

# 花球状 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ 活化过一硫酸盐氧化去除环丙沙星

郑友臣, 余泽旭, 段 毅\*, 周书葵, 周紫璇, 闫俊霖

(南华大学 土木工程学院, 湖南 衡阳 421001)

**摘要:** 以  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、硫脲和  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为主要原料, 采用水热法将纳米  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒负载在花球状  $\text{MoS}_2$  上, 制备了花球状复合材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ , 将其用于活化过一硫酸盐 (PMS) 氧化去除水中的环丙沙星 (CIP)。通过 SEM、XRD、XPS 和振动磁力仪 (VSM) 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  进行了表征。考察了不同反应体系、初始 pH、反应温度、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  投加量 (以 CIP 水溶液体积计, 下同)、PMS 投加量、CIP 初始质量浓度和常见阴离子 ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ ) 及腐植酸 (HA) 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系氧化去除 CIP 的影响, 探究了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  的循环稳定性, 通过自由基淬灭实验和电子顺磁共振波谱仪 (EPR), 推测了其活化 PMS 氧化去除 CIP 的反应机理。结果表明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系表现出最高的 CIP 去除能力, 在反应温度 30 °C、初始 pH=5.56、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  投加量 0.2 g/L、PMS 投加量 0.25 mmol/L、CIP 质量浓度 5 mg/L 的最佳条件下, 20 min 内 CIP 去除率可达 96.10%;  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  3 次循环使用后 CIP 去除率为 90.27%;  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和 HA 均对 CIP 的去除有不同程度的抑制作用,  $\text{NO}_3^-$  对反应基本无影响。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  活化 PMS 氧化去除 CIP 的机理主要为单线态氧的非自由基途径, 而硫酸根自由基和羟基自由基的自由基途径在其中发挥次要作用。

**关键词:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;  $\text{MoS}_2$ ; 过一硫酸盐; 去除; 环丙沙星; 催化剂; 活化; 稳定性; 水处理技术

中图分类号: TQ426; X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 09-2049-11

## Flower-like spherical $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ activating peroxydisulfate for efficient removal of ciprofloxacin

ZHENG Youchen, YU Zexu, DUAN Yi\*, ZHOU Shukui, ZHOU Zixuan, YAN Junlin

(School of Civil Engineering, University of South China, Hengyang 421001, Hunan, China)

**Abstract:** Flower-like spherical composites  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  were prepared by loading nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles, which were obtained from  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , thiourea and  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  via hydrothermal method, onto flower-like spherical  $\text{MoS}_2$ , characterized by SEM, XRD, XPS and vibrating magnetometer (VSM), and used for activating peroxydisulfate (PMS) oxidation to remove ciprofloxacin (CIP) from water. The effects of different reaction systems, initial pH, reaction temperature,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  dosage (based on the CIP aqueous solution volume, the same below), PMS dosage, common anions ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) and humic acid (HA) on the oxidative removal of CIP in  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  system were analyzed. The cyclic stability of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  was evaluated, while the reaction mechanism of CIP removal by activated PMS was discussed by radical quenching experiment and electron paramagnetic resonance spectrometer (EPR). The results showed that the  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  system exhibited the highest CIP removal activity. Under the optimal conditions of reaction temperature 30 °C, initial pH=5.56,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  dosage 0.2 g/L, PMS dosage 0.25 mmol/L, CIP mass concentration 5 mg/L, the CIP removal rate could reach 96.10% in 20 min, and maintained at 90.27% after three cycles of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ .  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  and HA displayed certain

收稿日期: 2024-08-03; 定用日期: 2024-09-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240610

基金项目: 湖南省自然科学基金青年基金项目 (2023JJ40543)

作者简介: 郑友臣 (2000—), 男, 硕士生, E-mail: zyc877065614@163.com。联系人: 段 毅 (1987—), 男, 讲师, E-mail: duanyyi1987@163.com。

inhibition on CIP removal, while  $\text{NO}_3^-$  showed no influence on the reaction. The mechanism of CIP removal by  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ -activated PMS oxidation was mainly attributed to the non-free radical pathway of singlet oxygen, while the free radical pathway of sulfate radical and hydroxyl radical played a secondary role.

**Key words:**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;  $\text{MoS}_2$ ; peroxymonosulfate; removal; ciprofloxacin; catalysts; activation; stability; water treatment technology

氟喹诺酮类 (FQs) 抗生素是全球范围内最常被检测到的抗生素<sup>[1-2]</sup>。环丙沙星 (CIP) 作为第三代 FQs 抗生素的典型代表, 因对某些感染具有稳定的抗菌作用和相对低廉的价格而被广泛使用<sup>[3]</sup>。然而, CIP 结构复杂和难生物降解等特性使其在传统的污水处理工艺中无法被高效深度去除<sup>[4-5]</sup>, 直接或间接排放到自然水体中, 而残留的 CIP 可诱导耐药细菌和耐药基因的产生, 对水环境和公众健康构成了巨大威胁<sup>[6-7]</sup>。因此, 开发一种高效经济的去除水体中 CIP 的技术十分必要。

目前, 去除水体中抗生素的方法主要是吸附法<sup>[8]</sup>、膜工艺<sup>[9]</sup>、生物法<sup>[10]</sup>和高级氧化法。其中, 吸附法与膜工艺仅能实现抗生素的分离, 并不能使其降解; 另外, 存在吸附材料难以重复利用、膜材料价格较昂贵和需要定期清洗更换等问题。生物法中, 由于抗生素抑制细菌活性, 易引发污泥膨胀, 影响出水水质和整个生化系统的正常运行。而基于过硫酸盐的高级氧化技术 (PS-AOPs) 已被证实对降解抗生素具有显著的效果<sup>[11-12]</sup>。相较于传统的 Fenton 反应, PS-AOPs 产生的硫酸根自由基 ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) 具有较高的氧化电位 (2.5~3.1 V)、更高的选择性、更长的寿命和较宽的 pH 响应范围, 有利于与抗生素的接触<sup>[13-14]</sup>。过硫酸盐主要分为过一硫酸盐 (PMS) 和过二硫酸盐 (PDS), 在催化剂的作用下, 这两种氧化剂都能被激活并产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。与对称结构的 PDS 相比, 具有不对称结构的 PMS 更容易被活化, 反应速率更快。

目前, 过渡金属已被证明可以有效活化 PMS<sup>[15]</sup>。其中, 铁基材料是研究最为广泛的过渡金属<sup>[16]</sup>, 具有低生物毒性、环境友好和易于获取等特点。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  能逐步向溶液中释放  $\text{Fe}^{2+}$  活化 PMS, 且具有磁性, 便于在反应结束后快速分离回收和重复使用, 常用于活化 PMS。然而,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在活化过程中的  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  循环效率较低, 限制了其活性<sup>[17]</sup>。近年来的研究表明, 过渡金属硫化物表面富含还原性位点, 可为氧化还原反应提供电子, 加速高级氧化反应的电子循环。例如: XING 等<sup>[18]</sup>将  $\text{MoS}_2$  作为助催化剂加入到  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  体系中, 能够极大提高  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解效率。HUANG 等<sup>[19]</sup>研究发现, 在  $\text{Fe}^{2+}/\text{PDS}$  或  $\text{Fe}^{3+}/\text{PDS}$  体系中添加不同金属硫化物 ( $\text{WS}_2$ 、

$\text{MoS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$  和  $\text{ZnS}$ ) 能够显著增强自由基的产生, 从而提高 PDS 的利用效率。

本文拟通过水热法来制备花球状  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  复合材料, 将其作为催化剂用于活化 PMS 去除 CIP。通过因素实验考察初始 pH、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  投加量、PMS 投加量、CIP 初始质量浓度、无机阴离子和腐植酸 (HA) 对 CIP 去除率的影响, 并探讨其稳定性。通过自由基淬灭实验、电子顺磁共振波谱仪测试及表征分析, 探究  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  活化 PMS 去除 CIP 的机理。以期过渡金属复合型催化剂用于废水处理中去除抗生素提供一种可行的策略。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、硫脲 ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ )、 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、无水乙酸钠 ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )、CIP、HA、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 过硫酸氢钾复合盐 ( $\text{KHSO}_5\cdot 0.5\text{KHSO}_4\cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$ , PMS, 质量分数  $\geq 42\%$ ), AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水乙醇 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )、甲醇 (MeOH)、叔丁醇 (TBA)、糠醇 (FFA)、对苯醌 ( $p\text{-BQ}$ ), AR, 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水, 自制。

EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; JSM-7800F 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本电子株式会社; SmartLab 9 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; A-300 型电子顺磁共振波谱仪 (EPR), 德国 Bruker 公司; AZtecLive 型能量色散 X 射线光谱仪 (EDS), 英国 Oxford Instruments 公司; MicroMagTM 3900-4 VSM 型振动磁力仪 (VSM), 美国 Lake Shore Cryotronics 公司; UV-2600 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 日本 Shimadzu 公司。

### 1.2 制备方法

#### 1.2.1 $\text{MoS}_2$ 的制备

将 3.705 g (3 mmol)  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 7.992 g (105 mmol)  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  粉末溶于 105 mL 去离子水中制备前驱体, 前驱体的  $n(\text{Mo}) : n(\text{S}) = 1 : 5$ 。将前驱体剧烈搅拌 1 h 后转移到 150 mL 聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中, 在 210 °C 下水热反应 18 h,

冷却至室温后,离心分离黑色固体,并用去离子水和无水乙醇交替各洗涤3次,在60℃下干燥12h,制得黑色固体 MoS<sub>2</sub><sup>[20]</sup>。

### 1.2.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 的制备

将0.360 g (2.25 mmol) MoS<sub>2</sub> 加入到烧杯中,并加入108 mL 无水乙醇,然后加入0.900 g (3.33 mmol) FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O,超声15 min后,在磁力搅拌下加入18 mL 去离子水,再加入2.592 g (31.60 mmol) CH<sub>3</sub>COONa,搅拌1h后,将上述体系转移到150 mL 水热反应釜中。在200℃下水热反应24h后,冷却至室温,离心分离得到黑色固体,并用去离子水和无水乙醇交替各洗涤3次,在60℃下干燥12h,得到复合材料,记为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub>。

采用制备 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 的方法和步骤,但不添加 MoS<sub>2</sub>,得到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。

### 1.3 表征方法和性能测试

XPS 测试: Al K<sub>α</sub> 为射线源,管电压15 kV,管电流10 mA,测试能量1486.8 eV,并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。XRD 测试:靶材 Cu,管电压≤40 kV,管电流≤40 mA, K<sub>α</sub> 射线波长为0.1541 nm,步长0.02°,小角扫描范围 2θ=0.5°~50°,大角扫描范围 2θ=2°~150°。SEM 测试采用二次电子像分辨率,高加速:0.8 nm@15.0 kV 晶界(GB);低加速:1.2 nm@1.0 kV (GB);极低加速:3.0 nm@0.1 kV (GB);分析:3.0 nm@15 kV,5 nA,工作距离(WD)10 mm,WD 2.0~25.0 mm。

### 1.4 CIP 降解实验

将50 mL 质量浓度为5 mg/L 的 CIP 水溶液置于100 mL 烧杯中进行实验。用0.01 mol/L 的盐酸或0.01 mol/L 的 NaOH 溶液调节 CIP 水溶液的 pH。将烧杯置于磁力搅拌水浴锅中(30℃),向烧杯中加入投加量为0.2 g/L (以 CIP 水溶液体积计,下同)的催化剂 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub>,随后,加入投加量为0.25 mmol/L (以 CIP 水溶液体积计,下同)的氧化剂 PMS。固定时间间隔,采集2 mL 样品,经0.22 μm 聚四氟乙烯膜过滤后,立即用移液枪取出1.5 mL 滤液,放入装有1.5 mL 甲醇的棕色离心管中<sup>[21-22]</sup>。最后,用 UV-Vis 测定溶液在272 nm 波长处的吸光度,根据吸光度(y)-CIP 质量浓度(x, mg/L) 标准曲线拟合方程  $y=0.1021x+0.0009$  ( $R^2=1.000$ ),计算测定溶液吸光度对应的 CIP 的质量浓度。根据式(1)计算溶液中 CIP 的去除率:

$$\eta/\% = (\rho_0 - \rho_t)/\rho_0 \times 100 \quad (1)$$

式中:  $\eta$  为 CIP 的去除率,%;  $\rho_0$  为 CIP 的初始质量浓度,mg/L;  $\rho_t$  为反应  $t$  (min) 时 CIP 的质量浓度,mg/L。

## 1.5 单因素实验

### 1.5.1 pH 的影响

采用1.4节的实验过程和步骤,在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 投加量为0.2 g/L、PMS 投加量为0.25 mmol/L、CIP 初始质量浓度为5 mg/L、反应温度为30℃的条件下,考察初始 pH (3、5、7、9、11) 对 CIP 去除率的影响。

### 1.5.2 温度的影响

采用1.4节的实验过程和步骤,在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 投加量为0.2 g/L、PMS 投加量为0.25 mmol/L、CIP 初始质量浓度为5 mg/L、pH=5.56 (未进行 pH 调节) 的条件下,考察反应温度(30、45、50℃) 对 CIP 去除率的影响。

### 1.5.3 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 投加量的影响

采用1.4节的实验过程和步骤,在 PMS 投加量为0.25 mmol/L、CIP 初始质量浓度为5 mg/L、pH=5.56、反应温度为30℃的条件下,考察 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 投加量(0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 g/L) 对 CIP 去除率的影响。

### 1.5.4 PMS 投加量的影响

采用1.4节的实验过程和步骤,在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 投加量为0.2 g/L、CIP 初始质量浓度为5 mg/L、pH=5.56、反应温度为30℃的条件下,考察 PMS 投加量(0.10、0.25、0.50、1.00、1.50、2.00 mmol/L) 对 CIP 去除率的影响。

### 1.5.5 CIP 初始质量浓度的影响

采用1.4节的实验过程和步骤,在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 投加量为0.2 g/L、PMS 投加量为0.25 mmol/L、pH=5.56、反应温度为30℃的条件下,考察 CIP 初始质量浓度(2、5、8、10、15 mg/L) 对 CIP 去除率的影响。

## 1.6 常见阴离子和 HA 的影响

采用1.4节的实验过程和步骤,在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 投加量为0.2 g/L、PMS 投加量为0.25 mmol/L、CIP 初始质量浓度为5 mg/L、pH=5.60、反应温度为30℃的条件下,分别考察不同浓度(0、2、5、10 mmol/L) H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 HA 质量浓度(0、2、5、10、20 mg/L) 对 CIP 去除率的影响。

## 1.7 循环稳定性实验

采用1.4节的实验过程和步骤,在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 投加量为0.2 g/L、PMS 投加量为0.25 mmol/L、pH=5.56、反应温度为30℃及 CIP 质量浓度为5 mg/L 的条件下反应,反应后的溶液经离心机(8000 r/min) 离心5 min,将黑色固体用去离子水冲洗多次,在60℃下干燥12h后,备用。该步骤循环4次。

## 1.8 自由基淬灭实验

为了探索催化剂活化 PMS 的活性物质, 分别采用 MeOH (100 mmol/L) 淬灭羟基自由基 ( $\cdot\text{OH}$ ) 和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、TBA (100 mmol/L) 淬灭  $\cdot\text{OH}$ 、FFA (10 mmol/L) 淬灭单线态氧 ( $^1\text{O}_2$ )、*p*-BQ (5 mmol/L) 淬灭超氧自由基 ( $\cdot\text{O}_2^-$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 SEM 分析

图 1 为  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  的 SEM 图。

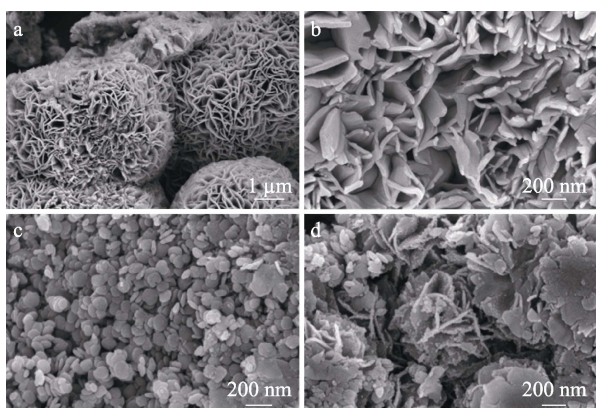


图 1  $\text{MoS}_2$  (a、b)、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (c) 和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  (d) 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of  $\text{MoS}_2$  (a, b),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (c),  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  (d)

从图 1 可以看出,  $\text{MoS}_2$  团簇呈三维花球状结构, 粒径 5~6  $\mu\text{m}$  (图 1a), 并具有明显的多层结构 (图 1b)。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  呈随机排列的二维纳米片状结构, 其粒径 60~100 nm (图 1c)。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  上的二维纳米片  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  较均匀地分布在  $\text{MoS}_2$  花瓣边缘上或间隙中, 粒径 5~8 nm (图 1d)。将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  镶嵌至花球状  $\text{MoS}_2$  中, 有效减小了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒径。

#### 2.1.2 XRD 分析

图 2 为  $\text{MoS}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  的 XRD 谱图。

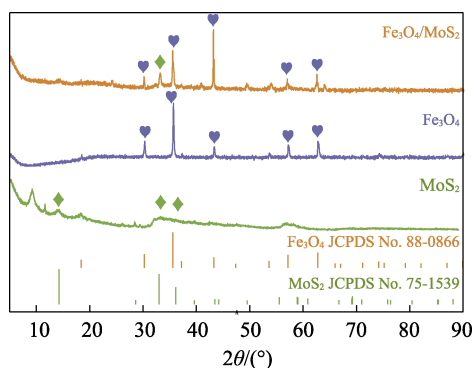


图 2  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MoS}_2$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{MoS}_2$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$

从图 2 可以看出,  $\text{MoS}_2$  在  $2\theta=14.13^\circ$ 、 $32.91^\circ$ 、 $35.97^\circ$  处出现 3 个衍射峰, 分别对应  $\text{MoS}_2$  的 (002)、(100)、(102) 晶面 (JCPDS No. 075-1539)。 $\text{MoS}_2$  的衍射峰为宽峰且强度较低, 而  $\text{MoS}_2$  在  $2\theta=9.30^\circ$  处出现的杂峰是由于制备过程中产生了 1H- $\text{MoS}_2$ , 并非掺入杂质所致, 因此, 样品纯度良好<sup>[23-25]</sup>。 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  分别在  $2\theta=30.12^\circ$ 、 $35.48^\circ$ 、 $43.12^\circ$ 、 $57.03^\circ$ 、 $62.62^\circ$  处出现 5 个衍射峰, 对应  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的 (220)、(311)、(400)、(511)、(440) 晶面, 特征峰强度高、峰型尖锐且没有杂峰, 表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纯度高, 晶型完整。在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  的 XRD 谱图中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的衍射峰清晰可见, 表明其成功保留了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的晶格结构和相态; 而  $\text{MoS}_2$  的个别特征峰消失或者不明显, 可能由于  $\text{MoS}_2$  掺杂比例过低和制备过程中  $\text{MoS}_2$  结晶度低。这与 LU 等<sup>[26]</sup> 研究中的 XRD 表征结果一致, 表明成功制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ 。

#### 2.1.3 EDS 分析

图 3 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  的 EDS 谱图。

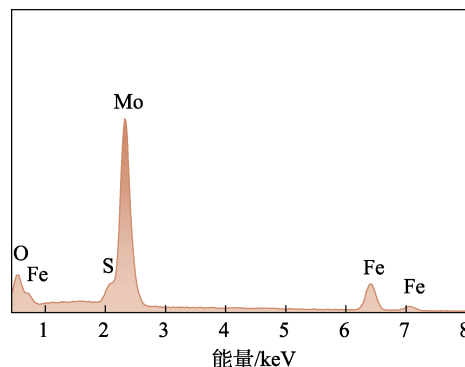


图 3  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  的 EDS 谱图

Fig. 3 EDS spectrum of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$

从图 3 可以看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  中包含了钼 (Mo, 质量分数 39.4%)、铁 (Fe, 质量分数 28.6%)、氧 (O, 质量分数 15.9%) 和硫 (S, 质量分数 16.0%) 4 种元素, 这些元素的存在证实了  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{MoS}_2$  的存在, 这与 SEM 和 XRD 结果一致, 进一步证实成功制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ 。

#### 2.1.4 XPS 分析

图 4 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  的 XPS 谱图。

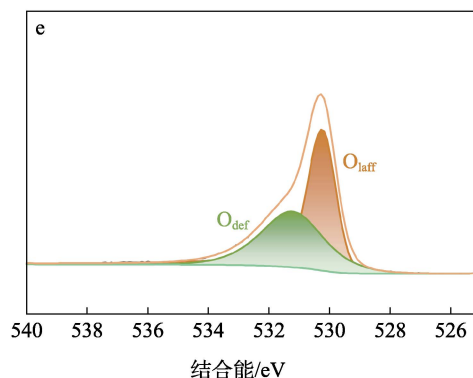
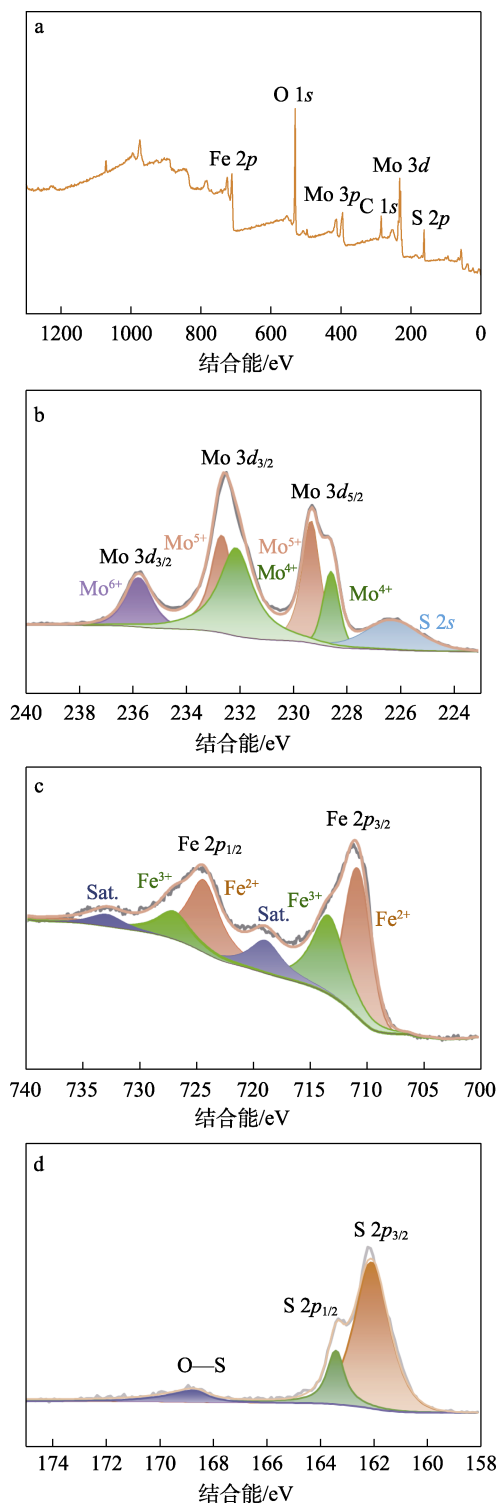
从图 4a 可以看出, 谱图中显示的 S、O、Fe 和 Mo 4 种元素与  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  组成元素一致。

从图 4b 可以看出, 228.6、232.1、229.3 和 232.6 eV 处的结合能分别为  $\text{Mo}^{4+} 3d_{5/2}$ 、 $\text{Mo}^{4+} 3d_{3/2}$ 、 $\text{Mo}^{5+} 3d_{5/2}$  和  $\text{Mo}^{5+} 3d_{3/2}$ 。226.3 eV 处的结合能为  $\text{MoS}_2$  的 S 2s, 235.7 eV 处的结合能为  $\text{Mo}^{6+} 3d_{3/2}$ , 可能是  $\text{MoS}_2$  在空气中部分氧化成  $\text{MoO}_3$ <sup>[27]</sup>。

从图 4c 可以看出, 710.8、713.4、724.4 和 727.0 eV

处的结合能分别为  $\text{Fe}^{2+} 2p_{3/2}$ 、 $\text{Fe}^{3+} 2p_{3/2}$ 、 $\text{Fe}^{2+} 2p_{1/2}$  和  $\text{Fe}^{3+} 2p_{1/2}$ 。 $\text{Fe} 2p_{3/2}$  和  $\text{Fe} 2p_{1/2}$  的卫星峰 (Sat.) 分别位于结合能 718.9 和 732.9 eV 处, 这与 BAI 等<sup>[28]</sup> 的研究结果一致。

从图 4d 可以看出, 162.0 和 163.4 eV 处的结合能分别为  $\text{MoS}_2$  的  $\text{S} 2p_{3/2}$  和  $\text{S} 2p_{1/2}$ 。168.6 eV 附近的结合能为 O—S, 表明  $\text{MoS}_2$  表面的部分 S 被氧化<sup>[29]</sup>。



a—XPS 全谱; b—Mo 3d 高分辨 XPS 谱图; c—Fe 2p 高分辨 XPS 谱图; d—S 2p 高分辨 XPS 谱图; e—O 1s 高分辨 XPS 谱图

图 4  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$

从图 4e 可以看出, 530.2 和 531.2 eV 的结合能分别为晶格氧 ( $\text{O}_{\text{laff}}$ ) 和氧缺陷 ( $\text{O}_{\text{def}}$ ) 的特征峰。

### 2.1.5 VSM 分析

图 5 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  的磁滞曲线。

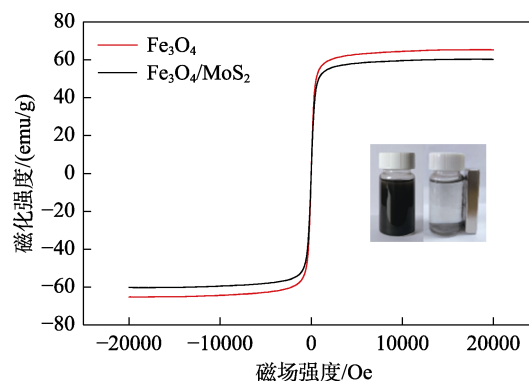


图 5  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  的磁滞曲线

Fig. 5 Magnetization curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$

从图 5 可以看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  的饱和磁化强度分别为 65.29 和 60.26 emu/g。由于  $\text{MoS}_2$  本身不具备磁性, 在形成  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  过程中,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒被镶嵌于  $\text{MoS}_2$  中, 可能影响  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的磁畴排列和磁化过程, 从而降低了整体的磁性<sup>[30]</sup>。图 5 插图证实外部磁场可以将  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  从水溶液中分离。

### 2.2 催化氧化体系氧化去除 CIP 结果分析

图 6 为不同催化氧化体系对 CIP 的去除率。

从图 6a 可以看出, PMS 单独氧化去除 CIP 时, 60 min 内 CIP 的去除率仅为 10.0%, 表明 PMS 具有一定的氧化去除 CIP 的能力, 但活性较低。在 PMS 的基础上添加  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  后,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  在 60 min 内对 CIP 的去除率为 20.05%, 比 PMS 同比增加 10.05%, 表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  具有一定活化 PMS 的能力。但 CIP 的去除率提升幅度仍较小, 这可能是因为,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  发生团聚导致表面活性位点减少, 其催化性能不能充分发挥。相比  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ ,  $\text{MoS}_2/\text{PMS}$  在 60 min 内对 CIP

的去除率 (93.56%) 得到大幅提升, 表明  $\text{MoS}_2$  具有较高的催化活化 PMS 的能力。 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  在 20 min 内对 CIP 的去除率可达到 96.10%, 与  $\text{MoS}_2/\text{PMS}$  相比, 其达到相同 CIP 去除率的反应时间明显缩短。这是因为,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  与  $\text{MoS}_2$  之间存在协同效应,  $\text{Mo}^{4+}$  不仅参与了 PMS 的活化, 还促进了  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  循环, 从而提高了反应速率和去除率<sup>[31]</sup>。

从图 6b 可以看出, 在不同体系去除 CIP 过程的准一级动力学拟合曲线中, 各反应体系的反应速率常数 ( $k$ ,  $\text{min}^{-1}$ ) 大小顺序为:  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  ( $0.2882 \text{ min}^{-1}$ ) >  $\text{MoS}_2/\text{PMS}$  ( $0.0471 \text{ min}^{-1}$ ) >  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  ( $0.0151 \text{ min}^{-1}$ ) >  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{PMS}$  ( $0.0038 \text{ min}^{-1}$ ) >  $\text{PMS}$  ( $0.0016 \text{ min}^{-1}$ )。结果表明,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  可以活化 PMS 高效去除 CIP。后续实验对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  的催化性能进行考察。

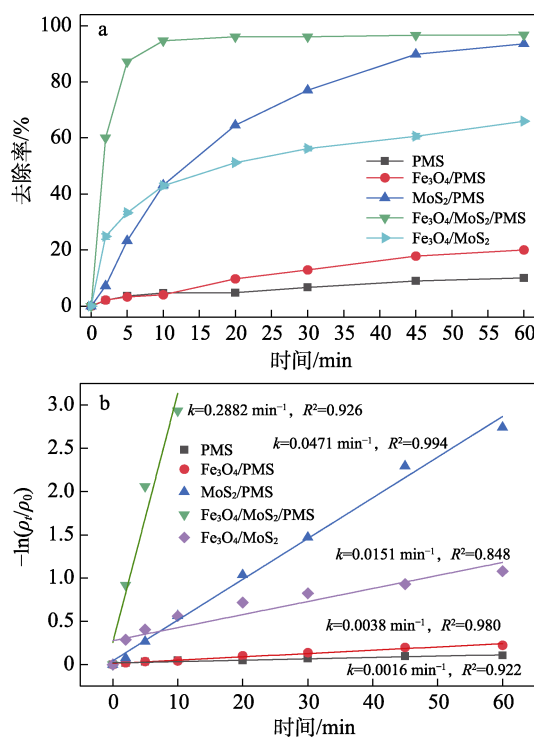


图 6 不同催化氧化体系对 CIP 的去除率 (a) 和准一级动力学拟合曲线 (b)

Fig. 6 Removal rate of CIP by different catalytic oxidation systems (a) and quasi-first-order kinetic fitting curves (b)

## 2.3 单因素实验结果分析

### 2.3.1 pH 的影响

图 7a 为 pH 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  活化 PMS 氧化去除 CIP 的影响。

从图 7a 可以看出, 当初始 pH 为 3~7 时, 60 min 内 CIP 可以被有效去除, 且都在 20 min 左右基本达到平衡。其中, 初始 pH=7 时, 60 min 内 CIP 去除率最高, 为 95.01%。初始 pH 提高至 9 时, CIP 的

去除速率减小, 表明碱性环境不利于类 Fenton 反应, 这是因为,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面的  $\text{Fe}^{2+}$  在碱性环境中被部分钝化, 降低了反应速率<sup>[32]</sup>。但随着反应的进行, 钝化后的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒逐渐活化, CIP 去除率在 60 min 内仍可达 93.38%。但初始 pH 提高至 11 时, 由于碱性条件下  $\text{MoS}_2$  表面不饱和 S 原子不易被水中的  $\text{H}^+$  捕获,  $\text{Mo}^{4+}$  未完全暴露, 阻碍了  $\text{Mo}^{4+}$  还原  $\text{Fe}^{3+}$ , 不能有效促进  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的循环, 从而导致  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系去除 CIP 的能力减弱<sup>[33]</sup>, 这是因为, 在强碱性条件下, 过多的  $\text{OH}^-$  积聚在催化剂表面, PMS 以活性较低的  $\text{SO}_5^{2-}$  形式存在,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  和 PMS 之间存在静电排斥而导致 PMS 的氧化能力降低, 从而影响 CIP 去除率<sup>[34]</sup>。结果表明, 在初始 pH 为 3~9 时, 60 min 内  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  活化 PMS 氧化去除 CIP 的去除率均能达到 88% 以上, 表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系能在较宽的 pH 范围内去除 CIP。

### 2.3.2 温度的影响

图 7b 为温度对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  活化 PMS 氧化去除 CIP 的影响。

从图 7b 可以看出, 温度从 30 °C 升至 50 °C 的过程中, 60 min 内 CIP 去除率从 96.81% 降至 90.41%, 去除率整体呈下降趋势。这可能由于,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  具有一定的温度适应范围, 当温度过高时可能发生结构变化或失活, 导致其催化活性下降。

### 2.3.3 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ 投加量的影响

图 7c 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  投加量对其活化 PMS 氧化去除 CIP 的影响。

从图 7c 可以看出,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  投加量从 0.1 g/L 增至 0.2 g/L 时, 60 min 内的 CIP 去除率基本没有变化, 但反应速率有了明显提升, 后者 20 min 内基本达到平衡, 而前者需要 30 min。这是因为, 随着  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  投加量的增加, 其表面活性位点增加, 会生成更多的活性物质, 如  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $^1\text{O}_2$ <sup>[35]</sup>。但随着  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  投加量从 0.2 g/L 增至 0.5 g/L, 60 min 内的 CIP 去除率从 96.81% 降至 85.12%, 这是因为,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  投加量过大, 催化剂在溶液中进行团聚, 导致其表面活性位点减少<sup>[36]</sup>, 同时, 过量的催化剂淬灭了体系中产生的活性自由基, 从而导致 CIP 去除率降低<sup>[37]</sup>。

### 2.3.4 PMS 投加量的影响

图 7d 为 PMS 投加量对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  活化 PMS 氧化去除 CIP 的影响。

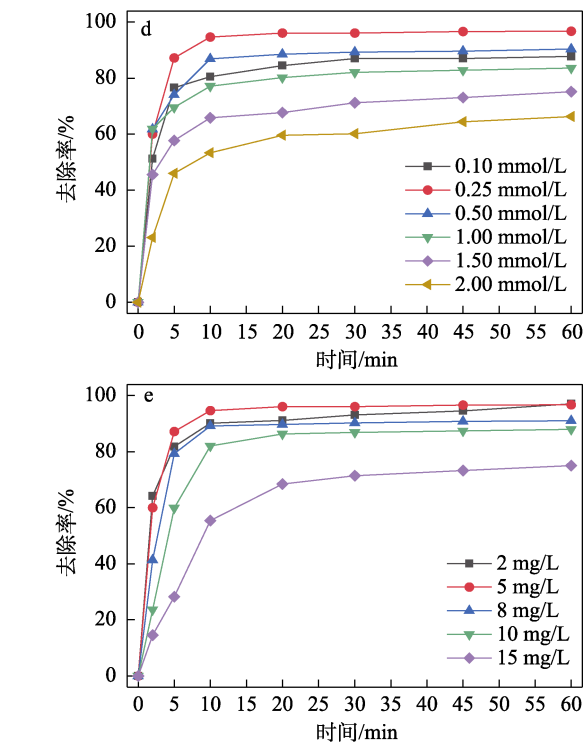
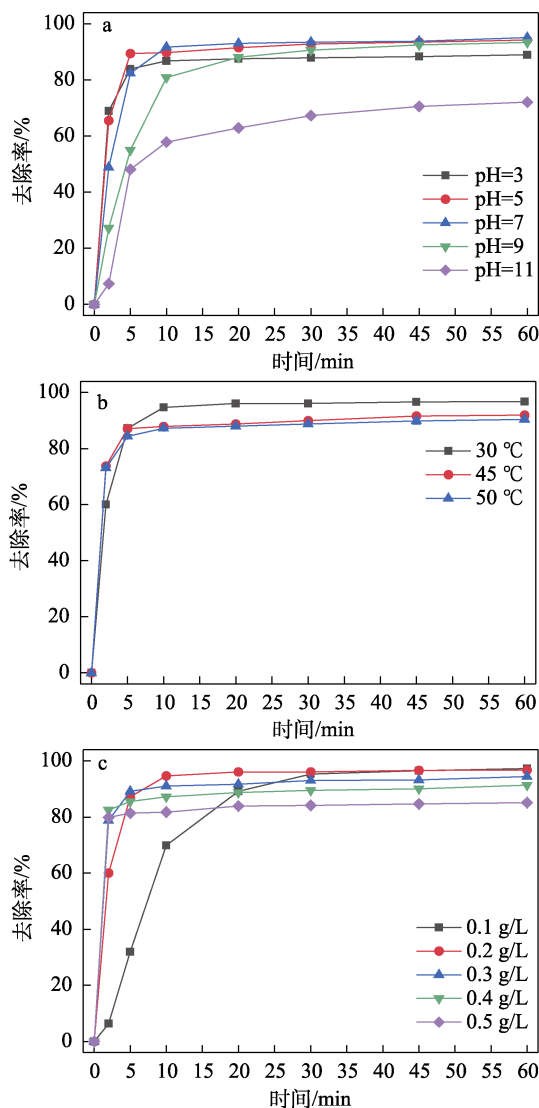
从图 7d 可以看出, PMS 投加量从 0.10 mmol/L 增至 0.25 mmol/L 时, 60 min 内 CIP 的去除率从 87.73% 升至 96.81%。这是因为, 随着 PMS 投加量

的增加,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  的活性位点与 PMS 充分接触反应, 产生了更多的活性物质, 从而促进溶液中的 CIP 降解。但随着 PMS 的投加量进一步增至 2.00 mmol/L 时, 60 min 内 CIP 的去除率降至 66.29%。这是因为, 剩余的  $\text{HSO}_5^-$  与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  反应生成活性较低的物质,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  表面活性位点饱和, 抑制了自由基的生成, 两者共同降低了 CIP 的去除率<sup>[37-38]</sup>。

### 2.3.5 CIP 初始质量浓度的影响

图 7e 为 CIP 初始质量浓度对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  活化 PMS 氧化去除 CIP 的影响。

从图 7e 可以看出, 随着 CIP 质量浓度的增加, 60 min 内 CIP 的去除率逐渐降低。其原因可能是,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  活化 PMS 产生的活性物质有限, 导致 CIP 去除率降低<sup>[37,39]</sup>。CIP 质量浓度从 5 mg/L 逐渐增至 10 mg/L, 60 min 内 CIP 的去除率由 96.81% 减至 87.99%。当 CIP 的初始质量浓度增至 15 mg/L 时, CIP 的去除率能保持在 75.00%, 表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  能够有效活化 PMS 氧化去除 CIP。



a—初始 pH; b—温度; c— $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  投加量; d—PMS 投加量; e—CIP 初始质量浓度

图 7 不同因素对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  活化 PMS 氧化去除 CIP 的影响

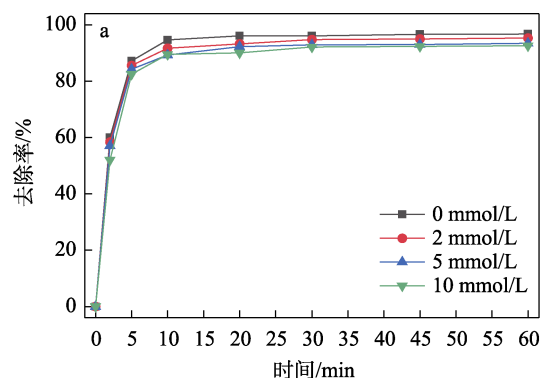
Fig. 7 Effects of different factors on oxidative removal of CIP by  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  activated PMS

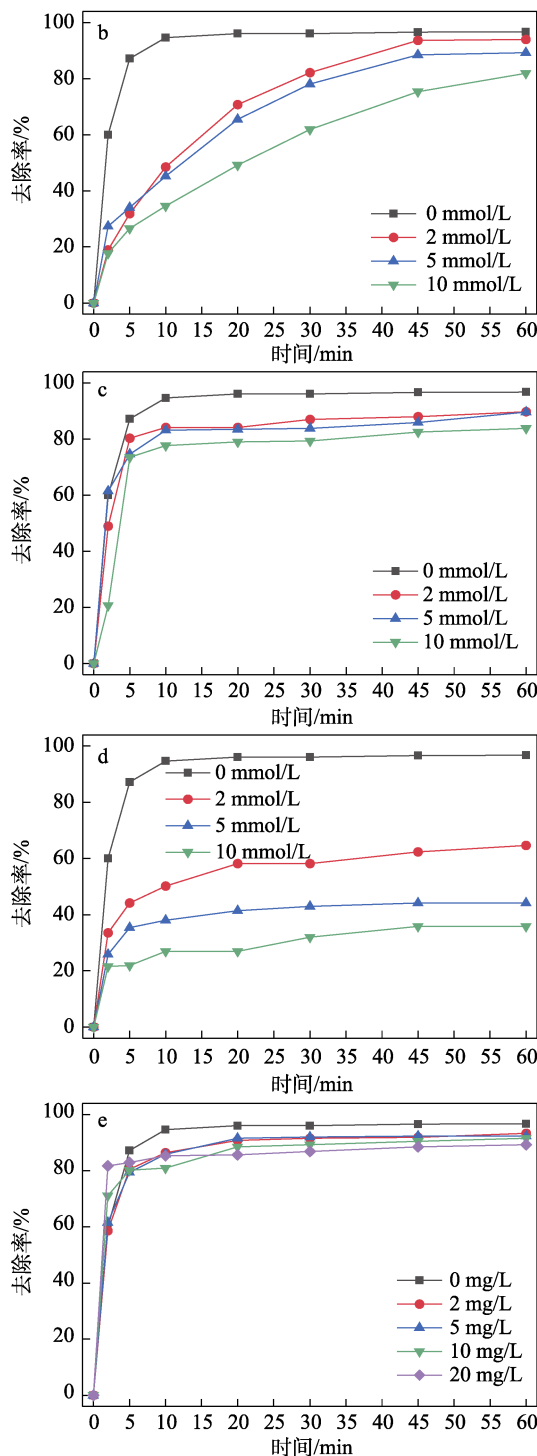
### 2.3.6 常见阴离子和 HA 的影响

图 8 为常见阴离子和 HA 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  活化 PMS 氧化去除 CIP 的影响。

从图 8a 可以看出, 浓度 2~10 mmol/L 的  $\text{NO}_3^-$  对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  活化 PMS 氧化去除 CIP 基本没有影响。这是因为,  $\text{NO}_3^-$  与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的反应速率常数较低 $[k=5.0 \times 10^4 \sim 2.1 \times 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})]$ <sup>[40]</sup>。

从图 8b 可以看出, 随着  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  浓度的增加, 60 min 内的 CIP 去除率降低, 这是由于,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  能与  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  络合, 导致活性位点减少, 影响 PMS 的活化并淬灭了体系中的自由基<sup>[41]</sup>。



a—NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; b—H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>; c—Cl<sup>-</sup>; d—HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>; e—HA图 8 不同阴离子和 HA 对 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 活化 PMS 氧化去除 CIP 的影响Fig. 8 Effects of different anions or HA on oxidative removal of CIP by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> activated PMS

从图 8c 可以看出, 质量浓度 2~10 mmol/L 的 Cl<sup>-</sup> 均对 CIP 去除有一定抑制作用, 这归因于 Cl<sup>-</sup> 可以消耗部分 SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> 和 •OH, 生成活性较低的氯自由基 (Cl•) 或次氯酸盐。

从图 8d 可以看出, 较低质量浓度 (2~10 mmol/L) 的 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 抑制作用也尤为明显, 这是由

于, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 中和了溶液中的大部分 H<sup>+</sup>, 使不饱和 S 不易被捕获, 从而导致 Mo<sup>4+</sup> 无法暴露, 阻碍了 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 与 PMS 的接触<sup>[42]</sup>。

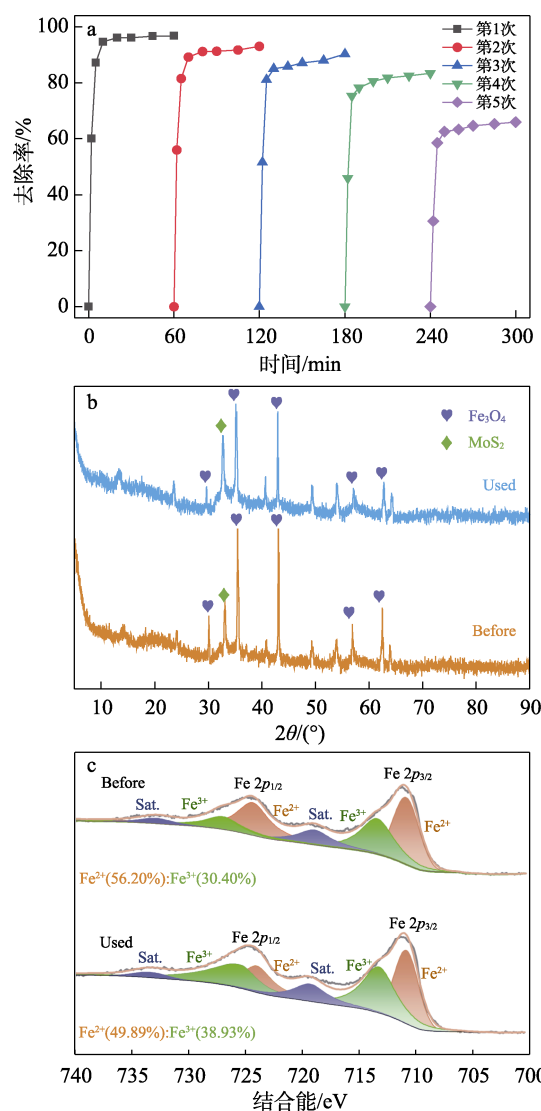
从图 8e 可以看出, 质量浓度 2~20 mg/L 的 HA 轻微抑制 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 活化 PMS 氧化去除 CIP, 这是由于, HA 与 CIP 竞争活性物质, 导致用于去除 CIP 的活性物质减少, 从而稍微降低了 CIP 去除率。

## 2.4 催化剂循环稳定性分析

图 9a 为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 循环稳定性考察结果。

从图 9a 可以看出, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub>/PMS 前 3 次循环的 CIP 去除率分别为 96.81%、93.08%、90.27%, 第 4 次和第 5 次为 83.38% 和 66.01%, 表明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 具有一定的循环稳定性。

从图 9b 可以看出, 反应前后 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 的特征峰保持一致, 表明 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub> 具有较好的稳定性。从图 9c、d 可以看出, 反应前后 Fe 的价态变化明显, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 在 XPS 谱图中积分面积比由 56.20%/30.40% 减至 49.89%/38.93% (图 9c)。



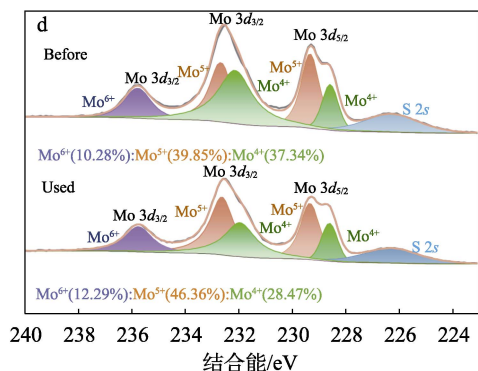


图 9  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  循环稳定性 (a);  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  反应前后的 XRD 谱图 (b)、Fe 2p 高分辨 XPS 谱图 (c) 和 Mo 3d 高分辨 XPS 谱图 (d)

Fig. 9  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  cycle stability (a)、XRD spectra of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  before and after reaction (b), Fe 2p XPS spectra (c) and Mo 3d XPS spectra (d)

$\text{Fe}^{3+}$  相对含量的增加表明  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的循环受到一定阻碍, 导致循环实验中  $\text{Fe}^{2+}$  的数量不能维持原有活化 PMS 的效率, 从而导致 CIP 去除率的下降。 $\text{Mo}^{5+}$  相对含量增加了 6.51%,  $\text{Mo}^{4+}$  相对含量下降了 8.87%,  $\text{Mo}^{6+}$  相对含量增加了 2.01%, 表明  $\text{Mo}^{4+}$  被氧化成更高价态 ( $\text{Mo}^{5+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$ ), 导致  $\text{MoS}_2$  不能有效促进  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  循环和参与 PMS 活化, 从而进一步导致了 CIP 去除率的降低<sup>[43]</sup>。

此外, 铁离子和钼离子的泄漏及  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  钝化也可能是导致 CIP 去除率降低的原因<sup>[32]</sup>。经测定,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  的 Fe 和 Mo 的浸出质量浓度分别为 0.37 和 1.43 mg/L, 其中, Mo 的浸出质量浓度远低于 LU 等<sup>[32]</sup>、LI 等<sup>[44]</sup>制备的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ 。同时, 反应过程中 CIP 自身和分解成的中间产物也可能吸附在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  表面活性位点上, 导致用于去除 CIP 的活性位点不足, 从而造成第 5 次循环实验 CIP 去除率 (66.01%) 明显下降。

## 2.5 淬灭实验结果分析

已有报道<sup>[42,45-46]</sup>表明, PMS 激活同时具有两种途径: 一种是  $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4\cdot^-$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  的自由基途径; 一种是  $^1\text{O}_2$  和介导的电子转移的非自由基途径。图 10a 为不同淬灭剂对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系去除 CIP 的影响结果。

从图 10a 可以看出, 抑制 CIP 去除能力大小的淬灭剂顺序为:  $\text{FFA} > p\text{-BQ} > \text{MeOH} > \text{TBA}$ 。表明  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  活化 PMS 去除 CIP 的体系中,  $^1\text{O}_2$  起到关键作用,  $^1\text{O}_2$  是由  $\cdot\text{O}_2^-$  转化而来,  $\cdot\text{O}_2^-$  又由  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{O}_2$  反应产生<sup>[47]</sup>。本文中,  $\text{MoS}_2$  表面的  $\text{Mo}^{6+}$  可以与  $\cdot\text{O}_2^-$  反应生成  $^1\text{O}_2$ ;  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系也能产生  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4\cdot^-$ , 其中,  $\cdot\text{OH}$  由  $\text{SO}_4\cdot^-$  转化而来。

为进一步验证活性物质的种类, 对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系进行了 EPR 测试, 结果如图 10b、c 所示。

从图 10b、c 可以看出, 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系

中,  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4\cdot^-$  的信号峰清晰可见 (图 10b), 这与淬灭实验结果一致。此外, 信号强度比 1 : 1 : 1 的三线峰及六线峰分别代表着  $\text{TEMP}\cdot^1\text{O}_2$  和  $\text{DMPO}\cdot\text{O}_2^-$ , 证实了体系内  $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{O}_2^-$  的存在, 该结果也与淬灭实验结果相符。

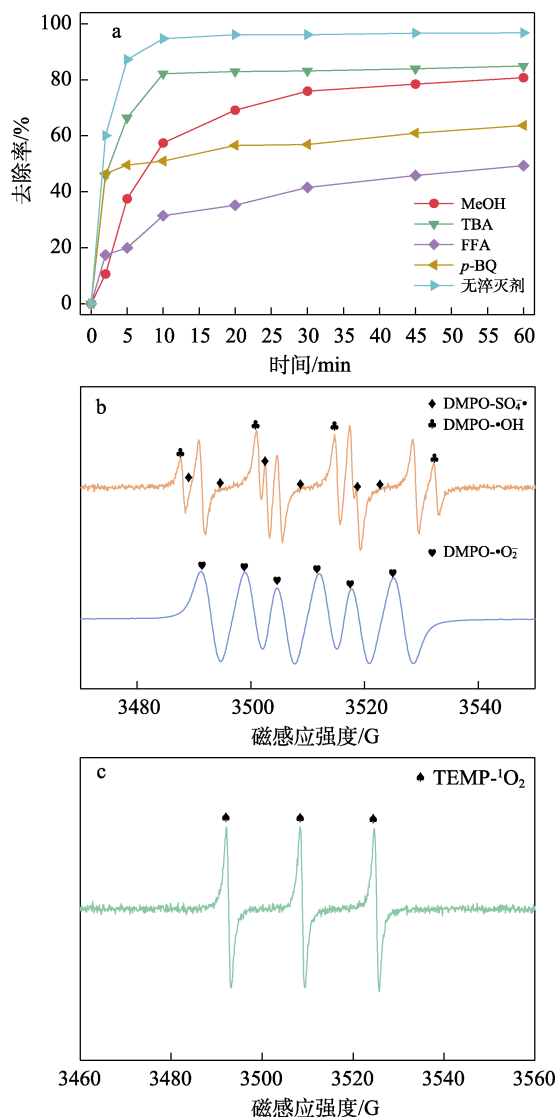


图 10 不同淬灭剂对  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系去除 CIP 的影响 (a);  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系的 EPR 图 ( $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4\cdot^-$  和  $\cdot\text{O}_2^-$ ) (b);  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系的 EPR ( $^1\text{O}_2$ ) 图 (c)

Fig. 10 Effect of different quenchers on CIP removal by  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  system ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{SO}_4\cdot^-$  and  $\cdot\text{O}_2^-$ ) (b); EPR plots of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  system ( $^1\text{O}_2$ ) (c)

综上所述, 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系中, 自由基和非自由基共存。 $^1\text{O}_2$  是  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系中的主要活性物质,  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4\cdot^-$  次之。

## 2.6 机理分析

图 11 为  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  活化 PMS 氧化去除 CIP 的推测机理图。

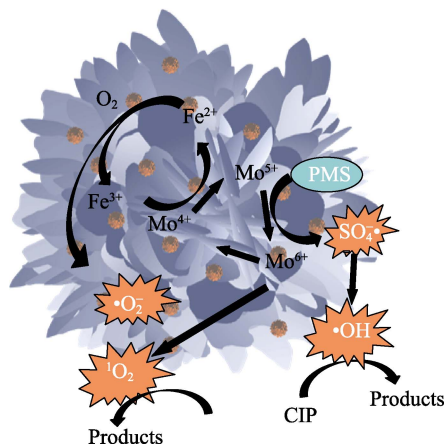
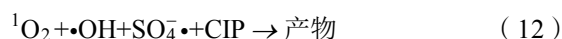
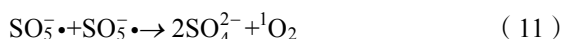
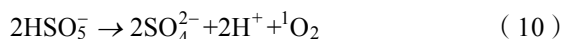
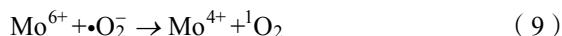
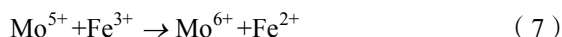
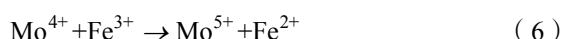
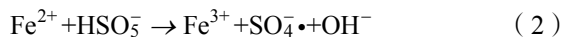


图 11 推测的  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  活化 PMS 氧化去除 CIP 的机理示意图

Fig. 11 Schematic diagram of mechanism of CIP removal by oxidation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  activated PMS

在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系中, 首先, PMS 和 CIP 分子被吸附至催化剂  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  表面。随后,  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  表面的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Mo}^{4+}$  向  $\text{HSO}_5^-$  转移电子, 生成  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  [式 (2)、(3)]。  $\text{Mo}^{4+}$  和  $\text{HSO}_5^-$  反应生成的  $\text{Mo}^{5+}$  继续与 PMS 反应, 进一步生成  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  [式 (4)], 此前生成的  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  反应, 生成了  $\bullet\text{OH}$  [式 (5)]。此外,  $\text{MoS}_2$  中的  $\text{Mo}^{4+}$  和  $\text{Mo}^{5+}$  能够将  $\text{Fe}^{3+}$  还原成  $\text{Fe}^{2+}$ , 加速  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的循环, 提高了 PMS 的活化效率, 进而提高 CIP 的去除效率 [式 (6)、(7)]。由 2.5 节可知,  $^1\text{O}_2$  在 CIP 去除中起到关键作用, 这可能是催化剂表面的  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{O}_2$  反应, 生成  $\bullet\text{O}_2^-$ , 进而与  $\text{Mo}^{6+}$  反应生成了  $^1\text{O}_2$  [式 (8)、(9)]。同时,  $^1\text{O}_2$  也可以通过 PMS 的自发分解和其他途径生成, 进一步促进 CIP 的降解 [式 (10)、(11)]。CIP 在  $^1\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_4^{\bullet-}$  和  $\bullet\text{OH}$  的共同共同作用下被降解为中间产物或最终转化为无害的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  [式 (12)], 实现了 CIP 的有效去除。



### 3 结论

采用水热法制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$ , 将其应用于活化 PMS 氧化去除水中 CIP。

(1)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系表现出较高的 CIP 去除能力,  $\text{MoS}_2$  起到协同  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  催化作用。

(2) 球状  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒较均匀地分布在  $\text{MoS}_2$  花瓣边缘上或间隙中, 为活化 PMS 提供了更多的活性位点, 同时  $\text{Mo}^{4+}$  暴露在  $\text{MoS}_2$  表面, 提高了  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  循环效率, 进一步促进了活化 PMS 的能力。

(3) 在  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2$  投加量为 0.2 g/L、PMS 投加量为 0.25 mmol/L、CIP 初始质量浓度为 5 mg/L、pH=5.56、反应温度 30 °C 的最佳条件下, 反应 20 min 时, CIP 的去除率达到 96.10%。 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和 HA 均对 CIP 的去除有不同程度的抑制作用,  $\text{NO}_3^-$  对反应基本无影响。

(4)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系在较宽的 pH 范围 (3~9) 内都表现出较高的反应活性。3 次循环后, CIP 去除率保持在 90.27%。

(5)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系去除 CIP 的过程主要为非自由基途径 ( $^1\text{O}_2$ ), 自由基途径 ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$  和  $\bullet\text{OH}$ ) 在其中发挥次要作用。

### 参考文献:

- [1] LI S, HUANG T B, DU P H, *et al.* Photocatalytic transformation fate and toxicity of ciprofloxacin related to dissociation species: Experimental and theoretical evidences[J]. *Water Research*, 2020, 185: 116286.
- [2] YADAV S, GOEL N, KUMAR V, *et al.* Removal of fluoroquinolone from aqueous solution using graphene oxide: Experimental and computational elucidation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(3): 2942-2957.
- [3] WEBER K P, MITZEL M R, SLAWSON R M, *et al.* Effect of ciprofloxacin on microbiological development in wetland mesocosms [J]. *Water Research*, 2011, 45(10): 3185-3196.
- [4] ZHOU L J, YING G G, LIU S, *et al.* Occurrence and fate of eleven classes of antibiotics in two typical wastewater treatment plants in South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 452: 365-376.
- [5] BERENDONK T U, MANAIA C M, MERLIN C, *et al.* Tackling antibiotic resistance: The environmental framework[J]. *Nature Reviews Microbiology*, 2015, 13(5): 310-317.
- [6] EL NAJJAR N H, TOUFFET A, DEBORDE M, *et al.* Levofloxacin oxidation by ozone and hydroxyl radicals: Kinetic study, transformation products and toxicity[J]. *Chemosphere*, 2013, 93(4): 604-611.
- [7] WANG C C, GAO S W, ZHU J C, *et al.* Enhanced activation of peroxydisulfate by strontium modified  $\text{BiFeO}_3$  perovskite for ciprofloxacin degradation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 99: 249-259.
- [8] ZHANG G J, JU P, LU S Y, *et al.* Efficient adsorption of antibiotics in aqueous solution through  $\text{ZnCl}_2$ -activated biochar derived from *Spartina alterniflora*[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 694: 134139.
- [9] WANG X J, LI J W, XU L, *et al.* Simultaneous removal of calcium, cadmium and tetracycline from reverse osmosis wastewater by sycamore deciduous biochar, shell powder and polyurethane sponge

- combined with biofilm reactor[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 394: 130215.
- [10] LI X K, LU Z Y, WU B L, *et al.* Antibiotics and antibiotic resistance genes removal in biological aerated filter[J]. *Bioresource Technology*, 2024, 395: 130392.
- [11] XU M J, LI J, YAN Y, *et al.* Catalytic degradation of sulfamethoxazole through peroxymonosulfate activated with expanded graphite loaded CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 403-413.
- [12] ZHOU X R, ZHU Y, NIU Q Y, *et al.* New notion of biochar: A review on the mechanism of biochar applications in advanced oxidation processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129027.
- [13] OH W D, DONG Z L, LIM T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2016, 194: 169-201.
- [14] GHANBARI F, MORADI M. Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants: Review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 310: 41-62.
- [15] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1502-1517.
- [16] DEVI P, DAS U, DALAI A K. *In-situ* chemical oxidation: Principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 571: 643-657.
- [17] LI J, WAN Y J, LI Y J, *et al.* Surface Fe(III)/Fe(II) cycle promoted the degradation of atrazine by peroxymonosulfate activation in the presence of hydroxylamine[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117782.
- [18] XING M Y, XU W J, DONG C C, *et al.* Metal sulfides as excellent Co-catalysts for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition in advanced oxidation processes [J]. *Chem*, 2018, 4(6): 1359-1372.
- [19] HUANG M, WANG X L, LIU C, *et al.* Mechanism of metal sulfides accelerating Fe(II)/Fe(III) redox cycling to enhance pollutant degradation by persulfate: Metallic active sites vs. reducing sulfur species[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124175.
- [20] MA W, YAO B H, ZHANG W, *et al.* A novel multi-flaw MoS<sub>2</sub> nanosheet piezocatalyst with superhigh degradation efficiency for ciprofloxacin[J]. *Environmental Science: Nano*, 2018, 5(12): 2876-2887.
- [21] HE B, SONG L X, ZHAO Z X, *et al.* CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/CuO magnetic nanocomposite activates PMS to remove ciprofloxacin: Ecotoxicity and DFT calculation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 137183.
- [22] QI K Y, YUAN Z M, HOU Y, *et al.* Facile synthesis and improved Li-storage performance of Fe-doped MoS<sub>2</sub>/reduced graphene oxide as anode materials[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 483: 688-695.
- [23] WANG X Y, ZHU T, CHANG S C, *et al.* 3D Nest-like architecture of core-shell CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@1T/2H-MoS<sub>2</sub> composites with tunable microwave absorption performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(9): 11252-11264.
- [24] LIN X P, XUE D Y, ZHAO L Z, *et al.* *In-situ* growth of 1T/2H-MoS<sub>2</sub> on carbon fiber cloth and the modification of SnS<sub>2</sub> nanoparticles: A three-dimensional heterostructure for high-performance flexible lithium-ion batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 483-491.
- [25] ZHOU Y L, LIU Y, ZHANG M, *et al.* Rationally designed hierarchical N, P co-doped carbon connected 1T/2H-MoS<sub>2</sub> heterostructures with cooperative effect as ultrafast and durable anode materials for efficient sodium storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 133778.
- [26] LU J, ZHOU Y, ZHOU Y B. Efficiently activate peroxymonosulfate by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MoS<sub>2</sub> for rapid degradation of sulfonamides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130126.
- [27] LU J D. The effect of two ferromagnetic metal stripes on valley polarization of electrons in a graphene[J]. *Physics Letters A*, 2020, 384(19): 126402.
- [28] BAI R, YAN W F, XIAO Y, *et al.* Acceleration of peroxymonosulfate decomposition by a magnetic MoS<sub>2</sub>/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> heterogeneous catalyst for rapid degradation of fluoxetine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125501.
- [29] WANG T, LU J, LEI J Y, *et al.* Highly efficient activation of peroxymonosulfate for rapid sulfadiazine degradation by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 307: 122755.
- [30] CAO J (曹娟), CUI L (崔磊), PAN J (潘靖). Magnetism of V, Cr and Mn doped MoS<sub>2</sub> by first-principal study[J]. *Acta Physica Sinica (物理学报)*, 2013, 62(18): 412-418.
- [31] LU J, ZHOU Y, LEI J Y, *et al.* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene aerogels: A stable and efficient persulfate activator for the rapid degradation of malachite green[J]. *Chemosphere*, 2020, 251: 126402.
- [32] LU J, ZHOU Y, ZHOU Y B. Efficiently activate peroxymonosulfate by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MoS<sub>2</sub> for rapid degradation of sulfonamides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 422: 130126.
- [33] TIAN Y S, ZHOU M H, PAN Y W, *et al.* MoS<sub>2</sub> as highly efficient co-catalyst enhancing the performance of Fe<sup>0</sup> based electro-Fenton process in degradation of sulfamethazine: Approach and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126361.
- [34] DENG J, FENG S F, ZHANG K J, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using ordered mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for the degradation of chloramphenicol at neutral pH[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 505-515.
- [35] HU X, ZHANG H, SUN Z R. Adsorption of low concentration ceftazidime from aqueous solutions using impregnated activated carbon promoted by iron, copper and aluminum[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 392: 332-341.
- [36] JAWAD A, LANG J, LIAO Z W, *et al.* Activation of persulfate by CuO<sub>x</sub>@Co-LDH: A novel heterogeneous system for contaminant degradation with broad pH window and controlled leaching[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 548-559.
- [37] GONG C, CHEN F, YANG Q, *et al.* Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Fe-Co layered doubled hydroxide for efficient catalytic degradation of Rhodamine B[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 321: 222-232.
- [38] LI Y H (李英豪), ZHENG X Q (郑向前), GAO X Y (高晓亚), *et al.* Preparation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and its peroxymonosulfate activation for degradation of sulfamethoxazole[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39: 1020-1027.
- [39] GUO M (郭铭), DONG F Q (董发勤), HUO T T (霍婷婷), *et al.* Factors influencing the degradation of tetracycline by tourmaline activated persulfate[J]. *Acta Mineralogica Sinica (矿物学报)*, 2024, 44(3): 1-12.
- [40] GIANNAKIS S, LIN K Y A, GHANBARI F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by sulfate radical-based advanced oxidation processes (SR-AOPs)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 127083.
- [41] DUAN P J, LIU X N, LIU B H, *et al.* Effect of phosphate on peroxymonosulfate activation: Accelerating generation of sulfate radical and underlying mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 298: 120532.
- [42] LIN K Y A, ZHANG Z Y. Degradation of bisphenol A using peroxymonosulfate activated by one-step prepared sulfur-doped carbon nitride as a metal-free heterogeneous catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 1320-1327.
- [43] XU J Y, CHEN J X, ZHONG Y H, *et al.* Ultrathin MoS<sub>2</sub> nanosheet-wrapped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals synergistically activate peroxymonosulfate for enhanced removal of organic pollutants[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 671: 131599.