

# Ni-a-MoS<sub>x</sub> 活化过硫酸盐降解 诺氟沙星的性能及机理研究

张永霞<sup>1\*</sup>, 梁庚<sup>1</sup>, 梁涵<sup>1</sup>, 谢佳瑶<sup>2</sup>, 王子晗<sup>2</sup>

(1.河南交通职业技术学院公共基础教学部,河南郑州450006;

2.河南工程学院材料工程学院,河南郑州451191)

**摘要:**采用一步油浴法制备了Ni掺杂的a-MoS<sub>x</sub>的催化剂(Ni-a-MoS<sub>x</sub>),并将其用于诺氟沙星(NOR)的降解。结果表明,在最优条件下,2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>活化过氧单硫酸盐(PMS)体系中对诺氟沙星(NOR)30 min内的降解效率达到94.21%。这是由于大量的Mo<sup>4+</sup>位点导致电荷分布重新排列,促进了更多的电子转移,显著增强了PMS活化能力。牺牲剂和EPR实验表明,单线氧(<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)是体系中NOR降解的主要活性物种。DFT计算发现,PMS在Ni-a-MoS<sub>x</sub>表现出更低的吸附能垒,这有利于缩短电子转移途径和促进PMS解离。同时,2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>较小的阻抗表明了其强电子转移能力。此外,在不同污染物和连续的循环降解实验中,2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>具有高效的催化性能和稳定的结构。

**关键词:**Ni掺杂;过氧单硫酸盐;诺氟沙星;电子转移;单线氧

中图分类号:TB333

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)05-0131-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.05.022

## Study on performance and mechanism of norfloxacin degradation by Ni-a-MoS<sub>x</sub> activated persulfate

ZHANG Yong-xia<sup>1\*</sup>, LIANG Geng<sup>1</sup>, LIANG Han<sup>1</sup>, XIE Jia-yao<sup>2</sup>, WANG Zi-han<sup>2</sup>

(1.Public Basic Teaching Department, Henan College of Transportation, Zhengzhou 450006, China;

2.School of Materials Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China)

**Abstract:** Ni doped a-MoS<sub>x</sub> (Ni-a-MoS<sub>x</sub>) catalysts with a unique three-dimensional worm-like structure and abundant unsaturated Mo<sup>4+</sup> sites are synthesized via one-step oil bath method, and applied in the degradation of norfloxacin. It is verified that under the optimal conditions, the degradation efficiency of norfloxacin in 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> activated peroxomonosulfate (PMS) system can reach 94.21% within 30 min. Large number of Mo<sup>4+</sup> sites lead to a rearrangement of charge distribution, which promotes more electron transfer and significantly enhances PMS's activation ability. Sacrificial agent and EPR experiments indicate that singlet oxygen (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>) is the main active species for norfloxacin degradation in the system. DFT calculation reveals that PMS exhibits a lower adsorption energy barrier on Ni-a-MoS<sub>x</sub>, which favors a shorter electron transfer pathway and promotes PMS dissociation. Meanwhile, the smaller impedance of 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> suggests its strong electron transfer ability. Moreover, the efficient catalytic performance and stable structure of 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> are demonstrated in the degradation of different pollutants and continuous cycling experiments.

**Key words:** Ni doping; peroxomonosulfate; norfloxacin; electron transfer; singlet oxygen

抗生素的滥用对生态系统和人类健康产生不利影响,因此高效降解水体中的抗生素对于净化医疗废水、保护环境和人体安全至关重要<sup>[1]</sup>。基于过氧单硫酸盐(PMS)的高级氧化工艺(AOPs)因其氧化效率高、适应性强和pH响应范围广而受到广泛关注<sup>[2]</sup>。主要通过激活PMS产生具有高活性和非选择性的·OH自由基( $E_0 = 2.8$  V)或SO<sub>4</sub><sup>-</sup>自由基( $E_0 = 2.5 \sim 3.1$  V)进行氧化过程<sup>[3]</sup>。目前,在AOPs中广泛使用的是硅或多孔碳材料与过渡金属(Fe、Co、Cu等)结合的多相催化剂<sup>[4]</sup>。此外,与传统的

碳基或硅基催化剂相比,二维纳米材料和过渡金属二硫化物等新材料在活化PMS产生有机物氧化反应物质方面实现了更高的效率<sup>[5]</sup>。

二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)作为二维纳米材料之一,具有较高的电子传递效率、优异的化学稳定性和热稳定性,在能源、制氢、水净化等领域受到广泛关注<sup>[6-7]</sup>。值得注意的是,在活化PMS降解污染物方面,材料边缘由于不饱和S原子而暴露的Mo<sup>4+</sup>位点的高还原能力显著加速了PMS的活化<sup>[8]</sup>。Li等<sup>[9]</sup>采用简单的一步水热法制备了一种稳定的Ni掺杂2H-

收稿日期:2024-07-30;修回日期:2025-03-11

基金项目:国家自然科学基金项目(21401169)

作者简介:张永霞(1982-),女,硕士,副教授,研究方向为有机合成,通讯联系人,113645918@qq.com。

MoS<sub>2</sub> 催化剂,并将其作为高效的 PMS 活化剂用于磺胺甲噁唑的降解。此外,在 2H-MoS<sub>2</sub> 上掺杂 Ni 后,得到更稳定的结构和更高的反应循环稳定性。然而,MoS<sub>2</sub> 的活性位点并未完全暴露,且 MoS<sub>2</sub> 的导电性较差,限制了 PMS 的活化能力。MoS<sub>2</sub> 的活性基本单元为 [Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>]<sup>2-</sup> 团簇,[Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>]<sup>2-</sup> 团簇包括顶点硫、桥接硫和末端 S,大量不饱和 S 位点有助于增加活性 Mo 位点的暴露<sup>[10]</sup>。因此,离散的 [Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>]<sup>2-</sup> 通过末端硫连接形成的配位聚合物 a-MoS<sub>x</sub> 具有大量的活性位点。同时,过渡金属与 a-MoS<sub>x</sub> 之间共存的物种可以高效激活 PMS。但是,在 a-MoS<sub>x</sub> 上掺杂 Fe 或 Co 在一定程度上削弱了 a-MoS<sub>x</sub> 对 PMS 的激活功能,因为无论是否存在 a-MoS<sub>x</sub>,Co 或 Fe 都具有优异的降解能力。因此,掺杂惰性活性位(如 Ni)应该是实现 a-MoS<sub>x</sub> 最大利用率的有效策略,有利于研究 PMS 活化步骤的构效关系。

笔者设计并采用简单的一步油浴法制备了三维蠕虫状结构的 a-MoS<sub>x</sub> 和 Ni 掺杂的 a-MoS<sub>x</sub> 催化剂,并将其作为高效的 PMS 活化剂用于诺氟沙星(NOR)的分解。同时考察了 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 催化剂对 NOR 的催化性能和非选择性及重复利用性。

## 1 材料与方 法

### 1.1 实验材料

试剂:硫化铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S,纯度 20%~26%]、四水钼酸铵[(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O,纯度 99.9%]、四环素(TC)、L-组氨酸(L-his)、对苯醌(PBQ),上海麦克林生化科技股份有限公司生产;甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、盐酸(HCl)、氢氧化钠(NaOH),天津市大茂化学试剂厂生产;六水硝酸镍[Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]、诺氟沙星(NOR)、环丙沙星(CIP)、磺胺甲噁唑(SMX),阿拉丁试剂(上海)有限公司生产。以上试剂均为分析纯,实验所用水为超纯水。

仪器:扫描电子显微镜(SEM,FEI Quanta 250,美国);透射电子显微镜(TEM,JEL 2100,日本);能量色散 X 射线光谱仪(EDS,FEI Quanta 250,美国);高清透射电镜(HRTEM,JEL 2100,日本);X 射线粉末衍射仪(XRD,D8 ADVANCE,德国);激光拉曼光谱仪(Roman,In Via Reflex,英国);X 射线光电子能谱仪(XPS,Axis Ultra DLD,英国);紫外-可见分光光度计(UV-Vis,UV-3600,日本);电化学阻抗谱(EIS,CS300M,中国)。

### 1.2 样品制备

a-MoS<sub>x</sub> 的合成:将 4 g (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O 均匀分散在有 20 mL 蒸馏水的烧杯中。然后,将上述分散好的溶液与 120 mL (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S 和 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 混合并搅拌以形成均匀的溶液 A。随后,将混合物转移到烧瓶并置于油浴中,在 90℃ 下加热 5 d,无需搅拌。自然冷却至室温后,通过离心收集产物,并用乙醇和蒸馏水洗涤。最终将获得的悬浮液在 60℃ 下真空干燥以获得 Ni-a-MoS<sub>x</sub> 粉末。

Ni-a-MoS<sub>x</sub> 的合成:Ni-a-MoS<sub>x</sub> 的制备与 a-MoS<sub>x</sub> 相同,只是在搅拌下向溶液 A 中加入 0.2 mmol 的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O。将混合物转移至烧瓶并置于油浴中,在 90℃ 下加热 5 d。自然冷却至室温后,通过离心收集产物,并用乙醇和蒸馏水洗涤以去除杂质。最终将获得的悬浮液在 60℃ 下干燥过夜以获得 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 粉末。用不同物质的量的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O(0.1 mmol 和 0.4 mmol)在相同的步骤中合成了复合的 1% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 粉末和 4% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 粉末。

### 1.3 实验方法

将 0.5 g/L 的催化剂加入 100 mL NOR 溶液(10 mg/L)中,在磁力搅拌下以固定转速 350 r/min 进行搅拌。通过盐酸将溶液 pH 调整至 5,用移液管加入适量的 PMS 溶液(0.5~3.0 mmol/L),开始计时。随着反应的进行,每隔一定时间提取 3 mL 溶液,用 0.22 μm 特氟龙滤嘴过滤,然后用 UV-3600 分光光度计在 278 nm 的 NOR 最大紫外吸收波长处进行分析。研究了反应条件如 Ni 的负载量、PMS 的质量分数和初始 pH 对降解效率的影响。使用甲醇(MeOH)、叔丁醇(TBA)、L-组氨酸(L-his)和对苯醌(p-BQ)作为淬灭剂,通过自由基淬灭和电子自捕获实验确定了反应的活性物种。

密度泛函理论(DFT)进行的第一原理计算由 Material Studio 的 CASTEP 模块实现。采用带有 PBE 泛函的广义梯度近似(GGA)来模拟交换相关能。能量收敛精度设定为 10<sup>-5</sup> Ha,最大力和位移分别设定为 0.002 Ha/Å 和 0.005 Å。自洽场(SCF)的收敛精度为 1×10<sup>-6</sup> Ha。通过计算吸附能(E<sub>ads</sub>)探索 PMS 活化机制。

### 1.4 实验表征

利用扫描电子显微镜(SEM,FEI Quanta 250,美国)对 a-MoS<sub>x</sub> 和 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 的形态进行表征。通过透射电子显微镜(TEM,JEL 2100,日本)和高清透射电镜(HRTEM,JEL 2100,日本)研究 2% Ni-a-

MoS<sub>x</sub> 催化剂的微观结构。通过能量色散 X 射线光谱(EDS, FEI Quanta 250, 美国)捕获相应的元素图谱。利用配备有 Cu-Kα 单色辐射的 X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, 德国)测定催化剂的相结构,扫描电压为 40 kV,扫描电流为 40 mA,扫描速度为 5°/min,衍射角范围为 10~60°。通过激光拉曼光谱仪(Roman, In Via Reflex, 英国)进一步系统探索催化剂的晶相,扫描范围 200~1 100 cm<sup>-1</sup>。通过 X 射线光电子能谱仪(XPS, Axis Ultra DLD, 英国)对催化剂表面的元素状态进行分析。利用紫外-可见分光光度计(UV-Vis, UV-3600, 日本)检测有机污染物的吸光度。电化学阻抗谱(EIS, CS300M, 中国)由电化学工作站进行检测。

## 2 结果与分析

### 2.1 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 表征

#### 2.1.1 SEM、TEM、HRTEM 和 EDS 分析

2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 的 SEM、TEM、HRTEM 和 EDS 图如图 1 所示。从图 1(a)和图 1(b)中可以看出, a-MoS<sub>x</sub> 和 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 具有相似的形貌和结构,均呈现由大量纳米薄片逐层组装而成三维蠕虫状结构。值得注意的是,引入 Ni 后可以得到更大的蠕虫状结构。从图 1(c)中可以看出,2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 具有三维蠕虫状的结构特征。从图 1(d)中可以看出,2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 大部分区域均为错乱无序的晶格条纹,表明其无序的结构特征。这有助于不饱和活性位点的大量暴露,进一步提高催化活性。从图 1(e)~(h)中可以看出,S 和 Mo 元素均匀分布在 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 的表面,同时 Ni 元素的出现表明 Ni 元素的掺杂成功且分布均匀。

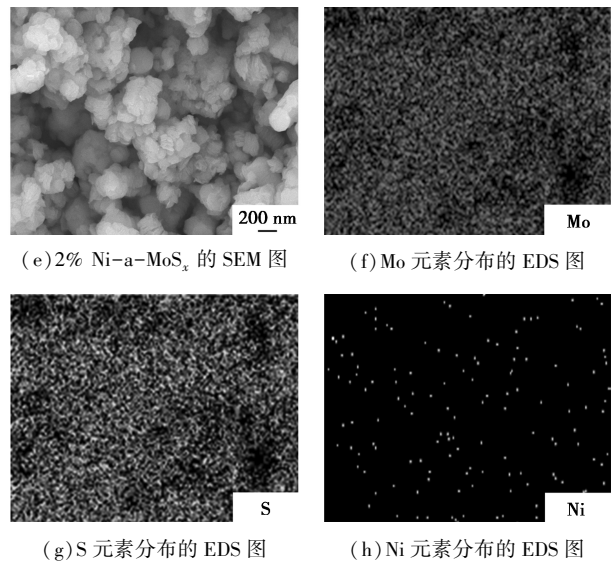
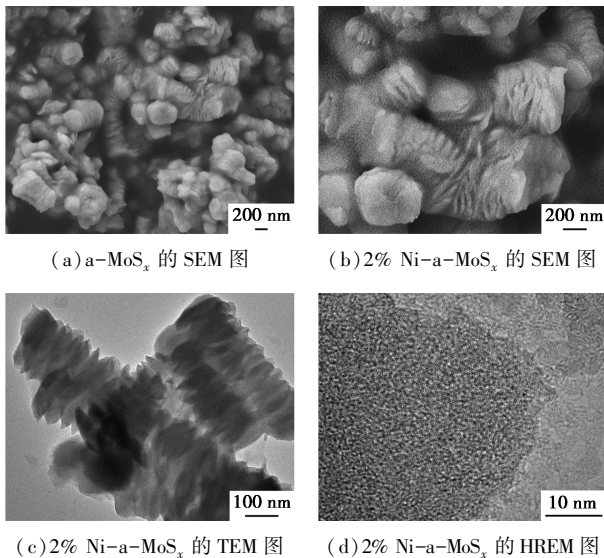
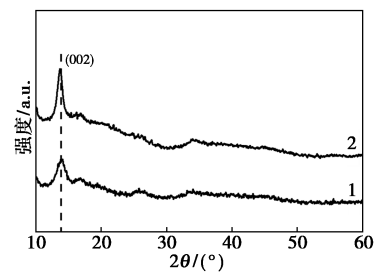


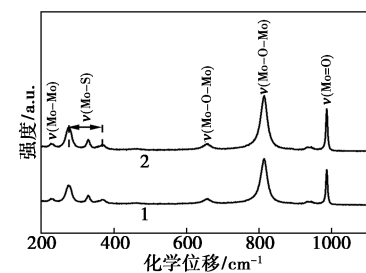
图 1 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 的 SEM、TEM、HRTEM 和 EDS 图

#### 2.1.2 XRD 和 Roman 分析

通过 XRD 和 Roman 光谱仪研究了催化剂的晶体结构和晶相,结果如图 2 所示。从图 2(a)中可以看出,在整个衍射范围内并没有观察到明显的特征峰,表明 a-MoS<sub>x</sub> 和 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 大部分区域呈现无序性特征,这与 HRTEM 图的结构一致。但是 14.16° 处的清晰衍射峰可以观察到(002)晶面,这是由于 a-MoS<sub>x</sub> 中短程的沿 c 轴方向的堆叠层结构导致的<sup>[11]</sup>。此外,Ni 掺杂的 a-MoS<sub>x</sub> 催化剂中并没



(a) 样品的 XRD 图谱



(b) 样品的 Roman 图谱

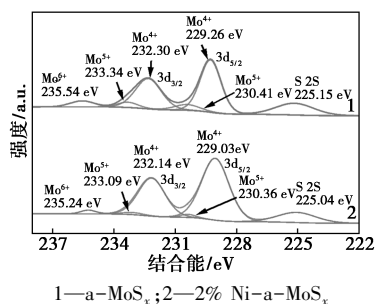
1—a-MoS<sub>x</sub>; 2—2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>

图 2 a-MoS<sub>x</sub> 和 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 的 XRD 和 Roman 图谱

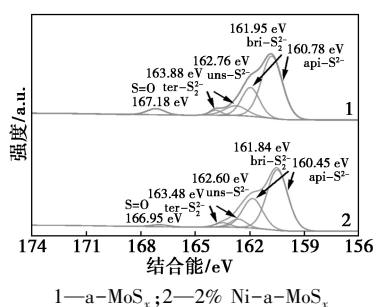
有出现 NiS 的特征衍射峰,说明 Ni 元素在 a-MoS<sub>x</sub> 上的分布是均匀的。从图 2 (b) 中可以看出, 234 cm<sup>-1</sup>和 278~380 cm<sup>-1</sup>处的特征峰分别对应于 ν (Mo—Mo) 振动和 ν (Mo—S) 振动<sup>[12]</sup>。662 cm<sup>-1</sup>和 817 cm<sup>-1</sup>处的拉曼特征峰分别归属于 Mo—O—Mo 键的不对称拉伸<sup>[13]</sup>。996 cm<sup>-1</sup>处的拉曼特征峰归因于 Mo<sup>V</sup>=O 的不对称拉伸<sup>[14]</sup>。与 a-MoS<sub>x</sub> 相比, 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 催化剂的拉曼图谱并无明显变化, 表明 Ni 掺杂前后并没有影响 a-MoS<sub>x</sub> 的主体结构。

### 2. 1. 3 XPS 分析

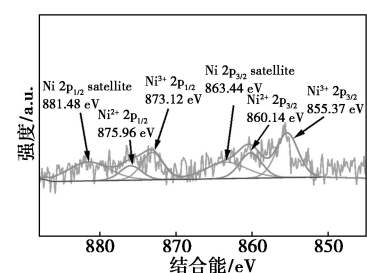
利用 X 射线光电子能谱(XPS)研究了 Ni 掺杂对 a-MoS<sub>x</sub> 催化剂表面元素价态和电子态,如图 3 所示。从图 3 中可以看出,Mo 3d 谱图中的 6 个峰(229.26、232.30、230.41、233.34、235.54、225.15 eV)分别对应于 Mo<sup>4+</sup>、Mo<sup>5+</sup>、Mo<sup>6+</sup>和 S 2s<sup>[15]</sup>。2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 中也出现相同的峰,但是引入 Ni 后,结合能向更低的值移动,表明引入 Ni 后 Mo 离子的电子态密度明显降低。此外,当 Ni 掺杂在 a-MoS<sub>x</sub> 样品上时,



(a) a-MoS<sub>x</sub> 和 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 的高分辨率 Mo 3d



(b) a-MoS<sub>x</sub> 和 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 的高分辨率 S 2p



(c) 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 的高分辨率 Ni 2p

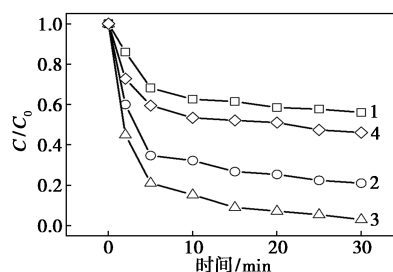
图 3 a-MoS<sub>x</sub> 和 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 的 XPS 图谱

Mo<sup>4+</sup>的低价态比例以 Mo<sup>5+</sup>和 Mo<sup>6+</sup>的高价态比例为代价而增加。S 2p 谱图中可以拟合出 5 个峰, 160.78 eV 和 161.95 eV 属于桥接硫 (bri-S<sub>2</sub><sup>2-</sup>)/顶端硫 (api-S<sub>2</sub><sup>2-</sup>), 162.76 eV 和 163.88 eV 的特征峰归于末端硫 (ter-S<sub>2</sub><sup>2-</sup>)/不饱和硫 (uns-S<sub>2</sub><sup>2-</sup>), 167.18 eV 的峰属于 S=O 键<sup>[16]</sup>。与 a-MoS<sub>x</sub> 相比, 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 的 S 2p 谱峰也向结合能更低的峰偏移, 这与其 Mo 3d 图谱的偏移情况一致。Ni 2p 图谱中 855.37、860.14、873.12 eV 和 875.96 eV 处对应于样品中不同价态的 Ni<sup>2+</sup>和 Ni<sup>3+</sup>, 863.44 eV 和 881.48 eV 为卫星峰<sup>[17]</sup>。

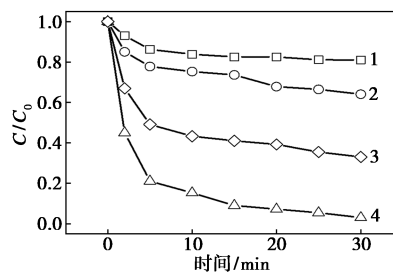
### 2. 2 NOR 影响因素分析

#### 2. 2. 1 Ni 掺杂量和不同反应体系影响

不同 Ni 掺杂量 PMS 活化体系对四环素降解的影响如图 4(a) 所示。从图 4(a) 中可以看出, 随着 Ni 掺杂量从 0 增加到 2%, 反应效率在 30 min 内从 43.90% 逐渐提高到 94.21%; 而当 Ni 的掺杂量进一步增加到 4% 时, TC 的降解效率有着一定程度的下降。结果表明适当的 Ni 掺杂对反应效率至关重要。此外, 不同反应体系对 NOR 降解效率的影响如图 4(b) 所示。从图 4(b) 中可以看出, 单独 a-MoS<sub>x</sub> 和 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 对 TC 的去除效果仅为 19.02% 和



1—a-MoS<sub>x</sub>; 2—1% Ni-a-MoS<sub>x</sub>; 3—2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>; 4—4% Ni-a-MoS<sub>x</sub>  
(a) 不同 Ni 掺杂量对 NOR 降解效率的影响



1—a-MoS<sub>x</sub>; 2—2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>; 3—2% Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+a-MoS<sub>x</sub>/PMS; 4—2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>/PMS  
(b) 不同反应体系对 NOR 降解效率的影响

图 4 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>/PMS 体系 Ni 掺杂量和不同反应体系对 NOR 降解效率的影响

35.95%,表明催化剂的吸附对TC的去除影响较小。而在2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>/PMS体系中发现TC的降解效果在30 min内就达到94.21%,表明掺杂2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>,更多的Mo<sup>4+</sup>位点有利于电子转移,促进PMS活化过程。值得注意的是,与2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>/PMS体系相比,Ni<sup>2+</sup>+a-MoS<sub>x</sub>/PMS体系的催化作用有限,30 min内的去除效果仅为66.97%。意味着Ni和a-MoS<sub>x</sub>催化剂之间的强相互作用(电子转移)可以实现优异的TC降解效果<sup>[18]</sup>。

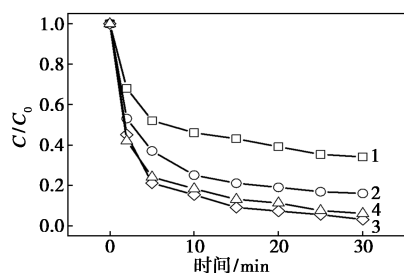
### 2.2.2 PMS浓度和初始pH的影响

考察了PMS浓度对反应效率的影响,如图5(a)所示。从图5(a)中可以看出,随着PMS浓度从0.5 mmol/L增加到2.0 mmol/L,TC的降解效率从65.98%显著增加到94.21%。但随着PMS浓度的进一步增加,降解效率下降到93.97%。这是由于高浓度PMS会与·OH和SO<sub>4</sub><sup>-</sup>自由基之间发生猝灭反应<sup>[19]</sup>。初始pH作为PMS活化过程的关键参数会影响PMS组分的存在形式,从而影响有机污染物的去除率,如图5(b)所示。从图5(b)中可以看出,2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>催化剂在pH为3~9范围内表现出优异的反应效率,可见2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>对不同pH条件具有优越的适应性。pH为3和5时在30 min内都能对NOR几乎完全去除,这是由于静电吸引力增

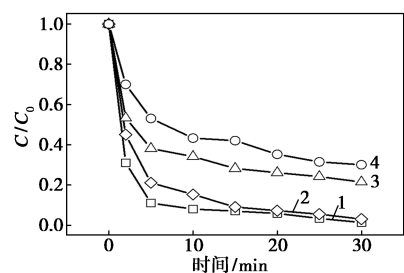
强所致。而在碱性环境下,OH<sup>-</sup>可与HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>相互作用生成SO<sub>5</sub><sup>-</sup>,使得PMS被消耗<sup>[20]</sup>。因此,在碱性环境下,反应效率略有下降。相反,在弱酸性条件下,更多的H<sup>+</sup>可以与S原子结合,有利于2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>催化剂表面暴露出更多的活性Mo位点,有利于NOR的分解。因此选择2.0 mmol/L PMS和pH 5作为最佳实验条件。

### 2.3 活性物种分析

为了探究Ni掺入对活性自由基的影响,在2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>/PMS反应体系中进行自由基猝灭实验,如图6(a)所示。根据快速的二级反应速率选择叔丁醇(TBA)和甲醇(MeOH)作为·OH和·OH与SO<sub>4</sub><sup>-</sup>的猝灭剂<sup>[21]</sup>。单重态氧(<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)和超氧自由基(·O<sub>2</sub><sup>-</sup>)分别用L-组氨酸(L-his)和对苯醌(p-BQ)猝灭<sup>[22]</sup>。加入MeOH同时猝灭·OH与SO<sub>4</sub><sup>-</sup>后,2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>/PMS体系的降解效率下降到81.93%,而加入TBA仅猝灭·OH后的NOR去除效率下降到87.96%。表明在2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>/PMS体系中,·OH与SO<sub>4</sub><sup>-</sup>不是主要的氧化活性物质。添加p-BQ和L-his后,去除率分别下降到43.22%和33.09%。这些结果验证了<sup>1</sup>O<sub>2</sub>在2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>/PMS反应体系中的关键作用。采用电子顺磁共振(EPR)实验进一步确认<sup>1</sup>O<sub>2</sub>,通过TEMP捕获<sup>1</sup>O<sub>2</sub>,结果如图6(b)所示。从图6(b)中可以看出,检测到强度比为1:1:1的TEMP-<sup>1</sup>O<sub>2</sub>加合物的特征峰,并且在

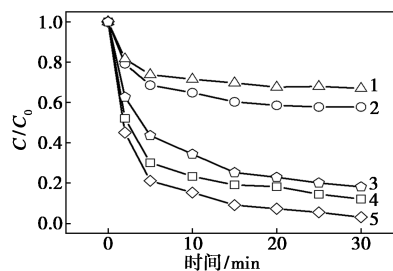


1—0.5 mmol/L PMS; 2—1.0 mmol/L PMS;  
3—2.0 mmol/L PMS; 4—3.0 mmol/L PMS  
(a) PMS浓度对NOR降解效率的影响

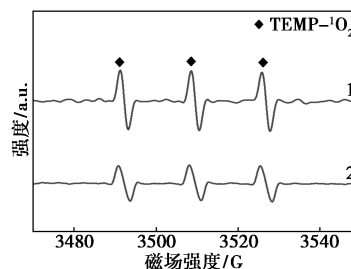


1—pH=3; 2—pH=5; 3—pH=7; 4—pH=9  
(b) 初始pH对NOR降解效率的影响

图5 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>/PMS体系PMS浓度和初始pH对NOR降解的影响



1—L-his; 2—PBQ; 3—MeOH; 4—TBA; 5—未加猝灭剂  
(a) 不同猝灭剂对NOR降解效率的影响



1—2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>; 2—a-MoS<sub>x</sub>  
(b) EPR图谱

图6 不同猝灭剂捕获实验和EPR图谱

2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>/PMS 体系中存在更强的 TEMP-<sup>1</sup>O<sub>2</sub> 加合物信号。表明 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>/PMS 体系中大量 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> 的产生且对 NOR 的降解起重要作用。

### 2.4 理论计算

进一步进行了吸附能 ( $E_{ads}$ ) 的计算,以阐明合成的催化剂与 PMS 间的构效关系,如图 7 所示。PMS 在 a-MoS<sub>x</sub> 和 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 上吸附能分别为 -1.31 eV 和 -3.65 eV,证明 PMS 在 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 具有更低的吸附能垒。结果表明,2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 催化剂更容易吸附 PMS,缩短 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 与 PMS 间的电子转移途径,有利于 PMS 解离形成活性物种,促进了对污染物的降解效率<sup>[23]</sup>。

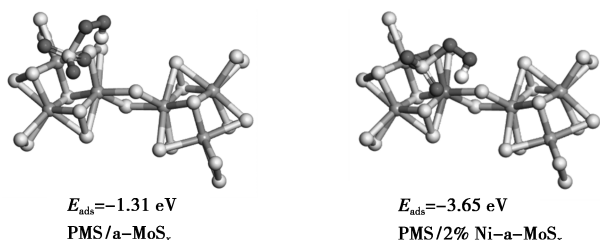


图 7 PMS 在 a-MoS<sub>x</sub> 和 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 上的  $E_{ads}$

### 2.5 电化学阻抗

通过电化学阻抗谱 (EIS) 验证了 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 和 a-MoS<sub>x</sub> 催化剂的电子转移效率。通常 EIS 图谱中的圆弧半径表示电荷转移电阻,圆弧半径越小代表电荷的阻抗越小,材料导电性越好<sup>[24]</sup>。a-MoS<sub>x</sub> 和 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 的 EIS 图谱如图 8 所示。从图 8 中可以看出,相对于 a-MoS<sub>x</sub>,2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 表现出更小的 Nyquist 圆弧半径,表明 Ni 的掺杂导致电荷的重新分配,进一步增强电子转移过程<sup>[25]</sup>。结果表明 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 催化剂作为电子给体更有利于 PMS 的裂解,从而产生更多的活性物质。

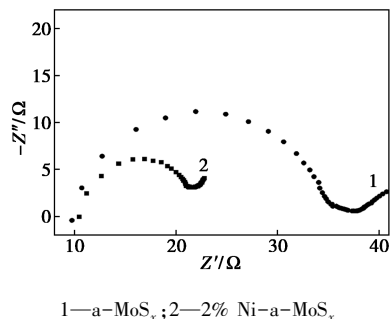


图 8 a-MoS<sub>x</sub> 和 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 的 EIS 图谱

### 2.6 不同污染物和连续循环实验

为进一步考察 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>/PMS 体系的选择性,选择四环素、诺氟沙星、环丙沙星和磺胺甲噁唑等污染物作为降解目标。2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>/PMS 体

系中不同污染物的降解效率和连续循环实验结果如图 9 所示。从图 9(a)中可以看出,30 min 内对四环素、诺氟沙星、环丙沙星和磺胺甲噁唑的降解效率分别达到 96.97%、94.21%、89.57% 和 83.97%,表明对多种有机污染物具有良好的催化性能和非选择性<sup>[26]</sup>。从图 9(b)中可以看出,5 个循环的 TC 降解效率分别为 94.21%、94.89%、93.64%、92.48% 和 91.92%,5 次循环后降解速率有着轻微的下降,但是均保持在 90% 以上。结果表明 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 优异的可重用性和稳定性<sup>[27]</sup>。

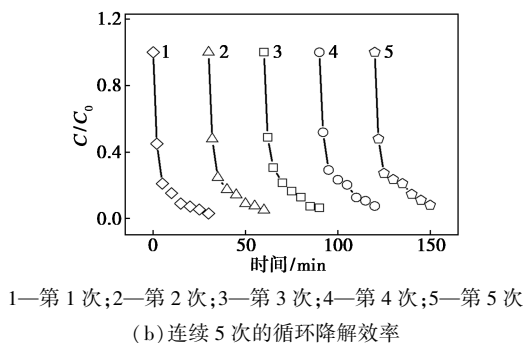
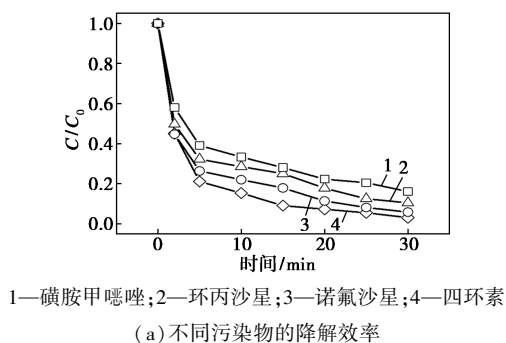


图 9 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>/PMS 体系中不同污染物的降解效率和连续循环降解效率

## 3 结论

(1)通过一步油浴法合成了具有三维蠕虫状结构的 Ni 掺杂 a-MoS<sub>x</sub> 催化剂 Ni-a-MoS<sub>x</sub>。通过 SEM、TEM、HRTEM、XRD、Roman 和 XPS 对 Ni-a-MoS<sub>x</sub> 进行表征,结果表明,Ni-a-MoS<sub>x</sub> 是由大量纳米片组装成的三维蠕虫状结构,且大量区域的晶格条纹表现出无序的特征。同时 Ni-a-MoS<sub>x</sub> 具有大量的不饱和 Mo<sup>4+</sup> 位点。

(2)2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>/PMS 体系下,NOR 在 30 min 内几乎完全去除,相应的降解效率达到 94.21%。最优实验条件为: Ni 掺杂量为 2%、PMS2 浓度为 mmol/L 和 pH 为 5。牺牲剂和 PER 实验证明 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>/PMS 体系中 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> 是主要的活性氧物种。

(3) DFT 计算发现, PMS 在 Ni-a-MoS<sub>x</sub> 的吸附能达到 -3.65 eV, 相当于 a-MoS<sub>x</sub> (-1.15 eV) 的 1.5 倍, 更低的吸附能垒有利于电子转移和 PMS 解离。EIS 实验中 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 更小的电荷转移电阻表明存在更多的电子转移, 证明 Ni 掺杂能够对 a-MoS<sub>x</sub> 电荷分布重新排列, 这是 PMS 活化能力增强的主要原因。

(4) 不同污染物和连续的循环降解实验中, 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub>/PMS 体系均表现出优异的降解效率, 表明 2% Ni-a-MoS<sub>x</sub> 催化剂具有优异的适用性和可重复利用性。

### 参考文献

- [1] Wang X, Jing J, Zhou M, *et al.* Recent advances in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-based advanced oxidation processes for removal of antibiotics from wastewater [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34: 107621.
- [2] Wang S, Wang J. Decomposition of carbon-based catalysts in advanced oxidation processes; A neglected but noteworthy problem [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 456: 141086.
- [3] Wang H, Gao L, Xie Y, *et al.* Clarification of the role of singlet oxygen for pollutant abatement during persulfate-based advanced oxidation processes; Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@CNTs activated peroxymonosulfate as an example [J]. *Water Research*, 2023, 244: 120480.
- [4] Li J, You J, Wang Z, *et al.* Application of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based heterogeneous photo-Fenton catalyst in wastewater treatment; A review of recent advances [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10: 108329.
- [5] Ding D, Yang S, Chen L, *et al.* Degradation of norfloxacin by CoFe alloy nanoparticles encapsulated in nitrogen doped graphitic carbon (CoFe@N-GC) activated peroxymonosulfate [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123725.
- [6] You Y, He Z. Phenol degradation in iron-based advanced oxidation processes through ferric reduction assisted by molybdenum disulfide [J]. *Chemosphere*, 2023, 312: 137278.
- [7] Song X, Diao S, He W, *et al.* Design of active dual atom Ni-Co-2H-MoS<sub>2</sub> catalyst; Synergistic effect of Ni-adsorption and co-catalysis for activating peroxymonosulfate [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 333: 125927.
- [8] Xie X, Cao J, Xiang Y, *et al.* Accelerated iron cycle inducing molecular oxygen activation for deep oxidation of aromatic VOCs in MoS<sub>2</sub> co-catalytic Fe<sup>3+</sup>/PMS system [J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 2022, 309: 121235.
- [9] Li Z, Zhang L, Wang L, *et al.* Engineering the electronic structure of two-dimensional MoS<sub>2</sub> by Ni dopants for pollutant degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 314: 123637.
- [10] Zheng Z, Su T, Shi J, *et al.* Boosting the electrocatalytic activity of amorphous molybdenum sulfide nanoflakes via nickel sulfide decoration [J]. *Nanoscale*, 2019, 11: 22971-22979.
- [11] Nie C, Wang J, Cai B, *et al.* Multifunctional roles of MoS<sub>2</sub> in persulfate-based advanced oxidation processes for eliminating aqueous organic pollutants; A review [J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 2024, 340: 123173.
- [12] Shang Y, Xu X, Gao B, *et al.* Thiomolybdate [Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>]<sup>2-</sup> nanoclusters anchored on reduced graphene oxide-carbon nanotube aerogels for efficient electrocatalytic hydrogen evolution [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5: 8908-8917.
- [13] Tran P D, Tran Thu V, Orio M, *et al.* Coordination polymer structure and revisited hydrogen evolution catalytic mechanism for amorphous molybdenum sulfide [J]. *Nature Materials*, 2016, 15: 640-646.
- [14] Grutza M L, Rajagopal A, Streb C, *et al.* Hydrogen evolution catalysis by molybdenum sulfides (MoS<sub>x</sub>): Are thiomolybdate clusters like [Mo<sub>3</sub>S<sub>13</sub>]<sup>2-</sup> suitable active site models [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2018, 2: 1893-1904.
- [15] Wang H, Zhou H, Zhang W, *et al.* Urea-assisted synthesis of amorphous molybdenum sulfide on P-doped carbon nanotubes for enhanced hydrogen evolution [J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53: 8951-8962.
- [16] Escalera L D, Lou Z, Rees N V. Benchmarking the activity, stability, and inherent electrochemistry of amorphous molybdenum sulfide for hydrogen production [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9: 1802614.
- [17] Ni J, Gao Y, Sun Y, *et al.* High-efficiency removal of antibiotic pollutants by magnetic carbon aerogel; Inherent roles of adsorption synergistic catalysis [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 375: 134105.
- [18] Wang S, Wang J. Peroxymonosulfate activation by Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>@S and N co-doped biochar for sulfamethoxazole degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123933.
- [19] Wang S, Xu L, Wang J. Nitrogen-doped graphene as peroxymonosulfate activator and electron transfer mediator for the enhanced degradation of sulfamethoxazole [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 122041.
- [20] Wu Z, Song W, Xu X, *et al.* High 1T phase and sulfur vacancies in C-MoS<sub>2</sub>@Fe induced by ascorbic acid for synergistically enhanced contaminants degradation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 286: 120511.
- [21] Bo S, Luo J, An Q, *et al.* Circular utilization of Co(II) adsorbed composites for efficient organic pollutants degradation by transforming into Co/N-doped carbonaceous catalyst [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 236: 117630.
- [22] Sun P, Liu H, Feng M, *et al.* Nitrogen-sulfur co-doped industrial graphene as an efficient peroxymonosulfate activator; Singlet oxygen-dominated catalytic degradation of organic contaminants [J]. *Applied Catalysis B: Environment*, 2019, 251: 335-345.
- [23] Huang Y, Lai L, Huang W, *et al.* Effective peroxymonosulfate activation by natural molybdenite for enhanced atrazine degradation; Role of sulfur vacancy, degradation pathways and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 435: 128899.
- [24] Ragab M, Bedair M A. The effect of permanent magnet stirring on the corrosion resistance of Sn-2.0Ag-0.5Cu-2Zn solder alloys in NaCl solution [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, 302: 127774.
- [25] Afzal S, Chen L, Jin L, *et al.* LaCoO<sub>3</sub>/SBA-15 as a high surface area catalyst to activate peroxymonosulfate for degrading atrazine in water [J]. *Environmental Pollution*, 2024, 349: 123885.
- [26] Ao X, Li Z, Zhang H. A comprehensive insight into a rapid degradation of sulfamethoxazole by peroxymonosulfate enhanced UV-A LED/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalysis [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 356: 131822.
- [27] Xu P, Xie S, Liu X, *et al.* Electrochemical enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate using CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> particle electrodes for the degradation of diclofenac [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136941. ■