张如萍,王永全,叶荣斌,等.强化电子传递 Fe@C−MoS_2 催化剂用于活化 PMS 降解 ATZ [J]. 中国环境科学, 2025,45(10):5539−5549.
Zhang R P, Wang Y Q, Ye R B, et al. Fe@C-MoS_2 catalyst with enhanced electron transfer for PMS activation and ATZ degradation [J]. China Environmental Science, 2025,45(10):5539−5549.

强化电子传递 Fe@C−MoS_2 催化剂用于活化 PMS 降解 ATZ

张如萍[1],王永全[2],叶荣斌[2],苏 畅[2],刘丽华[3],陆正义[1],洪俊明[1*] (1.华侨大学化工学院,福建省工业废水生化处理工程技术研究中心,福建 厦门 361021；2.厦门烟草工业有限责任公司,福建 厦门 361021；3.福建省厦门环境监测中心站,福建 厦门 361102)

摘要：利用抗坏血酸在水热条件下将四氧化三铁(Fe_3O_4)和二硫化钼(MoS2)复合制备增强电子传递的 Fe@C−MoS_2,用于催化 PMS 降解阿特拉津(ATZ).当 ATZ 浓度为 5mg/L,催化剂投加量为 0.2g/L,PMS 浓度为 1mmol/L 的条件下,反应 35min 后 ATZ 降解率可达 84.6%.通过电化学实验和 X 射线光电子能谱(XPS)表征证明,Fe@C−MoS_2 良好的催化性能归因于碳源诱导混合相 MoS_2 的生成,有效提高了催化剂的电导率,促进电子的快速转移.另外,通过生物毒性试验,以当地产蔬菜花椰菜为研究对象,评估了 Fe@C−MoS_2/PMS 体系降解后溶液作为农业灌溉用水的可行性,结果表明,降解后溶液对幼苗期花椰菜的存活个体数量与常规水源相比影响不大,对其生长水平无明显影响.

关键词：阿特拉津(ATZ)；MoS_2；电子传递；过一硫酸盐(PMS)；花椰菜
中图分类号：X703 **文献标识码**：A **文章编号**：1000−6923(2025)10−5539−11

Fe@C-MoS_2 catalyst with enhanced electron transfer for PMS activation and ATZ degradation. ZHANG Ru-ping[1], WANG Yong-quan[2], YE Rong-bin[2], SU Chang[2], LIU Li-hua[3], LU Zheng-yi[1], HONG Jun-ming[1*] (1.Fujian Province Engineering Research Center of Industrial Wastewater Biochemical Treatment, College of Chemical Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China；2.Xiamen Tobacco Industrial Company Limited, Xiamen 361021, China；3.Fujian Xiamen Environmental Monitoring Central Station, Xiamen 361102, China). *China Environmental Science*, 2025,45(10)：5539~5549

Abstract：This study utilizes ascorbic acid under hydrothermal conditions to composite ferric oxide (Fe_3O_4) and molybdenum disulfide (MoS_2), preparing Fe@C-MoS_2 with enhanced electron transfer for catalyzing the degradation of atrazine (ATZ) by peroxymonosulfate (PMS). Under the conditions of an ATZ concentration of 5mg/L, a catalyst dosage of 0.2g/L, and a PMS concentration of 1mmol/L, the removal rate of ATZ reached 84.6% after 35 minutes of reaction. Electrochemical experiments and XPS characterization demonstrated that the excellent catalytic performance of Fe@C-MoS_2 is attributed to the carbon source-induced generation of mixed-phase MoS_2, which effectively improves the conductivity of the catalyst and promotes rapid electron transfer. Additionally, through bio-toxicity tests using locally grown cauliflower as the study subject, the feasibility of using the solution degraded by the Fe@C-MoS_2/PMS system as agricultural irrigation water was evaluated. The results indicate that the post-degradation solution showed negligible effects on both the survival rate of cauliflower seedlings and their growth parameters when compared with conventional water sources.

Key words：atrazine (ATZ)；MoS_2；electrical conductivity；permonosulfate (PMS)；cauliflower

阿特拉津(ATZ)作为一种农业上广泛使用的三嗪类除草剂,因其化学稳定性高、难降解而在水环境中长期残留,对水生生物和人类健康构成潜在威胁,具有诱发多种癌症和增加婴幼儿致畸的风险[1-2].在传统污水处理领域,针对农药污染物 ATZ 的去除技术,如氯化处理、臭氧氧化及紫外线(UV)辐射等,虽已得到广泛应用,但在实际应用中仍暴露出显著的技术局限.可能存在消毒副产物、二次污染、处理时间较长以及去除效率相对较低等问题.这些技术瓶颈直接制约了处理后出水的水质稳定性,限制了水资源循环利用的可行性[3-5],因此开发可资源循环利用的降解技术成为研究热点.基于过一硫酸盐(PMS)非均相催化的高级氧化技术(AOPs)因其强氧化能力和高选择性而备受关注[6-8],开发高效、稳定的催化剂是实现 ATZ 高效降解的关键.

Fe_3O_4 是一种表面富含大量的 Fe(Ⅱ)的铁基催化剂,Fe(Ⅱ)作为活性中心能够有效活化过硫酸盐

收稿日期：2025−03−11
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51978291)
* 责任作者, 教授, jmhong@hqu.edu.cn

PMS.在催化氧化过程中,当表面的 Fe(Ⅱ)被氧化成 Fe(Ⅲ)后,将失去对 PMS 的活化能力[9],导致催化活性减弱.MoS_2 作为一种层状堆叠的过渡金属二硫化物,其中的 Mo(IV)容易失去电子,进而转化为更高价态的 Mo(Ⅴ)或 Mo(Ⅵ)[10].因此利用 MoS_2 的还原性,可以有效地解决 Fe_3O_4 活化 PMS 后失活的缺陷问题.但 MoS_2 的电子转移能力不足导致 Fe−MoS_2 的 Fe^{2+} 和 Mo^{n+} 活性位点减少,直接影响材料的催化性能[11-12].为提升 Fe−MoS_2 的催化性能,可以通过改善电子转移能力,从而强化其催化活性.

在 MoS_2 中引入碳源可以诱导其相态转变,形成金属相/半导体相(1T/2H)MoS_2[13],这种相态转变能够显著提高 MoS_2 的电导率,有效解决 Fe−MoS_2 催化剂中电子转移能力不足的问题.Gong 等[14]通过引入十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)制备了 Fe@MoS_2−C 复合材料,在 Mo−Fe−C 位点形成插层碳以锚定 Fe,构建“MoOx→Fe→C”的电子传输通道,从而显著提升电化学催化性能,实现高效催化.Li 等[15]通过引入环烷酸铁制备了 $FeMoS_2$/C 复合材料,扩大了 MoS_2 的层间距离,不仅扩大了 MoS_2 层间距并增加离子存储位点,还促进了离子传输,从而显著提升电导率.此外,Liu 等[16]以乙二醇为碳源,制备了 C−MoS_2−Fex 催化剂,实现 PMS 活化并同步去除恩诺沙星(ENR)与 Cr(VI).碳掺杂调控了 MoS_2−Fe 的表面电荷分布,提升了电导率和反应活性,从而显著增强 PMS 的活化效率.因此,碳源的选择和引入策略为解决 Fe−MoS_2 的固有缺陷提供了一种有效的途径.

引入抗坏血酸作为碳源不仅能够促进 MoS_2 的相态转变,还能通过其抗氧化特性提供电子,进一步优化 Fe−MoS_2 的电子结构和催化性能.本文以抗坏血酸为碳源诱导 Fe−MoS_2 一步合成了 Fe@C−MoS_2,用于催化 PMS 降解阿特拉津,评估其在农药残留物降解领域的应用潜力,考察了 Fe@C−MoS_2/PMS 体系对 ATZ 降解的效果及其对植物生长的影响,为农业环境中污染物的治理和资源化利用提供了参考.

1 材料与方法

1.1 材料

阿特拉津($C_8H_{14}ClN_5$,ATZ)、钼酸钠二水合物($Na_2MoO_4·2H_2O$),购自上海阿拉丁生化科技有限公司;乙醇、甲醇(色谱级)、叔丁醇(TBA)、L−组氨酸、对苯醌(p−BQ)等药品购自汕头市西陇科学股份有限公司,均为分析纯;硫代乙酰胺(C_2H_2NS)、四氧化三铁 (Fe_3O_4,≥98%),L(+)− 抗坏血酸 (L−Ascoorbic acid),购自国药集团化学试剂有限公司;过硫酸氢钾($KHSO_5·0.5KHSO_5·0.5K_2SO_4$,PMS),购自上海麦克林生化科技有限公司.实验中使用的水为去离子(DI)水.

1.2 材料制备

通过一步水热法合成 Fe@C−MoS_2.首先,将 1.21g$Na_2MoO_4·2H_2O$、1.5224gCN_2H_4S、0.121g 抗坏血酸和 1.1756gFe_3O_4 溶解在 70mLDI 水中.然后,将混合溶液转移到 100mL 聚四氟乙烯反应釜中,在 200℃下加热 20h.自然冷却至室温后,通过离心收集产物,用 DI 水和乙醇交替洗涤几次.最后,将产物在 60℃下干燥,得到 Fe@C−MoS_2.此外,作为对比实验,Fe−MoS_2 的制备过程除去抗坏血酸的加入,MoS_2 在此基础上除去 Fe_3O_4,其余步骤与 Fe@C−MoS_2 复合材料制备流程一致.

1.3 实验方法

1.3.1 ATZ 分析测试方法 将 5mg/L 的目标污染物 ATZ 加入到含有 100mL 去离子水的 250mL 烧杯中.在 600r/min 的搅拌下,取 20mgFe@C−MoS_2 加入污染物水溶液中.然后,将 1.0mLPMS(1mmol/L)注入烧杯中,在不同的反应时间下,取出 1.0mL 溶液,用 0.22μmPTFE 过滤器过滤,在测定残留污染物浓度之前,用过量甲醇淬灭后装入液相小瓶中,以便进一步分析.使用安捷伦 1260 高效液相色谱仪(Agilent 1260)分析溶液.ATZ 的流动相为超纯水和甲醇的混合物,比例为 30:70(*V*/*V*),流速为 1.0mL/min.其他条件如下:柱温 35°C;进样量,10μL;分析波长为 225nm.通过调整实验参数,如催化剂、氧化剂的剂量、初始溶液 pH 值,确定最佳反应条件.

1.3.2 毒性实验方法 以 Chen 等[17]所实验的方法为思路进行设计.在 3×4 播种育苗盒中放入来自惠安县沿海地区的灰黄泥砂田土培养花椰菜,每个格子随机种入 5 粒种子,制备 3 组,分别采用降解前 ATZ 溶液、降解后 ATZ 上清液和对照用 DI 水进行灌溉试验.灌溉周期为 1d,采用滴灌的方式,每个格子的灌溉量为 5mL,置于室内自然光照条件下进行培养,观察花椰菜的生长情况,是否有死亡个体并拍照记录,一个月后拔下幼苗统计存活率与生长水平.

1.3.3　结构表征　采用 Bruker−D8−Advance 型 X 射线晶体粉末衍射仪(XRD)验证催化剂晶体结构与物相分析,采用含有能谱仪的 TescanMira3Zeiss Sigma500 扫描电子显微镜(SEM)对样品材料形貌和微观结构及元素分布进行分析,拉曼光谱由 ThermoSciencetific 拉曼仪测得.催化剂表面元素及反应前后元素价态变化采用 Thermo Scientific Escalab250Xi 进行测试.数据处理使用 Origin 2021 完成.

2　结果与讨论

2.1　Fe@C−MoS_2 表征

MoS_2、Fe−MoS_2 和 Fe@C−MoS_2 及其使用过后材料的 XRD 图谱见图 1(a),MoS_2、Fe−MoS_2 和 Fe@C−MoS_2 的衍射峰都与 2H−MoS_2 标准卡片(JCPDSNo.37−1492)[17]一致.如图 1(b)所示,与 Fe−MoS_2 相比,在抗坏血酸存在下制备的 Fe@C−MoS_2 出现了 1T−MoS_2 的(002)晶面[19]和 2H−MoS_2 的(002)晶面[20],由此可以推测 MoS_2 具有混合相特征.但是 Fe−MoS_2 位于 14°的峰不明显,这可能是因为 MoS_2 的结晶度低[20-21].另外图中检测出 FeS_2(JCPDSNo.42−1340)[22]的衍射峰,分别位于 37.1°、47.4°和 56.2°,且 Fe@C−MoS_2 使用前后样品主要的衍射峰没有变化.拉曼光谱可用于区分 MoS_2 不同相,为了确定样品的晶体结构,对 MoS_2、Fe−MoS_2 和 Fe@C−MoS_2 进行了拉曼分析(图 1(c)).在拉曼中发现了 3 种材料中均存在 376.3、404.1 和 474.8cm^{-1} 的特征峰,这对应于平面内的 Mo−S(E12g)、平面外 Mo−S(A1g)[23]和二阶拉曼散射(2LA(M))[24].然而,Fe@C−MoS_2 在 149.52,209.128 和 335.81cm^{-1} 处显示出额外的特征峰,这与 1T−MoS_2 有关[25],进一步证明了 Fe@C−MoS_2 中存在混合相 MoS_2.

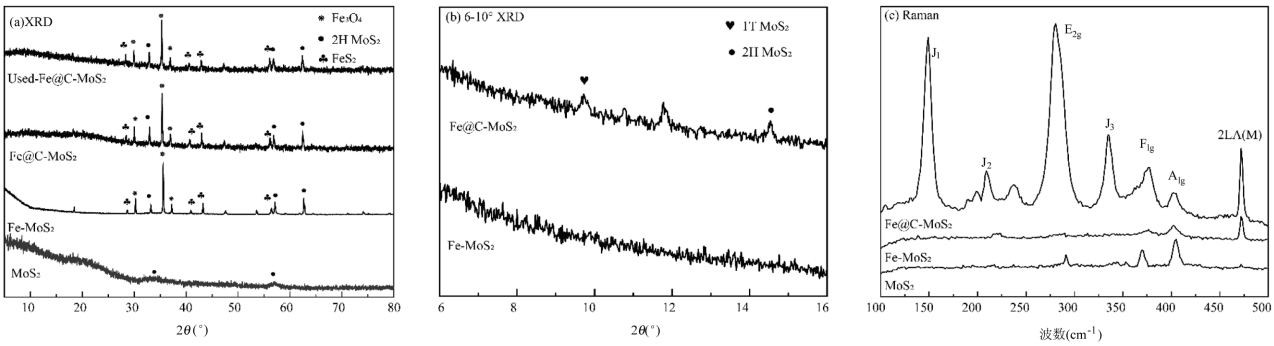


图 1　不同催化剂的 XRD 和 Raman 图

Fig.1　XRD and Raman spectra of different catalysts

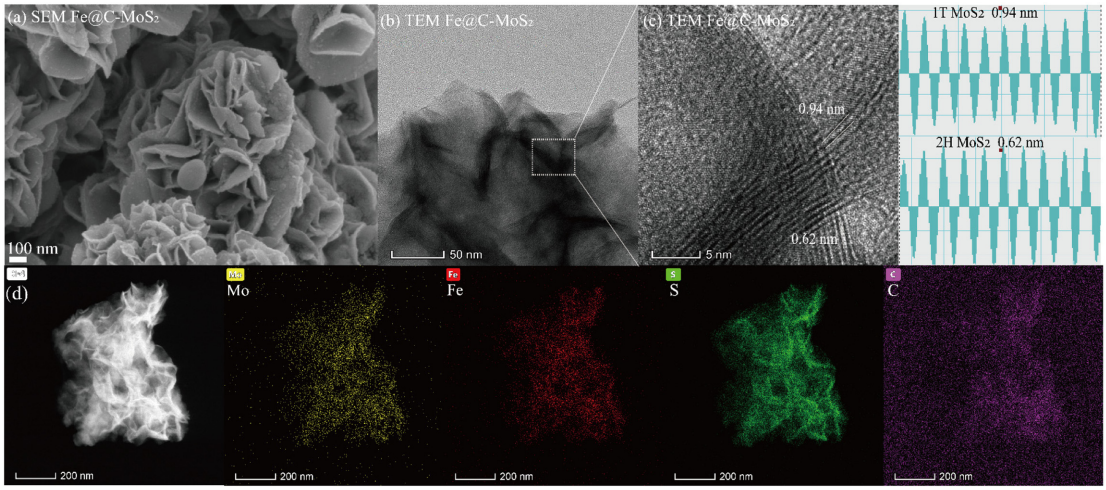


图 2　Fe@C−MoS_2 的 SEM、TEM 和 EDS 图

Fig.2　SEM, TEM, and EDS images of Fe@C–MoS_2

采用 SEM 对 Fe@C−MoS_2 样品的微观形貌进行观察,结果见图 2(a).从图中可以发现 Fe@C−MoS_2 呈

现出花瓣状团簇且存在不同尺寸的表面粗糙颗粒.进一步观察 TEM 图,如图 2(b)所示,可以清楚地看到材料边缘存在层状结构,层状结构的比表面积增大,暴露出更多活性位点,较暗的区域可能归因于覆盖的碳层[25].高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)图像显示,Fe@C−MoS_2 相邻层之间的距离为 0.94 和 0.62nm(图 2(c)),分别对应 1T−MoS_2 的(002)(图 2(c1))和 2H−MoS_2 的(002)晶面(图 2(c2)).这与 XRD 所分析的结果一致.图 2(d)为 Fe@C−MoS_2 材料中 Mo、Fe、S、C 和元素的分布情况,表明元素均匀分布.

2.2 Fe@C−MoS_2 电化学测试

为评估材料的电导率变化,采用循环伏安测试(CV)和交流阻抗测试(EIS)电化学表征手段,对材料的电化学行为进行分析.图 3(a)是 Fe−MoS_2 和 Fe@C−MoS_2 的 CV 图.Fe@C−MoS_2 相较于 Fe−MoS_2 的峰面积有所增加,表明催化剂表面活性位点增加[27],增强 Fe(Ⅱ)/Fe(Ⅲ)和 Mo(IV)/Mo(Ⅵ)之间的转换.

为了深入探究 Fe−MoS_2 和 Fe@C−MoS_2 材料中电子扩散动力学影响,对两种材料进行 EIS 电化学测试,图 3(b)为材料循环过后交流阻抗曲线,内插图为复合材料拟合的等效电路图.由内插图的模拟电路能够得到 Fe−MoS_2 和 Fe@C−MoS_2 的电荷转移电阻(Rct)约分别为 7.54 和 3.80Ω.这说明了碳原子引入 Fe−MoS_2 后有助于提高材料活性物质之间的电荷传递,降低界面迁移阻抗.与 Fe−MoS_2 相比 Fe@C−MoS_2 显示出较陡的斜线,表明 Fe@C−MoS_2 能够实现快速电子转移.因此,Fe@C−MoS_2 的材料导电性得到改善.

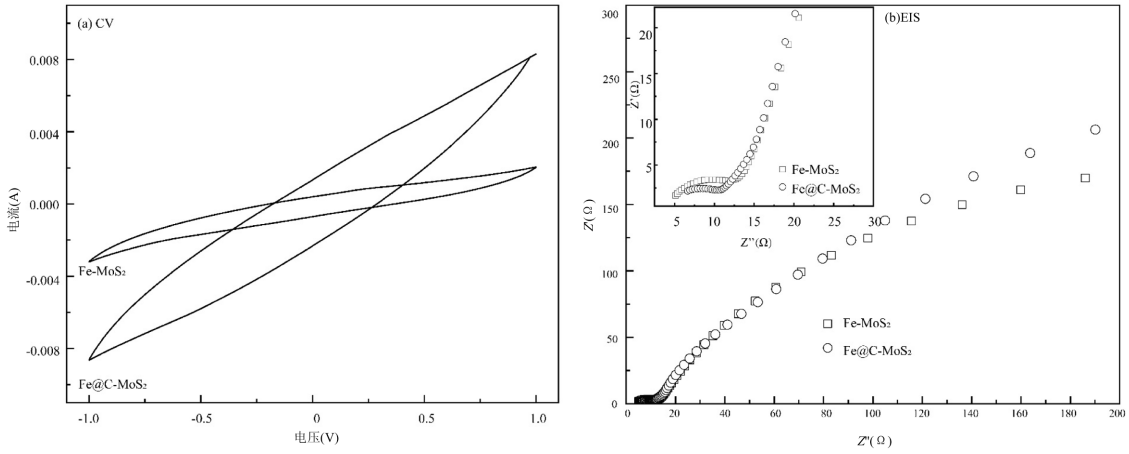


图 3 Fe−MoS_2 和 Fe@C−MoS_2 的 CV 和 EIS 图

Fig.3 CV and EIS curves of Fe−MoS_2 and Fe@C−MoS_2

2.3 催化性能评价

如图 4(a)所示,在只有 PMS 单独降解 ATZ 的情况下,降解效果并不明显,在 MoS_2/PMS 系统中,ATZ 的降解率仅为 18.7%,表明 MoS_2 在一定程度上可以激活 PMS 产生活性氧(ROS)来进行降解.针对 Fe−MoS_2 电子传递能力不足的问题,引入碳源的 Fe@C−MoS_2 使得 ATZ 降解率在 35min 内从 72.1%上升到 84.6%,证明 Fe@C−MoS_2 能够促进 PMS 激活 ROS 降解 ATZ.为了验证 Fe@C−MoS_2/PMS 的稳定性和可重用性,进行 5 个循环的实验(图 4(b)).ATZ 的去除效率分别为 84.6%(第 1 次运行),81.7%(第 2 次运行)和 67.8%(第 3 次运行),经过 3 个循环后,材料的降解效率下降,这可能是因为 ATZ 降解副产物包覆了材料表面活性位点.针对材料性能下降采取的改进措施是在乙醇中浸泡 2h,经过浸泡后材料的性能恢复.

通过 PMS 投加量以及催化剂投加量来确定最佳反应条件.图 5(a)展示的是 Fe@C−MoS_2 材料的不同 PMS 投加量测试,催化剂为 0.2g/L、污染物投加量为 5mg/L,pH=(7.5±0.1).图中可以看出降解率随着 PMS 投加量的增加而增加,当 PMS 浓度达到一定范围后(2~4mmol/L),相较于 1mmol/LPMS 的降解率略有下降.这可能是过量 PMS 被激活产生的自由基之间发生了自淬灭反应,从而降低了活性物种浓度[28].由此确定了最佳 PMS 浓度为 1mmol/L,反应后 pH=2.58.

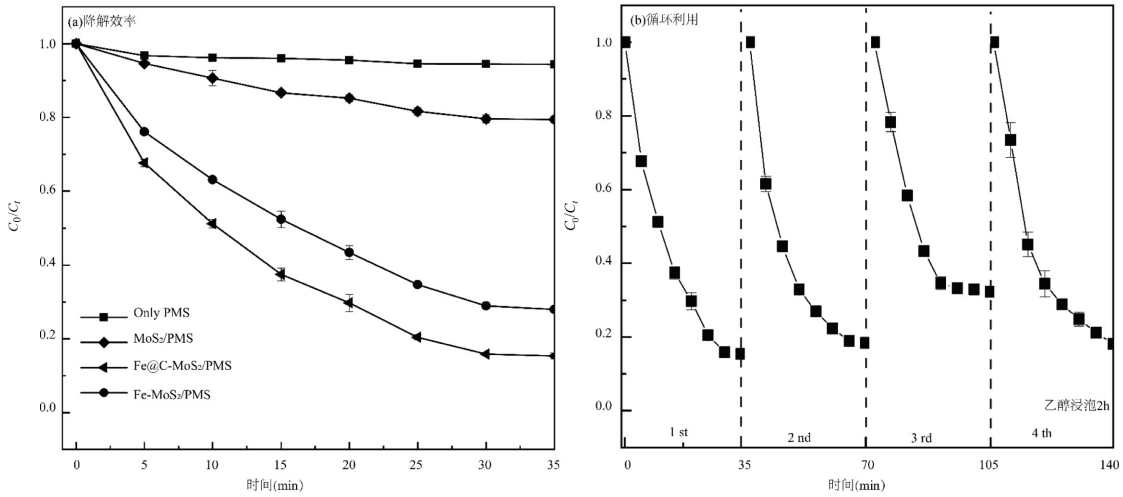


图 4　不同催化剂的 ATZ 去除效率图和循环实验降解效率

Fig.4　ATZ removal efficiency of different catalysts and their degradation performance in recycling experiments

反应条件:催化剂用量:0.2g/L、ATZ 浓度:5mg/L、pH=(7.5±0.1)、PMS=1mmol/L

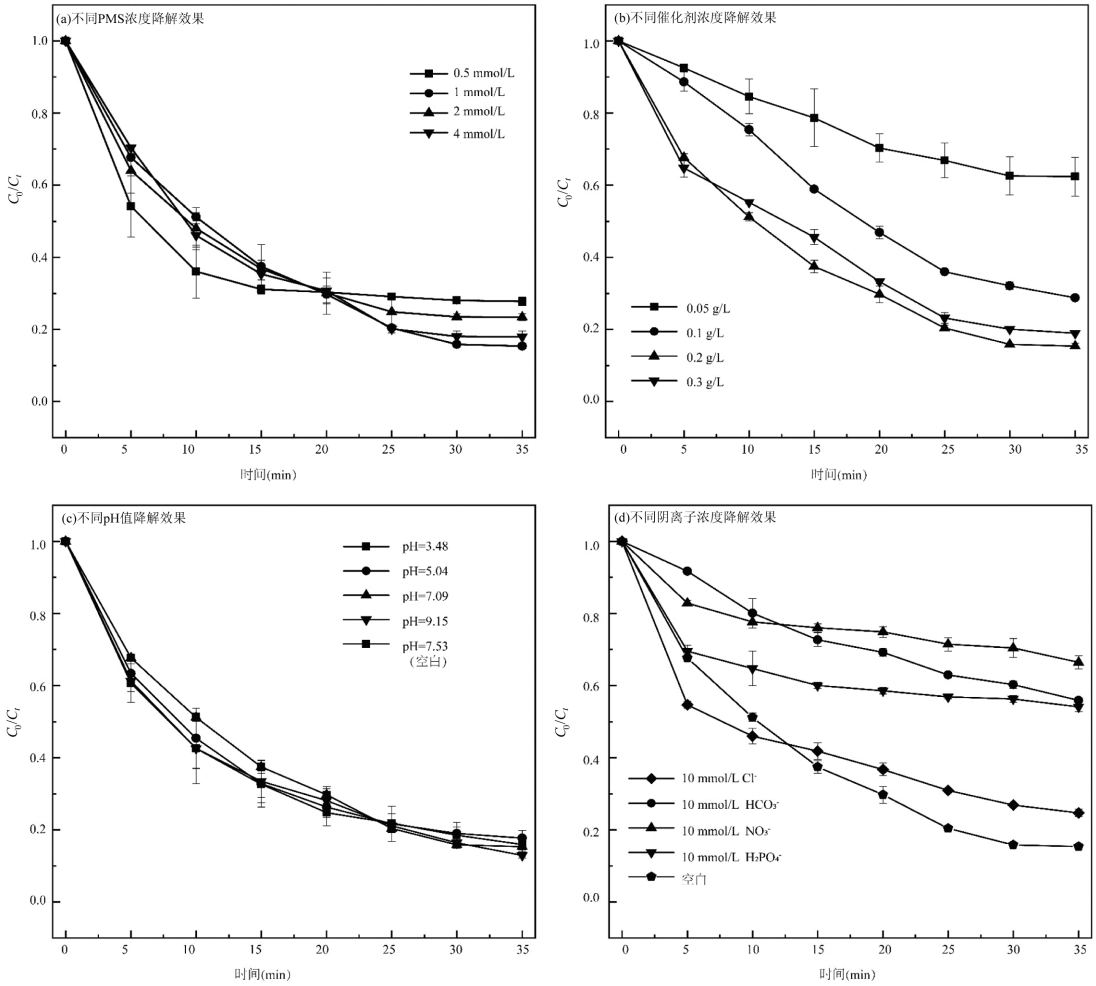


图 5　不同反应条件对 ATZ 降解率的影响

Fig.5　Effects of different reaction conditions on ATZ removal rate

(a)−(b)反应条件:催化剂用量:0.05~0.2g/L、ATZ 浓度:5mg/L、PMS=0.5~4mmol/L

进一步确定催化剂投加量,如图 5(b)所示,在 pH=(7.5±0.1)的 DI 水中,降解率随催化剂用量的增

加而增加,当催化剂投加量为0.05g/L时,ATZ的降解率仅达到63.7%.当催化剂增加至0.2g/L时,35min时ATZ降解率上升至84.6%.因为活性位点的增加加速了活性氧的产生,有利于提高反应速率.最佳催化剂用量为0.2g/L.

在PMS高级氧化过程中,溶液的酸碱度会影响PMS和催化剂表面电荷的分布,从而影响催化剂的性能[29].实验通过调节反应体系的pH值(pH=3、5、7、9、11),考察了在不同pH值条件下Fe@C−MoS_2/PMS体系对ATZ的降解性能.

如图5(c)所示,在酸性条件下(pH=3.48),降解速率较快,这主要归因于PMS在酸性环境中更容易被活化生成硫酸根自由基($SO_4^{\bullet-}$),同时Fe@C−MoS_2表面的Fe物种在酸性条件下更易释放Fe^{2+},进一步促进PMS的活化.在中性条件下(pH=7),降解速率略有下降,但仍保持较高水平,这是由于混合相MoS_2的高电导率和抗坏血酸提供的电子促进了PMS的活化,体系中的Fe^{2+}易转化为Fe^{3+},且Fe^{2+}和Fe^{3+}容易进一步与H_2O反应生成$Fe(OH)_2$和$Fe(OH)_3$沉淀,阻碍自由基与污染物的碰撞,为此MoS_2的活性位点开始起到作用,Mo^{4+}参与Fe^{3+}的还原[30],从而极大程度促进了PMS的活化,因此降解效率提高.在碱性条件下(pH=9),降解速率仍保持较高水平,这是因为Fe(III)可以优先结合OH^-,从而保护Mo活性位点免受pH值的干扰.同时,拥有Fe(III)与Fe(II)共存的Fe_3O_4在PMS的作用下能够将Fe(II)还原成Fe(III)来容纳多余的OH^-,促进了PMS被Mo位点激活从而形成双原子之间的循环[31].另外,对该实验前后的pH进行探究(表1),发现在pH=3~9的反应体系下,最终的pH值都在2.60左右,与不调控pH值的反应体系一致.综上所述,Fe@C−MoS_2/PMS体系在宽pH范围内能表现出优异的降解性能.

图5(d)显示了无机阴离子对ATZ降解的影响,且对该实验前后的pH值进行探究(表1).当Cl^-存在时,对降解效果出现了前期轻微促进后期轻微抑制的影响.HCO_3^-和$H_2PO_4^-$对降解效率的抑制作用较为明显,是由于HCO_3^-能与PMS反应生成过碳酸盐(方程(1)),进而减少了环氧化物裂解过程中产生的$^1O_2$的量[33].$H_2PO_4^-$的影响还可以归因于与催化剂溶出的离子形成了络合物,阻碍了其溶出离子与PMS的反应.NO_3^-的影响相对较大,这可能是由于NO_3^-的存在改变反应体系的氧化还原电位(pH值从6.75降至2.62)[34],影响Fe@C−MoS_2催化剂的电子传递效率,从而间接影响PMS的活化效果.

$$HCO_3^-+HSO_5^-\rightarrow SO_4^{2-}+HCO_4^-+H^+ \quad (1)$$

表1 不同初始pH值和无机阴离子条件下反应前后pH变化情况

Table 1 pH variation before and after reaction with different initial pH and inorganic anions

阶段	空白	pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	10mmol/L HCO_3^-	10mmol/LNO_3^-	10mmol/L$H_2PO_4^-$
反应前	7.53	3.48	5.04	7.09	9.15	8.36	6.75	4.93
反应后	2.58	2.55	2.65	2.61	2.68	7.19	2.62	3.18

2.4 反应机理分析

2.4.1 氧化物种识别 甲醇(MeOH)是$SO_4^{\bullet-}$和•OH的淬灭剂,叔丁醇(TBA)被作为•OH的淬灭剂,对苯醌(p−BQ)用于淬灭$O_2^{\bullet-}$,而糠醛、L−组氨酸以及2,2,6,6−四甲基哌啶(TEMP)是$^1O_2$的淬灭剂[35-36],将上述淬灭剂用于鉴定Fe@C−MoS_2/PMS体系中ATZ降解所涉及的反应物种.

为了阐明PMS活化机制,首先进行EPR光谱分析以检测出不同自由基信号.从图6(a)的结果可以看出,使用2,2,6,6−四甲基−4−哌啶酮盐酸盐(TEMP)捕获$^1O_2$产生了特征性的三重峰信号(1:1:1,AN=16.9G)[37].相比之下,用于捕获$SO_4^{\bullet-}$和$O_2^{\bullet-}$的5,5−二甲基−1−吡咯啉(DMPO)没有表现出任何峰值信号.$^1O_2$被证实在Fe@C−MoS_2/PMS系统的降解过程中起着主导作用.通过添加不同的自由基清除剂进行淬灭实验.如图6(b)所示,与未抑制的对照组相比,添加糠醛和L−组氨酸显著抑制了ATZ的去除效果,证明$^1O_2$自由基在该体系中发挥着关键作用.当存在1mmol/L对苯醌对ATZ降解有明显的抑制作用,这似乎与EPR结果相悖,然而可能由于$O_2^{\bullet-}$极易转化为$^1O_2$(方程式(2))[38],或者是$O_2^{\bullet-}$的生成量较低,有可能出现检测不到信号值的结果.因此$O_2^{\bullet-}$很难作为有效攻击ATZ的ROS,这意味着不同的氧化物种之间存在了内部转化.当分别存在100mmol/LMeOH和

100mmol/LTBA 时,对 ATZ 的降解效率影响不大.

$$O_2^{\bullet-}+\bullet OH \rightarrow {}^1O_2+OH^- \quad (2)$$

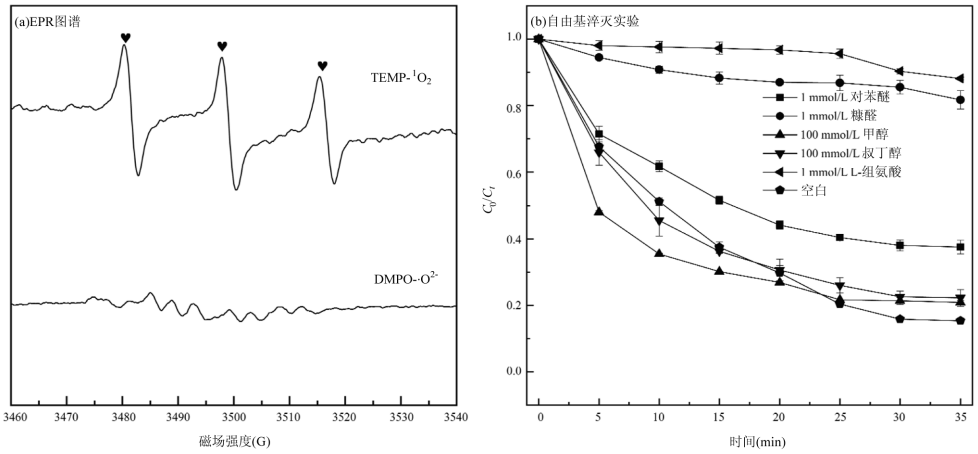


图 6　EPR 信号图和自由基淬灭实验

Fig.6　EPR signals andfree radical quenching experiments

2.4.2　反应机理分析　为了探究该反应体系中所存在的机理,对使用前后的 Fe@C−MoS_2 进行了 XPS 分析.如图 7(a)所示,在 $Fe^2p^{1/2}$ 谱图中,反应前在 713.8eV、724.9eV 的峰对应 Fe^{2+}.707.72eV 处的峰对应于 FeS_2 的 Fe(II)−S,反应后出现 713.3 和 725.6eV 两个峰对应 Fe^{3+}[39].由此推测 Fe^{3+}或 Fe^{2+}可能通过 Mo−S−Fe 或 Mo−Fe 键连接在 MoS_2 的表面,1T−MoS_2 为电子转移提供了通道,促进了电子从 MoS_2 转移到 Fe,这也会导致 Fe^{3+}在还原过程中将 Mo^{2+}转移成 Mo^{4+}.此外,对 Mo 3d 谱图进行研究,以揭示上述推测.根据先前的研究可知,Mo 有 3 个化学价,236.5eV、231.8eV 的峰分别归因于 Mo^{6+} $3d_{3/2}$、Mo^{4+} $3d_{3/2}$,对应于 1T−MoS_2[40-41],在 229.8eV 的峰对应 2H−MoS_2[42].经过使用后发现 231.8eV 的峰逐渐减小,而 231.8eV 的 2H−MoS_2 更加明显.这是由于 1T−MoS_2 的 S−Mo−S 键具有很强的键合性和高效的电子转移能力,从而影响电荷密度,使得催化性能提高[25].

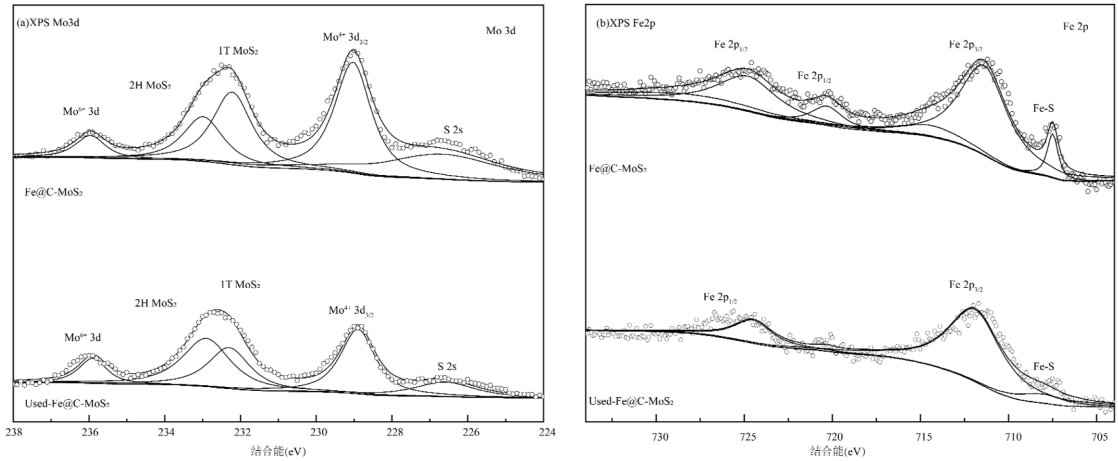


图 7　反应前后 Fe@C−MoS_2Mo 3d 和 Fe 2p 的 XPS 光谱

Fig.7　XPS spectra of Mo 3 dandFe 2p of Fe@C−MoS_2 before and after reaction

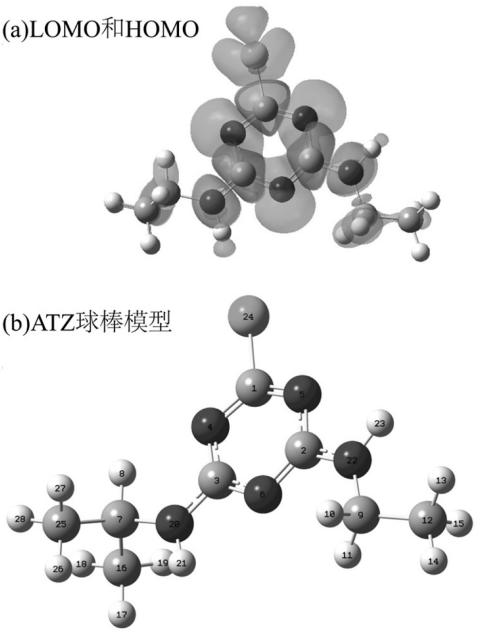
2.4.3　降解活性位点的量子化计算　Fukui 函数 f(r)是重要的局部 DFT 描述,其较高的值表明分子内特定部位的反应性增加(亲核、亲电及自由基攻击福井指数,分别记为 f^+、f^-和 f^0)[43].

为了尽量减少偏差,通过 Fukui 函数预测了 ATZ 分子中易受亲核、亲电和自由基攻击的反应位点.

图 8(a)显示了几何优化的 ATZ 分子及其相应的 Fukui 函数.理论上,周围等值面较大的原子在 ROS 反应中更活跃[44].为了量化反应活性,计算了福井电荷指数,如图 8(c)所示.结果表明,ATZ 的 N4、N5 位点为双亲性位点,H19、H27 位点表现出比其他位置更高的 f^+值,这意味着这些位点更容易受到亲核加成反应的攻击,N6、N20、N22 和 Cl24 位置表现出更高的 f^-值,表明这些位点更容易受到亲电反应的攻击.由于 Fe@C−MoS_2/PMS 中 $^1O_2$ 作为主要活性物种,是典型的亲电试剂,优先与 ATZ 分子中的亲核位点(高 f^-值区域)结合,因此会通过与 N4、N5、N6、N20、N22 和 Cl24 优先进行反应来降解 ATZ.

(a)LOMO和HOMO

(b)ATZ球棒模型



(c)福井指数分布(f^+和f^-)

Num	Atom	f^+	f^-	f^0
1	C	0.1856	0.03732	0.11146
2	C	0.11618	0.04129	0.07874
3	C	0.12129	0.04124	0.08127
4	N	0.09432	0.14695	0.12064
5	N	0.0992	0.14792	0.12356
6	N	0.08844	0.1391	0.11377
7	C	0.00762	0.01902	0.01332
8	H	0.00259	0.00441	0.0035
9	C	0.01083	0.01889	0.01486
10	H	0.0077	0.01191	0.00981
11	H	0.00442	0.00705	0.00573
12	C	0.00677	0.0046	0.00568
13	H	0.00403	0.00104	0.00253
14	H	0.00357	0.00074	0.00215
15	H	0.00317	0.00136	0.00226
16	C	0.00734	0.01269	0.01001
17	H	0.00379	0.0017	0.00275
18	H	0.00402	0.0025	0.00326
19	H	0.00256	0.00191	0.00224
20	N	0.05086	0.10908	0.07997
21	H	0.01294	0.00868	0.01081
22	N	0.04768	0.10919	0.07844
23	H	0.01113	0.009	0.01007
24	Cl	0.08608	0.10331	0.09469
25	C	0.00741	0.01289	0.01015
26	H	0.00378	0.00171	0.00274
27	H	0.00257	0.00191	0.00224
28	H	0.00407	0.00256	0.00332

图 8 ATZ 分子模型与 Fukui 函数

Fig.8 ATZ molecular model and Fukui function

2.4.4 生物毒性评估 (1)ATZ 降解过程中的三维荧光变化 反应前后水样的三维荧光光谱见图 9,根据荧光物质的种类和位置可将三维荧光光谱划分为 5 个区域[45].如图 9(a)所示,未降解的 ATZ 存在可溶性微生物的代谢副产物(SMP)和富里酸类产物(FA)分别位于 *E*x=250nm、*E*m=300nm 和 *E*x=250nm、*E*m=405nm,其中 SMP 的分子量较大且结构稳定故难以降解,而反应后水样中 SMP 的浓度降低、FA 的吸收特征峰消失,说明 PMS 分解产生的自由基可以实现 SMP 的有效降解;另外出现的特征峰为处于 *E*x=360~500nm、*E*m=380~520nm 的腐殖酸类小分子物质(图 8(b)).综上,催化剂/PMS 体系的处理过程可以实现 ATZ 降解为生物毒性较低的小分子物质.

(2)花椰菜存活个体数量和生长水平 我国农业水资源方面存在缺水量高、废水排放量大以及污染物复杂的问题.其中农业废水含有大量农药残留物,将对水体生态环境造成严重破坏,因此需要重点关注其生物毒性问题.

采用惠安沿海地区常种植的灰黄泥砂田土种植地产蔬菜花椰菜进行评估生物毒性,根据全国第二次土壤普查土种数据[46]显示,福建惠安沿海的灰黄泥砂田土通体含砂,锈色斑纹较少,质地较轻,渗漏性大,有效养分含量都偏低,能够客观评估生物毒性.如图 10 所示,培养了自然环境下以蒸馏水、5mg/LATZ 降解前和降解后溶液浇灌的花椰菜.在实验室内相同种植量、相同浇水时间以及浇水量条件下培养一个月的花椰菜,以成活率、苗高为评价标准对溶液的生物毒性进行评估,结果如图 10(b)所示.通过统计发现,蒸馏水、降解前和降解溶液培养下的花椰菜成活率分别为 93.3%、0%和 78.3%.与在蒸馏水培养的对照样品相比,虽然成活率有所下降,但是降解后上清液所培养出来的花椰菜苗高在成长期的趋势

并没有太大的变化,这是因为上清液中存在腐殖酸,可以促进植物吸收所需的营养物质,这与 3D−EEM 光谱分析结果相吻合,可以推断降解后的溶液生物毒性较弱,具有成为农业灌溉水的潜力.

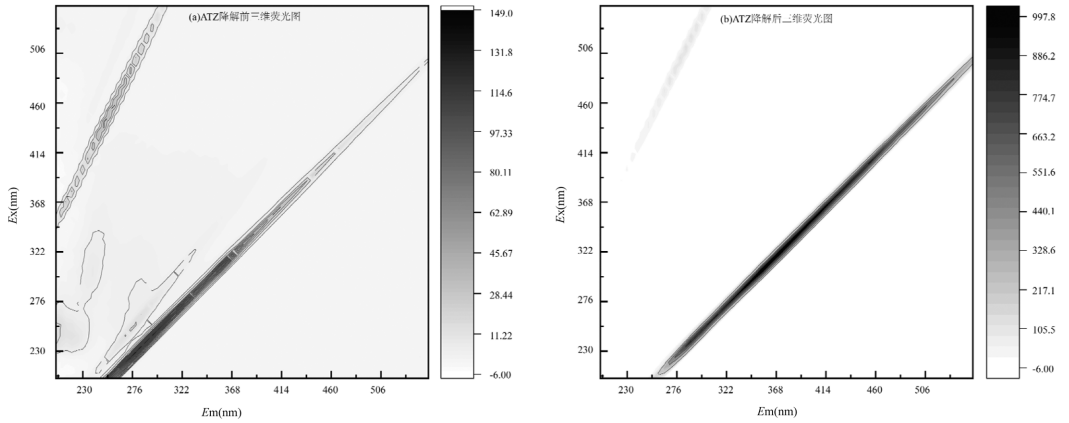


图 9　降解前后 ATZ 的 3D−EEM 光谱

Fig.9　3D−EEM spectra of ATZ beforeand afterdegradation



图 10　花椰菜种植及其和存活生长情况

Fig.10　Cultivation of cauliflower and its survival and growth performance

3　结论

3.1　通过一步合成法制备的 Fe@C−MoS_2 显示出优于 Fe−MoS_2 的电子转移性能,从而显著提升了催化活性,实现 5mg/L ATZ 在 35min 内降解率达到 84.6%.

3.2　3D−EEM 光谱分析表明,Fe@C–MoS_2/PMS 体系可将高生物毒性的 SMP 物质转化为低毒小分子产物.其降解后溶液与常规灌溉用水相比对花椰菜个体存活数量影响较小,对其生长水平无明显影响 Fe@C−MoS_2/PMS 体系降解后的水溶液能够用于农作物的种植,可资源化回用于农田灌溉水.

参考论文：

[1]　刘玉灿,王　颖,王玉霞,等.UV 工艺降解阿特拉津机理及对 DBPFP 的影响规律 [J]. 中国环境科学, 2021,41(10):4606−4615.
Liu Y C, Wang Y, Wang Y X, et al. Ultraviolet photooxidation of atrazine and its effect on disinfection by−product formation potential [J]. China Environmental Science, 2021,41(10):4606−4615.

[2]　孙绍芳,李佳龙,邱　琪,等.Fe(Ⅵ)/Na_2SO_3 体系降解阿特拉津效能 [J]. 中国环境科学, 2021,41(1):192−198.
Sun S F, Li J L, Qiu Q, et al. Degradation efficiency of atrazine by Fe(Ⅵ)/Na_2SO_3 system [J]. China Environmental Science, 2021,41(1): 192−198.

[3]　Plaza J, Arencibia A, López M M. Evaluation of nZVI for the degradation of atrazine in heterogeneous Fenton−like systems at circumneutral pH [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021,9(6):106641.

[4]　Wang C, Lin T, Chen H. Degradation of atrazine by a UV−activated organic chloramines process: Kinetics, degradation pathways, disinfection by−product formation, and toxicity changes [J]. Chemical Engineering Journal, 2023,468,143788.

[5]　Rostami S, Jafari S, Moeini Z, et al. Current methods and technologies for degradation of atrazine in contaminated soil and water: A review

[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021,24:102019.

[6] 陆正义,王永全,蔡蓝燕,等.MOF 衍生 FeOOH−MnOx 活化 PMS 降解盐酸四环素 [J]. 中国环境科学, 2024,44(12):6935−6948.
Lu Z Y, Wang Y Q, Cai L Y, et al. MOF−derived FeOOH−MnOx activated permonosulfate to degrade tetracycline hydrochloride [J]. China Environmental Science, 2024,44(12):6935−6948.

[7] 林双杰,王永全,曾 静,等.非自由基主导的 FeMn 纳米颗粒活化过一硫酸盐降解有机污染物 [J]. 中国环境科学, 2024,44(7):3729−3740.
Lin S J, Wang Y Q, Zeng J, et al. Nonradical−dominated peroxymonosulfate activation by FeMn nanoparticles for the degradation of organic pollutants. [J]. China Environmental Science, 2024,44(7):3729−3740.

[8] 钟 晴,叶校圳,曾 静,等.八面体 FMN−700 活化过硫酸盐产生 $^1O_2$ 降解偶氮有机物 [J]. 中国环境科学, 2023,43(12):6374−6385.
Zhong Q, Ye X Z, Zeng J, et al. Efficient decolorization of azo organics by singlet oxygen from activating PMS with octahedral structured FMN−700. [J]. China Environmental Science, 2023,43(12): 6374−6385.

[9] Wu J, Zou J, Li S, et al. Ascorbic acid−enhanced Fe(III)/peracetic acid process for the degradation of diclofenac: Treatment efficiency, mechanism and influencing factors [J]. Separation and Purification Technology, 2024,330:125382.

[10] Yao Y, Zhao W, Zhao X, et al. Fit−for−purpose upcycle of wastewater sludge into Fe−S−Mo catalyst for simultaneous resource recovery and water decontamination [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2025, 365:124969.

[11] Huang L Z, Zhou C, Shen M, et al. Persulfate activation by two−dimensional MoS2confining single Fe atoms: Performance, mechanism and DFT calculations [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020,389:122137.

[12] Chang Z, Ganiyu S O, Feng Q, et al. Structure tuning of MoS2@Fe_3O_4 by modulating electron density for enhanced Fenton−like PMS activation: Accelerated Fe(III)/Fe(II) cycle for efficient micropollutants removal [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024,12(6):114944.

[13] Li Y, Wang J, Tian X K, et al. Carbon doped molybdenum disulfide nanosheets stabilized on graphene for hydrogen evolution reaction with high electrocatalytic ability [J]. Nanoscale, 2016,8:1676−1683.

[14] Gong F, Liu M, Gong L, et al. Modulation of Mo−Fe−C sites over mesoscale diffusion−enhanced hollow sub−micro reactors toward boosted electrochemical water oxidation [J]. Advanced Functional Materials, 2022,32:2202141.

[15] Li Z, Han M, Wang J, et al. Superparamagnetic Fe conversion induces MoS_2 fast ion transport in wide−temperature−range sodium−ion batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2024,34:2404263.

[16] Liu J, Hu Y, Li X, et al. Efficient simultaneous removal of enrofloxacin and Cr(VI) via activation of peroxymonosulfate over defect−rich C−MoS2−Fe [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024,348:123818.

[17] Chen H F, Yu B P, Lu X X, et al. Phytotoxic effects and environmental risk assessment of petunia hybrida irrigated with reclaimed water from the chip industry [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2024,14(3):921−932.

[18] Chu K, Liu Y P, Li Y B, et al. Two−dimensional (2D)/2D interface engineering of a MoS_2/C_3N_4 heterostructure for promoted electrocatalytic nitrogen fixation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020,12(6):7081−7090.

[19] Zhong C, Wang J, Liu Y, et al. Modulation of sulfur vacancies in MoS_2/Fe_3 P enhancing non−radical pathway of the Fenton−like reaction for complex real water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2025,370:125193.

[20] Lu J, Zhou Y, Zhou Y. Efficiently activate peroxymonosulfate by Fe_3O_4@MoS_2 for rapid degradation of sulfonamides [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,422:130126.

[21] Zhou Y, Zhou L, Zhou Y, et al. Z−Scheme photo−Fenton system for efficiency synchronous oxidation of organic contaminants and reduction of metal ions [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 279:119365.

[22] Zhang Y, Qi Z, Liu F, et al. Antibonding orbital tailor and stress relief engineering for FeS_2 complex toward superior sodium storage [J]. Rare Metals, 2024,43(10):5048−5059.

[23] Li Z, Huo Y, Li T, et al. Toward practical water decontaminations via peroxymonosulfate nonradical oxidation: The role of cocatalyst MoS_2 with sulfur vacancies [J]. ACS ES&T Engineering, 2023,3(11):1975−1985.

[24] Moon S H, Kim M C, Choi J H, et al. 1T−MoS_2/carbon nanofiber composite as an interlayer fabricated by an in situ electrochemical fabrication method for lithium−sulfur batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021,857:158236.

[25] Li L, Han Q, Wang L, et al. Dual roles of MoS_2 nanosheets in advanced oxidation processes: Activating peroxymonosulfate and quenching radicals [J]. Chemical Engineering Journal, 2022,440: 135866.

[26] Wu Z, Song W, Xu X, et al. High 1T phase and sulfur vacancies in C−MoS_2@Fe induced by ascorbic acid for synergistically enhanced contaminants degradation [J]. Separation and Purification Technology, 2022,286:120511.

[27] 段焱鑫.金属基催化剂的制备及其电还原二氧化碳合成甲酸的性能研究 [D]. 长春:吉林大学, 2021.
Duan Y X. Synthesis and performance investigation of metal−based catalysts for electroreduction of carbon dioxide to formic acid [D]. Changchun: Jilin University, 2021.

[28] 张 廷,曾 静,叶校圳,等.纳米立方体 PBA−Fe_1Mn_2 活化过一硫酸盐降解偶氮有机物 [J]. 中国环境科学, 2023,43(7):3533−3544.
Zhang T, Zeng J, Ye X Z, Wang Y Q. Nanoscale PBA−Fe_1Mn_2 activated peroxymonosulfate for degradation of Azo organic [J]. China Environmental Science, 2023,43(7):3533−3544.

[29] Wang C, Yang Q Q, Li Z H, et al. A novel carbon−coated Fe−C/N composite as a highly active heterogeneous catalyst for the degradation of acid red73 by persulfate [J]. Separation and Purification Technology, 2019,213:447−455.

[30] Tian Y S, Zhou M H, Pan Y W, et al. MoS_2 as highly efficient co−catalyst enhancing the performance of Fe0based electro−Fenton process in degradation of sulfamethazine: Approach and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,403:126361.

[31] Yuan C W, Li G F, Ran M X, et al. Fe(III) alleviates pH dependence of iron−based bimetallic/PMS system for organic pollutant oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2025,366,125002.

[32] Guo J Y, Gao Q F, Yang S Q, et al. Degradation of pyrene in contaminated water and soil by Fe^{2+}−activated persulfate oxidation: Performance, kinetics, and background electrolytes (Cl^-, HCO_3^-, and humic acid) effects [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021,146:686−693.

[33] Lu F Y, Lin T, Chen H. Singlet oxygen−mediated fluconazole degradation during the activation of chlorine dioxide with sulfite [J]. Water Research, 2024,248:120887.

[34] Navarro−Pardo F, Tong X, Selopal G S, et al. Graphene oxide/cobalt−based nanohybrid electrodes for robust hydrogen generation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019,245:167−176.

[35] Meng X Y, Song T T, Zhang C, et al. Magnetic $MnFe_2O_4$ nanoparticles anchored on sludge−derived biochar in activating peroxydisulfate for levofloxacin degradation: Mechanism, degradation pathways, and cost analysis [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023,11 (3):110241.

[36] Huang W Q, Xiao S, Zhong H, et al. Activation of persulfates by carbonaceous materials: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,418:129297.

[37] Sun C, Wang H, Jiang T, et al. Surface defect and carbonyl engineering of CNTs via oxygen−plasma etching: Oriented production of singlet oxygen from peroxymonosulfate activation [J]. Separation and Purification Technology, 2024,337:126454.

[38] Ding L, Hou Y, Liu H, et al. Alcohols as scavengers for hydroxyl radicals in photocatalytic systems: Reliable or not? [J]. ACS ES&T Water, 2023,3(11):3534−3543.

[39] Ye Z, Padilla J A, Xuriguera E, et al. A highly stable metal−organic framework−engineered FeS_2/C nanocatalyst for heterogeneous electro−Fenton treatment: Validation in wastewater at mild pH [J]. Environmental Science & Technology, 2020,54(7):4664−4674.

[40] Bai J, Zhao B, Zhou J, et al. Glucose−induced synthesis of 1T−MoS_2/C hybrid for high−rate lithium−ion batteries [J]. Small, 2019,15(14): 1805420.

[41] Mao H, Fu Y, Yang H, et al. Ultrathin 1T−MoS_2 nanoplates induced by quaternary ammonium−type ionic liquids on polypyrrole/graphene oxide nanosheets and its irreversible crystal phase transition during electrocatalytic nitrogen reduction [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020,12(22):25189−25199.

[42] Zhang Y, Kuwahara Y, Mori K, et al. Construction of hybrid MoS_2 phase coupled with SiC heterojunctions with promoted photocatalytic activity for 4−nitrophenol degradation [J]. Langmuir, 2020,36(5): 1174−1182.

[43] Hu P, Su H, Chen Z, et al. Selective degradation of organic pollutants using an efficient metal−free catalyst derived from carbonized polypyrrole via peroxymonosulfate activation [J]. Environmental Science & Technology, 2017,51(19):11288−11296.

[44] Zhao Z, Zhang W, Liu W, et al. Activation of sulfite by single−atom Fe deposited graphitic carbon nitride for diclofenac removal: The synergetic effect of transition metal and photocatalysis [J]. Chemical Engineering Journal, 2021,407:127167.

[45] 薛雨微,叶校圳,曾　静,等.纳米片层铁锰双金属催化剂活化过一硫酸盐预处理烟草糖香料废水 [J]. 化工进展, 2022,41(10):5661−5668.
Xue Y W, Ye X X, Zeng J, et al. Pretreatment of tobacco sugar flavoring wastewater by nano layered Iron−Manganese bimetallic catalysts activating peroxymonosulfate [J]. Advances in Chemical Engineering. 2022,41(10):5661−5668.

[46] 国家土壤信息服务平台.全国第二次土壤普查土种数据 [EB/OL]. [2023−12−20]. http://www.soilinfo.cn:8080/WebSoil/newpage.jsp.
National Soil Information Service Platform, Soil type data from the Second National Soil Survey [EB/OL]. [2023−12−20].http://www.soilinfo.cn:8080/WebSoil/newpage.jsp.

致谢：本实验得到华侨大学分析测试中心给予支持,在此表示感谢.

作者简介：张如萍(2001−),女,福建泉州人,华侨大学硕士研究生,主要研究方向为水处理高级氧化.zhangruping1025@163.com.