杨东旋,罗秋雨,方 谦,等.微量 H_2O_2 微调控铁锌共掺杂硒氧化物双反应中心体系强化水自净力 [J]. 中国环境科学, 2025,45(9):4914-4922.
Yang D X, Luo Q Y, Fang Q, et al. Trace H_2O_2 micro-regulation of Fe-Zn co-doped selenium oxide dual-reaction center system for water self-purification enhancement [J]. China Environmental Science, 2025,45(9):4914-4922.

微量 H_2O_2 微调控铁锌共掺杂硒氧化物双反应中心体系强化水自净力

杨东旋,罗秋雨,方 谦,孙英涛,胡 春,吕 来* (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)

摘要:针对传统净水氧化体系存在的内源性介质传质受限、依赖高能耗或牺牲剂维持催化活性等瓶颈问题,提出利用微量 H_2O_2 微调控双反应中心(DRC)催化剂表面增强水自净化的创新策略.研究发现,通过制备表面具有电子极化分布结构的 DRC 催化剂(FZSO)能有效用于增强水中自然溶解氧与污染物的相互作用,打破二者间传质限制从而强化水体自净.这一过程,使 H_2O_2 角色发生根本性的转变—从传统高级氧化过程中的牺牲剂创新性作为微调控剂,极大降低水处理过程能耗.结果表明,在仅 1mmol/L H_2O_2 微调控下,FZSO 自净增强体系在 15min 实现对环丙沙星的完全去除,其 H_2O_2 的消耗不到 10%,且不受水中复杂介质(pH 值或盐分离子等)的干扰,具有良好的适应性和稳定性.该策略通过强化水体自净力实现节能增效的突破,为开发应用高效的低能耗净水工艺提供新的思路和技术参考.

关键词：强化水体自净；双反应中心；微量 H_2O_2；活化溶解氧；微调控
中图分类号：X52 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-6923(2025)09-4914-09

Trace H_2O_2 micro-regulation of Fe-Zn co-doped selenium oxide dual-reaction center system for water self-purification enhancement. YANG Dong-xuan, LUO Qiu-yu, FANG Qian, SUN Ying-tao, HU Chun, LYU Lai* (Key Laboratory of the Ministry of Education for Water Quality Safety and Protection in the Pearl River Delta, Greater Bay Area Environmental Research Institute, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China). *China Environmental Science*, 2025,45(9)：4914~4922

Abstract：This study addresses challenges in conventional advanced oxidation processes (AOPs), including mass transfer limitations of endogenous mediators, and reliance on energy-intensive/sacrificial agents' consumption to maintain the catalytic activity, by proposing an innovative strategy that employs trace H_2O_2 to micro-regulate dual-reaction center (DRC) catalysts for enhanced water self-purification. DRC catalyst (FZSO) with surface electron-polarized distribution can effectively enhance interactions between naturally dissolved oxygen and pollutants, thereby overcomes mass transfer limitations and obviously enhances water self-purification. This process radically changes the role of H_2O_2—innovatively repurposed from the sacrificial agent in AOPs to the precision micro-regulator in DRC system, largely reducing consumption in water treatment. Experimental results demonstrate that under micro-regulation with only 1mmol/L H_2O_2, the FZSO-DRC system achieved complete ciprofloxacin removal within 15min, with less than 10% H_2O_2 consumption. FZSO system also exhibits strong adaptability and stability for complex water matrices (pH or salinity ions). This study proposes a breakthrough in energy-efficient water purification by amplifying natural water self-purification capacity through the FZSO-DRC system, providing new technical perspective for developing high-efficiency, low-consumption water treatment processes.

Key words：water self-purification enhancement；dual reaction center；trace H_2O_2；activated dissolved oxygen；micro-regulation

大自然的水体环境拥有着一定容纳污染和自我净化的能力(自净力),在各种生物和物化作用(水生生物分解、扩散、沉淀、稀释和氧化还原)下,经过水中物质与能量迁移转化来维持内在循环的零能耗输入过程,使其恢复到正常自然水体[1-3].然而,面对工业生产应用中大量排入到水环境的难降解有机污染物(内分泌干扰物、染料、药物及其个人护理品等)远远超出水体环境容量,仅依靠自然水体的自净力是一个相当微弱有限且漫长的过程[3-5].尤其是,由水中自然溶解氧(DO)与污染物直接氧化还原作用的化学自净化过程存在显著的限制,如具有毒性且稳定结构的有机污染物、水分子形成的复杂氢键网络、各类盐分和惰性 DO 等内源性物质的阻碍,难以形成目标污染物或其他内源性物质与催化界

收稿日期：2025-02-27
基金项目：国家自然科学基金项目(52470069);广东省重点领域研发计划项目纳米科技专项(2023B0101200004)
* 通讯作者, 教授, lyulai@gzhu.edu.cn

面接触的有效通道即传质限制效应,继而无法强化 DO 与污染物之间的相互作用[6-7].尽管现有技术(如高级氧化工艺)可依赖于通过大量化学试剂(H_2O_2、O_3、过硫酸盐等)或能量(电、高温、高压等)消耗的资源-能源密集型过程强化活性氧物种(ROS)的输入以达到净化效果[8-10],但过度消耗的特性不仅无法有效扩增水体的自净化能力,还可能导致二次污染与高碳足迹,制约净水技术的可持续发展.因此,当前高能耗的净水技术违背了自然净化的初衷,必须在低能耗状态下,突破自净化反应物的传质限制扩增自净化能力,但要突破这种限制仍然是全球性的挑战.

近年来,越来越多的研究报道表明水体环境中蕴含着各种可利用的物质与内能,即使是水中大多数的有机污染物也含有丰富可利用的电子和化学能[11-12].前期研究发现,通过晶格掺杂取代、表面络合以及界面耦合等方式调控催化剂表面构建具有电子极化分布的贫/富电子微区结构即双反应中心(DRC)[13-15].基于这一结构,含有丰富电子的惰性污染物成为电子供体,在贫电子中心(EPC)发挥供电子效应使其表面裂解,电子通过催化剂表面化学键快速定向迁移至富电子中心(ERC).同时,水中的 H_2O_2 和 DO 可在富电子中心得到电子活化生成 ROS 攻击污染物,进而极大减少了外能辅助带来的能耗,这些现象为水自净力扩增的定向调控带来了可能性.

为了解决上述在净水处理中高能耗的瓶颈问题,本文通过微量 H_2O_2 的微调控策略强化水中自然 DO 与污染物之间的相互作用来降低净水技术中的能耗.在常温常压下,通过原位共沉淀法采用铁/锌金属物种对硒氧化物共掺杂后,成功制备出表面具有贫/富电子微区结构的 DRC 催化剂(FZSO).初步探索在微量 H_2O_2 微调控下实现的高效自净增强性能,进而从应用的角度全面评估 FZSO 自净增强体系.进一步,利用 SEM、TEM、XRD 等表征手段观察微观形貌与物质组成,并通过固体 EPR 和 EIS 等实验测试验证表面 DRC 的构建及其形成的构效关系.此外,利用液体 EPR、LC-MS 等技术深入分析并揭示界面反应中电子的定向转移过程和 FZSO/H_2O_2/污染物/DO 的相互作用机制,为实现高效低耗的净水技术的开发应用提供新思路和技术参考.

1　材料与方法

1.1　实验试剂与材料

环丙沙星(Ciprofloxacin, CIP,>98%)和苯海拉明(Diphenhydramine, DP, >98%)由梯希爱(上海)化成工业发展有限公司提供.过氧化氢(H_2O_2,30% *W*/*W*)和盐酸(HCl, 36%~38% *W*/*W*)购自广州化学试剂厂.酸性橙 7(Acid Orange 7, AO7, 99%)、水合肼($N_2H_4·H_2O$, 80%Aq)、氢氧化钠(NaOH, 98%)和无水乙醇(C_2H_5OH, 99%)均购自泰坦(上海)科技股份有限公司.六水合氯化铁($FeCl_3·6H_2O$, 99%)、磷酸二氢钾(KH_2PO_4, 99%)、三水合磷酸氢二钾($K_2HPO_4·3H_2O$, 99%)、七水合硫酸锌($ZnSO_4·7H_2O$, 99%)、二氧化硒(SeO_2, 99%)、双酚 A(Bisphenol A, BPA, 98%),对苯醌(PBQ, 99%),氯化钠(NaCl, 99%)购自阿达玛斯股份有限公司.亚甲基蓝(Methylene blue, MB, 95%),(3-巯基丙基)三乙氧基硅烷(MTPS, 98%),苯酚(Phenol, 99%),四环素(Tetracycline, TC, 91%)、硝酸钠($NaNO_3$, 99%)、腐殖酸(Humic acid, HA, ⩾90%)、十二水合磷酸氢二钠($Na_2HPO_4·12H_2O$, 99%)、硫酸钠(Na_2SO_4, 99%)、过氧化物酶(POD, 99%)、N,N－二乙基对苯二胺硫酸盐(DPD, 98%)、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇(TEMP, ⩾98%)和 5-叔丁氧羰基-5-甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(BMPO, 99%)购自阿拉丁(上海)科技股份有限公司.所有化学试剂均为分析纯可直接使用.大部分实验均采用超纯水(18.25MΩ/cm).

1.2　实验表征与分析方法

1.2.1　实验表征方法　采用透射电子显微镜(TEM,日本 JEOL JEM-F200)和扫描电子镜显微镜(SEM,德国 ZEISS)及其元素映射(Mapping)观察催化剂的微观形貌及其元素组成.采用显微共聚焦激光拉曼光谱仪(Raman,日本 HORIBA Evolution)来检测催化剂的表面官能团结构信息和缺陷程度.X 射线光电子能谱(XPS,美国 Thermo Scientific)测试催化剂表面的化学组成.用 X 射线衍射仪(XRD,德国 Bruker D8A A25)观察催化剂的结构组成.利用紫外-可见漫反射光谱仪(UV-vis,日本 Teccop UH4150)观察催化剂表面过渡金属离子及其配合物的结构和配位状态等.利用电化学工作站(上海晨华 CHI 760E)测定电化学交流阻抗(EIS)数据.使用液相色谱仪-质谱仪

(LC−MS)分析污染物降解过程中产生的中间产物.溶液 pH 值由 pH 计(上海雷磁 PHSJ−3F)测定.利用电子顺磁共振波谱仪(EPR, Bruker A300−10/12)检测固体催化剂表面的未配对电子和悬浮液的 ROS(·OH、$O_2^{\cdot-}$和 $^1O_2$)信号,并以 BMPO(测定·OH、$O_2^{\cdot-}$)或 TEMP(测定 $^1O_2$)作为自旋捕获剂捕获 ROS,其中 $O_2^{\cdot-}$测定以甲醇为溶剂,而·OH 和 $^1O_2$ 测定以水为溶剂.

1.2.2 自净增强体系的实验分析方法 在典型的自净增强体系(体系构建包含污染物、饱和 DO 与微量 H_2O_2)污染物降解实验中,将催化剂加入到含有目标污染物且饱和 DO 的溶液中,在 35℃(正常夏季温度)的水浴 900r/min 的转速下搅拌,进行 15min 的吸附平衡,随后加入作为诱发反应开始的调控剂微量 H_2O_2,按预定时间间隔进行取样.在不同初始 pH 值的实验中,分别用 0.1mmol/L HCl 或 0.1mmol/L NaOH 调节溶液 pH 值.在探究阴离子影响的实验中,阴离子的浓度为 1mmol/L.在大多数的反应中,以 CIP 作为目标污染物.按预定时间间隔进行取样,用注射器取 1~3mL 悬浮液,立即用孔径 0.22μm 膜过滤进一步分析.大部分污染物含量由高效液相色谱(HPLC,美国安捷伦 1260Infinity II)检测,流动相和检测波长分别为 TC:乙腈/甲醇/水(0.08%磷酸)(20: 20: 60, *V*/*V*),λ=355nm; CIP:乙腈/水(0.08%磷酸)(20: 80, *V*/*V*), λ=278nm; Phenol:甲醇/水(60: 40, *V*/*V*), λ=275nm; BPA:甲醇/水(70: 30, *V*/*V*), λ=225nm; DP:乙腈/水(0.08%磷酸)(50: 50, *V*/*V*), λ=221nm.其中,AO7 和 MB 由紫外可见分光光度计(日本 HITACHI UH4150)在 554nm 或 664nm 处测量.污染物净化过程采用一阶动力学模型进行拟合,可以表示为 $-\ln(C_t/C_0)=kt$,其中,k 为表观速率常数(min^{-1}),t 为反应时间(min),C_t 为 t 时刻污染物浓度,C_0 为初始污染物浓度.根据污染物的去除率和反应速率常数来考察催化剂的净化效果.

三维激发−发射矩阵荧光光谱仪(3D−EEM,日本 HITACHI F−7000)测量.样品由降解实验中过滤膜获取,将 2.50mL 测试溶液样品置于四面透光的比色皿中,激发和发射狭缝均设置为 5nm.激发波长以 5nm 为单位从 200~400nm;对于每个激发波长,发射波长以 5nm 为单位从 300~600nm.

H_2O_2 浓度由过氧化物酶分析法测定.样品由降解实验中过滤膜获取,取 2.70mL 稀释样品于离心管,依次加入 0.30mL 缓冲溶液(0.50mol/L $K_2HPO_4·3H_2O$ 与 0.50mol/L KH_2PO_4 的水溶液)、5μL 的 DPD 溶液和 5μL 的 POD 溶液后摇匀,由紫外可见分光光度计在波长 551nm 处测量.

1.3 催化剂制备

采用低碳节能的原位共沉淀法在常温常压下制备 FZSO 催化剂.先将 2mmol 的 $FeCl_3·6H_2O$ 与 2.50mmol 的 $ZnSO_4·7H_2O$ 溶于 40mL 的超纯水磁力搅拌均匀.过 10min 后,逐滴加入 0.83mol/L 的 SeO_2 水溶液 30mL. 依次间隔 30min 加入 1.20mL 水合肼溶液和 246μL 的 MTPS 醇溶液后,开始硒化溶液逐渐呈红褐色且由沉淀产生.搅拌 24h 后,将得到的产物用超纯水和乙醇交替离心清洗,转移至 60℃烘箱烘干至 8h 以上,研磨后即得到目标 FZSO 催化剂.为了研究 FZSO 的结构及其性能特点,通过制备过程中控制 $FeCl_3·6H_2O$ 和 $ZnSO_4·7H_2O$ 的投加分别制备无 Fe 掺杂的催化剂 $ZnSeO_x$ 和无 Fe、Zn 共掺杂的催化剂.

2 结果与分析

2.1 FZSO 体系在微量 H_2O_2 微调控下的自净力

2.1.1 自净增强体系构建及性能 为了对 FZSO 进行初步的性能评估从而构建在微量 H_2O_2 微调控下的自净增强体系(由 H_2O、污染物、DO 和微量 H_2O_2 组成),实验设计如图 1(a)所示.在饱和 DO 且常温常压的条件下,将 0.30g/L 的 FZSO 粉末催化剂添加至 100mL 亚甲基蓝(MB,5mg/L)水溶液中,并通过搅拌 15min 以增强 FZSO 催化剂与目标污染物的接触,从而实现吸附平衡.值得注意的是,在仅加入 1mmol/L 微量 H_2O_2 后,实验开始按预定时间间隔进行取样.反应进行不到 10min 后,即可观察到烧杯中溶液的色度由原本的蓝绿色逐渐转变为透明澄清状态.这一色度变化的可视化过程如图 1(b)中的插入照片所示,说明 FZSO 自净增强体系只需要少量能量即可实现对污染物的去除.目前,均相 Fenton 工艺在水处理的深度净化环节已得到较为广泛的应用.然而,传统上用于制备 H_2O_2 的蒽醌法需要消耗大量的能源(~1200kWh/kg H_2O_2),在深度处理过程中 H_2O_2(30% H_2O_2,当前国内价格约 5000 元/t)的投加量(国标法 COD: H_2O_2=1:1)在 5mmol/L 左右,而处理难降解污

染物时,H_2O_2 的投加量甚至更高[16-17].如图 1(c)所示,无论是药剂消耗还是成本,FZSO/H_2O_2 微量体系比经典 Fenton 工艺更具优势,极大的减少资源与能源的浪费.以难降解的抗生素 CIP 为目标污染物,在不同 H_2O_2 浓度(1~10mmol/L)投加的情况下(图 1(d)),都能够在 15~30min 实现完全去除.反观,在 10mmol/L 较高的 H_2O_2 浓度下会有轻微抑制效果,与污染物在界面反应的吸附位点存在竞争关系.此外,当 H_2O_2 不参与溶液体系中,CIP 的去除率不到 15%,进一步排除了催化剂将污染物吸附去除的可能性.

在不同悬浮液体系下的 H_2O_2 测定(图 1(e))中,发现污染物在 FZSO 自净增强体系中 15min 就完全去除,其 H_2O_2 分解率不到 10%且分解速率明显缓慢.反观,$ZnSeO_x$/H_2O_2 体系 H_2O_2 分解速率随着时间增长而快速分解.这一结果说明在 FZSO 自净增强体系中保持极高的 H_2O_2 利用率,仅利用微量 H_2O_2 的微调控下完成反应的进行.图 1(f)为 FZSO 自净增强体系在饱和 N_2 氛围下的实验,发现体系在 DO 减少的情况下,污染物去除速率在 10min 开始显著下降,1h 后也不能完全去除.通过伪一阶动力学常数比较,饱和 N_2 氛围下的 FZSO 自净增强体系活性受到明显的抑制,其一阶动力学常数下降至原有的约 11 倍,证明 DO 在降解过程中起到关键的促进作用.

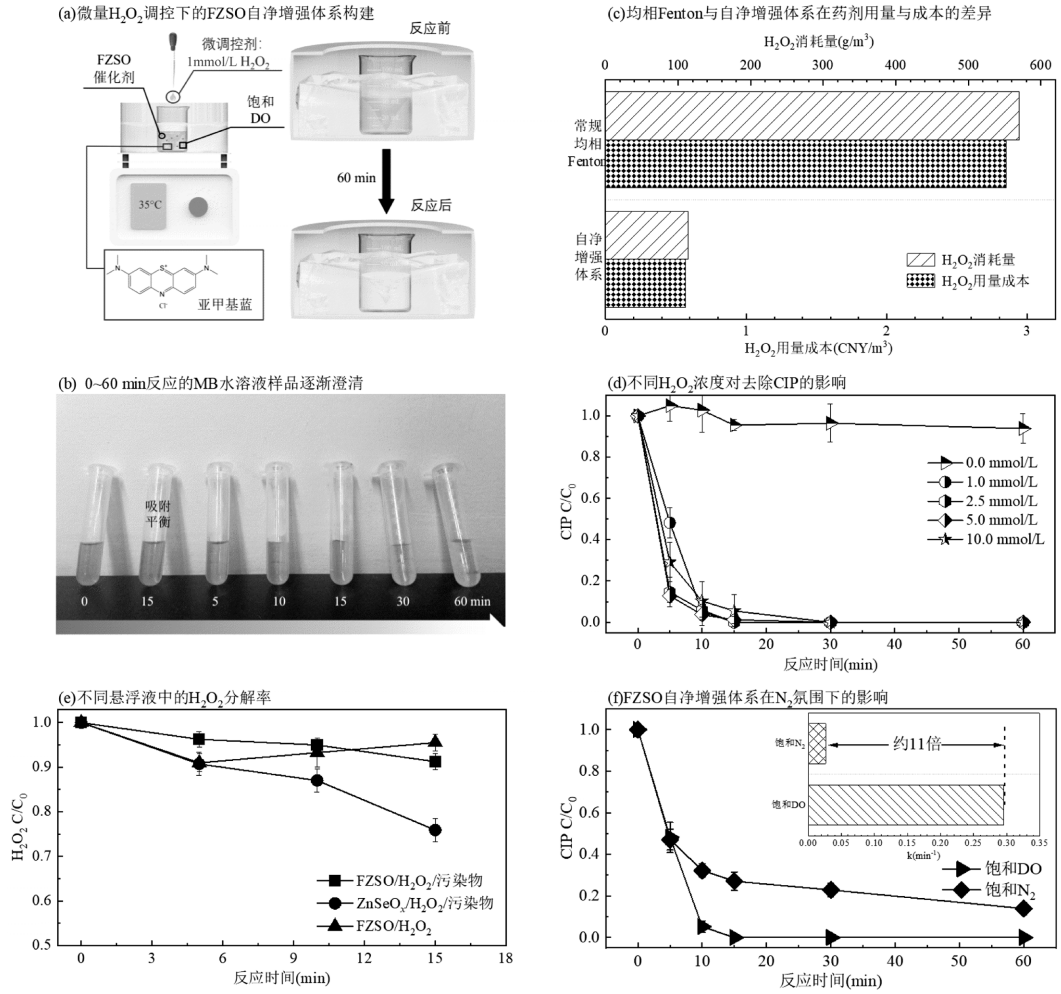


图 1　FZSO 自净增强体系初步探索

Fig.1　Initial exploration of the FZSO self-purification amplification system

2.1.2　FZSO 自净增强体系的适应性和稳定性　为了验证 FZSO 自净增强体系的普遍适用性,进一步研究药物和个人护理品(TC、CIP 和 DP)、染料(AO7 和 MB)和酚类(BPA 和 Phenol)等各类有机污染物的去除性能,如图 2(a)所示.值得一提的是,这些不同分子量和官能团的污染物在 60min 内的去除率都达到

97%以上,说明 FZSO 自净增强体系对于不同类型的污染物降解具有较强的适应性.在 Fenton 水处理工艺中,常常受 pH 值的限制,本文进一步探究了 pH 值对 FZSO 自净增强体系的影响.如图 2(b)所示,当初始 pH=5.28~7.80(接近自然水体的 pH 值)的溶液环境下,FZSO 自净增强体系仅在 5min 达到约 90%以上的 CIP 去除率.即使是在酸性(pH=3.73~3.90)或碱性环境(pH=9.59~9.84)中,也能够在 60min 内完全去除且没有明显的抑制,展现出 FZSO 自净增强体系优异的活性.同时,实际废水中往往含有各种阴离子和溶解性物质,如 Cl^-、SO_4^{2-}、NO_3^-、HPO_4^-和 HA 等,可能会对废水处理的效果产生抑制作用.如图 2(c)所示,各种阴离子对 CIP 降解过程的影响并不显著,除 HA 有轻微抑制作用,但仍能在短时间内达到 85%以上的去除率,进一步说明 FZSO 自净增强体系可以在复杂的水质环境中实现污染物的高效去除.其中,FZSO 自净增强体系在反应 60min 后 Fe 溶出<0.19mg/L,低于国家标准 0.3mg/L(GB5749-2006)和欧盟标准 0.2mg/L(98/83/EC)[9].此外,通过循环活性实验(图 2(d))发现,连续运行 10 次,FZSO 对 CIP 的降解活性没有显著的下降,表明 FZSO 是一种高效稳定的 DRC 催化剂.

利用 3D-EEM 评价 FZSO 自净增强体系在实际废水的处理效果,选择某印染工业园区的实际印染废水作为处理对象(图 2(e)).光谱中的特征峰主要集中划分的区域Ⅰ、区域Ⅲ和区域Ⅳ,区域Ⅰ(Ex/Em: 200~250nm/300~380nm)与络氨酸类蛋白质相关,区域Ⅲ(Ex/Em: 250~340nm/300~380nm)与微生物代谢产物相关,区域Ⅳ(Ex/Em: 250~400nm/380~550nm)被标记为腐植酸类化合物[18].由 FZSO 自净增强体系处理 30min 后,区域Ⅰ和区域Ⅲ这两个主要区域的荧光信号强度均显著减弱,表明印染废水得到有效处理,具有良好应用于净化实际废水的潜力.

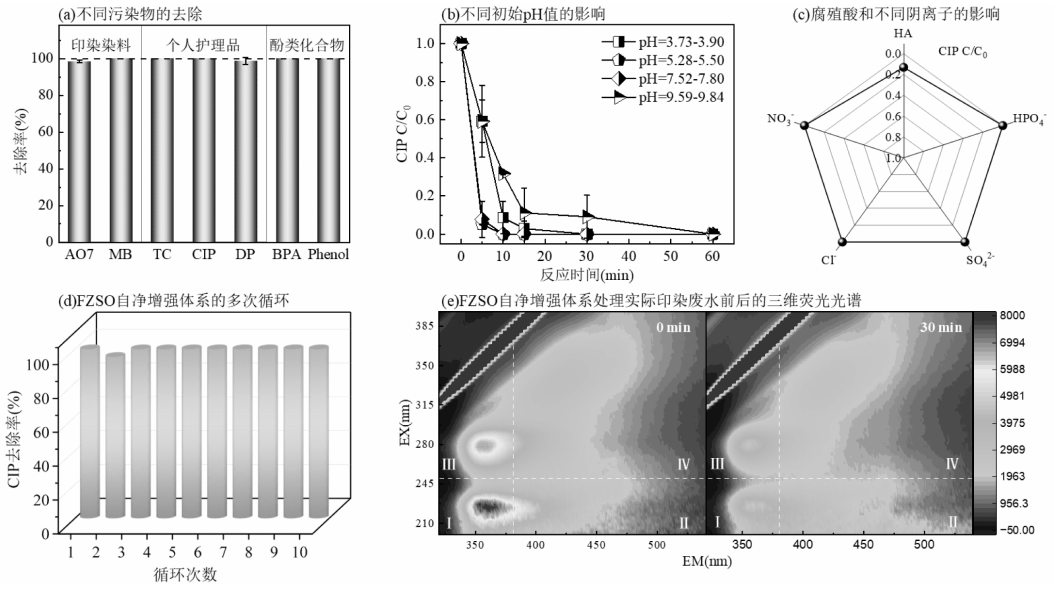


图 2 FZSO 自净增强体系的适应性和稳定性

Fig.2 Adaptability and stability of FZSO self-purification amplification system

2.2 FZSO 催化剂的表征分析及 DRC 结构形成

FZSO 催化剂是通过原位共沉淀法在常温常压下制备而成,所形成的微观形貌如图 3(a)的 SEM 图像所示.FZSO 主要呈现为短棒状和小纳米颗粒的形态,表现出具有较高的比表面积,有利于水中惰性污染物或其他内源性物质更多的与催化剂表面接触打破传质限制,进而提升催化剂的活性和效率[19-21].同时,从 FZSO 催化剂的 TEM 图像(图 3(b-c))中也表现出纳米颗粒的形态,其中 Mapping 图谱(图 3(b))中的 Se、Fe 和 Zn 等元素分布均匀.此外,也验证 $ZnSeO_x$(022)和 $FeSeO_x$(311)的存在,晶面距离分别为 0.30 和 0.39nm,表明 Zn、Fe 金属物种的成功掺杂.

图 4(a)为 FZSO 和对照材料(无 Fe、Zn 金属物

种掺杂)的 XRD 图谱,对照材料所对应的衍射峰与 Se 单质(JCPDS 73−0465)一致,在无其他金属物种引入的情况下,导致制备的硒化过程中仅有 Se—Se 键的形成.在 Zn、Fe 金属物种引入后,所形成的 FZSO 催化剂不仅表现出与对照材料一致的衍射峰,还有额外衍射峰的形成分别匹配于 $ZnSeO_x$(JCPDS 78−0446)和 $FeSeO_x$(JCPDS 29−0719)的标准卡片.相比于对照材料,FZSO 主体衍射峰的强度有着明显的减弱.其中,对应对照材料 101 晶面衍射峰的衍射角由 29.60°向右偏移至 29.70°,衍射角增大,这可能由于在掺杂过程中的晶格取代和晶格缺陷导致.在 FZSO 和 $ZnSeO_x$ 的拉曼光谱测试(图 4(b))中,$ZnSeO_x$ 的拉曼光谱在~1399cm^{-1} 和~1522cm^{-1} 处显示两个信号,分别对应于 D 峰和 G 峰,说明了金属物种掺杂形成的晶格缺陷,印证了上述 XRD 的分析.Fe 掺杂后,FZSO 的 D 峰(~1396cm^{-1})发生轻微蓝移,G 峰(~1528cm^{-1})发生红移,也表明 Fe 原子成功融入到 $ZnSeO_x$ 中,影响了局部 Se 原子的振动[6].此外,FZSO 的在~136cm^{-1} 和~232cm^{-1} 处的特征峰,相比于 $ZnSeO_x$ 在~237cm^{-1} 处的特征峰发生了偏移以及强度显著减弱,分别表明了 Fe—Se 键和 Zn—Se 键的形成[22].图 4(c)为 FZSO 和 $ZnSeO_x$ 的 Se 元素 XPS 图谱,$ZnSeO_x$ 位于 55.10 和 55.80eV 结合能的峰值分别对应于 Se $3d_{5/2}$ 和 Se $3d_{3/2}$,再次印证了 Se—Se 键的存在[23].相比于 $ZnSeO_x$,Fe 的掺杂导致 FZSO 位于 Se $3d_{5/2}$ 和 Se $3d_{3/2}$(54.98 和 55.78eV)特征峰的结合能发生蓝移且强度明显减小.此外,FZSO 和 $ZnSeO_x$ 在~58.98eV 和~58.80eV 处的峰值表明存在 SeO_x 物种,且 FZSO 的特征峰强度比 $ZnSeO_x$ 显著增强,这很可能是由于 Kirkendall 效应扩散形成的 SeO_x 层,说明界面发生移动导致界面处的原子排列出现不平衡,从而有利于 DRC 结构的构建[23-24].

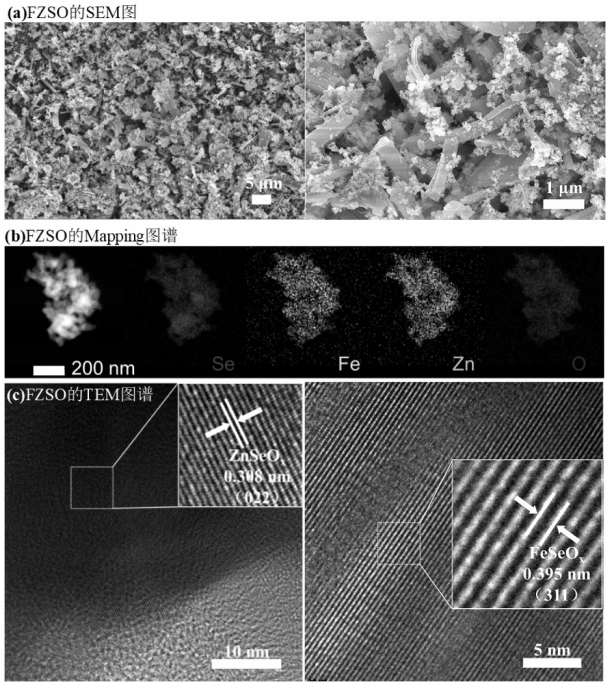


图 3　FZSO 的微观形貌表征

Fig.3　Morphological characterization of FZSO

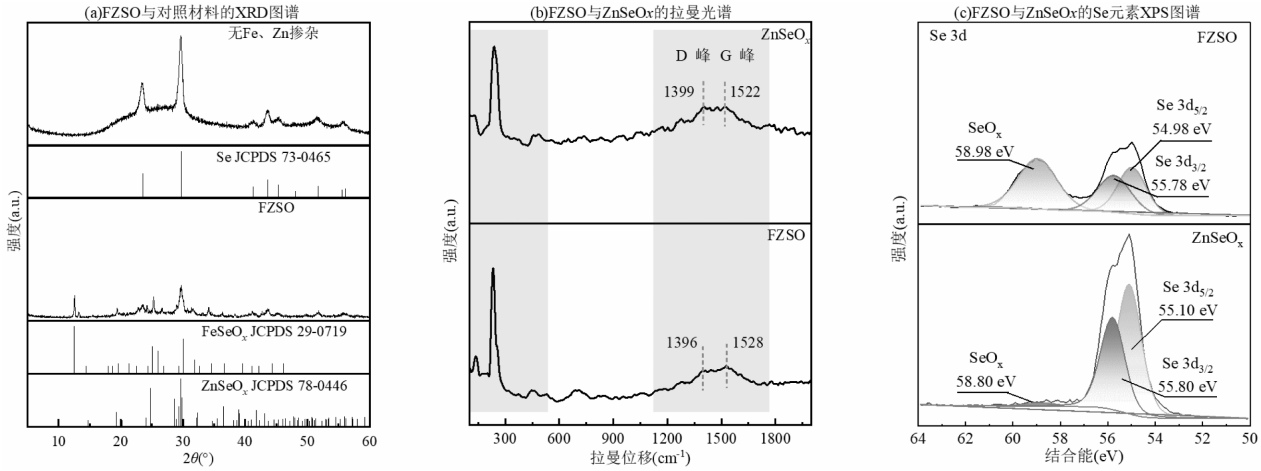


图 4　FZSO 的微观结构组成

Fig.4　Microstructural composition of FZSO

图 5(a)为 FZSO 催化剂和 $ZnSeO_x$ 催化剂的紫外可见光谱.Fe 的掺杂增强了 FZSO 催化剂在可见光区的响应,峰位于 250~400nm 区域.这可能是由于掺杂的 Fe 取代了 FZSO 催化剂晶胞中的 Zn,或 Fe 取代 Se 并

与 Se 结合形成 FZSO 催化剂[9].进一步地利用电子顺磁共振技术获取了关于催化剂电子结构的信息,如图 5(b)所示,在 g 值等于 2 的位置观察到显著的未成对电子信号,这证实催化剂表面电子极化分布并成功形成贫/富电子微区的 DRC 结构.图 5(c)展示了 FZSO 催化剂和 $ZnSeO_x$ 催化剂的电化学阻抗谱.在同一体系中,FZSO 半径明显小于 $ZnSeO_x$ 半径,说明前者的阻抗更小,这也验证了 Fe 掺杂后形成的 DRC 结构极大地改善催化剂的电化学性能.在 FZSO 和 $ZnSeO_x$ 反应过程的伪一阶动力学反应速率中印证了这一点,如图 5(d)所示.FZSO 自净增强体系在 15min 左右将水中的 CIP 完全去除.相比之下,$ZnSeO_x$ 的 CIP 去除率在 60min 内不到 10%,FZSO 自净增强体系的伪一阶动力学常数(k=2.95×10^{-1}min^{-1}) 是 $ZnSeO_x$(k=3.60×10^{-4}min^{-1}) 的约 809 倍.这一结果表明 FZSO 表面 DRC 结构的成功构建是实现水质高效净化和界面电子快速转移的关键.

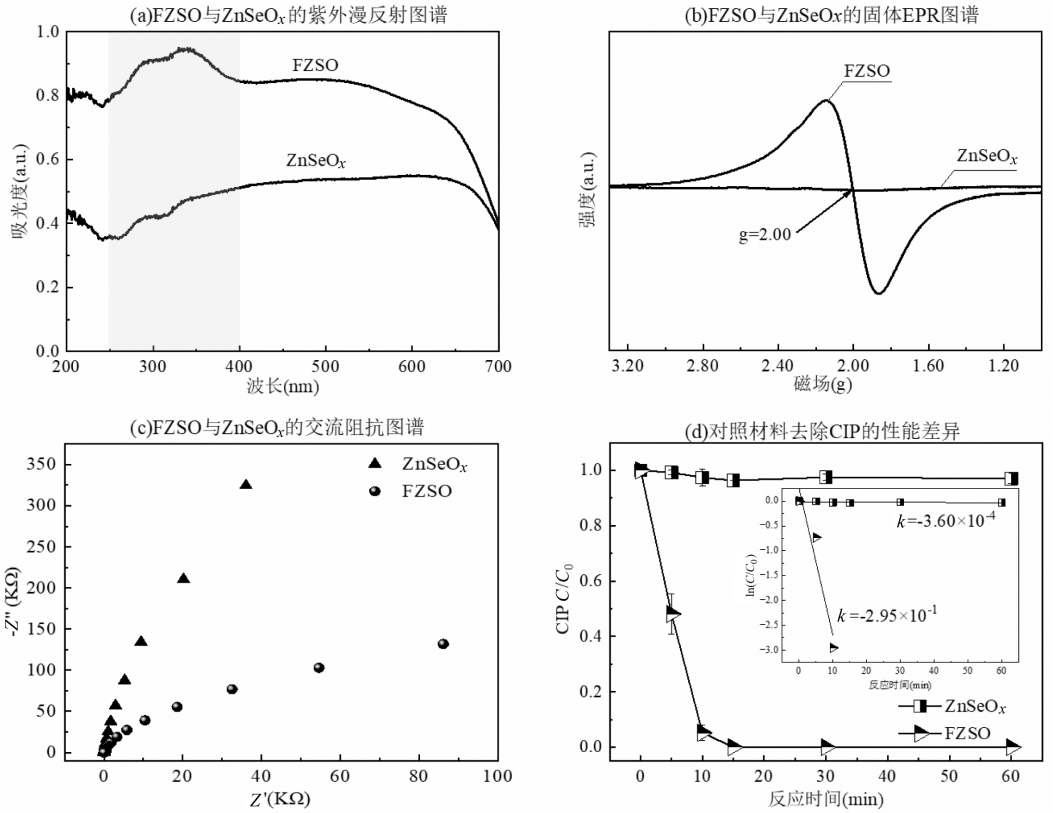


图 5 FZSO 表面 DRC 结构的形成与特征

Fig.5 Formation and characteristics of DRC structure on FZSO surface

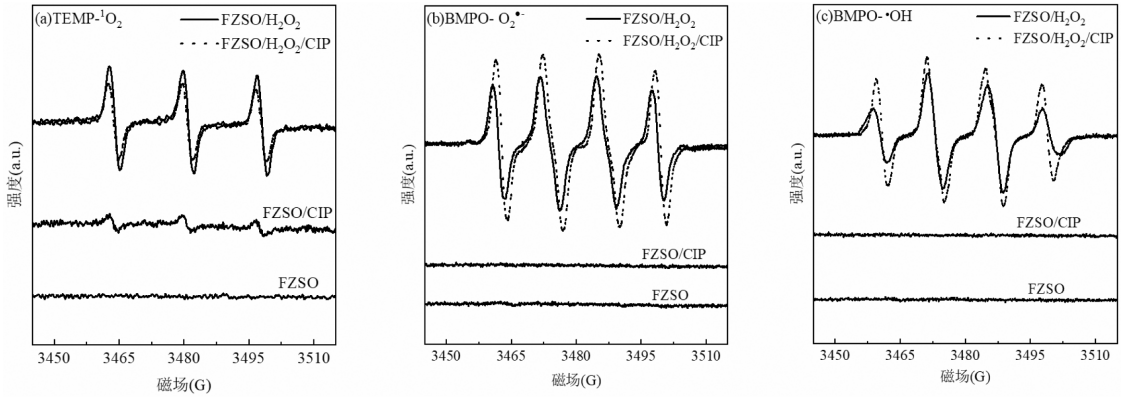


图 6 在不同悬浮液中检测 ROS 信号

Fig.6 Detection of ROS signals in different suspensions

2.3 H_2O_2 微调控 FZSO 体系增强水自净力机制

ROS 具有很强的氧化能力,在水处理过程中发

挥着重要作用.进一步通过在不同悬浮液的 EPR 测试中分析研究 FZSO 自净增强体系中降解污染物的电子转移路径以及各物质之间的相互作用机制,使用 BMPO 和 TEMP 作为捕获剂捕捉不同悬浮液中生成的 $^1O_2$、$O_2^{\bullet-}$和·OH.如图 6(a−c)所示,虽然在单纯催化剂悬浮液中没有检测到任何 ROS 的信号,但值得注意的是,加入污染物后检测到微弱 $^1O_2$ 的信号,证明了水中的 DO 可被在 FZSO 表面的富电子中心更多地活化生成 $^1O_2$,以及在无 H_2O_2 的情况下生成 $^1O_2$ 的能量/电子来源只能是污染物作为电子供体.当界面存在 H_2O_2 时,都能检测到这三种极强的 ROS 信号,表明 H_2O_2 触发了 FZSO 表面从而能够极大增强水净化体系,也表现出 FZSO 对 H_2O_2 具有出色的活化能力.随着污染物引入后,$O_2^{\bullet-}$和·OH 的信号又得到了进一步的增强,在经典的 Fenton 反应体系中的 H_2O_2 大部分会因为被氧化为 $O_2^{\bullet-}$,从而导致 H_2O_2 无效分解和利用率低下.然而,在上述图 1(e)H_2O_2 测定中验证了 FZSO 自净增强体系并未发生大量无效分解,这一结果说明 $O_2^{\bullet-}$信号的增强得益于污染物的供电子效应,使更多水中的 DO 还原生成 ROS.结合在不同淬灭实验条件(图 7)下 CIP 去除效率比较中,CIP 去除效率有轻微抑制(最高~30%),但去除效率依然较高,这进一步证实 H_2O_2 并不是通过分解产生大量 ROS 来起作用,而是通过其他途径促进电子转移,比如 DO 活化和污染物裂解.

为了确定 CIP 在体系中的降解途径,利用 LC−MS 检测 FZSO 自净增强体系降解的中间产物.如图 8(a)所示,反应 0min 的样品色谱图在~5.50min 有明显归属于 CIP 的特征峰,经体系反应 30min 后,CIP 的特征峰强度显著下降,伴随着其他中间产物特征峰的出现.并进一步分析 CIP 合理的降解途径(图 8(b)),主要有 ROS 的攻击和表面裂解两种方式.如 CIP 结构上的哌嗪环被 ROS 攻击进行加成,并将醇羟基氧化成羰基生成的产物 P1,后续有哌嗪环的开环(P3、P5)和环丙基的断裂(P7、P8).此外,还有产物 P4 进行表面裂解后哌嗪环的断裂开环形成的产物 P6,被·OH 攻击氧化的 F—C 键断裂从而形成的脱氟产物 P2,随着反应的持续深入会逐渐分解成小分子的无毒产物.

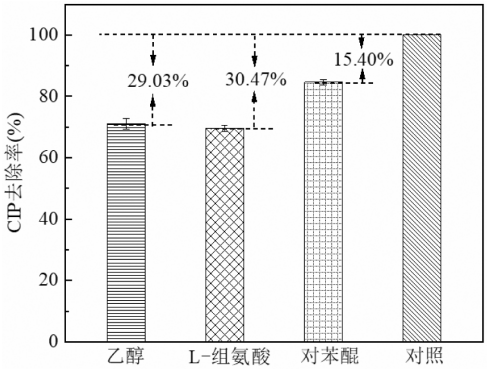


图 7　不同淬灭条件下 CIP 去除效率

Fig.7　CIP removal efficiency under different quenching conditions

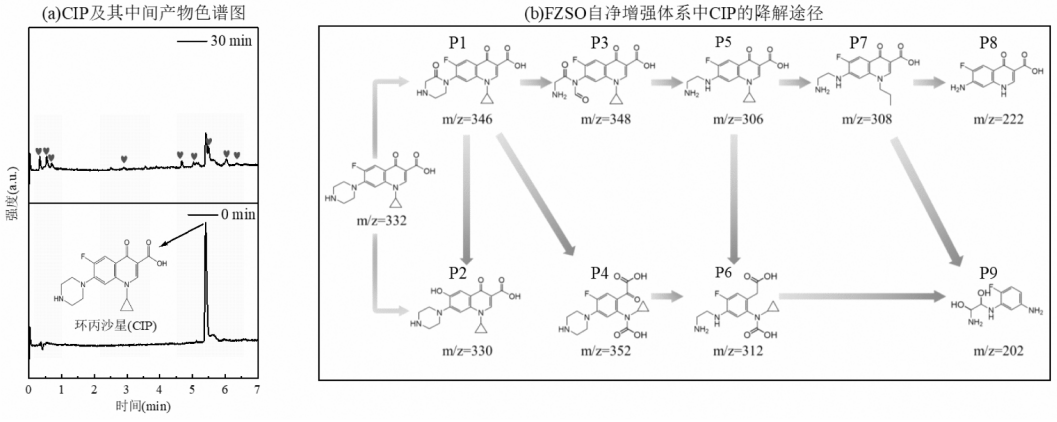


图 8　FZSO 自净增强体系降解 CIP 的 LC−MS 分析及其降解途径

Fig.8　LC−MS analysis and degradation pathway of CIP in FZSO self−purification amplification system

根据上述的实验现象和结论,可以由此得出 FZSO/H_2O_2/O_2/CIP 之间的界面相互作用机制.在混乱无序的溶液体系中,基于 FZSO 表面 DRC 结构的构建为水中污染物或各种内源性物质提供了接触端口(贫/富电子中心),极大的降低了与污染物等物质接触的随机性以及提高了内源性物质的利用.随着仅用微量的 H_2O_2 加入触发 DRC 结构突破传质限制,使富含电子的惰性污染物在 FZSO 表面 EPC 发

挥供电子效应使其裂解,又将捕获的电子通过 DRC 结构定向传输至表面 ERC,让水中的 DO 与 H_2O_2 在表面 ERC 得到电子活化生成 ROS,从而实现高效低耗的水体自净力扩增过程.

3 结论

3.1 FZSO 采用工艺简单的原位共沉淀法,成功制备出新型 DRC 催化剂用于水体自净力的强化.性能实验表明,FZSO 自净增强体系仅用 1mmol/L H_2O_2 能在 15min 内将 CIP 完全去除,通过成本能耗对比,自净增强体系比经典 Fenton 工艺更具优势.经过 10 次循环降解的 FZSO 催化剂仍维持 95%以上的 CIP 去除率,且不受水中复杂介质(pH 值或盐分离子)的干扰,具有优异的适应性和稳定性.

3.2 EPR 和 LC-MS 等表征和实验结果揭示在微量 H_2O_2 的微调控下,触发 FZSO 表面构建的电子传递有序通道,突破水中内源性介质带来的传质限制效应,从而增强水中 DO 与惰性污染物的相互作用,有效强化水体自净力,使 H_2O_2 在传统净水技术中作为牺牲剂的角色发生转变,极大降低水处理成本.

参考文献:

[1] Marefat A, Asgari S, Badpa R, et al. Geospatial investigation on self-purification capacity of river Estuaries in the Caspian region: reducing heavy metals pollution [J]. npj Clean Water, 2024,7(1):32.

[2] An S Q, Song Y, Fu Q, et al. Reclaimed water use improved polluted water's self-purification capacity—Evidenced by water quality factors and bacterial community structure [J]. Journal of Cleaner Production, 2023,386:135736.

[3] 窦 明,贾瑞鹏.基于环境自净能力的龙凤湿地水质改善优化调控模型 [J]. 环境科学学报, 2018,38(6):2418-2426.
Dou M, Jia R P. Optimization of water quality improvement program for Longfeng wetland considering the purification of aquatic plants [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2018,38(6):2418-2426.

[4] Zhang W L, Fang S Q, Li Y, et al. Optimizing the integration of pollution control and water transfer for contaminated river remediation considering life-cycle concept [J]. Journal of Cleaner Production, 2019,236:117651.

[5] Zhu Z X, Lu W Y, Li N, et al. Pyridyl-containing polymer blends stabilized iron phthalocyanine to degrade sulfonamides by enzyme-like process [J]. Chemical Engineering Journal, 2017,321:58-66.

[6] Cao W R, Hu C, Zhang P, et al. Salinity-mediated water self-purification via bond network distorting of H_2O molecules on DRC-surface [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2023,120(45):e2311920120.

[7] Lu C, Hu C, Wu J M, et al. Endogenous substances utilization for water self-purification amplification driven by nonexpendable H_2O_2 over a micro-potential difference surface [J]. Environmental Science & Technology, 2024,58(52):23241-23250.

[8] Hodges B C, Cates E L, Kim J H. Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials [J]. Nature Nanotechnology, 2018,13(8):642-650.

[9] Gao T T, Lu C, Hu C, et al. H_2O_2inducing 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.

[10] 陈 怡,何银宁,汪 达,等.碳氮掺杂 Mn_3O_4 催化臭氧氧化降解水中2,3-二甲基吡嗪 [J]. 中国环境科学, 2025,45(3):1251-1259.
Chen Y, He Y N, Wang D, et al. Catalytic ozonation of 2,3-dimethylpyrazine using CN-doped Mn_3O_4 [J]. China Environmental Science, 2025,45(3):1251-1259.

[11] Shi Y H, Yang D X, Hu C, 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, 2023,20:100356.

[12] Wang Y M, Zhang P, Lyu L, 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] Lyu L, Wang Y M, Lu C, et al. Potential and prospects in molecular orbital level micro-electric field for low energy consumption water purification [J]. National Science Open, 2023,2:20230017.

[14] Liu S Q, Lu C, Liu J M, et al. Anti-NOM interference water purification through natural oxygen activation over DRC-catalyst obtained by pigeon manure recycling [J]. Separation and Purification Technology, 2025,354:129016.

[15] 方 谦,杨东旋,孙英涛,等.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 [J]. 能源环境保护, 2025,39(1):135-144.
Fang Q, Yang D X, Sun Y T, et al. Peroxide-micro-modulated dual reaction center catalyst inducing oxygen activation for water purification [J]. Energy Environmental Protection, 2025,39(1):135-144.

[16] Ribeiro J P, Sarinho L, Nunes M I. Application of life cycle assessment to Fenton processes in wastewater treatment-A review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2024,57:104692.

[17] Lyu L, Lu C, Sun Y T, et al. Low consumption Fenton-like water purification through pollutants as electron donors substituting H_2O_2 consumption via twofold cation-π over MoS_2 cross-linking g-C_3N_4 hybrid [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023,320:121871.

[18] Wang Y M, Zhang P, Lyu L, et al. Efficient destruction of humic acid with a self-purification process in an Fe^0-Fe_yC_z/Fe_x-GZIF-8-rGO aqueous suspension [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,446:136625.

[19] Song J Y, Fan H G, Wang Y P, et al. Multifunctional iron selenate sheath of Fe-based anode achieving high-rate capacity-durability combination of aqueous hybrid energy storage devices [J]. Small, 2024,20(23):2309097.

[20] Ruan J F, Zang J H, Hu J M, et al. Respective roles of inner and outer carbon in boosting the K^+ storage performance of dual-carbon-confined ZnSe [J]. Advanced Science, 2021,9(5):2104822.

[21] Ning J J, Liu J, Levi-Kalisman Y, et al. Controlling anisotropic growth of colloidal ZnSe nanostructures [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018,140(44):14627-14637.

[22] Zhu T, Liu C, Tan X Y, et al. Se-incorporation stabilizes and activates metastable $MoS_2$for efficient and cost-effective water gas shift reaction [J]. ACS Nano, 2019,13(10):11303-11309.

[23] Park S K, Choi J H, Kang Y C. Synthesis of hierarchical structured Fe_2O_3 rod clusters with numerous empty nanovoids via the Kirkendall effect and their electrochemical properties for lithium-ion storage [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018,6(18):8462-8469.

[24] Hong P, Zhang K, He J, et al. Selenization governs the intrinsic activity of copper-cobalt complexes for enhanced non-radical Fenton-like oxidation toward organic contaminants [J]. Journal of Hazardous materials, 2022,435:128958.

作者简介: 杨东旋(1998-),男,广东梅州人,博士研究生,主要从事水污染控制研究.发表论文 3 篇.yangdongxuannic@163.com.