

王志君, 傅卫江, 汪剑锋, 等. 碳量子点修饰无定型硫化钼活化过一硫酸氢盐降解双酚 A [J]. 净水技术, 2025, 44(2): 56-64.

WANG Z J, FU W J, WANG J F, et al. Activated peroxymonosulfate by carbon quantum dot with modified amorphous molybdenum sulfide for degradation of bisphenol A [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(2): 56-64.

## 碳量子点修饰无定型硫化钼活化过一硫酸氢盐降解双酚 A

王志君<sup>1</sup>, 傅卫江<sup>1</sup>, 汪剑锋<sup>1</sup>, 朱 勇<sup>1,\*</sup>, 曾寒轩<sup>1,2</sup>, 邓 靖<sup>2</sup>

(1. 同创工程设计有限公司, 浙江绍兴 312000; 2. 浙江工业大学土木工程学院, 浙江杭州 310023)

**摘要** 【目的】 研究旨在提出一种高效催化体系用于控制水中典型内分泌干扰物(EDCs)。合成了一种碳量子点(CQDs)修饰无定型硫化钼(MC)用于活化过一硫酸氢盐(PMS)降解水中双酚 A(BPA)。【方法】 通过扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、傅里叶红外光谱(FTIR)等表征手段分析了 MC 的物理化学性质, 确认了 MC 中 CQDs 的成功掺杂。【结果】 当 MC 投加量和 PMS 投加量分别为 0.2 g/L 和 1 mmol/L 时, 催化体系在 60 min 的反应时间内对 10  $\mu\text{mol/L}$  BPA 的去除率高达 100%。常规水质背景影响因素试验结果表明, 在 pH 值为 3~9 时, 催化体系对 BPA 的去除率均超过 90%。此外, 考察了不同共存阴离子对催化体系的效能影响, 除磷酸二氢根( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )存在下 BPA 的去除率降低至 82%外, 包括氯离子( $\text{Cl}^-$ )、碳酸氢根( $\text{HCO}_3^-$ )、硝酸根( $\text{NO}_3^-$ )在内的共存阴离子对 BPA 降解的影响十分有限。循环再生试验结果表明, MC 在 6 次重复使用后依然能够保持较强的催化活性, 活性损失率仅为 18%, 是一种具有良好应用前景的 PMS 催化剂。催化机理研究结果表明, 催化体系涉及的主要催化机制包括硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )和电子转移, 多机制共存的优势使得 MC/PMS 体系能够有效降解多种有机污染物。【结论】 研究不仅为水中 EDCs 污染的控制提供了技术支持, 还为非均相 PMS 活化体系中催化机制的调控技术提供了一种新思路。

**关键词** 碳量子点(CQDs) 硫化钼(MC) 双酚 A(BPA) 过一硫酸氢盐(PMS) 电子转移

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)02-0056-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.02.006

## Activated Peroxymonosulfate by Carbon Quantum Dot with Modified Amorphous Molybdenum Sulfide for Degradation of Bisphenol A

WANG Zhijun<sup>1</sup>, FU Weijiang<sup>1</sup>, WANG Jianfeng<sup>1</sup>, ZHU Yong<sup>1,\*</sup>, ZENG Hanxuan<sup>1,2</sup>, DENG Jing<sup>2</sup>

(1. Tongchuang Engineering Design Co., Ltd., Shaoxing 312000, China;

2. College of Civil Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China)

**Abstract** [Objective] This study aims to propose an efficient catalytic system for controlling typical endocrine disruptors (EDCs) in water. A carbon quantum dots (CQDs) modified amorphous molybdenum sulfide (MC) is synthesized to activate peroxymonosulfate (PMS) for the degradation of bisphenol A (BPA). [Methods] The physical and chemical properties of MC were analyzed by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and fourier transform infrared spectrometer (FTIR), and the successful doping of CQDs in MC was confirmed. [Results] When the dosage of MC and PMS were 0.2 g/L and 1 mmol/L, respectively, the removal of 10  $\mu\text{mol/L}$  BPA was 100% within 60 min. The experimental results of conventional water quality background influencing factors showed that the removal of BPA by catalytic system was over 90% in the range of pH value from 3 to 9. In addition, the effect of different coexisting anions on the catalytic system was investigated. Except that the removal of BPA in the

[收稿日期] 2024-06-13

[基金项目] 浙江省自然科学基金项目(LQ24E080020)

[作者简介] 王志君(1971—),男,高级工程师,研究方向为水质净化与水污染控制,E-mail:376084516@qq.com。

[通信作者] 朱勇(1981—),男,高级工程师,研究方向为水质净化与水污染控制,E-mail:14651208@qq.com。

presence of ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) was reduced to 82%, the effect of coexisting anions including chloride ion ( $\text{Cl}^-$ ), bicarbonate ion ( $\text{HCO}_3^-$ ), nitrate ion ( $\text{NO}_3^-$ ) on BPA degradation was limited. The results of recycling experiments showed that MC could still maintain strong catalytic activity after six times of reuse, and the activity loss rate was only 18%, suggesting that MC was a promising PMS activator. The results of catalytic mechanism study showed that the main catalytic mechanisms involved in the catalytic system included sulfate radical ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) and electron transfer. The coexistence of multiple mechanisms made MC/PMS system could effectively degrade a variety of organic pollutants. [ **Conclusion** ] This study not only provides technical support for the control of EDCs pollution in water, but also offers a new approach for regulating the catalytic mechanism in heterogeneous PMS activation systems.

**Keywords** carbon quantum dots (CQDs) molybdenum sulfide (MC) bisphenol A (BPA) peroxymonosulfate (PMS) electron transfer

内分泌干扰物 (EDCs) 是一类能够模仿生物体内激素行为的有机化合物, EDCs 能够通过干扰生物体内正常激素竞争结合激素受体从而达到干扰体内内分泌功能的目的<sup>[1]</sup>。许多疾病都被证明与过量摄取 EDCs 有关, EDCs 可通过改变体内激素水平而引发人类或动物包括生殖系统问题、阿尔茨海默症、甲状腺问题、肥胖和癌症等在内的疾病<sup>[2]</sup>。研究<sup>[3]</sup>表明, 动物长期暴露在高浓度水平 EDCs 中其生殖系统及其卵黄蛋白原水平和孵化率也会受到影响。目前水中最常检出的 EDCs 当属双酚 A (BPA), 全球每年有近 300 万 t BPA 被生产出来用于各行各业。BPA 作为制备环氧树脂和聚碳酸酯树脂 (例如水容器、婴儿奶瓶和医疗器械) 的原料已经渗透到人类社会的方方面面。由于 BPA 的使用规模巨大, 因此, 研究人员几乎在所有环境介质 (包括空气、水和土壤) 中均发现了 BPA 的存在<sup>[4]</sup>。因此, 针对水中 BPA 高效去除技术的探索对保障人类饮水健康以及生态环境安全具有重大意义。

基于硫酸根自由基 ( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ) 的高级氧化技术是一种能够通过活化过硫酸盐 [ 过一硫酸氢盐 (PMS) 或过二硫酸氢盐 (PDS) ] 产生大量强氧化性活性物种快速降解、矿化水中有机污染物的新兴水处理技术。研究者<sup>[5]</sup>已经探索提出了包括紫外、热、超声、微波等多种过硫酸盐活化方式。其中, 过渡金属活化法凭借着能耗低、活化环境友好等优势受到了大量研究者的关注。过渡金属离子在高低价态转化的过程中能够有效活化过硫酸盐产生氧化性自由基, 从而降解水中有机污染物<sup>[6]</sup>。然而, 过渡金属离子在水中不可回收, 容易对水体造成二次污染, 且如钴、铜等对过硫酸盐活化活性高的过渡金属离子同样具有一定的生态毒性<sup>[6]</sup>。因此, 将过渡金属固定在固体材料上合成过渡金属基催化剂用于活化过硫

酸盐已经成为目前过硫酸盐活化技术的研究热门。

过渡金属硫化物是继过渡金属氧化物后被尝试用于活化过硫酸盐的新型催化剂, 相较于过渡金属氧化物, 过渡金属硫化物中的硫具有促进过渡金属活性位点氧化还原循环的作用。因此, 对于同种过渡金属而言, 其硫化物拥有比氧化物更高的过硫酸盐活化活性<sup>[7]</sup>。硫化钼已被证实能够有效活化过硫酸盐产生活性自由基, Zhou 等<sup>[8]</sup>研究了晶态硫化钼活化 PMS 和 PDS 的效能, 提出钼的氧化还原是过硫酸盐活化的关键。值得注意的是, 具有更活泼电化学性质的无定型硫化钼却很少用于活化过硫酸盐<sup>[9]</sup>。研究尝试探索无定型硫化钼对 PMS 的催化活性, 并提出利用碳量子点 (carbon quantum dots, CQDs) 修饰无定型硫化钼 ( $\text{MoS}_x$ ) ( $\text{MoS}_x/\text{CQDs}$ , MC) 以提高其在活化 PMS 时的表面电子转移效率, 增强其活化 PMS 的效率。研究以典型 EDCs-BPA 为目标污染物, 研究了不同水质条件对催化体系降解 BPA 的影响, 揭示了催化体系中存在的活性物种及催化机制, 考察了催化剂的长效使用能力, 为催化体系的实际应用提供了数据支持。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 主要化学试剂和仪器

主要化学试剂: PMS (纯度  $\geq 47\%$ ) 和 BPA 购于德国西格玛-奥德里奇 (Sigma-Aldrich)<sup>®</sup> 有限公司; 四硫代钼酸铵购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 柠檬酸、尿素、盐酸、甲醇、叔丁醇、苯醌、糠醇等购于上海国药集团有限公司。试验所用药剂均为分析纯, 除特殊说明外, 试验用水均为超纯水。

主要仪器: 鼓风干燥箱 (DHG-9013, 合肥科晶材料技术有限公司)、pH 计 (PHS-3C, 上海精密科学仪器有限公司)、高效液相色谱仪 (LC-20A, 日本 Shimadzu 公司)、超纯水机 (UPH-I-40, 上海优普实

业有限公司)、电感耦合等离子体质谱仪(7900,美国 Agilent 公司)。

### 1.2 MC 的合成

称取 3 g 柠檬酸和 1 g 尿素超声溶解于 50 mL 超纯水中,后转移到高压反应釜中于 180 °C 下水热反应 5 h,待自然冷却后将所得上清液倒入棕色广口瓶中得到 CQDs 溶液。称取 0.26 g 四硫代钼酸铵超声溶解于 20 mL 超纯水中备用,取 0.5、1、2 mL CQDs 溶液稀释到 30 mL 0.1 mol/L 的盐酸中,将 CQDs 盐酸混合溶液在强烈搅拌下缓慢滴入四硫代钼酸铵溶液中,滴加完毕后继续搅拌 30 min,将所得黑色固体抽滤洗涤后于 60 °C 下烘干研磨即得到 MC。根据 CQDs 溶液的使用量将合成的 MC 记为 0.5-MC、1-MC、2-MC。同时,使用纯盐酸替代 CQDs 盐酸混合溶液合成了未经 CQDs 修饰的无定型  $\text{MoS}_x$ 。

### 1.3 MC 的表征

使用日本 JEOL 公司生产的 7900F 型扫描电镜、德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 型 X 射线衍射仪、美国 Thermo 公司生产的 Nicolet 6700 型傅立叶变换红外光谱仪、日本 Shimadzu 公司生产的 Kratos AXIS Ultra(DLD)型 X 射线光电子能谱仪表征 MC 的物理化学性能。

### 1.4 催化降解试验

将一定浓度的 MC 在磁力搅拌下(500 r/min)加入 10  $\mu\text{mol/L}$  BPA 溶液中,后立即加入一定浓度的现配 PMS 溶液启动反应,同时开始计时。在预设的时间点通过注射器取样 1 mL,经过 0.22  $\mu\text{m}$  醋酸纤维素膜过滤后立即使用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠淬灭、定容。BPA 的赋存浓度由高效液相色谱仪测定。为避免阴离子对催化剂的不确定作用,试验均未使用缓冲溶剂。在催化效果试验中,pH、淬灭剂、共存离子都在催化反应前已加入 BPA 溶液中并搅拌均匀。所有试验都至少进行了 2 次以保证它们的可重复性。

## 2 结果和讨论

### 2.1 表征结果分析

MC 的扫描电镜图如图 1 所示。MC 表面光滑,呈现典型的片状结构,符合二维过渡金属硫化物的特征<sup>[10]</sup>。进一步对 MC 表面进行元素面扫可知,MC 主要由分布均匀的 Mo 和 S 元素组成,而代表

CQDs 的 C 元素分布在 MC 表面,且并未呈现明显的聚集状态,这表明 CQDs 是均匀修饰于 MC 中。CQDs 的均匀分布有利于暴露催化剂的活性位点从而加快电子传递速率<sup>[11]</sup>。

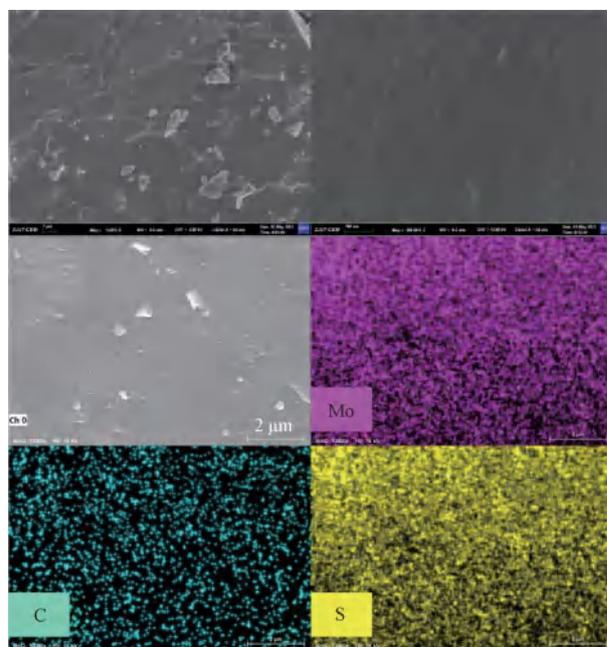


图 1 MC 的扫描电镜和元素面扫图

Fig. 1 Scanning Electron Microscope Image and Elements Mapping of MC

利用 XRD 对 MC 的晶体特征进行分析。如图 2 (a)所示,MC 的 X 射线衍射(XRD)图中并未出现代表晶体的典型尖锐吸收峰,取而代之的是一个位于  $2\theta = 14.8^\circ$  处表征  $\text{MoS}_x$  中(002)非晶平面的宽峰,以上结果表明本研究合成的 MC 呈现无定型态,CQDs 的掺杂并不会影响 MC 的晶体特征<sup>[10]</sup>。值得注意的是,表征 CQDs 的非晶态峰一般出现在  $2\theta = 20^\circ$  处,而在本研究中并未发现此处出现表征 CQDs 的吸收信号,这可能是由于表征 CQDs 的(002)非晶平面与表征  $\text{MoS}_x$  的(002)非晶平面吸收位置过于接近,且 CQDs 的掺杂量远低于  $\text{MoS}_x$ ,导致表征 CQDs 的吸收信号被覆盖<sup>[11]</sup>。

MC 的傅里叶红外光谱(FTIR)表征结果如图 2 (b)所示。3 050 ~ 3 400  $\text{cm}^{-1}$  的强烈吸收与—OH 伸缩振动和 CQDs 中—NH—伸缩振动有关,这 2 种官能团被认为能够提高 CQDs 的亲水性和水稳定性<sup>[12]</sup>。1 410  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰表示—CH<sub>2</sub>—弯曲振动,表征 CQDs 中—CO—NH—的吸收峰出现在 1 586  $\text{cm}^{-1}$  处,出现在 1 108  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰代

表—C—O—。此外,在  $931\text{ cm}^{-1}$  和  $702\text{ cm}^{-1}$  处出现的吸收峰表示 Mo—S 伸缩振动<sup>[11]</sup>。以上结果表明,虽然 XRD 中未检测到表征 CQDs 的特征峰,但 FTIR 结果证明 CQDs 的确在合成过程中被修饰到了  $\text{MoS}_x$  中。

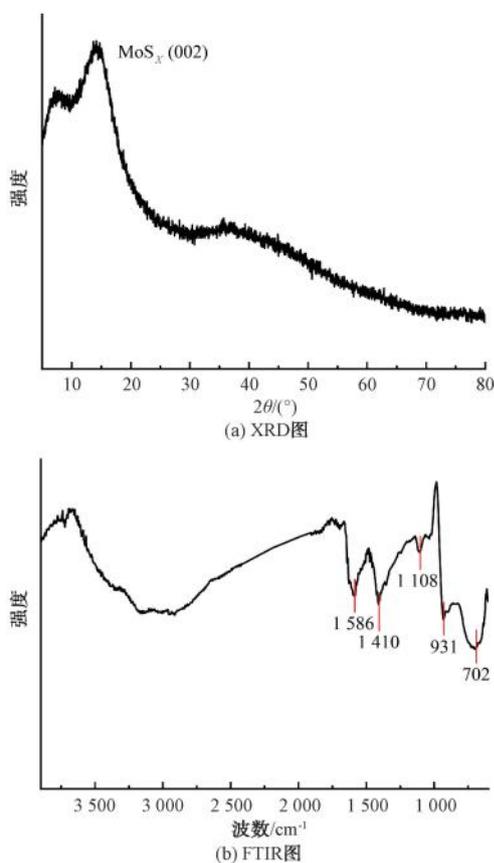


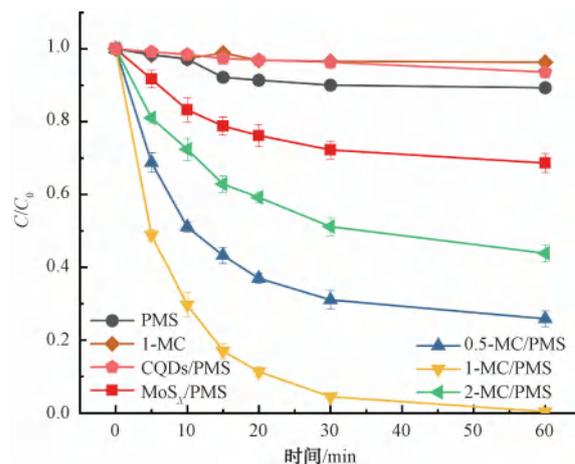
图 2 MC 的 XRD 和 FTIR 图  
Fig. 2 XRD and FTIR Pattern of MC

## 2.2 催化效果分析

### 2.2.1 不同体系降解 BPA 的效果

利用不同催化体系降解 BPA 的试验结果如图 3 所示。设定催化剂投加量和 PMS 投加量分别为  $0.2\text{ g/L}$  和  $1\text{ mmol/L}$ 。在  $60\text{ min}$  的反应时间内, PMS 仅能直接氧化去除  $10\%$  的 BPA; 而 CQDs 的加入反而抑制了 PMS 的直接氧化作用, 这可能是由于 BPA 富集在 CQDs 的表面阻碍了 PMS 与其接触<sup>[13]</sup>。  $\text{MoS}_x$  能够活化 PMS 去除  $31\%$  的 BPA, 而 CQDs 的掺杂能够极大地提高  $\text{MoS}_x$  的催化活性。具体而言,  $0.5\text{-MC}$ 、 $1\text{-MC}$ 、 $2\text{-MC}$  活化 PMS 对 BPA 的去除率分别为  $74\%$ 、 $100\%$ 、 $56\%$ , 均高于  $\text{MoS}_x$ 。而 CQDs 掺杂量对  $\text{MoS}_x$  催化性能的影响呈现先增

强后减弱趋势, 这可能是由于低掺杂量的情况下作为电子导体的 CQDs 不足使得氧化还原反应不能顺畅进行, 而过高的 CQDs 掺杂会使得  $\text{MoS}_x$  自身有效催化活性位点被团聚的 CQDs 掩蔽<sup>[14]</sup>。因此, 本研究后续试验采用  $1\text{-MC}$  作为最佳催化剂, 为便于表述, 在未做说明时, 均使用 MC 即代表  $1\text{-MC}$ 。



注: 试验条件为 pH 未调节, 催化剂投加量为  $0.2\text{ g/L}$ , PMS 投加量为  $1\text{ mmol/L}$ , BPA 浓度为  $10\text{ }\mu\text{mol/L}$ 。

图 3 BPA 在不同体系中降解

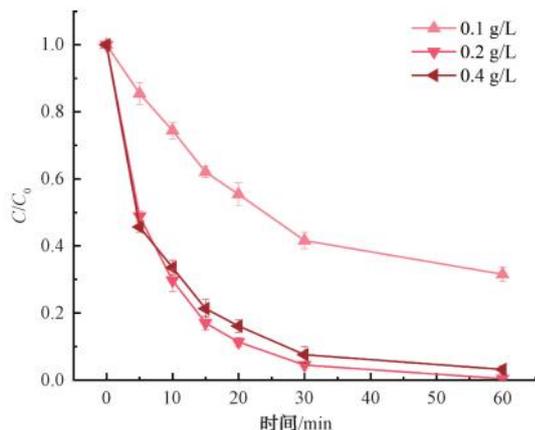
Fig. 3 BPA Degradation in Different Systems

### 2.2.2 投加量对体系降解 BPA 的影响

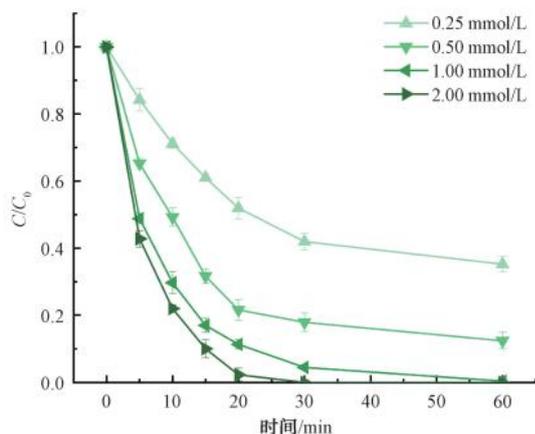
催化剂投加量对 MC/PMS 体系降解 BPA 的影响如图 4 (a) 所示。固定 PMS 的投加浓度为  $1\text{ mmol/L}$ , 当 MC 投加质量浓度为  $0.1\text{ g/L}$  时, 催化体系对 BPA 的去除率仅为  $68\%$ , 而投加  $0.2\text{ g/L}$  的 MC 时, 同样反应时间内 BPA 的去除率提高到了  $100\%$ , 继续增加 MC 的投加质量浓度到  $0.4\text{ g/L}$  后, BPA 的去除率不升反降, 由  $100\%$  下降到  $98\%$ , 其降解速率常数也从  $0.10\text{ min}^{-1}$  降低到  $0.07\text{ min}^{-1}$ 。这是由于过多催化剂在反应前期消耗了大量 PMS, 产生的自由基通过自淬灭被消耗, 导致后期降解效果不佳<sup>[15]</sup>。因此, 本研究设定 MC 最佳投加质量浓度为  $0.1\text{ g/L}$ 。

PMS 投加量对 MC/PMS 体系降解 BPA 的影响如图 4 (b) 所示。固定 MC 的投加质量浓度为  $0.1\text{ g/L}$ , 当 PMS 投加浓度从  $0.25\text{ mmol/L}$  增加到  $2.0\text{ mmol/L}$ , MC/PMS 体系对 BPA 的去除率相应从  $65\%$  提高到  $100\%$ , 具体而言, 当 PMS 投加浓度为  $0.25$ 、 $0.50$ 、 $1.00$ 、 $2.00\text{ mmol/L}$  时, BPA 的降解速率常数分别为  $0.02$ 、 $0.04$ 、 $0.10$ 、 $0.17\text{ min}^{-1}$ 。这表明

PMS 投量的提高能够显著增强体系对 BPA 的去除效率<sup>[16]</sup>。而对比 1.00 mmol/L 和 2.00 mmol/L PMS 投加浓度下 BPA 的去除效果可知,虽然更高投量的 PMS 能够使催化体系相对更快速地降解 BPA,但在经济成本上并不占优势,因此本研究设定 PMS 最佳投加浓度为 1 mmol/L。



注: 试验条件为pH未调节, PMS投加浓度为1 mmol/L, BPA浓度为10 μmol/L。  
(a) MC投加量



注: 试验条件为pH未调节, 催化剂投加量为0.2 g/L, BPA浓度为10 μmol/L。  
(b) PMS投加量

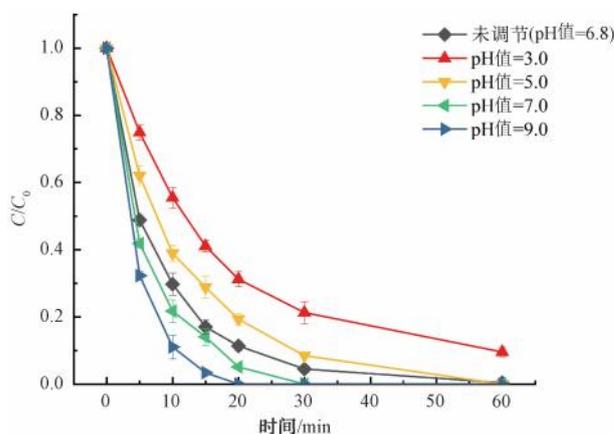
图4 投量对 BPA 降解效果的影响

Fig. 4 Effect of Dosage on BPA Degradation

### 2.2.3 溶液初始 pH 对体系降解 BPA 的影响

如图 5 所示。溶液初始 pH 对 MC/PMS 体系降解 BPA 的效果影响并不明显,但总体符合随着 pH 的提高,降解速率逐渐加快的趋势。当溶液初始 pH 值为 3.0、5.0、未调节(6.8)、7.0、9.0 时, BPA 的降解反应速率常数分别为 0.04、0.08、0.10、0.14、0.22 min<sup>-1</sup>。对于 BPA 的去除率而言,除 pH 值为 3.0 时 BPA 的去除率为 90% 外,其他反应条件下均为 100%。由此可知, MC/PMS 体系在较宽的 pH 范围内都有着良好的催化效果。碱性对催化体系效能

的促进作用可能源自 PMS 在碱性条件下能够被碱活化产生活性物种降解水中有机污染物,而强酸性条件下溶液中过量的氢离子会通过淬灭水中活性自由基抑制体系对 BPA 的降解<sup>[17]</sup>。



注: 试验条件为催化剂投加质量浓度为 0.2 g/L, PMS 投加浓度为 1 mmol/L, BPA 浓度为 10 μmol/L。

图5 溶液初始 pH 对 BPA 降解效果的影响

Fig. 5 Effect of Initial pH Values on BPA Degradation

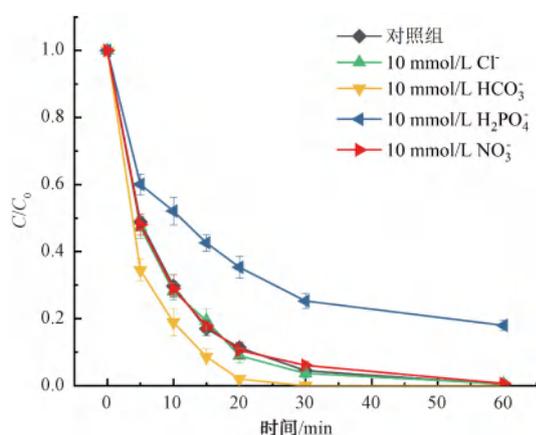
### 2.2.4 共存阴离子对体系降解 BPA 的影响

水溶液中存在多种无机阴离子,而这些无机阴离子通常会对催化体系的效能产生影响。如图 6 所示,通过在 BPA 溶液中加入 10 mmol/L Cl<sup>-</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>,研究它们对催化体系降解 BPA 的影响,Cl<sup>-</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的加入对 MC/PMS 体系几乎不产生影响,而 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 的加入略微促进了 BPA 的降解,其降解反应速率常数为 0.18 min<sup>-1</sup>。这可能是由于 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 具有溶液 pH 的作用,这一现象与 pH 影响试验中得到的结果相吻合。H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的加入使 BPA 的降解反应速率常数由 0.10 min<sup>-1</sup> 下降到 0.04 min<sup>-1</sup>,其去除率也由 100% 降低至 82%。这是由于 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 具有掩蔽催化剂活性位点的功能,虽然其也有缓冲溶液 pH 的作用,但就本研究试验结果而言, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 对体系的负面影响远大于正面促进作用<sup>[18]</sup>。

## 2.3 催化机理分析

### 2.3.1 活性物种鉴定试验

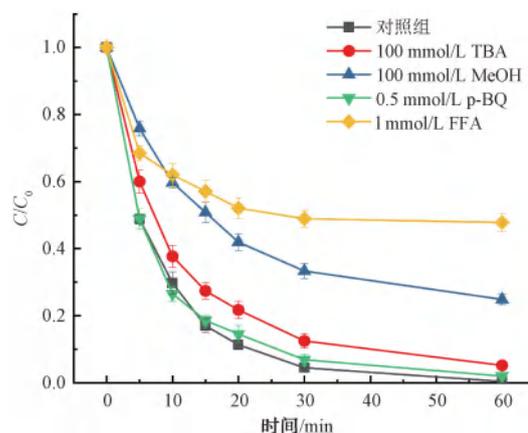
利用不同淬灭剂鉴别 MC/PMS 体系中存在的活性物种。叔丁醇 (TBA) 与 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和羟基自由基 (·OH) 的反应速率常数分别为  $k_{[TBA,SO_4^-]} = 4.0 \times 10^5 \sim 9.1 \times 10^5 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$  和  $k_{[TBA, \cdot OH]} = 3.8 \times 10^8 \sim 7.6 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ; 甲醇 (MeOH) 能够以基本一致的反应速



注:试验条件为 pH 未调节, 催化剂投加质量浓度为 0.2 g/L, PMS 投加浓度为 1 mmol/L, BPA 浓度为 10 μmol/L。

图 6 共存阴离子对 BPA 降解效果的影响

Fig. 6 Effect of Coexisting Inions on BPA Degradation



注:试验条件为 pH 未调节, 催化剂投加质量浓度为 0.2 g/L, PMS 投加浓度为 1 mmol/L, BPA 浓度为 10 μmol/L。

图 7 淬灭剂对 BPA 降解效果的影响

Fig. 7 Effect of Quenching Agents on BPA Degradation

率常数同时与  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  反应 [ $k_{[\text{MeOH}, \cdot\text{OH}]} = 1.2 \times 10^7 \sim 2.8 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ 、 $k_{[\text{MeOH}, \text{SO}_4^{\cdot-}]} = 1.7 \times 10^7 \sim 7.7 \times 10^7 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ], 因此可以通过比较 TBA 和 MeOH 对体系的抑制情况判断  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的存在<sup>[19]</sup>。对苯醌(p-BQ)能够以较快的反应速率常数 [ $k_{[\text{p-BQ}, \text{O}_2^{\cdot-}]} = 0.9 \times 10^8 \sim 1.0 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ] 与超氧自由基( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )反应, 而糠醇(FFA)能够同时捕获  $\cdot\text{OH}$  [ $k_{[\text{FFA}, \cdot\text{OH}]} = 1.5 \times 10^{10} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ] 和单线态氧( $^1\text{O}_2$ ) [ $k_{[\text{FFA}, ^1\text{O}_2]} = 1.2 \times 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ], 因此可以使用 p-BQ 和 FFA 判断体系中  $\text{O}_2^{\cdot-}$  和  $^1\text{O}_2$  的存在<sup>[20]</sup>。如图 7 所示, 100 mmol/L TBA 的加入略微抑制了 BPA 的降解, 表明体系中  $\cdot\text{OH}$  的浓度较低, 而 100 mmol/L MeOH 的加入使体系对 BPA 的去除率降低至 75%, 表明  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  对 BPA 的降解贡献不可忽视。p-BQ 对催化体系效能的影响微乎其微表明体系中不存在  $\text{O}_2^{\cdot-}$ , 值得注意的是, 虽然 FFA 的加入极大地抑制了 BPA 的降解, 但这并不能说明 BPA 的降解是由  $^1\text{O}_2$  主导的。一方面, FFA 能够直接消耗 PMS 导致体系中氧化剂不足引起降解效能下降; 另一方面,  $^1\text{O}_2$  的氧化性弱且半衰期远低于  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 容易在传质过程中被水分子淬灭为基态氧, 因此许多研究认为  $^1\text{O}_2$  对有机污染物的氧化贡献值得怀疑<sup>[21]</sup>。

由于常见淬灭剂都不能完全中止 BPA 的降解, 本研究继续通过电化学测试揭示体系中潜在的非自由基电子转移机制。如图 8(a) 所示, 测试了 MC 和

$\text{MoS}_x$  的交流阻抗谱(EIS), MC 在高频区域内呈现出了比  $\text{MoS}_x$  更小的半圆, 表明 CQDs 的掺杂极大地提高了  $\text{MoS}_x$  的导电性, 进而能够促进 PMS 和 BPA 在催化剂表面的电子转移<sup>[22]</sup>。通过线性扫描伏安法(LSV)进一步验证了 MC/PMS 体系中电子转移机制的存在。如图 8(b) 所示, MC 的电流响应较小, 当溶液中加入 PMS 后, 响应电流略微增大, 表明 MC 和 PMS 之间形成了亚稳态络合物, 继续往溶液中加入 BPA 后, 电流信号显著增大, 表明 MC 作为电子传递介质诱导了 PMS 和 BPA 之间的电子转移, 从而降解 BPA<sup>[23]</sup>。

### 2.3.2 MC 反应前后 X 射线先电子能谱分析

为进一步说明 MC 在催化反应中充当的角色, 采用 XPS 分析了催化反应前后 MC 表面元素价态的变化情况。如图 9 所示, 图 9(a) 为催化反应前后 MC 的 XPS 总谱, 催化反应前后 MC 的表面元素组成并未发生变化。对 XPS 图谱去卷积化得到 XPS Mo 3d 图谱, 如图 9(b) 所示, 位于 228.7 eV 和 231.9 eV 的吸收峰表示 Mo(IV) 的  $3d^{5/2}$  和  $3d^{3/2}$  轨道, 而位于 234.5 eV 的吸收峰代表催化剂中存在的 Mo(VI), 催化反应后 Mo(IV)  $3d^{5/2}$ 、Mo(IV)  $3d^{3/2}$ 、Mo(VI) 的相对质量分数分别由 53.2%、44.5%、2.3% 变为 54.5%、44.2%、1.3%<sup>[8]</sup>。晶态硫化钼活化 PMS 的机制通常是 PMS 得到电子分裂成自由基而 Mo(IV) 被氧化为 Mo(VI), 而在本研究中, 催化反应后高价态 Mo 的含量反而下降, 表明  $\text{MoS}_x$  中未配位的 S 具有更强的还原性能够将累积的 Mo(VI)

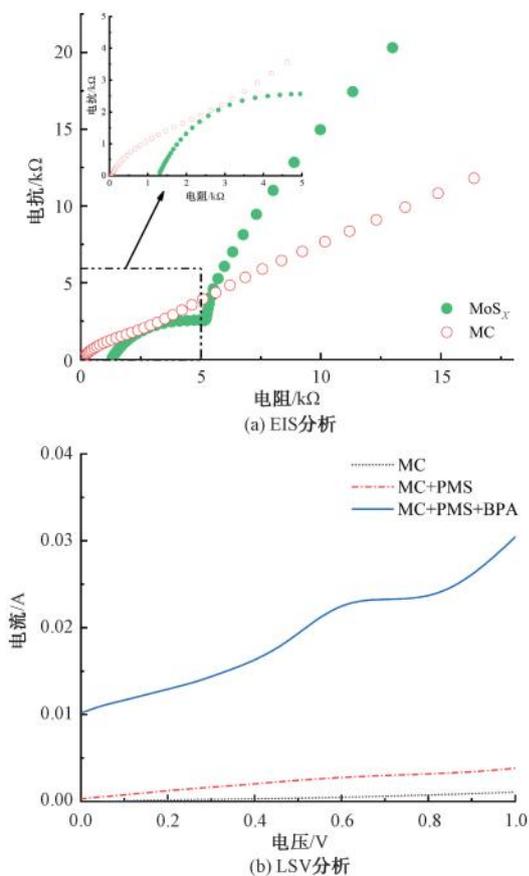
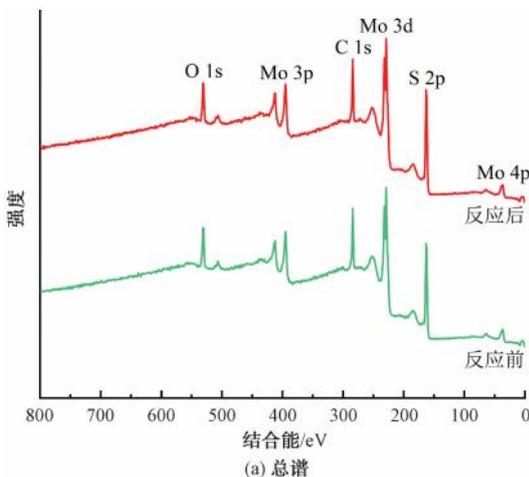


图 8 MC 的电化学测试

Fig. 8 Electrochemical Test of MC

及时还原为 Mo(IV) 促进催化反应<sup>[24]</sup>。如图 9(c), XPS S 2p 可以分为代表 S(II) 2p<sup>3/2</sup> 和 S(I) 2p<sup>1/2</sup> 的 4 个吸收峰, 分别位于 161.1、162.0 eV 和 162.7、163.7 eV<sup>[8]</sup>。催化反应后 MC 中的 S(II) 的相对质量分数由 41.1% 提高到了 44.5%, S(I) 相应减少了 3.4%, 这一结果印证了 Mo 与 S 之间的双氧化还原循环。对于 C 1s 来说, 催化反应前后其化合态并



(a) 总谱

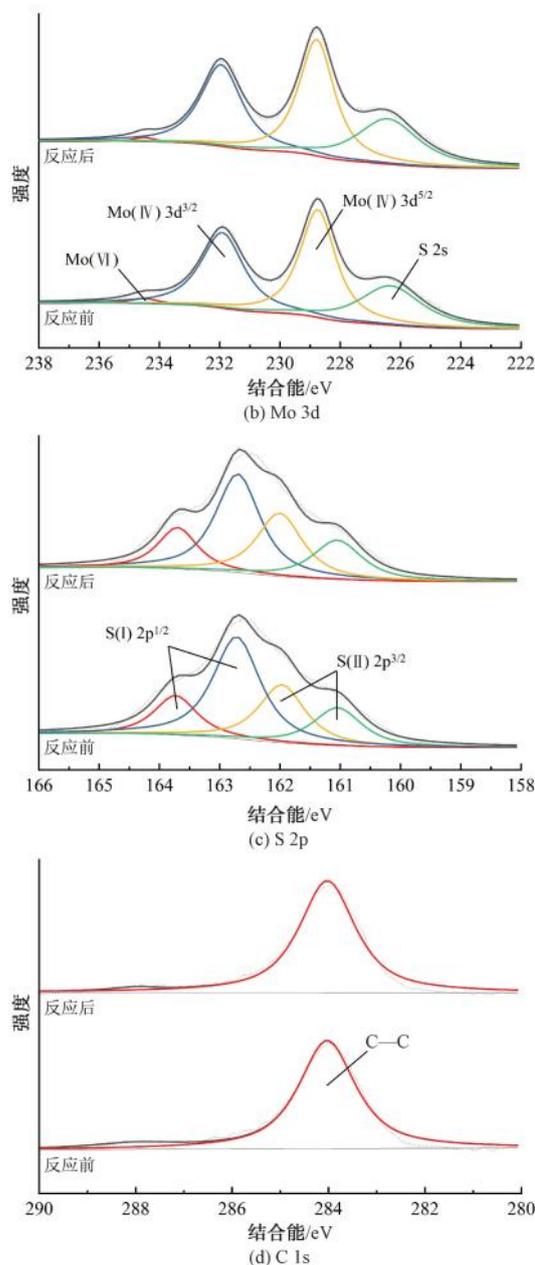


图 9 催化反应前后 MC 的 XPS 图

Fig. 9 XPS Spectrum of Fresh and Used MC

未有明显变化。实际上, 无论是 Mo 还是 S, 其在催化反应过程中价态含量的相对变化值都较低, 结合活性物种鉴定试验的结果, 本研究认为 MC 主要通过作为电子导体促进 BPA 和 PMS 之间的电子转移降解 BPA, 而 Mo/S 双氧化还原循环活化 PMS 产生 SO<sub>4</sub><sup>·-</sup> 为次要催化机制。

## 2.4 MC 应用性评估

稳定性和泛用性是评估催化剂应用前景的关键指标。如图 10(a) 所示, MC 在经过 6 次循环试验后

活化 PMS 对 BPA 的去除率依然能达到 82%, 活性损失率仅 18%。具体而言, 6 次循环试验中 BPA 的降解反应速率常数分别为 0.10、0.08、0.06、0.06、0.05、0.04  $\text{min}^{-1}$ 。以上结果表明, MC 具有较高的催化稳定性, 能够在多次循环过程中保持活性位点的催化活性, 这同样归因于由电子转移机制主导的催化反应对催化剂本征活性位点的依赖度较低<sup>[25]</sup>。如图 10(b) 所示, 选取包括 BPA、磺胺甲恶唑、卡马西平、香豆素在内的 4 种有机物为目标污染物评估 MC 的泛用性, MC/PMS 体系对 BPA、磺胺甲恶唑、卡马西平、香豆素的去除率分别为 100%、78%、66%、92%, 这表明自由基和非自由基双机制共存的 MC/PMS 体系对多种不同化学结构的有机污染物都有着良好的去除效果。

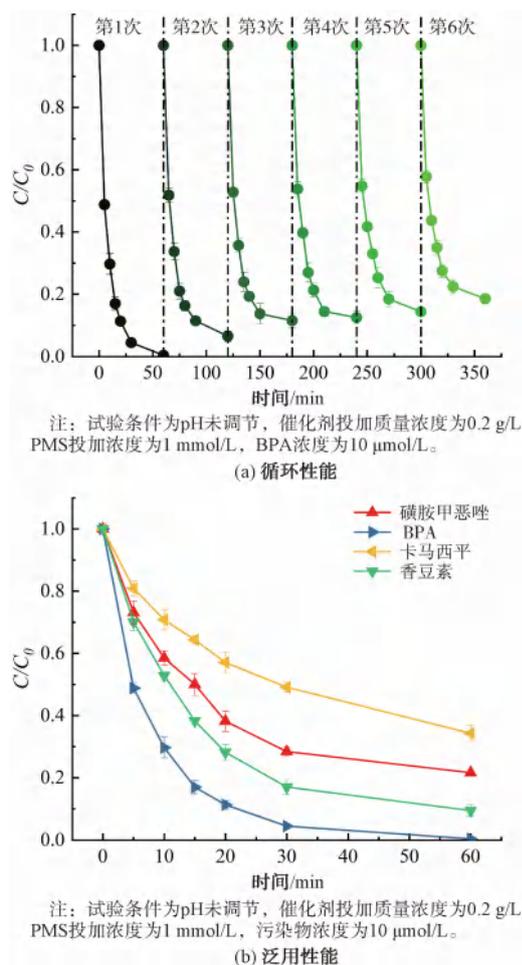


图 10 MC 的应用潜能

Fig. 10 Application Potential of MC

### 3 结论

(1) 构建了一种新型非均相催化体系 MC/PMS

用于催化降解水中 BPA, MC 中 CQDs 的掺杂量是影响 MC 催化性能的关键因素, 低 CQDs 掺杂量下电子转移效率低和高 CQDs 掺杂量下活性位点的掩蔽效应都会抑制 MC 的催化活性。

(2) MC/PMS 体系展现了卓越的 BPA 去除效能, 并在较宽的 pH 范围和常见共存阴离子的干扰下均能保持较高的催化活性。

(3) MC/PMS 体系中的主要催化机制为电子转移非自由基机制和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  氧化机制。归因于此, MC/PMS 体系对水中常见的各种有机污染物都具有良好的去除效果。

(4) MC 在多次循环再生试验中展现了卓越的催化稳定性, 是一种拥有潜在应用前景的非均相 PMS 活化剂。

(5) 非金属掺杂对过渡金属催化剂的影响不仅体现在性能提升上, 还在于内在催化机制的转变。本研究为非均相 PMS 活化体系中催化机制的调控技术提供了一种新思路。

### 参考文献

[ 1 ] 周瑶, 孙姣霞, 郑涵月, 等. TPU 纳米纤维膜对典型内分泌干扰素的吸附去除 [ J ]. 中国环境科学, 2021, 41 ( 12 ): 5680-5687.  
ZHOU Y, SUN J X, ZHENG H Y, et al. Adsorption behaviors of typical endocrine disrupting chemicals by TPU nanofiber membrane [ J ]. China Environmental Science, 2021, 41 ( 12 ): 5680-5687.

[ 2 ] 柳燕贞, 曾国驱. 内分泌干扰素壬基酚对人 THP-1 巨噬细胞极化的影响 [ J ]. 环境科学学报, 2021, 41 ( 12 ): 5229-5235.  
LIU Y Z, ZENG G Q. The effects of 4-nonylphenol in THP-1 macrophage polarization [ J ]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41 ( 12 ): 5229-5235.

[ 3 ] VIEIRA W T, DE FARIAS M B, SPAOLONZI M P, et al. Endocrine-disrupting compounds: Occurrence, detection methods, effects and promising treatment pathways—A critical review [ J ]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9 ( 1 ): 104558. DOI: 10.1016/j.jece.2020.104558.

[ 4 ] FU X, YANG R, ZHOU G, et al. New progress in photocatalytic degradation of bisphenol A as representative endocrine disrupting chemicals [ J ]. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, 2022, 35: 100629. DOI: 10.1016/j.cogsc.2022.100629.

[ 5 ] 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. DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.064.

- [ 6 ] XIAO S, CHENG M, ZHONG H, et al. Iron-mediated activation of persulfate and peroxymonosulfate in both homogeneous and heterogeneous ways: A review [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123265. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123265.
- [ 7 ] DING Y, HU Y, PENG X, et al. Micro-nano structured CoS: An efficient catalyst for peroxymonosulfate activation for removal of bisphenol A [ J ]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 233: 116022. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116022.
- [ 8 ] ZHOU H, LAI L, WAN Y, et al. Molybdenum disulfide ( $\text{MoS}_2$ ): A versatile activator of both peroxymonosulfate and persulfate for the degradation of carbamazepine [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123264. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123264.
- [ 9 ] CHANG C, WANG L, XIE L, et al. Amorphous molybdenum sulfide and its Mo-S motifs: Structural characteristics, synthetic strategies, and comprehensive applications [ J ]. *Nano Research*, 2022, 15(9): 8613–8635.
- [ 10 ] ZHANG D, WANG F, ZHAO W, et al. Boosting hydrogen evolution reaction activity of amorphous molybdenum sulfide under high currents via preferential electron filling induced by tungsten doping [ J ]. *Advanced Science*, 2022, 9 ( 27 ): 2202445. DOI: 10.1002/advs.202202445.
- [ 11 ] SHARKAWY H M E, DHMEES A S, TAMMAN A R, et al. N-doped carbon quantum dots boost the electrochemical supercapacitive performance and cyclic stability of  $\text{MoS}_2$  [ J ]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 27: 101078. DOI: 10.1016/j.est.2019.101078.
- [ 12 ] QU S, WANG X, LU Q, et al. A biocompatible fluorescent ink based on water-soluble luminescent carbon nanodots [ J ]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51 ( 49 ): 12215–12218.
- [ 13 ] SHI W L, LIU Y N, SUN W, et al. Improvement of synergistic effect photocatalytic/peroxymonosulfate activation for degradation of amoxicillin using carbon dots anchored on rod-like  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [ J ]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 52: 136–145. DOI: 10.1016/j.cjche.2021.10.030.
- [ 14 ] JIANG X, XIAO K, LIU Z, et al. Novel 0D-1D-2D nanostructured MCN/NCDs recyclable composite for boosted peroxymonosulfate activation under visible light toward tetracycline degradation [ J ]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 296: 121328. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121328.
- [ 15 ] 王吉龙, 杨英, 袁宇杰.  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Fe)}/\text{PMS}$  类 Fenton 体系对诺氟沙星降解的探讨 [ J ]. *净水技术*, 2022, 41(9): 101–109.  
WANG J L, YANG Y, YUAN Y J. Discussion on  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Fe)}/\text{PMS}$  Fenton-like system for norfloxacin degradation [ J ]. *Water Purification Technology*, 2022, 41(9): 101–109.
- [ 16 ] 纪银传, 康得军, 林业, 等. 联合预氧化处理铁锰污染原水的研究及应用 [ J ]. *市政技术*, 2022, 40(11): 154–160.  
JI Y C, KANG D J, LIN Y, et al. Research and application of combined preoxidation treatment of iron and manganese polluted raw water [ J ]. *Municipal Engineering Technology*, 2022, 40 ( 11 ): 154–160.
- [ 17 ] QI C, LIU X, MA J, et al. Activation of peroxymonosulfate by base: Implications for the degradation of organic pollutants [ J ]. *Chemosphere*, 2016, 151: 280 – 288. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.089.
- [ 18 ] WANG C, WANG Y, YU Y, et al. Effect of phosphates on oxidative species generation and sulfamethoxazole degradation in a pig manure derived biochar activated peroxymonosulfate system [ J ]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 295: 121255. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.121255.
- [ 19 ] 罗彪, 余颖男, 顾韞辉, 等. 城市排水系统初期雨水中典型微污染物的光催化降解研究 [ J ]. *市政技术*, 2022, 40(8): 255–260.  
LUO B, YU Y N, GU Y H, et al. Photocatalytic degradation of typical micro-pollutants in initial rainwater of urban drainage system [ J ]. *Municipal Engineering Technology*, 2022, 40(8): 255–260.
- [ 20 ] DENG J, YE C, CAI A, et al. S-doping  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  induced efficient electron-hole separation for enhanced persulfate activation toward carbamazepine oxidation: Experimental and DFT study [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129863. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129863.
- [ 21 ] WU L, SUN Z, ZHEN Y, et al. Oxygen vacancy-induced nonradical degradation of organics: Critical trigger of oxygen ( $\text{O}_2$ ) in the Fe-Co LDH/peroxymonosulfate system [ J ]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(22): 15400–15411.
- [ 22 ] DUAN X G, SU C, MIAO J, et al. Insights into perovskite-catalyzed peroxymonosulfate activation: Maneuverable cobalt sites for promoted evolution of sulfate radicals [ J ]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 220: 626–634. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.08.088.
- [ 23 ] WANG M, XU H, LI Q, et al. Panda manure biochar-based green catalyst to remove organic pollutants by activating peroxymonosulfate: Important role of non-free radical pathways [ J ]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9 ( 6 ): 106485. DOI: 10.1016/j.jece.2021.106485.
- [ 24 ] WANG B, HU Y, YU B, et al. Heterogeneous  $\text{CoFe-Co}_8\text{FeS}_8$  nanoparticles embedded in CNT networks as highly efficient and stable electrocatalysts for oxygen evolution reaction [ J ]. *Journal of Power Sources*, 2019, 433: 126688. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.05.094.
- [ 25 ] ZHAO Y, CHEN S, QIE H, et al. Selective activation of peroxymonosulfate govern by B-site metal in delafossite for efficient pollutants degradation: Pivotal role of  $d$  orbital electronic configuration [ J ]. *Water Research*, 2023, 236: 119957. DOI: 10.1016/j.watres.2023.119957.