

分类号: X703

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220630102

分散型二茂铁基催化剂促进亚甲基蓝与诺氟沙星降解 机理研究

Study on mechanism of dispersion ferrocene-based
catalyst promoting norfloxacin degradation

学生姓名: 李凯鑫

指导教师: 洪冉（讲师）

专 业: 环境科学与工程

研究方向: 环境功能材料与污染治理

论文答辩日期: 2025 年 5 月 20 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：李凯鑫

日期：2025 年 5 月 20 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：李凯鑫

日期：2025 年 5 月 20 日

指导教师签名：洪冉

日期：2025 年 5 月 20 日

分散型二茂铁基催化剂促进亚甲基蓝与诺氟沙星 降解机理研究

摘 要

在治疗人类和动物疾病方面，抗生素的生产和使用发挥了不可或缺的作用，但在实际应用的过程中抗生素往往不能够被完全代谢，这就会导致残留的抗生素会通过各种渠道流入到环境水体中，构成潜在的环境风险，威胁人类健康。在众多抗生素去除方法中，高级氧化法因其反应快、效果好的优势而广泛受到青睐，其中 Fenton 反应作为高级氧化技术的一种，操作简单、处理效率高，也是众多高级氧化技术的基础，应用广泛，因此拟采用 Fenton 氧化技术来去除诺氟沙星。在 Fenton 反应的过程中往往需要寻找合适的氧化还原性能的材料使 H_2O_2 与变价金属发生电子得失，形成 $\cdot\text{OH}$ ，从而实现对污染物的高效降解。二茂铁 (FeCp_2) 是一种具有芳香族性质的有机过渡金属化合物，化学性质稳定，有良好的氧化还原循环能力，是一种很好的 Fenton 反应催化剂。但在实际应用的过程中，二茂铁在水中分散性不足，在溶液中易发生“团聚”现象，从而导致其催化效率低。本研究旨在寻找经济简单的方法来对二茂铁进行改性从而提高它在水溶液中的分散性，增加其对污染物的催化降解能力，最终选取了表面活性剂聚丙烯酰胺 10 (CPAM 10) 和蒙脱石对二茂铁进行负载，合成了两种二茂

铁基催化剂，并通过亚甲基蓝（Methylene blue, MB）评价了两种催化剂的催化降解能力选出最优反应条件，然后在最优反应条件下探究反应体系对诺氟沙星（Norfloxacin, NOR）进行催化降解的性能和机制。主要研究内容如下：

（1）通过利用阳离子表面活性剂 CPAM 10 的临界胶束浓度特性，通过表面活性剂改性二茂铁合成了一种分散型二茂铁基催化剂，有效提高了二茂铁在溶液中的分散性。其对 MB 表现出了高效的降解活性，改性后分散型二茂铁基催化剂最适 pH 范围有了显著扩大，且在未加光催化条件下 15 min 后对浓度为 31.25 μM 的 MB 降解效率达到了 96.37%、加光催化的条件下 5 min 后 MB 的降解效率在 90.50%。在未加光催化的条件下，占据主导地位的是 $\cdot\text{OH}$ ，而在光照条件下，体系中主要活性物种为 $\text{O}_2\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ ，其中 $\text{O}_2\cdot^-$ 占据较优位置。

（2）利用蒙脱石的阳离子可交换性对二茂铁进行改性，经由二茂铁的鎓盐化过程，得到改性之后的二茂铁基蒙脱石（Fc-MMT），然后通过其对 MB 的协同吸附降解试验进行系统吸附催化活性评价，研究发现改性后的二茂铁基蒙脱石（Fc-MMT）在 MB 浓度为 100 mg/L、 H_2O_2 浓度为 25.00 mM、温度为 25 $^\circ\text{C}$ 、催化剂添加量为 0.50 g/L、pH=5.00 条件下对 MB 的吸附降解效率达到了 98.52%，反应体系在降解过程中发挥主要作用的自由基是 $\cdot\text{OH}$ ，有利于染料等有机污染物分子的快速应化去除。

（3）在成功合成两种二茂铁基催化剂并利用 MB 对其催化降解

性能进行评价后，在最优反应条件下，以 NOR 为目标污染物，探究合成的材料对 NOR 的去除能力，结果表明，使用 CPAM 10-Fc 对诺氟沙星吸附降解效果进行研究，在反应前后对 NOR (20 mg/L) 的吸附降解效率达到了 98.83%。使用 Fc-MMT 对 NOR 吸附降解效果进行研究，在反应前后对 NOR (20 mg/L) 的吸附降解效率达到了 98.50%。综上所述，利用容易检测的探针分子对催化体系进行筛选，以最优的筛选结果对实际目标污染物进行降解，是一种行之有效的策略。可以节约人力物力，提升研发速度。为环境工程方法的快速迭代开发夯实理论基础。

关键词：诺氟沙星，亚甲基蓝，二茂铁，芬顿反应，催化

Study on the mechanism of dispersed ferrocene-based catalysts to promote the degradation of methylene blue and norfloxacin

ABSTRACT

Antibiotics play an important role in the treatment of human and animal diseases, but they are often not completely metabolized in the actual application process, which results in the residual antibiotics flowing into environmental water bodies through various channels, posing potential environmental risks and threatening human health. Among many antibiotic removal methods, advanced oxidation is widely favored for its advantages of fast reaction and good effect, among which Fenton reaction, as a kind of advanced oxidation technology, is easy to operate, has high processing efficiency, and is also the basis of many advanced oxidation technologies, which is widely used, so Fenton oxidation technology is proposed to be used to remove norfloxacin. In the process of Fenton reaction it is often necessary to find a suitable redox-performing material to make H_2O_2 and the valence metal undergo electron gain and loss to form $\cdot\text{OH}$, so as to realize the efficient degradation of pollutants. Ferrocene (FeCp_2) is an organic transition metal compound with aromatic properties, stable chemical properties and good redox cycling ability, which is a good catalyst for Fenton reaction. However, in the process of practical application, ferrocene has insufficient dispersibility in water and is prone to "agglomeration" in solution, which leads to its low catalytic efficiency.

In this study, we aimed to find an economical and simple way to

modify ferrocene to improve its dispersion in aqueous solution and increase its catalytic degradation ability for pollutants. Finally, two ferrocene-based catalysts were synthesized by loading ferrocene with the surfactant polyacrylamide 10 (CPAM 10) and montmorillonite, and the optimal reaction conditions were selected by evaluating the catalytic degradation ability of the two catalysts through methylene blue (MB). The optimal reaction conditions were selected by evaluating the catalytic degradation ability of the two catalysts through MB, and then the catalytic degradation of norfloxacin (Norfloxacin, NOR) by the reaction system was investigated under the optimal reaction conditions. The main research contents are as follows:

(1) A dispersed ferrocene-based catalyst was synthesized through surfactant-modified ferrocene by taking advantage of the critical micelle concentration property of the cationic surfactant CPAM 10, which effectively improved the dispersion of ferrocene in solution. The modified dispersed ferrocene-based catalyst showed efficient degradation of methylene blue. It was found that the optimum pH range of the Fenton-like reaction for the degradation of MB was increased after the addition of the modified dispersed ferrocene-based catalyst, and the degradation efficiency of MB reached 96.37% at a concentration of 31.25 μM after 15 min without photocatalysis and 90.50% after 5 min with photocatalysis. The degradation efficiency of MB was 90.50% after 5 min of photocatalysis. In addition, under the condition of no photocatalysis, $\cdot\text{OH}$ was the main free radical in the reaction process, while after the addition of photocatalysis, the catalytic degradation of MB in the reaction system mainly relied on $\text{O}_2\cdot^-$ and $\cdot\text{OH}$, of which $\text{O}_2\cdot^-$ played a major role.

(2) The cation exchangeability of montmorillonite was utilized to

modify ferrocene, and the modified ferrocene-based montmorillonite (Fc-MMT) was obtained, and then the synergistic adsorption degradation of MB was evaluated by the synergistic adsorption degradation test with different influencing factors, and it was found that the modified ferrocene-based montmorillonite (Fc-MMT) could be used in the reaction system when the concentration of MB was It was found that the adsorption degradation efficiency of modified ferrocenyl montmorillonite (Fc-MMT) reached 98.52% under the conditions of MB concentration of 100 mg/L, H_2O_2 concentration of 25.00 mM, temperature of 25°C, catalyst addition of 0.50 g/L, pH=5.00, and the free radical that played a major role in the degradation process of the reaction system was $\cdot\text{OH}$, which has great potential in treating the dyes and other organic pollutants.

(3) After successfully synthesizing two ferrocene-based catalysts and evaluating their catalytic degradation performance using MB, the removal ability of the synthesized materials for NOR was investigated using norfloxacin as the target pollutant under the optimal reaction conditions, and the results showed that the adsorption degradation effect of NOR was investigated using CPAM 10-Fc, and the adsorption degradation of NOR (20 mg/L) before and after reaction The efficiency reached 98.83%. The adsorption and degradation of NOR using Fc-MMT showed that the adsorption and degradation efficiency of NOR (20 mg/L) before and after the reaction reached 98.50%.

Li Kaixin (Environmental Science and Engineering)

Supervised by Hong Ran

KEY WORDS: norfloxacin, methylene blue, ferrocene, Fenton reaction, catalysis

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 水体中抗生素污染概述	1
1.1.1 水体中抗生素污染现状	1
1.1.2 水中抗生素来源及危害	2
1.2 高级氧化技术对抗生素的去除研究现状	2
1.2.1 臭氧氧化法	3
1.2.2 电化学氧化法	4
1.2.3 声化学氧化法	4
1.2.4 光催化氧化法	4
1.2.5 Fenton 和类 Fenton 氧化法	5
1.3 研究意义与内容	6
1.3.1 研究意义	6
1.3.2 研究内容	7
1.3.3 技术路线	7
第 2 章 试验材料及二茂铁基催化剂的制备	9
2.1 实验试剂与器材	9
2.1.1 实验材料与试剂	9
2.1.2 实验仪器与设备	10
2.2 表面活性剂-二茂铁基催化剂的制备	10
2.2.1 表面活性剂临界胶束浓度的测定	10
2.2.2 二茂铁在表面活性剂中的负载情况	11
2.2.3 最优表面活性剂的筛选及催化剂制备	11
2.3 蒙脱石-二茂铁基催化剂的制备	11
2.3.1 钠基蒙脱石的制备	11
2.3.2 二茂铁基蒙脱石的制备	12
第 3 章 二茂铁的水相分散机理及其催化降解亚甲基蓝研究	13
3.1 引言	13
3.2 试验方法	15

3.2.1 临界胶束浓度的测定	15
3.2.2 二茂铁在表面活性剂中的负载量测定	15
3.2.3 表征方法	16
3.2.4 CPAM 10-Fc 对亚甲基蓝的降解性能评价方法	16
3.3 表征分析	18
3.3.1 SEM、XRD、FTIR 分析	18
3.3.2 胶体粒径测试	19
3.3.3 表面活性剂临界胶束浓度测定	19
3.3.4 pH 对二茂铁分散性的影响	21
3.4 CPAM 10-Fc 芬顿催化性能评价	22
3.4.1 改性 Fc 和 Fc 芬顿催化性能对照试验	22
3.4.2 pH 影响因素试验	22
3.4.3 温度影响因素	23
3.4.4 污染物浓度影响因素试验	24
3.4.5 催化剂添加量试验	25
3.4.6 H ₂ O ₂ 浓度	26
3.4.7 腐殖酸浓度试验	26
3.4.8 离子强度影响试验	27
3.4.10 反应活化能	32
3.5 小结	32
第 4 章 紫外光诱导下二茂铁基蒙脱石的高效负载及其协同吸附降解亚甲基蓝的研究	34
4.1 引言	34
4.2 试验方法	36
4.2.1 钠基蒙脱石的制备	36
4.2.2 二茂铁基蒙脱石的制备	36
4.2.3 表征方法	36
4.2.4 吸附降解试验	37
4.3 表征分析	38
4.3.1 SEM 分析	38
4.3.2 XRD 分析	39

4.3.3 FT-IR 分析	41
4.3.4 BET 分析	41
4.3.5 XPS 分析	42
4.4 吸附降解性能研究	43
4.4.1 pH 影响因素	43
4.4.2 吸附动力学	44
4.4.3 吸附等温线	45
4.4.4 催化剂添加量	45
4.4.5 离子强度影响因素	46
4.4.6 腐殖酸影响因素	47
4.4.7 自由基淬灭试验	47
4.5 吸附-降解机制研究	48
4.6 小结	49
第 5 章 二茂铁基催化剂降解诺氟沙星机理研究	50
5.1 引言	50
5.2 试验方法	52
5.2.1 CPAM10-Fc 催化降解试验	52
5.2.2 Fc-MMT 吸附降解试验	52
5.3 CPAM10-Fc 催化降解诺氟沙星机理研究	53
5.3.1 pH 影响因素	53
5.3.2 对照试验	53
5.3.3 温度影响因素	53
5.3.4 催化剂添加量	54
5.3.5 腐殖酸影响因素	54
5.3.6 自由基淬灭试验	55
5.3.7 CPAM10-Fc 催化降解 NOR 机理	56
5.4 Fc-MMT 吸附降解诺氟沙星机理研究	57
5.4.1 pH 影响因素	57
5.4.2 对照试验	57
5.4.3 温度影响因素	58
5.4.4 催化剂添加量影响因素	58

5.4.5 腐殖酸影响因素	58
5.4.6 自由基淬灭试验	59
5.4.7 Fc-MMT 吸附-催化降解 NOR 机制研究.....	60
5.5 小结	61
第 6 章 结论与展望	62
6.1 结论	62
6.2 创新点	63
6.3 展望	64
参考文献.....	65
攻读学位期间发表的学术论文及专利	81
致谢	82

第1章 绪论

1.1 水体中抗生素污染概述

1.1.1 水体中抗生素污染现状

抗生素的开发是为了帮助人类对抗病原体。它们为人类医疗保健、畜牧业水产养殖、污水处理和其他行业做出了重大贡献¹。抗生素可以通过干扰细菌细胞壁合成并影响蛋白质合成和核酸代谢来杀死和抑制病原菌并具有抗菌作用。现如今新型污染物（Emerging Contaminants, EC）已经正式将抗生素归类进去。抗生素的持久性积累，会使环境生物产生耐药性，对环境生物构成潜在威胁。如图 1-1 所示是环境中抗生素的可能途径许多研究人员研究了抗生素在环境中的发生、分布、迁移和转化行为，以及它们与微生物的相互作用机制，包括抗生素在微生物种群中的电子传输和抗生素耐药性的发生。然而，环境中的抗生素具有半持久性、隐蔽性和难以检测的性质，这导致缺乏抗生素的风险系统、浓度阈值和排放标准。因此，需要对抗生素在环境中的分布、迁移和转化进行进一步研究。

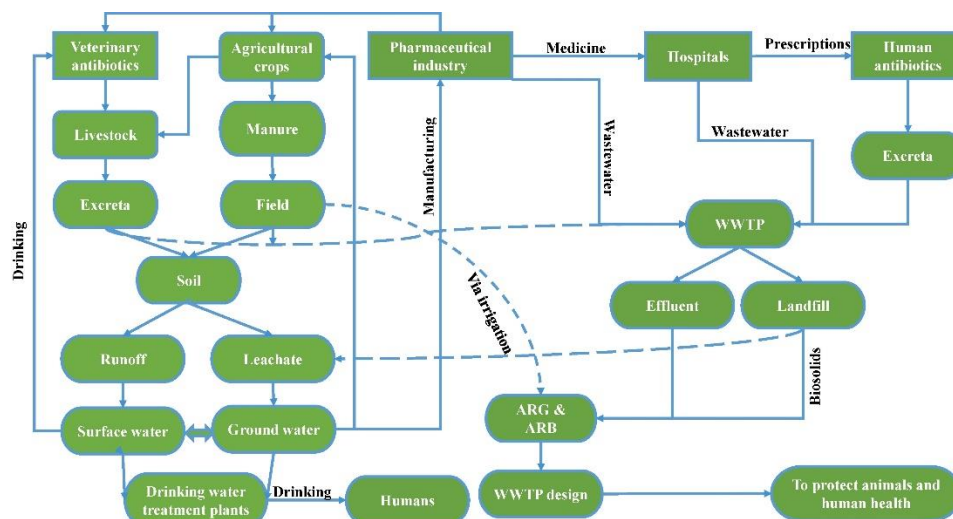


图 1-1 抗生素在环境中的迁移转化途径²

Fig 1-1 Migration and transformation pathways of antibiotics in the environment²

抗生素因其具有生物活性的抗菌、抗真菌和抗寄生虫活性，被广泛用于治疗人和动物细菌感染的药物中^{3,4}。氟喹诺酮类（Fluoroquinolones, FQ）抗生素是畜牧业、动物水产养殖和人类医学中最常用的抗生素，因为它们在治疗泌尿道、胃肠道、腹部和呼吸道方面具有广泛的抗菌活性⁵。FQ 抗生素在抗菌药、畜牧业和

水产养殖中广受青睐。FQ 抗生素的飞速发展和使用量的增加，也产生了大量抗生素废水。FQ 抗生素通过不同的途径进入环境当中并逐渐积累。市政管道和农场用水的污水未经处理就排入当地水道，这也增加了水中抗生素的浓度。FQ 抗生素被认为是主要的污染抗生素之一⁶。人类旅行、动物迁移和食品进出口也增加了抗生素在世界范围内的移动。FQ 抗生素经常存在于世界各地的废水、生物固体、土壤和沉积物中。根据世界卫生组织的一份报告，FQ 抗生素对人类健康构成严重威胁，并且在环境中广泛存在。

1.1.2 水中抗生素来源及危害

氟喹诺酮类抗生素（FQ）因其广谱浓度依赖性毒性特征，对细菌、哺乳动物细胞及植物等生物体均存在显著生态风险。当前研究多聚焦于不同暴露途径（如口服、吸附及注射）对生物体的毒性效应评估。值得注意的是，随着含 FQ 残留的食品摄入量增加，其通过食物链传递对人类健康造成的潜在威胁日益凸显。这类抗生素的环境行为特征与其抗菌活性呈现显著相关性，其分子结构中哌嗪环取代基的差异性直接导致环境介质中赋存形态的多样性，进而影响吸附特性与环境归趋。研究证实，FQ 与其他污染物形成的复合体系可产生复杂的协同/拮抗毒性效应，现有数据主要通过体外细胞实验与活体动物模型揭示其单一及联合毒性作用机制。尽管标准化的毒性评估体系能够精确表征化合物的剂量-效应关系，但关于 FQ 在环境介质中的结构转化行为及其引发的生物富集效应仍存在显著认知空白。深入解析 FQ 的毒性作用路径不仅对完善生态风险评估模型具有关键价值，更有助于揭示其诱导耐药基因传播的分子机制，为制定环境抗生素管控策略提供理论支撑。

1.2 高级氧化技术对抗生素的去除研究现状

高级氧化技术（Advanced Oxidation Processes, AOPs）其原理是通过产生活性自由基（以羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 为主， $E_v=2.8\text{ V}$ ）实现污染物的去除的一种方法。相较于传统工艺，AOPs 具备如下优势：

- 1) **高效矿化能力**：通过自由基的强氧化性实现污染物的降解；
- 2) **广谱适用性**：自由基非选择性使其适用于多数有机污染物的去除；

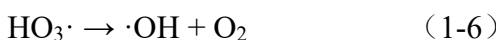
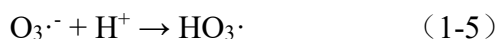
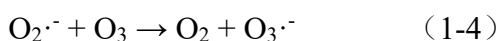
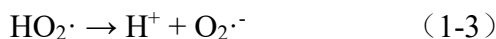
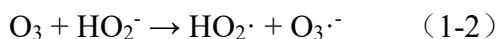
- 3) **环境友好特性**: 降解产物生态毒性显著降低, 无持久性副产物残留;
- 4) **工艺兼容性强**: 可常温常压下操作, 通过调节反应条件匹配不同水质处理需求。

根据自由基生成原理和催化条件的不同, 主流 AOPs 技术可分为五类: 臭氧氧化法⁷、电化学氧化法⁸、超声催化氧化法⁹、光催化氧化法¹⁰以及芬顿氧化工艺¹¹。这些方法通过能量输入与催化剂协同作用, 持续推动水处理技术向高效绿色方向发展。

1.2.1 臭氧氧化法

臭氧氧化技术自由基氧化机制则通过臭氧链式分解产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 该活性粒子具有非选择性氧化特征, 其生成路径涉及多个关键步骤: O_3 在碱性环境中首先生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$ (式 1-2) $\rightarrow$ 质子化形成过氧自由基($\text{HO}_2^{\cdot}$) (式 1-3) $\rightarrow$ 与臭氧反应生成臭氧自由基($\text{O}_3^{\cdot-}$) (式 1.4) $\rightarrow$ 质子化裂解释放 $\cdot\text{OH}$ (式 1.5-1.6)。

该技术在实际应用中存在臭氧利用率低、矿化不彻底等问题。Li 等¹²开发了混合过氧化凝固/臭氧化工艺, 在 20 分钟内苯酚去除率达到 100%, 苯酚矿化率在 60 分钟内达到 80%, 能耗低至 0.35 kWh/g TOC。Masood 等¹³首次将载有 Fe-Zn 的 5A 沸石作为混合反应器中的催化剂, 使用电絮凝和催化臭氧化相结合的工艺对酒石酸泰乐菌素的降解率达到了 99%。当前研究热点聚焦于臭氧协同技术的开发应用, 这类技术通过协同强化自由基生成机制, 一方面能氧化效能, 另一方面能拓展了可处理污染物的种类范围, 为新型污染物治理提供了创新解决方案。



1.2.2 电化学氧化法

电化学氧化技术利用阳极电压促使水分子解离生成羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)，通过其强氧化作用实现对大分子有机物的降解去除。该技术因具备高效降解、广谱适用、操作便捷和环境友好等优势，在有机废水处理领域得到广泛应用。针对不同抗生素污染物的处理效果，近年研究取得显著进展：Babatope O.等¹⁴在 2.0 V 偏置电位、40 W 超声功率和 10 mm 电极探针距离的最佳条件下，应用声电化学降解 (SEC) 分别在 180 分钟内对 ZVD 和 PCM 产生了 68.10%和 57.86%的降解效率。Ning 等¹⁵制备了高性能 CuS/ZnO 压电催化剂，在 MB 降解过程中表现出优异的性能，40 min 内对 MB 达到 94.7%的去除率。该技术特别适用于电导率高、低浓度抗生素废水，常温常压条件即可实现非选择性降解。核心突破点在于电极材料开发以及污染物降解效率的提高。当前研究重点集中于开发兼具高催化活性与环境友好特性的新型电极材料，以推动该技术的工业化应用进程。

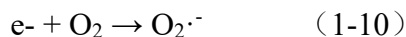
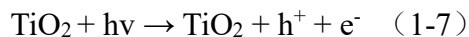
1.2.3 声化学氧化法

声学-化学氧化法也被称为超声波氧化方法，该方法主要是通过产生超声空化，通过高温高压条件生成 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质，以实现废水中有机污染物的降解。该技术通常与其他氧化技术联用来提高效能。Bendjelloul 等¹⁶通过声化学技术与响应面曲线结合，模拟出了反应最佳条件并通过实验得出在此条件下对青霉素 G 的去除效率达到 97%。Görmez 等¹⁷使用超声辅助共沉淀法合成了 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-GO}$ 和 $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4$ 纳米复合材料并通过超声辅助与光催化相结合实现了对双酚 A 100%的去除率。将超声技术与其他方案相耦合效益显著，能够达到降本增效的目的。然而，为了提高该技术抗生素废水的应用，还需要持续地探讨和试验这些工艺。

1.2.4 光催化氧化法

光催化氧化法是光与催化剂结合产生强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ ，达到去除有机污染物的目的¹⁸。因此光和催化剂是促进光催化氧化反应的必要条件¹⁹。在反应溶液中， H_2O 分子在催化剂的作用下，产生氧化能力极强的 $\cdot\text{OH}$ ，从而氧化降解各种有机物。现在比较常见的是基于 TiO_2 为催化剂光催化氧化法 (UV/TiO_2)。UV/TiO₂ 氧

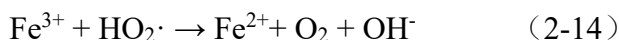
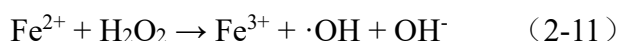
化法是催化剂 TiO_2 在紫外光照后，激发产生电子、空穴，在表面产生大量的羟基，产生的空穴首先被表面羟基捕获，形成强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ ，从而氧化降解污染物²⁰，反应如下：



Park 等²¹采用 UV/ TiO_2 高级氧化工艺研究了从实际牲畜废水流出物中去除 17 种抗生素的情况。UV 光解显示出良好的抗生素去除效率。UV/ TiO_2 系统在 60 min 光照时间内去除了 90% 以上的抗生素。该技术处理抗生素废水的优势：①适用范围广；②降解效率高，降解更彻底；③不产生二次污染，因此受到人们的青睐。

1.2.5 Fenton 和类 Fenton 氧化法

Fenton 氧化法作为高级氧化技术的一种，主要是 Fe^{2+} 与 H_2O_2 发生反应生成 $\cdot\text{OH}$ ，从而达到降解有机污染物的目的。该方法处理效果好、操作简单，应用前景很广泛。基本原理反应式如下：



Fenton 技术的应用十分广泛，Soriano-Molina 等²²发现，在 5 cm 深的 RPR 装置中使用 Fe-EDDS 试剂处理后 15 分钟内，超过 80% 的新兴污染物（CEC）得到了有效分解。Qiong 等²³用铁基催化剂（ $\text{GFe}_{0.5}$ ）用于林可霉素的 Fenton 氧化，结果表明添加 0.01 g/L 的 $\text{GFe}_{0.5}$ 催化剂在反应 90 分钟后导致 93.85% 的降解。提高催化剂的剂量后林可霉素在 10 min 内完全去除。然而 Fenton 氧化法在应用的

过程中也存在一些缺点，比如 pH 适用范围较窄、易造成二次污染等问题为了解决上述缺点，许多研究人员与其他工艺联用组成新的类 Fenton 氧化法，从而增加 Fenton 法对有机物的降解能力，减少试剂用量，降低处理成本，其对水污染防治，尤其难降解抗生素方面有着重要意义。

1.3 研究意义与内容

1.3.1 研究意义

近年来随着新感染的出现，抗生素在治疗人类疾病等方面广泛使用，抗生素也作为生长促进剂广泛用于水产养殖业²⁴，且近年来抗生素的使用量不断增加。抗生素在使用的过程中由于其不能被完全代谢，会导致被代谢的部分通过各种途径排入到环境水体当中²⁵。经调研发现，安徽芜湖附近的江河水体中均能检测到各种类型的抗生素，以氟喹诺酮类浓度最高（上浮水 80.63 ng/L，沉积物 132.7 ng/L）^{26,27}。这类抗生素因其售价低，效果好的优势被广泛用于养殖业³，因此需要迫切的处理水体中的抗生素污染问题，避免对人类健康构成伤害。

芬顿反应是高级氧化法的核心反应和机理，它是一种以羟基自由基为主要氧化物质的染料废水处理方法。经典 Fenton 法 pH 值适用范围窄，稳定性差，产生大量铁泥，属于危险废物。因此，开发新型 Fenton 催化剂来解决这些问题对水污染控制工程具有重要意义。

二茂铁（Ferrocene， $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 或 Fc）是一种有机过渡金属化合物，其特征是单个铁中心由两个环戊二烯环配位。二茂铁由于其优异的氧化还原循环能力、稳定性和商业可用性，在各个领域得到了广泛的应用然而，二茂铁在水中的溶解度较低（ $4.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， 25°C ），容易发生聚集，限制了其催化效果，为了提高其水溶性，一些研究者通过化学合成在环戊二烯环上引入亲水性基团，但这种方法成本高，制备复杂，产量低，限制其在实际污染控制案例中的应用。因此，有必要寻找一种与 Fenton 反应相兼容的经济高效且易于使用的二茂铁分散方法，以满足环境工程应用的需要。

1.3.2 研究内容

本研究通过寻找经济简单的方法来对二茂铁进行改性从而提高它在水溶液中的分散性，增加其对污染物的催化降解能力，最终选取了表面活性剂聚丙烯酰胺 10（CPAM 10）和蒙脱石对二茂铁进行负载，合成了两种二茂铁基催化剂，并通过亚甲基蓝评价了两种催化剂的催化降解能力选出最优反应条件，然后在最优反应条件下探究反应体系对诺氟沙星（NOR）进行催化降解的性能和机制。具体研究内容如下：

（1）利用 CPAM 10 的临界胶束浓度下的增溶特性，通过表面活性剂改性二茂铁合成了一种 CPAM 10-Fc 催化剂，通过 SEM、XRD 等表征技术对理化性质进行分析，以亚甲基蓝（Methylene blue, MB）为探针污染物，通过 pH、温度、污染物浓度、催化剂添加量、离子强度等环境因素试验探究其催化降解性能，确定最佳反应条件，并通过自由基淬灭试验确定了参与反应的主要自由基。

（2）利用蒙脱石的阳离子可交换性对二茂铁进行改性，得到改性之后的二茂铁基蒙脱石（Fc-MMT），通过 SEM-EDS、XRD、FTIR、XPS、BET 等表征技术对理化性质进行分析，以 MB 为污染物，通过 pH、温度等一系列环境因素试验探究其催化降解性能，确定最佳反应条件，并结合表征分析和动力学模型分析了 MB 在 Fc-MMT 上的降解机制。

（3）在成功合成两种二茂铁基催化剂并利用 MB 对其催化降解性能进行评价后，在最优反应条件下，以诺氟沙星为目标污染物，探究合成的材料对诺氟沙星的去除能力，并结合表征手段及 NOR 的理化性质对 NOR 的降解机理进行探讨。

1.3.3 技术路线

本研究技术路线见图 1-2：

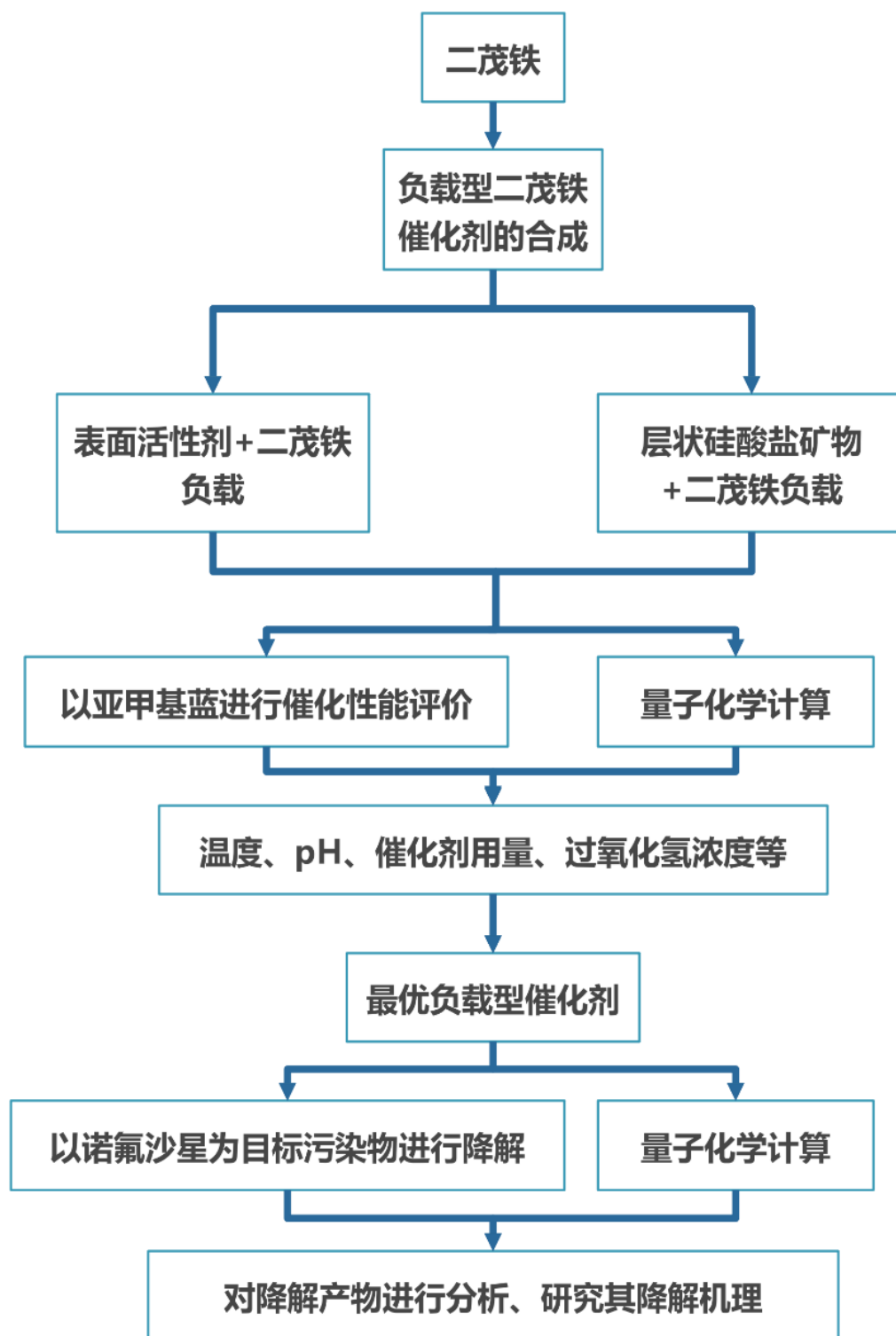


图 1-2 本研究技术路线

Fig. 1-2 Technical route of this study

第 2 章 试验材料及二茂铁基催化剂的制备

2.1 实验试剂与器材

2.1.1 实验材料与试剂

本研究所使用的主要实验试剂如表 2-1 所示。为了保证实验的准确性，实验过程中，所有的溶液均使用电阻率为 $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 的实验用水进行配置，污染物的储备液置于冰箱中冷藏避光保存，其余溶液均现配现用。

表 2-1 实验所用化学试剂

Table 2- 1 List of chemical reagents in the experiment

试剂名称	化学式	规格	生产厂家
诺氟沙星	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$	$\geq 98\%$	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
亚甲基蓝	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	$\geq 70\%$	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
氢氧化钠	NaOH	分析纯	广东广试试剂科技有限公司
二茂铁	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
腐殖酸	$\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_6$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
高氯酸	HClO_4	分析纯	成都科隆化学品有限公司
过氧化氢	H_2O_2	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氯化钠	NaCl	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
硝酸钠	NaNO_3	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
碳酸氢钠	NaHCO_3	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
碳酸钠	Na_2CO_3	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水硫酸钠	Na_2SO_4	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
甲醇	CH_3OH	HPLC 级	安徽天地高纯溶剂有限公司
十六烷基三甲基溴化铵	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
己基三甲基溴化铵	$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{BrN}$	分析纯	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
十二烷基苯磺酸钠	$\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
对苯醌	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$	$\geq 97\%$	上海麦克林生化科技有限公司

注：试验使用的聚丙烯酰胺如下：阳离子型 PAM（CPAM 10、CPAM 30）、阴离子型 PAM

(APAM 1200、APAM 1500、APAM 1800)、非离子型 PAM (NPAM)，均购自河南上诚环保科技有限公司（中国，河南）。

2.1.2 实验仪器与设备

本研究试验所用仪器设备如表 2-2 所示。

表 2-2 实验所用仪器设备
Table 2- 2 Instrumentation used for experiments

仪器名称	型号	生产厂家
磁力搅拌器	SN-MS-3D	上海尚谱仪器设备有限公司
低温恒温槽	SN-DHC-0506	上海尚谱仪器设备有限公司
台式高速离心机	LC-LX-H185C	上海力辰邦西仪器科技有限公司
多管漩涡混匀仪	HT-200	南京贝登医疗股份有限公司
集热式恒温磁力搅拌器	DF-101S	郑州长城科工有限公司
电子天平	BSA224S	赛多利斯科学仪器（北京）有限公司
纯水仪	UP-1830	沃特尔水处理设备有限公司
pH 测定仪	PHS-25	上海雷磁仪器厂
纳米粒度及 zeta 电位分析仪	Zetasizer Pro	马尔文帕纳科公司
紫外分光光度计	UH-5300	日本日立公司
傅里叶红外光谱仪	Thermo Fisher	美国赛默飞世尔科技
扫描电子显微镜	MIRA LMS	泰思肯贸易有限公司
EDS 能谱仪	MIRA LMS	泰思肯贸易有限公司
X 射线衍射仪	SmartLab SE	美国赛默飞世尔科技
全自动比表面积和孔径分析仪	ASAP 2460	麦克默瑞泰克有限公司

2.2 表面活性剂-二茂铁基催化剂的制备

2.2.1 表面活性剂临界胶束浓度的测定

表面活性剂具有增色效应，即最大紫外吸收波长和吸光度随着浓度的增加而增大²⁸，利用该性质每种表面活性剂选择不同浓度梯度，用不同浓度下特征波长处的吸光度对数与浓度的对数作图，拐点的浓度即为表面活性剂的临界胶束浓度

²⁸。利用该方法测定九种不同表面活性剂的临界胶束浓度。

2.2.2 二茂铁在表面活性剂中的负载情况

2.2.2.1 二茂铁在不同浓度表面活性剂中的负载情况

在 50 mL 玻璃管中分别配置 5 种不同浓度梯度的表面活性剂（表面活性剂的不同浓度中包含临界胶束浓度：聚丙烯酰胺浓度梯度为 500、1000、1500、2000、2500 mg/L）20 mL，然后分别在玻璃管中加入 0.01 g 的二茂铁，在多管漩涡混匀仪中震荡 8 h，然后取震荡之后的溶液 4 mL 于 10 mL 的离心管中，在离心机中 12000 rpm 离心 10 min，取上清液在 250 nm 波长处测定其吸光度²⁹。

2.2.2.2 二茂铁在不同 pH 的表面活性剂中的负载情况

将玻璃管中不同浓度的表面活性剂溶液的 pH 调至 3、7、11，然后分别在玻璃管中加入 0.01 g 的二茂铁，在多管漩涡混匀仪中震荡 8 h，然后取震荡之后的溶液 4 mL 于 10 mL 的离心管中，在离心机中 12000 rpm 离心 10 min，离心后取上清液在紫外分光光度计上测定 250 nm 处的吸光度。

2.2.3 最优表面活性剂的筛选及催化剂制备

通过不同的表面活性剂在不同 pH 条件下对 Fc 的负载情况，筛选出最优的表面活性剂，然后将该表面活性剂配置成临界胶束浓度，分别在玻璃管中加入 0.01 g 的二茂铁，在多管漩涡混匀仪中震荡 8 h，即得到所制备的表面活性剂-二茂铁基催化剂。

2.3 蒙脱石-二茂铁基催化剂的制备

2.3.1 钠基蒙脱石的制备

采用物理化学混合的方法³⁰合成并纯化钠基蒙脱石：将 10 g 原料蒙脱石加入 500 mL NaOH 溶液中，NaOH 溶液浓度为 1 M，在 90±1℃的恒温条件下搅拌 2 小时，然后将烧杯浸入冰浴中快速冷却。将混合物离心，分离出小于 2 μm 的颗粒。最后的样品用去离子水冲洗几次，并在 110℃ 下干燥，干燥后的蒙脱石经过研磨过 200 目筛后得到钠基蒙脱石（Na-MMT）粉末。

2.3.2 二茂铁基蒙脱石的制备

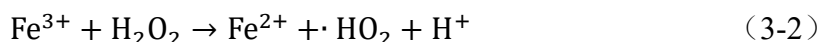
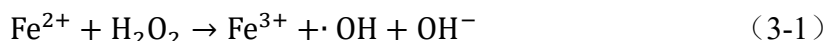
在石英管中加入 200 mL 去离子水，将去离子水的 pH 调节为 3.00，然后将 0.5 g 的二茂铁加入到去离子水中，在多通道光催化反应装置中开启紫外灯在紫外条件下 900 rpm 转速搅拌 1 h，然后加入 1.0 g 钠基蒙脱石至石英管中 900 rpm、30℃条件下搅拌 8 h，静置沉淀 30 min 后离心去除上清液，将沉淀物用去离子水冲洗 3 遍后 110℃下烘干，烘干后研磨得到二茂铁基蒙脱石（Fc-MMT）粉末。

第3章 二茂铁的水相分散机理及其催化降解亚甲基蓝研究

3.1 引言

近年来, 药物、个人护理产品、染料等新出现的污染物因其在环境中的累积而受到广泛关注³¹。在工业排放的污染地表水的废水中, 染料占了很大一部分³²。根据世界银行的数据, 纺织和印染行业造成的水污染约占 17-20%³³。染料是最容易受到影响的有机水污染物³⁴。水中的染料污染可能会对人类产生过敏、失明、化学中毒和眩晕等症状³⁵。目前市面上有超过 10 万种商业染料, 纺织染料的消耗量每年达到了 1 万吨³⁶。染料具有复杂的芳香结构和极高的稳定性, 这使得分解染料分子具有一定的难度³⁷。亚甲基蓝 (MB) 是最常用的染料之一, 主要用于印染织物、棉花和单宁等方面, 也可作为皮革染色的指示剂, 其使用已被证实会对健康造成一系列不良影响, 如眼睛灼伤、反流、黄疸、组织坏死和头晕^{38,39}。此外, 亚甲基蓝在水中积聚抑制阳光的穿透, 从而在一定程度上阻碍光合作用⁴⁰。这种染料的广泛使用和向环境中的不当排放会导致其生物累积, 对水生生物造成严重破坏。因此, 有必要开发处理含有这类难降解污染物的污染水和废水的技术。

随着人们生活水平的提高, 需要更高效、低成本的废水处理技术⁴¹。高级氧化技术 (AOPs) 是降解废水中难降解有机污染物的有效解决方案之一⁴²。AOPs 可激活系统中的 PMS, 产生高活性自由基, 如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{HO}^{\cdot}$ 等。而芬顿工艺因其降解效率高, 处理速率快及操作简单而被广泛应用。芬顿工艺主要是利用羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 具有很强的氧化能力, 在去除新出现的污染物方面表现出良好的性能, 因此被广泛用于去除废水中的持久性有机化合物⁴³。传统的 Fenton 工艺存在 pH 应用范围窄、稳定性差和二次污染等问题⁴⁴。芬顿反应的主要反应过程如下:



Fenton 反应中, Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的 (3-1) 速率为 $70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, 而 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的反应速率仅为 $0.01\text{-}0.02 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, 由此可见 (3-2) 是芬顿反应的速决步, 这就会

导致体系中铁离子的循环受阻以 Fe^{3+} 的形式积累，且芬顿反应的 pH 范围窄，通常在 pH=2-4 的酸性范围内芬顿反应才能很好地进行⁴⁵。因此，开发、寻找、优化芬顿反应的催化剂是一个重要的研究方向。经典的硫酸亚铁等离子化合物催化剂具有良好的催化效果，但存在“铁泥”产量大、催化过程中慢阶段反应速率低等缺点，促使以铁原子为催化核心的配位或负载型催化剂得到发展和应用，如 Wang 等人将单原子铁位点锚定在氮掺杂的生物炭上，并与锐钛矿 TiO_2 偶联合成了一种新型的生物炭负载单原子催化剂，同等光催化条件下该催化剂对抗生素磺胺甲恶唑（SMX）的降解效率比纯 TiO_2 提高约 4.3 倍⁴⁶。Du 等人利用假单胞菌 sp. F2 制备生物源性 Fe-Mn 氧化物（bio- FeMnO_x ）用于光芬顿降解氧氟沙星，其催化活性比普通的 Fe-Mn 氧化物提高 2 倍⁴⁷。

二茂铁是一种有机过渡金属化合物，由于其铁（II）中心具有丰富的化学性质，近年来已被广泛应用于多个领域⁴⁸。Fc 分子中的电子供体-受体共轭结构⁴⁹使其具有良好的氧化还原循环能力和高稳定性，因而电催化中常用二茂铁作为电极材料，如 Divyapriya 等人⁵⁰将二茂铁改性用于电化学反应中发现其可以完成 5 次循环保持良好的稳定性，Wang 等人⁴⁵将二茂铁用于催化非均相类 Fenton 反应中亚甲基蓝的降解实验中发现二茂铁可以完成 3 次循环而保持稳定。此外，二茂铁作为一种终端化工产品、其价格低廉，容易获得，具有成为良好的工程类芬顿催化剂的潜力。但二茂铁水溶性极差，易发生团聚，使其催化能力难以发挥（25℃时在水中的溶解度只有 $4.25 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）⁵¹。为了改善其水溶性，一部分人通过化学合成方法往其茂环上引入亲水基团，如 Dou 等人设计并合成了一种两亲性的聚二茂铁硅烷基高分子（PFC），在每个重复单元中具有疏水主链和亲水羧酸侧基⁵²，在催化领域具有很好的应用前景⁵³，但该方法具有成本高，制备过程复杂，产量小等缺点，限制了其在污染控制中的使用。除此之外还有研究使用二维或三维的石墨烯或 MOF 等材料对二茂铁进行负载，如 Liu 等研究合成出一种由石墨碳氮和二茂铁组成的新型异质结构复合材料可以在可见光照射以及较宽的 pH 范围内快速降解双酚 A⁵⁴，该材料具有高稳定性和优异的光催化性能，但该材料的制备过程复杂且需要分离纯化才能获得催化效果良好的复合材料。

表面活性剂是指加入少量能使溶液体系的界面状态发生明显变化的物质，由

亲水性头部和疏水性尾部组成⁵⁵。当溶液中的表面活性剂分子浓度增加时，其结构会从单分子转变为球状胶束，通常认为此时的浓度为临界胶束浓度(CMC)²⁸，临界胶束浓度下表面活性剂的许多物理化学性质会发生突变⁵⁶，例如表面张力⁵⁷、黏度等，表现出增溶、乳化的作用。球状胶束外部被亲水端包裹，内部是疏水性尾部并能够吸附一些非极性基团等。表面活性剂在水溶液中的胶束体系具有良好的分散支持特性，通过对溶液浓度和溶液环境进行调控，利用胶束体系的分散特性对二茂铁进行分散一方面可以提高二茂铁在溶液中的分散性、增加反应面积、提高接触概率，一方面可以加速芬顿反应中铁还原的过程。

本研究利用表面活性剂在水溶液中的临界胶束浓度具有良好的分散性，使用 9 种不同的表面活性剂在不同的环境条件下对二茂铁进行改性，提高二茂铁在水溶液中的分散性。最终筛选出了最优的表面活性剂聚丙烯酰胺 10 (CPAM 10) 对二茂铁改性，目前已经进行了改性后的二茂铁基催化剂在光-芬顿催化和类芬顿催化两种催化条件下不同的影响因素对亚甲基蓝 (MB) 的催化降解效果，系统的评价了改性后的二茂铁基催化剂的催化降解性能。

3.2 试验方法

3.2.1 临界胶束浓度的测定

表面活性剂具有增色效应，即紫外吸收光谱的最大吸收波长和吸光度随着浓度的增加而增大，用最大吸收波长处的吸光度的对数与浓度的对数作图，拐点的浓度即为表面活性剂的临界胶束浓度 (CMC)²⁸。分别对 9 种不同浓度梯度的表面活性剂最大吸收波长下的吸光度进行测定，然后用吸光度的对数与浓度的对数作图，找出拐点，该点对应的浓度即为该表面活性剂的 CMC。

3.2.2 二茂铁在表面活性剂中的负载量测定

3.2.2.1 二茂铁在不同浓度表面活性剂中的负载情况

在 50 mL 玻璃管中分别配置 5 种不同浓度的表面活性剂（表面活性剂的不同浓度中包含临界胶束浓度）20 mL，然后分别在玻璃管中加入 0.01 g 的二茂铁，在多管漩涡混匀仪中震荡 8 h，然后取震荡之后的溶液 4 mL 于 10 mL 的离心管

中，在离心机中 12000 rpm 离心 10 分钟，离心后取上清液测定 250 nm 处的吸光度²⁹。

3.2.2.2 二茂铁在不同 pH 的表面活性剂中的负载情况

将玻璃管中不同浓度的表面活性剂溶液的 pH 调至 3、7、11，然后分别在玻璃管中加入 0.01 g 的二茂铁，在多管漩涡混匀仪中震荡 8 h，然后取震荡之后的溶液 4 mL 于 10 mL 的离心管中，在离心机中 12000 rpm 离心 10 分钟，然后取上清液测定 250 nm 处的吸光度。

3.2.3 表征方法

通过拍摄 SEM 图像进行形态学分析。X 射线衍射 (SmartLab SE, 美国) 用于研究所制备材料的结构方面，扫描角度为 5-80°。使用傅里叶变换红外光谱法 (Thermo Fisher, 美国) 分析材料的化学成分，检测 400-4000 cm⁻¹ 波长范围。使用纳米粒度及 zeta 电位分析仪 Zetasizer Pro (马尔文帕纳科公司, 英国) 用于测量材料的纳米粒度。

3.2.4 CPAM 10-Fc 对亚甲基蓝的降解性能评价方法

实验分别在有光照和无光照两种条件下对二茂铁基催化剂的催化效果进行评价。

实验基准条件为：在 250 mL 石英管中分别加入合成的分散型二茂铁基催化剂、亚甲基蓝、H₂O₂、控制总体积为 200 mL，亚甲基蓝浓度为 31.25 μM、H₂O₂ 浓度为 25.00 mM、温度为 30°C、催化剂添加量为 0.25 g/L、反应体系 pH=5.00。本实验取样均为取 2 mL 于装有 2 mL 甲醇的 10 mL 离心管中并迅速晃匀（加入甲醇的目的是为了淬灭溶液中的自由基终止反应的进行，并将吸附在催化剂上的 MB 进行洗脱），将离心管置于离心机中 12000 rpm 离心 10 min，然后取其上清液在紫外分光光度计上测其 662 nm 处的吸光度。

3.2.4.1 对照实验

分别在 CPAM 10、CPAM 10+Fc、CPAM 10+H₂O₂、CPAM 10+Fc+H₂O₂、UV-Fc、UV-Fc+H₂O₂、UV-CPAM 10+Fc+H₂O₂ 体系中进行亚甲基蓝的降解实验，亚

甲基蓝浓度为 31.25 μM 、 H_2O_2 浓度为 25.00 mM、温度为 30°C、催化剂添加量为 0.25 g/L、pH=5.00。分别测其 0、2、5、10、15 min 的吸光度。

3.2.4.2 pH 影响因素实验

分别改变反应体系的 pH 为 3、4、5、6、7、8、9、10、11，亚甲基蓝浓度为 31.25 μM 、 H_2O_2 浓度为 25.00 mM、温度为 30°C、催化剂添加量为 0.25 g/L。分别测其 0 min、60 min 时的吸光度。

3.2.4.3 温度影响因素实验

分别改变反应体系的温度为 20°C、30°C、40°C，亚甲基蓝浓度为 31.25 μM 、 H_2O_2 浓度为 25.00 mM、催化剂添加量为 0.25 g/L、pH=5.00。分别测其 0、1、2、3、4、5、10、15 min 时的吸光度。

3.2.4.4 污染物浓度影响因素实验

分别改变反应体系的污染物初始浓度为 31.25 μM 、50.00 μM 、100.00 μM ，反应温度为 30°C、 H_2O_2 浓度为 25.00 mM、催化剂添加量为 0.25 g/L、pH=5.00。分别测其 0、1、2、3、4、5、10、15 min 的吸光度。

3.2.4.5 腐殖酸影响因素实验

在体系中加入腐殖酸（Humic acid, HA）并分别 HA 的浓度为 10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L，亚甲基蓝浓度为 31.25 μM 、 H_2O_2 浓度为 25.00 mM、温度为 30°C、催化剂添加量为 0.25 g/L、pH=5.00。分别测其 0、1、2、3、4、5、10、15 min 的吸光度。

3.2.4.6 离子强度影响因素实验

在反应体系中分别加入不同浓度的 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- ，污染物初始浓度为 31.25 μM 、反应温度为 30°C、 H_2O_2 浓度为 25.00 mM、催化剂添加量为 0.25 g/L、pH=5.00。分别测其 0、1、2、3、4、5、10、15 min 的吸光度。

3.2.4.7 淬灭实验

分别在反应体系中加入甲醇、对苯醌，控制体系中甲醇的浓度为 10 mM，对苯醌的浓度为 4 mM，亚甲基蓝浓度为 31.25 μM 、 H_2O_2 浓度为 25.00 mM、温度为

30°C、催化剂添加量为 0.25 g/L、pH=5.00。分别测其 0、1、2、3、4、5、10、15 min 的吸光度。

3.3 表征分析

3.3.1 SEM、XRD、FTIR 分析

二茂铁的 SEM 图如图 3- 1 a 所示其形貌具有非常精细的丝状和带状结构，这有利于它与其他反应物的接触。改性之后的二茂铁基催化剂的 SEM 图如图 3- 1 c 所示，经 CPAM 10 表面活性剂改性后的二茂铁其结构外表面多了一些颗粒状结构。X 射线衍射被用来了解二茂铁和制备的二茂铁基催化剂的晶体结构（图 3- 2 a）。将我们的样品与 Jade 数据库中的标准图样（卡号 PDF#29-1711）⁵⁹ 进行比较，结果表明得到了相纯的 Fc，所制备的二茂铁基催化剂都同时也显示出二茂铁的特征峰，揭示了它们的相纯度和分布。FTIR 显示，在纯的 Fc 中，1402 cm⁻¹ 处的峰属于 V_{C-C} 茂环的伸缩振动峰，而 490 cm⁻¹ 和 3088 cm⁻¹ 处分别是 C-Fe 和 C-H 的伸缩振动峰（图 3- 2b）。

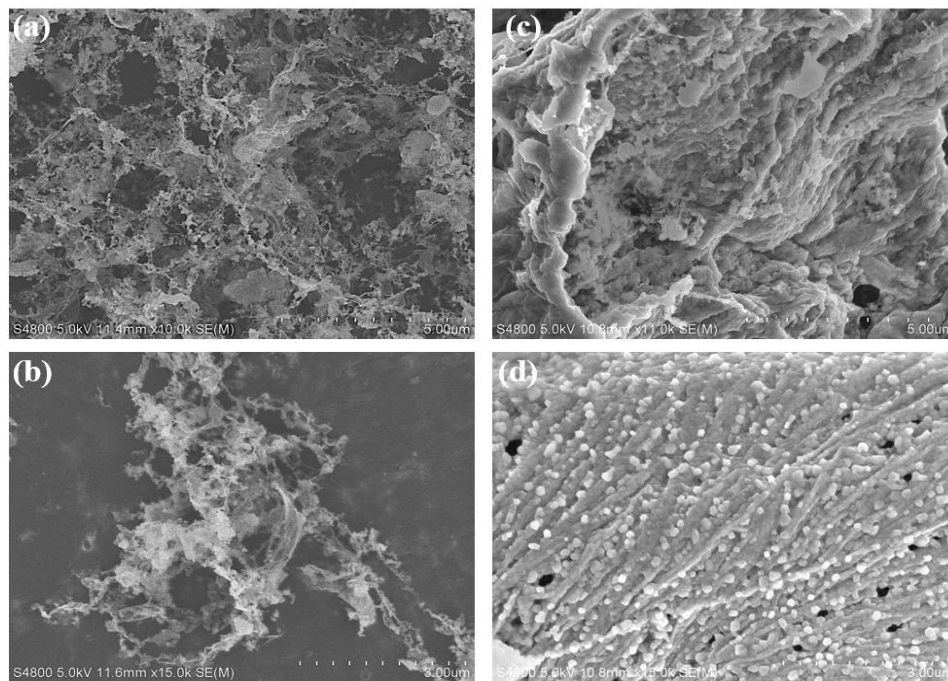


图 3- 1 (a) Fc 的 SEM 图像 (5.00 μm)、(b) 改性后 Fc 的 SEM 图像 (5.00 μm)、
(c) Fc 的 SEM 图像(3.00 μm)、(d) 改性后 Fc 的 SEM 图像 (3.00 μm)

Fig3- 1 (a) SEM image of Fc (5.00 μm) ; (b) SEM image of modified Fc (5.00 μm) ;
(c) SEM image of Fc (3.00 μm) ; (d) SEM image of modified Fc (3.00 μm)

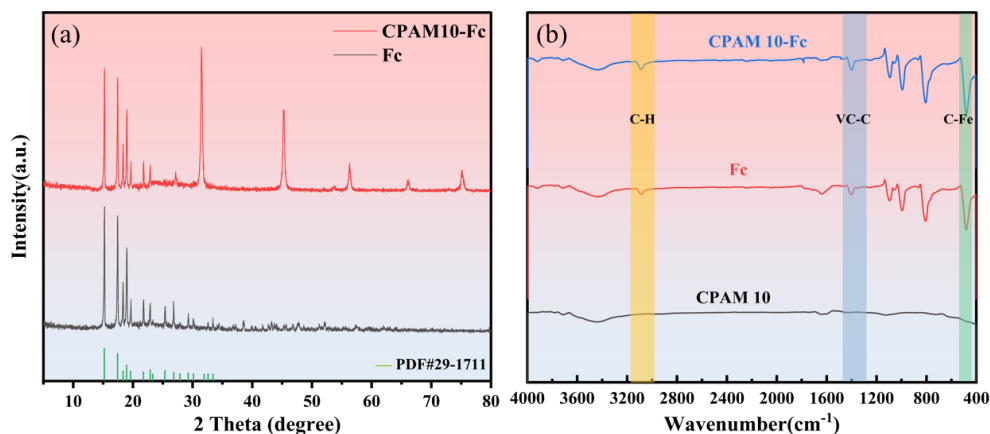


图 3-2 二茂铁和改性后的二茂铁 XRD 图 (a) 及 FTIR 光谱图 (b)

Fig 3-2 XRD and FTIR spectra of ferrocene and modified ferrocene

3.3.2 胶体粒径测试

通过选择三种不同离子类型的表面活性剂 (NPAM、SDBS、CPAM 10) 进行粒径测试结果如图 3-3 所示 NPAM 与二茂铁混合反应后的溶液其粒径平均值在 443.4 nm、SDBS 与二茂铁混合反应后的溶液其粒径平均值在 51.18 nm、CPAM 10 与二茂铁混合反应后的溶液其粒径平均值在 152.7 nm。

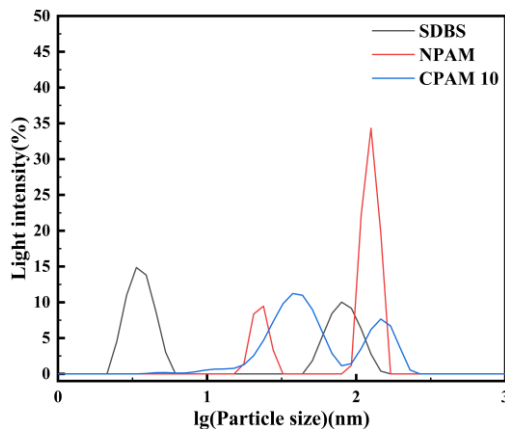


图 3-3 不同表面活性剂与 Fc 混合后的粒径分布图

Fig 3-3 Particle size distribution of different surfactants mixed with Fc

3.3.3 表面活性剂临界胶束浓度测定

通过无探针紫外光谱法²⁸测定的九种不同表面活性剂的临界胶束浓度如图 3-4 所示, 具体数值如表 3-1 所示:

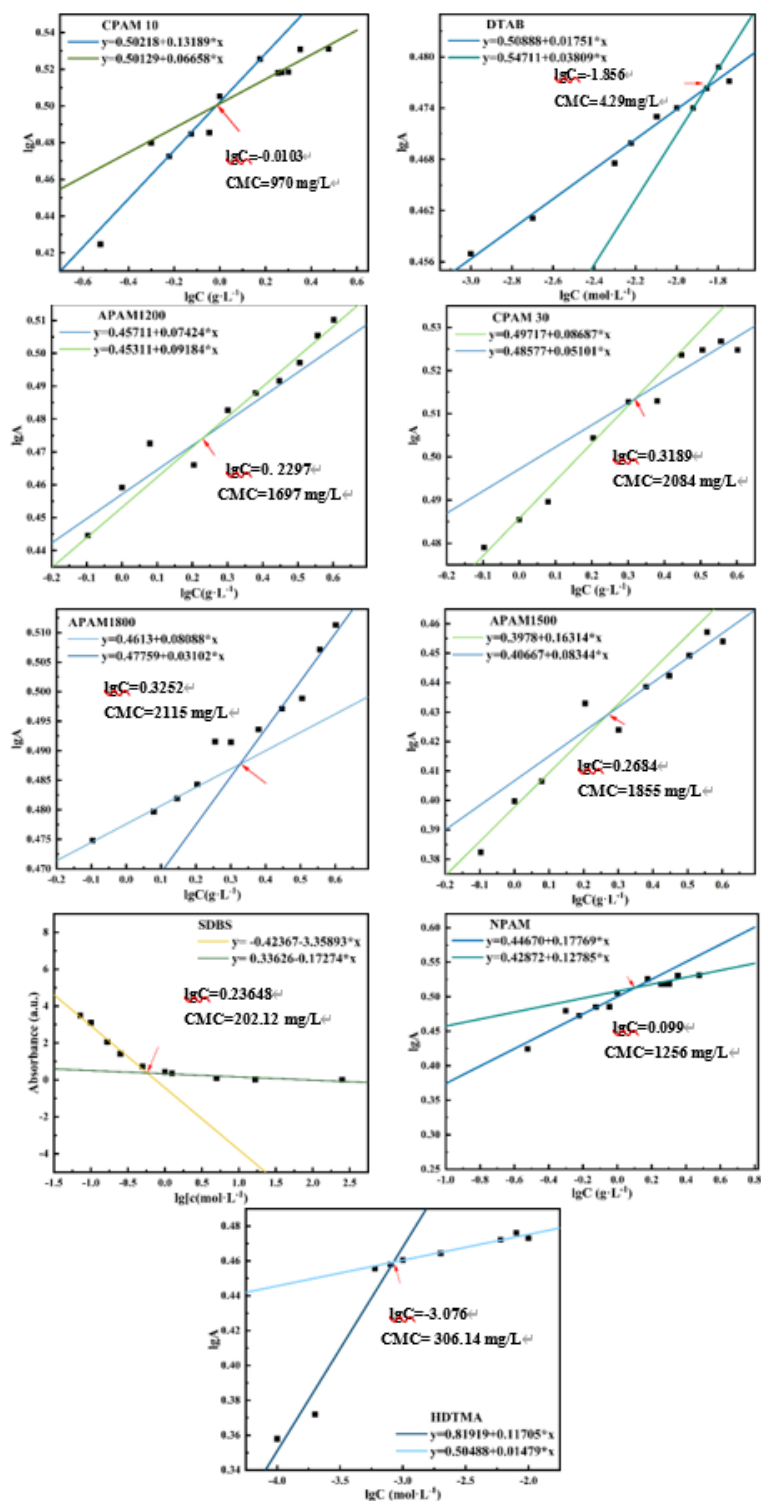


图 3- 4 9 种表面活性剂的临界胶束浓度²⁸

Fig 3- 4 Critical micelle concentrations of 9 surfactants determined by probe-free ultraviolet spectroscopy

表 3- 1 不同表面活性剂的临界胶束浓度

Table 3- 1 The critical micelle concentrations of different surfactants

编号	表面活性剂种类	临界胶束浓度 (摩尔浓度)	临界胶束浓度 (质量浓度)
1	十六烷基三甲基溴化 (HDTMA)	0.84 mM	/
2	己基三甲基溴化铵 (DTAB)	0.0139 M	/
3	非离子型聚丙烯酰胺 (NPAM)	/	1256 mg/L
4	阳离子型聚丙烯酰胺 10 (CPAM 10)	/	970 mg/L
5	阳离子型聚丙烯酰胺 30 (CPAM 30)	/	2084 mg/L
6	十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)	0.023 M	/
7	阴离子型聚丙烯酰胺 1200 (APAM 1200)	/	1697 mg/L
8	阴离子型聚丙烯酰胺 1500 (APAM 1500)	/	1855 mg/L
9	阴离子型聚丙烯酰胺 1800 (APAM 1800)	/	2115mg/L

3.3.4 pH 对二茂铁分散性的影响

研究结果见图 3- 5，pH=3.00 的酸性条件下有利于二茂铁在表面活性剂中的分散，其中 CPAM 10 在临界胶束浓度周围对二茂铁的分散效果优于其他 8 种表面活性剂，究其原因一方面可能是由于二茂铁在酸性条件下易形成二茂铁鎓离子，另外一方面是由于阳离子型聚丙烯酰胺具有一定的吸附作用。

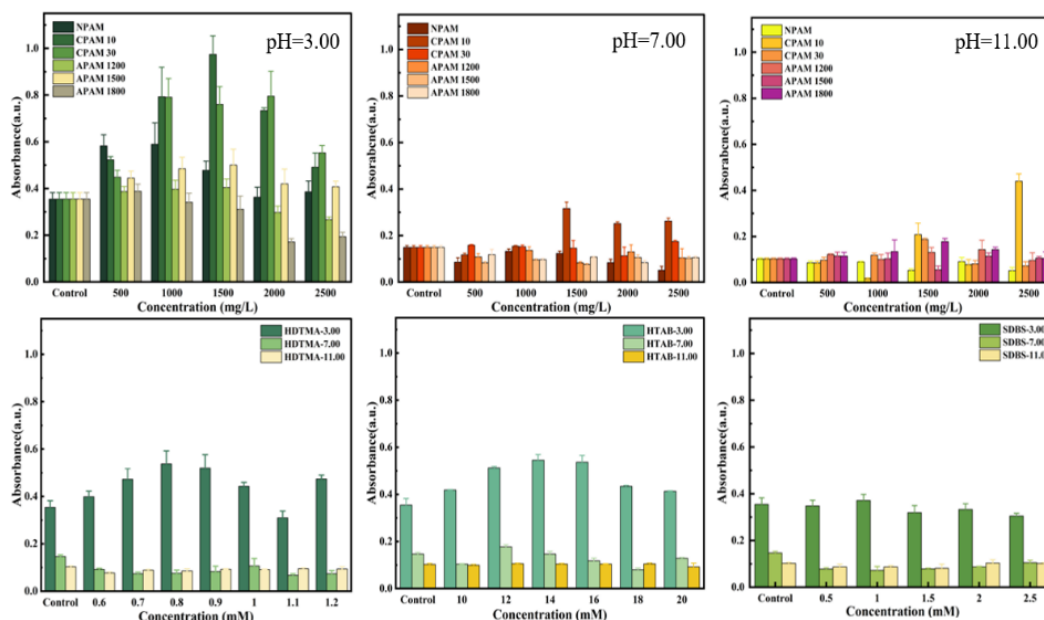


图 3- 5 二茂铁在不同 pH 的表面活性剂中负载情况

Fig 3- 5 Loading of ferrocene in surfactants of different pH

3.4 CPAM 10-Fc 芬顿催化性能评价

3.4.1 改性 Fc 和 Fc 芬顿催化性能对照试验

为了研究不同体系中亚甲基蓝的降解效果,在 $\text{pH}=5.00$ 的条件下分别在 CPAM 10、CPAM 10+Fc、CPAM 10+ H_2O_2 、CPAM 10+Fc+ H_2O_2 、UV-Fc、UV-Fc+ H_2O_2 、UV-CPAM 10+Fc+ H_2O_2 体系中进行亚甲基蓝的降解实验,结果如图 3-6 所示,在不加紫外光催化的条件下,15 min 后 CPAM 10、CPAM 10+Fc 和 CPAM 10+ H_2O_2 体系对 MB 的去除率分别为 1.21%、5.97%、2.09%,但在 CPAM 10+Fc+ H_2O_2 体系中 15 min 后亚甲基蓝的降解率为 94.95%。而在紫外光催化体系中 15 min 后 UV-Fc、UV-Fc+ H_2O_2 、UV-CPAM 10+Fc+ H_2O_2 对亚甲基蓝的去除率分别为 3.74%、96.93%、99.39%,且紫外光催化条件下反应体系对亚甲基蓝的降解速率有了很大提高。其原因可能是溶解态二茂铁催化的均相反应比颗粒态的二茂铁催化的均相反应对亚甲基蓝的降解效率高出约 32 倍⁴⁸,改性后的二茂铁基催化剂产生更多的溶解性二茂铁,大大增加了反应体系对亚甲基蓝的降解效率。

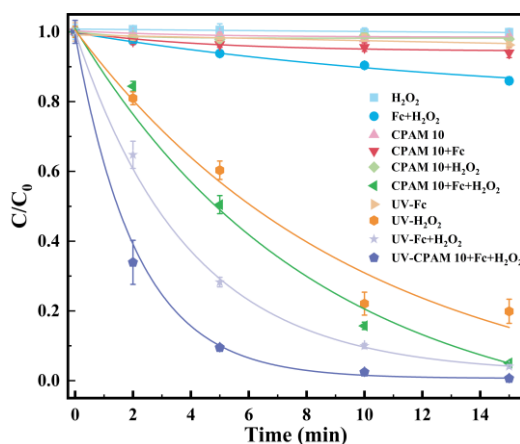


图 3-6 不同体系中 MB 的降解情况

Fig 3- 6 Degradation of MB in different systems

3.4.2 pH 影响因素试验

溶液酸碱度 (pH) 是 (类) 芬顿反应的重要反应条件。一般认为,偏酸性的反应条件有利于芬顿反应的发生,但是维持酸性条件需要消耗大量的酸性试剂,对反应容器的腐蚀性以及生产环境都有不利影响。因此,使适应更广的 pH 范围成为大多数“改良型芬顿反应”研究的重要目标。为了探究分散后的二茂铁催化

体系的 pH 适应性, 研究以一个 pH 单位为间隔, 反应体系从 3 到 11 的 pH 范围内的催化特性。通过未加光催化的条件下改变溶液的 pH 来探究其对 60 min 后 MB 溶液的降解效果影响, 如图 3-7 所示未改性的 Fc 在 pH=3-4 条件下对 MB 有较好的降解效果, 而经表面活性剂改性之后的二茂铁基催化剂在 pH=3-5 范围内对 MB 的降解有着较好的效果。在 pH=5 的条件下可将对亚甲基蓝的芬顿催化降解效率从 14.1% 提高到 94.9%。

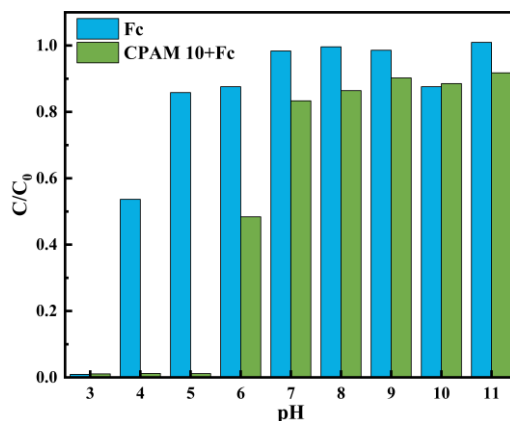


图 3-7 不同 pH 条件下加入 Fc 和改性后的 Fc 芬顿体系对 MB 的降解图

Fig 3- 7 Degradation of MB by adding Fc and modified Fc Fenton system under different pH

3.4.3 温度影响因素

温度是催化氧化过程中一个很重要的参数, 为了研究不同温度下二茂铁基催化剂的催化效果, 通过改变反应体系的温度来探究其对 MB 溶液的降解效果, 结果如图 3-8 所示, 无论是有无光催化条件, 随着温度的升高, 反应体系对亚甲基蓝的去除效果越好。究其原因可能是因为温度升高会有利于芬顿反应的进行, 有利于 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 其次温度的升高会给反应体系带来更多的能量, 从而加速反应的进行⁴⁵。

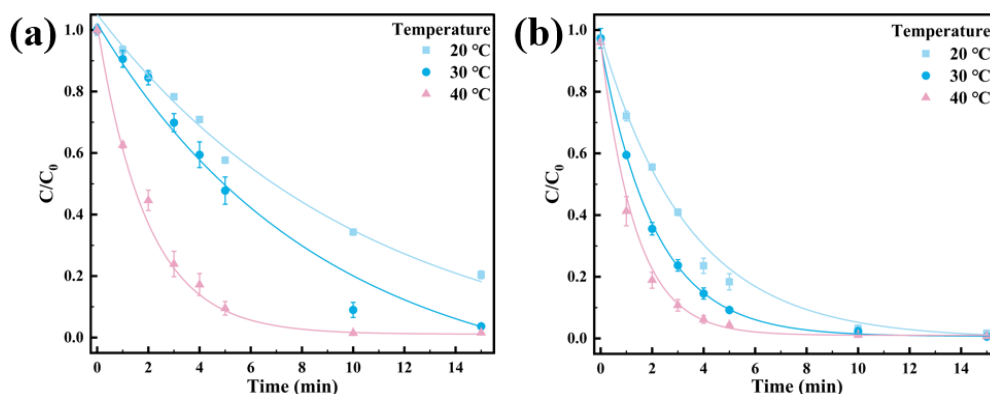


图 3-8 温度对 MB 降解效果的影响: (a) 未加 UV (b) UV

Fig 3- 8 Effect of temperature on MB degradation: (a)Without UV (b) UV

3.4.4 污染物浓度影响因素试验

为了研究不同污染物浓度下二茂铁基催化剂的催化效果,通过改变反应体系的 MB 初始浓度来探究其对 MB 溶液的降解效果,结果见图 3-9,从图 3-9 (a) 可以看出在不加光催化的条件下随着 MB 初始浓度的升高,反应体系对亚甲基蓝的降解效果及降解速率呈现负相关趋势,随着污染物初始浓度的增加,15 min 后对 MB 的去除率依次为 96.37%、84.28%和 57.93%。对 0-15 min 的数据进行一阶方程拟合,随着反应体系中污染物浓度增加,其反应速率常数 K_a 分别为 0.1963 min^{-1} 、 0.1282 min^{-1} 和 0.0584 min^{-1} 。从图 3-9 (b) 可以看出在光催化条件下随着污染物浓度的增加,15 min 后对 MB 的去除率依次为 99.40%、98.92%和 97.13%。反应体系对 MB 的降解速率整体呈现先促进后抑制的趋势,对 0-15 min 的数据进行一阶方程拟合,反应体系中污染物浓度增加,反应速率常数 K_a 分别为 0.4022 min^{-1} 、 0.5139 min^{-1} 和 0.3019 min^{-1} 。究其原因可能是在不加光催化的情况下污染物浓度的升高会消耗更多的 $\cdot\text{OH}$,而 Fenton 反应体系中产生的 $\cdot\text{OH}$ 恒定从而导致反应体系中 MB 的降解速率下降。而加了光催化条件之后反应体系中由于紫外光的照射会造成反应体系中除了 $\cdot\text{OH}$ 作用外还存在其他的 ROS 作用,造成一定浓度范围内污染物的浓度升高时降解速率会有促进效果。

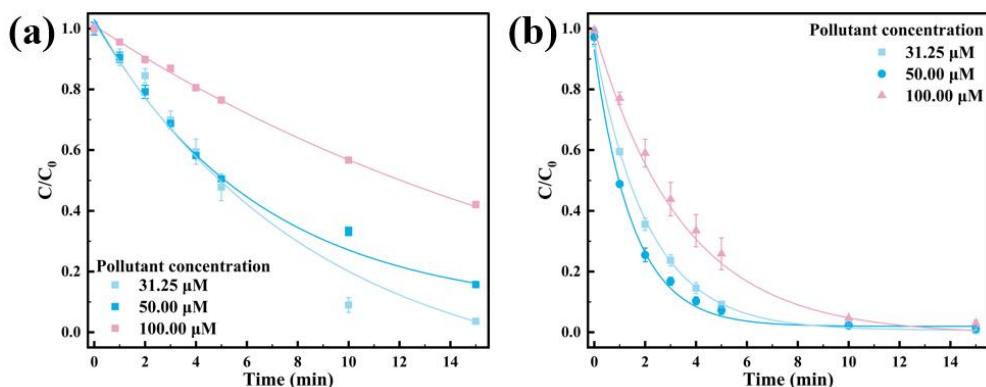


图 3-9 污染物浓度对 MB 降解效果的影响: (a) 未加 UV (b) UV

Fig 3-9 Effect of pollutant concentration on MB degradation: (a)Without UV (b) UV

3.4.5 催化剂添加量试验

如图 3-10 (a) 所示, 无光催化条件下随着反应体系中催化剂浓度的增加, 反应体系对亚甲基蓝的降解效果越好, 15 min 后亚甲基蓝的去除率依次为 73.94%、96.37%和 96.53%。如图 3-10 (b) 所示反应体系对 MB 的降解效率随着催化剂投加量呈正相关。15 min 后亚甲基蓝的去除率依次为 87.87%、99.40%和 97.79%。无论有无光催化条件, 催化剂的添加量从 0.250 g/L 增加后其对 MB 的降解效果和降解效率促进效果很微弱, 其原因可能是因为在一定浓度范围内催化剂浓度的升高会降低反应体系所需要的活化能会促进反应的进行, 加快 MB 的降解速率, 但催化剂浓度的增加能够提升反应速率并不能够使 Fenton 反应体系中产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 从而导致反应体系中催化剂浓度增加到一定程度后反应体系对 MB 的降解并未有显著提升。

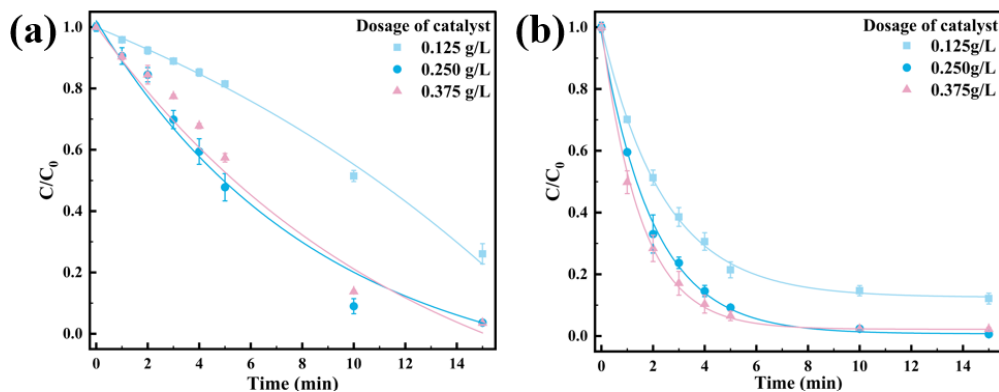


图 3-10 催化剂添加量对 MB 降解效果的影响: (a) 未加 UV (b) UV

Fig 3-10 Effect of catalyst addition amount on degradation of MB: (a)Without UV (b) UV

3.4.6 H₂O₂ 浓度

过氧化氢作为 $\cdot\text{OH}$ 的主要来源,其用量对类芬顿反应的进行有显著的影响⁴⁵。为了研究不同 H₂O₂ 浓度对二茂铁基催化剂的催化效果影响,通过改变反应体系中 H₂O₂ 浓度来探究其对 MB 溶液的降解效果,结果如图 3-11 所示,未加光催化条件下随着反应体系中 H₂O₂ 的浓度从 6.25 mM 提高到 25.00 mM,15 min 后 MB 的去除率从 90.36%提高到了 96.37%。光催化条件下随着反应体系中 H₂O₂ 的浓度从 6.25 mM 提高到 25.00 mM,15 min 后 MB 的去除率从 91.17%提高到了 99.40%。无论有无光照,一定浓度范围内 H₂O₂ 浓度的升高会促进 MB 降解速率的提高,但当 H₂O₂ 浓度超过该范围后反应体系对 MB 的降解效率便不会产生很明显的促进作用。其原因可能是因为在一定浓度范围内, H₂O₂ 浓度的提高会时反应体系产生更多的 $\cdot\text{OH}$ 促进 MB 的降解,但随着溶液中 H₂O₂ 浓度的提高, H₂O₂ 会发生分解不再产生 $\cdot\text{OH}$ 。

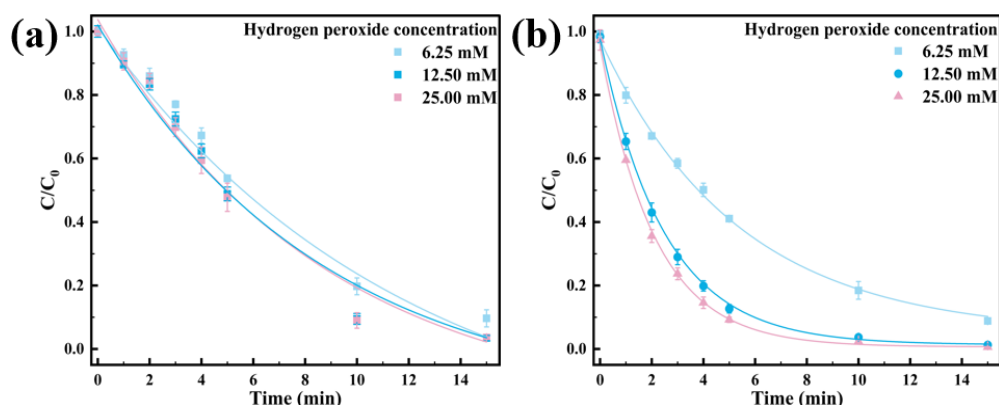


图 3-11 H₂O₂ 浓度对 MB 降解效果的影响: (a) 未加 UV (b) UV

Fig 3-11 Effect of H₂O₂ concentration on MB degradation: (a) Without UV (b) UV

3.4.7 腐殖酸浓度试验

溶解性有机物 (DOM) 一般指自然水体或污染废水中的有机物,由大量不同分子结构的脂肪族化合物和芳香族化合物组成,腐殖酸 (HA) 属于溶解性有机物中占主要成分的一种腐殖质,因此本试验选用了腐殖酸作为 DOM 类似物。为了研究腐殖酸浓度对二茂铁基催化剂的催化效果,通过改变反应体系中腐殖酸浓度来探究其对 MB 溶液的降解效果影响,从图 3-12 (a) 可以看出,未加光催化条件下腐殖酸的添加会抑制反应体系对亚甲基蓝的降解,随着反应体系中腐殖酸

浓度从 0 mg/L 提高到 30 mg/L, 15 min 后 MB 的去除率从 96.37% 下降到了 74.24%, 低浓度腐殖酸的添加会提高反应体系对 MB 的降解速率。图 3-12 (b) 中光催化条件下, 随着反应体系中腐殖酸浓度从 0 mg/L 提高到 30 mg/L, 15 min 后 MB 的去除率从 99.39% 下降到了 94.87%, 且 MB 的降解速率也因腐殖酸浓度的增加受到了抑制。究其原因是因为随着腐殖酸浓度的增加会在溶液中呈现出光屏蔽效应从而阻碍污染物的光吸收, 除此之外, 高浓度的 HA 还会消耗反应体系中的羟基自由基, 从而对 MB 的降解起到了抑制作用。

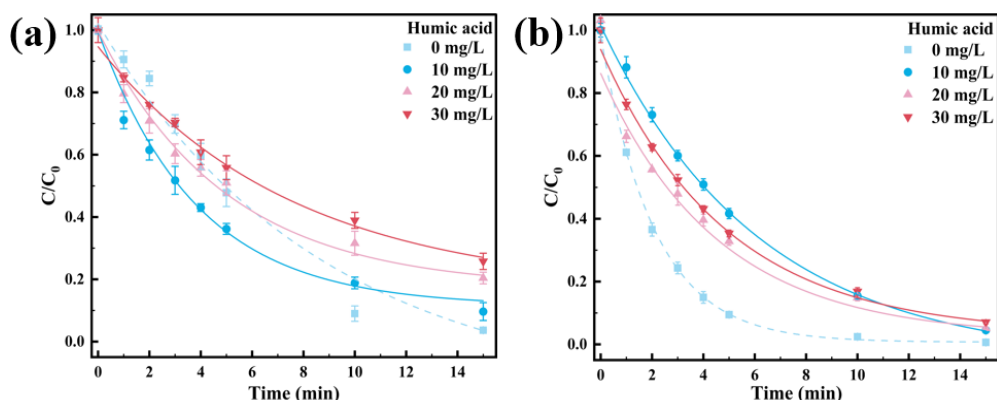


图 3-12 腐殖酸浓度对 MB 降解效果的影响: (a) 未加 UV (b) UV

Fig 3-12 Effect of humic acid concentration on MB degradation: (a) Without UV (b) UV

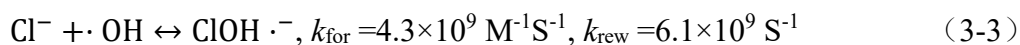
3.4.8 离子强度影响试验

为了研究不同离子类型及其浓度对二茂铁基催化剂的催化效果, 通过向反应体系中加入不同类型的阴离子并改变他们的浓度来探究其对改性后的二茂铁基催化剂催化降解 MB 溶液的效果影响。

3.4.8.1 氯离子的影响

从图 3-13 可以看出在反应体系中加入不同浓度的 Cl^- 会对反应体系产生微弱的抑制作用且随着离子浓度的增加其对反应体系的降解速率的影响也较微弱, 随着反应体系中 Cl^- 浓度从 0 mM 提高到 15 mM, 不加光催化的条件下 15 min 后 MB 的去除率从 96.37% 下降到了 91.47%, 加光催化的条件下 15 min 后 MB 的去除率从 99.40% 下降到了 98.75%。由此可见两种条件下 Cl^- 对反应体系的影响都较小。一般情况下 Cl^- 会通过 $\cdot OH$ 反应来抑制污染物的降解, 当 Cl^- 清除 $\cdot OH$ 和 $ClOH\cdot$ 自分解反应速率相同时, 计算得到的 Cl^- 浓度约为 1.42 mol/L (式 3-3), 理

论上当 $[Cl^-] \leq 1.42 \text{ mol/L}$ 时, 式(1)的逆反应更占优势, 使生成的 $ClOH \cdot^-$ 能够更快地自分解再生 $\cdot OH$, 因此较低浓度的 Cl^- 对反应的影响较小⁶⁰⁻⁶²。



3.4.8.2 硝酸根离子的影响

从图 3-14 发现向反应体系中加入 NO_3^- 且随着 NO_3^- 浓度的升高会使 MB 的降解速率变慢且会抑制 MB 的降解。随着反应体系中 NO_3^- 浓度从 0 mM 提高到 15 mM, 无光条件下 15 min 后 MB 的去除率从 96.37%下降到了 83.27%, 低浓度的 NO_3^- 能够促进 MB 的降解速率, 但高浓度的 NO_3^- 会抑制 MB 的降解速率。有光条件下 15 min 后 MB 的去除率从 99.40%下降到了 89.89%, MB 的降解速率随着溶液中 NO_3^- 浓度的增加而降低。其原因是因为 NO_3^- 在酸性条件下的抑制作用比在近中性或碱性条件下更为显著⁶³, 溶液 pH 会影响催化剂的表面电负性, 进而影响催化剂吸附带负电荷 NO_3^- 的能力⁶⁴。本试验的反应体系在 pH=5.00 的酸性条件下进行, NO_3^- 更容易吸附在催化剂表面占据活性位点, 从而阻碍 $\cdot OH$ 的产生。此外, 类 Fenton 系统的氧化途径也会影响 NO_3^- 的效果, 即在以自由基($\cdot OH$)为基础的类 Fenton 氧化过程中, NO_3^- 可与 $\cdot OH$ ($E_0 = 2.70 \text{ V}$) 反应, 生成氧化能力较低的硝酸自由基 ($NO_3 \cdot, E_0 = 2.30 \text{ V}$), 从而抑制污染物的降解⁶⁵。



3.4.8.3 硫酸根离子的影响

从图 3-15 可以看出在反应体系中加入不同浓度的 SO_4^{2-} 会抑制反应体系对 MB 的降解, 随着 SO_4^{2-} 浓度的升高反应体系对 MB 降解的抑制越明显, 随着反应体系中 SO_4^{2-} 浓度从 0 mM 提高到 15 mM, 无光条件下 15 min 后 MB 的去除率从 96.37%下降到了 79.46%, 有光条件下 15 min 后 MB 的去除率从 99.40%下降到了 97.34%, 且两种条件下 MB 的降解速率也会随着反应体系中 SO_4^{2-} 浓度的增加而降低。通常情况下, SO_4^{2-} 对 H_2O_2 的类芬顿过程具有抑制作用且随着浓度增加抑制作用明显增强⁶⁶⁻⁶⁸。与 NO_3^- 类似, 在酸性条件下 SO_4^{2-} 更容易吸附在催化剂表面占据活性位点, 从而阻碍 $\cdot OH$ 的产生。表面电荷密度高的 SO_4^{2-} 很容易吸附到催化剂表面⁶⁹。因此, 催化剂表面的活性位点会被 SO_4^{2-} 遮挡, 从而降低催

化剂的吸附能力和催化活性。其次，对于铁基催化剂来说， SO_4^{2-} 很容易与催化剂表面的铁离子结合形成硫酸-铁络合物，从而阻碍 H_2O_2 的活化⁶⁸。最后，由于 SO_4^{2-} 能捕获 h^+ ，因此它能抑制污染物在光-类 Fenton 系统中的降解⁷⁰。



3.4.8.4 碳酸根离子的影响

从图 3-16 可以看出在反应体系中加入不同浓度的 CO_3^{2-} 会抑制反应体系对 MB 的降解，这两种离子加入后整个反应体系基本上对 MB 不降解。在无光条件下随着反应体系中 CO_3^{2-} 浓度从 0 mM 提高到 5 mM，15 min 后 MB 的去除率从 96.37%下降到了 17.40%。有光条件下随着反应体系中 CO_3^{2-} 浓度从 0 mM 提到 15 mM，15 min 后 MB 的去除率从 99.40%下降到了 54.44%且随着 CO_3^{2-} 浓度的增加，对 MB 的降解速率抑制作用越明显。究其原因可能是 CO_3^{2-} 在介质中发生水解反应，使溶液 pH 升高至碱性。较高的 pH 值会导致活性物质（如 $\cdot\text{OH}$ ）的氧化电位降低，从而抑制反应体系对 MB 的降解。此外，较高的 pH 会导致 H_2O_2 分解为 H_2O 和 O_2 ，而不是生成 $\cdot\text{OH}$ ⁷¹。此外，pH 值较高时，铁基催化剂表面容易形成沉淀铁，从而使活性位点失活，阻碍类芬顿反应的进行⁷²。

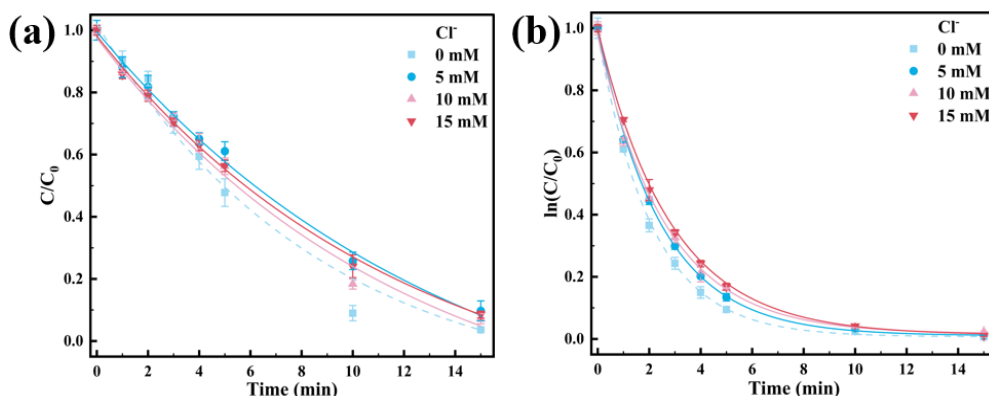


图 3-13 氯离子浓度对 MB 降解的影响：(a) 未加 UV (b) UV

Fig 3-13 Effect of chloride ion concentration on MB degradation: (a) Without UV (b) UV

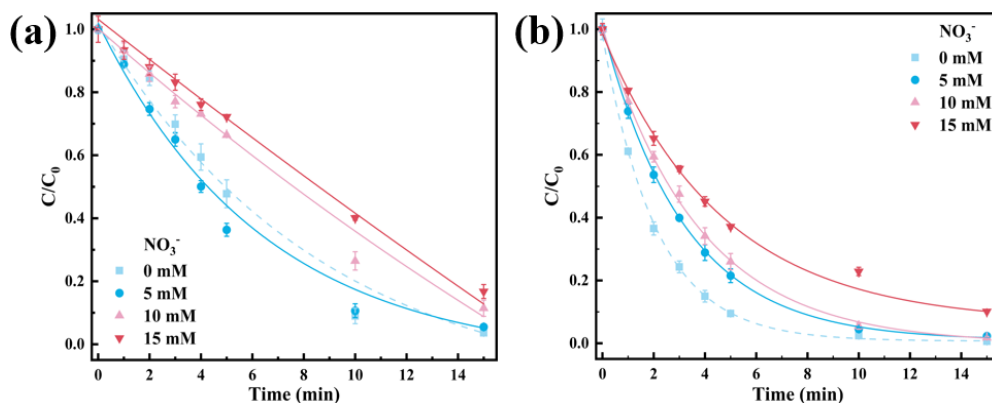


图 3- 14 硝酸根离子浓度对 MB 降解的影响：(a) 未加 UV (b) UV

Fig 3- 14 Effect of nitrate ion concentration on MB degradation: (a)Without UV (b) UV

3.4.8.5 碳酸氢根离子的影响

从图 3- 17 (a) 可以看出在无光条件下反应体系中加入不同浓度的 HCO_3^- 会对反应体系产生很强的抑制作用，随着反应体系中 HCO_3^- 浓度从 0 mM 提高到 5 mM，15 min 后 MB 的去除率从 96.37% 下降到了 1.77%。在有光条件下随着反应体系中 HCO_3^- 浓度从 0 mM 提到 15 mM，15 min 后 MB 的去除率从 99.40% 下降到了 94.69%。 HCO_3^- 的作用取决于其自身的浓度，具体解释如下：首先， HCO_3^- 作为一种缓冲介质，可将溶液的 pH 值从酸性或中性升至碱性⁷³。除此之外，活性氧物种的氧化电位会随着溶液的 pH 值增加而降低，从而阻碍亚甲基蓝的降解^{74,75}。不仅如此， HCO_3^- 往往对铁基催化剂起到抑制作用， HCO_3^- 作为缓冲介质，可以将溶液 pH 升高会影响催化剂的表面电负性，从而影响催化剂对污染物的吸附能力⁷⁵。

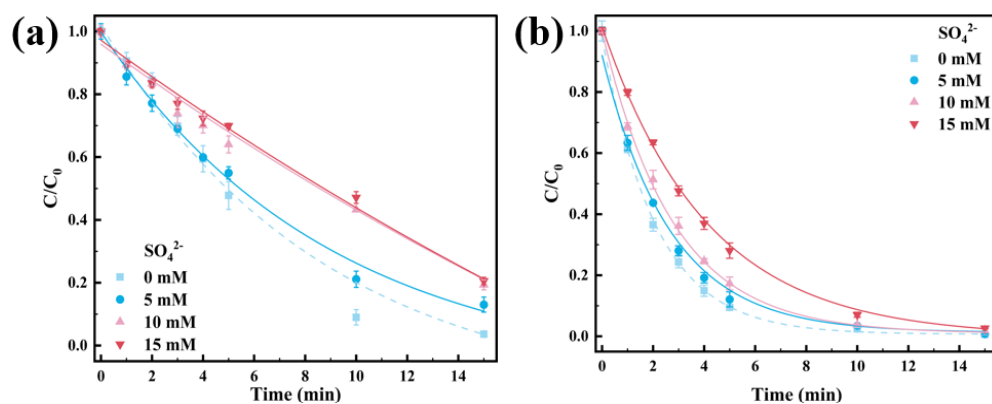


图 3- 15 硫酸根离子浓度对 MB 降解的影响：(a) 未加 UV (b) UV

Fig 3- 15 Effect of sulfate ion concentration on MB degradation: (a)Without UV (b) UV

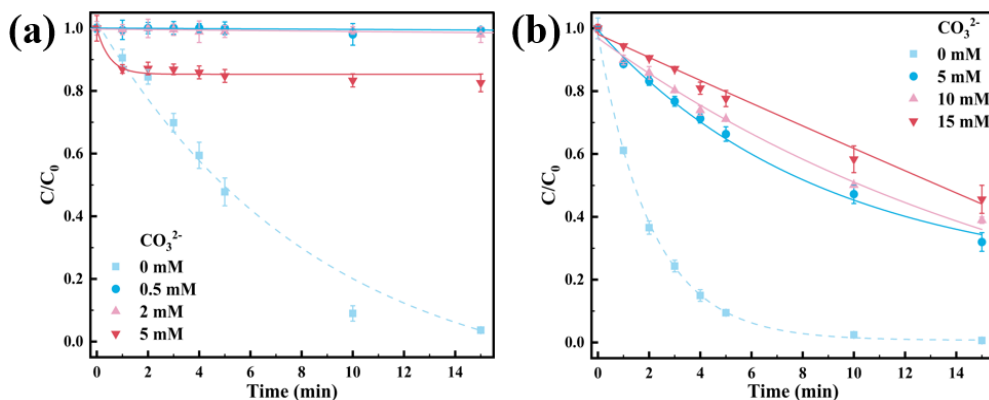


图 3- 16 碳酸根离子浓度对 MB 降解的影响：(a) 未加 UV (b) UV

Fig 3- 16 Effect of carbonate ion concentration on MB degradation: (a)Without UV (b) UV

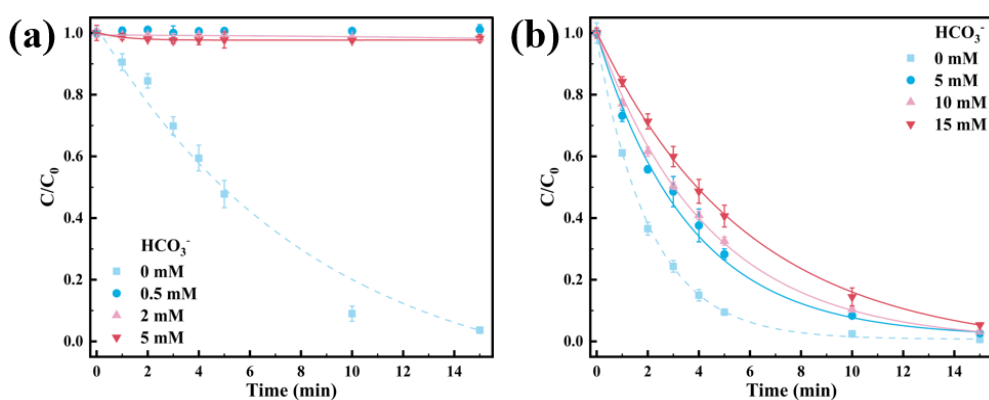


图 3- 17 碳酸氢根离子浓度对 MB 降解的影响：(a) 未加 UV (b) UV

Fig 3- 17 Effect of bicarbonate ion concentration on MB degradation: (a)Without UV (b) UV

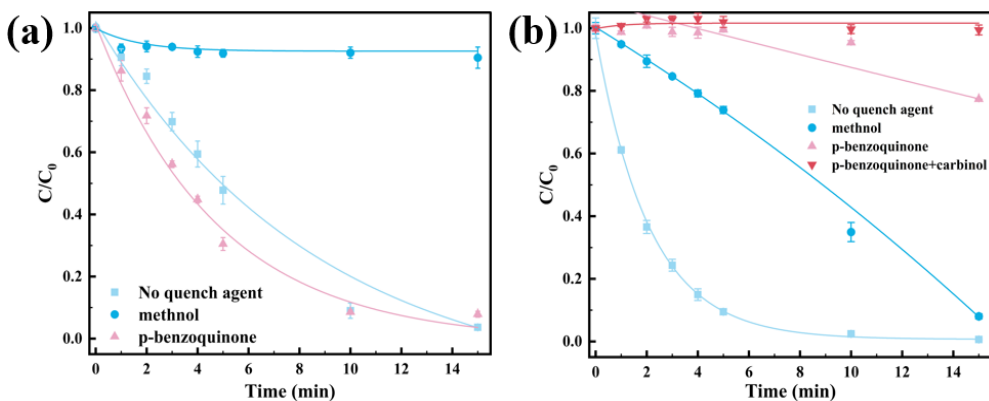


图 3- 18 淬灭剂的添加对 MB 降解的影响：(a) 未加 UV (b) UV

Fig 3- 18 Effect of quenching agent addition on MB degradation: (a)Without UV (b) UV 3.4.9 自由基淬灭反应实验

为了验证在发生反应的过程中发挥作用的自由基种类,用甲醇作为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂⁷⁶、对苯醌作为 $\text{O}_2\cdot$ 自由基的淬灭剂⁷⁷。如图 3- 18 所示,在无光条件下,向反应体系中加入甲醇前后对亚甲基蓝的降解率从 96.37%下降到了 9.54%,而向反应体系加入对苯醌前后对亚甲基蓝的降解率从 96.37%下降到了 90.13%,产

生了微弱的抑制，但亚甲基蓝的降解速率比未加对苯醌之前从 0.1963 min^{-1} 提高到了 0.2025 min^{-1} ，其原因可能是因为。在有光条件下，向反应体系中加入甲醇反应 15 min 后对亚甲基蓝的降解率从 99.40% 下降到了 91.99%；向反应体系加入对苯醌反应 15 min 后对亚甲基蓝的降解率从 99.40% 下降到了 22.66%；向反应体系同时加入甲醇和对苯醌反应 15 min 后对亚甲基蓝的降解率从 99.40% 下降到了 0.55%。于是可以得出结论在无光条件下，反应体系通过改性过后的二茂铁基催化剂催化降解亚甲基蓝发挥作用的自由基主要是 $\cdot\text{OH}$ 。而加了光之后，反应体系催化降解亚甲基蓝主要是靠的是 $\text{O}_2\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ ，其中发挥主要作用的是 $\text{O}_2\cdot^-$ 。

3.4.10 反应活化能

用 Arrhenius 方程计算反应的活化能，不同温度下的 K_a 常数可用方程：

$$\ln(K_a) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (3-6)$$

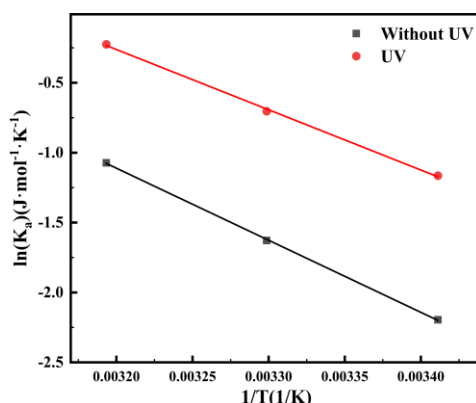


图 3- 19 $\ln(k_a)$ 与 $1/T$ 的比值图用于估计反应活化能

Fig 3- 19 Plot of $\ln(k_a)$ versus $1/T$ for the estimation of the reaction activated energy.

K_a 为速率常数， A 为指数前因子， E_a 为反应活化能 (J/mol)， R 为气体常数 8.314 J/mol K ， T 为绝对温度 (K)。 E_a 可由 $\ln(K_a)$ 与 $1/T$ 的斜率得到。如图 3-19 所示，未加光条件下分散型二茂铁基催化剂催化非均相 Fenton 反应的 E_a 值为 42.861 kJ/mol ，加光条件下分散型二茂铁基催化剂催化非均相 Fenton 反应的 E_a 值为 35.836 kJ/mol 。

3.5 小结

本研究通过利用阳离子表面活性剂 CPAM 10 的临界胶束浓度特性，通过表

面活性剂改性二茂铁合成了一种分散型二茂铁基催化剂，并采用 SEM、XRD 等表征手段对合成的催化剂进行表征，研究了 CPAM 10-Fc 对 MB 降解性能的影响。主要结论如下：

1. 通过多种表征手段分析，SEM 观察到了 CPAM 10 负载到二茂铁上之后的形貌。XRD 和 FTIR 分析在合成的催化剂观察到了二茂铁的特征峰，以上表明成功合成了 CPAM 10-Fc 负载型催化剂。

2. CPAM 10-Fc 有效提高了二茂铁在溶液中的分散性。CPAM 10-Fc 参与的 Fenton 反应最适反应 pH 范围相较于 Fc 比较有了较大的提升，其对亚甲基蓝表现出了高效的催化降解活性，发现经改性后的分散型二茂铁基催化剂加入后降解 MB 的类芬顿反应的最适 pH 范围有了提升，且在未加光催化条件下 15 min 后对浓度为 31.25 μM 的亚甲基蓝降解效率达到了 96.37%、加光催化的条件下 5 min 后 MB 的降解效率在 90.50%。

3. 此外在未加光催化的条件下，反应过程中发挥主要作用的自由基是 $\cdot\text{OH}$ ，而加了光催化之后，反应体系催化降解亚甲基蓝主要是靠的是 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ ，其中发挥主要作用的是 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 。

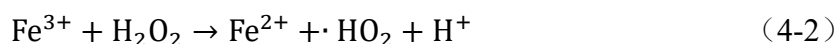
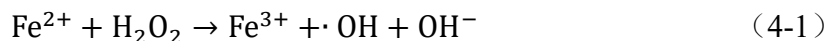
第4章 紫外光诱导下二茂铁基蒙脱石的高效负载及其协同 吸附降解亚甲基蓝的研究

4.1 引言

染料废水污染是一个日趋严重的问题,未经处理的有毒染料排入水体中会对人类的健康构成威胁⁷⁸,因为水体中残留的染料不仅会造成水污染,而且对某些海洋物种具有很强的致癌性⁷⁹,甚至导致人类产生恶心、呕吐、腹泻等不良的症状⁸⁰。据调查亚甲基蓝(MB)等噻嗪类染料进入细胞后会导致突变、高铁血红蛋白血症、过敏、呼吸困难等症状⁸¹。纺织、塑料、涂料等行业是亚甲基蓝的主要排放源⁸²。找到一种有效的技术来处理 MB 等染料废水使其能够达标排放,是一个非常重要的问题。目前工程上有很多处理染料废水的技术,包括反渗透⁸³、膜催化⁸⁴、生物法⁸⁵和过滤法等⁸⁶,但这些技术在处理染料废水上面成本高、选择性强、效率低、耗时耗能^{87,88}。然而,吸附和催化降解可以很好解决这个问题。

芬顿技术是高级氧化技术中应用最多也是最为经济有效的方法之一。自 Fenton 反应被发现以来,其在水处理领域的相关应用就得到了广泛关注。研究发现, H_2O_2 和 Fe^{2+} 反应生成高活性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和 Fe^{3+} (式 4-1)。随后, Fe^{3+} 进一步氧化为 Fe^{2+} (式 4-2)。高氧化性 $\cdot\text{OH}$ 可选择性地降解有机污染物,具有成本低、氧化速度快、效率高和对环境影响小等优点,芬顿反应中(式 4-1)的反应速率为 $70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$,而(式 4-2)的反应速率仅为 $0.01\text{-}0.02 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$,由此可见(式 4-2)是芬顿反应的速决步,这就会导致体系中铁离子的循环受阻以 Fe^{3+} 的形式积累,且芬顿反应的 pH 范围窄,通常在 $\text{pH}=2\text{-}4$ 的酸性范围内芬顿反应才能很好地进行^{45,89},因此需要寻找合适的催化剂来促进铁离子的循环以及芬顿反应的进行,二茂铁是一种具有芳香族性质的金属化合物,化学性质稳定,有良好的氧化还原循环能力,可以用作芬顿反应的催化剂⁹⁰。但其在水溶液中的分散性很差,就导致其对芬顿反应的催化效果不尽如人意,因此需要寻找合适的载体来提升二茂铁在水溶液中的分散性。为了改善其水溶性, Dou 等人设计并合成了一种两亲性的聚二茂铁硅烷基高分子(PFC),在每个重复单元中具有疏水主链和

亲水羧酸侧基⁵²，在催化领域具有很好的应用前景⁵³，但该方法具有成本高，制备过程复杂，产量小等缺点，限制了其在污染控制中的使用。除此之外 Liu 等使用二维或三维的石墨烯或 MOF 等材料对二茂铁进行负载合成出一种由石墨碳氮和二茂铁组成的新型异质结构复合材料可以在可见光照射以及较宽的 pH 范围内快速降解双酚 A⁵⁴，该材料具有高稳定性和优异的光催化性能，但该材料的制备过程复杂且需要分离纯化才能获得催化效果良好的复合材料。



蒙脱石 (Montmorillonite, MMT) 是一种常见的粘土矿物，广泛分布在土壤和沉积物中⁹¹，在自然界中含量丰富，是膨润土的主要成分。如图 4-1 是蒙脱石的结构图，具有 2:1 的构造，由铝氧八面体和两层硅氧四面体微小单元重复组成^{92, 93}。作为一种天然纳米材料，蒙脱石的基本片状的尺寸为几十到几百纳米宽，厚度为 1-1.8 纳米。蒙脱石中相邻结构单元之间的层间空间含有 Na^+ 、 K^+ 等水合阳离子⁹⁴。此外，MMT 是一种具有大量同构取代的粘土矿物。硅氧四面体片可被 Al^{3+} 或 Fe^{3+} 取代，而铝氧八面体片则经常被 Mg^{2+} 取代。由于配位氧电荷未完全中和，蒙脱石层通常带负电荷，从而允许钠和钙等阳离子在层间区域进行交换。因此，蒙脱石具有阳离子交换能力，被广泛用作均相催化剂的合成当中^{95, 96}。

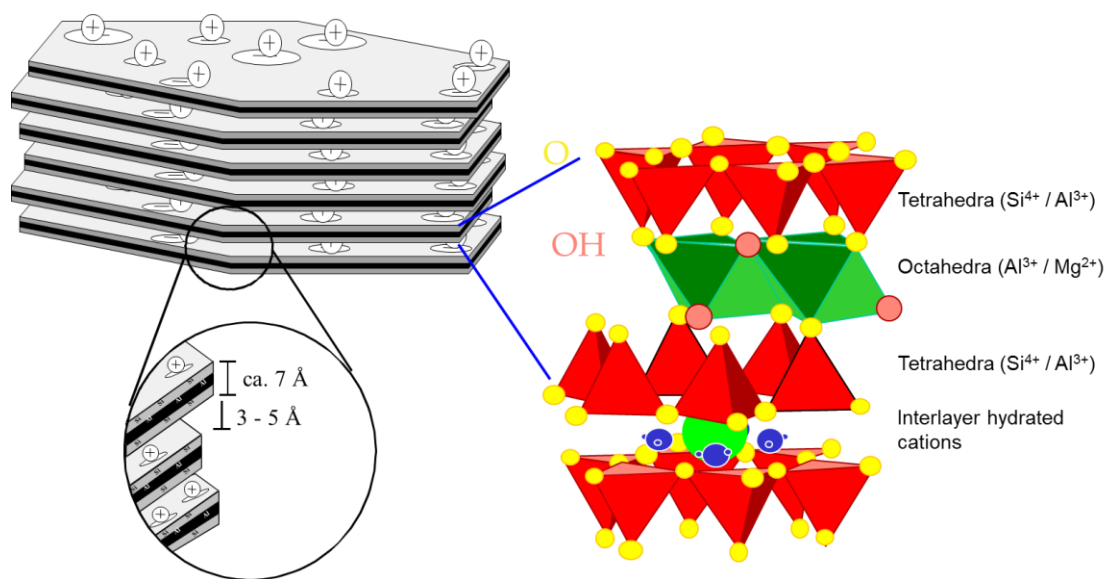


图 4-1 蒙脱石的结构图

Fig. 4-1 the structural diagram of montmorillonite

二茂铁在 pH=3.00 的酸性条件下容易形成二茂铁鎓离子,我们在实验过程中发现,二茂铁置于 pH=3.00 的酸性溶液中在紫外光的照射下会加速二茂铁鎓离子的形成,根据 VESTA 软件计算我们发现蒙脱石的晶格间距大约为 15Å,而二茂铁的晶格间距只有 6.4 Å⁹⁷,因此将二茂铁负载到蒙脱石上理论上是可行的。于是本研究利用蒙脱石的“阳离子可交换”性质通过紫外光催化二茂铁鎓离子的迅速生产并与蒙脱石发生阳离子交换最终成功的将二茂铁鎓离子负载到了蒙脱石上合成了二茂铁基蒙脱石 (Fc-MMT),并以亚甲基蓝为目标污染物,通过其吸附降解亚甲基蓝来评价其对染料废水的吸附降解性能。

4.2 试验方法

4.2.1 钠基蒙脱石的制备

采用物理化学混合的方法³⁰制备并纯化钠基蒙脱石:将 10 g 原料蒙脱石加入 500 mL NaOH 溶液中,NaOH 溶液浓度为 1 M,在 90±1℃的恒温条件下搅拌 2 h,然后将烧杯浸入冰浴中快速冷却。将混合物离心,分离出小于 2 μm 的颗粒。最后的样品用去离子水冲洗几次,并在 110℃下干燥,干燥后的蒙脱石经过研磨过 200 目筛后得到钠基蒙脱石 (Na-MMT) 粉末。

4.2.2 二茂铁基蒙脱石的制备

在石英管中加入 200 mL 去离子水,将去离子水的 pH 调节为 3.00,然后将 0.5 g 的二茂铁加入到去离子水中,在多通道光催化反应装置中开启紫外灯在紫外条件下 900 rpm 转速搅拌 1 h,然后加入 1.0 g 钠基蒙脱石至石英管中 900 rpm、30℃条件下搅拌 8 h,静置沉淀 30 min 后离心去除上清液,将沉淀物用去离子水冲洗 3 遍后 110℃下烘干,烘干后研磨过 200 目筛得到二茂铁基蒙脱石 (Fc-MMT) 粉末。

4.2.3 表征方法

使用场发射扫描电子显微镜 (Tescan Mira Lms, 捷克) 结合 Mapping 能谱拍摄扫描电子显微镜图像,进行形态分析。使用 X-射线衍射仪 (岛津 XRD-6100,

日本)用于研究制备材料的结构。合成材料的化学成分采用傅立叶变换红外光谱法(Thermo Scientific Nicolet iS20, 美国)进行分析。使用 X 射线光电子能谱(Thermo Scientific K-Alpha, 美国)确定了元素组成。使用纳米粒度及 zeta 电位分析仪 Zetasizer Pro (Malvern Panalytical Zetasizer Pro, 荷兰)用于测量 zeta 电位。使用全自动比表面积及孔径分析仪(Micromeritics 3 Flex, 美国)通过布鲁纳-艾美特-泰勒(BET)测量样品的表面积和孔径分布。

4.2.4 吸附降解试验

实验研究了投加量(0.250-0.500 g/L)、pH(3-11)、共存离子、腐殖酸浓度吸附降解反应的影响。反应在 50 mL 离心管中进行,反应基础条件为:反应总体积为 20 mL, MB 浓度为 100 mg/L, Fc-MMT 添加量为 0.500 g/L。前 90 min 先进行吸附反应,90min 后向反应体系中加入 H_2O_2 ,控制 H_2O_2 的浓度为 25 mM。反应后的溶液经离心后用紫外分光光度法(Hitachi-UH5300, Japan)在 662 nm 处测定亚甲基蓝的吸光度,并计算亚甲基蓝的剩余浓度。所有实验重复三次,以确保实验的准确性。

使用 Fc-MMT 测试其对 MB 的吸附动力学和热力学在吸附动力学实验中,使用紫外分光光度法依次在 0、5、15、30、45、60、75、90 min 测定溶液中亚甲基蓝的量。对实验数据分别匹配和分析 Fc-MMT 对伪一级(PFO)、伪二级(PSO)的 MB 吸附行为。在吸附等温线实验中,研究了亚甲基蓝溶液在三个温度(298.15、308.15 和 318.15 K)和亚甲基蓝溶液初始浓度分别为 50.0、100.0、150.0、200.0、250.0、300.0 mg/L 下的吸附行为。使用 Langmuir、Freundlich 模型将吸附等温线拟合到实验数据中。

4.2.4.1 吸附容量计算 q_e (mg/g)

Fc-MMT 对 MB 的吸附容量(Q_e ($mg \cdot g^{-1}$))和去除效率(R (%))分别由(式 4-3)和(式 4-4)计算得到

$$Q_e = (C_0 - C_t/m) \times V \quad (4-3)$$

$$R(\%) = (C_0 - C_t/C_0) \times 100 \quad (4-4)$$

其中 C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 C_t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 是反应前后时间 t (min) 的 MB 浓度, V 是初始反应体积 (L), m 是吸附剂的质量 (g)。

4.2.4.2 吸附动力学公式

拟合准一阶、准二阶模型来计算吸附速率并探索吸附机制,表示为(式 4-5)、(式 4-6)

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4-5)$$

$$Q_t = \frac{k_2 \times Q_e^2 \times t}{1 + k_2 \times Q_e \times t} \quad (4-6)$$

Q_t (mg/g) 是时间 t (min) 的吸附容量, Q_e (mg/g) 是平衡时的吸附容量, t (min) 是时间, K_1 和 K_2 分别是准一级和准二级的速率常数, a 是化学吸附的速率常数。

4.2.4.3 吸附等温线公式

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4-7)$$

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4-8)$$

Q_m (mg/g) 是最大吸附容量。 K_L 是朗缪尔常数, C_e (mg/L) 是平衡时溶液中吸附剂的浓度。 K_F ($\text{mg}^{1-n}\cdot\text{L}^n/\text{g}$) 是 Freundlich 吸附模型常数。 $1/n$ 是 Freundlich 吸附模型指数常数。

4.3 表征分析

4.3.1 SEM 分析

通过 SEM-EDS 分析了制备材料的形态和元素含量如图 4-2 所示, Ca-MMT 是片状卷曲结构, 但其表面分布着一些颗粒状物质, 这可能是由于 Ca-MMT 中含有一些细小的乳白硅颗粒导致的。经物化法提纯改性合成的 Na-MMT 具有表面光滑的片状堆叠结构⁹⁸。而经 Fe 改性之后的 Fe-MMT 的形态出现了许多不规则形状的颗粒、小间隙, 这可能是由于二茂铁鎓离子 ($[\text{Cp}_2\text{Fe}^{3+}]^+$) 的水合半径扩大了层间距离导致⁹⁹。用 EDS 分析了 Fe-MMT 的元素组成和标准偏差 (σ , wt%), 所得结果见图 4-2。Fe-MMT 的 EDS 光谱反映了大量的 Si、O 和 Al、

Fe 和少量的 Na。其中 Fe 元素的质量百分比为 7.13%。通过 Mapping 分析我们也看到了 Fc-MMT 中分布着大量的 Fe 元素。以上说明二茂铁鎓离子成功的负载到了蒙脱石上。

4.3.2 XRD 分析

通过粉末 X 射线衍射分析 Ca-MMT、Na-MMT 以及不同合成比例 Fc-MMT 的晶体结构。如图 4-3 a 所示蒙脱石样品的衍射峰与蒙脱石的标准卡片(PDF#29-1499)进行比较,结果表明对于不同种类的蒙脱石 XRD 图谱,他们在 $2\theta = 7.1^\circ$ 、 19.9° 、 35.0° 和 54.0° 表现出四个强衍射峰,分别对应于蒙脱石的(001)、(101)、(107)和(0013)晶面(PDF#29-1499)¹⁰⁰,表明它们经改性后仍具有蒙脱石的基本特征。其中 Fc-MMT 与 Na-MMT 相比所有蒙脱石的衍射特征峰的强度都有一定减弱可能是因为二茂铁鎓离子 $[(Cp)_2Fe^{3+}]^+$ 导致晶体结构中出现晶格缺陷破坏了 MMT 的晶体特性¹⁰¹。不仅如此,在 $2\theta = 19.6^\circ$ 、 31.9° 、 45.4° 表现出三个新的衍射峰,与二茂铁的标准卡片(PDF#29-1711)⁵⁹相比较分别对应于二茂铁的(200)、(310)、(002)晶面。根据原始 Ca-MMT 在 $2\theta = 7.1^\circ$ 处的 d_{002} 反射面,用布拉格方程计算出原始 Ca-MMT 的层间距 d_{002} 为 1.22 nm。改性之后的 Fc-MMT 的(002)晶面衍射峰左移并且 d_{002} 值为 1.39 nm。这是因为二茂铁鎓离子 $[(Cp)_2Fe^{3+}]^+$ 相较于 Ca^{2+} 具有更大的水合半径插入到了蒙脱石层间从而扩大了蒙脱石的层间距离^{98, 102}, 并且随着二茂铁: Na-MMT 添加比例的增大,所合成的 Fc-MMT 的衍射特征峰呈现逐渐减弱的趋势,原因可能也是因为样品中 Fc 比例的增加导致晶体结构出现了缺陷导致。

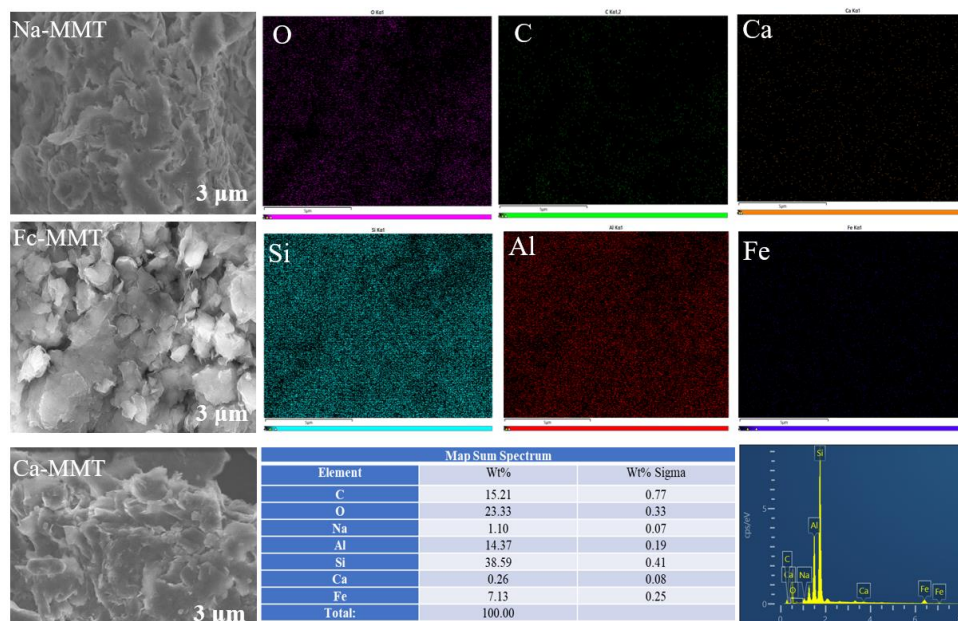


图 4- 2 MMT 的 SEM-EDS 图像

Fig 4- 2 SEM-EDS image of MMT

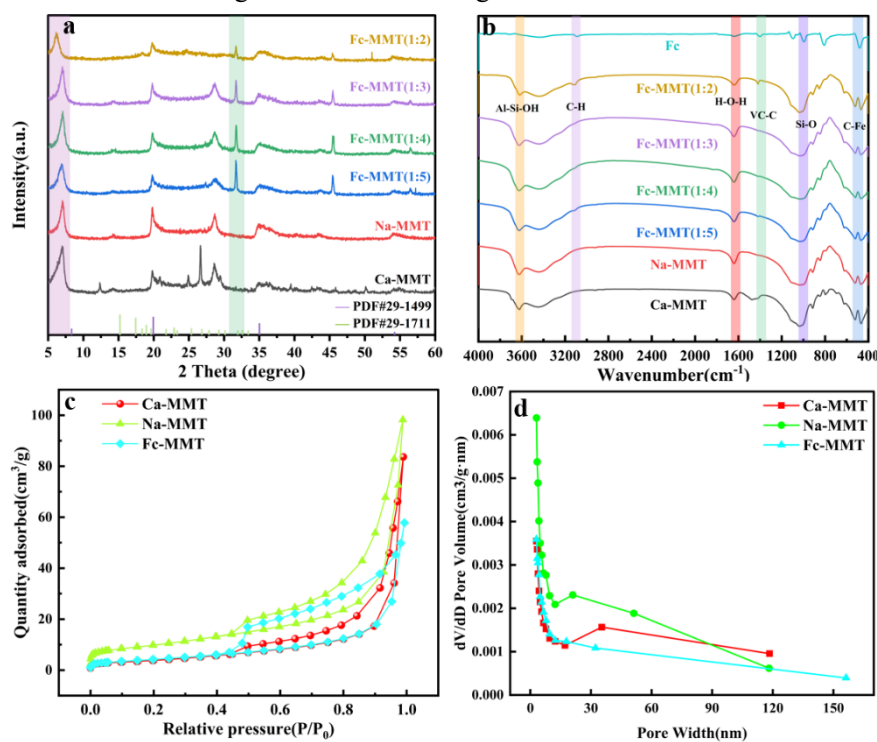


图 4- 3 X 射线衍射图 (a)、傅立叶变换红外光谱 (b)、

N₂ 吸附-解吸曲线 (c)、孔径分布 (d)

Fig 4- 3 XRD patterns (a) , FT-IR spectrum (b) ,

The N₂ adsorption-desorption curves (c) , pore size distribution (d) .

4.3.3 FT-IR 分析

在傅立叶红外光谱显示（图 4-3 b），在纯 Fc 中， 1402 cm^{-1} 处属于 V_{C-C} （茂环）的伸缩振动峰， 490 cm^{-1} 处的峰分别是 C-Fe 的弯曲振动峰， 3088 cm^{-1} 属于 C-H 的伸缩振动峰。对于 Ca-MMT、Na-MMT 以及不同合成比例 Fc-MMT 的傅立叶变换红外光谱，其中 3620 cm^{-1} 处的峰值属于 Al-Si-OH 的 -OH 弯曲振动， 1640 cm^{-1} 处的特征峰属于被吸收的 H_2O 的 H-O-H 弯曲振动^{103, 104}。 1030 cm^{-1} 处的吸收带与 SiO_2 内部结构的 Si-O 伸展振动有¹⁰⁵。 912 cm^{-1} 和 842 cm^{-1} 处的吸收带分别对应于 Al-Al-OH 和 Mg-Al-OH 的 -OH 弯曲振动¹⁰⁶。使用二茂铁性后，Fc-MMT 在 $1030-1000\text{ cm}^{-1}$ 和 $485-490\text{ cm}^{-1}$ 的峰值比 Na-MMT 更强，强度的增加分别来自铁（氢）氧化物的 Fe-O 伸缩振动和固有铁物种的 C-Fe 的弯曲振动⁹⁸。值得强调的是，Fc-MMT 光谱在 $1390-1402\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一个额外的峰值，该峰值可与 Fc 中 V_{C-C} （茂环）的伸缩振动相匹配，且随着 Fc: Na-MMT 添加比例的增大，所合成的 Fc-MMT 在 $1390-1402\text{ cm}^{-1}$ 处的 V_{C-C} （茂环）的伸缩振动峰会越来越明显。

4.3.4 BET 分析

N_2 吸附-解吸等温线和孔径分布是判断吸附剂吸附性能的重要参数¹⁰⁷。图 4-3 c 显示了 Ca-MMT、Na-MMT 以及 Fc-MMT 对 N_2 的吸附/解吸等温线，其等温线符合具有 H_3 滞后环的 IV 型。毛细管冷凝发生在 $0.40-0.95 (P/P_0)$ 左右，与介孔吸附有关，这表明吸附剂具有介孔结构^{108, 109}。此外，图 4-3 d 显示了采用 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 方法计算的上述吸附剂的孔径分布。孔径集中在 $5.0-22.0\text{ nm}$ 左右。根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 的定义，三种蒙脱石结构中存在中孔结构¹¹⁰。如表 4-1 所示，列出了表面积和孔体积参数。可以看出，与 Ca-MMT 的比表面积 ($22.57\text{ m}^2/\text{g}$) 相比，经过 Na 改性和 Fc 改性后的蒙脱石比表面积都有了一定的增大，说明碱溶液的漂洗和二茂铁的存在有利于提高二茂铁的比表面积^{107, 111, 112}。孔径与 Ca-MMT 相比有了减小，表明碱溶液的强氧化性导致蒙脱石中有机物的损失¹¹³。但 Fc 改性后孔径又有了一定的增大，这表明使用 Fc 进行改性有利于改善 Na-MMT 的孔径。

表 4- 1 Ca-MMT、Na-MMT、Fc-MMT 的表面特性
Table 4- 1 Surface characteristics of Ca-MMT、Na-MMT、Fc-MMT

类型	孔径 (nm)	孔隙体积 (cm ³ /g)	BET 比表面积 (m ² /g)
Ca-MMT	22.57	0.13	11.46
Na-MMT	9.71	0.15	31.28
Fc-MMT	14.02	0.09	12.76

4.3.5 XPS 分析

为了进一步了解铁改性的反应机理, 研究通过 XPS 分析研究了 Fc-MMT 的化学成分和元素价态。如图 4- 4 a 所示, Fc-MMT 的 XPS 光谱显示出 Si 和 O 的峰值, 并观察到 Fe 2p 峰, 表明 Fc-MMT 是由 Si、O 和 Fe 形成的。此外, 根据图 4- 4 b 中 Fe 2p 核心电平的结果, 进一步分析了 Fc-MMT 中的铁物种。在 724.83 eV 和 711.55 eV 处观察到了 Fe 2p_{1/2} 和 Fe 2p_{3/2} 的双重峰, Fe 2p_{3/2} 峰由三个峰组成: 铁 (II) (710.09 eV)、铁 (III) (711.55 eV) 和铁 (0) (707.81 eV) 表明存在 Fe(III)物种¹¹⁴。因此, 上述结果表明, 利用离子交换法成功地获得了 Fc-MMT。

对 C_{1s} 峰进行分峰后, 产生了三种化学态, 并分别赋值为 C=O (288.72 eV)、C-O (286.42 eV) 和 C-C/C-H (284.80 eV)¹¹⁵, 对 O_{1s} 峰进行分峰后, 产生了四种化学态, 并分别赋值为 O=C (531.77 eV)、O-C (533.04 eV)、H₂O (535.35 eV) 和 O²⁻ (530.45 eV)。XPS 分析显示, Fc-MMT 含有丰富的含氧官能团和活性位点, 这些官能团和活性位点有可能通过各种机制 (包括 H 键和 π - π 共轭) 增强其 MB 吸附能力。

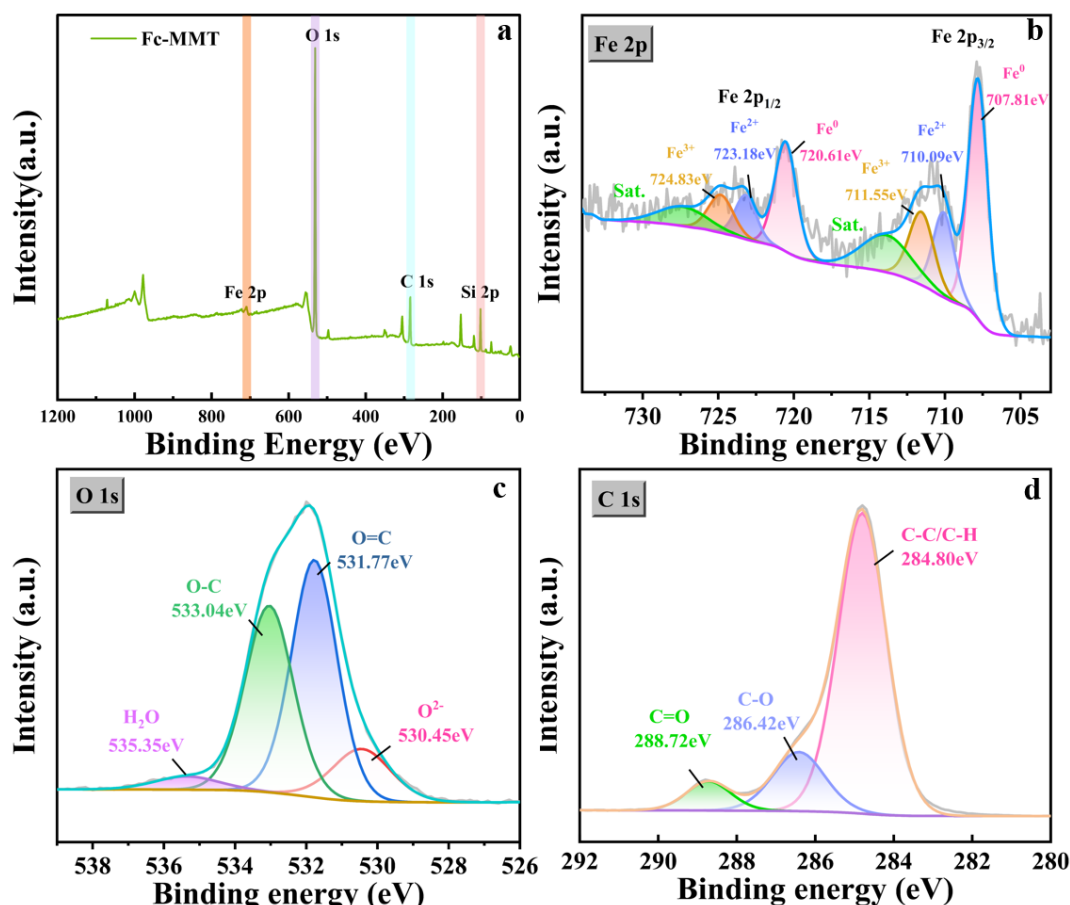


图 4-4 XPS 谱图 (a) 和 Fe 2p (b)、O 1s (c)、C 1s (d) 光谱

Fig 4-4 XPS survey (a) and spectra of Fe 2p (b), O 1s (c), C 1s (d).

4.4 吸附降解性能研究

4.4.1 pH 影响因素

如图 4-5 a 是一张亚甲基蓝的标准曲线图,可以通过其标准曲线方程计算 Fc-MMT 对 MB 的吸附和降解浓度。pH 对了解染料在 Fc-MMT 上的吸附机理起到重要作用,在不同 pH 条件下用 Fc-MMT 对 MB 进行吸附试验 (图 4-5 d)。MB 的 pK_b 和 pK_a 值分别为 10.2 和 3.4,在 pH=3-5 的条件下随着 pH 的升高 Fc-MMT 的吸附能力越来越强,然后随着 pH 的升高 Fc-MMT 的吸附能力越来越低,当酸碱度达到 7 后 Fc-MMT 的吸附能力达到了最低,其原因可能是因为 Fc-MMT 的零点电荷 (PZC) 为 6.87,当吸附材料的 pH 值等于零点电荷时,化学吸附量最低¹¹⁶。pH 超过 7 后 Fc-MMT 的吸附能力随着酸碱度的升高又呈增加的趋势其原因可能是因为当 pH 值 > pH_z 时,由于羟基、胺基和羧基占优势,吸附剂表面带负电由于吸附剂表面与单个染料之间的静电相互作用力,在较高的 pH 值下,阳

离子染料（MB）的吸附更有利⁸¹。

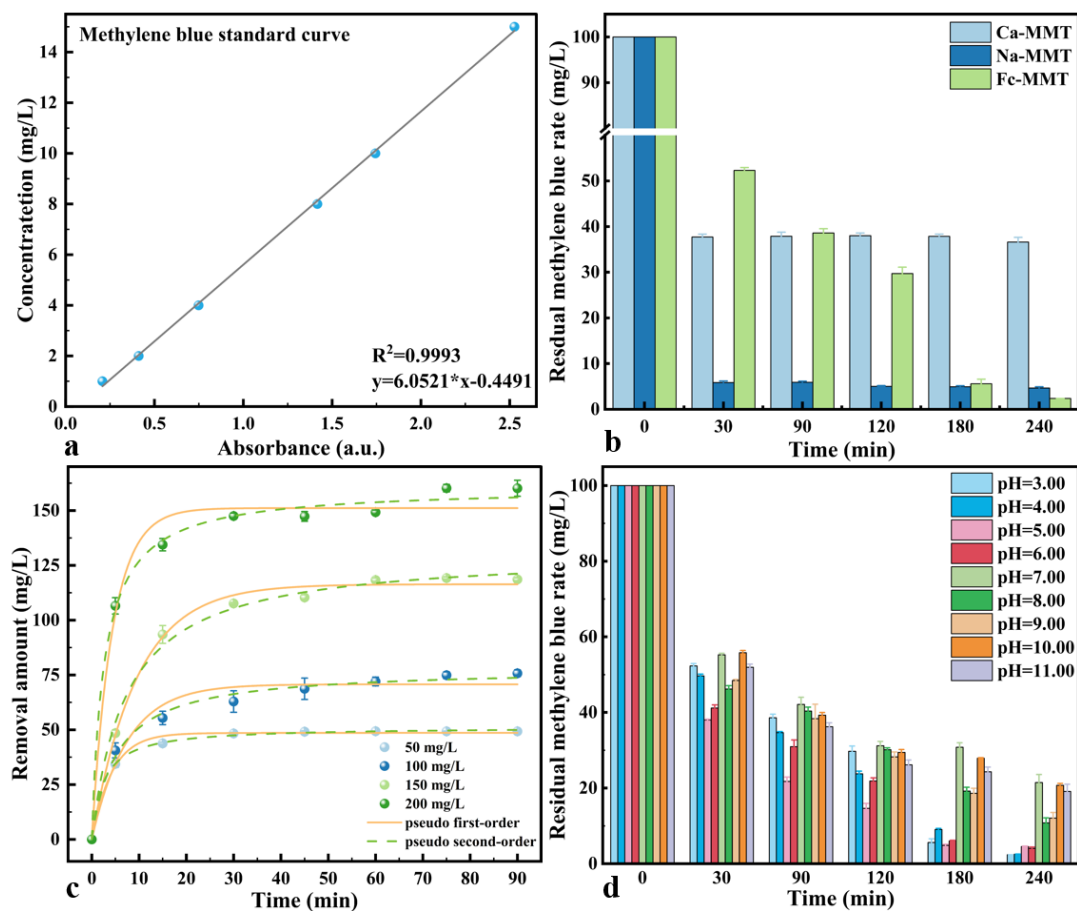


图 4- 5 MB 标准曲线（a）、对照试验（b）、吸附动力学（c）、pH 影响因素试验（d）

Fig 4- 5 MB standard curve (a) , control test (b) , Adsorption kinetics (c) , pH influence factor test (d)

4.4.2 吸附动力学

吸附动力学描述了 MB 在固液界面上的扩散过程与接触时间之间的关系，可用于研究帮助探索反应途径和吸附机理^{117, 118}。本研究使用伪一阶、伪二阶动力学模型对 MB 在 Fc-MMT 的吸附动力学进行了建模和分析。伪一阶模型表明，吸附过程主要受颗粒内部传质阻力的影响。相比之下，伪二阶模型认为吸附速率受化学反应或吸附剂表面吸附位点空位数平方的影响¹¹⁹。随着接触时间的增加，MB 的吸附过程呈现出初期快速增加，然后逐渐稳定的特点。在吸附的初始阶段，由于吸附剂的初始浓度较高、未被占据的活性位点较多以及存在可用的官能团，吸附速率迅速增加。如图 4- 5 c 试验结果显示，Fc-MMT 吸附降解 MB 更符合伪二阶动力学模型，且最大吸附容量为 292.07 mg/g。

4.4.3 吸附等温线

吸附等温线可以提供吸附材料在固-液相间平衡分布的重要特征。为了进一步揭示 Fc-MMT 对 MB 的吸附机理,采用了 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型,吸附等温线见图 4- 6a,不同温度下的 Langmuir 和 Freundlich 拟合参数见表 4- 2。Langmuir 等温线模型基于均匀的单分子层化学吸附,而 Freundlich 吸附模型描述的是非均匀表面上的多分子层吸附¹⁰⁷。Freundlich 模型 ($R^2 = 0.963-0.990$) 比 Langmuir 模型 ($R^2 = 0.900-0.988$) 更适合 MB 吸附过程,表明吸附剂表面的活性位点分布不均匀,MB 吸附以多层吸附为主^{120, 121}。此外, K_F 值随着温度的升高而增大,这说明 MB 在 Fc-MMT 上的吸附过程是内热过程。根据 Freundlich 模型计算出的 $1/n$ 值均小于 1,说明吸附反应很容易发生^{122, 123}。因此, Fc-MMT 对 MB 的吸附同时受物理吸附和化学吸附的控制。

表 4- 2 不同温度下的 Langmuir 和 Freundlich 拟合参数
Table 4- 2 Langmuir and Freundlich fitting parameters at different temperatures

样品	等温线类型	参数	温度 (K)		
			298.15	308.15	318.15
Fc-MMT	Langmuir	K_L	0.069 ± 0.020	0.054 ± 0.006	0.475 ± 0.125
		$Q_{\max}$	153.71 ± 7.01	180.72 ± 3.84	181.46 ± 5.52
		R^2	0.900	0.988	0.920
	Freundlich	K_F	41.64 ± 2.52	44.78 ± 6.08	89.38 ± 4.29
		$1/n$	0.23 ± 0.017	0.25 ± 0.032	0.21 ± 0.022
		R^2	0.990	0.963	0.985

4.4.4 催化剂添加量

Fc-MMT 的用量可以改变吸附位点的数量,是影响吸附能力的一个重要参数。从图 4- 6 d 可以看出,随着 Fc-MMT 用量从 0.25 g/L 增加到 0.50 g/L, 90 min 其对 MB 的吸附率和吸附速率都呈现一个正相关的趋势, 100 mg/L 的 MB, 90 min 后的剩余量随着 Fc-MMT 用量的增加从 73.94 mg/L 变为 49.45 mg/L。90 min 后达到吸附平衡后加入 H_2O_2 , 对 MB 进行降解 (为了清楚地观察到其吸附降解

反应所占的比例设置了对照组, 即 90 min 不添加 H_2O_2)。可以观察到随着 Fc-MMT 用量的增加, 反应体系对 MB 的降解率和降解速率也呈现一个增加的趋势: 添加完 H_2O_2 后的 150 min 溶液中 MB 的剩余率从 9.79 mg/L 减少到了 1.48 mg/L, 整个反应体系吸附-降解率从 90.21% 提高到了 98.52%。其原因可能是由于通过与二茂铁鎓离子 $[(\text{Cp}_2\text{Fe}^{3+})^+]$ 交换, Fc-MMT 的层间距离增大, 以及吸附剂用量的增加提供了更大的比表面积和更多的可用吸附位点, 提高了反应体系的去除率¹²⁴。除此之外催化剂浓度的升高会降低反应体系所需要的活化能会促进反应的进行, 加快 MB 的降解速率。

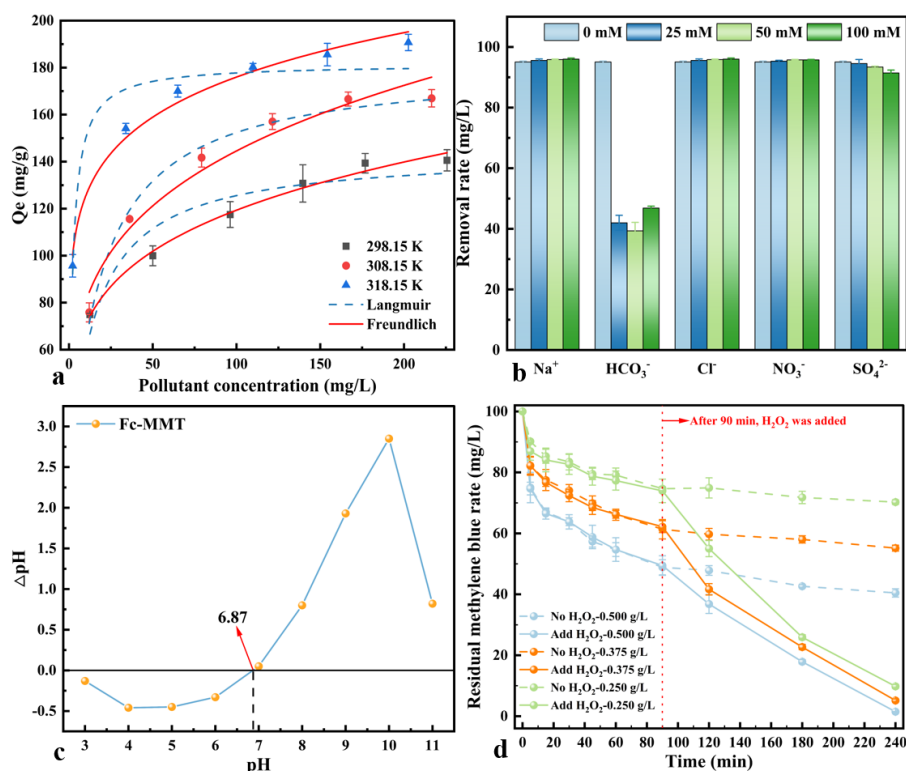


图 4- 6 MB 吸附等温线 (a)、离子强度试验 (b)、zeta 电位 (c)、催化剂添加量试验 (d)

Fig 4- 6 MB adsorption isotherm (a) , ion strength test (b) , zeta potential (c) , catalyst addition factor test (d)

4.4.5 离子强度影响因素

图 4- 6 b 展示了无机盐离子对 Fc-MMT/Fenton 中 MB 吸附降解的影响。当 Cl^- 和 NO_3^- 的浓度从 25 mM 增加到 100 mM, MB 的吸附降解效率仍高于 90%, 表明 Cl^- 和 NO_3^- 对该系统中 MB 的吸附降解影响很小。但是当 SO_4^{2-} 从 25 mM 增加到 100 mM, Fc-MMT 对 MB 的吸附降解效率从 95.06% 下降到 91.42%, 这可能是由于 SO_4^{2-} 对 H_2O_2 的类芬顿过程具有抑制作用且随着浓度增加抑制作用明

显增强⁶⁶⁻⁶⁸。在酸性条件下 SO_4^{2-} 更容易吸附在催化剂表面占据活性位点，从而阻碍 $\cdot\text{OH}$ 的产生。表面电荷密度高的 SO_4^{2-} 易吸附到催化剂表面⁶⁹。因此，催化剂表面的活性位点会被 SO_4^{2-} 遮挡，从而降低催化剂的吸附能力和催化活性。其次，对于铁基催化剂来说， SO_4^{2-} 很容易与催化剂表面的铁离子结合形成硫酸-铁络合物，从而阻碍 H_2O_2 的活化⁶⁸。此外，如图所示， HCO_3^- 的存在对 MB 降解的影响较大，当 HCO_3^- 的浓度从 25 mM 增加到 100 mM，MB 的降解效率呈现一个先降低后升高的趋势：从 95.06% 下降到最低只有 39.35%。

4.4.6 腐殖酸影响因素

溶解性有机物 (DOM) 一般指自然水体或污染废水中的有机物，由大量不同分子结构的脂肪族化合物和芳香族化合物组成，腐殖酸 (HA) 属于溶解性有机物中占主要成分的一种腐殖质，因此本试验选用了腐殖酸作为 DOM 的代表，对其的影响进行系统研究。如图 4-7 a 所示，当 HA 浓度从 10 mg/L 增加到 30 mg/L，Fc-MMT 对 MB 的前 90 min 的吸附效率有很大的影响，吸附效率从 50.56% 下降到 22.68%，但当 90 min 加入 H_2O_2 后其降解效率从 96.52% 下降到 93.74%，这是由于随着腐殖酸浓度的增加会在溶液中呈现出光屏蔽效应从而阻碍污染物的光吸收，除此之外，高浓度的 HA 还会消耗反应体系中的羟基自由基，从而对 MB 的降解起到了抑制作用。以上结果表明，Fc-MMT/Fenton 对无机盐离子和 HA 表现出良好的抗干扰性能，有利于其实际应用。

4.4.7 自由基淬灭试验

为了验证在发生反应的过程中发挥作用的自由基种类，用甲醇作为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂⁷⁶。如图 4-7 b 所示向反应体系中加入甲醇前后 Fc-MMT 对亚甲基蓝的吸附效率有了一定的降低，吸附阶段的吸附效率从 50.55% 下降到了 20.21%，降解阶段的降解效率从 92.94% 下降到了 14.38%，说明 Fc-MMT 催化降解亚甲基蓝发挥作用的自由基主要是 $\cdot\text{OH}$ 。通过以上试验可以总结出 Fc-MMT/Fenton 反应体系催化降解亚甲基蓝主要发挥作用的是 $\cdot\text{OH}$ 。

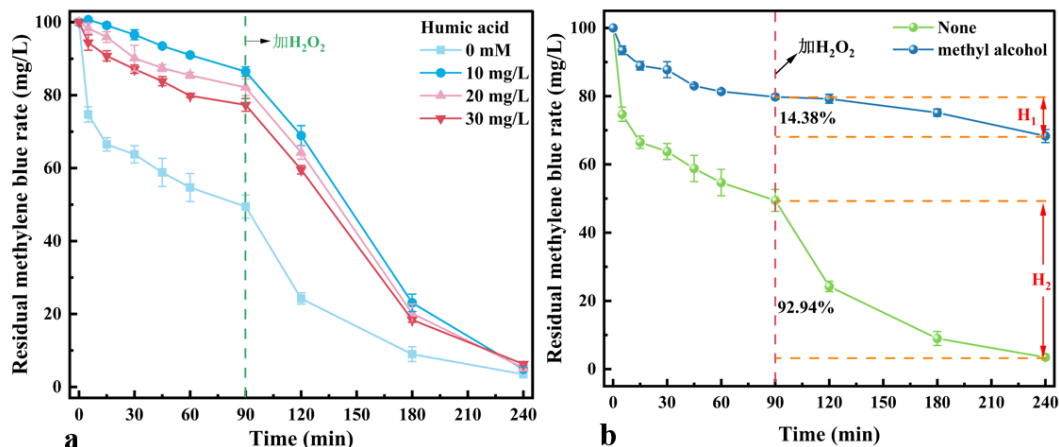


图 4-7 腐殖酸影响因素试验 (a)、自由基淬灭反应 (b)

Fig 4- 7 Humic acid influencing factors test (a), Radical quenching reaction (b)

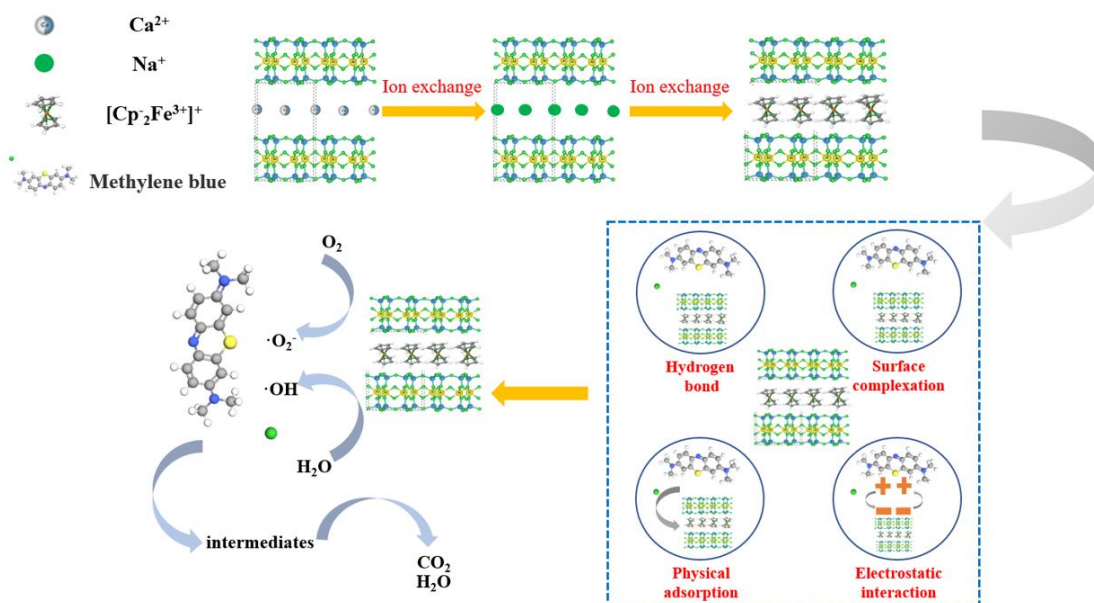


图 4-8 二茂铁基蒙脱石协同吸附-催化降解 MB 的反应机理图

Fig 4- 8 Synergistic adsorption and catalytic degradation of MB by ferrocenyl montmorillonite

4.5 吸附-降解机制研究

图 4-8 是二茂铁基蒙脱石协同吸附-催化降解 MB 的反应机理图。首先，通过吸附动力学、吸附等温线和不同的环境因素，研究 Fc-MMT 对 MB 的吸附行为。MB 在 Fc-MMT 上的吸附更符合 Freundlich 模型。在扩散过程中，首先通过液膜扩散，然后以颗粒内扩散为主。吸附过程属于多层吸附，物理吸附占了主要一部分，并且二茂铁基蒙脱石表面带负电荷，这会对阳离子染料有一定的吸引作用，从而有利于对 MB 的去除。初始 pH 值在一定程度上影响了吸附剂的吸附

能力,且在酸性条件下吸附能力较好,表明静电相互作用对吸附过程会产生影响。当吸附饱和后,向反应体系中加入 H_2O_2 ,二茂铁基蒙脱石中的二茂铁鎓离子会与 H_2O_2 发生反应产生大量 $\cdot\text{OH}$,进一步对污染物进行降解,所以二茂铁基蒙脱石对污染物的去除是一个协同吸附-降解的过程。

4.6 小结

本研究利用蒙脱石的阳离子可交换性对二茂铁进行改性,得到改性之后的二茂铁基蒙脱石(Fc-MMT),然后通过其对亚甲基蓝(MB)的协同吸附降解试验并进行不同的影响因素评价其协同吸附-降解效果,并探究了 Fc-MMT 的协同吸附-降解机理。主要结论如下:

1. 通过一系列表征分析表明,SEM-EDS 证明 Fc 被成功负载到了蒙脱石上面,BET 分析表明 Fc-MMT 的比表面积和孔径有了一定增大、XPS、FTIR 分析观察到了二茂铁的特征峰,进一步证实了催化剂的成功合成。

2. 改性后的改性之后的二茂铁基蒙脱石(Fc-MMT)在亚甲基蓝浓度为 100 mg/L、 H_2O_2 浓度为 25.00 mM、温度为 25°C、催化剂添加量为 0.50 g/L、pH=5.00 条件下对 MB 的吸附降解效率达到了 98.52%。

3. 反应体系在降解过程中发挥主要作用的自由基是 $\cdot\text{OH}$ 。MB 在 Fc-MMT 上的吸附更符合 Freundlich 模型,吸附过程属于多层吸附,物理吸附占了主要一部分,并且二茂铁基蒙脱石表面带负电荷,这会对阳离子染料有一定的吸引作用,从而有利于对 MB 的去除。在酸性条件下吸附能力较好,表明静电相互作用对吸附过程会产生影响。当吸附饱和后,向反应体系中加入 H_2O_2 ,二茂铁基蒙脱石中的二茂铁鎓离子会与 H_2O_2 发生反应产生大量 $\cdot\text{OH}$,进一步对污染物进行降解,所以二茂铁基蒙脱石对污染物的去除是一个协同吸附-降解的过程。

第 5 章 二茂铁基催化剂降解诺氟沙星机理研究

5.1 引言

科学界和社会对在不同水源中频繁发现新出现的污染物表示越来越担忧¹²⁵。特别是抗生素在当前的医学中被广泛使用，但它们对细菌的疗效并不总是得到保证，导致每天消耗大量不同的抗生素。新感染的发现，加上人口老龄化，也推动了这些药物的消费¹²⁶。抗生素不仅广泛用于人类医学，而且还广泛用于各种动物品种的兽医学，这是环境污染的另一个重要来源¹²⁷。

氟喹诺酮类的抗生素被广泛使用，因为它们对革兰氏阳性菌和革兰氏阴性菌都有效¹²⁸。值得注意的是，诺氟沙星（Norfloxacin, NOR）¹²⁹ 是治疗男性泌尿系统感染和前列腺相关问题的主要处方药。兽医诊所通常使用它来对抗动物泌尿系统感染¹³⁰。NOR 是全球最常用的 5 种抗生素之一¹³¹，分子式见图 5-1。2010 年的数据表明，氟喹诺酮类的抗生素处方药在世界经济中约有 180 亿美元的商业市场。该市场的 18% 来自中国¹³²。大部分消耗的抗生素以不变和活性的形式排泄到地表水、地下水或土壤中¹³³，从而给生态环境保护带来了巨大挑战。因此迫切需要寻找一种经济有效的方法来处理诺氟沙星废水。目前工程上有很多 NOR 废水的技术，包括吸附¹³⁴、高级氧化¹³⁵、生物法¹³⁴和联合法等，这些技术中高级氧化法具有降解效率高、操作简单，能在短时间内分解有机物等优点¹³¹。

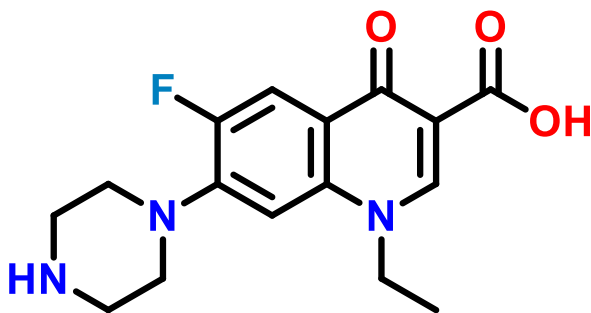


图 5-1 诺氟沙星的分子结构式

Fig 5-1 the molecular structural formula of norfloxacin

Fenton 技术是高级氧化技术中应用最多也是最为经济有效的方法之一。自该技术被发现以来，其在水处理领域的相关应用就得到了广泛关注。研究发现， H_2O_2 和 Fe^{2+} 反应生成高活性的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 和 Fe^{3+} (式 1)。随后， Fe^{3+}

进一步氧化为 Fe^{2+} (式 2)。高氧化性 $\cdot\text{OH}$ 可选择性地降解有机污染物, 具有成本低、氧化速度快、效率高和对环境影响小等优点, 芬顿反应中 (1) 的反应速率为 $70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, 而 (2) 的反应速率仅为 $0.01\text{-}0.02 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, 由此可见 (2) 是芬顿反应的速决步, 这就会导致体系中铁离子的循环受阻以 Fe^{3+} 的形式积累, 且芬顿反应的 pH 范围窄, 通常在 $\text{pH}=2\text{-}4$ 的酸性范围内芬顿反应才能很好地进行^{45, 89}, 因此需要寻找合适的催化剂来促进铁离子的循环以及芬顿反应的进行, 二茂铁是一种具有芳香族性质的金属化合物, 化学性质稳定, 有良好的氧化还原循环能力, 可以用作芬顿反应的催化剂⁹⁰。但其在水溶液中的分散性很差, 就导致其对芬顿反应的催化效果不尽如人意, 因此需要寻找合适的载体来提升二茂铁在水溶液中的分散性。为了改善其水溶性, Dou 等人设计在每个重复单元中具有疏水主链和亲水羧酸侧基合成了一种两亲性的聚二茂铁硅烷基高分子 (PFC)⁵², 在催化领域具有很好的应用前景⁵³, 但该方法具有成本高, 制备过程复杂, 产量小等缺点, 限制了其在污染控制中的使用。除此之外 Liu 等使用二维或三维的石墨烯或 MOF 等材料对二茂铁进行负载合成出一种由石墨碳氮和二茂铁组成的新型异质结构复合材料可以在可见光照射以及较宽的 pH 范围内快速降解双酚 A⁵⁴, 该材料具有高稳定性和优异的光催化性能, 但该材料的制备过程复杂且需要分离纯化才能获得催化效果良好的复合材料。因此寻找一种经济高效的方法改善二茂铁在水溶液中的分散性是很有必要的。

表面活性剂属于两性分子, 可以改变水-油界面的活化能。当溶液中表面活性剂分子的浓度超过一定值时, 它们会自发形成胶束结构, 此时表面活性剂浓度就被称为临界胶束浓度 (Critical Micelle Concentration, CMC)¹³⁶。胶束结构具有分散二茂铁, 通过增加其表观溶解度, 避免其发生团聚失活的潜力, 最终提高其 Fenton 催化性能。本研究对九种不同的表面活性剂的分散改性效果进行了评价。最终筛选出具有最高载量的表面活性剂聚丙烯酰胺-10 (CPAM 10) 催化体系。

蒙脱石 (MMT) 是一种常见的粘土矿物, 广泛分布在土壤和沉积物中⁹¹, 在自然界中含量丰富, 是膨润土的主要成分。具有 2:1 的构造, 由铝氧八面体和两层硅氧四面体微小单元重复组成^{92, 93}。作为一种天然纳米材料, 蒙脱石的基本片状尺寸为几十到几百纳米宽, 厚度为 1-1.8 纳米。蒙脱石中相邻结构单元之间

的层间空间含有 Na^+ 、 K^+ 等水合阳离子。此外，MMT 是一种具有大量同构取代的粘土矿物。由于配位氧电荷未完全中和，蒙脱石层通常带负电荷，从而允许钠和钙等阳离子在层间区域进行交换。因此，蒙脱石具有阳离子交换能力，被广泛用作均相催化剂的合成^{95,96}。二茂铁在 $\text{pH}=3.00$ 的酸性条件下容易形成二茂铁鎓离子，实验过程中发现，二茂铁置于 $\text{pH}=3.00$ 的酸性溶液中在紫外光的照射下会加速二茂铁鎓离子的形成，根据 VESTA 软件计算我们发现蒙脱石的晶格间距大约为 $15\text{\AA}$ ，而二茂铁的晶格间距只有 $6.4\text{\AA}$ ⁹⁷，因此将二茂铁负载到蒙脱石上理论上是可行的。于是本研究利用蒙脱石的“阳离子可交换”性质通过紫外光催化二茂铁鎓离子的迅速生产并与蒙脱石发生阳离子交换最终成功的将二茂铁鎓离子负载到了蒙脱石上合成了二茂铁基蒙脱石 (Fc-MMT)。

通过以上两种方法成功合成了两种二茂铁基催化剂，并通过亚甲基蓝对其催化性能进行了评价，筛选出了最佳的催化反应条件，现将两种催化剂在最佳反应条件下应用于诺氟沙星的去除，并评价其催化降解性能和分析降解机理。

5.2 试验方法

5.2.1 CPAM10-Fc 催化降解试验

试验研究了投加量 ($0.250\text{--}0.500\text{ g/L}$)、 pH ($3\text{--}11$)、温度、腐殖酸浓度、淬灭反应等影响因素催化降解试验。反应在 250 mL 石英管中进行，反应基础条件为：反应总体积为 20 mL ，NOR 浓度为 20 mg/L ，CPAM 10-Fc 添加量为 0.500 g/L 。前 40 min 先进行吸附反应， 40 min 后向反应体系中加入 H_2O_2 ，控制 H_2O_2 的浓度为 25 mM 。每隔 10 min 用 2 mL 注射器取样，经 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 玻璃纤维滤膜过滤后置于预先装有一定量自由基淬灭剂(甲醇)的液相瓶中，采用 HPLC 分析 NOR 剩余浓度，流动相为乙腈(15%)+ 0.1% 甲酸(85%)，柱温： 30°C ，流速： 0.8 mL/min ，进样量： $20\text{ }\mu\text{L}$ ，检测波长： 280 nm ，所有实验重复三次，以确保实验的准确性。

5.2.2 Fc-MMT 吸附降解试验

实验研究了投加量 ($0.250\text{--}0.500\text{ g/L}$)、 pH ($3\text{--}11$)、温度、腐殖酸浓度吸附降解反应的影响。反应在 50 mL 离心管中进行，反应基础条件为：反应总体积为

20 mL, NOR 浓度为 20 mg/L, Fc-MMT 添加量为 0.500 g/L。前 40 min 先进行吸附反应, 40min 后向反应体系中加入 H_2O_2 , 控制 H_2O_2 的浓度为 25 mM。每过一段时间用 2 mL 注射器取样, 经 0.22 μm 玻璃纤维滤膜过滤后置于预先装有一定量自由基淬灭剂(甲醇)的液相瓶中, 采用 HPLC 分析 NOR 剩余浓度(流动相为乙腈(15%)+0.1%甲酸(85%)), 柱温: 30°C, 流速: 0.8 mL/min, 进样量: 20 μL , 检测波长: 280 nm), 所有实验重复三次, 以确保实验的准确性。

5.3 CPAM10-Fc 催化降解诺氟沙星机理研究

5.3.1 pH 影响因素

pH 对了解抗生素在 Fc-MMT 上的吸附机理起到重要作用, 在不同 pH 条件下用 CPAM 10-Fc 对 NOR 进行催化降解试验(图 5-2 a)。在 pH=5 的条件下随着 pH 的升高 CPAM 10-Fc 的吸附降解能力越来越强, 然后随着 pH 的升高 CPAM 10-Fc 的吸附能力越来越低, 这与前面用 MB 评价催化剂的催化能力结果一致。

5.3.2 对照试验

在最优 pH 条件下通过 CPAM 10、 H_2O_2 、Fc、CPAM10-Fc 四个体系进行对照试验来评价合成的二茂铁基催化剂的催化效果。通过试验结果见图 5-2 b 我们发现, 在 30 min 的催化降解后 CPAM10-Fc 对 NOR 的去除能力要优于 CPAM 10、 H_2O_2 、Fc 三个体系, 30 min 时对 NOR 的去除效率达到了 98.83%, 而 Fc 体系 30 min 时对 NOR 的去除效率只有 24.15%, 这是因为 CPAM 10 形成的胶束体系增加了的二茂铁水溶性, 能够与双氧水发生芬顿反应产生 $\cdot\text{OH}$, 从而能够有效的降解 NOR, 在 30 min 的催化降解阶段, CPAM10-Fc 对 NOR 的去除效率相较于 Fc 来说提高了 4 倍。

5.3.3 温度影响因素

温度是催化反应的一个重要影响因素, 为了研究不同温度下二茂铁基催化剂的催化效果, 通过改变反应体系的温度来探究其对 NOR 溶液的降解效果, 结果如图 5-2 c 所示, 随着温度的升高, 反应体系对 NOR 的协同吸附降解效果呈现一个微弱的递增趋势, 去除率从 91.60%增加到 98.83%。温度升高会有利于芬顿

反应的进行,有利于 $\cdot\text{OH}$ 的产生,其次温度的升高会给反应体系带来更多的能量,会加速反应的进行。

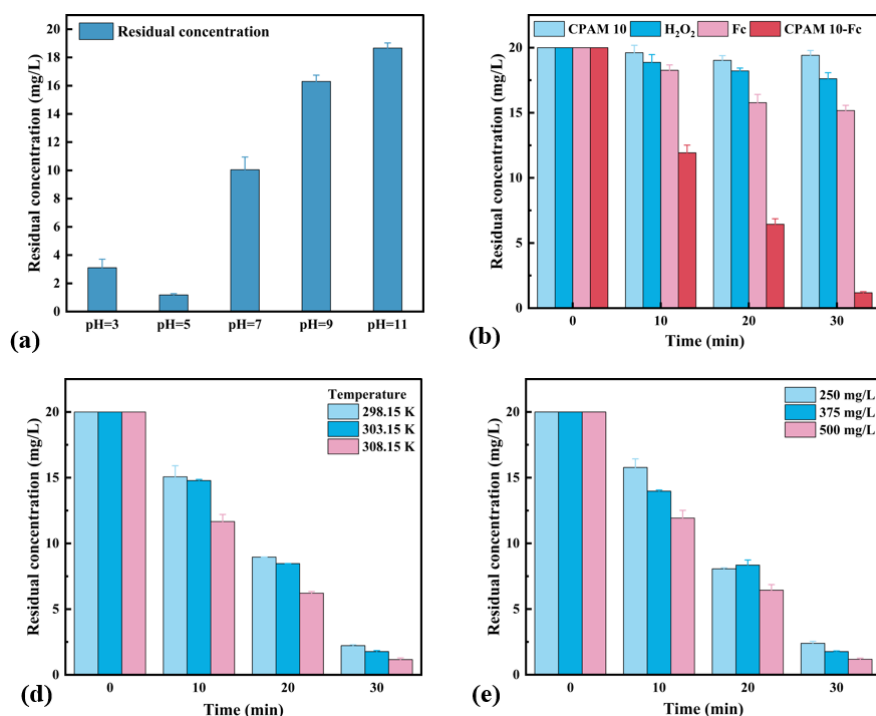


图 5-2 pH 影响试验 (a)、对照试验 (b)、温度影响试验 (c)、催化剂添加量试验 (d)

Fig 5-2 pH influence test (a), control test (b), temperature influence test (c), catalyst addition influence test (d)

5.3.4 催化剂添加量

CPAM10-Fc 的用量可以改变吸附位点的数量,是影响吸附能力的一个重要参数。从图 5-2 d 可以看出,随着 CPAM10-Fc 用量从 0.25 g/L 逐渐增大时,90 min 其对 NOR 的去除率呈现一个递增趋势,20 mg/L 的 NOR,90 min 后的去除率从 91.54%提高到了 98.52%。其原因可能是由于通过与二茂铁鎓离子 ($[\text{Cp}^-\text{}_2\text{Fe}^{3+}]^+$) 交换,CPAM 10-Fc 用量的增加为反应提供了更多的活性位点,提高了反应体系的去除率¹²⁴。除此之外催化剂浓度的升高会降低反应体系所需要的活化能会促进反应的进行,加快 NOR 的降解速率。

5.3.5 腐殖酸影响因素

本试验选用了腐殖酸作为 DOM 类似物,来模拟自然水体中存在的有机物。如图 5-3 所示,当 HA 浓度从 10 mg/L 增加到 30 mg/L,CPAM10-Fc 对 NOR 的

去除率从 98.83% 下降到 83.50%，产生微弱的抑制作用，高浓度的 HA 还会消耗反应体系中的羟基自由基，从而对 NOR 的降解起到了一定的抑制作用。以上结果表明，CPAM10-Fc/Fenton 对 HA 表现出良好的抗干扰性能。

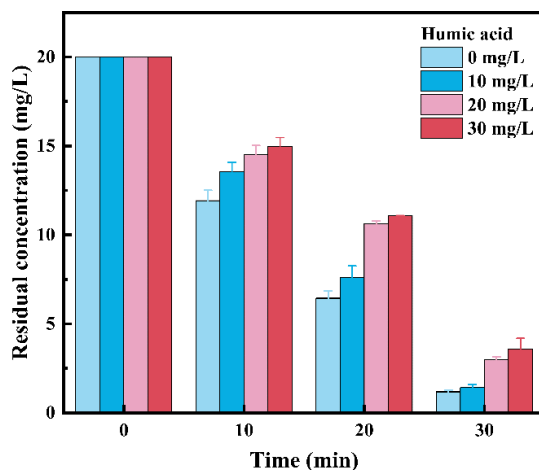


图 5-3 腐殖酸影响因素试验

Fig 5-3 Humic acid influencing factors test

5.3.6 自由基淬灭试验

用甲醇作为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂⁷⁶、对苯醌作为 $\text{O}_2\cdot$ 自由基的淬灭剂⁷⁷来验证在发生反应的过程中发挥作用的自由基种类。如图 5-4 所示向反应体系中加入甲醇前后对诺氟沙星（NOR）的去除效率从 98.83% 下降到了 24.69%，说明 $\cdot\text{OH}$ 是 CPAM10-Fc 催化降解 NOR 发挥作用的主要自由基。向反应体系中加入对苯醌前后 CPAM10-Fc 对 NOR 的去除效率从 98.83% 下降到了 73.39%，说明 $\text{O}_2\cdot$ 也是 CPAM10-Fc 催化降解 NOR 发挥作用的自由基之一，向反应体系中同时加入甲醇和对苯醌后，反应体系对 NOR 去除效率从 98.83% 下降到了 4.69%。通过以上试验可以总结出 $\text{O}_2\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是 CPAM10-Fc/Fenton 反应体系催化降解诺氟沙星过程中发挥作用的自由基，其中发挥主要作用的是 $\cdot\text{OH}$ 。

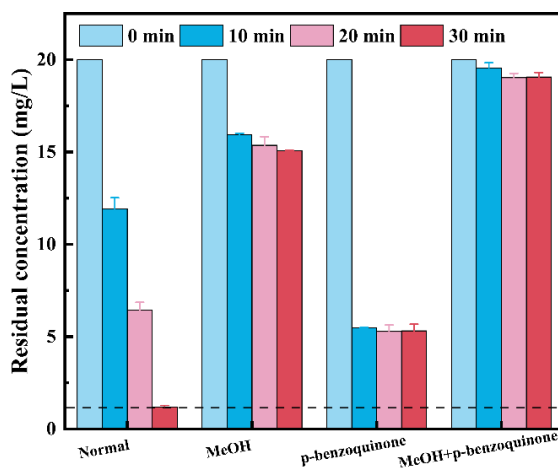


图 5- 4 自由基淬灭反应试验

Fig 5- 4 Free radical quenching reaction test

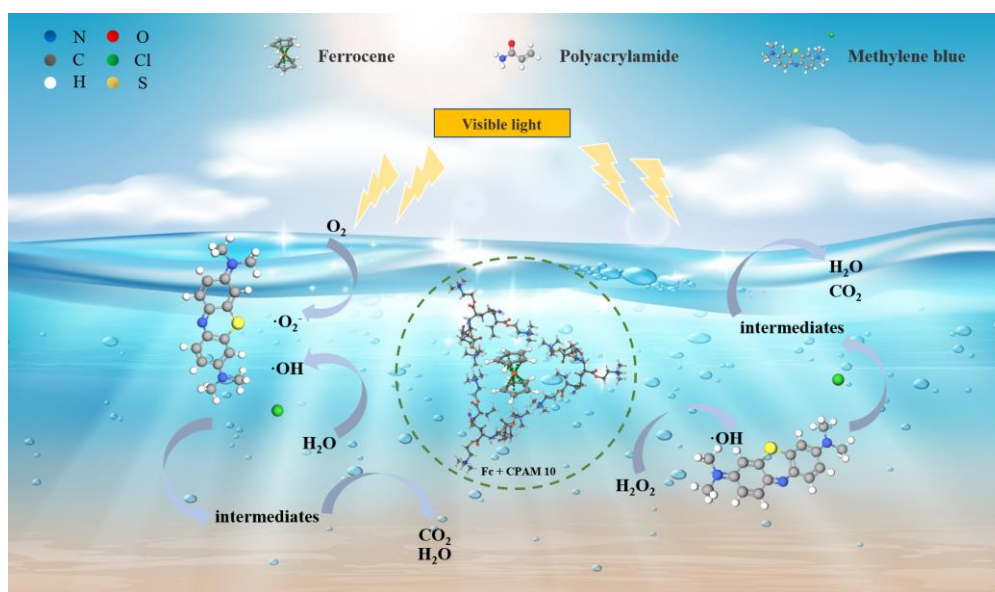


图 5- 5 CPAM10-Fc 催化降解 NOR 的反应机理图

Fig 5- 5 The mechanism diagram of CPAM 10-Fc catalytic degradation of NOR

5.3.7 CPAM10-Fc 催化降解 NOR 机理

图 5- 5 是一张 CPAM10-Fc 催化降解 NOR 的反应机理图。二茂铁与水分子之间的相互作用力较弱，这就导致二茂铁分子很难在水溶液中有效分散。聚丙烯酰胺表现出良好的氧化稳定性，使其在芬顿反应中能够抵抗自由基的攻击，从而能到降低催化降解反应所需的时间，二茂铁和阳离子聚丙烯酰胺 10 之间主要受阴离子相互作用、疏水效应和分配效应的影响，表明聚丙烯酰胺 10 是二茂铁的有效增溶剂。通过改性，二茂铁在水溶液中得到了有效增溶，在可见光条件下该体系通过二茂铁与 H_2O_2 之间发生催化反应生成 $\cdot\text{OH}$ 实现对 NOR 的高效降解。

5.4 Fc-MMT 吸附降解诺氟沙星机理研究

5.4.1 pH 影响因素

pH 对了解抗生素在 Fc-MMT 上的吸附机理起到重要作用, 在不同 pH 条件下用 Fc-MMT 对 NOR 进行催化降解试验 (图 5-6 a)。在 pH=5 的条件下随着 pH 的升高 Fc-MMT 的吸附降解能力越来越强, 然后随着 pH 的升高 Fc-MMT 的吸附能力越来越低, 这与前面用 MB 评价催化剂的催化能力结果一致。

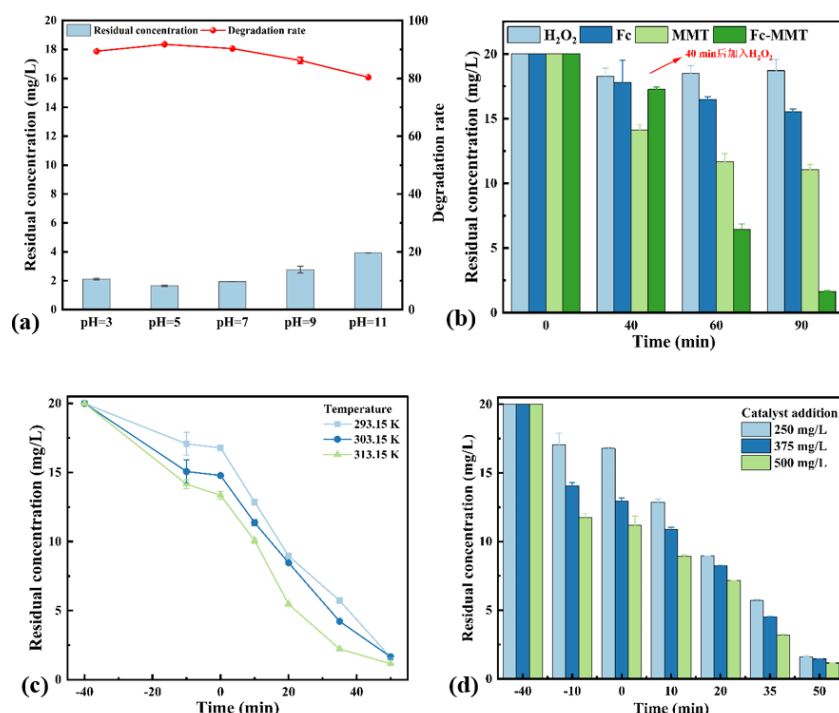


图 5-6 pH 影响试验 (a)、对照试验 (b)、温度影响试验 (c)、催化剂添加量试验 (d)

Fig 5-6 pH influence test (a), control test (b), temperature influence test (c), catalyst addition influence test (d)

5.4.2 对照试验

在最优 pH 条件下通过 H_2O_2 、Fc/ H_2O_2 、MMT/ H_2O_2 、Fc-MMT/ H_2O_2 四个体系进行对照试验来评价合成的二茂铁基催化剂的催化效果。通过试验结果见图 5-6 b, 在前 40 min 的吸附试验阶段 MMT/ H_2O_2 对 NOR 的吸附能力要优于 H_2O_2 、Fc/ H_2O_2 、Fc-MMT/ H_2O_2 三个体系, 吸附阶段的去除效率 29.36%, 这可能是由于二茂铁鎓离子负载到蒙脱石上面后会降低了蒙脱石的比表面积和孔径从而导致相对于合成之前的蒙脱石而言, 吸附能力有所下降。40 min 加入 H_2O_2 后, Fc-

MMT/ H_2O_2 体系中 NOR 的浓度迅速下降, 90 min 时 NOR 的去除效率达到了 98.50%, 而 MMT/ H_2O_2 体系 NOR 浓度也有一定下降, 90 min 时 NOR 的去除效率只有 44.80%, 这是因为二茂铁鎓离子负载到蒙脱石上后能够与双氧水发生芬顿反应产生 $\cdot\text{OH}$, 从而能够有效的降解 NOR, 在 90 min 内的协同吸附-降解阶段, Fc-MMT 对 NOR 的去除效率相较于 MMT 来说提高了一倍。

5.4.3 温度影响因素

温度是催化反应的一个重要影响因素, 为了研究不同温度下二茂铁基催化剂的催化效果, 通过改变反应体系的温度来探究其对 NOR 溶液的降解效果, 结果如图 5- 6 c 所示, 随着温度的升高, 反应体系对 NOR 的协同吸附降解效果呈现一个微弱的递增趋势, 去除率从 91.60%增加到 98.50%。其中随着温度的升高, Fc-MMT 对 NOR 的吸附效果也有一个明显的增强, 吸附效率从 16.10%增加到 33.25%。温度升高会有利于芬顿反应的进行, 有利于 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 其次温度的升高会给反应体系带来更多的能量, 会加速反应的进行。

5.4.4 催化剂添加量影响因素

Fc-MMT 的用量可以改变吸附位点的数量, 是影响吸附能力的一个重要参数。从图 5- 6 d 可以看出, 随着 Fc-MMT 用量从 0.25 g/L 逐渐增大时, 90 min 其对 NOR 的去除率呈现一个递增趋势, 20 mg/L 的 NOR, 90 min 后的去除率从 91.54%提高到了 98.52%。其原因可能是由于通过与二茂铁鎓离子 ($[\text{Cp}_2\text{Fe}^{3+}]^+$) 交换, Fc-MMT 的层间距离增大, 以及吸附剂用量的增加提供了更大的比表面积和催化剂量的增加为反应提供了更多的活性位点, 提高了反应体系的去除率¹²⁴。除此之外催化剂浓度的升高会降低反应体系所需要的活化能会促进反应的进行, 加快 NOR 的降解速率。

5.4.5 腐殖酸影响因素

腐殖酸 (HA) 属于溶解性有机物中占主要成分的一种腐殖质, 因此本试验选用了腐殖酸作为 DOM 类似物, 来模拟自然水体中存在的有机物。如图 5- 7 所示, 当 HA 浓度从 10 mg/L 增加到 30 mg/L, Fc-MMT 对 NOR 的去除率从 98.50%

下降到 83.15%，产生微弱的抑制作用，这是由于随着腐殖酸浓度的增加会在溶液中呈现出光屏蔽效应从而阻碍污染物的光吸收，除此之外，高浓度的 HA 还会消耗反应体系中的羟基自由基，从而对 NOR 的降解起到了一定的抑制作用。以上结果表明，Fc-MMT/Fenton 对 HA 表现出良好的抗干扰性能，有利于其实际应用。

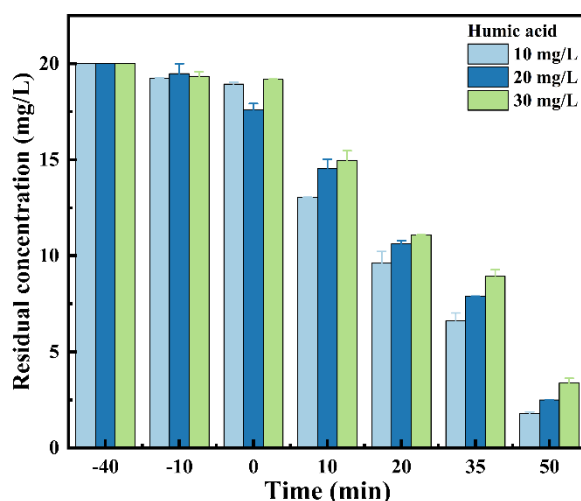


图 5-7 腐殖酸影响因素试验

Fig 5-7 Humic acid influencing factors test

5.4.6 自由基淬灭试验

用甲醇作为 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂⁷⁶、对苯醌作为 $\text{O}_2\cdot$ 自由基的淬灭剂¹³⁷来检验反应的过程中发挥作用的自由基种类。如图 5-8 所示向反应体系中加入甲醇前后 Fc-MMT 对 NOR 的去除效率从 98.50%下降到了 25.40%，说明 $\cdot\text{OH}$ 是 Fc-MMT 催化降解 NOR 发挥作用的主要自由基。向反应体系中加入对苯醌前后 Fc-MMT 对 NOR 的去除效率 98.50%下降到了 72.56%，说明 $\text{O}_2\cdot$ 也是 Fc-MMT 催化降解 NOR 发挥作用的自由基之一，向反应体系中同时加入甲醇和对苯醌后，反应体系对 NOR 去除效率从 98.50%下降到了 14.82%。 $\text{O}_2\cdot$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是 Fc-MMT/Fenton 反应体系催化降解诺氟沙星过程中发挥作用的 ROS，其中发挥主要作用的是 $\cdot\text{OH}$ 。

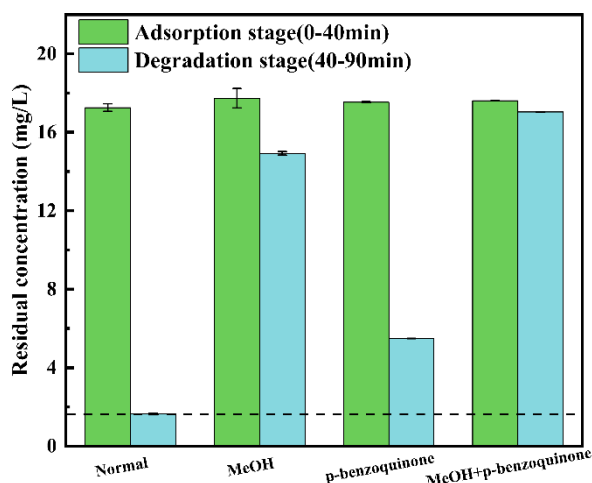


图 5-8 自由基淬灭反应试验

Fig 5-8 Free radical quenching reaction test

5.4.7 Fc-MMT 吸附-催化降解 NOR 机制研究

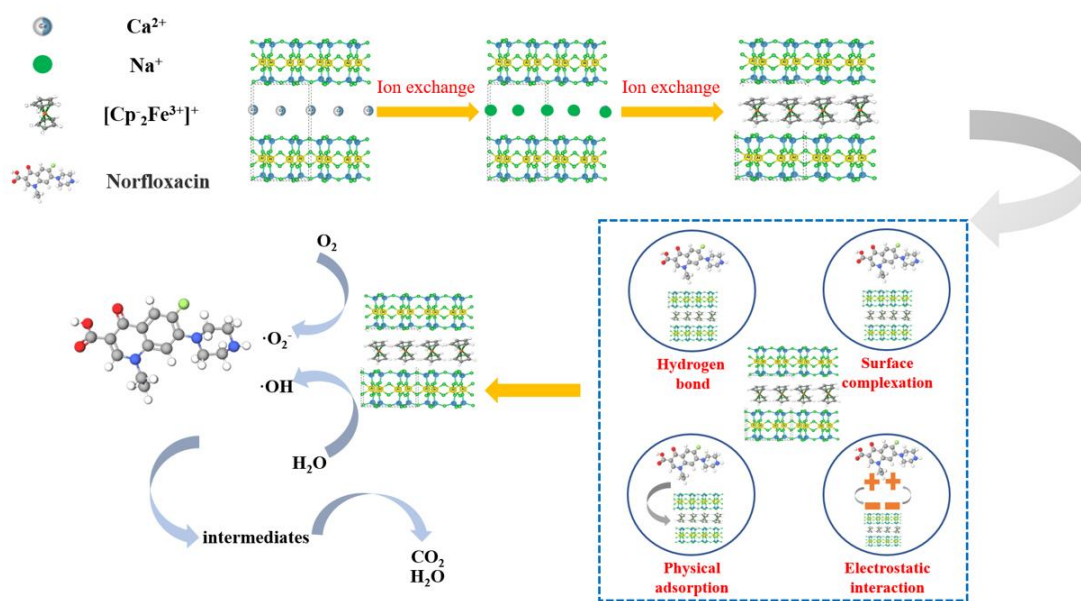


图 5-9 Fc-MMT 吸附-催化降解 NOR 的反应机理图

Fig 5-9 Reaction mechanism diagram of NOR degradation by adsorption and catalysis of Fc-MMT

图 5-9 是二茂铁基蒙脱石协同吸附-催化降解 NOR 的反应机理图。首先，通过吸附动力学、吸附等温线和不同的环境因素，研究 Fc-MMT 对 NOR 的吸附行为。NOR 在 Fc-MMT 上的吸附更符合 Freundlich 模型。在扩散过程中，首先通过液膜扩散，然后以颗粒内扩散为主。吸附过程属于多层吸附，物理吸附占了主要一部分，并且二茂铁基蒙脱石表面带负电荷，这会对阳离子染料有一定的吸引

作用,从而有利于对 NOR 的去除。初始 pH 值在一定程度上影响了吸附剂的吸附能力,且在酸性条件下吸附能力较好,表明静电相互作用对吸附过程会产生影响。当吸附饱和后,向反应体系中加入 H_2O_2 ,二茂铁基蒙脱石中的二茂铁离子会与 H_2O_2 发生反应产生大量 $\cdot\text{OH}$,进一步对污染物进行降解,所以二茂铁基蒙脱石对污染物的去除是一个协同吸附-降解的过程。

5.5 小结

1.使用 CPAM 10-Fc 对诺氟沙星吸附降解效果进行研究,在 $\text{pH}=5.00$ 、 H_2O_2 浓度为 25.00 mM 、温度 30°C 、催化剂添加量 0.5 g/L 条件下,反应前后对诺氟沙星(20 mg/L)的吸附降解效率达到了 98.83% ,反应过程中发挥主要作用的自由基是 $\cdot\text{OH}$ 。

2.使用 Fc-MMT 对诺氟沙星吸附降解效果进行研究,在在 $\text{pH}=5.00$ 、 H_2O_2 浓度为 25.00 mM 、温度 30°C 、催化剂添加量 0.5 g/L 条件下,反应前后对诺氟沙星(20 mg/L)的吸附降解效率达到了 98.50% ,去除效率相较于 Fc 来说提高了 4 倍。

第 6 章 结论与展望

6.1 结论

本文以二茂铁为原料,通过表面活性剂和层状硅酸盐矿物两种方法对二茂铁进行负载从而提升其在水溶液中的分散性,先以亚甲基蓝为污染物,通过研究各种环境因素对催化降解实验的影响,并结合相关表征分析二茂铁基催化剂对 MB 的 Fenton 催化降解机理,继而确定最佳降解条件来评价合成二茂铁基催化剂的催化降解能力,然后再以 NOR 为目标污染物,研究了最佳反应条件下两种合成的二茂铁基催化剂对 NOR 的催化降解效果。主要结论如下:

(1) 采用表面活性剂对二茂铁进行负载,通过表面活性剂在临界胶束浓度下的增溶特性对二茂铁进行负载,通过一系列的表征手段表明,表面活性剂对二茂铁基催化剂成功的负载,负载后的二茂铁基催化剂与二茂铁相比。表面活性剂可以在水溶液中形成胶束体系,提供有效的分散支持,其形态性质受其自身浓度和溶液化学环境(如 pH 或离子强度)的影响。本研究筛选了 9 种表面活性剂,最终选择 CPAM 10 作为二茂铁的有效分散剂进行研究。在不修饰二茂铁分子官能团的情况下,增强了二茂铁的表现水溶性,提高了其催化效率,可将对亚甲基蓝的芬顿催化降解效率从 14.1% 提高到 94.9%,表现出优异的催化性能。量子化学计算表明二茂铁与水分子之间的相互作用力较弱,导致了较低的溶解度。二茂铁和 CPAM 10 之间通过阴离子相互作用、疏水效应和分配效应,达到了良好的增溶促催化的效果。此外,CPAM 10 表现出良好的氧化稳定性,能够一定程度抵抗自由基的攻击,从而增加了分散体系在芬顿环境中的稳定性,有利于工业应用。鉴于聚丙烯酰胺在水处理行业的广泛应用,利用其促进二茂铁的分散,提高 Fenton 反应效率具有现实意义和应用价值。该方法减少了水污染治理工程中污水处理环节的数量,为二茂铁相关环保技术的开发和应用提供了实验证据,夯实了相关催化反应的理论基础。

(2) 二茂铁作为一种芬顿反应催化剂,具有良好的氧化还原循环能力,在酸性条件下二茂铁容易失去电子形成蓝色的二茂铁鎓离子 $[(Cp)_2Fe^{3+}]^+$,但在进行催化反应的过程中二茂铁水溶性极差,易发生团聚的缺点使其催化能力难以

发挥。为了提高二茂铁的分散性，开发合成简单高效的二茂铁基催化剂目前还有较少的研究。在众多支持材料中，蒙脱石作为一种天然环保材料具有高比表面积和很好的阳离子交换性，而二茂铁酸性条件下二茂铁容易失去电子形成蓝色的二茂铁鎓离子 ($[\text{Cp}_2\text{Fe}^{3+}]^+$)，利用蒙脱石的阳离子可交换性可以使二茂铁鎓离子与蒙脱石的层间阳离子进行交换从而实现二茂铁在蒙脱石上的负载，目前关于二茂铁在蒙脱石上的负载研究较少。因此本研究利用蒙脱石的阳离子可交换性对二茂铁进行改性，得到改性之后的二茂铁基蒙脱石 (Fc-MMT)，然后通过其对亚甲基蓝 (MB) 的协同吸附降解试验并进行不同的影响因素评价其协同吸附降解效果，发现经改性后的改性之后的二茂铁基蒙脱石 (Fc-MMT) 在亚甲基蓝浓度为 100 mg/L、 H_2O_2 浓度为 25.00 mM、温度为 25°C、催化剂添加量为 0.50 g/L、pH=5.00 条件下对 MB 的吸附降解效率达到了 98.52%，在处理染料等有机污染物方面有很大潜力。

(3) 使用 CPAM 10-Fc 对诺氟沙星吸附降解效果进行研究，在反应前后对诺氟沙星 (20 mg/L) 的吸附降解效率达到了 98.83%。使用 Fc-MMT 对诺氟沙星吸附降解效果进行研究，在最优条件下反应前后对诺氟沙星 (20 mg/L) 的吸附降解效率达到了 98.50%。

(4) 综上所述，利用容易检测的探针分子对催化体系进行筛选，以最优的筛选结果对实际目标污染物进行降解，是一种行之有效的策略。可以节约人力物力，提升研发速度。为环境工程方法的快速迭代开发夯实理论基础。

6.2 创新点

本研究旨在提升二茂铁在水溶液中的分散性，提高其对目标污染物的催化降解能力，具有以下创新：

- 1.在极性介质中构建非极性限域空间增强二茂铁的分散性和催化性能（胶束体系）。
- 2.通过诱导形成鎓离子的方法制备合成二茂铁-层状硅酸盐矿物复合催化剂（层状硅酸盐矿物体系）。

6.3 展望

1.本研究只选择了一种抗生素 NOR 作为目标污染物来检验合成的催化剂的去除效果,为了进一步探究合成的催化剂的性能,可以选择其他的抗生素以及实际的抗生素废水进行研究,但因为实际水体中的成分很复杂所以在应用到实际水体后的效果可以继续探讨研究。

2.本研究合成的两种二茂铁基催化剂扩展了反应的最适 pH 范围,并且催化降解效率也得到了大幅度的提高,未来可以尝试一次性降解多种污染物,来评价其在多种不同污染物共同存在的情况下对污染物的催化降解性能,更有利于实际应用。

参考文献

- [1] Chaturvedi P, Shukla P, Giri B S, et al. Prevalence and hazardous impact of pharmaceutical and personal care products and antibiotics in environment: A review on emerging contaminants [J]. *Environmental Research*, 2021, 194.
- [2] Anjali RandShanthakumar S Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes [J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246, 51-62.
- [3] Liu J-LandWong M-H Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China [J]. *Environment International*, 2013, 59, 208-224.
- [4] Rasheed T, Bilal M, Nabeel F, et al. Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment [J]. *Environment International*, 2019, 122, 52-66.
- [5] Pasternak B, Inghammar MandSvanström H Fluoroquinolone use and risk of aortic aneurysm and dissection: nationwide cohort study [J]. *Bmj*, 2018.
- [6] Rutgersson C, Fick J, Marathe N, et al. Fluoroquinolones and qnr Genes in Sediment, Water, Soil, and Human Fecal Flora in an Environment Polluted by Manufacturing Discharges [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (14), 7825-7832.
- [7] Fan G, Guo Y, Chai S, et al. Synthesis of δ -MnO₂ via ozonation routine for low temperature formaldehyde removal [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2025, 147, 642-651.
- [8] Luo C, Sun Z, Jin Z, et al. Treatment of benzohydroxamic acid synthetic wastewater by electrochemical oxidation [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2025, 69, 106730.
- [9] Muñoz M, Moreno SandMolina R Oxidative steam reforming of ethanol (OSRE) over stable NiCo–MgAl catalysts by microwave or sonication assisted

- p coprecipitation [J].
- International Journal of Hydrogen Energy*
- , 2017, 42 (17), 12284-12294.
- [10] Chen Z, Zhou H, Wei H, et al. Research progress on removal of mercury from flue gas by photocatalytic oxidation of bismuth oxyhalide: A review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11 (5), 110862.
- [11] Gümüş DandAkbal F Comparison of Fenton and electro-Fenton processes for oxidation of phenol [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 103, 252-258.
- [12] Li S, Xie J, Gu J, et al. Hybrid peroxi-coagulation/ozonation process for highly efficient removal of organic contaminants [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34 (10), 108204.
- [13] Masood Z, Ikhlaiq A, Farooq U, et al. Removal of anti-biotics from veterinary pharmaceutical wastewater using combined Electroflocculation and Fe-Zn loaded zeolite 5A based catalytic ozonation process [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 49, 103039.
- [14] Ojo B O, Arotiba O AandMabuba N Evaluation of FTO-BaTiO₃/NiTiO₃ electrode towards sonoelectrochemical degradation of emerging pharmaceutical contaminants in water [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 647, 129201.
- [15] Ning X, Jia D, Li S, et al. Construction of CuS/ZnO Z-scheme heterojunction as highly efficient piezocatalyst for degradation of organic pollutant and promoting N₂ fixation properties [J]. *Ceramics International*, 2023, 49 (13), 21658-21666.
- [16] Bendjelloul R, Bensmaili A, Berkani M, et al. Efficient H₂O₂ -sonochemical treatment of Penicillin G in water: Optimization, DI-HRMS ultra-trace by-products analysis, and degradation pathways [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 185, 1003-1011.
- [17] Görmez Ö, Yakar E, Gözmen B, et al. CoFe₂O₄ nanoparticles decorated onto

- graphene oxide and graphitic carbon nitride layers as a separable catalyst for ultrasound-assisted photocatalytic degradation of Bisphenol-A [J]. *Chemosphere*, 2022, 288, 132663.
- [18] Prabavathi S L, Govindan K, Saravanakumar K, et al. Construction of heterostructure CoWO₄/g-C₃N₄ nanocomposite as an efficient visible-light photocatalyst for norfloxacin degradation [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 80, 558-567.
- [19] Frank S NandBard A J Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1977, 81 (15), 1484-1488.
- [20] Guillard C, Lachheb H, Houas A, et al. Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂ [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2003, 158 (1), 27-36.
- [21] Park Y, Kim S, Kim J, et al. UV/TiO₂ Photocatalysis as an Efficient Livestock Wastewater Quaternary Treatment for Antibiotics Removal Water [Online], 2022.
- [22] Soriano-Molina P, Plaza-Bolaños P, Lorenzo A, et al. Assessment of solar raceway pond reactors for removal of contaminants of emerging concern by photo-Fenton at circumneutral pH from very different municipal wastewater effluents [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366, 141-149.
- [23] Ouyang Q, Kou F, Tsang P E, et al. Green synthesis of Fe-based material using tea polyphenols and its application as a heterogeneous Fenton-like catalyst for the degradation of lincomycin [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 232, 1492-1498.
- [24] Kümmerer K Antibiotics in the aquatic environment – A review–Part I [J]. *Chemosphere*, 2009, 75 (4), 417-434.
- [25] Khan N A, Ahmed S, Farooqi I H, et al. Occurrence, sources and conventional

- treatment techniques for various antibiotics present in hospital wastewaters: A critical review [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 129, 115921.
- [26] Chen Y, Jiang C, Wang Y, et al. Sources, Environmental Fate, and Ecological Risks of Antibiotics in Sediments of Asia's Longest River: A Whole-Basin Investigation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56 (20), 14439-14451.
- [27] 黄锐雄. 我国环境中氟喹诺酮类物质污染及其控制技术研究进展 [J]. *中国资源综合利用*, 2023, 41 (03), 98-100+104.
- [28] 卢惠娟, 陈冲, 郭宏涛,等. 无探针紫外光谱法测定 CTAB 的第二临界胶束浓度 [J]. *化学学报*, 2006, (24), 2437-2441.
- [29] Jiang SandSun Y Application of ferrocene and its derivatives in analysis III -- Determination of trace iron in food by ferrocene cationic ultraviolet spectrophotometry [J]. *Journal of Yantai University*, 1989, (02), 49-53.
- [30] Qiao Z, Liu Z, Zhang S, et al. Purification of montmorillonite and the influence of the purification method on textural properties [J]. *Applied Clay Science*, 2020, 187.
- [31] Renda C G, Goulart L A, Fernandes C H M, et al. Novel onion-like carbon structures modified with iron oxide as photocatalysts for the degradation of persistent pollutants [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9 (1).
- [32] Sharma K, Vyas R KandDalai A K Thermodynamic and Kinetic Studies of Methylene Blue Degradation Using Reactive Adsorption and Its Comparison with Adsorption [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2017, 62 (11), 3651-3662.
- [33] Kusuma H S, Christa Jaya D E, Illiyanasafa N, et al. A critical review and bibliometric analysis of methylene blue adsorption using leaves [J]. *Chemosphere*, 2024, 356.
- [34] Preeti, Banerjee S, Debnath A, et al. Gum ghatti-alginate hybrid bead derived titania spheres for deep removal of toxic dye Remazol Brilliant Violet from

- aqueous solutions [J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2021, 15.
- [35] Amenaghawon A N, Anyalewechi C L, Osazuwa O U, et al. A comprehensive review of recent advances in the synthesis and application of metal-organic frameworks (MOFs) for the adsorptive sequestration of pollutants from wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 311.
- [36] Maheshwari K, Agrawal, M., Gupta, A.B. Novel Materials for Dye-containing Wastewater Treatment. [J]. *Sustainable Textiles: Production, Processing, Manufacturing & Chemistry.* , 2021, 1-25.
- [37] Tayeb R, Esmaeili E, Maleki B, et al. Photodegradation of methylene blue and some emerging pharmaceutical micropollutants with an aqueous suspension of WZnO-NH₂@H₃PW₁₂O₄₀ nanocomposite [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 317.
- [38] Nasrollahpour A and Moradi S E Photochemical degradation of methylene blue by metal oxide-supported activated carbon photocatalyst [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57 (19), 8854-8862.
- [39] Alsohaimi I H, Alhumaimess M S, Alqadami A A, et al. Chitosan-carboxylic acid grafted multifunctional magnetic nanocomposite as a novel adsorbent for effective removal of methylene blue dye from aqueous environment [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 280.
- [40] Makhado E, Pandey S, Nomngongo P N, et al. Fast microwave-assisted green synthesis of xanthan gum grafted acrylic acid for enhanced methylene blue dye removal from aqueous solution [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 176, 315-326.
- [41] Bao C, Zhang H, Zhou L, et al. Preparation of copper doped magnetic porous carbon for removal of methylene blue by a heterogeneous Fenton-like reaction [J]. *RSC Advances*, 2015, 5 (88), 72423-72432.
- [42] Jawad A, Zhan K, Wang H, et al. Tuning of Persulfate Activation from a Free

- Radical to a Nonradical Pathway through the Incorporation of Non-Redox Magnesium Oxide [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54 (4), 2476-2488.
- [43] Chen F, Wu X-L, Yang L, et al. Efficient degradation and mineralization of antibiotics via heterogeneous activation of peroxymonosulfate by using graphene supported single-atom Cu catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394.
- [44] Zheng Y, Ran L, Zhang X, et al. Enhanced Fenton catalytic degradation of methylene blue by the synergistic effect of Fe and Ce in chitosan-supported mixed-metal MOFs (Fe/Ce-BDC@CS) [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 279.
- [45] Wang Q, Tian SandNing P Degradation Mechanism of Methylene Blue in a Heterogeneous Fenton-like Reaction Catalyzed by Ferrocene [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 53 (2), 643-649.
- [46] Wang C, Zhan Z, Liu H, et al. Single-atom iron cocatalyst for highly enhancing TiO₂ photocatalytic degradation of antibiotics and antibiotic-resistant genes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482.
- [47] Du Z, Li K, Zhou S, et al. Degradation of ofloxacin with heterogeneous photo-Fenton catalyzed by biogenic Fe-Mn oxides [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380.
- [48] Wang Q, Tian SandNing P Ferrocene-Catalyzed Heterogeneous Fenton-like Degradation of Methylene Blue: Influence of Initial Solution pH [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53 (15), 6334-6340.
- [49] Li Y, Xue L, Li H, et al. Energy Level and Molecular Structure Engineering of Conjugated Donor–Acceptor Copolymers for Photovoltaic Applications [J]. *Macromolecules*, 2009, 42 (13), 4491-4499.
- [50] Divyapriya G, Nambi I andSenthilnathan J Ferrocene functionalized graphene based electrode for the electro–Fenton oxidation of ciprofloxacin [J].

- Chemosphere, 2018, 209, 113-123.
- [51] Karásek P, Hohnová B, Planeta J, et al. Solubility of Solid Ferrocene in Pressurized Hot Water [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2010, 55 (8), 2866-2869.
- [52] You J, Liu L, Huang W, et al. Redox-Active Micelle-Based Reaction Platforms for In Situ Preparation of Noble Metal Nanocomposites with Photothermal Conversion Capability [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13 (11), 13648-13657.
- [53] Hailes R L N, Oliver A M, Gwyther J, et al. Polyferrocenyilsilanes: synthesis, properties, and applications [J]. Chemical Society Reviews, 2016, 45 (19), 5358-5407.
- [54] Huang Z, Yu H, Wang L, et al. Ferrocene-modified Uio-66-NH₂ hybrids with g-C₃N₄ as enhanced photocatalysts for degradation of bisphenol A under visible light [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 436.
- [55] Cheng Y, Zhang S, Wang J, et al. Research progress in the synthesis and application of surfactants based on trisiloxane [J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 362.
- [56] Lu H-J, Chen C, Guo H-T, et al. Determination of the Second Critical Micelle Concentration of CTAB by UV Spectra without Probe [J]. Acta Chimica Sinica, 2006, (24), 2437-2441.
- [57] Muhammad M TandKhan M N Eco-friendly, biodegradable natural surfactant (Acacia Concinna): An alternative to the synthetic surfactants [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 188, 678-685.
- [58] Wang G, Li X, Du Z, et al. Butynediol-ethoxylate based trisiloxane: Structural characterization and physico-chemical properties in water [J]. Journal of Molecular Liquids, 2014, 197, 197-203.
- [59] Chen P, Wu Q SandDing Y P Preparation of Ferrocene Nanocrystals by the Ultrasonic-Solvent-Substitution Method and Their Electrochemical Properties [J]. Small, 2007, 3 (4), 644-649.

- [60] Fang J, Fu Y and Shang C The Roles of Reactive Species in Micropollutant Degradation in the UV/Free Chlorine System [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48 (3), 1859-1868.
- [61] Nie X, Li G, Li S, et al. Highly efficient adsorption and catalytic degradation of ciprofloxacin by a novel heterogeneous Fenton catalyst of hexapod-like pyrite nanosheets mineral clusters [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 300.
- [62] Cheng X, Liang L, Ye J, et al. Influence and mechanism of water matrices on H₂O₂-based Fenton-like oxidation processes: A review [J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 888.
- [63] Sun F, Liu H, Wang H, et al. A novel discovery of a heterogeneous Fenton-like system based on natural siderite: A wide range of pH values from 3 to 9 [J]. *Science of The Total Environment*, 2020, 698.
- [64] Mohseni-Bandpei A, Ghasemi S M, Eslami A, et al. Degradation of atenolol by CuFe₂O₄/visible light/oxidant: Effects of electron acceptors, synergistic effects, degradation pathways, and mechanism [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, 418.
- [65] Sun X, Ni X, Wang X, et al. Preparation of zero-valent iron-based composite catalyst with red mud and scrap tire as starting materials for Fenton-like degradation of methyl blue [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 31.
- [66] Jalali S, Ardjmand M, Ramavandi B, et al. Removal of amoxicillin from wastewater in the presence of H₂O₂ using modified zeolite Y- MgO catalyst: An optimization study [J]. *Chemosphere*, 2021, 274.
- [67] Li L, Gao J, Yuan Y, et al. Study on FeS₂/g-C₃N₄ as a photo-Fenton heterojunction catalyst for tetracycline degradation with H₂O₂ under visible light irradiation [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2021, 126, 134-144.
- [68] Meng X, Yan S, Wu W, et al. Heterogeneous Fenton-like degradation of phenanthrene catalyzed by schwertmannite biosynthesized using *Acidithiobacillus*

- ferrooxidans [J]. RSC Advances, 2017, 7 (35), 21638-21648.
- [69] Jalali S, Ardjmand M, Ramavandi B, et al. Elimination of amoxicillin using zeolite Y-sea salt as a good catalyst for activation of hydrogen peroxide: Investigating degradation pathway and the effect of wastewater chemistry [J]. Journal of Environmental Management, 2022, 302.
- [70] Phan T T N, Nikoloski A N, Bahri P A, et al. Adsorption and photo-Fenton catalytic degradation of organic dyes over crystalline LaFeO₃-doped porous silica [J]. RSC Advances, 2018, 8 (63), 36181-36190.
- [71] Pandey N K, Li H B, Chudal L, et al. Exploration of copper-cysteamine nanoparticles as an efficient heterogeneous Fenton-like catalyst for wastewater treatment [J]. Materials Today Physics, 2022, 22.
- [72] Diao Z-H, Liu J-J, Hu Y-X, et al. Comparative study of Rhodamine B degradation by the systems pyrite/H₂O₂ and pyrite/persulfate: Reactivity, stability, products and mechanism [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 184, 374-383.
- [73] Shi K-X, Qiu F, Wang P, et al. Magnetic MgFe₂O₄/MIL-88A catalyst for photo-Fenton sulfamethoxazole decomposition under visible light [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 301.
- [74] Kakavandi B, Takdastan A, Pourfadakari S, et al. Heterogeneous catalytic degradation of organic compounds using nanoscale zero-valent iron supported on kaolinite: Mechanism, kinetic and feasibility studies [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2019, 96, 329-340.
- [75] Wang J and Wang S Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411.
- [76] Hong R, Zhang L, Zhu W, et al. Photo-transformation of atrazine in aqueous solution in the presence of Fe³⁺-montmorillonite clay and humic substances [J]. Science of The Total Environment, 2019, 652, 224-233.

-
- [77] Guo Y, Long J, Huang J, et al. Can the commonly used quenching method really evaluate the role of reactive oxygen species in pollutant abatement during catalytic ozonation? [J]. *Water Research*, 2022, 215.
- [78] Jiang P, Zhou L, Han Y, et al. Utilizing waste corn straw to photodegrade methyl orange and methylene blue: Photothermal effect of biochar enhances photodegradation efficiency [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12 (3).
- [79] de Oliveira Guidolin T, Possolli N M, Polla M B, et al. Photocatalytic pathway on the degradation of methylene blue from aqueous solutions using magnetite nanoparticles [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 318.
- [80] Sun Y, Tu S, Li Y, et al. Degradation mechanism of methylene blue by heterogenous electro-Fenton with CeO_2/rGO composite cathode [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 690.
- [81] Naeem A, Saeed T, Sayed M, et al. Chitosan decorated zirconium metal-organic framework for collaborative adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 176, 115-130.
- [82] Tang Y, Zhao J, Zhang Y, et al. Conversion of tannery solid waste to an adsorbent for high-efficiency dye removal from tannery wastewater: A road to circular utilization [J]. *Chemosphere*, 2021, 263.
- [83] Saini K, Sahoo A, Kumar J, et al. Effective utilization of discarded reverse osmosis post-carbon for adsorption of dyes from wastewater [J]. *Environmental Research*, 2023, 231.
- [84] Duan Y, Yu J, Zhang R, et al. Integrated MnO_2 nanosheet ultrafiltration ceramic membrane with micro-nano bubbles for catalytic treatment of dye wastewater [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 300.
- [85] Reddy C N, Kumar A NandMohan S V Metabolic phasing of anoxic-PDBR for

- high rate treatment of azo dye wastewater [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 343, 49-58.
- [86] Nthunya L N, Chong K C, Lai S O, et al. Progress in membrane distillation processes for dye wastewater treatment: A review [J]. *Chemosphere*, 2024, 360.
- [87] Huang T-e, Lee J, Choi C-H, et al. Condensation heat transfer on slippery lubricant-impregnated nanohole-arrayed stainless-steel surface [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 37.
- [88] Lin H, Jie B, Ye J, et al. Recent advance of macroscopic metal-organic frameworks for water treatment: A review [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 36.
- [89] Wang J and Wang S Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401.
- [90] Sariga and Varghese A The Renaissance of Ferrocene-Based Electrocatalysts: Properties, Synthesis Strategies, and Applications [J]. *Topics in Current Chemistry*, 2023, 381 (6).
- [91] Hong R, Guo Z, Gao J, et al. Rapid degradation of atrazine by hydroxyl radical induced from montmorillonite templated subnano-sized zero-valent copper [J]. *Chemosphere*, 2017, 180, 335-342.
- [92] Liu Z, Zhang Y, Lee J, et al. A review of application mechanism and research progress of Fe/montmorillonite-based catalysts in heterogeneous Fenton reactions [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12 (2).
- [93] Liu C, Li Z, Li B, et al. Montmorillonite-based aerogels assisted environmental remediation [J]. *Applied Clay Science*, 2023, 236.
- [94] 张云婷, 刘正江, 马惠言, 等. 蒙脱土在光助非均相 Fenton 反应中的应用研究进展 [J]. *印染*, 2024, 50 (02), 83-88.
- [95] Chen Y, Nie Z, Gao J, et al. A novel adsorbent of bentonite modified chitosan-

- microcrystalline cellulose aerogel prepared by bidirectional regeneration strategy for Pb(II) removal [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9 (4).
- [96] Song J, Zhang S, Li G, et al. Preparation of montmorillonite modified biochar with various temperatures and their mechanism for Zn ion removal [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 391.
- [97] Huang Z, Yu H, Wang L, et al. Ferrocene-contained metal organic frameworks: From synthesis to applications [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 430.
- [98] Wang P, Liu X, Qiu W, et al. Catalytic degradation of micropollutant by peroxymonosulfate activation through Fe(III)/Fe(II) cycle confined in the nanoscale interlayer of Fe(III)-saturated montmorillonite [J]. *Water Research*, 2020, 182.
- [99] Zhou H, Jiang L, Yang Y, et al. Efficient microwave regeneration of iron-modified Na-based montmorillonite and Na-based attapulgite for enhanced adsorption of tetracycline in water [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12 (4).
- [100] Liao J, Ding C, Jiang L, et al. Construction of montmorillonite-based materials for highly efficient uranium removal: adsorption behaviors and mechanism [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 480.
- [101] Zhu B-L, Qi C-L, Zhang Y-H, et al. Synthesis, characterization and acid-base properties of kaolinite and metal (Fe, Mn, Co) doped kaolinite [J]. *Applied Clay Science*, 2019, 179.
- [102] Vinoda B, MandManjanna J. Dissolution of iron in salicylic acid and cation exchange between Fe(II)-salicylate and Na-montmorillonite to form Fe(II)-montmorillonite [J]. *Applied Clay Science*, 2014, 97-98, 78-83.
- [103] Chen Z, Ye Y, Pan X, et al. Potassium Promoted Ferrocene/Graphene for Ammonia Synthesis [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2024.

- [104] Vinuth M, Naik H S B, Vinoda B M, et al. Enhanced removal of methylene blue dye in aqueous solution using eco-friendly Fe(III)–montmorillonite [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4 (2), 424-433.
- [105] Zhang X, Guo Y, Shi S, et al. Efficient and stable iron-copper montmorillonite heterogeneous Fenton catalyst for removing Rhodamine B [J]. *Chemical Physics Letters*, 2021, 776.
- [106] Zhao Y, Kang S, Qin L, et al. Self-assembled gels of Fe-chitosan/montmorillonite nanosheets: Dye degradation by the synergistic effect of adsorption and photo-Fenton reaction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379.
- [107] Shao S, Zhang M, Lv Z, et al. Research on efficient removal of ciprofloxacin through sequential rice straw biochar modification via alkali activation and manganese oxides [J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2024, 34.
- [108] Tang R, Hu Y, Yan J y, et al. Multifunctional carboxylated cellulose nanofibers/exfoliated bentonite/Ti₃C₂ aerogel for efficient oil adsorption and recovery: The dual effect of exfoliated bentonite and MXene [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 473.
- [109] Yang X, Wang W, Feng S, et al. Thermal Analysis of Cold Storage: The Role of Porous Metal Foam [J]. *Energy Procedia*, 2016, 88, 566-573.
- [110] Yang S, Zhao F, Sang Q, et al. Investigation of 3-aminopropyltriethoxysilane modifying attapulgite for Congo red removal: Mechanisms and site energy distribution [J]. *Powder Technology*, 2021, 383, 74-83.
- [111] Liu J, Ren S, Cao J, et al. Highly efficient removal of thallium in wastewater by MnFe₂O₄-biochar composite [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 401.
- [112] Tang L, Yu J, Pang Y, et al. Sustainable efficient adsorbent: Alkali-acid modified magnetic biochar derived from sewage sludge for aqueous organic contaminant removal [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336, 160-169.
- [113] Yin K y, Wang J y, Tian X f, et al. Effect of biochar-derived dissolved organic

- matter on tetracycline sorption by KMnO_4 -modified biochar [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 474.
- [114] Zhang Y t, Wang X h, Xu Y c, et al. Photochemical degradation of perfluorooctanoic acid under UV irradiation in the presence of Fe (III)-saturated montmorillonite [J]. Science of The Total Environment, 2023, 876.
- [115] Chen D, Wang X, Wang X, et al. The mechanism of cadmium sorption by sulphur-modified wheat straw biochar and its application cadmium-contaminated soil [J]. Science of The Total Environment, 2020, 714.
- [116] Ma Y-L, Xu Z-R, Guo T, et al. Adsorption of methylene blue on Cu(II)-exchanged montmorillonite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 280 (2), 283-288.
- [117] Azzam A B, Tokhy Y A, El Dars F M, et al. Construction of porous biochar decorated with NiS for the removal of ciprofloxacin antibiotic from pharmaceutical wastewaters [J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 49.
- [118] Dimbo D, Abewaa M, Adino E, et al. Methylene blue adsorption from aqueous solution using activated carbon of spathodea campanulata [J]. Results in Engineering, 2024, 21.
- [119] Zhang X, Zhang Y, Ngo H H, et al. Characterization and sulfonamide antibiotics adsorption capacity of spent coffee grounds based biochar and hydrochar [J]. Science of The Total Environment, 2020, 716, 137015.
- [120] Al-Ghouti M A and Da'ana D A Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393.
- [121] Mujtaba G, Ullah A, Khattak D, et al. Simultaneous adsorption of methylene blue and amoxicillin by starch-impregnated MgAl layered double hydroxide: Parametric optimization, isothermal studies and thermo-kinetic analysis [J]. Environmental Research, 2023, 235.

-
- [122] Ding W, Liang H, Zhang H, et al. A cellulose/bentonite grafted polyacrylic acid hydrogel for highly-efficient removal of Cd(II) [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 51.
- [123] Liu J, Zhou B, Zhang H, et al. A novel Biochar modified by Chitosan-Fe/S for tetracycline adsorption and studies on site energy distribution [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 294.
- [124] Shoushtarian F, Moghaddam M R A and Kowsari E Efficient regeneration/reuse of graphene oxide as a nanoadsorbent for removing basic Red 46 from aqueous solutions [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 312.
- [125] Yang Y, Zhong Z, Li J, et al. Efficient with low-cost removal and adsorption mechanisms of norfloxacin, ciprofloxacin and ofloxacin on modified thermal kaolin: experimental and theoretical studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 430, 128500.
- [126] Fatta-Kassinos D, Hapeshi E, Achilleos A, et al. Existence of Pharmaceutical Compounds in Tertiary Treated Urban Wastewater that is Utilized for Reuse Applications [J]. *Water Resources Management*, 2010, 25 (4), 1183-1193.
- [127] Georgin J, Franco D S P, Meili L, et al. Environmental remediation of the norfloxacin in water by adsorption: Advances, current status and prospects [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2024, 324, 103096.
- [128] Zelaya Soulé M E, Barraqué F, Flores F M, et al. Carbon/montmorillonite hybrids with different activation methods: adsorption of norfloxacin [J]. *Adsorption*, 2019, 25 (7), 1361-1373.
- [129] Sun M, Yang Y, Huang M, et al. Adsorption behaviors and mechanisms of antibiotic norfloxacin on degradable and nondegradable microplastics [J]. *Science of The Total Environment*, 2022, 807, 151042.
- [130] Fang X, Wu S, Wu Y, et al. High-efficiency adsorption of norfloxacin using octahedral UiO-66-NH₂ nanomaterials: Dynamics, thermodynamics, and

- mechanisms [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 518, 146226.
- [131] Huang M, Zhou T, Wu X, et al. Distinguishing homogeneous-heterogeneous degradation of norfloxacin in a photochemical Fenton-like system ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{UV}/\text{oxalate}$) and the interfacial reaction mechanism [J]. *Water Research*, 2017, 119, 47-56.
- [132] Zhang H, Ding X, Chen X, et al. A new method of utilizing rice husk: Consecutively preparing d-xylose, organosolv lignin, ethanol and amorphous superfine silica [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 291, 65-73.
- [133] Luo Y, Xu L, Rysz M, et al. Occurrence and Transport of Tetracycline, Sulfonamide, Quinolone, and Macrolide Antibiotics in the Haihe River Basin, China [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45 (5), 1827-1833.
- [134] Li B and Zhang T Biodegradation and Adsorption of Antibiotics in the Activated Sludge Process [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (9), 3468-3473.
- [135] Wammer K H, Korte A R, Lundeen R A, et al. Direct photochemistry of three fluoroquinolone antibacterials: Norfloxacin, ofloxacin, and enrofloxacin [J]. *Water Research*, 2013, 47 (1), 439-448.
- [136] Cruz Barrios E and Annunziata O Determination of Critical Micelle Concentration from the Diffusion-Driven Dilution of Micellar Aqueous Mixtures [J]. *Langmuir*, 2021, 37 (8), 2855-2862.
- [137] 陈铃, 华洁, 何诗语, 等. FeO/FeS_2 活化 H_2O_2 快速降解诺氟沙星 [J]. *环境工程学报*, 2023, 17 (09), 2909-2920.

攻读学位期间发表的学术论文及专利

已发表论文：

1.K. Li; Z. Chen; X. Jin; H. Tian; Z. Song; Q. Zhang; D. Xu; R. Hong, Theoretical investigation of Aryl/Alkyl halide reduction with hydrated electrons from energy and AIMD aspects. *J. Mol. Model.* 2023, 29, (5), 142-153.

2. Dai, C.; Li, K. (共一) ; Liu, Y.; Teng, B.; Chen, Q.; Jin, X.; Xu, D.; Hong, R., Unveiling the Directional Dynamics: Hydrated Electron Driven Defluorination in PFOA⁻ and PFOS⁻ through ab Initio Molecular Dynamics and Quantum Chemistry. *Water Research* 2025, 123486.

3. 表面活性剂促进二茂铁水相分散及其促进亚甲基蓝降解机理研究，安徽工程大学学报（审稿中）

专利：

1.洪冉，李凯鑫等，一种多通道光催化反应装置（ZL 202322374457.6）（实用新型已授权）

2.洪冉，李凯鑫等，一种生物炭热解反应器(2024212093913)（实用新型已授权）；

3.洪冉，李凯鑫等，一种掺杂二茂铁改性蒙脱石的制备方法（发明专利实审）；

致谢

故事始于 2022 年的夏天那晚，录取时的喜悦与激动我至今历历在目，我也很有幸在安徽工程大学度过了我的研究生生涯。三年时光，转瞬即逝，在这里我遇到了很多良师益友，你们对我的帮助我会始终铭记在心。

在这里我最大的幸运莫过于遇到了洪冉老师，感谢您三年前的选择，让我成为了您的学生，在您这我能继续做着自己喜欢的科研方向。短短三年的硕士生涯中，您给予了太多的鼓励与指导，在科研方面总是无条件的支持我，其次无论在生活上、精神上或学业上您都帮助了我太多太多，感谢您让我成为了更好的自己，教有吾师，甚幸！

感谢徐大勇老师，朱美庆老师，张庆云老师，陶征楷老师，张晓颖老师给予我的支持和帮助；感谢曾帅师兄、邵帅师兄，虽不是同门但胜似亲师兄弟，在科研的道路上感谢你们的倾囊相授，让我少走了很多弯路；感谢代晨澄师妹、李鹏辉师弟、刘亚子师弟。感谢我的同学，孙龙、陈力嘉、左锐、徐玉涛、马兴涛、童尧，感谢大家对我的各方面予以慷慨的帮助，陪我共同进步与成长，心存感激！

道阻且长，行则将至。感谢在 109 奋斗的每个日夜。回头看这三年有得亦有失，希望自己引以为戒，在未来的路上胜不骄败不馁，在新的跑道上跑出自己的光彩！