

# 铁钼类芬顿催化剂的制备及其降解盐酸四环素的性能研究

刘梦帆<sup>1</sup>, 彭小倩<sup>1</sup>, 袁庆路<sup>2</sup>, 范梦婕<sup>1</sup>, 陈英文<sup>1,2\*</sup>

(1. 南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏 南京 211816;  
2. 南京工业大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 211816)

**摘要:** 利用一锅煅烧法制备铁钼类芬顿催化剂 (FMN), 并利用非均相类芬顿体系对盐酸四环素 (TCH) 进行降解性能研究。采用 XRD、SEM、FT-IR、XPS 等手段对催化剂进行表征分析, 探究不同因素对 TCH 废水降解性能的影响, 并探索该体系的催化降解机理。结果表明, 在反应温度 30°C、初始 pH=4.5、催化剂 FMN 材料投加量 0.2 g/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 浓度 15 mmol/L 的条件下, 60 min 内该体系对 TCH 的降解率可达 87.2%, 同时, 该催化剂表现出良好的抗干扰能力和循环稳定性, 具备较强的实际应用价值。在降解过程中, ·OH 和 <sup>1</sup>O<sub>2</sub> 为主导反应的活性物质, 二者协同作用强化了 TCH 的降解。

**关键词:** 盐酸四环素; 铁钼; 过氧化氢; 降解; 类芬顿

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)09-0119-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.09.022

## Preparation of iron-molybdenum Fenton-like catalysts and study on their performance in degrading tetracycline hydrochloride

LIU Meng-fan<sup>1</sup>, PENG Xiao-qian<sup>1</sup>, YUAN Qing-lu<sup>2</sup>, FAN Meng-jie<sup>1</sup>, CHEN Ying-wen<sup>1,2\*</sup>

(1. College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China;  
2. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

**Abstract:** An iron-molybdenum Fenton-like catalyst (FMN) is prepared via a one-pot calcination method, and applied in a heterogeneous Fenton-like system to study the degradation performance of tetracycline hydrochloride (TCH). The catalyst is characterized by means of XRD, SEM, FT-IR, and XPS techniques to investigate the influences of various factors on the degradation efficiency of TCH wastewater and to explore the catalytic degradation mechanism of the system. The results demonstrate that the degradation rate of TCH by the system reaches 87.2% within 60 minutes under the conditions that reaction temperature is at 30°C, initial pH=4.5, FMN catalyst dosage is 0.2 g/L, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration is 15 mmol/L. Additionally, the catalyst exhibits excellent anti-interference capability and cycling stability, indicating a strong potential for practical application. During the TCH degradation process, ·OH and <sup>1</sup>O<sub>2</sub> are identified as the dominant reactive species, and their synergistic effect enhances significantly the degradation of TCH.

**Key words:** tetracycline hydrochloride; iron-molybdenum; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; degradation; Fenton-like

抗生素水污染已成为当今世界一个严重的环境问题<sup>[1]</sup>。抗生素中, 盐酸四环素 (TCH) 由于其价格低廉、作用效果显著等特点而被广泛使用, 但未经处理的 TCH 废水会造成环境污染, 威胁人类健康和自然生态平衡<sup>[2]</sup>。因此, 针对 TCH 废水的高效处理已成为环境治理领域亟需解决的问题。

目前, 对于 TCH 的去除方法已被广泛研究, 主要包括物理法<sup>[3-4]</sup>、生物法<sup>[5]</sup>和化学法<sup>[6-7]</sup>。其中, 化学法中的类芬顿技术在处理 TCH 废水时具有高效、适用范围广、操作灵活等优势, 尤其在难处理的抗生素污染物降解方面具有独特价值<sup>[8]</sup>。类芬顿技术通过生成具有强氧化性的羟基自由基 (·OH)

和其他活性物质, 将污染物分解为无毒无害的小分子, 在实际应用中广受青睐。

类芬顿催化剂通常以铁基材料为基底, 但是单独的铁基材料容易出现降解效率低下、活性中心团聚以及稳定性差等问题。本研究通过引入金属钼构建催化剂表面微酸环境, 拓宽其 pH 适用范围; 同时, Mo<sup>4+</sup>/Mo<sup>6+</sup> 价态转变能够有效促进催化体系中 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 的循环, 持续生成 Fe<sup>2+</sup> 以参与反应, 从而提升 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的活化效率。通过 XRD、SEM、FT-IR 和 XPS 技术对材料进行表征分析, 以水中 TCH 为目标污染物, 考察催化剂的类芬顿降解性能和稳定性, 并探讨降解反应的机理, 以便为类芬顿技术在环境治

收稿日期: 2024-12-05; 修回日期: 2025-07-13

基金项目: 国家重点研发计划 (2023YFB3810800)

作者简介: 刘梦帆 (1998-), 女, 硕士生, 研究方向为水处理环境功能材料, 1005294635@qq.com; 陈英文 (1978-), 男, 博士, 教授, 研究方向为环境功能材料和多介质污染物深度净化技术等, 通讯联系人, ywchen@njtech.edu.cn。

理中的应用提供新思路。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

主要试剂:盐酸四环素、九水合硝酸铁、四水合钼酸铵、2-甲基咪唑、氢氧化钠、硫酸、30%过氧化氢(30%  $H_2O_2$ )、甲醇、对苯醌、L-组氨酸,国药集团生产;腐殖酸(HA)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO),上海源叶生物科技有限公司生产;2,2,6,6-四甲基哌啶(TEMP),上海迈瑞尔生化科技有限公司生产;所有试剂均为分析纯。

主要仪器:电子天平(BP110S),德国 Sartorius 公司生产;恒温磁力搅拌器(K85-2S),常州诺基仪器有限公司生产;数显恒温水浴锅(HH-2),金坛市金城海澜仪器制造厂生产;高速旋转离心机(TDL-40B),上海安亭科学仪器厂生产;电热鼓风干燥箱(GZX-9146 MBE),上海博讯实业有限公司生产;管式炉(TL-1200),南京博蕴通仪器科技有限公司生产;紫外分光光度计(759 S),上海棱光技术有限公司生产;X 射线衍射仪(XRD, D/max-2200PC),日本 Rigaku Corporation 公司生产;扫描电子显微镜(SEM, GeminiSEM 300),德国 ZEISS Gemini 公司生产;傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS20)、X 射线电子能谱仪(XPS, K-Alpha),美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产;电子顺磁共振波谱仪(EPR, 200 M),国仪量子技术股份有限公司生产。

### 1.2 催化剂的制备

称取 10 mmol 的九水合硝酸铁和 5 mmol 的四水合钼酸铵溶于 30 mL 的去离子水中形成 A 溶液,称取 60 mmol 的 2-甲基咪唑溶于 30 mL 的去离子水中形成 B 溶液,将 A、B 混合均匀搅拌 6 h 后置于 80℃ 的水浴锅中水浴 48 h,水浴之后在 4 000 r/min 转速下离心 5 min 得到固体结晶,将结晶置于 80℃ 烘箱中烘干后再置于管式炉中,在升温速率 5℃/min、焙烧温度 1 000℃、焙烧时间 3 h、 $N_2$  氛围下焙烧得到铁钼类芬顿催化剂,命名为 FMN 材料。

### 1.3 催化剂的表征分析

采用 XRD 对 FMN 材料进行物相分析;采用 SEM 探究 FMN 材料的形貌特征;采用 FT-IR 对 FMN 材料的化学键和官能基团进行测试;采用 XPS 分析固体表面的元素组成和原子价态。

### 1.4 降解实验及分析方法

在 357 nm 波长下,采用紫外分光光度计测定溶液的吸光度。盐酸四环素(TCH)溶液的吸光度与

浓度之间的定量关系如式(1)所示。通过 TCH 降解实验来评估所制备 FMN 材料的催化降解性能,具体操作如下:先向 250 mL 烧杯中加入 100 mL 浓度为 50 mg/L 的 TCH 溶液,保持溶液初始 pH 不变,随后加入 FMN 材料和  $H_2O_2$ ,实验反应持续 60 min。加入  $H_2O_2$  后,立即开始计时,在不同反应时间点取样测定吸光度,根据式(1)计算相应时刻的 TCH 浓度  $C$ ,并按式(2)计算降解率  $\eta$ 。

$$A = 0.0315C + 0.0197 \quad (1)$$

式中: $A$  为反应  $t$  时刻的吸光度; $C$  为反应  $t$  时刻的 TCH 浓度,mg/L。

$$\eta(\%) = (1 - C/C_0) \times 100 \quad (2)$$

式中, $C$  为反应  $t$  时刻的 TCH 浓度,mg/L; $C_0$  为 TCH 溶液的初始浓度,mg/L。

### 1.5 催化剂稳定性测试

稳定性是评价催化剂耐用性的关键指标。使用 FMN 材料对 TCH 废水进行 7 次循环降解测试,每次循环结束收集反应后的 FMN 材料,并将其置于 80℃ 的真空干燥箱中干燥,以进行下次循环使用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征结果

#### 2.1.1 XRD 分析

利用 XRD 对 FMN 材料进行物相分析,结果如图 1 所示。可以看出,FMN 材料样品的衍射峰与  $Fe_3Mo_3N$  的标准衍射峰(PDF#00-048-1408)十分匹配,归属于  $Fe_3Mo_3N$  的(311)、(422)、(511)、(440)、(731)、(800)、(660)、(555)和(933)晶面。XRD 结果表明样品具有较高的结晶度,说明 FMN 材料被成功制备。

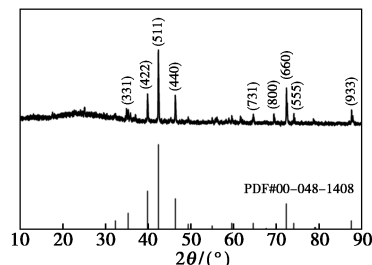
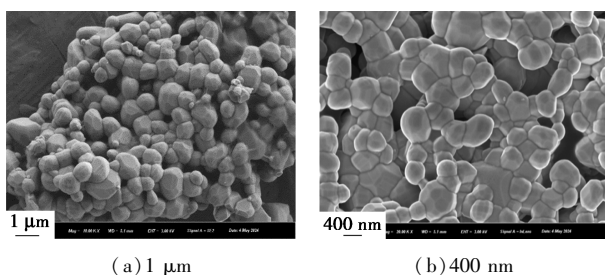


图 1 FMN 材料的 XRD 图

#### 2.1.2 SEM 分析

利用 SEM 对 FMN 材料进行形貌分析,结果如图 2 所示。本研究制备的 FMN 材料形貌均呈多面体形状,样品的分散性相对较好,颗粒大小相对均匀,平均尺寸约为 200 nm。



(a) 1 μm (b) 400 nm

图2 FMN材料的SEM图

### 2.1.3 FT-IR 分析

通过 FT-IR 对 FMN 材料样品的官能团进行分析。如图 3 所示, FMN 材料在  $3700\text{ cm}^{-1}$  左右出现尖峰, 对应 O—H 的拉伸振动, 在  $3347\text{ cm}^{-1}$  和  $1648\text{ cm}^{-1}$  都能观察到 N—H 的伸缩振动, 在  $517\text{ cm}^{-1}$  和  $568\text{ cm}^{-1}$  处都能观察到 Fe—O 的伸缩振动; 在  $500\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  范围内的其他吸收峰, 都可归因于 Mo—O、Mo—O—Mo 的伸缩振动; 以上峰位的伸缩振动都能表明 FMN 材料已经被成功合成<sup>[9-11]</sup>。

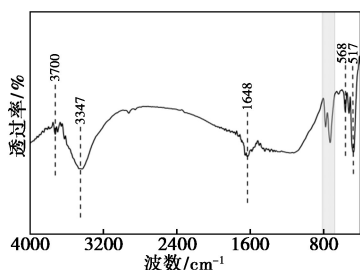


图3 FMN材料的FT-IR图

### 2.1.4 XPS 分析

为了探索 FMN 材料的表面化学组成和元素价态, 对其进行了 XPS 分析, 测量光谱揭示了 FMN 材料中存在 C、N、O、Fe 和 Mo 元素, 如图 4(a)。分析了 FMN 材料中各元素的高分辨光谱, 如图 4(b)~(f) 所示。在图 4(b) 的 C 1s 谱图中,  $284.8\text{ eV}$  和  $286.2\text{ eV}$  处的峰分别归属于 C—C 和 C=C 键,  $288.5\text{ eV}$  处的峰为 O—C=O,  $283.1\text{ eV}$  处的峰为 Mo—C<sup>[12]</sup>; 在图 4(c) 的 N 1s 谱图中,  $398.1\text{ eV}$  和  $401.3\text{ eV}$  处的峰归因于吡啶氮和石墨氮的生成,  $394.7\text{ eV}$  处的峰为 Mo—N<sup>[13-14]</sup>; 在图 4(d) 的 O 1s 谱图中,  $530.3\text{ eV}$  和  $531.6\text{ eV}$  的结合能峰分别属于晶格氧和 Fe—O—H<sup>[15-16]</sup>; 在图 4(e) Fe 2p 谱图中,  $710.8\text{ eV}$  和  $724.4\text{ eV}$  的结合能峰归属于 Fe(II) 的  $2p_{3/2}$  和  $2p_{1/2}$ ,  $714.3\text{ eV}$  属于 Fe(III) 的  $2p_{3/2}$ <sup>[17-18]</sup>; 由图 4(f) 中的 Mo 3d 谱图分析可知,  $232.3\text{ eV}$  和  $235.4\text{ eV}$  处的结合能峰分别归属于 Mo(VI) 的  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$ , 在  $228.4\text{ eV}$  和  $234.6\text{ eV}$  处的峰则代表着

Mo(IV) 的  $3d_{5/2}$  和  $3d_{3/2}$ , 在  $230.5\text{ eV}$  处的结合能属于 Mo(V) 的  $3d_{5/2}$ <sup>[19-21]</sup>; 这些结果表明, Fe(II)、Fe(III)、Mo(IV)、和 Mo(VI) 等元素都在 FMN 材料中共存。

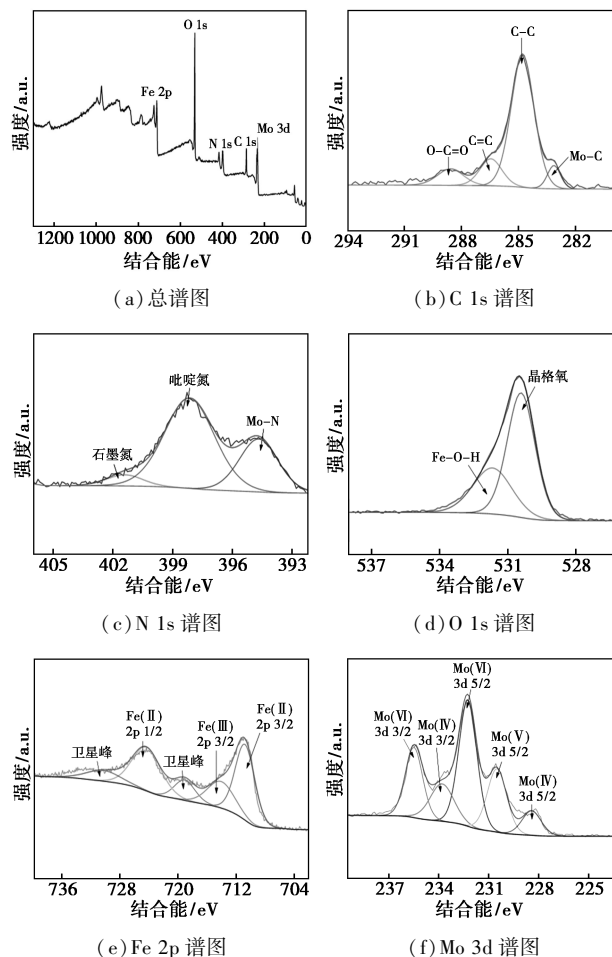


图4 FMN材料的XPS谱图

## 2.2 影响因素实验

### 2.2.1 反应温度对 FMN 材料降解 TCH 的影响

反应温度对体系降解 TCH 性能的影响如图 5 所示。随着反应进行, 该反应在 60 min 时已基本达到降解平衡。在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, TCH 降解率为 83.4%; 当温度升至  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 降解率提升至 87.2%。这一提升主

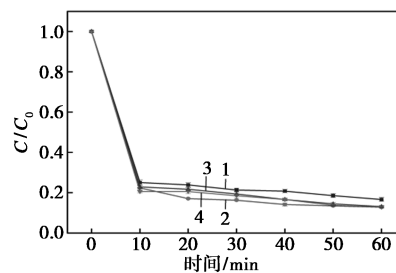
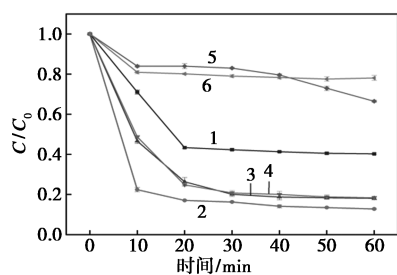
1— $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 2— $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 3— $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; 4— $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 

图5 反应温度对 FMN 材料降解 TCH 的影响

要归因于温度升高加速了 TCH 分子的布朗运动,从而促进了降解过程,同时更高的温度为化学降解提供了所需的活化能。然而,当温度进一步升高至 35℃ 和 40℃ 时,降解效果与 30℃ 基本相同。综合考虑热能成本,最终确定最佳反应温度为 30℃。

### 2.2.2 初始 pH 对 FMN 材料降解 TCH 的影响

初始 pH(2.3~12.0) 对 TCH 降解的影响如图 6 所示。在 pH=4.5~7.6 范围内,FMN 材料对 TCH 的降解率均超过 80%。然而,在 pH=2.3 条件下,降解率仅为 60.8%,这可能是由于低 pH 环境中较高的  $H^+$  浓度会消耗反应中生成的  $\cdot OH$ ,从而影响 TCH 的降解。在碱性条件下 TCH 降解也受到抑制,可能是因为  $H_2O_2$  的稳定性降低,FMN 材料表面生成大量金属沉淀物,活性位点易被覆盖,导致降解效率显著下降<sup>[22]</sup>。综上所述,FMN 材料在酸性至中性偏碱条件下都达到了良好的 TCH 降解效果,考虑运行成本,最终确定 pH=4.5 为最佳。

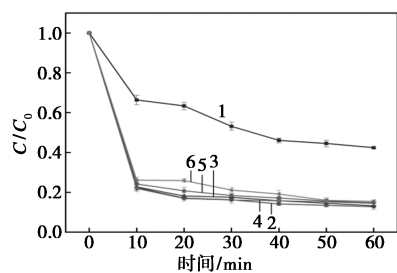


1—pH=2.3;2—pH=4.5;3—pH=6.5;4—pH=7.6;  
5—pH=10;6—pH=12

图 6 初始 pH 对 FMN 材料降解 TCH 的影响

### 2.2.3 FMN 材料投加量对降解 TCH 的影响

FMN 材料投加量直接影响  $\cdot OH$  的产生效率及其对 TCH 的降解效果。为研究这一影响,设置了不同浓度梯度的 FMN 材料投加量进行平行对照实验,结果如图 7 所示。在相同反应条件下,随着投加量的增加,TCH 降解率从 57.6% 提升至 87.2%。这是



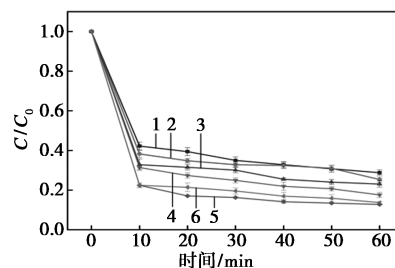
1—0.1 g/L;2—0.2 g/L;3—0.3 g/L;4—0.4 g/L;  
5—0.5 g/L;6—0.6 g/L

图 7 FMN 材料投加量对降解 TCH 的影响

因为较多的 FMN 材料为反应提供了更多的活性位点。然而,当投加量从 0.2 g/L 增加到 0.6 g/L 时,降解效果并未显著提高,可能是由于 FMN 材料过量引起团聚,减少了与  $H_2O_2$  的接触面积,从而限制了  $\cdot OH$  的产生。综上所述,确定 FMN 材料最佳投加量为 0.2 g/L。

### 2.2.4 $H_2O_2$ 投加浓度对 FMN 材料降解 TCH 的影响

$H_2O_2$  是类芬顿体系中不可或缺的氧化剂,控制其他实验条件不变,通过改变  $H_2O_2$  投加浓度来探究 FMN 材料对 TCH 降解效果的影响,实验结果如图 8 所示。随着  $H_2O_2$  投加浓度从 5.0 mmol/L 提升至 15.0 mmol/L,TCH 的降解率显著提高至 87.2%,这是由于更高的  $H_2O_2$  浓度能够激发 FMN 材料生成更多活性物种,从而促进  $\cdot OH$  的产生,增强降解效果。然而,当  $H_2O_2$  投加浓度进一步增加时,TCH 降解率逐渐下降。这可能是因为  $H_2O_2$  的自分解作用,过量的  $H_2O_2$  会消耗  $\cdot OH$ ,同时生成氧化性较弱的  $H_2O\cdot$ ,抑制  $\cdot OH$  的生成,导致降解效率降低。综上所述,确定 15 mmol/L 为最佳  $H_2O_2$  投加浓度。



1—5.0 mmol/L;2—7.5 mmol/L;3—10.0 mmol/L;  
4—12.5 mmol/L;5—15.0 mmol/L;6—17.5 mmol/L

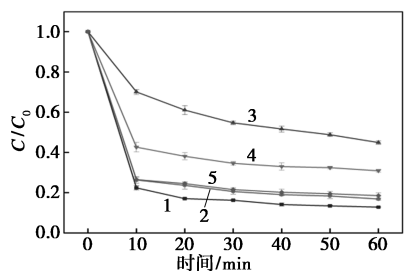
图 8  $H_2O_2$  浓度对 FMN 材料降解 TCH 的影响

## 2.3 FMN/ $H_2O_2$ 体系抗干扰能力和稳定性研究

### 2.3.1 共存物质对 TCH 降解的影响

在类芬顿体系中,天然水体中常见的无机阴离子和有机物,如  $Cl^-$ 、 $HCO_3^-$ 、 $H_2PO_4^-$  以及 HA 等,可能与  $\cdot OH$  等其他活性物质发生竞争性反应,从而影响目标污染物的降解效率。为评估这些背景物质对体系的干扰效应,在 FMN/ $H_2O_2$  体系中分别引入 5 mmol/L 的  $Cl^-$ 、 $HCO_3^-$ 、 $H_2PO_4^-$  和 HA 进行降解测试,结果如图 9 所示。与对照组相比,加入 5 mmol/L  $Cl^-$  后,TCH 的降解效果几乎没有变化,表明  $Cl^-$  对 FMN/ $H_2O_2$  体系的影响不显著。然而,当体系中分别存在 5 mmol/L  $HCO_3^-$  和  $H_2PO_4^-$  后,TCH 的降解率显著降低至 55.1% 和 69.1%,这可能是由于

$\text{HCO}_3^-$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的存在与体系中的  $\cdot\text{OH}$  发生竞争性反应,从而削弱了自由基的氧化能力,抑制了 TCH 的去除<sup>[23]</sup>。此外,为探讨天然有机物对体系降解性能的影响,选取 HA 作为代表物质进行研究。结果表明,添加 5 mmol/L HA 对 TCH 的去除没有显著抑制作用,体系的降解性能保持稳定。综上所述,该体系对  $\text{Cl}^-$  和 HA 表现出较强的抗干扰性,表明其在处理实际工业废水方面具有良好的应用潜力。



1—无添加;2—5 mmol/L  $\text{Cl}^-$ ;3—5 mmol/L  $\text{HCO}_3^-$ ;  
4—5 mmol/L  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ;5—5 mmol/L HA

图9 共存物质对 TCH 降解的影响

### 2.3.2 催化剂稳定性研究

为评估 FMN 材料的可重复利用性,开展了循环实验,对其降解性能进行 7 次重复测试,TCH 降解效果如图 10 所示。经过 7 次循环之后,FMN 材料的催化性能由 87.2% 下降至 77.6%,整体波动幅度较小,这表明 FMN 材料在该体系中表现出优异的循环再利用性能。在循环实验中,TCH 的降解率有所下降,这可能与 FMN 材料在反应过程中的活性位点被污染物覆盖导致失活有关。经过循环实验证实 FMN 材料稳定性良好,具有较强的实际应用价值。

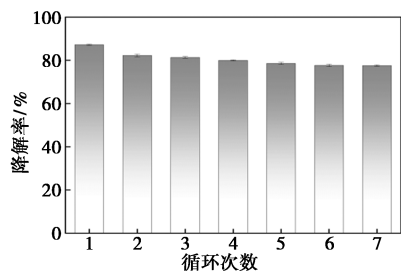


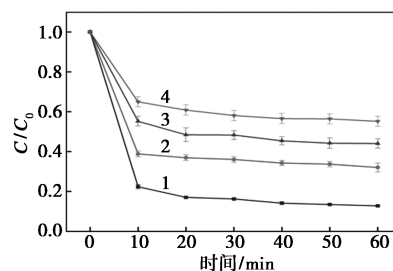
图10 循环实验结果

## 2.4 机理研究

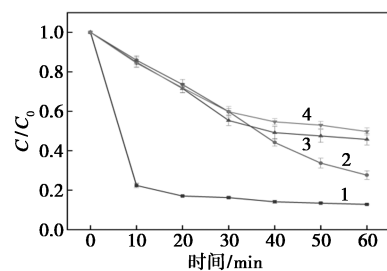
### 2.4.1 自由基淬灭实验

为了探究 FMN/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系产生的自由基类型,进行了自由基淬灭试验。在 FMN/ $\text{H}_2\text{O}_2$  体系中,在不加淬灭剂的情况下,TCH 的降解率为 87.2%,在本研究中分别使用甲醇、L-组氨酸、对苯醌作为  $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 、和  $\cdot\text{O}_2^-$  的淬灭剂,结果如图 11 所示。随着

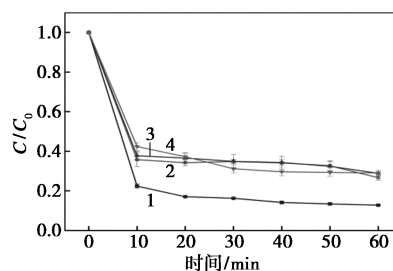
甲醇浓度的提高,在此反应过程中 TCH 的降解受到抑制,在甲醇浓度从 0 mmol/L 升高至 200 mmol/L 的条件下,降解率从 87.2% 下降至 44.8%;随着 L-组氨酸的浓度从 0 mmol/L 增加至 5 mmol/L,降解率也从原来的 87.2% 下降至 50.3%;但是在体系中添加对苯醌对 TCH 降解效果的影响微乎其微,说明  $\cdot\text{O}_2^-$  非体系内起主要作用的活性物质。因此,在该反应体系中,起到主要作用的活性物质为  $\cdot\text{OH}$  和  $^1\text{O}_2$ 。



1—0 mmol/L;2—50 mmol/L;3—100 mmol/L;4—200 mmol/L  
(a) 甲醇



1—0 mmol/L;2—1 mmol/L;3—2 mmol/L;4—5 mmol/L  
(b) L-组氨酸



1—0 mmol/L;2—1 mmol/L;3—2 mmol/L;4—5 mmol/L  
(c) 对苯醌

图11 不同淬灭剂对 TCH 降解的影响

### 2.4.2 EPR 实验

通过自由基淬灭实验,初步确定了 FMN 材料降解 TCH 的各类活性物质,利用 EPR 可以进一步捕获自由基信号,分析确定活性物质的存在及其浓度根据时间的变化。上文分析中得出 FMN 材料降解污染物的过程中主要是  $\cdot\text{OH}$  和  $^1\text{O}_2$  起到了主导作用,因此在反应进行到 5 min 和 10 min 时分别加入 DMPO 和 TEMP 进行活性物质捕获,实验结果如图

12 所示。可以看出在 5 min 时有  $\cdot\text{OH}$  和  $^1\text{O}_2$  的信号检出,且 10 min 时两种信号均有所增强,该结论与自由基淬灭实验结果相一致,进一步证明了在该反应体系中起主要作用的是  $\cdot\text{OH}$  和  $^1\text{O}_2$ 。

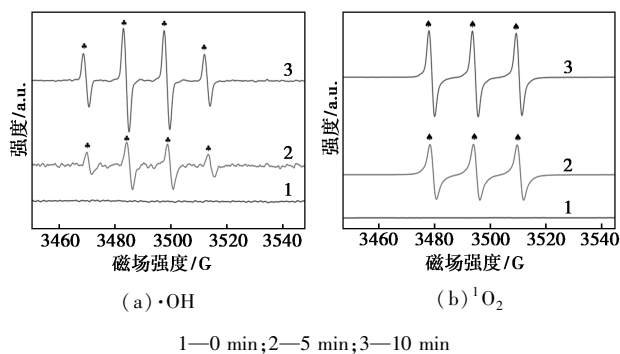
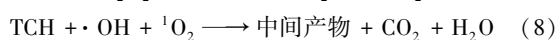
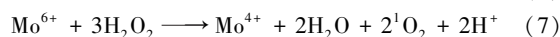
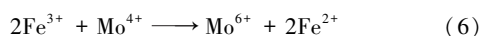
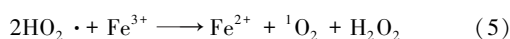
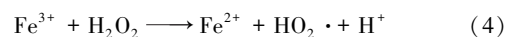
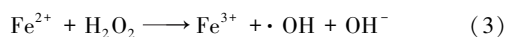


图 12 EPR 图谱

### 2.4.3 机理分析

根据反应结果,并结合相关表征,提出了催化剂 FMN 材料可能的降解机理。FMN 材料中  $\text{Fe}^{2+}$  通过与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应,激发生成高活性的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,如式(3),产生的  $\text{Fe}^{3+}$  继续与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应生成  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{HO}_2\cdot$  和  $\text{H}^+$ ,如式(4);随后,体系中的  $\text{HO}_2\cdot$  与  $\text{Fe}^{3+}$  进一步生成  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $^1\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,如式(5),在此过程中  $\text{Mo}^{4+}$  通过氧化还原反应被氧化为  $\text{Mo}^{6+}$ ,并将  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ,维持体系中的铁循环,如式(6);同时,生成的  $\text{Mo}^{6+}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应被还原为  $\text{Mo}^{4+}$ ,伴随生成  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $^1\text{O}_2$  和  $\text{H}^+$ ,如式(7)。通过这些循环反应,体系不断产生  $\cdot\text{OH}$  和  $^1\text{O}_2$  等高活性物质,这些活性物质对 TCH 进行氧化,将其降解为中间产物,最终生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,如式(8)<sup>[22]</sup>。这种协同机制有效提升了体系的降解效率,展现了 FMN 材料在 TCH 降解中的优异性能,并且由于金属离子在反应中不断循环,大量活性组分不会消耗,所以该材料在多次循环使用后降解效果依旧良好。

其机理的反应式如下:



## 3 结论

(1)采用一锅煅烧法制备了铁钼类芬顿催化剂 FMN 材料,其主要晶体结构为  $\text{Fe}_3\text{Mo}_3\text{N}$ ,以此构建了 FMN/ $\text{H}_2\text{O}_2$  反应体系。在该体系中,FMN 材料对

TCH 废水表现出优异的降解性能。

(2)实验表明,在反应温度  $30^\circ\text{C}$ 、FMN 材料投加量  $0.2 \text{ g/L}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  投加量  $15 \text{ mmol/L}$ 、 $\text{pH} = 4.5$  的条件下,FMN 材料在 60 min 内对 TCH 的降解率达到 87.2%。并且 FMN 材料在宽 pH 范围下都可以发挥高效降解作用,对多种物质都具备较强的抗干扰能力。经过循环测试后,FMN 材料仍保持优异的降解性能,展现了良好的稳定性。

(3)活性物种鉴定结果显示,FMN 材料会激发  $\text{H}_2\text{O}_2$  产生强氧化性的  $\cdot\text{OH}$  和  $^1\text{O}_2$ ,二者协同促进 TCH 的降解。

## 参考文献

- [1] Nie L, Fang C, Xin S, *et al.* Effective removal of tetracycline hydrochloride from wastewater over porous  $\text{Co}_3\text{O}_4@ \text{NC}$ /honeycomb ceramics by Fenton-like catalysis[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2024, 171: 113598.
- [2] 梁月明,董海山,王栋,等. ZIF-67 衍生  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$  复合材料光催化降解盐酸四环素废水的研究[J]. *现代化工*, 2024, 44(4): 186-190.
- [3] Xu L, Zhang M, Wang Y, *et al.* Highly effective adsorption of antibiotics from water by hierarchically porous carbon: Effect of nanoporous geometry[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 274: 116591.
- [4] 杜衡威,宋翔,陈星,等. 铁掺杂 UIO-66 对盐酸四环素吸附性能研究[J]. *化工新型材料*, 2023, 51(10): 197-202, 208.
- [5] Xiong H, Dong S, Zhang J, *et al.* Roles of an easily biodegradable co-substrate in enhancing tetracycline treatment in an intimately coupled photocatalytic-biological reactor [J]. *Water Research*, 2018, 136: 75-83.
- [6] Li D, Yang J, Lv S, *et al.* Insights into the degradation mechanisms of TCH by magnetic  $\text{Fe}_3\text{S}_4/\text{Cu}_2\text{O}$  composite[J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(27): 10713-10726.
- [7] 袁盛力,何德勇,方洁,等. 复合纳米材料  $\text{MoS}_2@ \text{CNTs}$  光电催化降解盐酸四环素的研究[J]. *现代化工*, 2024, 44(9): 97-102.
- [8] Cao Z, Jia Y, Wang Q, *et al.* High-efficiency photo-Fenton  $\text{Fe}/\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{kaolinite}$  catalyst for tetracycline hydrochloride degradation [J]. *Applied Clay Science*, 2021, 212: 106213.
- [9] Zhang R, Liu Z. Removal efficiency and mechanism of photo-Fenton degradation of tetracycline by  $\text{MoS}_2/\text{MIL101}(\text{Fe})$  nanocomposites [J]. *Chemosphere*, 2024, 364: 143052.
- [10] Lu Y, Li Z, Liang J, *et al.* Vermiculite-derived MgFe nanosheet-enhanced hydrogel with dual photothermal and photocatalytic Fenton functions for solar water purification [J]. *Desalination*, 2024, 592: 118196.
- [11] 林润冬. 双金属芬顿催化剂催化降解染料废水研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2021.
- [12] Su Y, Huang W, Cai L, *et al.* Microstructural evolution and tribology of Mo-doped diamond like carbon nanocomposite film [J]. *Tribology International*, 2022, 174: 107774.

(下转第 132 页)

- with sulfuric acid for arsenic poisoned commercial SCR catalyst [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(1): 387–394.
- [20] Wang Y, Ge D, Chen M, *et al.* A dual-functional way for regenerating  $\text{NH}_3$ -SCR catalysts while enhancing their poisoning resistance [J]. *Catalysis Communications*, 2018, 117: 69–73.
- [21] He G, Lian Z, Yu Y, *et al.* Polymeric vanadyl species determine the low-temperature activity of V-based catalysts for the SCR of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  [J]. *Science Advances*, 2018, 4(11): eaau4637.
- [22] Zhu K, Ju Y, Xu J, *et al.* Magnetic nanomaterials: Chemical design, synthesis, and potential applications [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(2): 404–413.
- [23] Lyu X, You X, He M, *et al.* Adsorption and molecular dynamics simulations of nonionic surfactant on the low rank coal surface [J]. *Fuel*, 2018, 211: 529–534.
- [24] Song Q, Zhao H, Jia J, *et al.* Characterization of the products obtained by pyrolysis of oil sludge with steel slag in a continuous pyrolysis-magnetic separation reactor [J]. *Fuel*, 2019, 255: 115711.
- [25] Koca H D, Doganay S, Turgut A, *et al.* Effect of particle size on the viscosity of nanofluids: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 1664–1674.
- [26] Yu F, Nie W, Zhou W, *et al.* Performance evaluation of Mn-Ce/cordierite catalyst modified by green surfactant to remove  $\text{NO}_x$  in underground mines at low temperatures [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106499.
- [27] Lei Z, Yang J, Hao S, *et al.* Application of surfactant-modified cordierite-based catalysts in denitration process [J]. *Fuel*, 2020, 268: 117242.
- [28] Zhang L, Wen X, Kong T, *et al.* Preparation and mechanism research of Ni-Co supported catalyst on hydrogen production from coal pyrolysis [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 9818.
- [29] Trapalis A, Todorova N, Giannakopoulou T, *et al.*  $\text{TiO}_2$ /graphene composite photocatalysts for  $\text{NO}_x$  removal: A comparison of surfactant-stabilized graphene and reduced graphene oxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 180: 637–647.
- [30] Bakshi M S. How surfactants control crystal growth of nanomaterials [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(2): 1104–1133.
- [31] Gaudin T, Rotureau P, Pezron I, *et al.* Investigating the impact of sugar-based surfactants structure on surface tension at critical micelle concentration with structure-property relationships [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 516: 162–171.
- [32] Yuan M, Nie W, Zhou W, *et al.* Determining the effect of the non-ionic surfactant AEO9 on lignite adsorption and wetting via molecular dynamics (MD) simulation and experiment comparisons [J]. *Fuel*, 2020, 278: 118339.
- [33] Xiang J, Du X, Wan Y, *et al.* Alkali-driven active site shift of fast SCR with  $\text{NH}_3$  on  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{WO}_3$ /TiO<sub>2</sub> catalyst via a novel Eley-Rideal mechanism [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2019.
- [34] Zhang Y, Birman V B. Effects of methyl substituents on the activity and enantioselectivity of homobenzotetramisole-based catalysts in the kinetic resolution of alcohols [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2009, 351(14/15): 2525–2529.
- [35] Gan L, Chen J, Peng Y, *et al.*  $\text{NO}_x$  Removal over  $\text{V}_2\text{O}_5$ / $\text{WO}_3$ -TiO<sub>2</sub> prepared by a grinding method: Influence of the precursor on vanadium dispersion [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(1): 150–157.
- [36] Ohsaka T, Izumi F, Fujiki Y. Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub> [J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 1978, 7(6): 321–324.
- [37] Zheng Z, Zhang C, Li J, *et al.* Catalytic oxidation of formaldehyde by MnO<sub>x</sub>-decorated anatase TiO<sub>2</sub> {001}: Investigation of the effect of calcination temperature on catalytic activity and reaction mechanism [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 112578. ■
- (上接第 124 页)
- [13] Liu Z, Su R, Xu F, *et al.* The unique Fe<sub>3</sub>Mo<sub>3</sub>N structure bestowed efficient Fenton-like performance of the iron-based catalysts: The double enhancement of radicals and nonradicals [J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(18): 2311869.
- [14] Jiang L, Chen X, Zhang S, *et al.* Waxberry-like Mo<sub>2</sub>C@N doped carbon hierarchical structures for broadband electromagnetic absorptions [J]. *Carbon*, 2024, 229: 119553.
- [15] 薛文娟. 微米零价铁和 MOFs 衍生的含双金属的多孔碳在非均相电芬顿体系中对染料废水的催化降解研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2023.
- [16] Yin T, Wang Y, Zou S, *et al.* Fe/Mo bimetallic synergy system for ultra-highly efficient degradation of Rhodamine B [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 357: 130146.
- [17] Zhou H, Li M, Chen L, *et al.* Degradation of TCH by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/B<sub>4</sub>C catalyzed heterogeneous Fenton oxidation [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 995: 174787.
- [18] Tian S, Cai X, Zhou X, *et al.* S vacancies and heterojunction modulated MoS<sub>2</sub>/C@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> towards improved full-spectrum photo-Fenton catalysis: Enhanced interfacial charge transfer and NIR absorption [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 498: 155430.
- [19] Liu X, Yan X, Liu W, *et al.* Switching of radical and nonradical pathways through the surface defects of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MoO<sub>3</sub>S<sub>y</sub> in a Fenton-like reaction [J]. *Science Bulletin*, 2023, 68(6): 603–612.
- [20] Wang J, He F, Fang J, *et al.* Activation of peroxymonosulfate by β-FeOOH@Cia-MoS<sub>2</sub> for enhancing degradation of tetracycline: Significant roles of surface functional groups and Fe/Mo redox reactions [J]. *Chemosphere*, 2024, 364: 143152.
- [21] Li W, Zhou D, Jiang H, *et al.* MoO<sub>2</sub> co-catalytic Fe<sup>3+</sup>/periodate for tetracycline degradation: Key role of Fe/Mo cycling and high-valent iron [Fe(IV)] generation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 346: 127509.
- [22] Liu H, Cheng M, Liu Y, *et al.* MoS<sub>2</sub>/FeS<sub>2</sub> heterojunction nanocomposites efficiently activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for pollutant control: Insights into the mechanism [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 355: 129659.
- [23] Li M, Li Y W, Yu P F, *et al.* Exploring degradation mechanism of tetracycline via high-effective peroxymonosulfate catalysts of montmorillonite hybridized CoFe composites and safety assessment [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 130930. ■