

中文核心期刊/CSCD

请通过网上投稿系统投稿 网址:http://www.aes.org.cn

单原子铜改性氮化碳光芬顿降解水体中盐酸四环素及其机理研究

郝家琛,杨强,崔培昕,王卫轩,罗小三,王玉军

引用本文:

郝家琛,杨强,崔培昕,王卫轩,罗小三,王玉军.单原子铜改性氮化碳光芬顿降解水体中盐酸四环素及其机理研究[J].农业 环境科学学报,2023,42(9):2027-2037.

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11654/jaes.2023-0350

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

磁性污泥炭在四环素降解中的应用研究

张志旭,罗琳,许振成 农业环境科学学报.2017,36(4):777-782 https://doi.org/10.11654/jaes.2016-1450

球磨法合成钒基催化剂及其催化生物质制备甲酸

覃潇雅,李佳璐,丁永祯,申锋 农业环境科学学报.2021,40(1):211-218 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0863

硫化铜活化过氧化氢降解邻苯二甲酸二乙酯的研究

吴根华, 王肖磊, 方国东, 王玉军, 周东美 农业环境科学学报. 2020, 39(11): 2532-2538 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0570

锰氧化物改性生物炭对水中四环素的强化吸附

赵志伟, 陈晨, 梁志杰, 崔福义 农业环境科学学报. 2021, 40(1): 194-201 https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0803

MgFe类水滑石法强化混凝深度处理猪场尾水及混凝污泥特性研究

黄芷嫣, 胡志霖, 廖子聪, 刘娟, 崔理华, 黄柱坚 农业环境科学学报. 2017, 36(11): 2332-2342 https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0563



关注微信公众号,获得更多资讯信息

郝家琛,杨强,崔培昕,等.单原子铜改性氮化碳光芬顿降解水体中盐酸四环素及其机理研究[J].农业环境科学学报,2023,42(9):2027-2037. HAO J C, YANG Q, CUI P X, et al. Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride in water by single-atom copper-modified carbon nitride[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42(9): 2027-2037.

单原子铜改性氮化碳光芬顿降解水体中 盐酸四环素及其机理研究

郝家琛^{1,2},杨强²,崔培昕²,王卫轩²,罗小三^{1*},王玉军^{2*}

(1.南京信息工程大学应用气象学院农业资源与环境系,江苏省农业气象重点实验室,南京 210044;2.中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所),南京 210008)

摘 要:本研究采用一步热解法合成了单原子铜改性的氮化碳光催化材料(Cu-CN),并通过同步辐射X射线吸收谱、高分辨透射 电子显微镜、电子顺磁波谱和光致发光光谱等表征手段对该催化剂性质及其光芬顿降解抗生素盐酸四环素(Tetracycline,TC)降 解机理进行深入研究。结果表明:Cu-CN可以在30 min内降解超过90%的TC,反应速率常数达到0.00993 min⁻¹,是未改性氮化 碳催化剂的7.76倍,单原子Cu的引入可以显著提升氮化碳的光催化活性。同步辐射X射线吸收谱结果显示形成的Cu-N键可 快速将光生电子传递给Cu,促进电子空穴空间分离,从而提升光催化活性;同时Cu(I)的循环还可以迅速活化双氧 水产生羟基自由基(•OH)。光生电子、空穴和•OH参与了TC降解反应,其中空穴起主导作用。在实际水体中,Cu-CN光芬顿体 系依然有良好的TC降解效果,说明该催化剂具有很好的环境适应能力和实际应用前景。

关键词:抗生素;水环境污染;单原子;氮化碳;光芬顿

中图分类号:TQ426;X703 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2023)09-2027-11 doi:10.11654/jaes.2023-0350

Photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride in water by single-atom copper-modified carbon nitride

HAO Jiachen^{1,2}, YANG Qiang², CUI Peixin², WANG Weixuan², LUO Xiaosan^{1*}, WANG Yujun^{2*}

(1. Department of Agricultural Resources and Environment, School of Applied Meteorology, Jiangsu Key Laboratory of Agricultural Meteorology, Nanjing University of Information Sciences and Technology, Nanjing 210044, China; 2. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: This study focused on a single-atom, Cu-doped carbon nitride photocatalyst synthesized by a one-step pyrolysis method. The properties of the materials and mechanism of tetracycline hydrochloride (TC) degradation were investigated by synchrotron radiation-based X-ray absorption spectroscopy, scanning transmission electron microscopy, electron paramagnetic spectroscopy, and photoluminescence spectroscopy. Study findings showed that Cu-CN could degrade more than 90% TC within 30 minutes. The reaction rate constant values reached 0.009 93 min⁻¹, which is 7.76 times higher than that of unmodified carbon nitride material. The single-atom Cu sites significantly improved the photocatalytic activity of carbon nitride. The results of synchrotron radiation X-ray absorption spectra showed that the formed Cu-N bond could rapidly transfer photogenerated electrons to Cu, promoting the separation of electrons and holes and enhancing photocatalytic activity. Further, Cu(I) and Cu(II) cycling could rapidly activate hydrogen peroxide to produce \cdot OH radicals. Electrons,

收稿日期:2023-05-06 录用日期:2023-07-06

作者简介:郝家琛(1998—),男,河南商丘人,硕士研究生,从事环境功能材料修复污染水体研究。E-mail:haojch@163.com

^{*}通信作者:罗小三 E-mail:xsluo@nuist.edu.cn; 王玉军 E-mail:yjwang@issas.ac.cn

基金项目:国家自然科学基金项目(42225701,42077145);土壤污染防治专项资金项目(新沂采单〔2021〕1468)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (42225701, 42077145); The National Special Fund Project for Soil Pollution Prevention and Control((2021)1468)

holes, and •OH radicals participated in TC degradation where holes played a leading role. In lake water, the Photo-Fenton system of Cu-CN had an excellent TC degradation effect, indicating that the material has outstanding environmental adaptability and practical application potential.

Keywords: antibiotic; environmental water contamination; single-atom material; carbon nitride; Photo-Fenton

四环素类抗生素(TCs)具有广谱性抗菌和廉价经 济等特点,在畜禽养殖及水产养殖中使用广泛,但因难 以被生物降解,TCs成为环境水体中的一大污染物^[1-2]。 TCs及其衍生物可导致耐药基因或耐药细菌的出现, 从而对人类健康和环境生态构成潜在威胁^[3-4]。高级 氧化工艺(AOPs)是目前处理难降解有机物最具有前 景的方法之一^[5]。高级氧化过程中可以产生大量氧化 性极强的活性物质,这些活性物质可以有效地将难降 解抗生素类污染物矿化为二氧化碳和水^[6]。

近年来,高级氧化技术发展迅速,其中受可见光 驱动的光芬顿(Photo-Fenton)反应因具有反应速度 快、催化剂可循环使用、节能绿色等优势而成为环境 领域的研究热点[7-8]。光芬顿反应利用光能驱动电子 活化双氧水,可以大幅提高活化效率。石墨氮化碳基 催化剂 $(g-C_3N_4)$ 因合成简便、无毒、稳定性高、带隙 宽,一直是光芬顿领域广泛使用的催化材料。但该催 化剂的实际应用还需解决g-C₃N₄可见光利用率低、电 子跃迁能垒高等缺陷。而金属单原子掺杂可以有 效改变g-C₃N₄表面的电荷分布,促进光生电荷的分离 与迁移,增强光子吸收。g-C₃N₄催化剂中的N原子可 以与金属原子形成独特的金属氮(M-N_x)配位环境, 提高了g-C₃N₄电子的离域范围,而原子级分散的金属 也为g-C₃N₄提供了高效的活性位点^[10-12]。Su等^[13]发 现不饱和配位的Fe单原子位点可定向捕获电子降低 反应能垒,有效促进H2O2活化,但该方法需要用到昂 贵的双氰胺为前驱体,再经过厌氧(氩气/氮气)、高 压、复烧等条件分步合成,方法复杂且成本较高。

金属Cu因独特的价电子结构、良好的pH值稳定 性被广泛用作类芬顿反应催化剂^[14-15],Pan等^[16]成功 利用Cu纳米颗粒改性g-C₃N₄电芬顿降解阿莫西林, 但由于Cu的环境毒性较强,其纳米颗粒稳定性令人 担忧。相较于纳米颗粒,单原子更少的金属含量以及 稳定的配位结构大幅减少了金属溶出风险,因此在催 化剂中掺杂单原子Cu比掺杂纳米颗粒更有环境意义。 Zhang等^[17]合成的Cu-HNCN单原子催化剂可以在光 芬顿体系下有效降解包括四环素在内的各类抗生素, 且Cu浸出率低、催化剂稳定性强,同时还有着Cu催化 剂优秀的pH适用范围,但该催化剂仍受限于复杂合成 方法(反应釜、厌氧条件、高温、多步合成)和高价值原料(三聚氰胺、三聚氰酸)而难以广泛应用。若能简便合成性能优异的单原子Cu修饰的氮化碳催化剂,那么这类环保功能材料将具有实际应用的潜力。

本研究使用低成本、易操作的一步热解法将 Cu 锚定在氮化碳基底上,使用廉价原料合成了 Cu-CN 单原子氮化碳催化剂,Cu-CN可用作光芬顿催化剂 高效降解盐酸四环素(TC)。依托同步辐射 X 射线吸 收谱探究单原子 Cu在g-C₃N₄上的配位环境与化学构 型,并结合 X 射线光电子能谱、高分辨透射电子显微 镜和时间分辨光致发光光谱等多种表征手段将阐明 单原子 Cu构建 Cu-N配位促进光催化机制以及 Cu价 态循环促进双氧水活化机理,利用淬灭实验结合电子 顺磁共振波谱讨论各种活性物质及其在反应中的贡 献,并分析可能的催化降解路径。

1 材料与方法

1.1 实验试剂、仪器与供试水体

尿素、盐酸四环素、乙二胺四乙酸二钠铜(Ⅱ)四 水合物、乙醇、异丙醇、硝酸银和乙二胺四乙酸二钠购 自国药集团。5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物 (DMPO)购自熊本同仁化学研究所(日本)。本研究 中使用的所有试剂均为分析纯,实验用水为超纯水。

实验使用仪器:X射线衍射仪(XRD,Rigaku Ultima IV,日本,理学公司)、傅里叶红外变换光谱仪 (FT-IR,Nicolet iS20,美国,赛默飞公司)、高分辨透射 电子显微镜(TEM,Talos F200S G2,美国,赛默飞公 司)、X射线光电子能谱仪(XPS,ESCALAB 250Xi,美 国,赛默飞公司)、紫外-可见分光光度计(UV 3600I plus,日本,岛津公司)、稳态/瞬态荧光光谱仪(PL/ TRPL,FLS-1000,英国,爱丁堡公司)、电感耦合等离 子体质谱仪(ICP-MS 2030,日本,岛津公司)、电子顺 磁共振波谱仪(EPR,Bruker EMX/plus 波谱仪,德国, 布鲁克公司)、液相色谱 - 质谱仪(LC-MS,高分辨质 谱 X500R QTOF,美国,SCIEX 公司)。同时于上海同 步辐射光源(SSRF)的线站 BL11B处采集了 Cu-CN催 化剂 Cu k 边的 X 射线吸收精细结构光谱(XAFS)和参 照谱。

自然水体取自南京玄武湖,玄武湖水的基本理 化性质见表1。因湖水中悬浮颗粒物不利于仪器检 测,将其经过0.22 μm 醋酸纤维素膜过滤去除颗粒 后使用。

表1 供试玄武湖水的基本理化性质

Table 1 Basic properties of the actual water from

Auanwu Lake							
рН	电导率 Conductivity/ (µS•cm ⁻¹)	总有机碳 TOC/ (mg·L ⁻¹)	$\frac{\text{HCO}_{\bar{3}}}{(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})}$	$\begin{array}{c} Cl^{-} / \\ (mg \cdot L^{-1}) \end{array}$	$\frac{\text{NO}_{3}}{(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})}$		
6.24	176.8	25.8	17.5	14.2	4.33		

1.2 催化剂的制备

将2g尿素溶解在10mL的乙醇溶液中,再向溶 液中加入12 mg乙二胺四乙酸二钠铜(II)四水合物, 于水浴搅拌器60℃搅拌4h。将样品烘干后收集于 带盖坩埚中,在马弗炉中以5℃·min⁻¹的升温速率升 温至550℃持续4h,自然降温后收集样品命名为Cu-CN。同时制备不添加乙二胺四乙酸二钠铜(Ⅱ)四水 合物的对照组CN,其他制备过程与Cu-CN一致。

1.3 降解性能评价

以可见光照射下TC的降解效率评价催化剂的光 催化性能。使用氙灯(中教金源CEL-HXF300-T3.波 长大于420 nm,210 W)模拟太阳光。制备TC初始浓 度为25 mg·L⁻¹,催化剂(Cu-CN与CN)浓度0.5 g·L⁻¹ 的反应溶液,其中加入双氧水10 mmol·L⁻¹作为氧化 剂,pH为6.5。该混合溶液首先以250 r·min⁻¹的转速 在黑暗中混合30 min 以达到吸附-解吸平衡。随后 开始计时,分别在0、5、10、15、20、25、30 min 时取出1 mL悬浮液,通过0.22 μm 醋酸纤维素膜过滤后保存至 棕色进样瓶中。采用高效液相色谱法(HPLC)测定 TC浓度,紫外检测器检测波长为356 nm,进样量为 50 µL,流动相为甲醇与0.01 mol·L⁻¹草酸(3/7, V/V)混 合液,流速为1.0 mL·min⁻¹。

在没有特殊标注的图片中,实验条件为催化剂浓 度0.5 g·L⁻¹, 双氧水浓度10 mmol·L⁻¹, TC初始浓度25 mg·L⁻¹, 氙灯功率210 W, 反应体系40 mL。

1.4 光电化学测试

使用辰华CHI660E电化学工作站(中国上海辰华 公司)测试样品光电性能。采用制备的样品电极、铂 片电极和Ag/AgCl组成标准三电极系统,测试样品瞬 态光电流(I-T曲线)及电化学阻抗谱(EIS)。样品电 极制备方法如下:将0.1g样品、0.5mL超纯水和5μL 萘酚溶液混合超声30 min,并用旋转涂布机将液体涂 在1 cm×1 cm范围的导电玻璃(ITO)上。样品风干后 用管式炉200℃烧制2h(N₂气氛)。瞬态光电流测试 偏压为-0.2 V, 电解质为0.2 mol·L⁻¹的 Na₂SO₄溶液, 光 源为中教金源CEL-HXF300-T3 氙灯(波长大于420 nm,210 W)。电化学阻抗谱测试的频率为0.1 Hz~ 100 kHz, 微扰信号为5 mV。

1.5 中间产物分析

在光催化降解实验中(见1.3节),另外于0、5、10、 20 min 时取样过 0.22 μm 滤膜过滤,采用 LC-MS 测定 Cu-CN光芬顿降解TC反应的中间产物。使用Chem-Draw 20.0软件进行数据拟合。LC-MS的检测条件如 下:流动相为甲醇和0.01 mol·L⁻¹甲酸溶液(3/7, V/V), 流速为1.0 mL·min⁻¹,进样量为20 μL,柱温40 ℃,波长 360 nm,实验采用ESI(+)模式进行数据采集,以N₂为 干燥气和雾化气,扫描范围为70~1000 m/z。

1.6 实验数据分析

使用拟二级动力学方程分析样品的光催化降解 动力学,其方程如下:

$$\frac{1}{C} + \frac{1}{C_0} = kt \tag{1}$$

式中:t为时间:C代表在t时刻的TC浓度: C_0 代表TC 初始浓度; k 为拟二级反应速率常数。

2 结果与讨论

2.1 TC 降解实验

不同体系降解TC的效率见图1a,从图中可以看 出,CN光芬顿体系(CN/Vis/H₂O₂)与CN光催化体系 (CN/Vis)的TC降解曲线没有显著差别,证明原始CN 在光照下并不能有效活化双氧水,这是由其电子空穴 复合率高、电子迁移效率低导致的¹⁹。黑暗条件下, Cu-CN芬顿体系(Cu-CN/H₂O₂)中TC缓慢降解,说明 Cu-CN在黑暗条件下可以发生芬顿反应^[18]。而光照 条件下,Cu-CN光芬顿体系(Cu-CN/Vis/H₂O₂)则能在 30 min 内降解 90% 的 TC, 其降解的 拟二级动力学速 率常数(kobs)为0.009 93 min⁻¹(图 1b),分别是Cu-CN 芬顿反应体系(0.000 16 min⁻¹)和CN光芬顿反应体系 (0.001 28 min⁻¹)的 62.06 倍和 7.76 倍。Cu-CN 光芬顿 体系优异的TC降解性能表明该体系可以有效活化双 氧水,这可能与非均相芬顿反应和光催化反应的促进 机制有关^{116]}。Cu-CN催化剂在可见光激发下产生光 生电子,再通过电荷分离和迁移转移到Cu活性位点 上,从而促进了Cu(Ⅰ)与Cu(Ⅱ)的循环,提升了H₂O₂

www.aes.org.cn



入射光波长 λ>420 nm,催化剂浓度为 0.5 g·L⁻¹,H₂O₂初始浓度为 10 mmol·L⁻¹,TC 初始浓度为 25 mg·L⁻¹。 λ>420 nm, catalyst concentration=0.5 g·L⁻¹, initial concentration of H₂O₂=10 mmol·L⁻¹, initial concentration of TC=25 mg·L⁻¹.

图1 不同体系降解TC的降解效率(a)及拟二级动力学拟合曲线(b)

Figure 1 TC degradation efficiency of different systems(a) and corresponding pseudo-second-order kinetic fitting curves(b)

的活化效率。

2.2 催化剂形貌结构表征

TEM 结果显示 CN 和 Cu-CN 均呈现出层状样式 (图 2a、图 2b),在 Cu-CN 表面没有发现含 Cu 的纳米 颗粒,且没有观察到铜氧化物或铜团簇的晶格条纹, 这表明 Cu-CN并不含有铜氧化物和铜团簇,Cu-CN催 化剂在引入 Cu 改性后仍然保持着 CN 基底的主要结构 特征。借助 EDS 技术可以分析不同元素在 Cu-CN样 品中的分布情况,元素分布图像(图 2c、图 2d)显示 Cu、 C、N和O元素均匀分布在 Cu-CN样品上,Cu 原子和N



图 2 CN(a)、Cu-CN(b)的TEM 图像和 Cu-CN 的 EDS-mapping 图(c,d) Figure 2 TEM images of CN(a) and Cu-CN(b),EDS elemental mapping images of Cu-CN(c,d)

原子分布均匀、相互邻接,表明可能存在Cu-N结合[19]。

XRD(图 3a)显示 CN和 Cu-CN的特征衍射峰均 在12.8°和27.6°出现,对应着g-C₃N₄的(100)和(002) 晶面^[20]。另外在Cu-CN的XRD图谱中未检测到与Cu 元素相关的新衍射峰,这表明Cu改性并没有改变CN 的晶格结构。CN与Cu-CN的FT-IR光谱(图3b)在 813、1 573~1 245、3 180 cm⁻¹ 处出现了特征峰,813 cm⁻¹处对应g-C₃N₄中的三嗪环结构,1573~1245 cm⁻¹ 处对应 g-C₃N₄中 N-C₃和 C-N=C 结构, 3 180 cm⁻¹ 处则对应水分子和氨基(N-H键)^[21]。对比FT-IR图 谱可知Cu改性并未引入新的官能团,Cu-CN保持了 三嗪环结构。XPS总谱(图3c)显示Cu-CN主要由C、 N、O和Cu组成。在C1s的高分辨率XPS谱(图3f)中, 284.8、286.1 eV 和 288.1 eV 处的特征峰分别与 C-C、 C-O和sp²杂化碳(N-C=N)对应^[8]。校正后的C1s 主峰N—C==N位置无明显变化,Cu-CN中C−C峰的 增加归因于乙二胺四乙酸二钠铜(EDTA-2NaCu)的 裂解。在Cu 2p 谱中(图 3d),位于 932.3 eV 和 952.6 eV 处的峰对应于 Cu(I), 而结合能为 934.7 eV 和 955.1 eV的峰则对应于Cu(Ⅱ)^[22]。如图 3e 所示,Cu-CN的N1s光谱中398.6、400.1 eV和401.1 eV处的特 征峰分别为C-N=C、N-C,和N-H中的N原子。 以上表明Cu改性并没有改变CN的基本配位结构。

2.3 Cu-CN催化剂中Cu的配位构型

为进一步探究 Cu-CN 催化剂中 Cu 原子的配位 环境,采集了 Cu-CN 的 Cu k边的 XAFS 谱。在X 射线 吸收近边结构光谱(XANES)中(图 4a), Cu-CN 的吸 收边位于 Cu₂O 和 CuO 之间,并且更偏向 Cu₂O,说明 Cu 的氧化态介于 Cu(I)和 Cu(Ⅱ)之间,且 Cu(I)占 主体,这一结果与 XPS Cu 2p 谱一致。Cu-CN 的傅里



图 3 CN与Cu-CN的XRD(a)、FT-IR谱图(b)和XPS全谱(c),Cu-CN的XPSCu2p(d)、N1s(e)和C1s(f)谱图 Figure 3 XRD pattern(a),FT-IR spectra(b) and XPS survey spectrum(c) of CN and Cu-CN, XPS spectra Cu 2p(d),N1s(e) and C1s(f) for Cu-CN

叶变换扩展X射线吸收精细结构光谱(FT-EXAFS) 显示(图4b),第一个壳层峰位于约1.5 Å处,推测为 Cu—N(O)配位。另外,单质Cu的主峰(约2.2 Å)没 有出现在Cu-CN的光谱中,因此证明Cu原子级分散 在g-C₃N₄基体中。Cu-CN的小波变换(WT)图不同于 Cu单质和Cu₂O的小波变换图(图4c)。Cu-CN的 WT-EXAFS最大值出现在约5.0 Å⁻¹处,位于Cu-O配 位(约6.0 Å⁻¹,Cu₂O中)的左侧,与CuPc中Cu-N配位 的峰位置很接近,可以认定为Cu-N配位。定量EX-AFS拟合进一步揭示了Cu单体的配位构型(图4b)。 拟合结果显示,Cu-N的配位数为2.9,键长为1.89 Å, 证明原子级分散的Cu在CN基底上形成了Cu-N₃的结构。

2.4 催化剂的电化学表征

紫外可见漫反射光谱(UV-vis DRS)可以反映样品的可见光响应与吸光能力。如图5a内插图所示, Cu-CN与CN相比光吸收边发生红移,可见光响应区域增加,这表明Cu的改性会显著提高CN催化剂中电子的离域范围。将DRS数据用Tauc plot法^[23]转化为带隙谱(图5a),通过延长直线部分交横坐标轴的截距即可估算得到带隙宽度(*E*_g),并可推算出CN和Cu-CN的带隙能分别为1.94 eV与2.99 eV。通过XPS



图4 Cu k边XAFS(a),Cu-CN的FT-EXAFS(b),Cu单质、Cu₂O和Cu-CN的小波变换(c) Figure 4 Normalized Cu k-edge XANES spectra(a),FT-EXAFS spectra(b),wavelet transform of Cu foil,Cu₂O and Cu-CN(c)

价带谱(VB-XPS)得到了 CN 和 Cu-CN 的价带电位 (图 5b、图 5c)。根据 $E_g=E_{VB}+E_{CB}$ 计算出 CN 的价带电 位(E_{VB})为1.86 eV,导带电位(E_{CB})为-1.13 eV;Cu-CN 的 E_{VB} 为1.36 eV,而 E_{CB} 为-0.58 eV(图 5d)。这证明单 原子 Cu改性可以大幅缩小 CN 的带隙,进而提高催化 剂的可见光利用率^[24]。

利用光致发光(PL)光谱、时间分辨光致发光 (TRPL)光谱、光电流响应(I-T曲线)和电化学阻抗谱 (EIS)对Cu-CN催化剂的电荷分离/迁移性能进行了 详细研究。PL光谱如图 6a 所示,Cu-CN的光生载流 子重组信号远低于CN,说明引入单原子Cu的活性位 点可以抑制光生电荷的复合^[25]。TRPL(图 6b)分析表 明,激发态Cu-CN的光子寿命(1.19 ns)显著短于CN (3.76 ns)。这是由于单原子Cu的改性构建了Cu-N 键,促进光生电子从N向Cu迁移,实现了光生电子-空穴的空间分离以及更快速的传输。同时这些Cu-N 位点可以作为桥梁,通过重构分子轨道,促进光生载 流子传输(图 6c)^[26]。为了充分评估Cu-CN光生载流 子的传输能力,进行了EIS表征,从图6d可以看出,Cu-CN电阻明显低于CN,有着更为出色的电子传输效率。 这说明单原子Cu增强了材料的界面电子传输能力,降 低了能垒。上述结果证明单原子Cu改性有助于光生电 子的分离和转移,推测机理如下:①单原子Cu作为活性 位点,Cu(Ⅱ)可以捕获电子还原为Cu(Ⅰ),实现光生电 子-空穴空间分离。②构建了Cu-N路径,电子在N-Cu-N路径传输电阻更小,传递效率更高。

2.5 TC 降解机理及活性物质

2.5.1 淬灭实验

为了进一步探究降解过程中的自由基及其他活 性物质的贡献,以0.02 mol·L⁻¹硝酸银(AgNO₃)、0.05 mol·L⁻¹异丙醇(IPA)和2g·L⁻¹乙二胺四乙酸二钠盐 (EDTA-2Na)为捕获剂,分别捕获TC光芬顿降解反 应中的电子(e⁻)、羟基自由基(·OH)和空穴(h⁺),考察 了3种不同的活性物质对光芬顿降解反应的影响,结 果如图7a所示。使用EDTA-2Na捕获h⁺后,TC降解 率从89%下降到33%,表明h⁺是降解TC的主要活性



图 5 CN和Cu-CN的UV-vis DRS 谱图(a)和Tauc图(内插图),CN(b)和Cu-CN(c)的高分辨率价带XPS谱和能带结构示意图(d) Figure 5 UV-vis DRS(a) and Tauc plots(inset) of CN and Cu-CN, high resolution valence band XPS spectra of CN(b) and Cu-CN(c), schematic illustration of the band structure of CN and Cu-CN(d)



图6 CN和Cu-CN的稳态光致发光光谱(a),时间分辨光致发光光谱(b),瞬态光电流响应曲线(c)和EIS图(d) Figure 6 Steady-state PL spectra(a),time-resolved PL spectra based(b),transient photocurrent response curves(c) and EIS plots on CN and Cu-CN(d)

www.aes.org.cn

物质。加入IPA后,TC降解率下降到80%,说明·OH 也参与了反应。此外,利用AgNO3作为电子捕获剂探 讨e⁻的贡献。e⁻猝灭后,TC降解率下降到74%,这是 由于阻隔了电子传递,单原子Cu未参与电子循环导 致的。猝灭实验结果表明,·OH、h⁺和 e⁻均参与了TC 降解反应。图7c分析了不同捕获剂对Cu-CN/Vis/ H_2O_2 系统中 k_{obs} 的抑制作用。结果表明,降解TC的主 要活性物质有 h^{+} 和 e^{-} (对 k_{obs} 的抑制率分别达到96.5% 和 60.1%), · OH 也有重要作用(对 k_{obs} 的抑制率为 40.4%)。h⁺和e⁻在光芬顿反应中的主导作用归因于 Cu-CN催化剂出色的可见光利用效率和快速生成电 子-空穴的能力^[27]。在反应过程中,Cu-CN的导带产 生了大量的光生电子(式3),这些电子快速传递到Cu 上,将Cu(I)还原为Cu(I),Cu(I)与H₂O₂反应形 成·OH再次转化为Cu(Ⅱ)(式4、式5)。双氧水光活 化中Cu(Ⅰ)与Cu(Ⅱ)的循环导致光生电子被快速消 耗,而减少的光生电子激活了空穴潜力,空穴氧化在 TC的降解中起到主要作用。

Cu−CN+
$$\mathscr{H} \rightarrow e^{-} + h^{+}$$
 (2)

$$e^{-}+Cu(II) \longrightarrow Cu(II)$$
(3)

$$Cu(I) + H_2O_2 \rightarrow Cu(II) + OH$$
(4)

农业环境科学学报 第42卷第9期

(5)

$\cdot \text{OH} + h^+ + \text{TC} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

2.5.2 自由基捕获实验

使用 EPR 探测自由基信号, DMPO 可用于捕获羟基自由基(•OH)和超氧自由基(•O₂)^[28]。如图 7d 所示, Cu-CN/Vis/H₂O₂和 Cu-CN/H₂O₂体系均出现了独特的 DMPO 捕获羟基特征峰^[29], 表明单原子 Cu 在光照和黑暗条件下均能活化 H₂O₂。特别是在 Cu-CN/Vis/H₂O₂体系中 DMPO•OH的信号强度更为明显, 证明 Cu-CN 光芬顿体系能迅速活化 H₂O₂产生•OH。在CN 为催化剂的反应体系中均未检测到自由基的信号, 说明原始 CN 催化剂并不能有效活化 H₂O₂, 只能依赖自身光催化降解污染物。

2.6 实际应用与稳定性

pH对TC降解的影响见图 8a, Cu-CN催化剂在 pH为5.0~9.0的范围内均可快速降解TC。在广谱性 研究中发现(图 8b), Cu-CN能以较高反应速率有效利 用其他氧化剂(PS、PMS)。Cu-CN4次循环降解性能并 未明显下降(图 8d),循环实验后收集样品进行测试的 红外图谱(图 3b)显示反应前后谱型保持一致,验证了 催化剂有优异的稳定性。考虑到实际环境水体中的复 杂情况,选用玄武湖的水作为实验水体(图 8c), Cu-CN/



图7 Cu-CN/Vis/H₂O₂体系的淬灭实验(a),相对应的k(b)和相对贡献(c),6种体系的电子顺磁共振波谱(d)

Figure 7 Quenching experiments of Cu–CN/Vis/H₂O₂ system(a), relative to the k(b) and relative contribution(c), electron paramagnetic resonance spectra of six systems(d)

中文核心期刊

2023年9月 郝家琛,等:单原子铜改性氮化碳光芬顿降解水体中盐酸四环素及其机理研究

Vis/H₂O₂体系在实际水体中也能高效降解TC,说明催 化剂具有优秀的环境适用性。

2.7 TC可能的降解路径

梳理污染物降解路径有助于加强对其在环境中 迁移转化的认识。图9是TC在Cu-CN光芬顿体系中 0、5、10、20 min时的LC-MS图。与LC-MS分析软件 (NIST MS)拟合结果比对,在图9和表2中发现了9种 中间产物在质荷比为461、372、279、221、205、149、 135、129和85处生成。由图9可以看出TC的分子在 质荷比为445([M+H]+)处的峰随时间增长而下降,同 时新出现的大量小分子碎片是降解过程的中间产物。

结合 LC-MS 检测到的降解中间体数据和 NIST MS软件拟合的结果,本研究提出了 TC 可能的降解路 径(图 10):反应初始,TC 中羰基上的氧因吸电子作用 而发生裂解形成 P2,或被 h⁺氧化形成 P1 结构后再脱 羰基形成 P2。接着中间体 P2 氧化脱去二甲氨基产生 中间体 P3,P3 经脱甲基和脱羟基及开环裂解形成 P4 和 P5,以上这些中间体被•OH 和 h⁺氧化会进一步羟 基化、脱甲基化及开环,从而形成质荷比更小的中间



体,包括P6、P7、P8和P9。最终,这些降解产物会随着反应的持续进行而被矿化为CO2、H2O和无机盐。

3 结论

(1)通过简易的一步法合成了具有单原子Cu金属位点的Cu-CN光催化剂。单原子Cu在Cu-CN中形

表2 TC 降解过程的中间产物

Table 2	Intermediates	products of	TC	degradation
				. /

污染物名称 Product ID	分子式 Chemical formula	质荷比 Measured(<i>m/z</i>)
ТС	$C_{22}H_{24}N_2O_8$	444
P1	$C_{22}H_{24}N_2O_9$	460
P2	$C_{22}H_{29}NO_4$	371
P3	$C_{15}H_{18}O_5$	278
P4	$C_{13}H_{16}O_3$	220
Р5	$C_{13}H_{16}O_2$	204
P6	$C_{10}H_{12}O$	148
P7	$C_7H_{12}O_2$	128
P8	$C_{10}H_{12}$	134
Р9	C5H8O	84



催化剂浓度为0.5 g·L⁻¹,TC初始浓度为25 mg·L⁻¹,H₂O₂初始浓度为10 mmol·L⁻¹。 Catalyst concentration=0.5 g·L⁻¹, Initial concentration of TC=25 mg·L⁻¹Initial concentration of H₂O₂=10 mmol·L⁻¹.

图8 Cu-CN 在不同 pH 值(a),不同活化剂(b)和自然水体中的 TC 降解曲线(c)及循环实验(d)

Figure 8 Photocatalytic degradation curves of TC with different pH values(a), different activators(b) and lake water(c), photodegradation of Cu–CN toward TC over 4 cycles(d)

www.aes.org.cn



图9 TC在Cu-CN光芬顿体系中降解的LC-MS图 Figure 9 LC-MS of TC degradation intermediates



Figure 10 Degradation pathway of TC

成了Cu-N键,提高可见光利用率的同时促进了电子 传递,显著提高了光催化性能和双氧水活化效率。

(2)Cu-CN光芬顿体系可以在 30 min 内降解 90% 的盐酸四环素 (TC), 拟合的二级动力学速率常数 (*k*_{obs})为 0.009 93 min⁻¹, 是原始 CN光芬顿体系(0.001 28 min⁻¹)的 7.76 倍。Cu-CN光芬顿体系稳定性强, 在实际水体中有良好的降解效果, 具有很强的应用前景。

(3)通过液相色谱质谱联用技术(LC-MS)检测出 9种TC降解的中间物,推测出TC可能的降解途径,为 进一步探索其生态影响提供支撑。

参考文献:

- [1] HAN C H, PARK H D, KIM S B, et al. Oxidation of tetracycline and oxytetracycline for the photo–Fenton process: their transformation products and toxicity assessment[J]. Water Research, 2020, 172:115514.
- [2] MA S, JING J, LIU P, et al. High selectivity and effectiveness for removal of tetracycline and its related drug resistance in food wastewater through schwertmannite/graphene oxide catalyzed Photo-Fenton-like oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 392:122437.
- [3] 王芳, 豆庆圆, 付玉豪, 等. 土壤中有机肥源抗生素抗性基因环境归 趋与风险管理研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41 (12): 2563-2576. WANG F, DOU Q Y, FU Y H, et al. Environmental fate and risk management of manure-borne antibiotic resistance genes in soil: a review[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(12):

2023年9月 2563-2576.

- [4] 贾斌, 庾旸, 马海川, 等. 我国长三角地区淡水池塘养殖水产品中抗 生素残留及对人体暴露的贡献评价[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 238-245. JIA B, YU Y, MA H C, et al. Antibiotic residues and human exposure evaluation in freshwater aquaculture products from Yangtze River Delta, China[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(2): 238-245.
- [5] LIU S, LAI C, LI B, et al. Heteroatom doping in metal-free carbonaceous materials for the enhancement of persulfate activation[J]. *Chemi*cal Engineering Journal, 2022, 427:131655.
- [6] LIU S, LAI C, ZHOU X, et al. Peroxydisulfate activation by sulfurdoped ordered mesoporous carbon: insight into the intrinsic relationship between defects and ¹O₂ generation[J]. Water Research, 2022, 221: 118797.
- [8] LAI C, MA D, YI H, et al. Functional partition of Fe and Ti co-doped g-C₃N₄ for Photo-Fenton degradation of oxytetracycline: performance, mechanism, and DFT study[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 306:122546.
- [9] HU J, ZHANG P, AN W, et al. *In-situ* Fe-doped g-C₃N₄ heterogeneous catalyst via photocatalysis-Fenton reaction with enriched photocatalytic performance for removal of complex wastewater[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2019, 245:130–142.
- [10] ZHANG X, XU B, WANG S, et al. High-density dispersion of CuN_x sites for H₂O₂ activation toward enhanced Photo-Fenton performance in antibiotic contaminant degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 423 : 127039.
- [11] WAN W, ZHAO Y, WEI S, et al. Mechanistic insight into the active centers of single/dual-atom Ni/Fe-based oxygen electrocatalysts[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1):5589.
- [12] WANG L, JIANG J, MA J, et al. A review on advanced oxidation processes homogeneously initiated by copper(II)[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 427:131721.
- [13] SU L, WANG P, MA X, et al. Regulating local electron density of iron single sites by introducing nitrogen vacancies for efficient photo-fenton process[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2021, 60 (39):21261-21266.
- [14] HU H, MIAO K, LUO X, et al. Efficient Fenton-like treatment of high-concentration chlorophenol wastewater catalysed by Cu-Doped SBA-15 mesoporous silica[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 318:128632.
- [15] XU J, ZHENG X, FENG Z, et al. Organic wastewater treatment by a single-atom catalyst and electrolytically produced H₂O₂[J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4(3):233-241.
- [16] PAN G, SUN Z. Cu-doped g-C₃N₄ catalyst with stable Cu⁰ and Cu⁺ for enhanced amoxicillin degradation by heterogeneous electro-Fenton process at neutral pH[J]. *Chemosphere*, 2021, 283:131257.
- [17] ZHANG X, XU B, WANG S, et al. Carbon nitride nanotubes anchored

with high-density CuN_x sites for efficient degradation of antibiotic contaminants under photo-Fenton process: performance and mechanism[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2022, 306:121119.

- [18] LI J, NINH PHAM A, DAI R, et al. Recent advances in Cu-Fenton systems for the treatment of industrial wastewaters: role of Cu complexes and Cu composites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392:122261.
- [19] JIANG W J, GU L, LI L, et al. Understanding the high activity of Fe-N-C electrocatalysts in oxygen reduction: Fe/Fe₃C nanoparticles boost the activity of Fe-N-x[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(10):3570-3578.
- [20] ZHANG G, LAN Z A, LIN L, et al. Overall water splitting by Pt/g-C₃N₄ photocatalysts without using sacrificial agents[J]. *Chemical Science*, 2016, 7(5):3062–3066.
- [21] QIN J, ZENG H. Photocatalysts fabricated by depositing plasmonic Ag nanoparticles on carbon quantum dots/graphitic carbon nitride for broad spectrum photocatalytic hydrogen generation[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2017, 209:161-173.
- [22] WANG S, AN W, LU J, et al. A Cu/CuFe₂O₄–OVs two-electron centre-based synergistic photocatalysis–Fenton system for efficient degradation of organic pollutants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 441:135944.
- [23] YANG L, REN X, ZHANG Y, et al. One-step synthesis of a heterogeneous catalyst: Cu^{*}- decorated triazine-based g-C₃N₄ nanosheet formation and catalytic mechanism[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4):105558.
- [24] KAWASE M, AKAIKE K, AOYAMA K, et al. Elucidation of the enhanced photoactivity of melon calcined with MoO₃[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2020, 273:119068.
- [25] JIANG J, WANG X, LIU Y, et al. Photo-Fenton degradation of emerging pollutants over Fe-POM nanoparticle/porous and ultrathin g-C₃N₄ nanosheet with rich nitrogen defect: degradation mechanism, pathways, and products toxicity assessment[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2020, 278:119349.
- [26] XIAO X, RUAN Z, LI Q, et al. A unique Fe-N-4 coordination system enabling transformation of oxygen into superoxide for photocatalytic C—H activation with high efficiency and selectivity[J]. Advanced Materials, 2022, 34(27):2200612.
- [27] LIU B, PAN S, LIU Z, et al. Efficient removal of Cu(II) organic complexes by polymer-supported, nanosized, and hydrated Fe(III) oxides through a Fenton-like process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 386:121969.
- [28] CUI P, LIU C, SU X, et al. Atomically dispersed manganese on biochar derived from a hyperaccumulator for photocatalysis in organic pollution remediation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12):8034-8042.
- [29] LIU B, SONG W, WU H, et al. Enhanced oxidative degradation of norfloxacin using peroxymonosulfate activated by oily sludge carbonbased nanoparticles CoFe₂O₄/OSC[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400:125947.

(责任编辑:李丹)