

王玥璐,海士坤,韩佳骏,等.水流驱动的 MoS₂/PVDF 多孔膜降解水中四环素机理 [J]. 中国环境科学, 2025,45(2):795-802.

Wang Y L, Hai S K, Han J J, et al. Degradation mechanism of tetracycline in water by MoS₂/PVDF porous membrane driven by water flow [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):795-802.

水流驱动的 MoS₂/PVDF 多孔膜降解水中四环素机理

王玥璐^{1*},海士坤¹,韩佳骏²,张锦晓²,翟圆梦² (1.商丘医学高等专科学校公共学科教学部,河南 商丘 476000; 2.河南工程学院材料工程学院,河南 郑州 450000)

摘要: 以过氧单硫酸盐(PMS)为基础的高级氧化工艺(AOPs)中,高效活化和利用 PMS 是去除有机污染物的一个重要目标.因此,本研究将水流驱动的压电效应引入到 PMS 活化中,利用制备的 MoS₂/PVDF 膜作为压电催化膜,以去除水中的四环素(TC).结果表明,在 60min 内,MoS₂/PVDF 膜对 TC 的降解效率为 77.9%,反应速率常数为 0.0231min⁻¹,高于单独的 MoS₂(0.0135min⁻¹)和 PVDF(0.0085min⁻¹).通过牺牲剂实验结合 LC-MS 探究 TC 降解过程的中间产物并分析反应机理.在循环实验中,MoS₂/PVDF 膜表现出优异的可重用性和可回收性.上述结果表明,在水流的机械漩涡力作用下,MoS₂/PVDF 膜可以触发压电电位并产生丰富的自由电子来激活 PMS,从而产生各种活性物质来降解有机污染物.

关键词: 过氧单硫酸盐; 压电效应; 四环素; 聚偏二氟乙烯

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号:1000-6923(2025)02-0795-08

Degradation mechanism of tetracycline in water by MoS₂/PVDF porous membrane driven by water flow. WANG Yue-lu^{1*}, HAI Shi-kun¹, HAN Jia-jun², ZHANG Jin-xiao², ZHAI Yuan-meng² (1.Department of Public Discipline Teaching, Shangqiu Medical College, Henan 476000, China; 2.School of Materials Engineering, Henan University of Engineering, Henan 450000, China). *China Environmental Science*, 2025,45(2): 795-802

Abstract: In advanced oxidation processes (AOPs) based on peroxymonosulfate (PMS), efficient activation and utilization of PMS was considered to be an important goal for the removal of organic pollutants. The piezoelectric effect driven by water flow was introduced into PMS activation in this study, using the prepared MoS₂/PVDF membrane as a piezoelectric membrane to remove tetracycline (TC) from water. The degradation efficiency of TC by MoS₂/PVDF membrane was 77.9% within 60min was showed in the results, with a reaction rate constant of 0.0231min⁻¹, which was higher than that of MoS₂ (0.0135min⁻¹) and PVDF (0.0085min⁻¹). Sacrificial agent experiments combined with LC-MS were used to explore the intermediates of the TC degradation process and analyze the reaction mechanism. In cycling experiments, the excellent reusability and recyclability was exhibited in MoS₂/PVDF membranes. These results indicated that under the mechanical vortex force of water flow, MoS₂/PVDF membrane can trigger piezoelectric potential and generate abundant free electrons to activate PMS, thereby producing various active substances to degrade organic pollutants.

Key words: peroxymonosulfate; piezoelectric effect; tetracycline; polyvinylidene difluoride

基于过氧单硫酸盐(PMS)的高级氧化工艺(AOPs)引起了人们对原位化学氧化法修复污染废水的极大兴趣^[1-2].具有不对称结构的 PMS(HO-O-SO₃⁻)需要通过能量输入或电子转移断裂 O-O 键,从而产生强氧化性的活性氧物种(ROS)来去除水中的有机污染物^[3-5].金属离子、紫外线(UV)、加热或超声(US)等各种策略已被应用于分解和有效活化 PMS^[6-8].然而,过渡金属的引入可能产生二次污染,UV、加热或 US 所产生的高能耗极大限制了它们在废水处理中的应用^[9].因此,寻找一种环保、简单而有效的 PMS 活化方法来提高 PMS 的利用效率是当务之急.

压电效应作为一种将机械振动转化为电能的物理现象受到人们的广泛关注^[10].这一过程中外部机械力通过诱导压电材料的变形和极化,形成驱动自由电子转移和迁移的压电电位^[11].压电效应已被应用于消除污染物和激活 PMS^[12].虽然压电催化已被证明是一种具有良好催化性能的方法,但颗粒形态催化剂稳定性低、回收难、颗粒团聚等问题严重限制了其实际应用.聚偏氟乙烯是一种典型的压电

收稿日期: 2024-07-01

基金项目: 科技厅科技攻关项目(222102320188);河南省高等学校重点科研项目计划(21A430008)

* 责任作者, 讲师, thnwy1@163.com

聚合物,其良好的柔韧性、耐化学性和生物相容性使其成为自功率传感器和能量收集器的理想压电材料^[13].PVDF 的压电性能与其 β 晶相的含量有关^[14]. Singh 等^[15]和 Ma 等^[16]分别利用溶剂铸造法和静电纺丝技术制备了 β 相 Ag/LN-PVDF 复合膜和 β 相 MoS₂/PVDF 压电催化活性膜,对四环素和土环素的去除率分别达到 69%和 93.08%.然而,这些应用大多需要来自频率较高的超声波振动的外部能量来触发压电材料的变形,造成了高能量消耗.最近,Liu 等^[17]利用低频流体力学实现高效的压电催化消毒.因此,具有低频能量的水流机械能诱导压电效应有效激活 PMS 具有重要的现实意义.

为了有效利用低频机械能实现 PMS 的压电活化,本文以多层 MoS₂作为催化剂,以 PVDF 作为压电基底,通过溶剂交换法合成了 MoS₂/PVDF 压电催化材料.以水体中的四环素(TC)作为目标有机污染物,利用低频搅拌水体形成的机械涡旋力作为机械能源.水机械涡旋力可以激发 PVDF 的压电响应,在复合膜表面产生丰富的自由电荷进行 PMS 活化,最终产生 ROS,降解水中的有机污染物.系统地研究了水涡驱动的 PVDF 压电活化 PMS 的压电活化降解过程及其应用潜力.为利用水流机械涡流活化 PMS 去除水中有机污染物提供了新的策略.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

聚偏二氟乙烯(PVDF)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、乙醇(EtOH),天津市大茂化学试剂厂;四水钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O),纯度 99.9%)、硫脲(CH₄N₂S,纯度 99.0%)、甘油(C₃H₈O₃)、四环素(TC)、过氧单硫酸盐(PMS),上海麦克林生化科技股份有限公司;叔丁醇(TBA)、糠醇(FFA)、对苯醌(PBQ),上海麦克林生化科技股份有限公司.所有试剂均为分析纯,无需进一步处理,可直接使用.

1.2 实验过程

MoS₂ 的制备:采用水热合成法制备 MoS₂.首先,分别称取 0.1mmol (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 和 3mmol CH₄N₂S,将(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 和 CH₄N₂S 溶解在 35mL 去离子水中.将配好的的溶液转移至反应釜中,设置烘箱温度 180℃,保温时间 24h,待反应结束后取

出.用去离子水和乙醇反复清洗,在 80℃下干燥 6h,即得到 MoS₂.

MoS₂/PVDF 的制备:采用溶剂铸造法制备了 MoS₂/PVDF 膜.将得到的 MoS₂ 溶解在 16mL DMF 中,在 60℃ 下依次加入 0.1mmol PVP 和 3mmol PVDF,搅拌 4h 后形成均匀的铸造液.随后超声 3h 以彻底消除内部气泡.通过间隙厚度为 300 μ m 的铸刀将铸造液均匀流延到玻璃板上,并立即浸入充满去离子水和甘油(体积比 2:1)的凝固浴中.将原始膜在凝固浴中储存 8h,以确保完全去除膜中的残留溶剂,在空气中干燥后将得到聚合物膜命名为 MoS₂/PVDF.

1.3 测试与表征

通过 X 射线衍射法(XRD)表征膜的晶体结构;扫描电子显微镜(SEM)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)用于观察样品的形态;使用 X 射线光电子能谱(XPS)分析样品中不同元素的类型和价态;使用紫外分光光度计(UV-Vis)测定了 TC 的紫外可见吸收光谱.

压电催化去除 TC:对 MoS₂/PVDF 复合膜的压电催化性能进行了评价.将 MoS₂/PVDF 膜裁剪为 3 \times 3cm²,配置 pH=7,TC=10mg/L 的初始反应溶液,将复合膜至于反应溶液内进行 60min 的吸附.待吸附结束后,将反应溶液施加磁力搅拌以引起水的流动触发复合膜的压电效应,将 PMS (0.5mmol/L)加入到 TC 溶液中以引发反应.反应溶液按一定的时间间隔提取,加入 100mmol/L 的 EtOH 对压电催化反应进行猝灭,淬灭剂与反应液大致体积比为 1:170.所有的实验都是重复进行的,在本研究中给出了平均值.对于连续 9 次循环的降解实验,反应结束后,膜只用去离子水冲洗,然后在下一个循环中使用.研究了选择性自由基捕获试验,以探索参与 TC 降解过程的主要活性氧.其中,叔丁醇(TBA)作为·OH 的牺牲剂,乙醇(EtOH)作为·OH 和 SO₄⁻的牺牲剂,对苯醌(PBQ)作为 O₂⁻的牺牲剂,糠醇(FFA)作为 ¹O₂ 的牺牲剂.通过 UV-Vis 测定了 TC 在 357nm 最大吸收波长处的吸光度,催化降解效率通过浓度与吸光度之间的方程式(1)计算获得:

$$\text{催化降解率}(\%) = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100\% = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中:C₀ 和 C_t 分别表示在初始时刻和 t 时刻的溶液

浓度; A_0 和 A_t 分别表示在初始时刻和 t 时刻的吸光度数值。

电流响应测试: 压电增强光电流分析由 CS 电化学工作站在三电极设置下进行。在一个典型的三电极石英电池, 采用 Ag/AgCl 电极和 Pt 网电极分别作为参比电极和对电极, 被催化膜覆盖的 ITO 玻璃作为工作电极。其中, 工作电极的制备过程为: 利用导电胶将催化膜固定到 ITO 玻璃上, 在 0.1mol/L 磷酸盐缓冲溶液中浸泡 5h, 待体系稳定后在室温下进行表征测试, 以 10mV/s 的扫描速率将电位向正方向扫描。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征分析

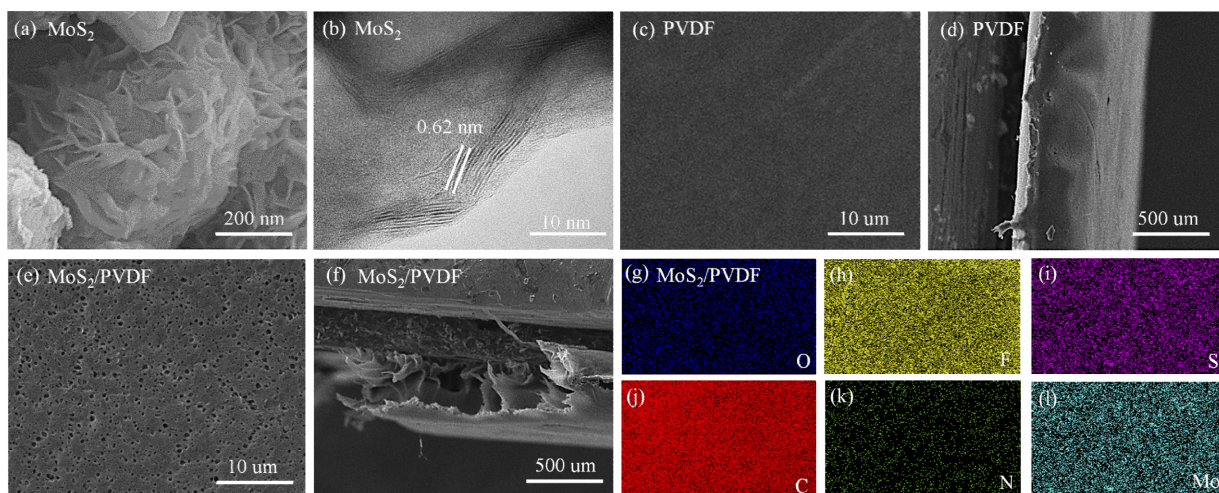


图1 MoS_2 、PVDF、 MoS_2/PVDF 的 SEM 和 TEM, 以及 MoS_2/PVDF 的 EDS 图
Fig.1 SEM and TEM of MoS_2 , PVDF, MoS_2/PVDF , and EDS map of MoS_2/PVDF

2.1.2 XRD 分析 图2为 MoS_2 、PVDF 以及 MoS_2/PVDF 的 XRD 图谱。对于 MoS_2/PVDF 膜, 在 $2\theta=13.8^\circ$ 处观察到宽的衍射峰, 对应于 MoS_2 的 (002) 晶面, 表明 MoS_2 成功掺杂在 PVDF 中。在 $2\theta=20.24^\circ$ 和 36.25° 处观察到 PVDF 的不稳定 β 相, 分别指向 (110/200) 和 (101) 晶面, 这是 MoS_2/PVDF 膜具有压电性的主要原因。除了存在的 β 相, PVDF 中带正电的 $-\text{CH}_2-$ 偶极将与带负电的 MoS_2 形成静电相互作用^[19], 产生更多的电偶极子^[20]。XRD 的结果证明了 MoS_2/PVDF 膜的成功制备。

2.1.3 XPS 分析 利用 X 射线光电子能谱(XPS)分析进一步验证了 MoS_2/PVDF 膜中元素的化学组成和状态。宽测量光谱如图 3(a)所示, 证实了膜表面存在的主要元素是 F、O、N、C、Mo 和 S 元素。在 O 1s

2.1.1 MoS_2 和 MoS_2/PVDF 的形貌分析 由图 1(a) 可以清楚地观察到属于 MoS_2 的纳米级花状结构, 0.62nm 的晶格间距对应于 MoS_2 的 (002) 晶面(图 1(b))。如图 1(c),(d)所示, 原始 PVDF 膜显示出均匀光滑的表面和横截面。将 MoS_2 引入到 PVDF 后, 在 MoS_2/PVDF 膜表面形成了大量的孔隙, 横截面显示出均匀的大孔结构(图 1(e),(f))。 MoS_2/PVDF 膜孔隙率的提高与合成过程中的瞬态相变有关, MoS_2 的加入同时提高了溶剂相和非溶剂相的交换速率, 这种互渗速率导致膜中形成孔洞^[18]。这种独特的孔洞结构有利于污染物进入孔内部, 被快速催化降解。此外, MoS_2/PVDF 复合膜是由 O、F、S、C、N、Mo 六种元素组成的(图 1(g)~(l))。

光谱中(图 3(b)), 可以拟合为 531.6eV , 530.87eV 和 529.87eV 3 个主峰, 分别对应于 OH、C=O 和 S=O。

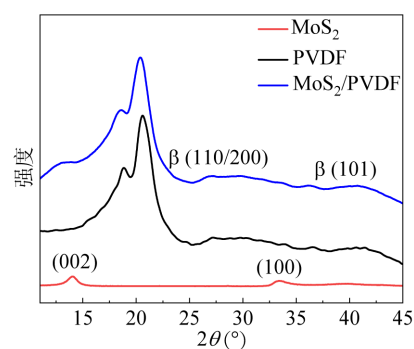


图2 催化剂的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of catalysts

在图 3(c)中的 Mo 3d 光谱中, 结合能位于 228.27

和 231.47eV 处的峰依次归属于 MoS_3 中 Mo^{4+} . 在 229.17 和 232.57eV 处的峰归属于 Mo^{5+} , 位于 236.17eV 的小峰归属于 Mo^{6+} . 此外, 位于 225.47eV 处的峰归属于 S 2s 轨道. 对于 S 2p 光谱(图 3(d)), 167.76eV 的结合能属于 SO_4^{2-} , 162.88 和 161.87eV 处的两个峰属于不饱和 bridge S_2^{2-} 或 apical S^{2-} , 161.48

和 160.87eV 处的两个峰被归属于 terminal S_2^{2-} . 图 3(e)显示了 C 1s 的光谱, 286.27 和 290.67eV 处的峰分别属于 PVDF 的 CH_2 和 CF_2 , 284.8 和 287.77eV 处的峰分别对应于 $\text{C}-\text{C}(\text{C}=\text{C})$ 和 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$. 对于 N 1s 光谱(图 3(f)), 399.7、398.6 和 397.7eV 处的峰分别对应于 Graphitic-N、Pyridinic-N 和 Pyrrole N.

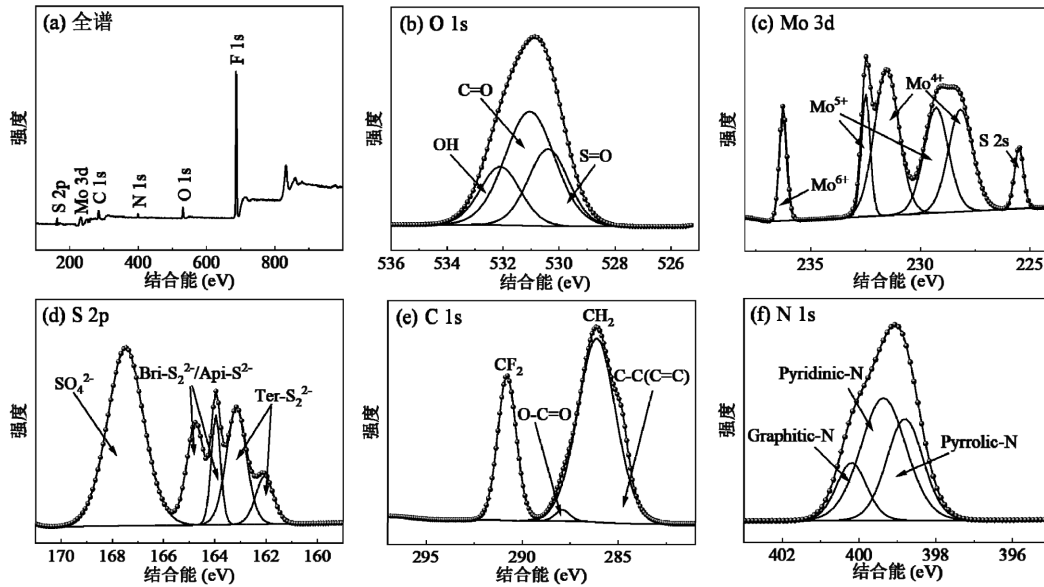


图 3 MoS_2/PVDF 的 XPS 图谱
Fig.3 XPS analysis of MoS_2/PVDF

2.2 TC 降解效果的影响因素分析

2.2.1 不同体系的分析 以降解 TC 为目标污染物, 研究了 MoS_2/PVDF 膜的压电催化降解性能. 采用搅拌的方法驱动水体涡流产生, 从而触发压电响应. 为了确保吸附平衡, 在压电光降解反应前进行了 60min 的暗吸附研究. 如图 4(a)所示, 在 60min 内, $\text{MoS}_2/\text{PVDF}+\text{PMS}+\text{压电}$ 体系对 TC 的去除率为 77.9%, 高

于单一的压电(50.8%)或 PMS(67.7%)体系. 这是由于涡流驱动的压电介质促进了 PMS、TC 和多孔膜之间的传质. 相比之下, 由于 TC 的自降解能力十分有限, 在没有任何催化剂的情况下, TC 的自降解率为 8.1%. 降解结果符合一级动力学模型, 如图 4(b)所示. 在所有样品中, $\text{MoS}_2/\text{PVDF}+\text{PMS}+\text{压电}$ 体系对 TC 的压催化降解性能最高.

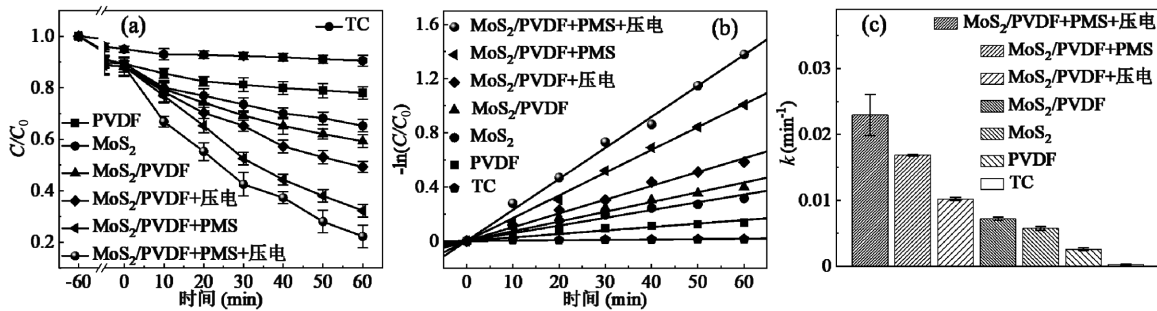


图 4 不同体系对 TC 去除的影响
Fig.4 The effects of different systems on TC removal

2.2.2 不同 pH 值的分析 众所周知, 氧化自由基

的产生和污染物的降解高度依赖于溶液 pH 值^[21].

本文研究了初始 pH 值对 MoS₂/PVDF+PMS+压电体系中 TC 降解的影响.如图 5 所示,在酸性和中性条件下,超过 75.0%的 TC 可以被有效降解.有研究表明,MoS₂ 的边缘 S 在酸性环境中会被 H⁺解离捕获,导致 Mo⁴⁺暴露^[22].这种变化可以促进 Mo⁴⁺与 PMS 的相互作用.在 pH 值为 9 时,TC 的降解率略有下降,为

70.9%.这是由于在碱性条件下,PMS 是不稳定的,可以转化为 SO₅²⁻,而 OH⁻则会清除具有较强氧化能力的 SO₄⁻,导致氧化效率降低^[23].总的来说,MoS₂/PVDF+PMS+压电体系在 3~9 的宽 pH 范围内仍能保持大于 70.0%的 TC 降解效率,说明 MoS₂/PVDF 膜具有良好的耐酸性能.

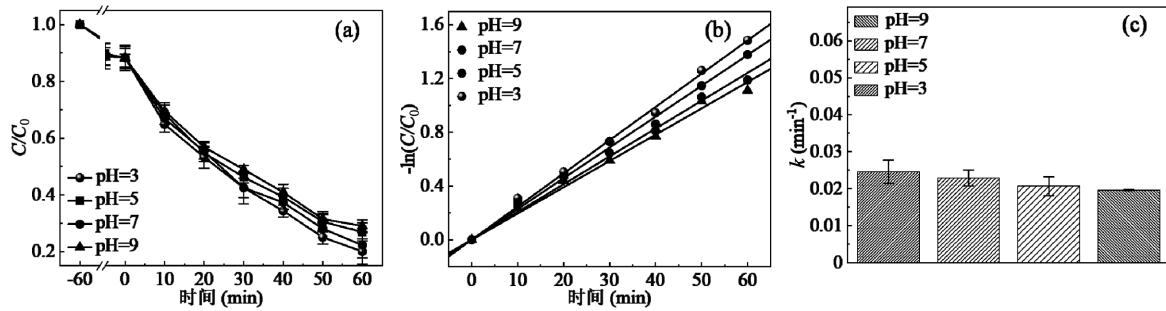


图 5 不同 pH 对 TC 的影响

Fig.5 The effects of different pH on TC removal

2.3 机理分析

2.3.1 活性物种分析 为了确定 MoS₂/PVDF+PMS+压电体系中负责 TC 去除的主要反应物质,采用不含 α -氢的叔丁醇(TBA)作为 \cdot OH 的强牺牲剂,含 α -氢的乙醇(EtOH)作为 \cdot OH 和 SO₄⁻的牺牲剂,对苯醌(PBQ)作为 O₂⁻的牺牲剂,糠醇(FFA)作为 ¹O₂ 的牺牲剂进行自由基竞争实验^[24].如图 6(a)和 6(b)所示,在 MoS₂/PVDF+PMS+压电体系中,当不添加牺牲剂时,处理 60min 后,TC 去除率达到 77.9%.对比地,当反应溶液中加入 100mmol/L 的 TBA 和 EtOH 时,TC 去除率分别降至 60.4%和 65.1%.而在加入 PBQ 和 FFA 后,TC 去除率分别降至 48.1%和 43.4%.也就是说,与不添加清除剂相比,分别添加 TBA 和 EtOH 时,TC 去除率降低了约 12%~17%,而在分别加入 PBQ 和 FFA 下,TC 去除率降低了近 30%.证明 PBQ、FFA 对 TC 去除率的抑制作用远大于 EtOH 和 TBA.如图 6(d)所示,利用电子顺磁共振(EPR)对 MoS₂/PVDF+压电系统进行 ROS 捕获实验,在溶液中检测到 DMPO-O₂⁻、TEMP-¹O₂、DMPO- \cdot OH 和 DMPO-SO₄⁻ 的 EPR 信号,说明 MoS₂/PVDF 膜在压电条件下能有效激活 PMS,产生能氧化降解 TC 的活性物质,其中,O₂⁻和 ¹O₂ 是控制氧化反应的主要活性物质.

2.3.2 电化学分析 进一步进行了电化学表征,探讨了 PVDF 的压电性和 MoS₂ 修饰的作用.如图

7(a)所示,在光照条件下,MoS₂/PVDF 膜的电流强度高于 MoS₂ 和 PVDF 的.此外,在水流的机械应力作用下,MoS₂/PVDF 膜的瞬态压电电流响应强度明显增强,说明压电场的存在加速了电荷分离,从而促进了压催化过程^[25],表现出较高的压电光电流值.在电化学阻抗谱中,MoS₂/PVDF+压电条件下获得了更小的阻抗.这些结果表明,作为优良的电子导体,MoS₂ 可以通过肖特基结加速压电诱导的电子转移.因此,MoS₂/PVDF 膜的压催化效果将得到改善.

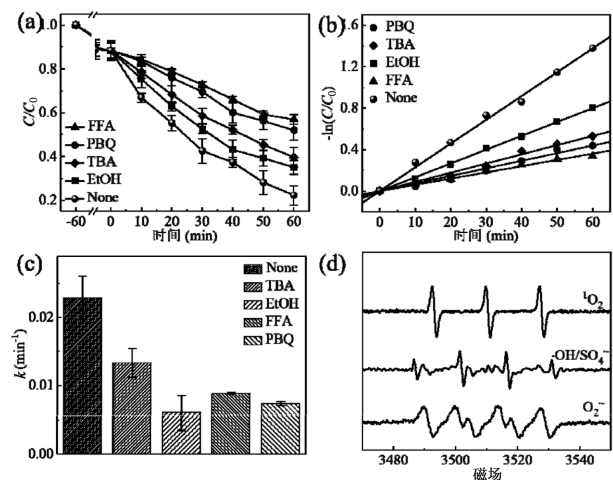


图 6 不同牺牲剂对 TC 的影响(a-c)及(d)EPR

Fig.6 The effects of different sacrificial agents on TC removal (a-c), (d) EPR

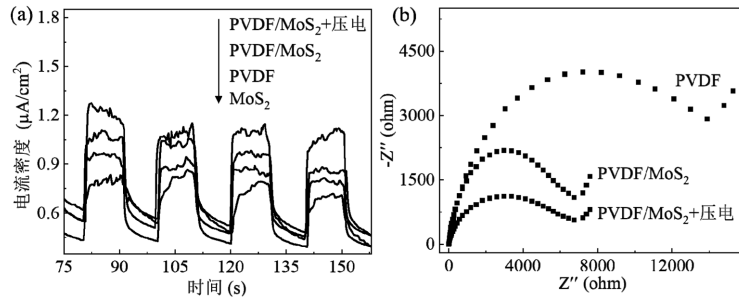


图7 催化剂的电流响应(a)和电化学阻抗(b)

Fig.7 Current response (a) and electrochemical impedance (b) of catalysts

2.3.3 降解路径分析 采用高效液相色谱-质谱法检测了 MoS₂/PVDF 膜压电降解 TC 过程中的中间产物. HPLC-MS 分析结果表明, TC 主要通过去甲基化、羟基化、脱胺和开环降解, 并提出 3 种可能的降解路径. 路径一: TC 经过羟基化、氧化和加成聚合, 被 ¹O₂ 强制降解形成 P1(*m/z*=478), 随后脱烷基生成 P2(*m/z*=417); 在 ¹O₂ 的强制作用下, 通过去甲基化、脱酰胺化和开环反应进一步降解为 P3(*m/z*=337); 并通过脱羟基、脱烷基和开环反应转化为 P4(*m/z*=272).

路径二: 由 TC 通过去甲基化和脱氨产生 P5(*m/z*=401), P5 开环形成 P6(*m/z*=305), 随后生成 P7(*m/z*=181). 路径三: 由于 TC 的脱酰胺作用, 产生 P8(*m/z*=405), 然后由于二甲胺的脱落而转化为 P9(*m/z*=362). 由于苯环的打开和加成, 羟基和乙基脱落, 检测到 P10(*m/z*=318) 和 P11(*m/z*=274). 最后, 通过乙酰基脱落和氧化反应生成 P12(*m/z*=225)^[26]. TC 因连续遭受攻击而降解, 最终矿化为无污染的 CO₂, H₂O 和其他小分子物质.

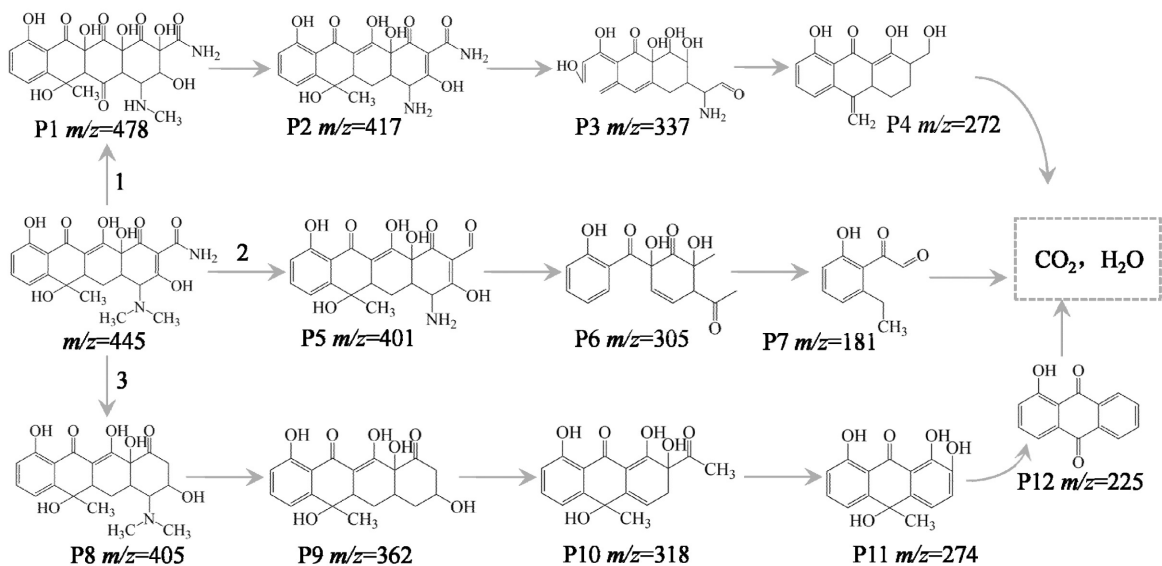


图8 TC 可能的降解路径

Fig.8 Possible degradation pathways of TC

2.3.4 降解机理 基于上述讨论, 提出了 MoS₂/PVDF 膜对 TC 的降解机制, 涉及压电催化活化 PMS 的过程. 如图 8 所示, MoS₂/PVDF 膜在水流的压电作用下会发生机械形变, 从而导致载流子有效分离分别形成 e⁻ 和 h⁺. 水中的 O₂ 会与穿梭在催化膜上的 e⁻ 反应形成 O₂⁻, 而 h⁺ 会与水反应生成 •OH. 同时, PMS 能够分别于 e⁻ 和 h⁺ 反应生成 ¹O₂ 和 SO₄⁻. MoS₂ 中的

许多不饱和 S 原子与水溶液中的质子结合产生 H₂S, 导致 Mo⁴⁺ 暴露. 然后, 暴露的还原性位点 Mo⁴⁺ 能够与 PMS 反应生成 SO₄⁻ 和 Mo⁵⁺/Mo⁶⁺, 而 Mo⁵⁺/Mo⁶⁺ 在 PMS 的辅助下会转化为 Mo⁴⁺. 值得注意的是, 还原的 S₂²⁻ 很可以与 Mo⁶⁺ 或 Mo⁵⁺ 反应产生 S 空位, 促进 Mo⁴⁺ 金属活性位点的再生. 最终, 所有的产生的活性物种聚集在压电通道中, 在降解过程中不断攻

击和氧化 TC.

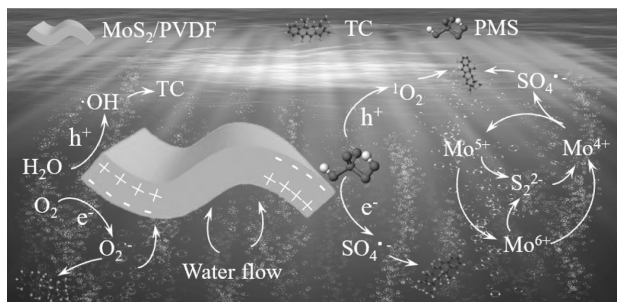


图 9 TC 的降解机理

Fig.9 Degradation mechanism diagram of TC

2.4 适用性测试 进一步评价了催化膜的可行性.对含 TC 的雨水和自来水进行了同样的去除实验.图 10(a)显示通过 MoS₂/PVDF/PMS/压电体系降解后,60min 内 TC 去除率分别为 70.2%和 50.4%.虽然性能不如去离子水,但这一结果证实了 MoS₂/PVDF/PMS/压电体系在实际废水处理中的巨大潜力.

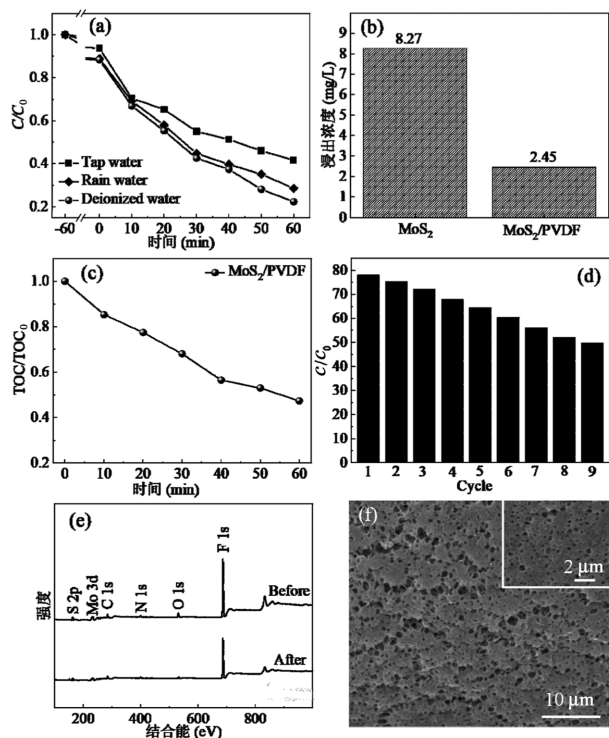


图 10 不同水体对 TC 的影响(a),溶液中 Mo 的浓度(b),TOC 去除率(c),循环降解实验(d), XPS(d)和 SEM(f)

Fig.10 The effects of different water bodies on TC (a), concentration of Mo in the solution (b), TOC removal rate (c), cyclic degradation experiment (d), XPS (d) and SEM (f)

在优化条件下测定了不同催化剂反应后溶液中溶解 Mo 离子的浓度(图 10(b)).值得注意的是, MoS₂ 和 MoS₂/PVDF 反应溶液中溶解 Mo 离子浓度分别为 8.27mg/L 和 2.45mg/L.结果表明, MoS₂/PVDF 膜可以抑制 Mo 的溶解,这些离子浓度很难对环境造成二次污染.同时,在 MoS₂/PVDF/PMS/压电体系降解过程中还测量了总有机碳(TOC)值,如图 10(c)所示,60min 内 TOC 去除率达到 52.35%,证明了该系统能够快速、连续地矿化 TC.图 10(d)显示在经过连续 9 次循环后,TC 去除率略有下降,这与 Mo⁴⁺ 很难原位再生有关^[27],但 MoS₂/PVDF 膜经过多次循环后的 XPS 和形貌几乎没有变化(图 10(e),(f)).以上结果证明, MoS₂/PVDF/PMS/压电体系在 TC 降解方面表现出优异的可重用性和可回收性.

3 结论

3.1 通过溶剂交换法合成了具有独特的孔洞结构的压电催化材料 MoS₂/PVDF 复合膜,有利于加速污染物到达催化剂内部.SEM 和 HRTEM 证明了 MoS₂/PVDF 复合膜的成功合成.XRD 表明 MoS₂/PVDF 中存在大量极性 β 相,这是 MoS₂/PVDF 膜具有压电性的主要原因.

3.2 在 MoS₂/PVDF+PMS+压电体系中,TC 的降解效率在 60min 内达到 77.9%,相应的降解速率常数达到 0.0229min⁻¹.猝灭实验分析发现 O₂^{·-} 和 ¹O₂ 在降解过程中起主导作用.光电流响应证明水流压电的存在,加速了复合膜的电荷分离过程,促进了电流响应.

3.3 分析了 TC 在 MoS₂/PVDF+PMS+压电体系中的降解路径和的反应机理.此外, MoS₂/PVDF 膜具有优异的可回收性和可重用性.该研究为环境修复中具有出色压电催化活化 PMS 的催化剂设计提供了思路.因此,水流驱动法为水处理领域降低能耗、提高效率提供了方向.

参考文献:

- [1] Kilic M Y, Abdelraheem W H, He X X, et al. Photochemical treatment of tyrosol, a model phenolic compound present in olive mill wastewater, by hydroxyl and sulfate radical-based advanced oxidation processes (AOPs) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019,367:734-742.
- [2] Nie C Y, Dai Z H, Liu W J, et al. Criteria of active sites in nonradical persulfate activation process from integrated experimental and theoretical investigations: boron-nitrogen-co-doped nanocarbon-

- mediated peroxydisulfate activation as an example [J]. *Environmental Science-nano*, 2020,7:1899-1911.
- [3] Lan S Y, Chen Y X, Zeng L X, et al. Piezo-activation of peroxymonosulfate for benzothiazole removal in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020,393:122448.
- [4] Wu Y W, Chen X T, Han Y, et al. Highly efficient utilization of Nano-Fe(0) embedded in mesoporous carbon for activation of peroxydisulfate [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019,53:9081-9090.
- [5] Yu D, He J H, Xie T P, et al. New insights into Sr-O bonds enhances Co/Fe catalytic activity in SrCoFe perovskite for boosted peroxymonosulfate activation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426:131525.
- [6] He S X, Yin R L, Chen Y X, et al. Consolidated 3D Co₃Mn-layered double hydroxide aerogel for photo-assisted peroxymonosulfate activation in metronidazole degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,423:130172.
- [7] Hu X N, Ye Y, Chen Y X, et al. The synergistic interactions of reaction parameters in heterogeneous peroxymonosulfate oxidation: Reaction kinetic and catalytic mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,421:126841.
- [8] Lan S Y, Yu C, Sun F, et al. Tuning piezoelectric driven photocatalysis by La-doped magnetic BiFeO₃-based multiferroics for water purification [J]. *Nano Energy*, 2022,93:106792.
- [9] Ding H J, Zhu Y, Wu Y L, et al. In situ regeneration of phenol-saturated activated carbon fiber by an electro-peroxymonosulfate process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020,54:10944-10953.
- [10] Lan S Y, Yu C, Wu E N, et al. Self-powered water flow-triggered piezocatalytic generation of reactive oxygen species for water purification in simulated water drainage [J]. *American Chemical Society Engineering*, 2022,2:101-109.
- [11] Chou T M, Chan S W, Lin Y J, et al. A highly efficient Au-MoS₂ nanocatalyst for tunable piezocatalytic and photocatalytic water disinfection [J]. *Nano Energy*, 2019,57:14-21.
- [12] Chen Y X, Lan S Y, Zhu M S. Construction of piezoelectric BaTiO₃/MoS₂heterojunction for boosting piezo-activation of peroxymonosulfate [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2021,32:2052-2056.
- [13] Lu L J, Ding W Q, Liu J Q, et al. Flexible PVDF based piezoelectric nanogenerators [J]. *Nano Energy*, 2020,78:105251.
- [14] Wan C Y, Bowen C R. Multiscale-structuring of polyvinylidene fluoride for energy harvesting: the impact of molecular-, micro- and macro-structure [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017,5:3091-3128.
- [15] Singh G, Sharma M, Vaish R. Flexible Ag@LiNbO₃/PVDF composite film for piezocatalytic dye/pharmaceutical degradation and bacterial disinfection [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021,13:22914-22925.
- [16] Ma W, Yao B H, Zhang W, et al. Fabrication of PVDF-based piezocatalytic active membrane with enhanced oxytetracycline degradation efficiency through embedding few-layer E-MoS₂ nanosheets [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,415:129000.
- [17] Liu X Y, Shen L B, Xu W X, et al. Low frequency hydromechanics-driven generation of superoxide radicals via optimized piezotronic effect for water disinfection [J]. *Nano Energy*, 2021,88:106290.
- [18] Liu G L, Li C Z, Li D H, et al. Application of catalytic technology based on the piezoelectric effect in wastewater purification [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024,673:113-133.
- [19] Martins P, Caparros C, Gonçalves R, et al. Role of nanoparticle surface charge on the nucleation of the electroactive β -Poly(vinylidene fluoride) nanocomposites for sensor and actuator applications [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012,116:15790-15794.
- [20] Lee S H, Choi Y C, Kim M S, et al. Fabrication and characterization of piezoelectric composite nanofibers based on poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and barium titanate nanoparticle [J]. *Fibers Polym*, 2020,21:473-479.
- [21] Yu C, Lan S Y, Cheng S T, et al. Ba substituted SrTiO₃ induced lattice deformation for enhanced piezocatalytic removal of carbamazepine from water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022,424:127440.
- [22] Ahmadi M, Ghanbari F. Organic dye degradation through peroxymonosulfate catalyzed by reusable graphite felt/ferriferrous oxide: Mechanism and identification of intermediates [J]. *Materials Research Bulletin*, 2019,111:43-52.
- [23] Xing M Y, Xu W J, Dong C C, et al. Metal sulfides as excellent Co-catalysts for H₂O₂ decomposition in advanced oxidation processes [J]. *Chemistry*, 2018,4:1359-1372.
- [24] Cong J, Wen G, Huang T L, et al. Study on enhanced ozonation degradation of para-chlorobenzoic acid by peroxymonosulfate in aqueous solution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,264:399-403.
- [25] Wen Y Y, Chen J, Gao X, et al. Two birds with one stone: Cobalt-doping induces to enhanced piezoelectric property and persulfate activation ability of ZnO nanorods for efficient water purification [J]. *Nano Energy*, 2023,107:108173.
- [26] Huo X, Yang Y, Niu Q, et al. A direct z-scheme oxygen vacant BWO/oxygen-enriched graphitic carbon nitride polymer heterojunction with enhanced photocatalytic activity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,403:126363.
- [27] Zhou H Y, Lai L D, Wan Y J, et al. Molybdenum disulfide (MoS₂): A versatile activator of both peroxymonosulfate and persulfate for the degradation of carbamazepine [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,384:123264.

作者简介: 王玥璐(1982-),女,河南商丘人,讲师,硕士,主要从事化学化工.发表论文 7 篇.thnwwyl@163.com.