



微量 H_2O_2 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

曹文锐^{1,2}, 丘婷³, 李容³, 刘溢³, 郑乐熙³, 胡春¹, 吕来^{1,3*}

1. 广州大学大湾区环境研究院/珠江三角洲水质安全教育重点实验室, 广州 510006

2. 香港城市大学化学系, 香港 999077

3. 广州大学环境科学与工程学院, 广州 510006

*通讯作者, E-mail: lyulai@gzhu.edu.cn

收稿日期: 2024-09-02; 接受日期: 2024-11-28; 网络版发表日期: 2024-12-24

广东省重点领域研发计划项目纳米科技专项(编号: 2023B0101200004)和国家自然科学基金(编号: 52122009, 52070046, 52350005)资助项目

摘要 以化学氧化为主的水自净化过程依赖于惰性的溶解氧分子与结构稳定的新污染物(emerging contaminants, ECs)间随机且无序的相互作用, 导致水自净化效率极低. 本研究提出了一种创新策略, 通过制备具有极性强化的双反应中心催化剂(LLWR-FMS), 构建催化剂表面吸附的ECs与水中内源性介质间电子传递通道, 强化二者间相互作用, 能有效扩增水体自净力. 实验表明, 在天然江水体系中, LLWR-FMS扩增型水自净化体系能去除水中90%以上的环丙沙星, 且表现出极佳的适应性和良好的稳定性. 在仅0.1 mmol/L的 H_2O_2 微调控下, LLWR-FMS体系对江水体系中盐酸四环素的去除率在15 min内甚至能提高约50%.

关键词 水自净力, 双反应中心, 新污染物, 微量 H_2O_2 , 低能耗

1 引言

自然水体是一个多物质共存共同体, 其自净化的实现源于水中各类物质的自然无序的相互作用, 如以化学氧化形式进行的自净化主要依赖于水中自然溶解氧(DO)等氧化性物质对污染物的自由攻击. 由于基态氧分子的惰性和污染物的稳定性, 以及相互作用的随机性, 导致二者间的传质受到严重限制. 因此, 自然水体自净化过程往往十分缓慢, 对于一些难降解污染物的去除甚至需要数年数十年时间. 尤其是新污染物(emerging contaminants, ECs), 为匹配工业发展和人类

需求, 其结构设计愈发稳定、复杂, 生物毒性也随之增加^[1]. 据统计, 全球每年有超过10万吨未有效处理的抗生素进入自然环境^[2], 其在水中很难分解矿化, 不仅会通过食物链不断累积, 还会导致抗生素耐药微生物群落的生长, 严重损害水生态安全, 威胁人类健康^[1,3~6].

利用大量外加氧化剂和能量消耗来实现ECs的快速降解是工业界迫不得已的选择. 如芬顿反应($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), 主要通过酸性条件下(pH ~3) Fe^{2+} 活化 H_2O_2 产生强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$, $E=2.80\text{ V/NHE}$)^[7]快速破坏ECs的结构使其降解、脱毒. 但是, 这一过程不仅伴随着高化学计量比的 H_2O_2 消耗, 还会产生大量铁

引用格式: Cao W, Qiu T, Li R, Liu Y, Zheng L, Hu C, Lyu L. Trace H_2O_2 -triggered Fe/Mo-multistage DRCs driving H-bond network distortion of water molecules for enhancing self-purification capacity of micro-polluted water. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 530–538, doi: 10.1360/SSC-2024-0195

泥危废和酸性尾水等严重的二次污染. 随着研究的扩展, 基于活化过硫酸盐^[8]、臭氧催化氧化^[9], 以及光/电辅助^[10,11]等高级氧化技术(advanced oxidation process, AOP)在水净化过程中受到关注. 然而, 这些资源能源密集型AOP过程其本质上是依赖化学药剂的消耗产生高活性氧物种(reactive oxidation species, ROS)攻击污染物, 并未有效扩增水体自净能力, 且ROS极易受复杂水环境介质影响而淬灭, 造成水处理过程的高能耗、低效率. 传统AOP过程未充分考虑自然水体中内源性物质(包括基态DO、污染物等)的能量利用及多相反应界面致密水氢键网络对水净化过程的影响.

在我们前期的工作中, 通过构建催化剂表面形成具有贫富电子区的双反应中心(dual-reaction center, DRC)水净化体系, 能实现H₂O₂的选择性还原和高利用率(~90%), 远远高于传统芬顿体系^[12,13]. 同时, 催化剂表面“阳离子- π ”的有序络合, 为水中内源性介质和ECs间形成电子转移通道, 使得表面缺电子中心捕获自污染物的电子能快速转移至富电子中心用于H₂O₂和水中惰性DO的高效活化^[14]. 催化剂表面DRC的形成有利于增强水中ECs和DO间的传质, 在一定程度上克服了二者间相互作用的随机、无序性, 为水自净力增强提供可能. 然而, 面对实际受污染的天然水体, 如何有效提升惰性端口(内源性介质和ECs)反应性, 构建二者间定向、有序的相互作用“通道”(端口-通道效应), 扩增自然水体自净力仍缺乏系统性的研究.

本研究通过微量H₂O₂的微调控明显增强水中惰性端口在具有DRC构型的催化剂-水界面的传质, 能有效去除微污染水中抗生素类ECs. 具体地, 以典型二维材料MoS₂为对象, 利用地壳储备丰富、廉价易得的过渡金属掺杂进一步增强催化剂表面极性, 制备具有多级贫/富电子中心的新型DRC水处理催化剂(LLWR-FMS). 实验表明, 在天然江水体系中, LLWR-FMS扩增型水自净化体系能去除水中90%以上的环丙沙星(CIP), 且不受水中复杂天然有机物(NOM)等介质干扰, 表现出极佳的适应性和良好的稳定性. 在仅0.1 mmol/L的H₂O₂微调控下, LLWR-FMS体系对水中盐酸四环素(TC)的去除率在15 min内甚至能提高约50%. 进一步地, 利用拉曼光谱(Raman)、电子顺磁共振波谱(EPR)和液相色谱-质谱(LC-MS)等表征技术研究催化剂多相界面水分子氢键网络的影响及LLWR-FMS扩增水自净力机制.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

钼酸钠二水合物(Na₂MoO₄·2H₂O)、硫脲(CH₄N₂S)、氯化铁六水合物(FeCl₃·6H₂O)、过氧化氢(H₂O₂, 30% w/w)、CIP、TC、富里酸(FA)、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇(TEMP)均为分析纯及以上, 购于上海泰坦科技股份有限公司(中国). 5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO) 购于东仁化学科技(上海)有限公司(中国). 实验用水若无特殊说明, 均为超纯水.

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, 蔡司 Sigma 300, 德国)和透射电子显微镜(TEM, EOL JEM 2100 型, 日本)观察催化剂的微观结构及特征; X射线粉末衍射仪(XRD, Bruker D8 ADVANCE, 德国)观察催化剂物相结构; X射线光电子能谱(XPS, Thermo Scientific K-Alpha+, Al靶K α 射线, 美国)研究催化剂表面元素配位; Raman光谱(HORIBA, 532 nm光源, 法国)及EPR波谱(Bruker, A300 10/12, 德国)研究催化剂界面反应过程及反应过程产生的活性氧物种.

2.2 催化剂制备

分别称取3.9 g Na₂MoO₄·2H₂O、2.4 g CH₄N₂S和0.04 g FeCl₃·6H₂O加入超纯水中, 在室温条件下搅拌、超声使其充分溶解; 随后将混合均匀的分散液在200℃下进行水热反应, 反应时间不少于12 h; 待自然冷却后, 用超纯水清洗并离心固体沉淀物3次; 最后, 将其置于80℃下干燥, 经特异性筛选得到目标催化剂LLWR-FMS.

2.3 实验方法

配制低浓度(0.2~1 mg/L)抗生素类污染物溶液用于评价LLWR-FMS体系对水中微量ECs的净化性能. 准备2组50 mL污染物溶液, 同步加入25 mg催化剂后在恒温35℃下匀速搅拌, 其中一组加入0.1 mmol/L 30%的H₂O₂, 并分别在5、15、30和60 min各取1 mL反应液用0.22 μ L滤头过滤后用于高效液相色谱(HPLC)分析ECs残留浓度. 此外, 为考察LLWR-FMS体系在复杂环境介质中NOM的适应性, 本文以FA为模型化合物, 在污染物溶液中加入不同浓度梯度的FA, 用于评价其对反应的影响; 进一步地, 在实际微污染江水体系中开展实验.

2.4 分析方法

HPLC分析: 使用配备紫外检测器和C-18色谱柱(4.6 mm×150 mm, 5 μm)的1200系列HPLC (Shimadzu, 日本)分析ECs溶液浓度. 其中, 检测CIP所用流动相由体积比为20:80的乙腈/水(0.08%磷酸)混合组成, 紫外波长为278 nm, 流速为1 mL/min; TC的流动相由体积比为60:20:20的水(0.08%磷酸)/乙腈/甲醇混合物组成, 紫外波长为355 nm, 流速为1 mL/min.

三维激发发射矩阵荧光分析(3D-EEM): 取江水作为对象评价LLWR-FMS体系在实际水中的适应性. 实验方法同上, 在给定的时间间隔内取样分析. 本实验所用仪器为荧光光谱仪F-7000 (Hitachi, 日本), 激发(EX)范围为220~550 nm, 步长为5 nm; 发射(EM)波长范围280~550 nm, 步长为5 nm, 电压为700 V.

EPR波谱: 利用捕获剂(DMPO/TEMP)检测反应过程中产生的ROS. 其中, $\cdot\text{OH}$ 的检测方法为: 取经过过滤的反应液90 μL , 加入10 μL 250 mmol/L的DMPO水溶液中, 摇晃使其混合均匀, 静置1 min, 用毛细管吸取适量液体进行测试. 同理, 超氧自由基($\text{O}_2^{\cdot-}$)在相同的操作条件下用250 mmol/L的DMPO甲醇溶液捕获, 单线态氧($^1\text{O}_2$)则用20 mmol/L的TEMP水溶液捕获.

3 结果与讨论

3.1 LLWR-FMS结构表征

图1a展示了500 nm视野下LLWR-FMS的微观形貌, 其为规则、连续的纳米花球结构, 这种结构通常由纳米片层叠形成, 尤其是在200 nm的视野下(图1b), 片层表面有着发达的孔隙和褶皱, 这有利于反应过程中ECs和DO等介质与催化剂表面活性位点间更充分的接触. 图1c元素分布图详细展示了LLWR-FMS上的元素组成及分布情况. 可以看出, Mo、S和Fe元素在LLWR-FMS表面均匀分布, 这有利于确保催化活性和反应的均一性. 特别是Mo和S元素的区域性聚集, 分别占42%和48%, 表明 MoS_2 的主体结构在原位掺杂Fe物种过程中材料主体框架得到了良好的保持.

图2a展示了 MoS_2 和LLWR-FMS的XRD图谱, 在 $2\theta=13.4^\circ$ 、 32.3° 处的衍射峰隶属于 MoS_2 (002)和(100)晶面^[15], 是 MoS_2 的典型特征. 引入Fe物种后, 在 $2\theta=14.0^\circ$ 处出现一个新的衍射峰, 对应于化合物 FeMo_4

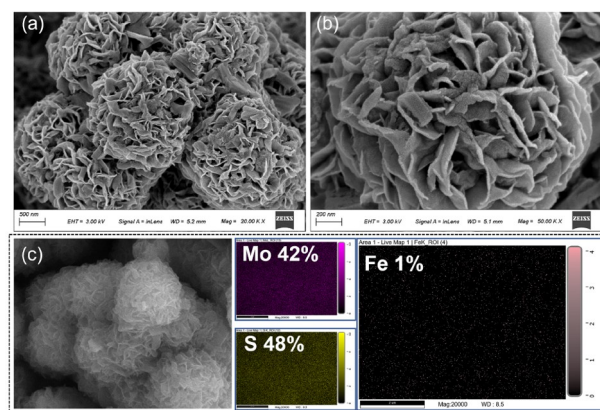


图1 (网络版彩图) LLWR-FMS的形貌. (a) 500 nm及(b) 200 nm视野下的SEM图; (c) LLWR-FMS表面元素分布图

Figure 1 (Color online) Morphology of LLWR-FMS. SEM images at (a) 500 nm and (b) 200 nm; (c) surface elements distribution of LLWR-FMS.

S_6 的(101)晶面(PDF#37-0844), 且基底 MoS_2 的(100)晶面衍射峰偏移至 $2\theta=32.1^\circ$, 均表明Fe成功掺入 MoS_2 体相晶格中并形成新的晶型. 进一步, 利用XPS研究样品表面S物种在Fe掺杂前后的化学配位变化. 首先, 在161.45、162.74、163.36和168.62 eV处的特征峰分别对应于S $2p_{3/2}$ 、S $2p_{1/2}$ 、不饱和配位S和表面 SO_4^{2-} 官能团, 体现出 MoS_2 表面S物种丰富的化学配位环境^[16,17] (图2b). 当引入Fe物种后, MoS_2 表面配位不饱和的S特征峰消失, 这说明Fe物种与结构中的S原子络合, 形成新的Fe-S化学配位键. 同时, S $2p_{3/2}$ 、S $2p_{1/2}$ 的结合能均降低, 表明Fe-S键的形成会引起 MoS_2 表面的电子重新极化分布, 直接影响S元素的其他化学状态.

图2d的EPR图谱充分证明了LLWR-FMS表面电子重新极化分布的特征. 对于单独的 MoS_2 , 其表现出连续的单电子信号, 这源于其局部/边缘处的Mo或S缺陷形成的复杂电子结构^[18], 引入Fe物种后, 连续的单电子信号强度明显减弱. 结合本课题组前期研究, 该现象说明Fe物种诱导 MoS_2 基底表面电子重新极化分布, 吸引电子围绕着Fe-S...Mo-S配位结构形成Fe/Mo多级富电子区, 相应地, 其表面自由电子减少形成贫电子区. 这种独特的DRC结构的形成对于稳定 MoS_2 边缘缺陷, 提升催化剂的稳定性和反应活性发挥着重要作用.

3.2 LLWR-FMS体系水净化性能评估

基于LLWR-FMS构建了水自净化体系, 包含自然

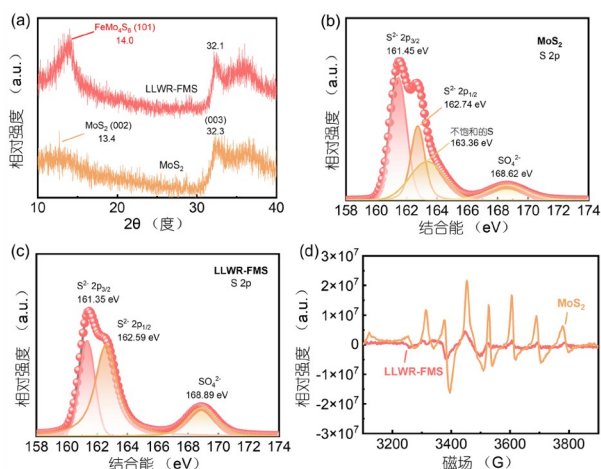


图 2 (网络版彩图) 催化剂结构分析. (a) MoS_2 和 LLWR-FMS 的 XRD 谱; (b) MoS_2 和 (c) LLWR-FMS 的 S 2p 轨道 XPS 谱; (d) MoS_2 和 LLWR-FMS 的 EPR 谱

Figure 2 (Color online) Structure analysis. (a) XRD spectra, (b, c) S 2p orbital XPS spectra, and (d) EPR spectra of MoS_2 and LLWR-FMS samples.

水体主要环境因子, 如 H_2O 、水中共存 DO 分子、NOM、ECs 等. 作为对照, 无 NOM 的理想体系也被构建, CIP 和 TC 作为典型的抗生素类 ECs 被用于评价 LLWR-FMS 体系扩增水自净化性能. 如图 3a 所示, 在 LLWR-FMS 体系中, 15 min 内 CIP 的去除率高达约 90.2%, TC 去除率约 82.1%, 说明 LLWR-FMS 体系本身具有一定的自净力, 这得益于材料表面 DRC 结构的形成, 能诱发污染物与催化剂表面贫/富电子区相互作用失电子裂解^[19]. 同时, 在 0.1 mmol/L H_2O_2 微调下, LLWR-FMS 体系水自净力得到显著增强, 相同时间内, CIP 和 TC 的去除率分别提升至 95.2% 和 97.1%.

对于实际水体, NOM 的广泛存在易与微量的 ECs 络合形成更加稳定、复杂的复合物, 进一步增加 ECs 去除的难度. 本研究中, 利用 FA 作为典型的腐殖酸类 NOM 模拟对 LLWR-FMS 体系净水性能的影响. 如图 3b 所示, 在低浓度 1 和 5 ppm 的 FA 存在时, 反应初始阶段受抑制明显. 在 5 min 内, LLWR-FMS 体系对于目标污染物 CIP 的去除率降至 62.9% 和 67.2%; 当加入 0.1 mmol/L H_2O_2 时, 反应 5 min 内 CIP 去除率快速提升约 16.6% 和 7.7%. 然而, 随着 FA 浓度增大至 10 ppm, LLWR-FMS 体系自净化性能受到明显抑制, 60 min 内 CIP 仅去除约 72%; 当加入 H_2O_2 时, CIP 的去除并没有明显改善. 这是由于高浓度 FA 分子在催化剂表面吸附, 阻碍 ECs 与表面活性位点间的接触通道造成的.

进一步地, 采用取自珠江支流江水进行实验, 水样经定性滤纸过滤后用于配制 ECs 溶液, 滤后水的总有机碳 (TOC) 含量为 5.46 mg/L. 如图 3c 所示, 分别展示了 LLWR-FMS 体系对江水中浓度为 0.2、0.5 和 1 ppm 的 CIP 和 TC 的去除效果. 可以看出, LLWR-FMS 体系对于实际水体中低浓度的 ECs 表现出显著的特异性去除. 对于 0.2、0.5 和 1 ppm 三种浓度梯度中, 15 min 内 CIP 的去除率分别高达约 96.1%、99.5% 和 90.8%, 充分展现了该体系在实际水体中优越的适应性和反应活性. 对于结构复杂的 TC 而言, 15 min 内的去除率分别约为 72.3%、27.8% 和 47.4%, 在微量 H_2O_2 的协助下, 其去除效果能显著提高至 81.9%、77.2% 和 86.1%. 此外, 通过三维荧光光谱 (EEM) 对处理前后天然水体成分进行分析. 如图 3d 所示, 在 $\lambda_{\text{EX}}/\lambda_{\text{EM}}=268/410$ nm 和 $\lambda_{\text{EX}}/\lambda_{\text{EM}}=320/410$ nm 范围内的荧光峰对应于水中的复杂的 NOM, 包括腐殖酸类有机物及可溶性微生物副产物^[19], $\lambda_{\text{EX}}/\lambda_{\text{EM}}=270/413$ nm 处则对应于溶解的 CIP. 在微量 H_2O_2 协助下, 反应 15 min 后, 水中 NOM 和 CIP 的荧光信号显著削弱, 特别是 CIP 特征峰的荧光强度几乎完全消失, 并且在 $\lambda_{\text{EX}}/\lambda_{\text{EM}}=280/450$ nm 处出现新的弱荧光信号, 对应于 CIP 降解产生的小分子中间产物. 同时, 水溶液 TOC (6.42 mg/L, 含 CIP) 快速降低至约 2.95 mg/L, 去除率达 54%. 图 3e 展现了微量 H_2O_2 协助下 LLWR-FMS 体系在去除江水中低浓度的 ECs 的重复稳定性, 每次实验完成后, 将催化剂滤出收集并烘干, 用于下次循环实验, 其间不添加新的催化剂. 结果表明, 5 次重复测试中 CIP 的去除率均高达 95% 以上, 充分说明 H_2O_2 微调的 LLWR-FMS 体系具有良好的扩增实际微污染水自净力性能.

3.3 微量 H_2O_2 微调增强 LLWR-FMS 体系水自净化机制

利用 Raman 光谱检测反应过程中 LLWR-FMS 表面局域水分子氢键网络结构的变化, 以此反映界面相互作用过程. 如图 4a 所示, 单纯水分子在 3200~3700 cm^{-1} 范围内表现出连续的 Raman 信号, 分别对应于水分子间四配位氢键水合水 ($4\text{-HB}\cdot\text{H}_2\text{O}$)、二配位氢键水合水 ($2\text{-HB}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 和自由的阳离子水合水 ($\text{M}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$) 的伸缩振动^[20,21]. 在引入污染物分子 (CIP) 后, 三种类型水分子的 Raman 信号往高值偏移, 这归因于 CIP 结构中的酚羟基 ($-\text{OH}$) 和氨基 ($-\text{NH}_2$) 官能团与水分子 H、O 原子间氢

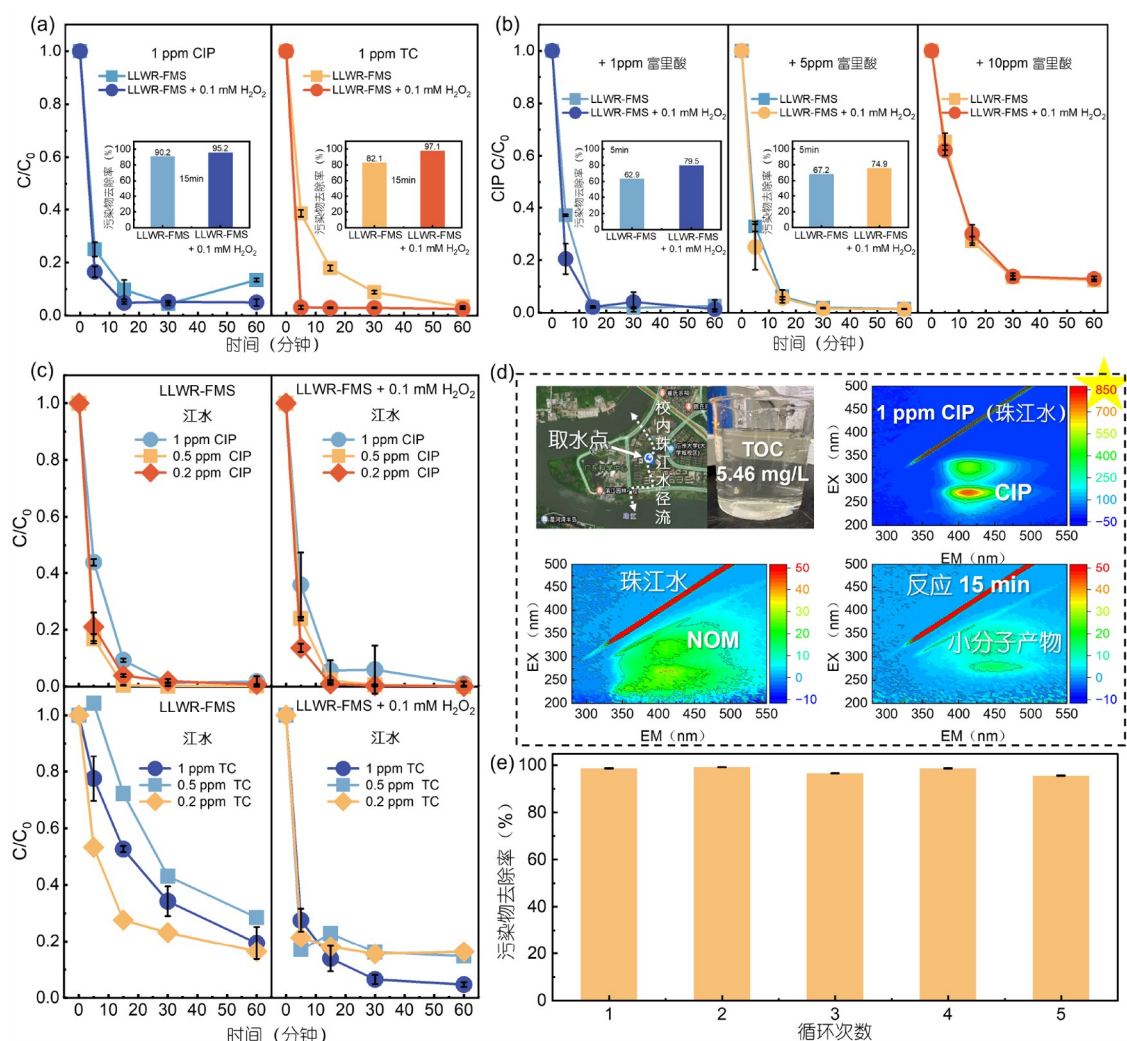


图 3 (网络版彩图) LLWR-FMS体系的水净化性能。(a) 微量 H_2O_2 协助下LLWR-FMS体系对于水中环丙沙星及盐酸四环素的净化性能;(b) 不同浓度的FA对LLWR-FMS体系净化性能的影响;(c) 珠江水体系中LLWR-FMS体系对低浓度抗生素的去除性能;(d) 反应后溶液的三维荧光光谱(EEM);(e) LLWR-FMS体系在江水体系中的稳定性评价

Figure 3 (Color online) Water purification performance of LLWR-FMS system. (a) Purification performance of LLWR-FMS system for CIP and TC in water assisted by trace H_2O_2 ; (b) influence of FA with different concentrations for the purification performance of the LLWR-FMS system; (c) removal performance of LLWR-FMS system for antibiotics at low concentrations in the Pearl River water system; (d) three-dimensional fluorescence spectroscopy (EEM) of the solution after reaction; (e) stability evaluation of LLWR-FMS in the river water system.

键相互作用引起的局部氢键网络扭曲(图4b)。当催化剂加入后, 取悬浊液进行测试, 将显微镜下的视野锁定在较大的悬浮颗粒, 并调整激光照射到催化剂表面。可以发现, Cat.+CIP体系相比于CIP水溶液, 其催化剂表面水分子结构发生了显著改变。其中, $4\text{-HB}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{-HB}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 分子的Raman信号分别往低值偏移约 31.0 和 7.0 cm^{-1} , 且游离 $\text{M}^+\cdot\text{H}_2\text{O}$ 分子的Raman信号消失。这是由于水分子与催化剂的亲水性表面发生吸附所致, 二者间的相互作用能够抵消CIP分子对局部水氢键网络

的影响。加入微量 H_2O_2 后, $4\text{-HB}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $2\text{-HB}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 分子的信号振动继续往低值偏移, 且信号强度明显减弱, 说明 H_2O_2 在与表面活性位点(Fe/Mo)接触引起催化剂表面亲水性的降低, 这有利于水中ECs分子与催化剂表面更有效的接触。

进一步地, 结合液体DMPO/TEMP-EPR技术检测 H_2O_2 协助下LLWR-FMS体系驱动ECs降解机制。具体地, 分别配制 250 mmol/L 的DMPO水溶液和甲醇溶液作为捕获剂用于检测在反应过程中产生的ROS, 包

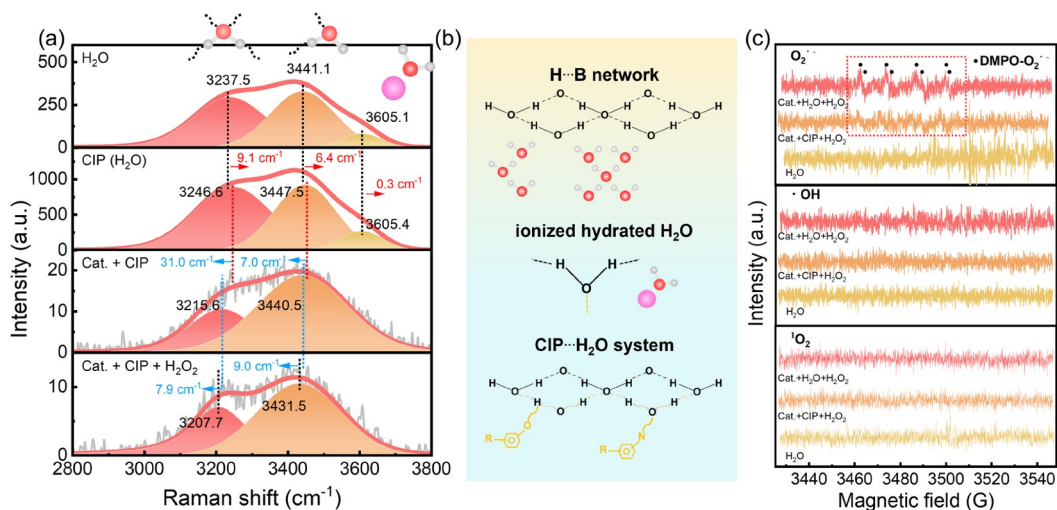


图4 (网络版彩图) LLWR-FMS体系降解ECs机理分析. (a) 催化剂表面水分子氢键网络变化及(b)相应的示意图; (c) 反应过程中生成ROS的EPR波谱

Figure 4 (Color online) Mechanistic analysis of LLWR-FMS system in degrading ECs. (a) Changes of hydrogen bonding networks between water molecules on the catalyst surface and (b) the corresponding schematic diagram; (c) EPR spectra of ROS during the reaction.

括 $\bullet\text{OH}$ 、 $\text{O}_2^{\bullet-}$; 并配制20 mmol/L的TEMP水溶液用于检测单线态氧($^1\text{O}_2$). 如图4c所示, 在微量 H_2O_2 的触发下, LLWR-FMS体系表现出4个连续的峰信号, 对应于DMPO- $\text{O}_2^{\bullet-}$ 自旋加成信号, 这表明 H_2O_2 的引入触发水中惰性DO分子在LLWR-FMS表面富电子区得电子还原^[14]. 当ECs存在时, LLWR-FMS体系中同样检测到DMPO- $\text{O}_2^{\bullet-}$ 信号, 但其强度有所减弱, 说明在反应过程中 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 可能参与污染物的去除; 同时, $\text{O}_2^{\bullet-}$ 信号仍存在, 说明其在源源不断生成, 预示着反应界面存在电子供体为DO的还原提供电子, 即富电子的ECs分子. ECs能通过与材料表面贫电子区的 π - π 相互作用及Fe/Mo多级富电子区的阳离子- π 相互作用为反应界面提供电子, 并裂解成小分子片段^[19]; 来自于污染物的电子则通过催化剂表面Fe-S $\cdots$ Mo-S键桥快速聚集至富电子区用于DO活化产生 $\text{O}_2^{\bullet-}$, 并驱动水自净化^[20,22]. 此外, 在反应过程中未检测到 $\bullet\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$, 可能是活性物种存在寿命极短导致EPR波谱未有效捕获其信号.

三重串联四极杆液质联用仪(LC-MS)分析了微量 H_2O_2 的触发下CIP降解的中间产物. 图5a为CIP原样及反应5 min后溶液的色谱图. 可以看出, CIP的主要特征峰出现在6.165 min处, 随着反应进行, CIP的信号峰显著减弱, 并出现一系列产物信号, 表明CIP分子被有效去除和转化. 图5b, c分别展示了CIP降解过程的产物片段质谱图及其降解路径推测. CIP分子质子化

后的质荷比为 $m/z=332.1$, 其结构包括哌嗪环(片段1)、F原子(片段2)、吡啶酮环(片段3)和其他官能团(片段4)^[23]. 其中, CIP中的主要活性中心为哌嗪环^[24], 由于其具有较高的电子密度, 易受攻击而断裂, 且F原子在反应过程中易脱除. 据此, 推测CIP可能的降解路径为: 首先, CIP结构中哌嗪环被自由基($\text{O}_2^{\bullet-}$ 等)氧化、脱F后形成P1 ($m/z=344.2$); 随着P1片段中-C=O基团逐步脱落形成P2 ($m/z=316.2$)和P3 ($m/z=302.2$); P3片段中含氨基片段和羧基基团(片段4)断裂形成P4 ($m/z=243.2$); 进一步地, 通过污染物供电子及溶液中游离的ROS攻击, P4片段中吡啶酮环逐步开环并脱去环丙基形成P5 ($m/z=140.1$)、P6 ($m/z=126.0$)及P7 ($m/z=110.0$)等小分子片段; 随着反应的进行, 最后逐步矿化为 CO_2 和 H_2O .

综上, 在LLWR-FMS扩增的水自净化体系中, 微量 H_2O_2 触发催化剂表面局域水分子间氢键网络扭曲, 为污染物与材料表面活性位点间的接触打开通道, 有利于ECs通过阳离子- π 、 π - π 相互作用直接供电子裂解, 而来自于污染物的电子则通过催化剂表面Fe-S $\cdots$ Mo-S键桥快速聚集至富电子区用于水中DO活化快速活化生产 $\text{O}_2^{\bullet-}$ 参与污染物的净化. 该体系有效克服水净化过程“端口-通道”效应, 有效扩增水自净力, 实现了复杂天然微污染水体的高效、低能耗净化(图5d).

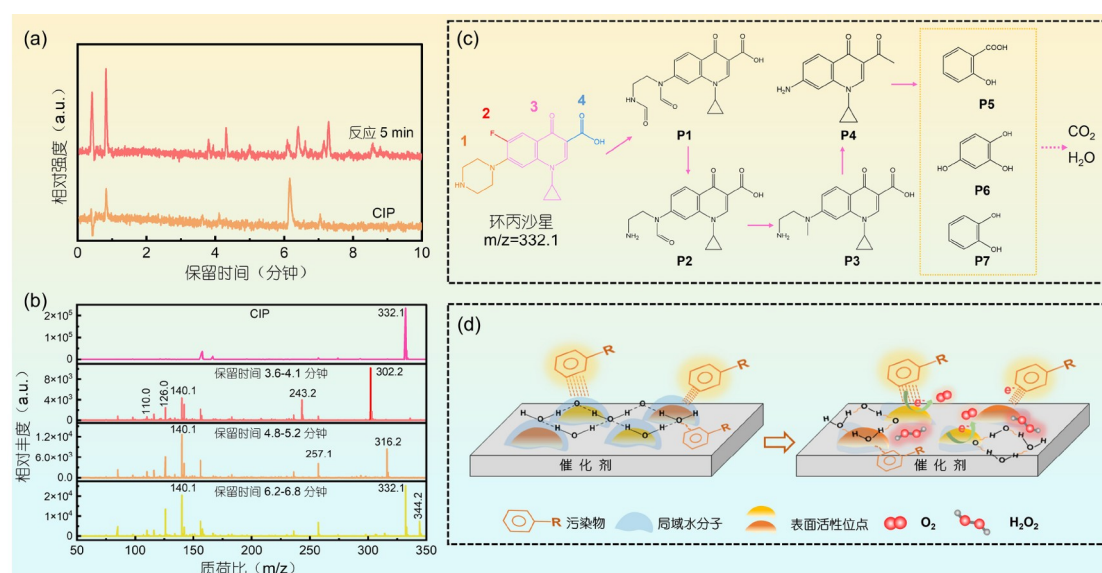


图5 (网络版彩图) LLWR-FMS体系中间产物分析. (a) CIP及反应5 min的色谱图及(b)不同保留时间对应产物的质谱图; (c) CIP降解产物路径分析; (d) 反应机理图

Figure 5 (Color online) Analysis of intermediate products of LLWR-FMS system. (a) Chromatograms of CIP and reaction for 5 min and (b) mass spectra of the corresponding products with different retention times; (c) degradation path analysis of CIP; (d) diagram of the reaction mechanism.

4 结论

(1) 成功制备了新型DRC水处理催化剂(LLWR-FMS)用于构建增强型水自净化体系. 实验表明, 在天然江水体系中, LLWR-FMS水净化体系能去除水中90%以上的CIP, 且不受水环境中NOM干扰, 具有良好的适应性和稳定性. 在仅0.1 mmol/L的 H_2O_2 微调下, LLWR-FMS体系对江水中TC的去除率在15 min内甚

至能提高约50%.

(2) Raman及EPR结果揭示在反应过程中, 微量 H_2O_2 分子触发LLWR-FMS表面局域水分子间氢键网络扭曲, 为污染物与表面活性中心快速接触打开通道, 强化惰性污染物和DO间的传质, 突破水自净化过程“端口-通道”效应, 有效扩增水自净力, 实现ECs的高效、低耗去除, 极大降低水处理成本.

参考文献

- Wang F, Xiang L, Sze-Yin Leung K, Elsner M, Zhang Y, Guo Y, Pan B, Sun H, An T, Ying G, Brooks BW, Hou D, Helbling DE, Sun J, Qiu H, Vogel TM, Zhang W, Gao Y, Simpson MJ, Luo Y, Chang SX, Su G, Wong BM, Fu TM, Zhu D, Jobst KJ, Ge C, Coulon F, Harindintwali JD, Zeng X, Wang H, Fu Y, Wei Z, Lohmann R, Chen C, Song Y, Sanchez-Cid C, Wang Y, El-Naggar A, Yao Y, Huang Y, Cheuk-Fung Law J, Gu C, Shen H, Gao Y, Qin C, Li H, Zhang T, Corcoll N, Liu M, Alessi DS, Li H, Brandt KK, Pico Y, Gu C, Guo J, Su J, Corvini P, Ye M, Rocha-Santos T, He H, Yang Y, Tong M, Zhang W, Suanon F, Brahushi F, Wang Z, Hashsham SA, Virta M, Yuan Q, Jiang G, Tremblay LA, Bu Q, Wu J, Peijnenburg W, Topp E, Cao X, Jiang X, Zheng M, Zhang T, Luo Y, Zhu L, Li X, Barceló D, Chen J, Xing B, Amelung W, Cai Z, Naidu R, Shen Q, Pawliszyn J, Zhu Y, Schaeffer A, Rillig MC, Wu F, Yu G, Tiedje JM. *Innovation*, 2024, 5: 100612
- Jiang Y, Ran J, Mao K, Yang X, Zhong L, Yang C, Feng X, Zhang H. *Ecotoxicol Environ Saf*, 2022, 236: 113464
- Wang B, Li WJ, Wang T, Li J, Xu XY, Zhang L, Hou LA. *Sci Technol Rev*, 2024, 42: 6-17 (in Chinese) [王斌, 李文嘉, 王涛, 李江, 许晓毅, 张林, 侯立安. 科技导报, 2024, 42: 6-17]
- Sun YT, Lin YH, Cai XY, Zhang ZT, Zhang FG, Hu C, Lyu L. *Energy Environ Pro*, 2023, 2: 187-195 (in Chinese) [孙英涛, 林业泓, 蔡璇英, 张致泰, 张发根, 胡春, 吕来. 能源环境保护, 2023, 2: 187-195]
- Liu X, Lv K, Deng C, Yu Z, Shi J, Johnson AC. *Environ Pollution*, 2019, 252: 1532-1538

- 6 Cai W, Zhang P, Xing X, Lyu L, Zhang H, Hu C. *Water Res*, 2023, 245: 120541
- 7 Zhan S, Zhang H, Mi X, Zhao Y, Hu C, Lyu L. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 8333–8343
- 8 Cao W, Luo Y, Cai X, Wang S, Hu C, Lyu L. *J Hazard Mater*, 2021, 412: 125191
- 9 Zhang F, Song Y, Hu C, Lyu L. *Environ Sci*, 2021, 42: 2360–2369 (in Chinese) [张帆, 宋阳, 胡春, 吕来. 环境科学, 2021, 42: 2360–2369]
- 10 Wang L, Huang X, Han M, Lyu L, Li T, Gao Y, Zeng Q, Hu C. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 257: 117904
- 11 Gao B, Tan J, Wang R, Zeng Q, Wen Y, Zhang Q, Wang J, Zeng Q. *J Hazard Mater*, 2024, 479: 135719
- 12 Lyu L, Zhang L, Hu C. *Environ Sci-Nano*, 2016, 3: 1483–1492
- 13 Lyu L, Zhang L, He G, He H, Hu C. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 7153–7164
- 14 Lyu L, Lu C, Sun Y, Cao W, Gao T, Hu C. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 320: 121871
- 15 Remedios-Díaz Y, Delgado S, Calderón JC, Calvillo L, del Carmen Arévalo M, Pastor E. *ChemElectroChem*, 2024, 11: e202300673
- 16 Bai H, Yang Y, Dong M, Yuan H, Huang Y, Liu X, Ni C. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2024, 358: 124430
- 17 Fang Z, Xia Y, Zhang L, Liu J, Li J, Hu B, Li K, Lu Q, Wang L. *Appl Catal B-Environ Energy*, 2024, 346: 123769
- 18 Singh MK, Chettri P, Tripathi A, Tiwari A, Mukherjee B, Mandal RK. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 15817–15823
- 19 Cao W, Wang Z, Zhang P, Sun Y, Xie Z, Hu C, Wang S, Huang G, Lyu L. *Environ Sci Technol*, 2023, 57: 2837–2845
- 20 Cao W, Hu C, Zhang P, Qiu T, Wang S, Huang G, Lyu L. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2023, 120: e2311920120
- 21 Wang YH, Zheng S, Yang WM, Zhou RY, He QF, Radjenovic P, Dong JC, Li S, Zheng J, Yang ZL, Attard G, Pan F, Tian ZQ, Li JF. *Nature*, 2021, 600: 81–85
- 22 Cao W, Han M, Lyu L, Hu C, Xiao F. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11: 16496–16505
- 23 Fan A, Shi Y, Liu Y, Tan P, Chen Y, Qiu H, Xu B, Lan G. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12: 112377
- 24 Jia Z, Lv R, Guo LJ, Zhang J, Li R, Liu J, Fan C. *Sep Purif Technol*, 2021, 257: 117872

Trace H₂O₂-triggered Fe/Mo-multistage DRCs driving H-bond network distortion of water molecules for enhancing self-purification capacity of micro-polluted water

Wenrui Cao^{1,2}, Ting Qiu³, Rong Li³, Yi Liu³, Lexi Zheng³, Chun Hu¹, Lai Lyu^{1,3*}

¹ Institute of Environmental Research at Greater Bay, Guangzhou University/Ministry of Education Key Laboratory of Water Quality Safety in Pearl River Delta, Guangzhou 510006, China

² Department of Chemistry, City University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China

³ School of Environmental Science and Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

*Corresponding author (email: lyulai@gzhu.edu.cn)

Abstract: Water self-purification dominated by chemical oxidation process depends on the random and disordered interactions between inert dissolved oxygen molecules and structurally stable emerging contaminants (ECs), resulting in an extremely low purification efficiency. This study proposes an innovative strategy by preparing a polarity-enhanced dual reaction centre catalyst (LLWR-FMS) and constructing the electron transfer channel between adsorbed ECs and the endogenous media in water. As a result, the interaction between them is enhanced, which effectively enhances the self-purification capacity of water. Specifically, in actual river water, the LLWR-FMS system can remove over 90% of ciprofloxacin and shows good adaptability and satisfactory stability. Under the trigger of only 0.1 mmol/L H₂O₂, the removal rate of tetracycline hydrochloride can increase by ~50% within 15 min.

Keywords: water self-purification capacity, dual reaction center, emerging contaminants, trace H₂O₂, low consumption

doi: [10.1360/SSC-2024-0195](https://doi.org/10.1360/SSC-2024-0195)