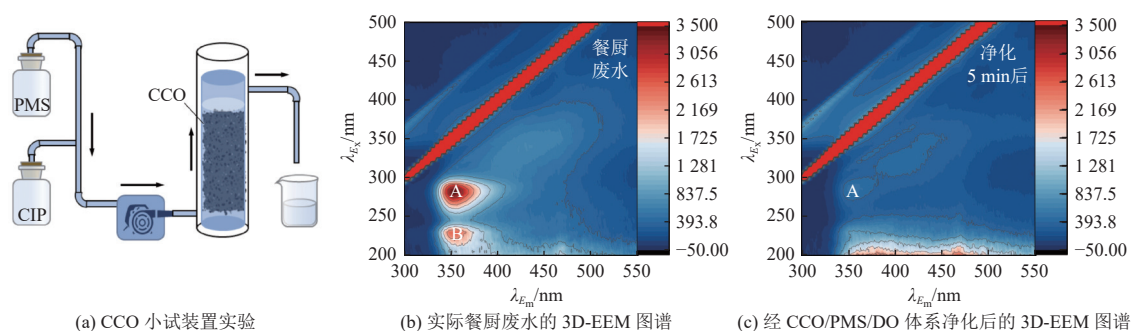


图 2 CCO 水净化体系小试装置和净化餐厨废水的三维荧光图谱

Fig. 2 Reactor of CCO water purification system and 3D-EEM mapping of purified kitchen wastewater

图 1(d) 为 CCO 水净化体系对不同类型污染物的去除, 偶氮染料 AO7 的去除率可达到 100%, 抗癫痫药物 PHT、内分泌干扰物 BPA、难降解的有机染料 RhB 的去除率也能够 5 min 达到 80% 以上。随着反应时间的增加, 这些污染物均可被完全去除, CCO 水净化体系表现出对不同类型污染物的普适性。在实际废水中, 水体存在不同 pH 和其他阴离子 (HPO_4^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 、 Cl^-) 干扰。从 CCO 水净化体系在不同初始 pH 对 CIP 的降解效果(图 1(e)) 中可以看出, 在 pH=3 时, 5 min 内 CIP 去除率也可达到 90%, 随着 pH 的增加, CCO 体系水净化性能并未受到明显影响, CIP 甚至能在 1 min 内完全去除。对于不同阴离子干扰的影响实验(图 1(f)), 投加的阴离子并未对 CCO 水净化体系造成明显干扰, CIP 在 1 min 内实现完全去除。以上实验充分表明了 CCO 水净化体系对宽 pH 范围及复杂阴离子的适应性, 展现出优异的水净化性能和高度的环境适应性。

如图 2 所示, 利用 3D-EEM 评价了 CCO 水净化体系在实际废水中的处理效果。以餐厨废水为例, 在原水中检测到 2 个明显的特征峰, 分别为微生物代谢产物(A 峰)和酪氨酸类蛋白质(B 峰)等(图 2(b))。在 CCO 水净化体系中, 经过 5 min 净

化后, 荧光信号发生显著变化, 其特征峰几乎完全消失(图 2(c))。并在 $E_m=350\sim 500$ nm 的区域观测到部分降解产物微弱的荧光信号, 表明餐厨废水中原有的复杂有机物经过 CCO 体系得到了有效降解。

2.2 CCO 结构表征

CCO 催化剂采取简单的水热法制备形成, 所呈现的微观形貌如图 3(a) 所示。催化剂呈现出由纳米颗粒组成的团簇, 表现出较高的比表面积, 有利于水中惰性污染物或其他内源性物质与催化剂活性位点发生界面反应。在 CCO 的 HRTEM 图像中(图 3(b)), 可以清晰观察到不同取向的晶格条纹, 间距为 0.19 nm 和 0.31 nm, 分别对应 CeO_2 的 (110) 晶面和 CuO 的 (110) 晶面^[25], 表明 Ce、Cu 金属物种的成功掺杂形成 CCO 催化剂。其中, CCO 的元素分布图(图 3(c)) 中显示 Ce、Cu 和 O 为 CCO 主要组成元素, 且这 3 种元素在催化剂中均匀分布。CCO 的 XRD 图谱如图 4(a) 所示, CCO 观测到的特征衍射峰分别匹配于 CeO_2 (JCPDS #43-1002)、 Cu_2O (JCPDS #05-0667) 和 CuO (JCPDS #44-0706) 的标准卡片。其中, 位于约 28.5° 、 33.1° 和 47.5° 的衍射峰分别归属为 CeO_2 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面, 表明 CeO_2 在

样品中以立方萤石型结构存在。同时,衍射峰在 36.4°和 42.3°附近出现,分别对应于 CuO 的(110)和(111)晶面,43.3°和 61.5°的衍射峰对应于

Cu₂O 的(200)和(220)晶面,其中与 TEM 中观测的 CeO₂ 的(200)晶面和 CuO 的(110)晶面一致。

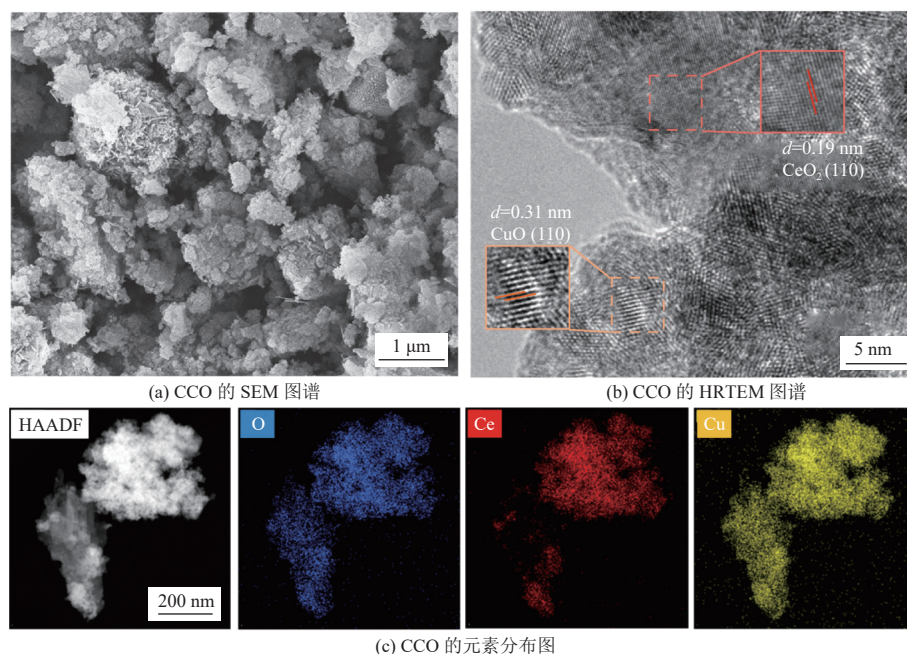


图 3 CCO 的 SEM、HRTEM 图谱及其元素分布图
Fig. 3 SEM, HRTEM spectra and elemental mapping of CCO

图 4(b)为 Ce 元素的 XPS 图谱,其主体被解卷积为 8 个特征峰,包括低结合能区域的 Ce³⁺和高结合能区域的 Ce⁴⁺。在反应前,Ce⁴⁺的特征峰相对强度较强,反应后样品整体特征峰向高结合能方向发生偏移。这一结果表明金属 Ce 物种参与氧化还原循环(Ce³⁺/Ce⁴⁺)催化反应^[26-27]。通过对 O 元素的 XPS 图谱分析(图 4(c))发现,结合能位于 528.68、530.38 和 532.06 eV 的特征峰,分别对应晶格氧(528.68 eV, Ce—O—Cu)、表面氧以及吸附氧(与含氧官能团相关)^[28]。反应后,晶格氧的特征峰位置几乎保持不变,表明主体晶体结构具有良好的稳定性。然而,表面氧和吸附氧的峰强度发生显著变化,这源于反应过程中 CIP 结构中的含氧基团与 CCO 表面 Cu/Ce 位点配位发生电子交换。Cu 2p 轨道的 XPS 图谱(图 4(d))被解卷积为 2 个主要特征峰,分别对应 Cu⁺(932.48 eV)和 Cu²⁺(934.58 eV),同时还伴有明显的卫星峰。在反应前,Cu⁺信号的相对强度较强表明 Cu 物种主要以 Cu₂O 形式存在。反应后的 Cu²⁺峰面积有所增加,而 Cu⁺的峰面积减少,表明 Cu 在反应过程中发生了价态变化,再次证实催化剂表面发生电子转移过程。

如图 5(a)所示,g 值为 2.12 处检测到明显的 EPR 信号,说明催化剂本征结构中 Cu/Ce 配位诱发表面大量孤对电子非均匀分布,形成势差极化,这是 CCO 表面贫富电子微区形成的重要依据。此外,基于上述结构表征结果构建 Cu 掺杂 CeO₂(110)表面的优化模型,进一步研究 CCO 关键局部位位置表面电子分布(图 5(b))。如图所示,Cu 的引入显然对 CCO 表面局部电势分布产生影响,引起电子极化分布,Cu 周围的 Ce 位点电势变高,导致其吸引电子的趋势增强,形成富电子 Ce 中心;相较于 Ce 位点,Cu、O 位点的表面电势更低,形成贫电子中心。

2.3 CCO 体系水净化机理

根据上述实验发现,CCO 基于表面 DRC 结构能够实现高效的水净化过程。为了深入分析 CCO、PMS、DO 和污染物之间在界面的相互作用,利用液体 EPR 技术检测不同悬浮液中的 ROS 揭示其中电子迁移转化过程。当 CCO 加入水溶液中,分别检测到明显的 O₂⁻信号和[•]OH 信号(图 6(a)(b)),这源于水中 DO 在富电子 Ce 中心一电子还原生成 O₂⁻和三电子还原生成[•]OH,以及 H₂O 分子吸附在贫电子 Cu 中心供电子氧化生成

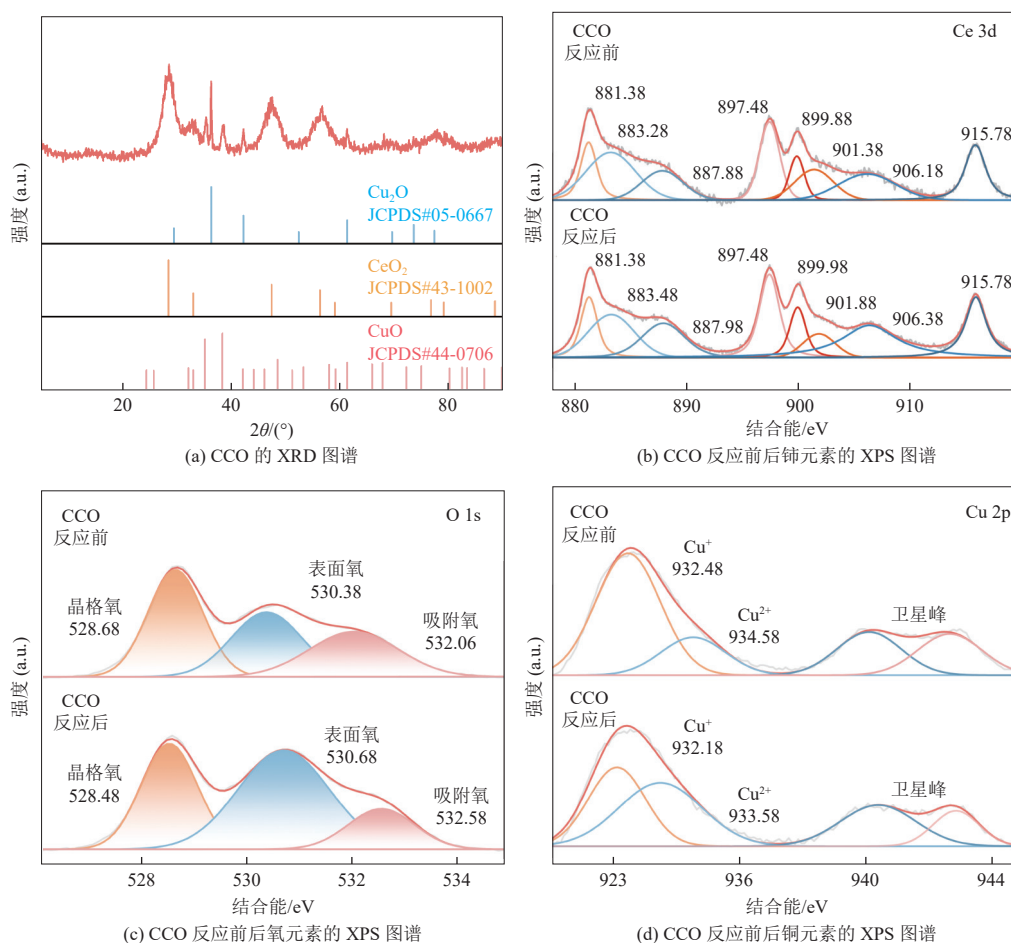


图 4 CCO 不同结构的表征结果

Fig. 4 Characterization results of different structures of CCO

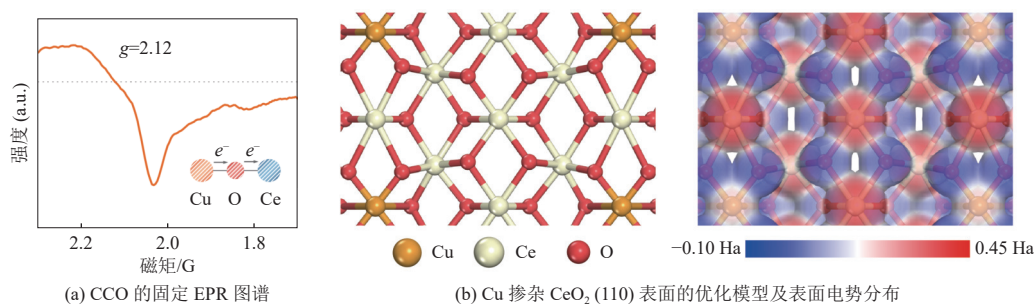


图 5 CCO 的固体 EPR 图谱、优化模型及表面电势分布

Fig. 5 Solid EPR mapping of CCO with optimized model and surface potential distribution

$\cdot\text{OH}$ ^[7], 该体系未检测到 $^1\text{O}_2$ 信号(图 6(c))。在 CCO+CIP 体系中, 观察到 O_2^- 信号明显增强, 说明更多的 DO 得电子还原, 此时污染物吸附在贫电子中心作为电子供体, 捕获的电子通过 Cu—O—Ce 键桥快速传递至富电子 Ce 中心用于 DO 的还原。同时, 该体系中 $\cdot\text{OH}$ 信号减弱, 说明污染物取代 H_2O 分子作为电子供体, 抑制了 H_2O 的氧化^[29]。CCO+PMS 加入后, O_2^- 信号进一步增强, 这源于 CCO 表面吸附 PMS 氧化或 PMS 介导富电子中心

的 DO 快速还原。同时, $\cdot\text{OH}$ 信号减弱, 说明 H_2O 分子的氧化减少, 进一步证实了 PMS 介导催化剂表面水分子氢键网络扭曲, 弱化了 H_2O 在贫电子中心的吸附^[11,30]。在 CCO+CIP+PMS 体系中, O_2^- 进一步增强, 一方面源于污染物分子源源不断的供电子效应, 另一方面表明微量 PMS 分子能介导催化剂表面局部水分子氢键网络扭曲强化 DO“1 电子”还原, 高效利用污染物本征的电子和能量, 实现高效水净化。在氮气氛围中(图 6(d)),

CCO 水净化体系在 30 s 时对 CIP 降解率仅为 20%，相较于空气氛围中降低了大约 60%；反应 5 min 后，氮气氛围中 CIP 降解率仅为 40%。这一

现象进一步证明水中自然 DO 的定向为主要的电子受体及其定向“1 电子”高效微还原在 CCO 水净化体系中发挥了重要的作用。

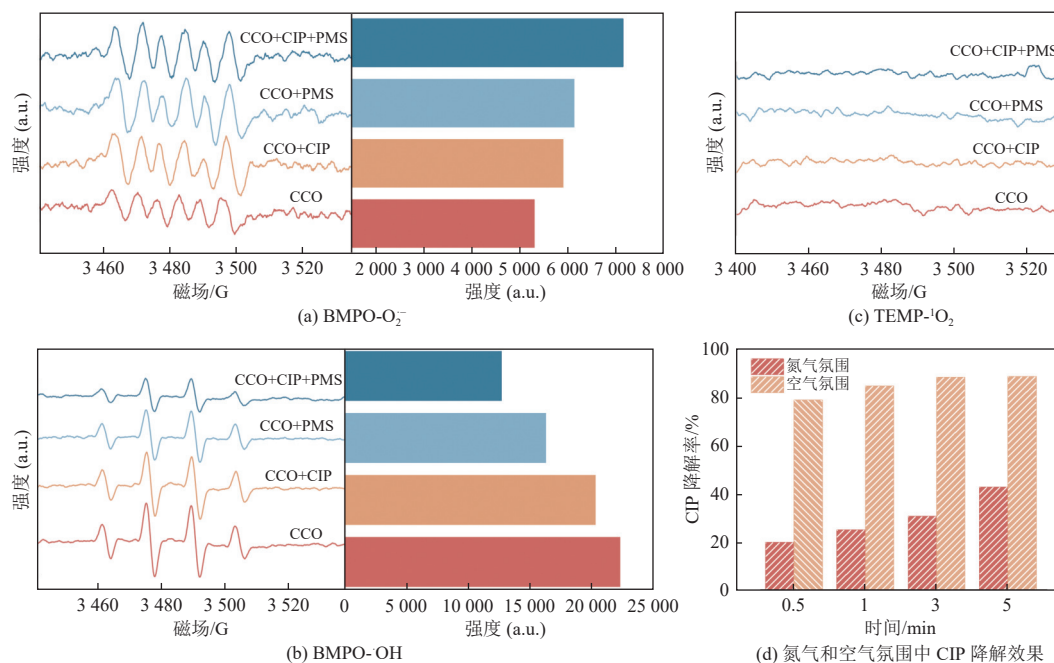


图 6 不同悬浮液中 O₂⁻, ·OH, ¹O₂ 自旋捕获 EPR 光谱以及不同气体氛围中 CIP 的降解效果图

Fig. 6 Detection of O₂⁻, ·OH, ¹O₂ spin-trapping EPR spectra and degradation effect of CIP in different gas atmospheres

3 结 论

(1) 通过 Cu 掺杂 CeO₂ 诱发催化剂表面电子非均匀分布形成铜铈氧化物双反应中心催化剂，结合结构表征和 DFT 计算证实了 Cu 的掺杂诱发 Ce 位点电势升高，有利于在反应中吸引电子。

(2) 基于 CCO 催化剂构建了 CCO 水净化体系，在微量 PMS 微调控下，5 min 内即可实现 CIP 等目标污染物的 100% 去除。此外，该体系在宽 pH 范围和复杂阴离子共存条件下表现出极佳的适应性，甚至对于成分复杂的餐厨废水，亦能快速去除其中含荧光基团的组分。

(3) 在反应过程中，PMS 不再作为传统的氧化剂，而是通过微调控 CCO 表面键网扭曲，强化自然 DO 在富电子 Ce 中心“1 电子”微还原，避免了多电子过程的能量损失，提高污染物本身电子和能量的利用，实现高效、低碳水净化。

参考文献 (References) :

[1] CHENG Shulei, YU Yu, MENG Fanxin, et al. Potential benefits of public-private partnerships to improve the efficiency of urban wastewater treatment[J]. *NPJ Clean Water*,

2023, 6: 13.

[2] HAJALIFARD Z, MOUSAZADEH M, KHADEMI S, et al. The efficacious of AOP-based processes in concert with electrocoagulation in abatement of CECs from water/wastewater[J]. *NPJ Clean Water*, 2023, 6: 30.

[3] PING Qian, YAN Tingting, WANG Lin, et al. Insight into using a novel ultraviolet/peracetic acid combination disinfection process to simultaneously remove antibiotics and antibiotic resistance genes in wastewater: Mechanism and comparison with conventional processes[J]. *Water Research*, 2022, 210: 118019.

[4] 孙英涛, 林业泓, 蔡璇英, 等. H₂O₂ 协助铜基催化剂激发新污染物表面裂解性能与供电子机制 [J]. *能源环境保护*, 2023, 37(2): 187-195.

SUN Yingtao, LIN Yehong, CAI Xuanying, et al. Surface cleavage and electron donation mechanism of emerging contaminants excited by H₂O₂ assisted Cu-based catalyst[J]. *Energy Environmental Protection*, 2023, 37(2): 187-195.

[5] SHI Yuhao, YANG Dongxuan, HU Chun, et al. Water self-purification via electron donation effect of emerging contaminants arousing oxygen activation over ordered carbon-enhanced CoFe quantum dots[J]. *Environmental Science and Ecotechnology*, 2024, 20: 100356.

[6] AHMED S F, MOFIJUR M, NUZHAT S, et al. Recent developments in physical, biological, chemical, and hybrid treatment techniques for removing emerging contami-

- nants from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125912.
- [7] 吕来, 胡春. 多相芬顿催化水处理技术与原理 [J]. *化学进展*, 2017, 29(9): 981-999.
LYU Lai, HU Chun. Heterogeneous Fenton catalytic water treatment technology and mechanism[J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(9): 981-999.
- [8] LYU Lai, WANG Yumeng, LU Chao, et al. Potential and prospects in molecular orbital level micro-electric field for low energy consumption water purification[J]. *National Science Open*, 2024, 3(3): 20230017.
- [9] YANG Chao, SHANG Shanshan, LIN Lin, et al. Electro-driven cycling Fenton catalysis through two-dimensional electroresponsive metal-organic frameworks for water purification[J]. *Nature Water*, 2024, 2(8): 793-802.
- [10] MENG Chenchen, DING Baofu, ZHANG Shaoze, et al. Angstrom-confined catalytic water purification within Co-TiO_x laminar membrane nanochannels[J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 4010.
- [11] CAO Wenrui, HU Chun, ZHANG Peng, et al. Salinity-mediated water self-purification via bond network distorting of H₂O molecules on DRC-surface[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2023, 120(45): e2311920120.
- [12] WANG Yumeng, ZHANG Peng, LYU Lai, et al. Preferential destruction of micropollutants in water through a self-purification process with dissolved organic carbon polar complexation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(15): 10849-10856.
- [13] LEI Xin, LEI Yu, FU Qinglong, et al. One-electron oxidant-induced transformation of dissolved organic matter: Optical and antioxidation properties and molecules[J]. *Water Research*, 2024, 249: 121011.
- [14] ZHAO Zhiyu, TAN Haobin, ZHANG Peng, et al. Turning the inert element zinc into an active single-atom catalyst for efficient Fenton-like chemistry[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(18): e202219178.
- [15] TIAN Qingbai, JIANG Yue, DUAN Xiaoguang, et al. Low-peroxide-consumption Fenton-like systems: The future of advanced oxidation processes[J]. *Water Research*, 2025, 268: 122621.
- [16] XIN Shaosong, NI Luning, ZHANG Peng, et al. Electron delocalization realizes speedy Fenton-like catalysis over a high-loading and low-valence zinc single-atom catalyst[J]. *Advanced Science*, 2023, 10(34): 2304088.
- [17] ZHANG Xiang, TANG Jingjing, WANG Lingling, et al. Nanoconfinement-triggered oligomerization pathway for efficient removal of phenolic pollutants *via* a Fenton-like reaction[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 917.
- [18] ZHAO Zhiyong, WANG Pengfei, SONG Chunlin, et al. Enhanced interfacial electron transfer by asymmetric Cu-ov-In sites on In₂O₃ for efficient peroxymonosulfate activation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(11): e202216403.
- [19] LI Chenwei, CAI Xuanying, FANG Qian, et al. Peroxy-monosulfate as inducer driving interfacial electron donation of pollutants over oxygen-rich carbon-nitrogen graphene-like nanosheets for water treatment[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 622: 272-283.
- [20] HAN Muen, LIANG Guoyu, ZHOU Su, et al. Zero-added conversion of chicken manure into dual-reaction-center catalyst for pollutant degradation triggered by peroxy-monosulfate[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 317: 123763.
- [21] 张帆, 宋阳, 胡春, 等. 铁钛共掺杂氧化铝诱导表面双反应中心催化臭氧氧化去除水中污染物 [J]. *环境科学*, 2021, 42(5): 2360-2369.
ZHANG Fan, SONG Yang, HU Chun, et al. Fe-Ti Co-doped alumina-induced surface dual reaction center for catalytic ozonation to remove pollutants from water[J]. *Environmental Science*, 2021, 42(5): 2360-2369.
- [22] LU Chao, HU Chun, RONG Hongwei, et al. Low-consumption water purification: Trace H₂O₂ triggering H₂O₂ generation through pollutant utilization on non-equilibrium ZnS surface[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 338: 123051.
- [23] GAO Tingting, LU Chao, HU Chun, et al. H₂O₂ inducing dissolved oxygen activation and electron donation of pollutants over Fe-ZnS quantum dots through surface electron-poor/rich microregion construction for water treatment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126579.
- [24] GU Yuting, GAO Tingting, ZHANG Fagen, et al. Surface sulfur vacancies enhanced electron transfer over Co-ZnS quantum dots for efficient degradation of plasticizer micropollutants by peroxy-monosulfate activation[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(8): 3829-3834.
- [25] WANG Fei, GAO Ya, CHU Hongyu, et al. The pivotal role of selenium vacancies in defective FeSe₂@MoO₃ for efficient peroxy-monosulfate activation: Experimental and DFT calculation[J]. *ACS ES& T Engineering*, 2024, 4(1): 153-165.
- [26] SUN Yingtao, CAI Xuanying, LAI Yufeng, et al. Simultaneous emerging contaminant removal and H₂O₂ generation through electron transfer carrier effect of Bi-O-Ce bond bridge without external energy consumption[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(29): 2308519.
- [27] LI Xu, PEREIRA HERNÁNDEZ X I, CHEN Yizhen, et al. Functional CeO_x nanoglues for robust atomically dispersed catalysts[J]. *Nature*, 2022, 611(7935): 284-288.
- [28] FANG Yarong, LI Li, YANG Ji, et al. Engineering the nucleophilic active oxygen species in CuTiO_x for efficient low-temperature propene combustion[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(23): 15476-15488.
- [29] CAO Wenrui, HAN Muen, LYU Lai, et al. Efficient

Fenton-like process induced by fortified electron-rich O microcenter on the reduction state Cu-doped CNO polymer[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(18): 16496-16505.

- [30] 曹文锐, 丘婷, 李容, 等. 微量 H₂O₂ 触发铁/钼多级双反应中心驱动水分子键网扭曲扩增微污染水自净力 [J/OL]. 中国科学: 化学: 1-9[2024-12-20]. <https://www.sciengine.com/SSC/doi/10.1360/SSC-2024-0195>.

[com/SSC/doi/10.1360/SSC-2024-0195](https://www.sciengine.com/SSC/doi/10.1360/SSC-2024-0195).

CAO Wenrui, QIU Ting, LI Rong, et al. Trace H₂O₂ trigger the distortion of water hydrogen-bonding network on the Fe/Mo multistage DRC catalysts surface to enhance the water purification[J/OL]. Scientia Sinica Chimica: 1-9[2024-12-20]. <https://www.sciengine.com/SSC/doi/10.1360/SSC-2024-0195>.