



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.202103171

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

罗婷, 李为为, 吴桐, 等. 二硫化钼-磁性铈铁氧化物活化过一硫酸盐降解橙黄 II[J]. 环境工程学报, 2021, 15(7): 2274-2286.  
LUO Ting, LI Weiwei, WU Tong, et al. Peroxymonosulfate activation by MoS<sub>2</sub> supported magnetic Ce-Fe oxide for removal of AO7 from wastewater [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2021, 15(7): 2274-2286.

## 二硫化钼-磁性铈铁氧化物活化过一硫酸盐降解橙黄 II

罗婷<sup>1</sup>, 李为为<sup>1</sup>, 吴桐<sup>1</sup>, 姜飞<sup>1</sup>, 谢燕华<sup>1,2,\*</sup>

1. 成都理工大学生态环境学院, 成都 610059

2. 成都理工大学地质灾害防治与地质环境保护实验室, 成都 610059

第一作者: 罗婷(1997—), 女, 硕士研究生。研究方向: 水污染控制。E-mail: 18382260436@163.com

\*通信作者: 谢燕华(1981—), 女, 博士, 教授。研究方向: 废水深度处理等。E-mail: xieyanhua10@cdut.edu.cn

**摘要** 采用二次水热法制备了花球状二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)负载磁性铈铁氧化物(CF)复合催化剂(MCF), 通过批实验和表征手段分析了 MCF 活化过一硫酸盐(PMS)去除偶氮染料橙黄 II(AO7)的性能和反应机制。SEM、TEM 和 VSM 结果证明, CF 已成功负载于 MoS<sub>2</sub> 上, MCF 为磁性复合材料。降解实验结果表明, 与单独 CF 和 MoS<sub>2</sub> 相比, MCF 的活化能力有显著提升。同时, 在 MCF 投加量为 1.2 g·L<sup>-1</sup>、PMS 为 2 mmol·L<sup>-1</sup>、初始 pH 为 3~9 的条件下, MCF/PMS 体系对 AO7 的去除率达到 100%, 且该反应符合准一级动力学模型。重复利用实验、XRD 和 ICP-OES 结果说明, MCF 具有良好的稳定性。UV-vis 图谱结果表明, 降解 AO7 的过程中产生了含有萘环和苯环的中间产物。淬灭实验、EPR 和 XPS 结果表明, <sup>1</sup>O<sub>2</sub>、SO<sub>4</sub><sup>-</sup>和·OH 是反应过程中的主要活性物种。以上研究结果可为新型 PMS 活化剂在废水深度处理的实际应用提供参考。

**关键词** 磁性铈铁氧化物; 二硫化钼; 过一硫酸盐; 橙黄 II; 高级氧化

纺织印染工业产生的难生物降解、毒性大、色度高和具有三致效应的印染废水量已呈现出逐年上升趋势<sup>[1-2]</sup>。若处理不当, 排入天然水体的印染废水不仅会对水质、水生生物和生态系统造成严重影响, 还可以通过食物链富集威胁人类健康。因此, 对印染废水进行有效、合理地处理对保护水资源具有重要意义。

近年来, 基于 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>的高级氧化工艺因能够克服传统芬顿氧化体系具有的 pH 适用范围过窄<sup>[3]</sup>、活性物种氧化能力过弱<sup>[4]</sup>、存在时间过短<sup>[5]</sup>等难题而得到广泛运用。但其均相反应体系中仍存在金属离子难回收、容易产生污泥、二次污染严重等问题<sup>[6]</sup>。因此, 开发新型的易回收、化学性质稳定、氧化能力强的固体催化剂并以其构建非均相反应体系成为现阶段该方法研究的热点和难点。

在活化 PMS 的方法中, 过渡金属活化法具有易操控、耗能小等特点。而过渡金属中, 尤其是磁性铁基催化剂活化 PMS 降解染料一直是有机废水处理领域的研究热点。如何在铁基催化剂的基础上进一步提高 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>的转化效率也逐渐成为现阶段该技术手段的难点。本研究利用绿色可回收的铁基材料<sup>[7]</sup>、氧化还原能力优良的铈氧化物<sup>[8]</sup>以及具有共催化作用的二硫化钼<sup>[9]</sup>, 构建了二硫化

收稿日期: 2021-03-25; 录用日期: 2021-05-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41977170)

钼负载磁性铈铁氧化物活化 PMS 降解橙黄 II 染料的体系, 以期在获得高效的降解率的同时可以提高催化剂的回收利用性能, 进而减少二次污染和资源浪费。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验原料

六水合硝酸铈 ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、九水合硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、无水柠檬酸 ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ )、氨水 ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、无水甲醇 ( $\text{CH}_4\text{O}$ )、硫脲 ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ )、橙黄 II ( $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{NaO}_4\text{S}$ )、四水合钼酸铵 ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、过一硫酸氢钾 ( $\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$ )、叔丁醇 ( $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ )、苯酚 ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ )、高氯酸钠 ( $\text{NaClO}_4$ )、对苯醌 ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ )、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ) 均为分析纯, 实验用水为超纯水。

### 1.2 催化剂制备方法

首先, 称取一定量的  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于 90 mL 超纯水中, 再加入 7.685 g  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , 待其溶解后持续搅拌 2 h 并用  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  调节溶液 pH 至 9; 然后, 将上述混合液转移至特氟龙反应釜中并在  $180^\circ\text{C}$  下保持 20 h, 待反应釜冷却后, 将固体产物用去离子水和无水乙醇分别洗涤数次, 并在  $60^\circ\text{C}$  下烘干, 将烘干固体研磨成粉末, 将粉末置于马弗炉中以一定温度煅烧 6 h 得到磁性铈铁氧化物 (CF); 最后, 在水热法合成二硫化钼的过程<sup>[10]</sup>中加入 CF 制得二硫化钼-磁性铈铁氧化物复合材料, 制备流程见图 1。

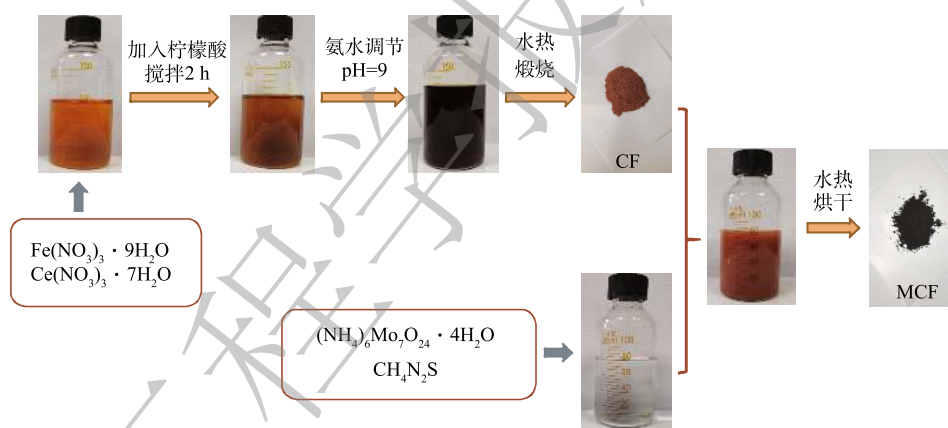


图 1 MCF 的制备流程图

Fig. 1 Flow chart of MCF preparation

### 1.3 表征方法

采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-7800, 日本 JEOL 公司) 和透射电子显微镜 (TEM, JEM-2100F, 日本 JEOL 公司) 分析材料的形貌、晶型。采用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 ADVANCE, 德国 Bruker 公司) 定性分析材料的化学组成。采用 Zeta 电位仪 (Zetasizer Nano ZS 系列, 英国 Malvern 公司) 测定 MCF 在不同 pH 下的 Zeta 电位值。使用振动样品磁强计 (VSM, EZ7, 美国 MicroSense 公司) 对材料的磁性强弱进行定量分析。反应溶液中溶出的铁离子和铈离子浓度采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (ICP-OES, 5800, 美国 Agilent 公司) 进行测定。采用电子顺磁共振波谱仪 (EPR, A-300, 德国 Bruker 公司) 对反应过程中产生的活性物种进行识别。采用光电子能谱仪 (XPS, ESCALAB 250Xi, 美国 Thermo 公司) 测定反应前后含氧物种含量的变化。

### 1.4 实验与分析方法

降解实验在恒温水浴振荡器中进行。将 50 mL 质量浓度为  $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 AO7 溶液和一定量的 MCF 置于血清瓶中振荡吸附 30 min 并取样, 随后加入 PMS 启动氧化反应, 并在氧化反应的不同时间

间段取样,所有样品取出后均立即加入等量甲醇淬灭。采用紫外-可见分光光度计在 485 nm 处测定样品吸光度。每次实验完成后利用抽滤装置回收催化剂,并通过数次乙醇和超纯水洗涤后烘干,所得催化剂再进行重复降解实验。

不同反应体系影响实验中催化剂投加量为  $0.6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , PMS 浓度为  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。MCF 投加量影响实验中 PMS 浓度为  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。如无特殊说明,降解实验中 MCF 投加量为  $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , PMS 为  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 反应 pH 为初始值。采用甲醇和叔丁醇鉴别溶液中的  $\cdot\text{OH}$  与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ <sup>[11]</sup>, 选用苯酚分辨溶液中和材料表面的  $\cdot\text{OH}$  与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ <sup>[12]</sup>; 通过高氯酸钠辨别反应中非自由基的反应机制<sup>[13]</sup>; 使用对苯醌和 L-组氨酸鉴别反应中生成的  $\cdot\text{O}_2$  和  $^1\text{O}_2$ <sup>[11,14]</sup>。

实验中采用准一级反应动力学模型(式(1))和二级动力学模型(式(2))对不同催化剂投加量的反应过程进行拟合。

$$-\ln(C/C_0) = k_{\text{obs}}t \quad (1)$$

$$1/C - 1/C_0 = k_2t \quad (2)$$

式中:  $C$  为  $t$  时刻橙黄 II 的瞬时质量浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $C_0$  为橙黄 II 的初始质量浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $t$  为氧化降解时间,  $\text{min}$ ;  $k_{\text{obs}}$  为准一级反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为二级反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征分析

1) SEM 分析。图 2 为 CF 和 MCF 的 SEM 表征图像和 MCF 中各元素的 EDS 映射图。由图 2(a)

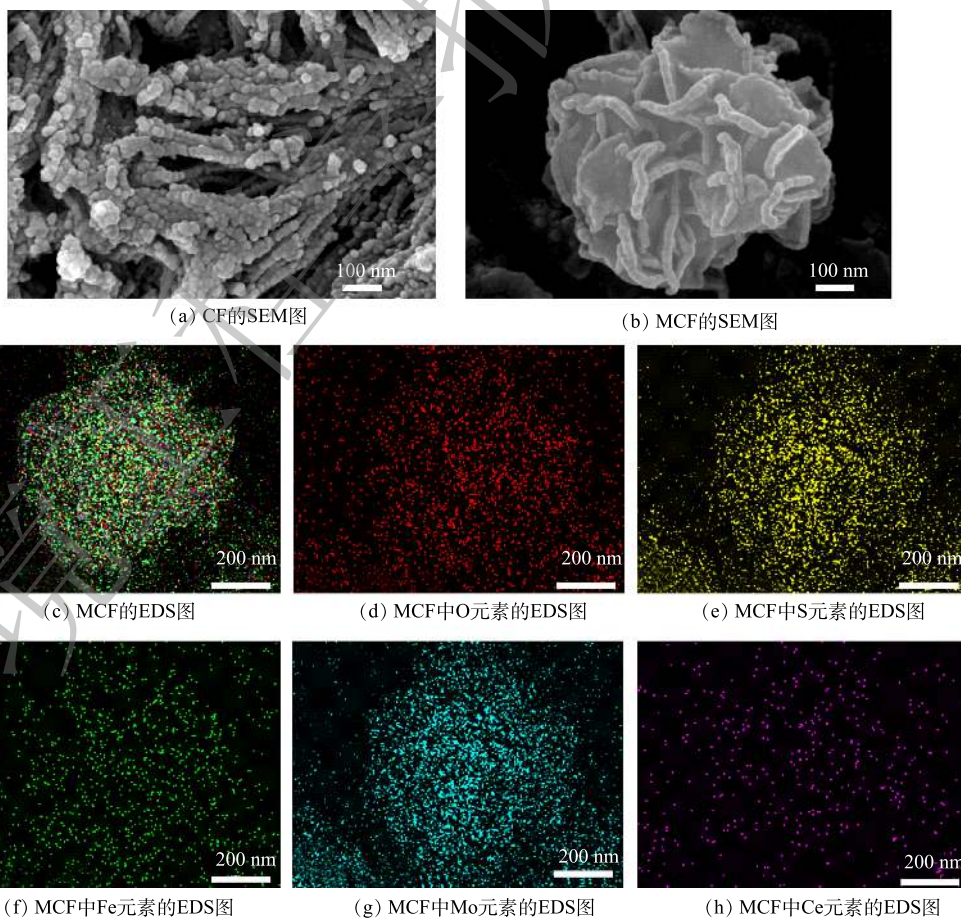


图 2 CF、MCF 的 SEM 图像以及 MCF 中各元素 EDS 映射图

Fig. 2 SEM images of CF and MCF, EDS-mapping of MCF

可以看出, CF是由许多纳米小球组合链接并形成类似束状物质。由图2(b)可以看出,  $\text{MoS}_2$ 是由厚度为10 nm左右的不规则纳米片组合而成的直径为1  $\mu\text{m}$ 左右的团簇花球<sup>[15]</sup>。MCF的EDS元素映射图像(图3(c)~图3(h))显示MCF中含有Fe、Ce、Mo、S、O 5种元素,说明CF较为均匀地分散附着在了 $\text{MoS}_2$ 花球的表面和缝隙中。因此,SEM图像与EDS元素映射图初步表明二次水热法成功合成了二硫化钼-磁性铈铁氧化物。

2) TEM分析。图3为CF和MCF的TEM图像。由图3(a)可以看出,CF的组成物质呈现出较规则均匀的颗粒状,其金属氧化物颗粒的直径为5~10 nm,这与SEM图像结果一致。图3(b)和图3(c)中,0.31 nm的晶格条纹间可以与立方萤石结构的 $\text{CeO}_2$ 的(111)晶面反射很好地匹配<sup>[16]</sup>;图3(b)中0.19 nm的晶格条纹间距归属于斜方晶系结构的 $\text{CeFeO}_3$ 的(221)晶面;图3(c)中0.27 nm和0.25 nm的晶格间距可以与六方相结构的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的(104)和(110)2个晶面对应<sup>[17-18]</sup>。图3(d)为高清放大倍数下的 $\text{MoS}_2$ 边缘,由图3(d)可以清楚地识别出0.62 nm晶格间距,其对应的是六方相 $\text{MoS}_2$ 的(002)晶面<sup>[19]</sup>。由图3(e)可以看出,CF附着于 $\text{MoS}_2$ 表面。以上结果进一步说明,MCF复合材料已成功制备;并且 $\text{MoS}_2$ 的花球结构起到了分散CF纳米颗粒的作用,不但能降低其团聚度,同时增大了CF颗粒与PMS接触面积。

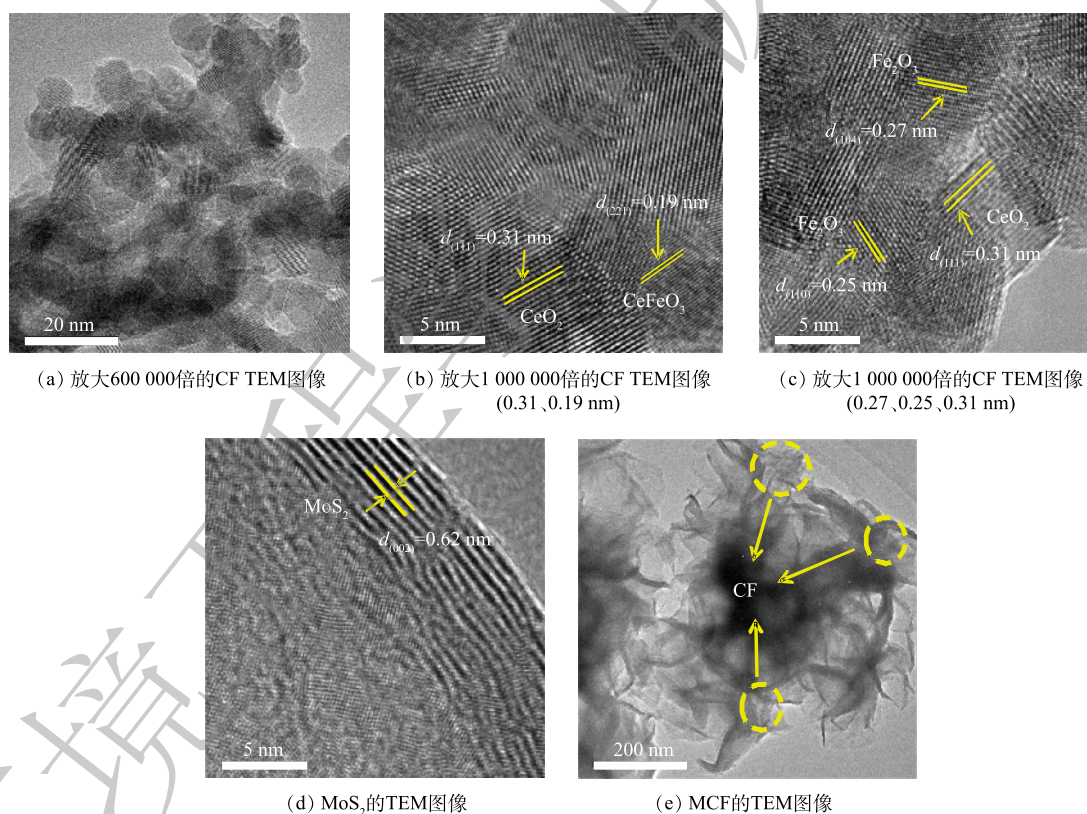


图3 CF、 $\text{MoS}_2$ 和MCF的TEM图像

Fig. 3 TEM images of CF,  $\text{MoS}_2$  and MCF

3) 磁滞曲线分析。图4为CF和MCF的样品在室温下的磁化曲线。由图4可看出,CF和MCF的磁化曲线在外加磁场下均表现出典型的S型,证明他们均为磁性材料。CF和MCF的最大磁感应强度分别为 $6.7 \times 10^{-3}$  T和 $6.3 \times 10^{-3}$  T, MCF的最大磁感应强度略低。这主要是由于在合成MCF的过程中产生了没有磁性的 $\text{MoS}_2$ ,单位质量的MCF中含有的磁性物质会比CF中的少,进而导致MCF磁性下降。但MCF仍能通过外加磁力从溶液中快速分离,这对材料的回收再利用具有

重要意义。

## 2.2 不同体系 AO7 降解效果

图 5 为不同反应体系中 AO7 降解率的变化。单独投加 CF、MoS<sub>2</sub> 和 MCF 均可使橙黄 II 的浓度有一定程度的下降, 这是由于材料对 AO7 的吸附导致的, 上述 3 种材料对 AO7 的吸附能力大小为 MoS<sub>2</sub>>MCF>CF。根据 CF、MoS<sub>2</sub> 和 MCF 的 SEM 表征结果可知, 花球状的 MoS<sub>2</sub> 表面褶皱较多, 比表面积较大且吸附点位较多, 而 CF 表面呈现为较为光滑的球状, 导致其吸附点位较少, 吸附能力弱, MCF 中的 CF 则可能覆盖 MoS<sub>2</sub> 原有的吸附点位而导致其吸附能力小于 MoS<sub>2</sub><sup>[20]</sup>。在催化氧化能力方面, 单独 PMS、CF/PMS 和 MoS<sub>2</sub>/PMS 体系对 AO7 的最终去除率分别仅有 11%、22% 和 30%, 而 MCF/PMS 体系对 AO7 的最终去除率可达到 100%, 说明溶液中单独的 PMS 氧化降解 AO7 的能力很弱, CF 和 MoS<sub>2</sub> 虽对 PMS 具有一定的活化效果, 但其活化效果远不如 MCF。

## 2.3 催化剂投加量的影响

MCF 投加量对 AO7 降解效果的影响及动力学拟合结果见图 6、表 1 和表 2。由图 6(a) 可看出, 当 MCF 的投加量由 0.1 g·L<sup>-1</sup> 增加至 2 g·L<sup>-1</sup> 时, MCF 对 AO7 的吸附能力和降解速率依次增加。这主要是由于催化剂投加量的增加使得 MCF 的吸附点位增多, 致使 AO7 的吸附去除量增加; 氧化去除速率的提高主要是因为较高的 MCF 投加量提供了更多的活化点位, 能够催化 PMS 产生更多瞬时自由基, 进而加快了 AO7 的降解<sup>[21]</sup>。而当 MCF 投加量为 2 g·L<sup>-1</sup> 时, 降解速率并未较 1.2 g·L<sup>-1</sup> 时有明显提高, 说明此时 MCF 表面激活 PMS 的活性点位接近于饱和, 材料发生团聚, 导致去除速率增幅不大。由图 6(b)、图 6(c) 和表 1、表 2 中的动力学拟合数据结果可知, 准一级反应

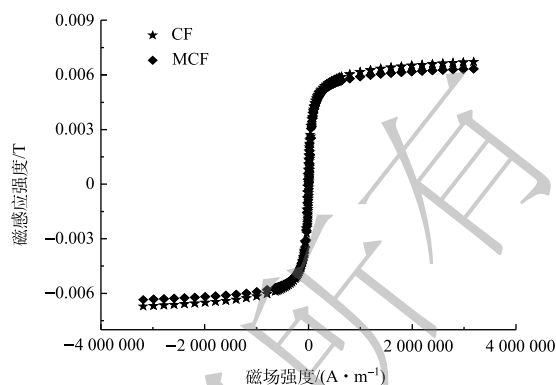


图 4 CF 和 MCF 的磁滞曲线

Fig. 4 Hysteresis loop of CF and MCF

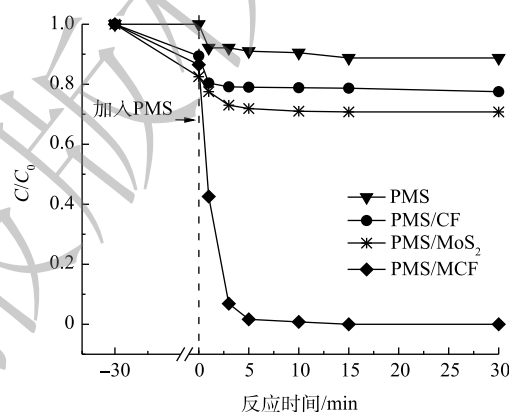


图 5 不同反应体系下 AO7 的降解情况

Fig. 5 Influence of different oxidation systems on AO7 degradation efficiency

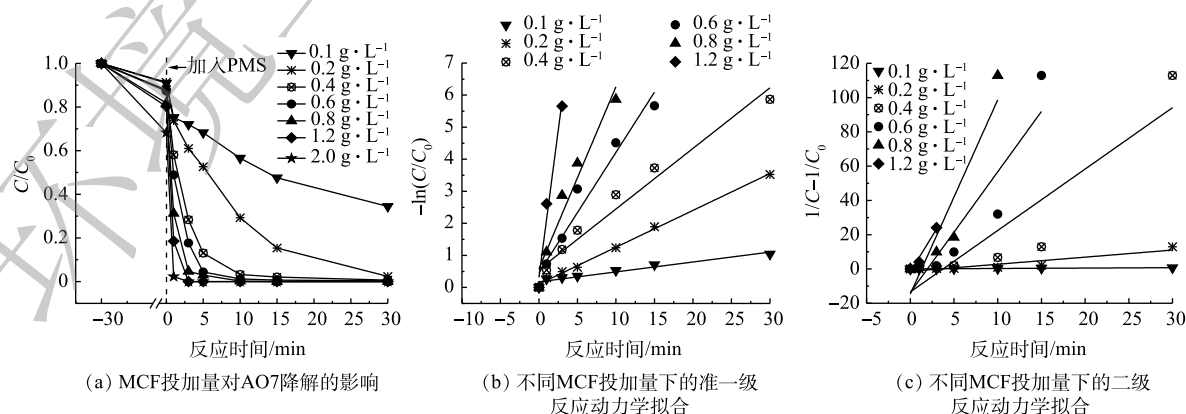


图 6 不同催化剂投加量对 AO7 降解的影响和动力学拟合结果

Fig. 6 Influence of different catalyst dosage on AO7 degradation efficiency and fitting results of reaction kinetics

表 1 不同 MCF 投加量下准一级反应动力学参数

Table 1 Pseudo-first order kinetic parameters at different dosages of MCF

MCF投加量/ (g·L <sup>-1</sup> )	准一级反应动力学		
	拟合方程	$k_{\text{obs}}$	$R^2$
0.1	$-\ln(C/C_0)=0.031t+0.176$	0.031	0.918
0.2	$-\ln(C/C_0)=0.115t+0.1040$	0.115	0.996
0.4	$-\ln(C/C_0)=0.189t+0.555$	0.189	0.958
0.6	$-\ln(C/C_0)=0.376t+0.456$	0.376	0.948
0.8	$-\ln(C/C_0)=0.567t+0.585$	0.567	0.935
1.2	$-\ln(C/C_0)=1.834t+0.311$	1.834	0.958

表 2 不同 MCF 投加量下二级反应动力学参数

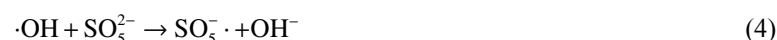
Table 2 Second-order kinetic parameters at different dosages of MCF

MCF投加量/ (g·L <sup>-1</sup> )	二级反应动力学		
	拟合方程	$k_2$	$R^2$
0.1	$1/C-1/C_0=0.023t+0.059$	0.023	0.981
0.2	$1/C-1/C_0=0.414t-1.380$	0.414	0.846
0.4	$1/C-1/C_0=3.585t-13.411$	3.585	0.808
0.6	$1/C-1/C_0=7.042t-13.743$	7.042	0.814
0.8	$1/C-1/C_0=11.400t-14.663$	11.400	0.843
1.2	$1/C-1/C_0=8.315t-1.685$	8.315	0.940

动力学拟合结果中的可决系数  $R^2$  更接近于 1, 说明 MCF/PMS 降解 AO7 的过程更符合准一级动力学模型。

#### 2.4 氧化剂浓度的影响

由图 7 可知, 当氧化剂 PMS 的浓度低于  $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 随着 PMS 浓度增大, AO7 的降解速率随之增大。这是由于较高浓度的 PMS 增加了 MCF 与氧化剂之间的反应概率, 有利于产生更多活性物种, 同时促进非自由基反应<sup>[22]</sup>。而当 PMS 浓度为  $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 降解速率明显变慢, 说明过高的 PMS 浓度可能对氧化降解污染物的过程产生抑制作用。在满足 MCF 的活化点位所需的 PMS 含量后, 体系中过多的 PMS 反而会消耗部分  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ , 生成氧化能力较弱或者不具有氧化能力的物质, 导致反应速率下降<sup>[23]</sup>, 反应过程见式 (3)~式 (6)。



#### 2.5 溶液初始 pH 的影响

由图 8(a) 和图 8(b) 可知, MCF 对 AO7 的吸附能力随着 pH 的增加而降低。在 pH 为 3、5、7、9 和 11 的条件下, 测得 MCF 的 Zeta 电位均为负值, 且随着环境 pH 的增高, MCF 材料表面带有的负电荷离子也增多, 从而增加了阴离子染料 AO7 与 MCF 间的静电斥力, 进而导致 MCF 吸附能力的减弱<sup>[24]</sup>。由图 8(a) 可知, 在 pH 为 3~9 时, MCF/PMS 体系对 AO7 的最终去除率均可达到 100%; 而当 pH 为 11 时, MCF/PMS 体系对 AO7 的最终去除率仅为 65%。这是由于当溶液的 pH 过高时, 氧化体系中大量的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  被转化为  $\cdot\text{OH}$ (式 (7)), 但  $\cdot\text{OH}$  的氧化能力远弱于  $\text{SO}_4^{\cdot-}$ , 从而导致体系降解污染物的能力被削弱。

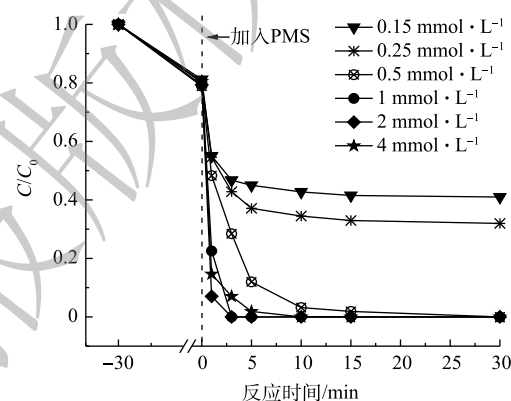


图 7 不同氧化剂浓度对 AO7 降解的影响

Fig. 7 Influence of different oxidation concentration on AO7 degradation

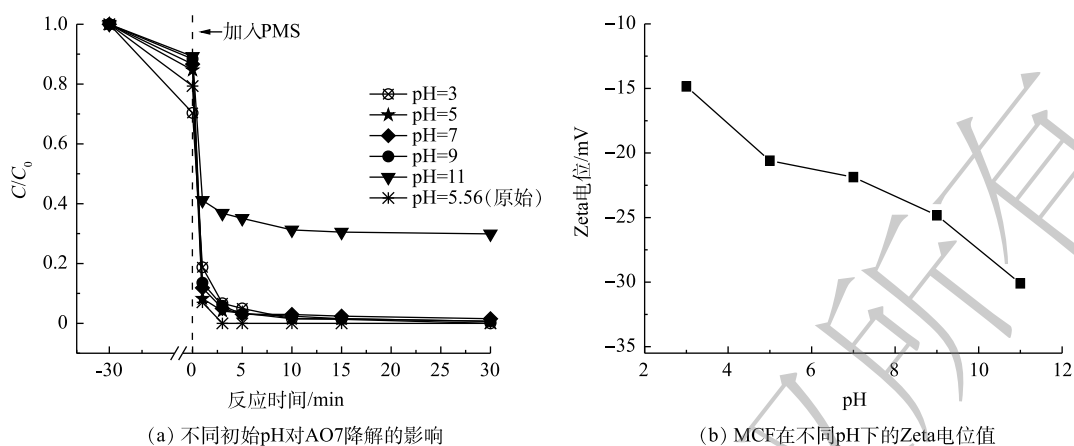


图8 不同初始 pH 对 AO7 降解的影响

Fig. 8 Influence of different initial pH on AO7 degradation

## 2.6 催化剂稳定性评价

通过6次重复利用实验和对反应前后材料的XRD表征,分析了催化剂的稳定性能。由图9(a)可知,随着循环反应次数的增加,MCF/PMS体系对AO7的去除速率逐渐降低,但是经过6次循环利用后,AO7的去除率仍可达到95%,并且MCF仍可通过磁铁吸引的手段从溶液中分离出来。此结果证明,MCF具有较好的结构稳定性和可回收利用性。

由图9(b)可知,反应后的XRD谱图形状与反应前基本一致,并未出现新的衍射峰。在 $2\theta$ 为 $14.38^\circ$ 处出现的归属于 $\text{MoS}_2$ 的(002)晶面(JCPDS 37-1492)<sup>[25]</sup>的特征衍射峰强度略有降低,这可能是由于材料回收过程中 $\text{MoS}_2$ 少量流失所致。在 $2\theta$ 为 $28.55^\circ$ 、 $33.08^\circ$ 、 $47.48^\circ$ 、 $56.33^\circ$ 、 $59.09^\circ$ 和 $69.40^\circ$ 处出现的 $\text{CeO}_2$ (JCPDS 34-0394,空间群为Fm-3m)<sup>[26]</sup>与 $2\theta$ 为 $27.33^\circ$ 处出现的 $\text{Ce}_2\text{O}_3$ (JCPDS 23-1048)<sup>[27]</sup>特征衍射峰依然明显, $2\theta$ 为 $33.15^\circ$ 和 $35.61^\circ$ 处归属于 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (JCPDS 33-0664)的特征衍射峰<sup>[28]</sup>仍然存在, $2\theta$ 为 $50.98^\circ$ 处的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (JCPDS 28-0491)特征衍射峰<sup>[29]</sup>也没有减弱。除此之外, $2\theta$ 为 $25.40^\circ$ 、 $47.67^\circ$ 和 $77.03^\circ$ 处 $\text{CeFeO}_3$ (JCPDS 22-0166)的特征衍射峰<sup>[30]</sup>的强度没有发生明显变化,表明MCF提供的磁性物质并没有减少。同时,在采用ICP-OES对重复利用去除后反应溶液中的铁和铈离子浓度进行测定时发现,溶液中铁离子的溶出质量浓度低于检测限,而铈离子的最大溶出质量浓度为 $6.92 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。以上结果均可说明,MCF在活化PMS降解AO7的反应后分子结构没有明显变化,具有较好的稳定性。

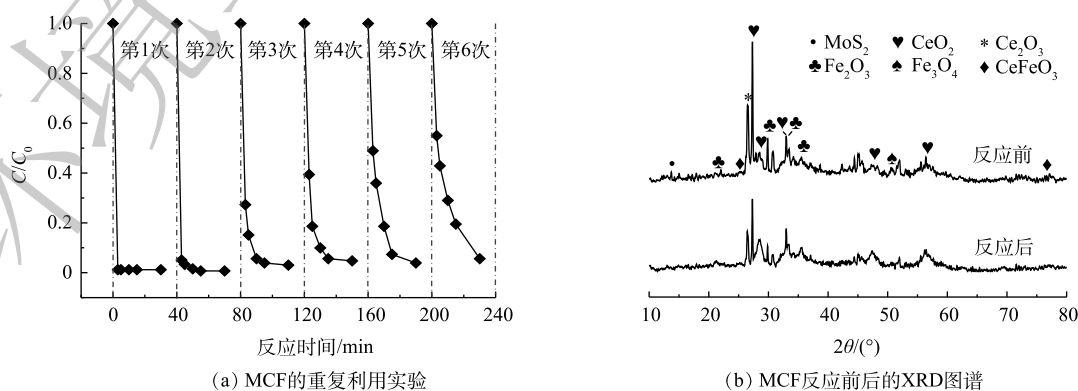


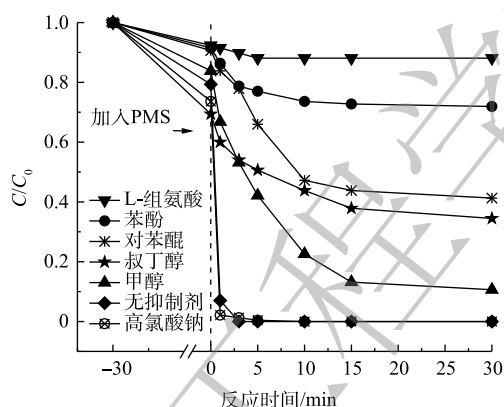
图9 催化剂 MCF 稳定性评价

Fig. 9 Stability evaluation of MCF

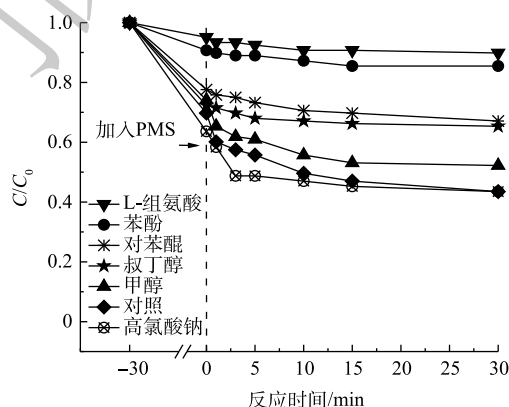
## 2.7 反应机理初步分析

1) 活性物种淬灭实验。图 10 为 MCF 和  $\text{MoS}_2$  活化 PMS 的体系中不同功能活性物种抑制剂对 AO7 降解的影响和 MCF/PMS 体系中的活性物种检测 EPR 谱图。如图 10(a) 所示, 在不添加任何抑制剂的情况下, AO7 最终去除率可以达到 99% 以上。而向体系中分别加入浓度为  $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的甲醇、叔丁醇和苯酚时, AO7 的最终去除率分别被降低至 90%、66% 和 28%。这说明反应中产生了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ , 且抑制剂对降解 AO7 的抑制率排序为苯酚 > 叔丁醇 > 甲醇, 这与其他金属离子活化 PMS 降解污染物得出的结果一致<sup>[31]</sup>。叔丁醇可抑制溶液中的  $\cdot\text{OH}$ , 苯酚和甲醇均可作为  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  的抑制剂, 但苯酚的抑制效果最强, 这主要是因为甲醇和叔丁醇不会对  $\text{HSO}_5^-$  与催化剂表面的接触造成阻碍, 而更多的是与溶液中存在的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  发生反应。但污染物却仍有可能在接近 MCF 表面时被自由基氧化<sup>[32]</sup>, 而苯酚则能够同时抑制材料表面及附近的自由基产生, 因此, 苯酚呈现出更强的抑制效果。

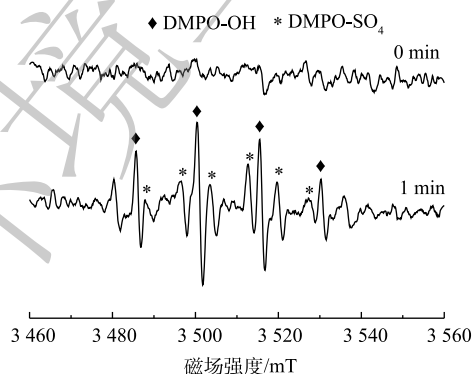
与不添加抑制剂的反应体系相比, 加入 L-组氨酸、对苯醌和高氯酸钠的反应体系对 AO7 的最终去除率分别为 12%、59% 和 100%。这说明 L-组氨酸和对苯醌分别对反应有不同程度的抑制作用, 即  $^1\text{O}_2$  和  $\cdot\text{O}_2$  也作为重要的活性物质参与到了氧化反应中。而高氯酸钠不仅没有抑制降解过程, 反而对 AO7 的去除速率有轻微的促进作用, 证明在本实验中并不存在其他的非自由基反应机制。根据图 10(b) 可知, 与上述相似的抑制趋势可以在  $\text{MoS}_2/\text{PMS}$  体系中看到, 再次说明  $\text{MoS}_2$  也具有一定的活化 PMS 产生活性物种的能力。



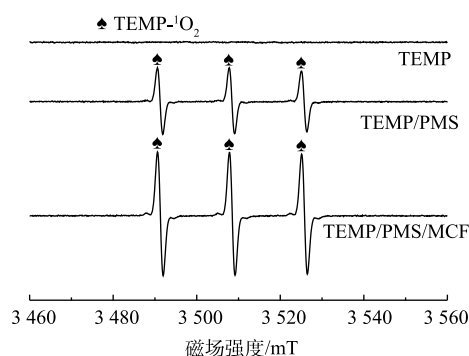
(a) 不同活性物种淬灭剂对MCF/PMS体系降解AO7的影响



(b) 不同活性物种淬灭剂对MoS<sub>2</sub>/PMS体系降解AO7的影响



(c) MCF/PMS体系中DMPO-自由基的EPR谱图



(d) MCF/PMS体系中TEMP- $^1\text{O}_2$ 的EPR谱图

图 10 淬灭剂对降解效果的影响以及 MCF/PMS 体系中活性物种的捕获

Fig. 10 Effect of quenheralation on degradation effect and capture of active species in MCF/PMS system



使用 DMPO 作为自旋阱捕获 MCF 活化 PMS 产生的  $\cdot\text{OH}$  和  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  的结果如图 10(c) 所示, 在加入 MCF 之前 (0 min) 并没有出现自由基的峰值, 即单独的 DMPO 几乎不产生自由基。而在加入 MCF 后 1 min 的 EPR 波谱中, 可以明显看到 DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和 DMPO- $\text{OH}$  加合物的强峰, 这再次证明 MCF/PMS 体系中产生了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ , 并且 DMPO- $\text{OH}$  的信号明显高于 DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。这与添加叔丁醇和甲醇的淬灭实验结果一致, 即表面上看来  $\cdot\text{OH}$  的作用似乎比  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  更大, 原因可能是体系中的  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  会快速与  $\text{H}_2\text{O}$  发生不理想的亲核取代反应并转化为  $\cdot\text{OH}$ <sup>[33]</sup>(图 11)。因此, 与  $\cdot\text{OH}$  相比,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  在氧化降解 AO7 的过程中做出了更大贡献。此外, 由图 10(d) 可知, 在单独添加 TEMP 的体系中未观察到特征信号, 说明自旋捕获剂 TEMP 对整个反应体系没有影响。但在 PMS/TEMP 体系中产生了相对较强的 TEMP- $^1\text{O}_2$  加合物 1:1:1 的三重态特征信号。这是由于水溶液中的 PMS 可以通过自行分解产生少量的  $^1\text{O}_2$ <sup>[34]</sup>。而添加 MCF 后, TEMP- $^1\text{O}_2$  加合物强度显著增强, 根据以往的研究, 非均相催化反应中的  $^1\text{O}_2$  一般来自碱/苯醌活化<sup>[35]</sup> 和 PMS 的自分解。而本实验中较高 pH 条件下和添加苯醌的体系中降解反应均受到抑制, 说明 MCF 对 PMS 的自分解起到了很强的促进作用。

综上所述, 在 MCF/PMS 降解 AO7 体系中产生的  $^1\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2$  均对氧化过程有一定的贡献,  $^1\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  在降解反应中起主导作用。

2) 降解 UV-vis 图谱分析。由图 12 可知, AO7 的特征波长分别为 485、310 和 228 nm, 上述 3 个波长处的吸收峰分别对应其偶氮发色基团 ( $-\text{N}=\text{N}-$ )、萘环和苯环结构<sup>[33, 36]</sup>。随着反应时间的增加, 可以看到 485 nm 处对应的吸收峰强度不断降低至几乎为 0, 说明溶液中所有 AO7 分子的  $-\text{N}=\text{N}-$  均发生了断裂, 这与图 12 中的脱色结果一致; 310 nm 处的吸收峰在反应过程中逐渐消失, 而 228 nm 处的吸收峰在反应后期变强, 说明 AO7 分子中的  $-\text{N}=\text{N}-$  断裂后形成了一些萘环和苯环芳香碎片, 并且萘环碎片有被氧化分解的现象<sup>[37]</sup>。

3) 反应机理初步推导。前述分析结果表明, MCF 活化 PMS 的过程中产生了  $^1\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$  和  $\cdot\text{O}_2$  几种活性物种, 其中  $^1\text{O}_2$  主要由 PMS 的自分解产生。此外, 由图 13(a) 可知, 反应后 MCF 的晶格氧 (M-O) 含量由 41.88% 下降为 38.29%, 说明材料中的晶格氧也参与了  $^1\text{O}_2$  的生成。活性物种  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  主要由体系中电荷转移所产生。

图 13(b) 反映了 AO7 降解过程中可能的反应机制。在降解过程中, 有较少部分 AO7 是通过 PMS 直接氧化和 MCF 的吸附作用去除的,  $\text{MoS}_2$  的花球状结构有利于污染物的吸附与传质, 剩余绝大部分 AO7 则是通过 MCF/PMS 体系的氧化降解作用而被去除。淬灭实验结果说明, 在  $\text{MoS}_2/\text{PMS}$  和 MCF/PMS 体系中起到主导作用的均是  $^1\text{O}_2$ 。在 MCF 活化 PMS 的过程中,  $\text{MoS}_2$  具有较大的比表面积和较高的电子转移速率, MCF 中 CF 和  $\text{MoS}_2$  的关联作用有利于 PMS 活化过程中的电荷转移, 从而加速了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  的生成, 即  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$  和  $\text{Mo}^{4+}$  可以通过电荷转移活化

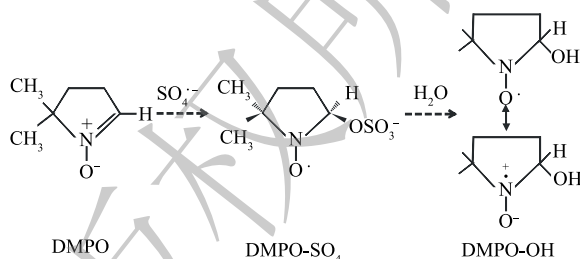


图 11 DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$  转化为 DMPO-OH 的可能途径

Fig. 11 Possible pathway of DMPO- $\text{SO}_4^{\cdot-}$  transformation to DMPO-OH

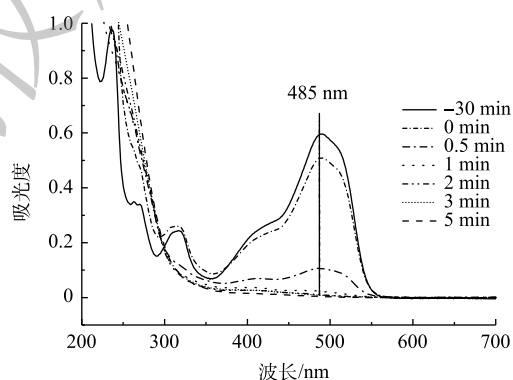


图 12 MCF/PMS 体系降解 AO7 的 UV-vis 图谱

Fig. 12 UV-vis spectra of AO7 degradation by MCF/PMS

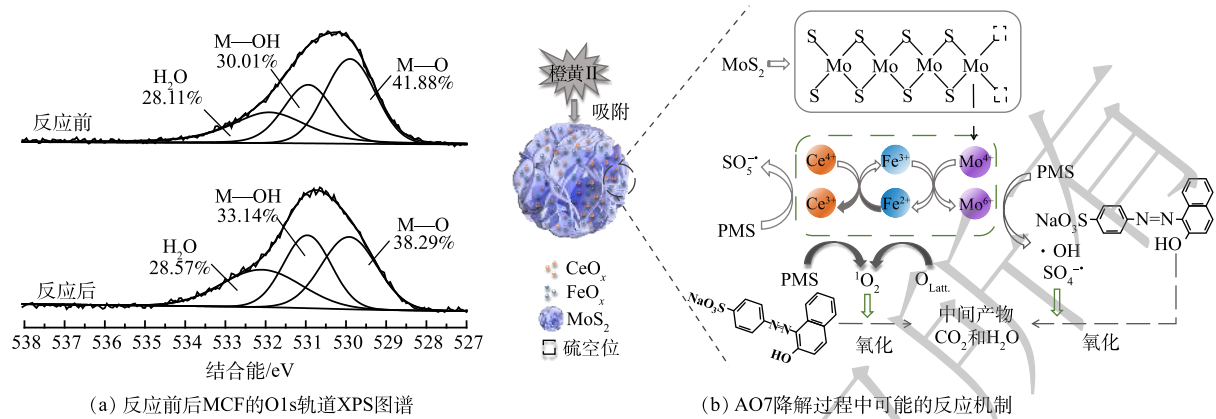
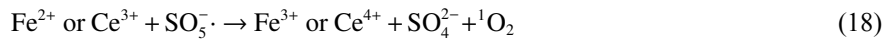
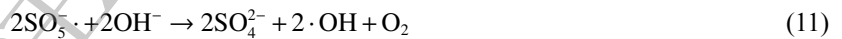
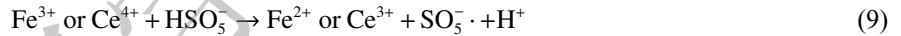
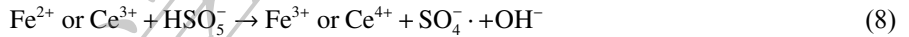


图 13 MCF 的 O1s 轨道谱图和 AO7 可能的降解机制

Fig. 13 O1s spectra of MCF and possible degradation mechanism of AO7

PMS 产生  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  (式 (8)~式 (12)), 而  $\text{MoS}_2$  表面的硫空位和暴露出的还原金属活动中心  $\text{Mo}^{4+}$  还可以通过提高界面电荷转移效率起到增强  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  氧化还原循环的作用 (式 (13))<sup>[38]</sup>。在体系未添加 MCF 时, PMS 自分解可产生小部分的  $^1\text{O}_2$  (式 (14) 和式 (15)), 体系中添加的 MCF 促进了 PMS 的自分解产生大部分  $^1\text{O}_2$ , 并且还有一部分  $^1\text{O}_2$  由 MCF 中的晶格氧 ( $\text{O}_{\text{Latt}}$ ) 转化得到 (式 (16) 和式 (17)); 此外, 低价金属离子在反应过程中均起到了活化 PMS 产生  $^1\text{O}_2$  的作用 (式 (18) 和式 (19))。  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的标准氧化还原电位分别为 1.44 V 和 0.77 V, 因此, 电子从  $\text{Fe}^{2+}$  转移到  $\text{Ce}^{4+}$  的过程从热力学角度来看也是实际可行的<sup>[8]</sup> (式 (20))。综上所述, 体系中产生的  $^1\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  可将 AO7 降解为中间产物, 并可进一步将中间产物完全矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  (式 (21))。



### 3 结论

- 1) 采用二次水热法成功制备了 MCF 复合材料, CF 以颗粒形式附着于花球状  $\text{MoS}_2$  的表面。
- 2) MCF 呈现比 CF 和  $\text{MoS}_2$  更显著的催化活性, MCF 中的 CF 和  $\text{MoS}_2$  在反应过程中存在协同

作用。在 MCF 投加量为  $1.2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PMS 浓度为  $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH 为 3~9 时, MCF/PMS 体系对 AO7 的去除率在反应 3 min 即可达到 100%。

3) MCF 的化学性质稳定, 且有一定的可回收利用性。在 AO7 降解过程中起主导作用的活性物种为  $^1\text{O}_2$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$ ,  $^1\text{O}_2$  来自于 PMS 自分解和晶格氧的转化,  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $\cdot\text{OH}$  由金属离子活化 PMS 产生。AO7 最终被降解为含有萘环和苯环的中间产物、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。

## 参 考 文 献

- [1] ZHAO T C, LIU R, LU J P, et al. Photocatalytic degradation of methylene blue solution by diphenylanthrazoline compounds[J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2017, 30(12): 1-11.
- [2] SHU H Y, HSIEH W P. Treatment of dye manufacturing plant effluent using an annular UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  reactor with multi-UV lamps[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 51(3): 379-386.
- [3] OH W D, DONG Z, LIM T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 169-201.
- [4] LIM T T, YAP P S, SRINIVASAN M, et al.  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  composites for synergistic adsorption-photocatalysis processes: Present challenges and further developments for water treatment and reclamation[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2011, 41(13): 1173-1230.
- [5] OLMEZ-HANCI T, ARSLAN-ALATON I. Comparison of sulfate and hydroxyl radical based advanced oxidation of phenol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 224(1): 10-16.
- [6] HUANG Y, HAN C, LIU Y Q, et al. Degradation of atrazine by  $\text{Zn}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanomaterial-catalyzed sulfite under UV-vis light irradiation: Green strategy to generate  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 221: 380-392.
- [7] YI Q H, BU L J, SHI Z, et al. Epigallocatechin-3-gallate-coated  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  as a novel heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate for diuron degradation: Performance and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 417-425.
- [8] XU L J, WANG J L. Magnetic nanoscaled  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  composite as an efficient fentonlike heterogeneous catalyst for degradation of 4-chlorophenol[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(18): 10145-10153.
- [9] SHENG B, YANG F, WANG Y H, et al. Pivotal roles of  $\text{MoS}_2$  in boosting catalytic degradation of aqueous organic pollutants by Fe(II)/PMS[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121985.
- [10] XIE J F, ZHANG J J, LI S, et al. Controllable disorder engineering in oxygen-incorporated  $\text{MoS}_2$  ultrathin nanosheets for efficient hydrogen evolution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(47): 17881-17888.
- [11] WANG J L, WANG S Z. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126158.
- [12] LIANG C J, LIN Y T, SHIH W H. Treatment of trichloroethylene by adsorption and persulfate oxidation in batch studies[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(18): 8373-8380.
- [13] CHEN X, OH W D, HU Z T, et al. Enhancing sulfacetamide degradation by peroxymonosulfate activation with N-doped graphene produced through delicately-controlled nitrogen functionalization via tweaking thermal annealing processes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 225: 243-257.
- [14] MA W J, WANG N, DU Y C, et al. Human hair-derived N, S-doped porous carbon: an enrichment and degradation system for wastewater remediation in the presence of peroxymonosulfate[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 7(2): 2718-2727.
- [15] CHEN P, GOU Y J, NI J M, et al. Efficient ofloxacin degradation with Co(II)-doped  $\text{MoS}_2$  nano-flowers as PMS activator

- under visible-light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 125978.
- [16] MA R, ISLAM M J, REDDY D A, et al. Transformation of CeO<sub>2</sub> into a mixed phase CeO<sub>2</sub>/Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanohybrid by liquid phase pulsed laser ablation for enhanced photocatalytic activity through Z-scheme pattern[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(16): 18495-18502.
- [17] SAIPHANEENDRA B, SAXENA T, SINGH S A, et al. Synergistic effect of co-existence of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles on graphene sheet for dye adsorption[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(1): 26-37.
- [18] CHEN B J, XU L, LI W Y, et al.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes in gas sensor and lithium-ion battery applications[J]. *Advanced Materials*, 2005, 17(5): 582-586.
- [19] GUO L, YANG Z, MARCUS K, et al. MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Heterostructures as nonmetal plasmonic photocatalysts for highly efficient hydrogen evolution[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(1): 106-114.
- [20] TONG M P, LIU F Y, DONG Q Q, et al. Magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-deposited flower-like MoS<sub>2</sub> nanocomposites for the Fentonlike Escherichia coli disinfection and diclofenac degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121604.
- [21] LIU Z Z, YANG S J, YUAN Y N, et al. A novel heterogeneous system for sulfate radical generation through sulfite activation on a CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocatalyst surface[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324: 583-592.
- [22] LAI L D, YAN J F, LI J, et al. Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-EPM as peroxymonosulfate activator for sulfamethoxazole removal: Performance, biotoxicity, degradation pathways and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 343: 676-688.
- [23] SHARMA J, MISHRA I M, DIONYSIOU D D, et al. Oxidative removal of bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): Kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 276: 193-204.
- [24] SUN Y, ZHENG W S, FU S, et al. Immobilization of iron phthalocyanine on 4-aminopyridine grafted polystyrene resin as a catalyst for peroxymonosulfate activation in eliminating tetracycline hydrochloride[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123611.
- [25] SUN H, NIE M, XUE Z H, et al. Study on the simple synthesis and hydrogen evolution reaction of nanosized ZnO coated MoS<sub>2</sub>[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 262: 124279.
- [26] MANE V B, MAHIND L H, JADHAV K D, et al. Structural characterization of nanosized Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> catalysts by XRD, EDX and TEM techniques[J]. *Carbon-Science and Technology*, 2013, 5(2): 260-264.
- [27] HUNTELAAR M E, BOOIJ A S, CORDFUNKE E H P, et al. The thermodynamic properties of Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) from T→0 K to 1500 K[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2000, 32(4): 465-482.
- [28] RUÍZ-BALTAZAR A, REYES-LÓPEZ S Y, ESPARZA R, et al. Synthesis and characterization of bifunctional  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ag nanoparticles[J]. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2015(6): 1-6.
- [29] DING Y, MIAO B Q, ZHAO Y, et al. Direct growth of holey Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-coupled Ni(OH)<sub>2</sub> sheets on nickel foam for the oxygen evolution reaction[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(2): 271-278.
- [30] MANWAR N R, BORKAR R G, KHOBRADE R, et al. Efficient solar photo-electrochemical hydrogen generation using nanocrystalline CeFeO<sub>3</sub> synthesized by a modified microwave assisted method[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(16): 10931-10942.
- [31] HUANG Z F, BAO H W, YAO Y Y, et al. Novel green activation processes and mechanism of peroxymonosulfate based on supported cobalt phthalocyanine catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 154-155: 36-43.
- [32] WANG X B, QIN Y L, ZHU L H, et al. Nitrogen-doped reduced graphene oxide as a bifunctional material for removing bisphenols: Synergistic effect between adsorption and catalysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(11): 6855-

6864.

- [33] LAWRENCE A, JONES C M, WARDMAN P, et al. Evidence for the role of a peroxidase compound i-type intermediate in the oxidation of glutathione, nadh, ascorbate, and dichlorofluorescein by cytochrome c/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Implications for oxidative stress during apoptosis[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2003, 278(32): 29410-29419.
- [34] CHEN J B, FANG C, XIA W J, et al. Selective Transformation of  $\beta$ -Lactam antibiotics by peroxymonosulfate: Reaction kinetics and non-radical mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(3): 1461-1470.
- [35] ZHOU Y, JIANG J, GAO Y, et al. Activation of peroxymonosulfate by benzoquinone: A novel non-radical oxidation process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(21): 12941-12950.
- [36] LUO F, YANG D, CHEN Z L, et al. One-step green synthesis of bimetallic Fe/Pd nanoparticles used to degrade orange II[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 303: 145-153.
- [37] LAU Y Y, WONG Y S, TENG T T, et al. Coagulation-flocculation of azo dye acid orange 7 with green refined laterite soil[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 246: 383-390.
- [38] XING M Y, XU W J, DONG C C, et al. Metal sulfides as excellent co-catalysts for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition in advanced oxidation processes[J]. *Chem*, 2018, 4(6): 1359-1372.

(责任编辑: 曲娜)

## Peroxymonosulfate activation by MoS<sub>2</sub> supported magnetic Ce-Fe oxide for removal of AO7 from wastewater

LUO Ting<sup>1</sup>, LI Weiwei<sup>1</sup>, WU Tong<sup>1</sup>, JIANG Fei<sup>1</sup>, XIE Yanhua<sup>1,2,\*</sup>

1. College of Ecology and Environment, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

2. State Key Laboratory of Geohazard Prevention and Geoenvironment Protection, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China

\*Corresponding author, E-mail: xieyanhua10@cdut.edu.cn

**Abstract** In this study, flower-like MoS<sub>2</sub> supported magnetic Ce-Fe oxide composite catalyst (MCF) was prepared through a secondary hydrothermal method. The catalytic activity and reaction mechanism of MCF activated peroxymonosulfate (PMS) for AO7 removal were evaluated through batch experiments and instrumental characterization methods. The results of scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM) and vibration sample magnetic strength(VSM) demonstrated that CF was successfully loaded on MoS<sub>2</sub> and MCF was a type of magnetic composite material. Compared with bare CF and MoS<sub>2</sub>, MCF showed enhanced catalytic activity for AO7degradation. Nearly 100% of AO7 could be removed by the MCF/PMS system under the conditions of 1.2 g·L<sup>-1</sup> MCF, 2 mmol·L<sup>-1</sup> PMS and pH 3~9. The kinetic process could be fitted by the pseudo-first order kinetic pattern. The results of recycling experiments, X-ray diffraction (XRD) and inductively coupled plasma-optical emission spectrometer (ICP-OES) showed that MCF had a good stability. UV-vis spectra indicated that the intermediate products containing naphthalene and benzene rings were produced during the degradation of AO7. <sup>1</sup>O<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup> and ·OH were identified as the main reactive species according to the results of quenching experiments, electron paramagnetic resonance (EPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The above results paves a way for the practical application of the new PMS activators in advanced wastewater treatment.

**Keywords** magnetic cerium iron oxide; MoS<sub>2</sub>; peroxymonosulphate; orange II; advanced oxidation