

ZIF-8 衍生碳增强 Cu₂O/ZnO 光芬顿催化

范郑洋,毛辉麾*

(常州大学石油化工学院,江苏常州 213164)

摘要:通过 ZIF-8 热解衍生的氮掺杂碳 (NC) 基体负载 p 型 Cu₂O 与 n 型 ZnO 半导体,构建具有强内建电场的异质结复合催化剂 Cu₂O/ZnO@NC,旨在实现高效光芬顿催化降解有机污染物。实验结果表明,NC 的引入通过形成 Cu-N 配位键优化了 Cu 活性位点的电子结构,同时其三维导电网络显著提升了界面电荷传输效率。XPS 与 Mott-Schottky 分析证实,p-n 结内建电场驱动载流子定向分离,结合氧缺陷介导的非自由基路径,使体系在活化过一硫酸盐 (PMS) 过程中以单线态氧 (¹O₂) 为主导活性物种 (贡献率 73%)。催化性能测试显示,Cu₂O/ZnO@NC-2 在 30 min 内激活 PMS 对 RhB 的降解效率达 95%,一级动力学常数 (0.139 7 min⁻¹) 是 Cu₂O/ZnO+PMS 的 3~5 倍,且循环 5 次后仍保持 82.1% 的活性。该研究为设计非均相光芬顿催化剂提供了界面电子调控与多路径协同活化的新策略。

关键词:P-N 结;内建电场;光 Fenton;非自由基;单线氧

中图分类号:TQ31

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)12-0164-09

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.12.028

Construction of ZIF-8 derived carbon enhanced Cu₂O/ZnO for a highly active photo-Fenton catalytic system

FAN Zheng-yang, MAO Hui-hui*

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: A heterojunction composite catalyst (Cu₂O/ZnO@NC) with a strong built-in electric field is constructed through loading p-type Cu₂O and n-type ZnO semiconductors onto a nitrogen-doped carbon (NC) matrix derived from ZIF-8 pyrolysis. Experimental results show that the addition of NC optimizes the electronic structure of Cu active sites through forming Cu-N coordination bonds, and its three-dimensional conductive network enhances the interface charge transport efficiency significantly. XPS and Mott-Schottky analysis suggests that the built-in electric field of the p-n junction drives the directional separation of charge carriers, along with the non-radical path mediated by oxygen vacancies, making the system take singlet oxygen as the dominant active species (contribution rate 73%) in the activation of persulfate (PMS) process. Catalytic performance test indicates that Cu₂O/ZnO@NC-2 has activated PMS in 30 minutes, which achieves a degradation efficiency of 95% for RhB. The first-order kinetic constant is 0.139 7 min⁻¹, which is 3-5 times that of the unmodified system (Cu₂O/ZnO+PMS). After cycling 5 times, Cu₂O/ZnO@NC-2 remains 82.1% of its initial activity. This study provides a new strategy for interface electron regulation and multi-path synergistic activation in the design of heterogeneous photo-Fenton catalysts.

Key words: P-N junction; built-in electric field; photo-Fenton; non-radical; singlet oxygen

近年来,随着工业化进程加速与经济高速发展,水体环境中不断涌现的难降解复杂有机污染物,如酚类化合物、有机农药、多环芳烃、挥发性有机物,以及新兴污染物中的内分泌干扰物、药物及个人护理用品等,已严重制约水资源循环利用。这类污染物不仅具有难降解性、生物毒性、致癌性和内分泌干扰特性^[1],更对生态系统和人类健康构成严重威胁。传统水处理技术,如絮凝沉淀、吸附分离等,难以实现对此类污染物的彻底去除^[2],这使得难降解复杂有机物的高效去除成为环境治理领域研究热点。

在高级氧化技术(AOPs)体系中,过硫酸盐活化

技术凭借其氧化剂稳定性高、活化方式多样、产物环境友好等优势脱颖而出^[3]。相较于高锰酸盐、臭氧等传统氧化剂,过硫酸盐活化后能产生多种自由基(SO₄·⁻、·OH)及非自由基活性物种(¹O₂、高价金属物种),特别是非自由基途径因其高效性、选择性和抗干扰能力,在复杂水环境治理中展现出独特优势^[4]。值得注意的是,通过催化剂结构调控实现非自由基主导的定向降解机制,已成为当前研究的重要方向^[5-7]。

基于此,本研究构建新型 Cu₂O/ZnO@NC 复合催化剂体系,其设计理念包含以下创新点:①通过 p

收稿日期:2025-03-06;修回日期:2025-10-12

基金项目:常州市社会发展项目(CE20235038)

作者简介:范郑洋(1999-),男,硕士生,研究方向为纳米功能材料,254787987@qq.com;毛辉麾(1981-),男,博士后,副教授,研究方向为石墨相氮化碳、石墨烯等碳质材料的研究开发及其在光催化和双碳技术方面的应用等,通讯联系人,maohuihui_beijing@126.com。

型半导体 Cu₂O 与 n 型半导体 ZnO 构建 p-n 异质结,利用内建电场效应促进载流子分离,同时借助 ZnO 的电子弥散效应优化 Cu 活性位点界面电子转移过程;②引入 ZIF-8 衍生的氮掺杂碳(NC)基体,通过石墨化碳层提升电荷传导效率,并借助氮配位作用调控铜物种电子结构^[8],实现金属-载体协同催化效应。该设计不仅突破单一半导体材料载流子复合率高的瓶颈,更通过原子级电子结构调控实现活性位点的精准设计。

理论研究表明^[9],在类芬顿反应中,Cu(I)/Cu(II)氧化还原循环效率直接影响过一硫酸盐(PMS)活化性能。传统铜基催化剂因 Cu(II)活化能垒较高易导致催化失活。而氮掺杂策略可有效调控铜位点电子云密度与分布,通过形成 Cu-N 配位结构同步降低 Cu(I)与 Cu(II)的活化能垒^[10],这一发现为本研究催化剂设计提供了重要理论支撑。通过系统研究材料结构与催化机理的构效关系,本研究将深入揭示非自由基主导的污染物降解机制,为开发高效稳定的水处理技术提供新思路。

1 实验部分

1.1 实验仪器

OTL-1200 管式炉,购于南京南大设备有限公司;100 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢水热反应釜,购自郑州豫华仪器制造有限公司;DHG-9035A 型鼓风干燥箱,购于上海鳌珍仪器制造有限公司;85-1B 型光化学反应仪,购于扬州大学城科教仪器有限公司;DH7000D 电化学工作站,购于东华分析仪器有限公司;其他仪器为实验室常规操作仪器。

1.2 实验试剂

一水乙酸锌、一水乙酸铜(99%)、2-甲基咪唑(2-MIM)、六水硝酸锌、过一硫酸盐(PMS)、罗丹明 B(RhB)、对苯醌(BQ)、组氨酸(L-HIS)和叔丁醇(TBA),均购自阿拉丁化学有限公司(中国);氢氧化钠、乙醇(EtOH)、甲醇(MeOH)、盐酸、重铬酸钾和草酸铵(AO),均购自国药控股化学试剂有限公司(中国);所有实验都使用蒸馏水;所有化学试剂均未进一步纯化。

1.3 实验步骤

1.3.1 催化剂制备

(1)第一步:制备 ZIF-8

根据文献^[11]记载的方法,通过改进的溶剂热反应合成 ZIF-8。将 4 mmol 的硝酸锌溶解在 10 mL 甲醇中,搅拌 30 min 得到均匀的溶液。将所得悬浮

液在 120℃ 下水热 24 h。通过离心收集白色颗粒,用甲醇洗涤数次,并在 60℃ 下干燥过夜。

(2)第二步:制备 NC

将 ZIF-8 在 900℃ 管中在 N₂ 气氛下煅烧 1 h,以 5℃/min 的加热速率流动,然后在使用前研磨成粉末,制备出 ZIF-8 衍生的 NC。

(3)第三步:合成 Cu₂O/ZnO@NC

采用水热法制备 Cu₂O/ZnO@NC 催化剂,无需额外的化学还原剂。将 15 mmol 乙酸铜和 15 mmol 乙酸锌一起加入 60 mL 去离子水中,并用超声将特定量的 NC(0.1~0.4 g)分散到该澄清溶液中 30 min。然后,将 3.0 g NaOH 溶解在 15 mL 去离子水中,缓慢滴加入上述溶液,并剧烈搅拌 60 min。将所得胶体悬浮液转移到不锈钢反应釜中,并在 180℃ 的烘箱中加热 24 h。最后,收集黑色产物,用乙醇和去离子水洗涤至中性 pH,并在烘箱中 60℃ 下干燥过夜。NC 添加量分别为 0、0.1、0.2、0.3、0.4 g,相应的 Cu₂O/ZnO@NC 复合催化剂标记 Cu₂O/ZnO、Cu₂O/ZnO@NC-1、Cu₂O/ZnO@NC-2、Cu₂O/ZnO@NC-3、Cu₂O/ZnO@NC-4。图 1 为合成流程示意图。

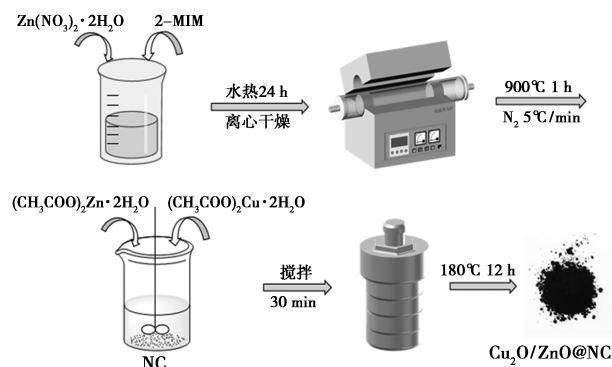


图 1 催化剂的合成流程图

为了进行比较,在相同的实验条件下用 5 mL 乙二醇取代 NC 制备了 Cu₂O/ZnO。

1.3.2 样品表征

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD)鉴定所制备固体样品的晶体结构,傅里叶红外光谱仪(FT-IR)表征其官能团,透射电镜(TEM)观察其形貌,全自动比表面及孔隙度分析仪(BET)检测其比表面积,X 射线光电子能谱分析仪(XPS)测量其组成和元素状态,电子顺磁共振光谱仪(EPR)检测反应产生的活性物质。

1.3.3 催化实验

向 100 mL 浓度为 10 mg/L 的罗丹明 B 溶液中

加入 20 mg 催化剂样品,先搅拌 20 min 以排除吸附作用对催化数据的影响,接着加入一定量的 PMS 进行类芬顿催化降解反应,每隔一段时间取样测吸光度,通过罗丹明 B 溶液浓度的标准曲线处理数据并制图制表分析结果,实验全程在自然光下进行。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}@ \text{NC}$ 的形貌及微观结构表征

对纯 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 及 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}@ \text{NC}$ 复合催化剂的晶体结构进行 XRD 表征分析,如图 2 所示。结果显示, $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}@ \text{NC}$ 复合催化剂在 $2\theta = 31.63^\circ$ 、 34.36° 、 36.07° 、 47.52° 、 56.48° 、 62.71° 、 67.85° 处呈现系列尖锐衍射峰,与六方纤锌矿结构 ZnO 的标准衍射图谱 (PDF #99-0111) 完美匹配,分别对应 (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103) 和 (112) 晶面,表明 ZnO 组分具有高度结晶性。同时,复合催化剂在 36.38° 、 52.79° 、 69.58° 和 77.24° 处出现的特征峰可明确归属于立方相 Cu_2O 的 (111)、(211)、(310) 和 (222) 晶面 (PDF #05-0667),证实 Cu_2O 的成功构筑。值得注意的是,与纯 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 体系相比,经 NC 复合后体系中 ZnO 与 Cu_2O 的主衍射峰位未发生明显偏移,且未检测到其他杂相 (如 CuO 或金属 Cu) 的特征峰,说明氮掺杂碳基体的引入未破坏原有半导体的晶体结构。这一结果证实复合催化剂中 ZnO- Cu_2O 异质结的有效构建,为后续界面电荷传输行为研究奠定了结构基础。

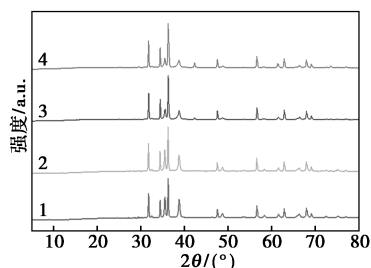
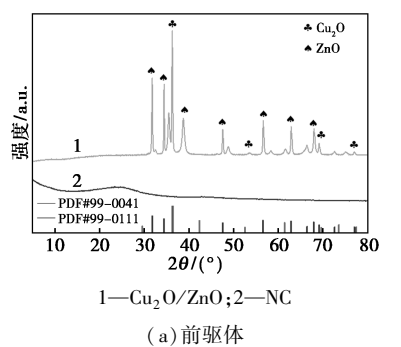


图 2 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}@ \text{NC}$ 及前驱体的广角 XRD 谱图

利用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}@ \text{NC}$ 复合催化剂的化学组成进行系统分析,如图 3 所示,揭示了 NC 的成功引入。图 3 中 445 cm^{-1} 和 620 cm^{-1} 处的弱振动峰分别归属于 Zn—O 四面体配位键及 Cu—O 立方相结构的特征伸缩振动,而 1610 cm^{-1} 处的吸收峰则对应吡啶型氮 (C=N) 的伸缩振动模式,三者共同佐证了复合催化剂中 ZnO、 Cu_2O 与 NC 组分的协同存在,与 XRD 表征结果相互印证。值得注意的是,相较于纯 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$,复合催化剂在 $400\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 区域出现显著的峰形展宽与重叠现象。这可能源于两方面因素,一是氮掺杂导致碳骨架中 C—N 键的弯曲振动^[12] (特征峰位于 $400\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 区间); 其二是碳基体对金属氧化物表面振动信号的屏蔽效应。该现象进一步验证了 NC 与金属氧化物组分间的强界面相互作用。

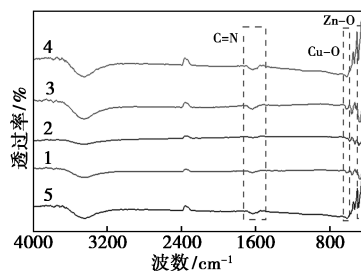


图 3 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}@ \text{NC}$ 相关样品的红外光谱图

使用透射电子显微镜 (TEM) 及高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 对 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}@ \text{NC}$ 复合催化剂的微观形貌与晶体结构进行系统表征,结果如图 4。由图 4(a)、(b) 可知,复合催化剂呈现规整的棒状形貌,其长度集中分布在 $2.5\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 区间内,显示出良好的尺寸均一性。图 4(c) HRTEM 图像可发现,催化剂表面存在 0.213 nm 和 0.281 nm 两种清晰晶格条纹,分别对应立方相 Cu_2O 的 (200) 晶面及六方纤锌矿 ZnO 的 (100) 晶面,直观证实了异质界面处 ZnO 与 Cu_2O 的共格生长特征。图 4(d) 元素面分布显示,Cu、Zn、O、C、N 元素在棒状结构上呈现均匀分散状态。其中,Cu 与 Zn 信号点阵分布高度重叠,表明 Cu_2O 与 ZnO 形成紧密异质结构;C、N 元素作为基底载体包覆于金属氧化物表面,构成三维导电网络;而 O 元素的空间分布与 Cu、Zn 信号高度关联,结合 ZIF-8 热解产物的特性 (主要生成 ZnO 与多孔碳),可推断复合催化剂中氧元素主要来源于金属氧化物晶格而非碳骨架残留。这种多组分协同分布结构为界面电荷传输提供了理想的

物理通道。

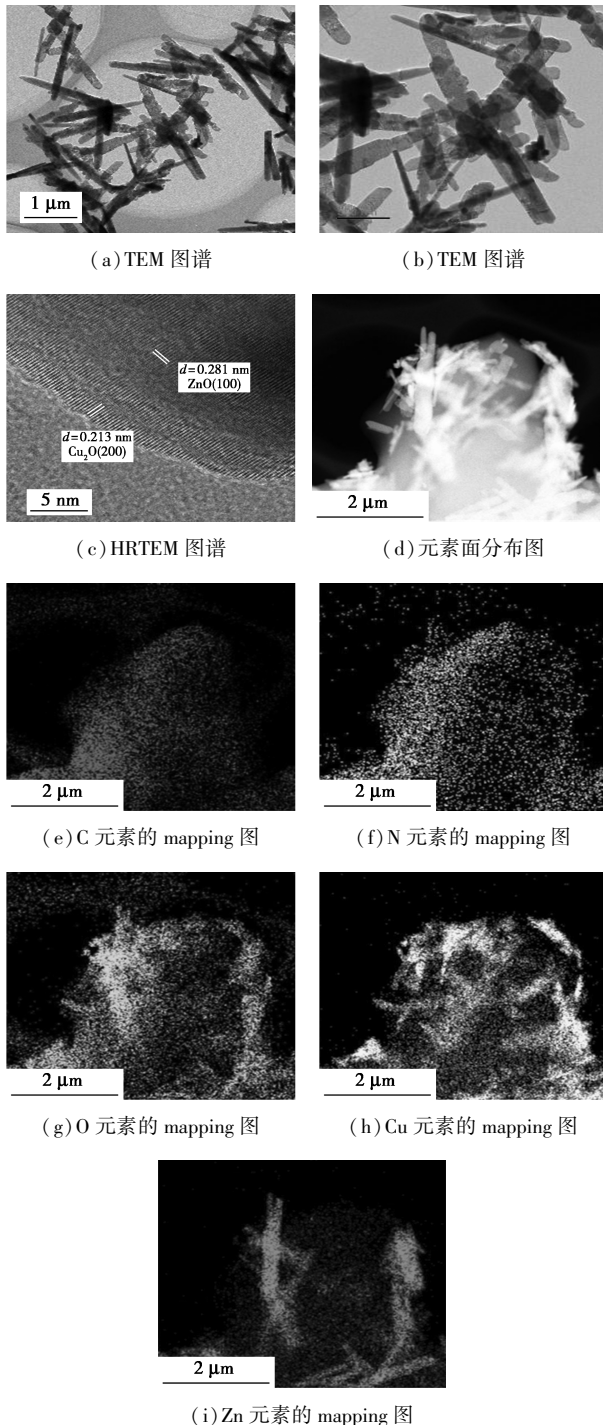


图 4 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}@ \text{NC}-2$ 的形貌及结构表征

通过氮气吸附-脱附等温线测试系统研究了碳基体引入对材料孔结构特性的影响,如图 5 所示。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}@ \text{NC}-2$ 与 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 的等温线均呈现典型 IV 型曲线特征,且在相对压力 0.4~0.9 区间存在明显滞后环,证实催化剂内部存在丰富的介孔结构,这与设计阶段通过 ZIF-8 碳化构建多级孔结构的预期高度吻合。BET 比表面积测试结果显示,

$\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}@ \text{NC}-2$ 的比表面积 ($5.8 \text{ m}^2/\text{g}$) 较纯相 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 的比表面积 ($2.9 \text{ m}^2/\text{g}$) 显著提升 1 倍,这主要归因于氮掺杂碳基体的三维多孔网络对金属氧化物颗粒的分散作用。通过 BJH 脱附孔径分布分析发现(图 5 插图),复合催化剂的孔径分布范围为 10~60 nm,比纯 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 的 5~40 nm 明显拓宽,且在 15~30 nm 区间形成优势孔道集中分布,表明 NC 的引入不仅增加了介孔数量,更通过碳-金属氧化物界面相互作用实现了孔结构的协同优化。这种多级孔结构的构筑有利于暴露更多活性位点,同时为反应物分子传输提供高效通道,对提升催化性能具有重要促进作用。

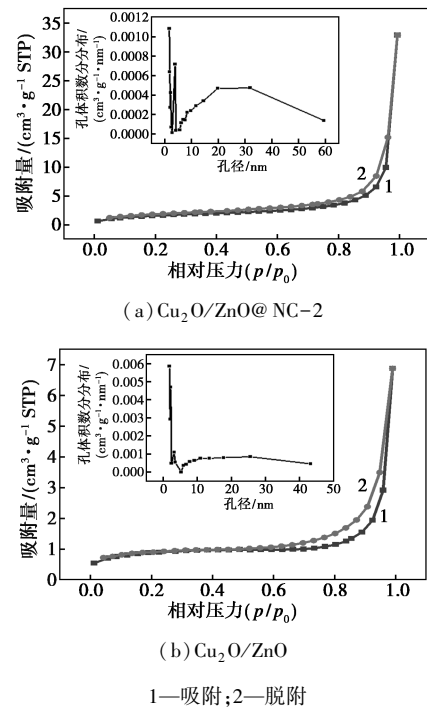
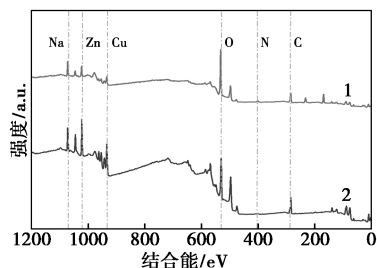


图 5 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}@ \text{NC}-2$ 和 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 的氮气吸脱附曲线以及孔径分布

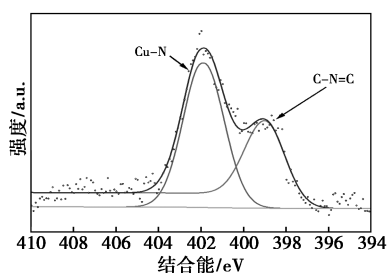
通过 X 射线光电子能谱(XPS)系统解析 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}@ \text{NC}-2$ 复合催化剂的元素化学态及电子结构演变,如图 6。图 6(a)全谱分析显示 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ZnO}@ \text{NC}-2$ 中存在 C 1s(284.8 eV)、N 1s(399.0 eV)、Cu 2p(933.5 eV)、O 1s(531.5 eV)和 Zn 2p(1021.0 eV)特征信号峰,与 EDS 元素面分布结果完全匹配,证实复合催化剂的多组分协同构筑特征。图 6(b) N 1s 谱在 399.01 eV 和 401.87 eV 处呈现双峰特征,分别对应吡啶型氮(C—N=C)及金属-氮配位(Cu—N)结构^[13]。其中 Cu—N 键的显著存在表明氮掺杂碳基体与铜活性位点形成强电子耦合。图 6(e) Zn 2p 精细谱显示,纯 ZnO 中 Zn 2p_{3/2}和 Zn 2p_{1/2}

结合能分别位于 1 021.02 eV 和 1 044.03 eV, 形成典型 Zn^{2+} 特征。当 ZnO 与 Cu_2O 复合后, 峰位红移至 1 022.71 eV/1 045.76 eV (Cu_2O/ZnO), 而引入 NC 后进一步红移至 1 021.59 eV/1 044.60 eV ($Cu_2O/ZnO@NC-2$)。这种连续红移现象表明, ZnO 与 Cu_2O 复合引发 Zn^{2+} 电子向 Cu^+ 转移; NC 通过 N—Cu 配位作用强化 Zn^{2+} 的电子扩散, 证实异质结界面内建电场的梯度增强效应。图 6(f) Cu 2p 谱中, 纯 Cu_2O 在 933.46 eV ($Cu 2p_{3/2}$) 和 953.30 eV ($Cu 2p_{1/2}$) 处呈现 Cu^+ 特征峰, 伴有的 942.25 eV 卫星峰证实无 Cu^{2+} 存在。与 ZnO 复合后, Cu^+ 特征峰蓝移 0.8 eV, NC 复合后进一步蓝移 1.2 eV, 表明 Cu^+ 的电子云密度显著增加。这一现象与 Zn 2p 红移趋势形成镜像对称, 证实异质结界面存在由 ZnO 指向 Cu_2O 的定向电子转移通道, 且 NC 的引入通过 N—Cu 配位作用进一步强化该电子转移驱动力。图 6(d) O 1s 谱显示, 纯 ZnO 中 529.43 eV (晶格氧 O_{lat}) 与 531.49 eV (吸附氧 O_{ads}) 的峰面积比为 3:1, 而 $Cu_2O/ZnO@NC-2$ 中晶格氧 (529.90 eV) 与吸附

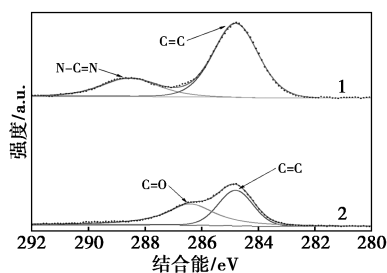


1— $Cu_2O/ZnO@NC-2$; 2— Cu_2O/ZnO

(a) 全谱

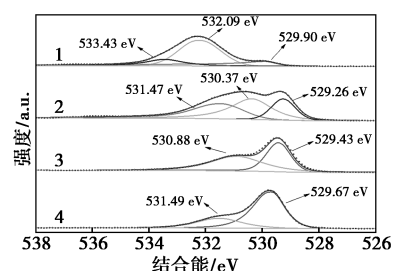


(b) $Cu_2O/ZnO@NC-2$ 的 N 1s 图谱



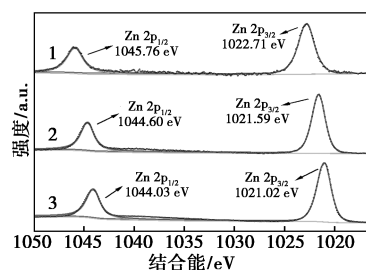
1— $Cu_2O/ZnO@NC-2$; 2— Cu_2O/ZnO

(c) C 1s 图谱



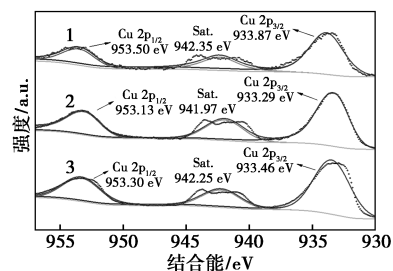
1— $Cu_2O/ZnO@NC-2$; 2— Cu_2O/ZnO ; 3— Cu_2O ; 4—ZnO

(d) O 1s 图谱



1— $Cu_2O/ZnO@NC-2$; 2— Cu_2O/ZnO ; 3—ZnO

(e) Zn 2p 图谱



1— $Cu_2O/ZnO@NC-2$; 2— Cu_2O/ZnO ; 3— Cu_2O

(f) Cu 2p 图谱

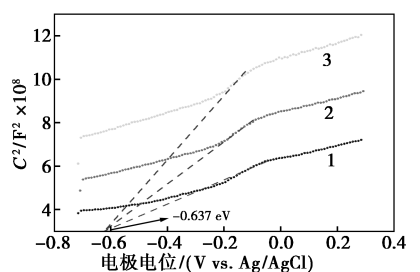
图 6 $Cu_2O/ZnO@NC-2$ 和 Cu_2O/ZnO 的 XPS 谱图
氧 (532.09 eV) 比例降至 2:1, 并新增 533.43 eV 处的羟基氧 ($-OH$) 峰。结合碱性合成条件分析, 碳基体的引入加速了 Zn^{2+} 的羟基化过程, 即生成 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 前驱体, 在快速结晶过程中导致晶格氧缺失, 形成大量氧空位 (O_v)^[14]。理论计算表明^[15], 氧空位可作为电子陷阱促进载流子分离, 同时增强 PMS 在催化剂表面的吸附活化能力。

2.2 $Cu_2O/ZnO@NC-2$ 的电化学性能

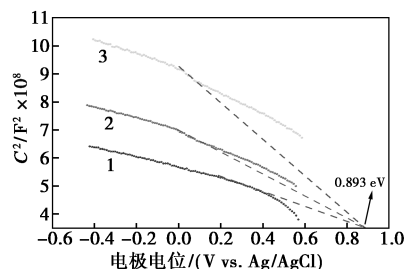
通过 Mott-Schottky (MS) 测试系统研究半导体异质结的能带结构特征, 结果如图 7 所示。由图 7 (a) 可知, 纯 ZnO 在不同频率 (1~3 kHz) 下的 MS 曲线均呈现正斜率特征, 其平带电位 (E_{fb} vs. Ag/AgCl) 为 -0.637 eV, 符合典型 n 型半导体特性。如图 7 (b) 所示, 纯 Cu_2O 的 MS 曲线表现出负斜率特征, 对应平带电位为 0.893 eV, 确认为 p 型半导体。根据公式^[16] E_{fb} (vs. NHE) = E_{fb} (vs. Ag/AgCl) + 0.197 eV 进行电位转换, 计算得到 ZnO 与 Cu_2O 的平带电位

分别为 -0.44 eV 和 1.09 eV (vs.NHE), 这为后续异质结能带匹配分析提供了关键参数。

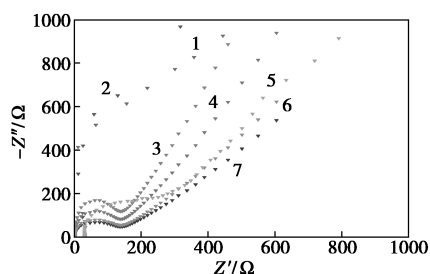
图 7(c) 为各材料的电化学阻抗谱 (EIS)。纯 Cu₂O/ZnO 的 Nyquist 曲线呈现较大圆弧半径, 对应电荷转移电阻 (*R*_{ct}) 为 158 Ω。Cu₂O/ZnO@NC 复合催化剂的圆弧半径显著缩小, *R*_{ct} 值降低至 42 Ω, 且随碳含量增加呈现梯度下降趋势。该现象归因于: ①NC 的三维导电网络为电子传输提供快速通道; ②Cu-N 配位键的形成优化了金属-载体界面电子耦合; ③异质结内建电场的协同作用加速载流子分离效率。这种低阻抗特性与 XPS 揭示的电子结构调控机制高度契合, 共同证实复合催化剂具备优异的电荷传输动力学性能。



1—1 000; 2—2 000; 3—3 000
(a) ZnO 的莫特-肖特基曲线



1—1 000; 2—2 000; 3—3 000
(b) Cu₂O 的莫特-肖特基曲线



1—Cu₂O; 2—ZnO; 3—Cu₂O/ZnO@NC-1; 4—Cu₂O/ZnO@NC-2;
5—Cu₂O/ZnO@NC-3; 6—Cu₂O/ZnO@NC-4; 7—Cu₂O/ZnO
(c) 电化学阻抗谱

图 7 莫特-肖特基曲线及电化学阻抗谱

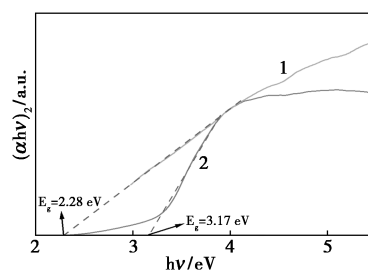
2.3 能带结构分析

通过 Tauc 曲线法系统解析 ZnO 与 Cu₂O 的能带结构特征, 如图 8(a) 所示。结果表明, ZnO 与

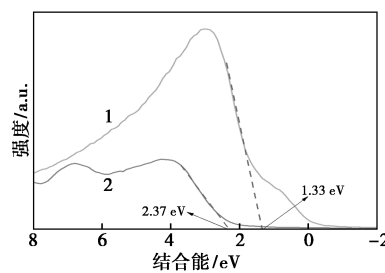
Cu₂O 的光学带隙 (*E*_g) 分别为 3.17 eV 和 2.28 eV, 与 n 型 ZnO 及 p 型 Cu₂O 半导体特性一致。结合 Mott-Schottky 测试获得的平带电位数据, 依据半导体类型与能级关系^[17]: 对 n 型半导体, 导带电位 $E_{CB} \approx E_{fb} + 0.3 \text{ eV}$; 对 p 型半导体, 价带电位 $E_{VB} \approx E_{fb} - 0.3 \text{ eV}$, 计算得 ZnO 的导带电位为 -0.74 eV (vs. NHE), Cu₂O 的价带电位为 1.39 eV (vs. NHE)。

采用价带 X 射线光电谱 (VB-XPS) 验证能带结构, 如图 8(b) 所示。结果显示 ZnO 与 Cu₂O 的价带顶部分别位于 2.37 eV 和 1.33 eV (相对于费米能级)。通过公式^[18] $E_{VB} \text{ (NHE)} = \psi + E_{VB-XPS} - 4.44$ (其中 ψ 为仪器功函数, 取值 4.5 eV) 进行电位校准, 计算得到 ZnO 与 Cu₂O 在标准氢电极下的价带电位分别为 2.43 eV 和 1.39 eV (vs. NHE)。结合光学带隙数据, 推导出 ZnO 的导带电位为 -0.74 eV, Cu₂O 的导带电位为 -0.89 eV。

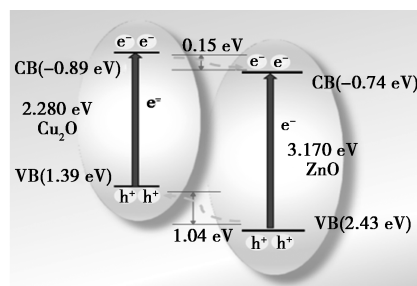
图 8(c) 为能带匹配分析结果, ZnO 的导带



1—Cu₂O; 2—ZnO
(a) (αhν)² 与光子能量关系图



1—Cu₂O; 2—ZnO
(b) VB-XPS 价带谱图



(c) p-n 结构分析图

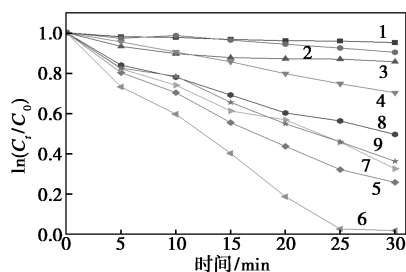
图 8 Cu₂O 与 ZnO 的能带结构分析

(-0.74 eV) 显著高于 Cu₂O 的价带(1.39 eV), 这种特殊的能带排列方式使两种半导体界面处形成 II 型异质结。在热力学平衡状态下, 内建电场驱动电子从 ZnO 导带向 Cu₂O 价带迁移, 同时空穴沿相反方向转移, 这种载流子的空间分离机制可有效抑制复合, 为过硫酸盐活化提供充足的电子供给。

2.4 催化实验

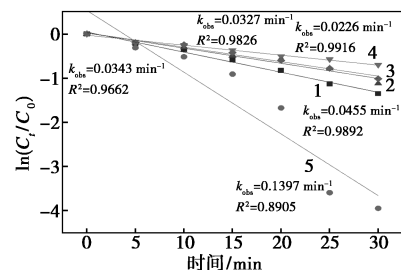
2.4.1 光芬顿催化降解性能

如图 9 所示, 通过对比不同催化剂/PMS 体系对 RhB 染料的降解性能, 发现单纯 PMS、NC/PMS、Cu₂O/PMS、ZnO/PMS 均未表现出显著污染物去除能力(降解效率 < 5%)。构建的 Cu₂O/ZnO@NC-2 异质结复合催化剂与 PMS 组成的类芬顿体系展现出卓越的催化性能, 30 min 内对 RhB 的去除率突破 95%, 显著优于本研究制备的其他复合催化剂。动力学分析显示该体系的一级反应速率常数达 0.1397 min⁻¹, 较其他催化剂高约 3~5 倍, 证实了金属-碳基体协同作用对 PMS 活化效能的关键影响。研究发现催化剂的催化性能与碳载体含量呈非线性关系, 这可能源于过量的碳基质可能通过物理屏蔽作用阻碍反应物分子与 Cu/Zn 活性中心的接触。



1—纯 PMS; 2—NC; 3—ZnO; 4—Cu₂O; 5—Cu₂O/ZnO@NC-1;
6—Cu₂O/ZnO@NC-2; 7—Cu₂O/ZnO@NC-3;
8—Cu₂O/ZnO@NC-4; 9—Cu₂O/ZnO

(a) 不同催化剂/PMS 体系对 RhB 的降解性能



1—Cu₂O/ZnO@NC-1; 2—Cu₂O/ZnO@NC-2;
3—Cu₂O/ZnO@NC-3; 4—Cu₂O/ZnO@NC-4; 5—Cu₂O/ZnO

(b) 不同催化剂/PMS 体系对 RhB 的降解速率常数曲线

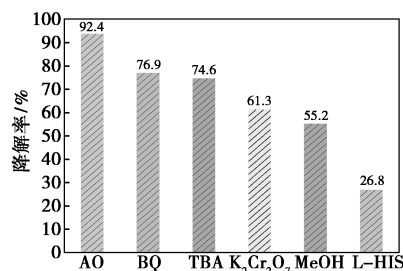
图 9 不同催化剂/PMS 体系对 RhB 的降解性能

2.4.2 淬灭实验及机理

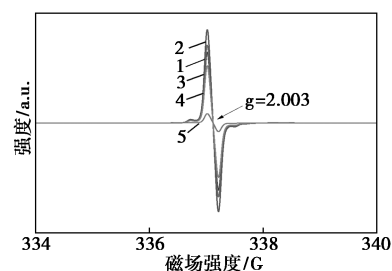
基于文献报道的碳基材料活化 PMS 多路径机

制^[19], 本研究通过自由基猝灭实验系统解析了 Cu₂O/ZnO@NC-2/PMS 体系中活性氧物种(ROS)的贡献机制(图 10)。实验采用 L-组氨酸(¹O₂)、对苯醌(\cdot O₂⁻)、叔丁醇(\cdot OH)、甲醇(SO₄⁻ \cdot / \cdot OH)、重铬酸钾(e⁻)和草酸铵(h⁺)分别抑制特定反应路径, 结果如图 10(a)所示, RhB 降解效率随捕获剂抑制能力的排序为: K₂Cr₂O₇ (e⁻) < BQ (\cdot O₂⁻) < TBA (\cdot OH) < AO (h⁺) < MeOH (SO₄⁻ \cdot / \cdot OH) < L-HIS (¹O₂), 表明单线态氧在降解过程中起主导作用。

EPR 表征结果如图 10(b)所示, 可以观测到 g=2.003 的特征信号, 与 XPS 分析共同证实材料表面存在氧缺陷结构, 为 ¹O₂ 的生成提供了活性位点。机理研究表明, 甲醇(同时猝灭 SO₄⁻ \cdot 和 \cdot OH)与叔丁醇(优先清除 \cdot OH)的抑制差异(Δ=19.4%)揭示了 SO₄⁻ \cdot 的次要贡献; 而 L-组氨酸导致的 73.2% 降解效率下降, 结合 ESR 检测到的显著 ¹O₂ 三重峰信号, 确证单线态氧是核心活性物种。此外, 对苯醌仅引

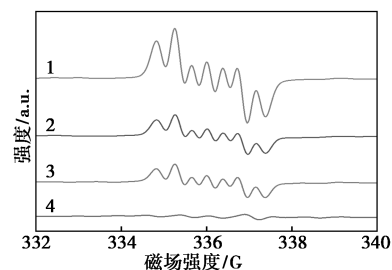


(a) 淬灭实验



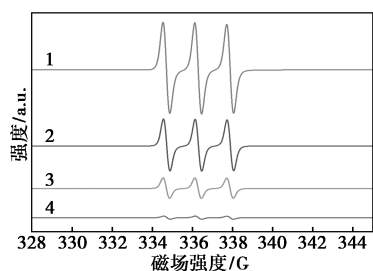
1—Cu₂O/ZnO@NC-1; 2—Cu₂O/ZnO@NC-2;
3—Cu₂O/ZnO@NC-3; 4—Cu₂O/ZnO@NC-4; 5—Cu₂O/ZnO

(b) 各催化剂的 EPR 曲线



1—Cu₂O/ZnO@NC-2+PMS; 2—Cu₂O/ZnO+PMS;
3—NC+PMS; 4—PMS

(c) 使用 DMPO 捕获 \cdot OH

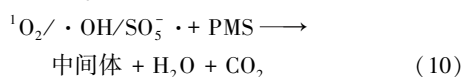
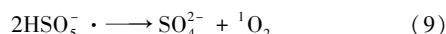
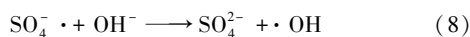
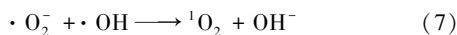
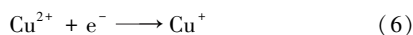
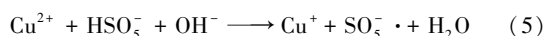
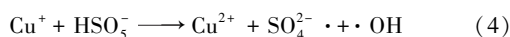
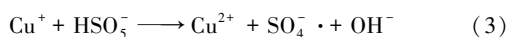
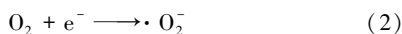


1—Cu₂O/ZnO@NC-2+PMS; 2—Cu₂O/ZnO+PMS;
3—NC+PMS; 4—PMS
(d) 使用 TEMP 捕获 ¹O₂

图 10 自由基淬灭实验结果

起 23.1% 效率衰减, 说明·O₂⁻ 参与程度有限, 而电子转移(e⁻捕获)对催化体系活化 PMS 无明显影响。上述结果揭示了氧缺陷介导的非自由基路径(¹O₂ 为主导)与自由基路径(SO₄⁻·/·OH 为辅助)的协同作用机制。

基于以上结果, 提出可能的 Cu₂O/ZnO@NC-2 激活 PMS 机制。ZnO 产生光生电子和空穴, 氧缺陷可以捕获更多的电子, 促进光生载流子分离[式(1)]。电子与水中溶解氧结合生成·O₂⁻[式(2)]。与此同时 PMS 和 RhB 迅速吸附到 Cu₂O/ZnO@NC-2 表面, 由于其表面含有大量 Cu(I), PMS 从中获得电子产生 SO₄⁻·和·OH[式(3)、(4)], Cu²⁺ 在 HSO₅⁻ 和 OH⁻ 的作用下还原为 Cu⁺ 和·SO₅⁻[式(5)], 也可捕获光生电子还原为 Cu⁺[式(6)], 实现 Cu(I)/Cu(II) 循环。在反应体系中形成 Cu(I)/Cu(II) 的氧化还原循环, 不仅减少光生电子和空穴的复合, 还可以持续活化 PMS 产生活性物种, 提高 RhB 的降解率。此外, ·O₂⁻ 与·OH 容易发生反应生成¹O₂[式(7)], 产出的自由基组合起来也可生成¹O₂, 实现高效降解有机废物。



2.4.3 催化剂的稳定性和可回收性

Cu₂O/ZnO@NC-2 的可重用性对其长期使用至

关重要。在相同的条件下, 以回收的 Cu₂O/ZnO@NC-2 进行去除 RhB 实验, 结果如图 11。连续 5 次循环, RhB 的去除率分别为 98.5%、93.3%、90.7%、87.6%、82.1%, 呈现逐渐降低的趋势, 但 5 次循环使用后, 30 min 内降解效率还能达到 80% 以上。催化活性的小幅下降可归因于生成的转化产物或氧化剂超载, 可能占据表面位点, 导致缺乏有助于 PMS 活化的活性位点。综上, 表明 Cu₂O/ZnO@NC-2 具有促进再利用的潜力, 是一种具有良好稳定性的活化 PMS 的催化剂。

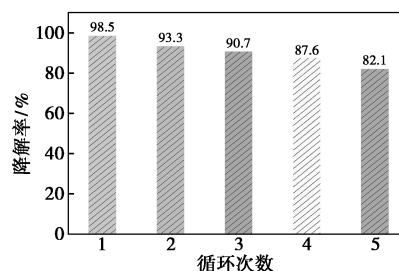


图 11 Cu₂O/ZnO@NC-2 的内循环性能测试

3 结论

本研究成功构建了 ZIF-8 衍生氮掺杂碳修饰的 Cu₂O/ZnO 异质结光芬顿催化剂 (Cu₂O/ZnO@NC), 揭示了其高效降解污染物的机制与构效关系。Cu₂O 与 ZnO 形成的 p-n 异质结通过内建电场促进光生载流子高效分离, NC 的引入进一步增强了界面电子转移能力, 电化学阻抗 (*R*_{ct}) 从 158 Ω 降至 42 Ω。吡啶氮与 Cu-N 配位结构显著优化了 Cu 活性位点的电子云密度, 同步降低 Cu⁺/Cu²⁺ 氧化还原循环能垒, 并通过导电网络加速电荷传输。EPR 与淬灭实验证实, 氧缺陷介导的单线态氧 (¹O₂) 为体系的核心活性物种 (贡献度 73%), 自由基路径 (SO₄⁻·/·OH) 起辅助作用, 二者协同实现了对 RhB 的高效降解 (*k* = 0.139 7 min⁻¹)。Cu₂O/ZnO@NC-2 催化剂在 5 次循环后仍保持 82.1% 的活性, 表明其良好的可重用性。本研究通过界面电子结构与反应路径的精准调控, 为开发高效、稳定的非均相光芬顿催化剂提供了理论依据和技术支撑, 在复杂水体污染治理中具有潜在应用价值。

参考文献

- [1] Kuspanov Z, Bakbolat B, Baimenov A, et al. Photocatalysts for a sustainable future: Innovations in large-scale environmental and energy applications[J]. Science of the Total Environment, 2023, 885: 163914.

- [2] Lin Q, Ding X, Hou Y, *et al.* Adsorption and separation technologies based on supramolecular macrocycles for water treatment [J]. *Eco-Environment & Health*, 2024, 3(3): 381-391.
- [3] Zhou X, Almatrafi E, Liu S, *et al.* Insight into the selection of oxidant in persulfate activation system; The effect of the target pollutant properties [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 460: 132363.
- [4] Liang C, Yin S, Huang P, *et al.* The critical role of minerals in persulfate-based advanced oxidation process: Catalytic properties, mechanism, and prospects [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 148969.
- [5] 宗一超, 张富青, 郭丽瑞, 等. 氧化锌量子点敏化氧化铈的制备及可见光催化降解罗丹明 B [J]. *精细化工*, 2024, 41(11): 2380-2388, 2396.
- [6] Sun H Q, Liu S Z, Liu S M, *et al.* A comparative study of reduced graphene oxide modified TiO₂, ZnO and Ta₂O₅ in visible light photocatalytic/photochemical oxidation of methylene blue [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 146: 162-168.
- [7] Bai C B, Guo W J, Liu Q, *et al.* Cu₂O/BiVO₄ heterostructure controllably triggers radical and non-radical persulfate activation via light "on-off" for efficient organic contaminants degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 344: 123606.
- [8] Peng J, Chang Y, Xu L, *et al.* Insights into the enhanced removal of sulfamethoxazole via peroxymonosulfate activation catalyzed by bimetallic (Co/Cu) doped graphitic carbon nitride; Reaction kinetics, mechanisms, and pathways [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 476: 146692.
- [9] Wang S, Tian J, Wang Q, *et al.* Development of CuO coated ceramic hollow fiber membrane for peroxymonosulfate activation; A highly efficient singlet oxygen-dominated oxidation process for bisphenol A degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117783.
- [10] Leverett J, Tran-Phu T, Yuwono J, *et al.* Tuning the coordination structure of Cu-N-C single atom catalysts for simultaneous electrochemical reduction of CO₂ and NO₃- to Urea [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12(32): 2201500.
- [11] Li T, Li M, Jiang J, *et al.* Bimetallic (Cu, Zn) ZIF-derived S-scheme heterojunction for efficient remediation of aqueous pollutants in visible light/peroxymonosulfate system [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 330: 122539.
- [12] 杨又鸣, 王焦飞, 张玉洁, 等. 氮掺杂技术在碳基材料中的应用进展 [J]. *环境化学*, 2025, 44(1): 41-52.
- [13] Wang G, Liu Y, Zhang X, *et al.* Mechanistic investigation into single-electron oxidative addition of single-atom Cu(I)-N₄ site; Revealing the Cu(I)-Cu(II)-Cu(I) catalytic cycle in photochemical hydrophosphinylation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(12): 8668-8676.
- [14] 夏梓文, 梁平, 冯扬, 等. 不同水热制备条件对 ZnO 纳米材料性能的影响 (英文) [J]. *材料导报*, 2025, 39(16): 1-18.
- [15] Ma S, Chen D, Zhong Y, *et al.* Oxygen vacancy simultaneously inducing peroxymonosulfate activation and photocatalytic reaction for highly efficient ciprofloxacin degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 467: 143385.
- [16] Zhou J, Gao B, Wu D, *et al.* Enhanced photocatalytic activity of lead-free Cs₂TeBr₆/g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst and its mechanism [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(3): 2308411.
- [17] Wang R, Yu W, Fang N, *et al.* Constructing fast charge separation of ZnIn₂S₄@CuCo₂S₄ p-n heterojunction for efficient photocatalytic hydrogen energy recovery from quinolone antibiotic wastewater [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 341: 123284.
- [18] Fu H, Wu Y, Guo Y, *et al.* A scalable solar-driven photocatalytic system for separated H₂ and O₂ production from water [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1): 990.
- [19] Liu Y, Liu H, Li Z, *et al.* N-doped CuFe-MOF-919 derivatives in activation of peroxymonosulfate for enhanced degradation of organic pollutants: ¹O₂ dominated non-radical pathway [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 345: 127324. ■

(上接第 163 页)

- [2] 王宇晶. 含油废水乳化稳定性及处理工艺研究 [D]. 天津: 天津大学, 2021.
- [3] 赵忠, 杜欢, 徐乐, 等. 利用废旧锌锰电池制备光催化剂净化甲苯 [J]. *环境工程学报*, 2021, 15(12): 3982-3991.
- [4] 刘磊, 张静文, 赵刚, 等. 废旧锌锰干电池回收利用研究 [J]. *广州化工*, 2021, 49(16): 89-91.
- [5] Wang Y, Wang J, Ding Y, *et al.* In situ generated micro-bubbles enhanced membrane antifouling for separation of oil-in-water emulsion [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 621: 119005.
- [6] Pan X, Cheng S, Su T, *et al.* Fenton-like catalyst Fe₃O₄@polydopamine-MnO₂ for enhancing removal of methylene blue in wastewater [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, 181: 226-233.
- [7] 杜国勇, 杨月, 王永红. 含油废水吸附处理技术研究综述 [J]. *应用化工*, 2021, 50(9): 2490-2495.
- [8] 杨瑞, 张翻. 含油废水处理技术进展 [J]. *当代化工*, 2018, 47(8): 1695-1697, 1701.
- [9] 林焱. 气浮法处理含油污水的工艺优化研究 [J]. *企业技术开发*, 2019, 38(3): 67-69.
- [10] 贾新磊, 李哲, 常小妮, 等. CNTs/Fe₃O₄ 磁性破乳剂的制备及性能研究 [J]. *油田化学*, 2022, 39(2): 360-365.
- [11] 刘梅, 薛代惠美, 郭玉超, 等. 磁性生物炭材料在含油废水处理中的应用研究 [J]. *现代化工*, 2021, 41(3): 149-153.
- [12] 黄世杰, 赵春霞, 王硕, 等. 聚苯乙烯/ α -磷酸铝多孔材料制备及油水乳液分离研究 [J]. *材料导报*, 2023, 37(16): 251-259.
- [13] Ali S, Ismail M, Zulfiqar S, *et al.* Study of an enhanced photocatalytic hybrid MnO₂@SnO₂ core-shell Z-scheme nano heterojunction for efficient H₂ production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 89: 424-433.
- [14] Gao J, Cai M, Nie Z, *et al.* Superwetting PVDF membrane prepared by in situ extraction of metal ions for highly efficient oil/water mixture and emulsion separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275: 119174.
- [15] 刘卓玥. 不同晶型二氧化锰吸附去除地下水中氟化物的性能与机理研究 [D]. 西安: 长安大学, 2023.
- [16] Chen L, Hou X, Zhang J, *et al.* Constructing γ -MnO₂ with abundant oxygen vacancies by a chelating agent-assistant strategy to achieve high-efficient conversion of NO to NO₂ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 466: 143270.
- [17] 赖小娟, 呼早霞, 沈一丁. 单宁酸改性水性聚氨酯的制备及其性能 [J]. *石油化工*, 2017, 46(1): 83-89.
- [18] 单广波, 徐佰青, 蒋广安, 等. 鞣酸钠米铁去除六价铬的反应动力学研究 [J]. *当代化工*, 2024, 53(3): 577-581, 586. ■