氮化碳负载单原子铜在可见光下催化活化过二硫酸盐研究

施辰阳¹, 傅督¹, 王娟², 吴西林^{1*}, 陈建荣¹

1. 浙江师范大学地理与环境科学学院, 金华 321004

2. 金华市环科环境技术有限公司, 金华 321000

*通讯作者, E-mail: dbwxi@zjnu.cn

收稿日期: 2021-02-24; 接受日期: 2021-04-13; 网络版发表日期: 2021-08-11

浙江省自然科学基金(编号: LGF19B070006)和国家自然科学基金(编号: 21775138)资助项目

摘要 单原子催化剂具有优异的催化活性和选择性, 逐渐成为当前催化领域的研究热点. 本研究将金属Cu离子预先负载到聚合物前驱体中, 再经过简单的一锅煅烧法制备出单原子铜(SA-Cu)负载的石墨相氮化碳(g-C₃N₄). 本文研究了在可见光(Vis)下SA-Cu/g-C₃N₄催化活化过二硫酸盐(PS)降解罗丹明B(RhB)的性能. 结果表明, SA-Cu/g-C₃N₄+PS+Vis体系可在较宽的pH范围(3~6)氧化降解RhB, 降解率均大于99%. 淬灭实验和电子顺磁共振波谱研究表明, SA-Cu/g-C₃N₄+PS+Vis体系中可产生多种活性自由基, 包括超氧自由基、硫酸根自由基和羟基自由基. 通过对照实验、紫外-可见漫反射光谱、荧光发射光谱和电化学分析, 证明SA-Cu负载可降低g-C₃N₄的禁带宽度, 促进光生电子和空穴的分离, 增强其光催化性能. 同时, g-C₃N₄载体中的光生电子加速了Cu⁺/Cu²⁺的氧化还原循环, 极大地提升了表面SA-Cu位点的活性. 本研究揭示了单原子Cu和g-C₃N₄载体的协同作用, 为开发多功能催化系统提供了新的思路和案例.

关键词 高级氧化法, 单原子, 氮化碳, 过二硫酸盐, 协同作用

1 引言

染料被广泛应用于纺织、皮革、油漆、食品、化妆品和造纸等行业^[1]. 绝大多数染料具有高毒性、难降解和致癌、致突变、致畸的特点, 可直接或间接威胁生态环境和人类健康^[2]. 有机染料易溶于水且具有较强的稳定性, 对光、温度、化学药剂和微生物等不敏感. 因此, 通过单一手段难以高效处理染料废水^[3]. 目前, 染料废水的处理方法主要有吸附法^[4]、电化学法^[5]、生物法^[6]、光催化法^[7]、Fenton氧化法等. 然而,

吸附法存在吸附剂不易再生、处理效率低等问题; 电化学法需要消耗大量的电能且电极易污染; 生物法的反应条件苛刻、不易操作、处理周期较长^[8]; 光催化法则存在效率低、催化剂不易回收等问题. 近几年, 基于过二硫酸盐(PS)的高级氧化技术受到越来越多的关注^[9]. 与传统的芬顿氧化法在酸性条件下产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)相比, 基于PS的高级氧化技术具有更宽的pH应用范围, 产生的硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)具有更长的半衰期和更高的氧化还原电位($\text{SO}_4^{\cdot-}$: 2.5~3.1 V > $\cdot\text{OH}$: 1.9~2.7 V)^[10~12]. 活化PS产生活性自由基的方法

引用格式: Shi C, Fu D, Wang J, Wu XL, Chen J. Single-atom Cu supported on carbon nitride for activation of persulfate under visible light irradiation. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1104–1112, doi: 10.1360/SSC-2021-0043

包括热^[13]、紫外光^[14]、超声^[15]、过渡金属催化^[16]等。然而,上述活化技术仍有存活化效率低、能耗高或产生二次污染等问题。近几年,纳米材料催化活化PS的研究正在兴起,如采用碳纳米管^[17]、石墨烯^[18]、纳米MnO₂^[19]等为催化剂催化活化PS。

石墨相氮化碳(g-C₃N₄)是一种由碳和氮元素组成的聚合物半导体。与仅具有紫外光活性的TiO₂($E_g=3.2$ eV)相比, g-C₃N₄具有更窄的带隙($E_g=2.7$ eV)且具有可见光活性。g-C₃N₄的价带和导带的位置分别约为+1.6和-1.1 eV^[20,21]。g-C₃N₄还具有高的化学稳定性和热稳定性,在低于600℃的空气中仍保持稳定。此外,制备g-C₃N₄的原料来源广泛,尿素^[22]、硫脲^[23]、三聚氰胺^[24]和双氰胺^[25,26]等均可作为前驱体。通过简单的一锅煅烧法,即可将上述前驱体聚合成为g-C₃N₄。上述各种优点使得g-C₃N₄成为最具潜力的光催化材料,被广泛研究并应用于人工光合作用^[27]、环境修复^[27]、有机催化^[28]和能源转化^[29,30]等领域。尽管g-C₃N₄具有各种优点,但仍存在光生载流子易于复合、导电性低和可见光响应范围窄(<460 nm)^[27]等问题。因此越来越多的研究致力于对g-C₃N₄进行调控和改性,包括形貌调控、原子或分子掺杂、复合和表面改性等^[31,32]。

自2011年张涛等^[33,34]提出单原子催化的概念以来,单原子催化已经成为催化领域的研究热点^[35]。单原子催化剂的催化活性中心以单个原子形式分散在载体上,可最大限度地利用金属原子且在许多反应中表现出独特的催化活性和选择性^[36,37]。单原子催化剂中孤立的金属原子与载体的相互作用,不仅有助于单原子催化剂的稳定,还可提供额外的催化活性位点,赋予单原子催化剂多功能的性质^[38]。本研究开发了一种简便、高效的方法将Cu单原子锚定在g-C₃N₄上,形成同时具有光催化和单原子Cu(SA-Cu)催化的双功能SA-Cu/g-C₃N₄材料。本研究对SA-Cu/g-C₃N₄材料进行了详细表征,对SA-Cu/g-C₃N₄在可见光下催化活化PS的性能进行了评价,对SA-Cu/g-C₃N₄+PS+Vis体系中的自由基产生机理和催化协同效应进行了探究。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

罗丹明B(C₂₈H₃₁ClN₂O₃, 分析纯)购自阿拉丁试剂上海有限公司。过二硫酸钾(K₂S₂O₈, 分析纯)、甲醇

(CH₃OH, 分析纯)、硫酸钠(Na₂SO₄, 分析纯)、氢氧化钠(NaOH, 分析纯)、盐酸(HCl, 分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司。三聚氰胺(C₃H₆N₆, 分析纯)和黄嘌呤(C₅H₄N₄O₂, 分析纯)购自阿法埃莎中国化学有限公司。三聚氰酸(C₃H₃N₃O₃, 分析纯)购自梯希爱上海化成工业发展有限公司。五水合硫酸铜(CuSO₄·5H₂O, 分析纯)购自天津市光复精细化工研究所。去离子水由Milli-Q超纯水系统(18.2 MΩ cm)制备。

使用具有10 kV加速电压的扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4 800, 日本)、200 kV加速电压的透射电子显微镜(TEM, JEM-2 100, 日本)和球差校正高角环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM, JEM-ARM200F)观察样品形貌。使用Cu K α 作为射线源($\lambda=0.1542$ nm)的X射线衍射仪(XRD, Shimadzu XRD-6000, 日本)记录样品的XRD图谱。采用Al K α 辐射源(1486.8 eV, 500 mm)的光电子能谱仪(XPS, Thermo Scientific ESCALAB 250, 美国)测试样品的表面元素形态。使用上海辰华CHI 660B电化学工作站采集催化剂的光电流和阻抗谱。使用紫外可见分光光度计(UV-2450, Shimadzu)获取样品的紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS)。使用激光荧光光谱仪测得样品的光致发光光谱(PL, FLS980, Edinburgh instruments, 英国)。使用9.8 GHz频率的电子自旋共振波谱仪(JEOL, JES-FA200, 日本)探测催化体系中的自由基信号。X射线吸收近边结构谱(XANES)和扩展X射线吸收精细结构谱(EXAFS)采集自北京同步辐射装置1W1B站线,参比样品数据由北京同步辐射站线提供。染料浓度由紫外分光光度计测定(Lambda 950, PerkinElmer)。溶液中铜离子浓度由电感耦合等离子体发射光谱(ICP-MS, Thermo Scientific PlasmaQuad III)测定。

2.2 材料制备

将0.0913 g (0.6 mmol)黄嘌呤, 0.3098 g (2.4 mmol)三聚氰酸和0.3784 g (3.0 mmol)三聚氰胺分散到15 mL去离子水中, 超声分散30 min。上述混合物在水中自组装形成白色乳状聚合物胶体, 在室温下搅拌4 h后过滤。得到的前驱体在60℃下真空干燥过夜, 再经过研磨后转移到管式炉中, 并在氮气气氛中以5℃/min升温至550℃, 并保持在550℃下烧制2 h。最后, 自然冷却至室温即得到纯的g-C₃N₄样品。SA-Cu/g-C₃N₄的制备方法如下: 将0.30 g (1.2 mmol) CuSO₄·5H₂O溶解在5 mL去

离子水中, 滴入上述黄嘌呤、三聚氰酸和三聚氰胺混合物中, 持续搅拌4 h, 过滤收集沉淀物, 得到吸附Cu离子的前驱体. 经过干燥、研磨并以同样的方法在550℃下恒温煅烧2 h, 即得到SA-Cu/g-C₃N₄.

2.3 催化实验

在可见光照射($\lambda > 420$ nm)下探究SA-Cu/g-C₃N₄催化活化PS降解RhB的性能. 将6 mg催化剂分散在50 mL含有10.0 mg/L的RhB溶液中, 置于黑暗处搅拌60 min, 确保RhB在催化剂上达到吸附-解吸平衡. 随后, 在溶液中加入20 mg PS (0.4 g/L)并立即打开氙灯光源(300 W, $\lambda < 420$ nm滤光片). 在一定的时间间隔, 移取0.5 mL反应溶液并立即加入0.2 mL甲醇淬灭反应, 然后用0.22 μ m的过滤膜分离催化剂, 得到的溶液用紫外-可见分光光度计在554 nm波长处测定吸光度. 将反应后的催化剂过滤收集, 用去离子水冲洗三次, 然后置于55℃的真空干燥箱中过夜, 用于下一轮循环测试, 以此来评价催化剂的重复使用性能和稳定性.

3 结果与讨论

3.1 材料表征

从SEM图可以看出g-C₃N₄ (图1a)与SA-Cu/g-C₃N₄ (图1b)具有类似的形貌, 均为多孔卷曲管状且存在大量的孔洞^[27]. TEM图片证实g-C₃N₄ (图1c)和SA-Cu/g-C₃N₄ (图1d)的形貌相似, 为多孔管状结构, 表明单原子Cu(SA-Cu)负载未改变g-C₃N₄的形貌. 此外, TEM图中未观察到明显的金属簇或金属颗粒, 表明Cu原子未发生集聚且均匀地分布于g-C₃N₄载体中. 从球差校正高角环形暗场像-扫描透射电子显微镜(ac-HAADF-STEM)图片(图1e, f)中可以观察到高密度的白色亮点(黄色圆圈标记), 证明SA-Cu均匀地分散在g-C₃N₄载体上^[39]. 图1g-j中的能量色散X射线谱(EDX)图进一步证实了C、N和Cu元素均匀地分布在SA-Cu/g-C₃N₄中^[40].

图2a是催化剂的XRD图谱, 可以看出g-C₃N₄和SA-Cu/g-C₃N₄的峰形和位置基本一致, 表明在g-C₃N₄上负载金属Cu单原子后, 其结构没有发生改变^[41]. 从XPS图中可以发现g-C₃N₄中含有C、N和O三种元素, 而SA-Cu/g-C₃N₄中则含有C、N、O和Cu元素, 证明Cu成功负载到g-C₃N₄载体中. SA-Cu/g-C₃N₄的C 1s XPS图(图2c)显示存在外源碳物种(284.6 eV)、C-(N)₃

图1 g-C₃N₄ (a)和SA-Cu/g-C₃N₄ (b)的SEM图; g-C₃N₄ (c)和SA-Cu/g-C₃N₄ (d)的TEM图; SA-Cu/g-C₃N₄的ac-HAADF-STEM图(e)以及放大图(f); SA-Cu/g-C₃N₄的TEM (g)及对应的EDX mapping元素分布图(h-j) (网络版彩图)

Figure 1 SEM images of (a) g-C₃N₄, and (b) SA-Cu/g-C₃N₄; TEM images of (c) g-C₃N₄ and (d) SA-Cu/g-C₃N₄; (e) ac-HAADF-STEM and (f) the enlarged picture, (g) TEM image and (h-j) the corresponding EDX mapping images of SA-Cu/g-C₃N₄ (color online).

(286.3 eV)、N-C=N (287.7 eV) 以及HN=C=O (293.0 eV), 证明其主要结构为N-C=N构成的三嗪环^[27]. 图2d中的N 1s XPS图中398.5 eV处的峰对应于与碳原子键合的sp²杂化N (C-N=C), 其他三个特征峰分别为N-(C)₃ (399.8 eV), C-N-H (400.7 eV)和 π 电子激发峰(404.0 eV)^[42,43]. 图2e, f分别为SA-Cu/g-C₃N₄的Cu 2p和Cu LMM XPS图. 在图2e中, 结合能在944.2和935.1 eV处的峰表明存在Cu²⁺, 而在932.4 eV处的峰对应于Cu⁺ [44]. Cu⁺的峰明显强于Cu²⁺, 证明单原子Cu主要以Cu⁺的形式存在, 为催化反应提供了大量的Cu⁺活性位点. 在图2f中观察到不对称宽峰, 可分解为两个峰, 对应于Cu⁺ (915.3 eV)和Cu²⁺ (917.1 eV)^[45]. 类似地, 在反应后的SA-Cu/g-C₃N₄的Cu 2p和Cu LMM XPS图中同样观察到上述特征峰, 且发现Cu²⁺的特征峰增强, 说明反应后部分Cu⁺被氧化为Cu²⁺. 尽管如此, 反应后的SA-Cu/g-C₃N₄中Cu⁺的XPS峰仍明显强于Cu²⁺, 证明反应中Cu⁺/Cu²⁺的氧化还原循环.

图 2 (a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 的 XRD 图; (b) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 的 XPS 全谱; $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 的 XPS 谱图: (c) C 1s, (d) N 1s; $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 反应前后的 Cu 2p XPS 谱图(e)和 Cu LMM XPS 谱图(f) (网络版彩图)

Figure 2 (a) XRD pattern of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$; (b) XPS survey spectra of $g\text{-C}_3\text{N}_4$ and $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$; (c) C 1s and (d) N 1s XPS spectra of $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$; (e) Cu 2p and (f) Cu LMM XPS spectra of $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ before and after reaction (color online).

图3a为 $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 、 Cu_2O 、Cu箔和酞菁铜(II) (Cu-Pc)的Cu K-边X射线近边吸收结构谱(XANES)^[46]. 其中, Cu箔和Cu-Pc标样与本课题组前期研究采用的标样一致^[47]. XANES谱图表明 $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 的吸收边靠近 Cu_2O , 表明Cu原子的平均价态接近 Cu^+ . 图3b显示了 $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 的扩展X射线吸收精细结构谱(EXAFS). 不难发现, 它显示出与Cu-Pc相同的主峰, 大约在1.5 Å, 对应于Cu-N配位. 此外, 与Cu箔的EXAFS图对比, 在2.2 Å处没有观察到Cu-Cu的配位峰, 说明 $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 中的Cu均以单原子形式存在且与N原子配位. Cu-Pc和 $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 的R空间EXAFS谱图拟合曲线分别显示于图3c, d, 对应的拟合参数列于表1. 其中 S_0^2 为振幅换算系数、CN为配位数、 R 为中心原子与配位原子之间的间距、 σ^2 为Debye-Waller因子、 ΔE_0 为边能量位移. 从表1中可以看出, $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 样品中Cu的配位数

图 3 Cu_2O 、Cu foil、Cu-Pc和 $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 的XANES谱图(a)和EXAFS谱图(b); (c) Cu-Pc的R空间EXAFS拟合数据图; (d) $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 的R空间EXAFS拟合数据图; Cu_2O (e)、Cu foil (f)、Cu-Pc (g)和 $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ (h)的EXAFS小波变换图 (网络版彩图)

Figure 3 (a) XANES spectra and (b) EXAFS spectra of Cu_2O , Cu foil, Cu-Pc and $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$; (c) EXAFS fitting curves of Cu-Pc in R space; (d) EXAFS fitting curves of $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ in R space; EXAFS wavelet transforms of Cu_2O (e), Cu foil (f), Cu-Pc (g) and $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ (h) (color online).

表 1 EXAFS拟合数据

Table 1 Fitting parameters for EXAFS analysis ($S_0^2=0.80$)

样品	散射原子对	CN	R (Å)	σ^2 (10^{-3}Å^2)	ΔE_0 (eV)
$\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$	Cu-N	3.9 ± 0.8	1.94 ± 0.02	5.1 ± 0.9	-5.8 ± 1.2
Cu-Pc	Cu-N	4.1 ± 0.9	1.94 ± 0.02	8.2 ± 1.5	3.6 ± 2.7

约为4, 平均键长为1.94 Å, 与Cu-Pc的结果接近, 说明存在Cu-N₄配位结构. 从 Cu_2O 、Cu foil、Cu-Pc和 $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 的小波变换EXAFS谱图(图3e, f)进一步证实了 $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 中不存在Cu-Cu键且与Cu-Pc结构类似为Cu-N配位结构. 上述表征证明 $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 被成功制备.

图4a为 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 的紫外-可见漫反射光谱(UV-vis DRS), 从图中可以看出 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 和 $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 能吸收宽范围的可见光. 从图4a的插图中可以看出 $\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4$ 和 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的带隙分别为0.72和

0.78 eV, 而变窄的带隙有利于光的吸收和激发产生光生载流子。图4b为催化剂的光致发光光谱(PL), 激发光的波长为292 nm. 可以看出, SA-Cu/g-C₃N₄和g-C₃N₄的峰形基本一致, 在约439 nm处的峰为本征LUMO和HOMO发射^[29]. 在494 nm处对应于 π^* 到LP(孤对电子)态之间的跃迁^[48]. 在所有波长处, g-C₃N₄的PL强度均强于SA-Cu/g-C₃N₄, 表明单原子Cu负载抑制了光生电子和空穴对的复合, 促进了光生载流子的分离。图4c是g-C₃N₄和SA-Cu/g-C₃N₄的瞬态光电流响应曲线. 其中SA-Cu/g-C₃N₄的光电流响应显著增强, 约为g-C₃N₄的1.8倍, 进一步表明单原子Cu的负载显著提高了g-C₃N₄的电子-空穴分离能力, 证实了单原子Cu起到捕获光生电子的辅助作用. 从电化学阻抗谱(EIS)图中可以看出(图4d), 与纯的g-C₃N₄相比, SA-Cu/g-C₃N₄的Nyquist曲线具有较小的弧度, 表明其具有更低的界面电荷传输阻力, 进一步证实了单原子Cu促进电荷分离的事实. 通过计算g-C₃N₄和SA-Cu/g-C₃N₄的态密度(DOS)(图S2, 网络版补充材料), 进一步探究单原子Cu负载后的导带(CB)和价带(VB)变化. 如图S3a所示, 纯的g-C₃N₄的VB主要由N 2p和部分C 2p轨道贡献. 纯的g-C₃N₄呈现出半导体性质, 其费米能级中间态主要由N 2p贡献^[49]. 从SA-Cu/g-C₃N₄的DOS中(图S3b)可以看出, 在VB和CB之间, 出现了新的中间态, 其费米能级

图4 (a) g-C₃N₄和SA-Cu/g-C₃N₄的紫外-可见漫反射光谱; (b) PL光致发光光谱; (c) 瞬态光电流曲线(*i-t*); (d) EIS电化学阻抗谱(网络版彩图)

Figure 4 (a) UV-vis DRS, (b) PL spectra, (c) transient photo-current curves (*i-t*), (d) EIS impedance of the g-C₃N₄ and SA-Cu/g-C₃N₄ (color online).

中间态主要由Cu 3d贡献且横穿VB和CB, 证明单原子Cu掺杂可以引入新的能级, 降低g-C₃N₄的带隙^[49].

3.2 催化性能研究

我们以RhB为目标污染物, 系统探究了g-C₃N₄和SA-Cu/g-C₃N₄催化活化PS降解RhB的性能. 在降解实验前, 探究了催化剂对RhB的吸附效果, 发现RhB在g-C₃N₄和SA-Cu/g-C₃N₄上的吸附作用不明显, 可以忽略不计. 通过调控前驱体中Cu²⁺离子的浓度, 制备得到不用Cu载量的SA-Cu/g-C₃N₄材料. 发现前驱体中Cu²⁺/黄嘌呤的摩尔比为2:1时, SA-Cu/g-C₃N₄的催化效果最佳(图S1). 从图5a中可以看出, 单独的g-C₃N₄和SA-Cu/g-C₃N₄难以活化PS降解RhB. 在g-C₃N₄+Vis和SA-Cu/g-

图5 (a) 不同体系中RhB的降解动力学; (b) 伪一级动力学模型拟合动力学曲线; (c) 初始pH对RhB降解的影响; (d) PS浓度对RhB降解的影响; (e) 催化剂浓度对RhB降解的影响; (f) 催化剂催化降解RhB的循环使用性能(反应条件: pH₀ 6.0, C(RhB)=10.0 mg/L, C(SA-Cu/g-C₃N₄)=C(g-C₃N₄)=0.12 g/L, C(PS)=0.4 g/L) (网络版彩图)

Figure 5 (a) Degradation of RhB in various systems; (b) pseudo-first kinetic model fitted degradation kinetics of RhB in various systems; (c) effects of solution pH; (d) PS dosage and (e) catalyst dosage on RhB degradation; (f) cycling performance of the catalyst on RhB degradation. (Reaction conditions: pH₀ 6.0, C(RhB)=10.0 mg/L, C(SA-Cu/g-C₃N₄)=C(g-C₃N₄)=0.12 g/L, C(PS)=0.4 g/L) (color online).

$\text{C}_3\text{N}_4+\text{Vis}$ 体系中, RhB 的去除率分别为14.7%和16.2%, 说明单原子Cu提高了SA-Cu/g- C_3N_4 的光催化性能. 而在g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ 和SA-Cu/g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ 体系中, RhB 的去除率分别达到79.7%和99.2%, 说明光催化和PS活化的协同作用可以极大地提升体系的催化氧化性能. 如图5b所示, 采用一阶动力学模型($-\ln(C/C_0)=kt$)对降解数据进行拟合^[18,50], 得到的 R^2 数值均大于0.95, 说明上述体系均符合伪一阶动力学模型. 计算得到g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ 和SA-Cu/g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ 体系的动力学常数 k (min^{-1})的数值分别为0.14和0.06 min^{-1} , 证明SA-Cu/g- C_3N_4 比g- C_3N_4 具有更强的催化性能^[51]. 图5c探究了反应体系初始pH对RhB降解的影响, 发现SA-Cu/g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ 体系降解RhB在初始pH 3.0~6.0时效果最佳, 降解率均达到99%以上. 而当初始pH为7.0时, RhB的降解率明显降低, 该现象可以解释为在碱性条件下, OH^- 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 反应产生 $\cdot\text{OH}$ ^[52], 消耗了氧化能力更强的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$. 此外, 较高的pH还会降低 $\cdot\text{OH}$ 的氧化还原电势, 导致氧化能力降低. 通过ICP-MS检测了不同pH条件下Cu离子的浸出, 发现在pH 3~8时, 溶液中Cu离子的浓度均小于0.1 mg/L, 说明该材料具有很好的稳定性(表S1, 网络版补充材料).

图5d探究了不同PS浓度对RhB降解的影响. 当PS浓度从0.1 g/L增加到0.4 g/L时, RhB的降解率从87.0%提高到99.2%. 当PS浓度继续增加到0.5 g/L时, RhB的去除率几乎不变. 这主要是由于反应体系中生成了过量的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 导致自由基淬灭等副反应^[53]. 图5e显示了催化剂的用量对RhB降解的影响. 当催化剂浓度从0.04 g/L增加到0.12 g/L时, RhB的降解率逐渐增大, 这归因于SA-Cu/g- C_3N_4 的表面活性位点增多. 当催化剂的量进一步增加至0.16 g/L时, RhB的降解率并没明显提高^[8]. 综合以上实验结果, 本研究将SA-Cu/g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ 体系降解RhB的最优条件定为pH 6.0、PS浓度为0.4 g/L、催化剂浓度为0.12 g/L. 最后, 探究了SA-Cu/g- C_3N_4 催化剂的循环使用性能. 如图6所示, RhB的降解率在5次循环实验中分别达到99.2%、99.3%、99.1%、99.4%和99.2%, 证明SA-Cu/g- C_3N_4 具有优异的稳定性和可重复使用性.

3.3 催化机理探究

采用淬灭实验探究催化体系中产生的活性物种, 其中对苯醌(p-BQ)、异丙醇(IPA)、甲醇(MeOH)和乙

二胺四乙酸二钠盐(EDTA-2Na)分别作为 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 h^+ 的淬灭剂(图6a)^[54]. 结果表明, IPA和MeOH可抑制RhB的降解, 表明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ 均为反应活性物种. 此外, p-BQ和EDTA-2Na也可抑制RhB的降解且作用强于MeOH或IPA, 表明 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 h^+ 为另一类主要活性物种且由光催化作用产生. 本研究采用电子顺磁共振(EPR)光谱进一步验证催化体系中产生的活性自由基物种. 如图6b所示, 在g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ 、SA-Cu/g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}$ 和SA-Cu/g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ 体系中, 观察到 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ($\blacktriangledown$)和 $\cdot\text{OH}$ ($\bullet$)自由信号, 而在g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}$ 体系中未观察到任何信号, 说明g- C_3N_4 本身不能很好地活化PS, 而单独的SA-Cu/g- C_3N_4 可以活化PS产生自由基信号, 这主要归功于单原子Cu的催化作用. 而在光照下, g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ 和SA-Cu/g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ 体系中均产生

图6 (a) 不同淬灭剂条件下SA-Cu/g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ 体系降解RhB研究; (b, c) g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}$ 、SA-Cu/g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}$ 、g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ 和SA-Cu/g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ 体系中的DMPO捕获自由基信号; (d) SA-Cu/g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ 体系中光催化和单原子Cu催化产生活性自由基的示意图($\bullet$ 表示DMPO- $\cdot\text{OH}$, $\blacktriangledown$ 表示DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\blacklozenge$ 表示DMPO- $\text{O}_2^{\cdot-}$, 反应条件: $C(\text{EDTA-2Na})=2.0$ g/L, $C(\text{p-BQ})=C(\text{IPA})=C(\text{MeOH})=100$ mM, pH_0 6.0, $C(\text{RhB})=10.0$ mg/L, $C(\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4)=C(\text{g-C}_3\text{N}_4)=0.12$ g/L, $C(\text{PS})=0.4$ g/L) (网络版彩图)

Figure 6 (a) Degradation of RhB in SA-Cu/g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ system under various quenching conditions; (b, c) DMPO spin-trapping EPR spectra of g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}$, SA-Cu/g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}$, g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ and SA-Cu/g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ systems; (d) schematic illustration of the generation of radical species in the SA-Cu/g- $\text{C}_3\text{N}_4+\text{PS}+\text{Vis}$ system. ($\bullet$ represents DMPO- $\cdot\text{OH}$, $\blacktriangledown$ represents DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$, $\blacklozenge$ represents DMPO- $\text{O}_2^{\cdot-}$, reaction conditions: $C(\text{EDTA-2Na})=2.0$ g/L, $C(\text{p-BQ})=C(\text{IPA})=C(\text{MeOH})=100$ mM, pH_0 6.0, $C(\text{RhB})=10.0$ mg/L, $C(\text{SA-Cu/g-C}_3\text{N}_4)=C(\text{g-C}_3\text{N}_4)=0.12$ g/L, $C(\text{PS})=0.4$ g/L) (color online).

强的自由基信号, 说明在光照下催化剂产生的光生电子也可以活化PS, 该结果进一步证明了光催化和单原子Cu催化的协同作用.

在图6c中, g-C₃N₄+PS和SA-Cu/g-C₃N₄+PS体系中未观察到DMPO-O₂^{•-}自由基信号, 而在g-C₃N₄+PS+Vis和SA-Cu/g-C₃N₄+PS+Vis体系中可观察到DMPO-O₂^{•-}自由基信号且在SA-Cu/g-C₃N₄+PS+Vis体系中更强, 证明光催化作用主要产生O₂^{•-}自由基(反应式(1)和(2)). 因此, SA-Cu/g-C₃N₄较纯的g-C₃N₄表现出增强的PS活化和光催化作用, 显示出两种催化过程的协同作用. 如图6d所示, SA-Cu/g-C₃N₄+PS+Vis体系中单原子Cu可以催化活化PS产生SO₄^{•-}和·OH自由基, 此外光生电子也可以直接活化PS产生SO₄^{•-}和·OH自由基(反应式(3)和(4)). 单原子Cu作为电子捕获位点(TS)有效提升了SA-Cu/g-C₃N₄的电荷分离能力并提升其光催化性能. 此外, 表面的Cu⁺单元子位点可以高效催化活化PS产生SO₄^{•-}和·OH(反应式(5)~(7)). 而光生电子则促进Cu⁺/Cu²⁺的氧化还原循环, 极大地提升单原子Cu的催化性能. 最终在光催化和单元子Cu催化的协同作用下, 产生大量的O₂^{•-}、SO₄^{•-}和·OH自由基, 实现对水中有机污染物的高效降解.

光催化过程:

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- Chala S, Wetchakun K, Phanichphant S, Inceesungvorn B, Wetchakun N. *J Alloys Compd*, 2014, 597: 129–135
- Tuzen M, Sari A, Saleh TA. *J Environ Manage*, 2018, 206: 170–177
- da Silva Lacerda V, López-Sotelo JB, Correa-Guimarães A, Hernández-Navarro S, Sánchez-Báscos M, Navas-Gracia LM, Martín-Ramos P, Martín-Gil J. *J Environ Manage*, 2015, 155: 67–76
- Wu XL, Xiao P, Zhong S, Fang K, Lin H, Chen J. *RSC Adv*, 2017, 7: 28145–28151
- Wang J, Yao J, Wang L, Xue Q, Hu Z, Pan B. *Sep Purif Tech*, 2020, 230: 115851
- Varjani S, Rakholiya P, Ng HY, You S, Teixeira JA. *Bioresour Tech*, 2020, 314: 123728
- Wang JC, Lou HH, Xu ZH, Cui CX, Li ZJ, Jiang K, Zhang YP, Qu LB, Shi W. *J Hazard Mater*, 2018, 360: 356–363
- Ke Q, Shi Y, Liu Y, Chen F, Wang H, Wu XL, Lin H, Chen J. *Sep Purif Tech*, 2019, 229: 115822
- Liu S, Zhao X, Zeng H, Wang Y, Qiao M, Guan W. *Chem Eng J*, 2017, 320: 168–177
- Aher A, Papp J, Colburn A, Wan H, Hatakeyama E, Prakash P, Weaver B, Bhattacharyya D. *Chem Eng J*, 2017, 327: 573–583

单原子Cu催化过程:

污染物降解过程:

4 结论

综上所述, 本研究采用简单的一锅共聚法成功制备出SA-Cu/g-C₃N₄催化剂, 采用XAS、XPS、SEM、TEM、HAAD-STEM等技术对材料进行了表征. 在光照条件下, SA-Cu/g-C₃N₄可高效催化活化PS降解RhB. 与纯的g-C₃N₄相比, SA-Cu/g-C₃N₄显示出更高的催化活性, 归功于其光催化和单原子催化的协同作用. 单原子Cu作为桥梁将光催化和单原子催化耦合, 一方面促进光生载流子的分离, 另一方面捕获光生电子加速氧化还原循环. 淬灭实验和EPR表征证实SA-Cu/g-C₃N₄+PS+Vis体系中产生了O₂^{•-}、SO₄^{•-}和·OH自由基, 可以高效氧化水中的有机污染物. 本研究为新型多功能单原子催化体系的设计、制备和应用开辟了新的思路.

- 11 Matzek LW, Carter KE. *Chemosphere*, 2016, 151: 178–188
- 12 Gao Y, Li S, Li Y, Yao L, Zhang H. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 202: 165–174
- 13 Kim MS, Lee KM, Kim HE, Lee HJ, Lee C, Lee C. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 7106–7115
- 14 Gao Y, Gao N, Deng Y, Yang Y, Ma Y. *Chem Eng J*, 2012, 195–196: 248–253
- 15 Cai C, Zhang H, Zhong X, Hou L. *J Hazard Mater*, 2015, 283: 70–79
- 16 Li W, Wu P, Zhu Y, Huang Z, Lu Y, Li Y, Dang Z, Zhu N. *Chem Eng J*, 2015, 279: 93–102
- 17 Wang P, Xiao P, Zhong S, Chen J, Lin H, Wu XL. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 15450–15456
- 18 Xiao P, Wang P, Li H, Li Q, Shi Y, Wu XL, Lin H, Chen J, Wang X. *J Hazard Mater*, 2018, 345: 123–130
- 19 Zhu S, Li X, Kang J, Duan X, Wang S. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 307–315
- 20 Yan SC, Lv SB, Li ZS, Zou ZG. *Dalton Trans*, 2010, 39: 1488–1491
- 21 Wang HL, Zhao DY, Jiang WF. *Synth Met*, 2012, 162: 296–302
- 22 Xu J, Li Y, Peng S, Lu G, Li S. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 7657–7665
- 23 Hong J, Xia X, Wang Y, Xu R. *J Mater Chem*, 2012, 22: 15006–15012
- 24 Wang Y, Wang Z, Muhammad S, He J. *CrystEngComm*, 2012, 14: 5065–5070
- 25 Zhang G, Zhang J, Zhang M, Wang X. *J Mater Chem*, 2012, 22: 8083–8091
- 26 Zhang J, Zhang M, Sun RQ, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 10145–10149
- 27 Ong WJ, Tan LL, Ng YH, Yong ST, Chai SP. *Chem Rev*, 2016, 116: 7159–7329
- 28 Ghosh I, Khamrai J, Savateev A, Shlapakov N, Antonietti M, König B. *Science*, 2019, 365: 360–366
- 29 Zhang H, Lin J, Li Z, Li T, Jia X, Wu XL, Hu S, Lin H, Chen J, Zhu J. *Catal Sci Technol*, 2019, 9: 502–508
- 30 Gao G, Jiao Y, Waclawik ER, Du A. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 6292–6297
- 31 Cao S, Yu J. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 2101–2107
- 32 Jiang L, Yuan X, Pan Y, Liang J, Zeng G, Wu Z, Wang H. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 217: 388–406
- 33 Qiao B, Wang A, Yang X, Allard LF, Jiang Z, Cui Y, Liu J, Li J, Zhang T. *Nat Chem*, 2011, 3: 634–641
- 34 Wang A, Li J, Zhang T. *Nat Rev Chem*, 2018, 2: 65–81
- 35 Li Y, Li J, Huang J, Chen J, Kong Y, Yang B, Li Z, Lei L, Chai G, Wen Z, Dai L, Hou Y. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 9078–9085
- 36 Feng Q, Zhao S, Wang Y, Dong J, Chen W, He D, Wang D, Yang J, Zhu Y, Zhu H, Gu L, Li Z, Liu Y, Yu R, Li J, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 7294–7301
- 37 Zheng W, Wang Y, Shuai L, Wang X, He F, Lei C, Li Z, Yang B, Lei L, Yuan C, Qiu M, Hou Y, Feng X. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2008146
- 38 Zheng W, Yang J, Chen H, Hou Y, Wang Q, Gu M, He F, Xia Y, Xia Z, Li Z, Yang B, Lei L, Yuan C, He Q, Qiu M, Feng X. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1907658
- 39 Pan Y, Lin R, Chen Y, Liu S, Zhu W, Cao X, Chen W, Wu K, Cheong WC, Wang Y, Zheng L, Luo J, Lin Y, Liu Y, Liu C, Li J, Lu Q, Chen X, Wang D, Peng Q, Chen C, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 4218–4221
- 40 Zhang M, Wang YG, Chen W, Dong J, Zheng L, Luo J, Wan J, Tian S, Cheong WC, Wang D, Li Y. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 10976–10979
- 41 Cao S, Low J, Yu J, Jaroniec M. *Adv Mater*, 2015, 27: 2150–2176
- 42 Martin DJ, Qiu K, Shevlin SA, Handoko AD, Chen X, Guo Z, Tang J. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 9240–9245
- 43 Song W, Ge P, Ke Q, Sun Y, Chen F, Wang H, Shi Y, Wu XL, Lin H, Chen J, Shen C. *Chemosphere*, 2019, 221: 166–174
- 44 Lyu L, Yan D, Yu G, Cao W, Hu C. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 4294–4304
- 45 Zhang G, Li Z, Zheng H, Fu T, Ju Y, Wang Y. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 179: 95–105
- 46 Li F, Han GF, Noh HJ, Kim SJ, Lu Y, Jeong HY, Fu Z, Baek JB. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 2263–2269
- 47 Chen F, Wu XL, Yang L, Chen C, Lin H, Chen J. *Chem Eng J*, 2020, 394: 124904
- 48 Jiang Y, Sun Z, Tang C, Zhou Y, Zeng L, Huang L. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 240: 30–38
- 49 Li P, Wang F, Wei S, Li X, Zhou Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 4405–4410
- 50 Wang H, Chen F, Ke Q, Wu XL, Lin H, Chen J. *Sci Sin-Chim*, 2018, 49: 123–132 (in Chinese) [王浩, 陈枫, 柯倩, 吴西林, 林红军, 陈建荣. 中国科学: 化学, 2019, 49: 123–132]
- 51 Xiao P, Lou J, Zhang H, Song W, Wu XL, Lin H, Chen J, Liu S, Wang X. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 201–209
- 52 Hu P, Long M. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 181: 103–117

53 Ghauch A, Baalbaki A, Amasha M, El Asmar R, Tantawi O. *Chem Eng J*, 2017, 317: 1012–1025

54 Chen L, Yang S, Huang Y, Zhang B, Kang F, Ding D, Cai T. *J Hazard Mater*, 2019, 371: 566–575

Single-atom Cu supported on carbon nitride for activation of persulfate under visible light irradiation

Chenyang Shi¹, Du Fu¹, Juan Wang², Xi-Lin Wu^{1*}, Jianrong Chen¹

¹ College of Geography and Environment Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China;

² Jinhua Huanke Environmental Technology Company Limited, Jinhua 321000, China

*Corresponding author (email: dbwxi@zjnu.cn)

Abstract: Single-atom catalysts exhibit excellent catalytic activity and selectivity, becoming the current hot spot in the field of catalysis. In this study, metal Cu ions were preloaded into polymer precursors, and then subjected to one-pot calcination for the fabrication of single-atom Cu (SA-Cu) supported graphite carbon nitride (g-C₃N₄). This study systematically investigated the performance of the SA-Cu/g-C₃N₄ for degradation of rhodamine B (RhB) *via* peroxydisulfate (PS) activation under visible light (Vis). The results indicated that SA-Cu/g-C₃N₄+PS+Vis system could oxidatively degrade RhB over a wide pH range (3–6) with the removal percentages over 99%. Quenching experiments and electron paramagnetic resonance spectroscopy studies showed that various reactive free radicals were produced in the SA-Cu/g-C₃N₄+PS+Vis system, including superoxide radical, sulfate radical and hydroxyl radical. The control experiments, ultraviolet-visible diffuse reflectance spectroscopy, photoluminescence spectroscopy and electrochemical analysis demonstrated that SA-Cu loading reduced the band gap of g-C₃N₄, promoted the separation of photogenerated electrons and holes and enhanced the photocatalytic performance of SA-Cu/g-C₃N₄. At the same time, the photogenerated electrons in the C₃N₄ accelerated the Cu⁺/Cu²⁺ redox cycle and greatly improved the activity of the surface SA-Cu sites. This study reveals the synergistic effect between monoatomic Cu and g-C₃N₄ substrate, providing new ideas and cases for the development of multifunctional catalytic systems.

Keywords: advanced oxidation processes, single-atom, carbon nitride, persulfate, synergistic effect

doi: [10.1360/SSC-2021-0043](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0043)