

氮掺杂石墨碳负载 Fe-Mn 普鲁士蓝类似物衍生的 FeMnO 的制备 及活化单过硫酸盐去除罗丹明 B

郑佳红, 郑 馨

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710021)

摘 要: 非均相催化剂活化单过硫酸盐(PMS)是一种有效的有机污染物降解技术, 但硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)受限于较高的氧化还原电位难以得到有效激活。采用高温碳化法合成了过渡族双金属氧化物($\text{Fe}_{0.099}\text{Mn}_{0.901}\text{O}/\text{FeMn}_2\text{O}_4$)氮掺杂碳纳米片催化剂, 在 PMS 活化体系中, FeMnO@C 在 10 min 内对罗丹明 B(RhB) 的降解效率达到 95.5%。 FeMnO@C 催化剂表面 Mn、Fe 离子之间的氧化还原循环过程同 PMS 自分解后产生的一系列自由基, 使得 FeMnO@C 保持优异的催化降解性能。捕获实验表明 $^1\text{O}_2$ 是主要贡献自由基。此外, FeMnO@C 催化剂磁性可回收具有良好的循环稳定性, 在连续 5 次循环后仍保持 84.7% 的 RhB 去除率。

关键词: 铁、锰普鲁士蓝类似物; 氮掺杂碳材料; 高级氧化技术

中图分类号: O643.36 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)05-1578-11

网络出版时间: 2023-08-28



近年来, 随着经济水平的提高和工业化进程的加快, 水资源短缺与污染现象日益严峻。水体中含有大量的无机和有机污染物, 给人们的生活造成极大的负面影响。污水治理技术亟待发展。基于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的高级氧化技术成本低、氧化剂易储存和运输、处理效率高, 逐渐成为废水处理中降解有机污染物的研究热点^[1]。然而, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 自由基的激活受限于其较高的氧化还原电位($E_0=2.5\sim3.1\text{ V}$), 导致传统的催化剂活化过氧单硫酸盐(PMS)激发产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 时效率较低^[2-4]。因此, 需要开发可高效激活 PMS 的催化材料。

普鲁士蓝(PB)是一种典型的金属有机框架材料(MOFs), 具有 MOFs 材料典型的物理化学特征, 化学组成可调可控、比表面积和孔隙率高、结构和功能多样化等, 成为各个研究领域中的热点材料^[5-8]。普鲁士蓝类似物(PBAs)不仅具有与 PB 相似的晶体结构, 还具有更高的比表面积、稳定性和化学性能, 通常可以用其他过渡族金属(如 Co、Ni、Zn、Mn 等)替换 PB 中的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 来得到一系列

八面体构型的 PBAs^[9]。其中, 过渡族金属 Mn 不仅可以作为电子助剂为铁相提供电子进而促进铁系还原, 还可以作为结构助剂促进活性相的分散, 具有提高催化剂反应活性的优点^[10]。研究表明, PBAs 经过高温煅烧或惰性气体碳化转化为具有高比表面积, 高孔隙率及高含氮量的氮掺杂碳材料, 对于提高催化剂的催化性能具有十分重要的意义^[11]。利用 PBAs 制备多孔纳米结构氧化物, 经过热处理后, 前驱体的形貌可以保留, 催化性能会大幅度提升^[12-14]。Li 等^[15]以 Fe-Co PBA 为自模板制备了氮掺杂介孔碳纳米笼负载 FeCo 合金纳米颗粒(FeCo@NC), 并经过 800 °C 的碳化, 得到具有良好电催化氧化还原能力的催化剂。Cheng 等^[16]通过煅烧 Cu-Fe PBA 合成了新型磁性铜铁氧化物(CuFeO), 并将其应用于非均相 Fenton 反应中。结果表明: CuFeO 在较宽 pH 值范围内表现出良好的催化活性。Li 等^[13]通过煅烧 Fe-Co PBA 得到多孔 $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ 纳米粒子, 并探究其 Fenton 体系下催化降解性能。结果表明: 该纳米粒子可以有效地将 PMS 活化, 具有良好的催化降解

收稿日期: 2023-05-05。 修订日期: 2023-06-07。

基金项目: 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(300102310203, 300102311405, 300102312405, 300102312406); 大学生创新创业训练计划项目(S202210710247, X202310710415)。

第一作者: 郑佳红(1983—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2023-05-05. Revised date: 2023-06-07.

First author: ZHENG Jiahong (1983—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jhzheng@chd.edu.cn

性能和循环稳定性。

同时,与单金属氧化物相比,多金属氧化物催化剂的化学稳定性高、离子溶出率低、氧化还原活性高,催化活性好。例如,具有 MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Co}^{2+}$ 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 等)化学式的尖晶石铁氧体能够有效活化 PMS/PS 表现出良好的催化性能。并且,材料中不同金属之间的强相互作用使得金属不易溶出,大大降低了体系中有毒金属离子浓度^[17-19]。Yao 等^[20]制备了一系列 $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 纳米颗粒催化剂,探究其活化 PMS 催化降解 RhB 的性能,结果表明, CoMn_2O_4 比单金属氧化物 Co_3O_4 、 Mn_2O_3 以及二者的物理混合物具有更优异的催化性能。

本工作以 Fe-Mn PBA 为自牺牲模板,通过高温碳化法制备了一种氮掺杂碳纳米片负载 FeMnO 催化剂,并对其催化降解性能进行了详细研究,讨论了不同体系、溶液 pH 值、RhB 初始质量浓度、PMS 质量浓度和催化剂质量浓度对降解 RhB 的影响,根据捕获实验提出了可能的降解 RhB 的机理。

1 实验

1.1 材料

三聚氰胺($\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$)、三聚氰酸($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$)、聚乙烯亚胺(PEI)、铁氰化钾($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)、四水合氯化锰($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、浓硫酸(H_2SO_4)、过硫酸氢钾(KHSO_5)、罗丹明 B(RhB)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、甲醇(CH_3OH)、乙二胺四乙酸(EDTA)、糠醇(FFA)、异丙醇($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)、对苯醌($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$)、5,5-二甲基-1-吡咯啉-N-氧化物(DMPO)和 2,2,6,6-四甲基哌啉(TEMP),均购自阿拉丁。

1.2 样品制备

在文献[21]实验方案基础上做了小的修改,采用共沉淀法制备了 Fe-Mn PBA,将 100 mL 0.1 mol/L 的 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 滴加至 50 mL 0.1 mol/L 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液中,然后在 60 °C 搅拌 6 h。待混合溶液静置一段时间后,用去离子水和无水乙醇分别离心洗涤 3 次,60 °C 真空干燥至质量不变。将 0.08 g Fe-Mn PBA 分别与 2.0 g 的胶体聚合物混合研磨 30 min 后,在氮气气氛下,以 2 °C/min 的升温速率加热到 750 °C,并保温 2 h。得到的产物记为 FeMnO@C。作为对比,将 0.08 g Fe-Mn PBA 和 2.0 g 的胶体聚合物分别在同样条件下煅烧,得到的产物分别记为 FeMnO 和石墨碳(C)。

胶体聚合物的制备^[22]:将 0.52 g 的 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ 超声分散到 20 mL 的去离子水中,并在溶液中加入

一定量的 PEI 以溶解 $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ 。随后,将 0.32 g 的 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ 加入 100 mL 水中超声形成悬浮液,加入到上述溶液中。加入 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$ 后,乳白色胶体立即形成。并将胶体超声 10 min,室温搅拌 4 h,用 0.22 μm 滤膜过滤,60 °C 真空干燥至质量不变。

1.3 仪器

使用 X 射线衍射仪(XRD,日本 Rigaku D/max 2500PC)对样品进行晶体结构分析。使用扫描电子显微镜(SEM,日本 Hitachi S-4800)、透射电子显微镜(TEM,美国 Tecnai F30G2)进行样品微观形貌分析。使用 Fourier 红外光谱仪(FT-IR,德国 Bruker, Karlsruhe)分析样品官能团。使用 X 射线光电子能谱仪(XPS,美国 Thermo Fisher Scientific Co.)分析样品元素组成及价态。使用紫外可见分光光度计(UV-Vis,上海棱光 1901PC)、振动样品磁强计(VSM,美国 Lake Shore 7404)、电子顺磁共振波谱仪(EPR,德国 Bruker E500)测试样品性能。

1.4 催化性能测试

配制 100 mL 20 mg/L RhB 溶液,向溶液中加入 10 mg 催化剂,先搅拌 30 min,达到吸附-解吸平衡。然后加入 15 mg PMS 触发反应。每 2 min 取 1 次样,利用 UV-Vis 测定 RhB 的吸光度。样品通过磁铁进行回收。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

通过 XRD 表征样品的物质组成和晶体结构,如图 1 所示。在 2θ 为 16.9°、24.3°、34.1°、49.2°、52.2°和 55.3°处的衍射峰与 $\text{FeMn}_2(\text{CN})_6$ (JCPDS 24-0580)的标准谱相吻合,表明所制备的样品为 Fe-Mn PBA。 2θ 为 13.6°和 27.4°处的衍射峰对应于 C 的(001)和(002)晶面(JCPDS 89-8491)^[23]。位于 34.9°、40.6°和 58.7°处的衍射峰分别对应于 $\text{Fe}_{0.099}\text{Mn}_{0.901}\text{O}$ 的(111)、(200)和(220)晶面(JCPDS 77-2362),位于 34.9°和 42.4°处的衍射峰对应于 FeMn_2O_4 的(311)和(400)晶面(JCPDS 75-0035)。相比于 FeMnO, FeMnO@C 的衍射峰向高角度方向有所偏移,这可能是部分 C 进入了 FeMnO 的晶格,使得晶格发生畸变所致^[24]。在 FeMnO@C 的 XRD 谱中观察到 C 和 FeMnO 的衍射峰共存,表明所制备的样品为 FeMnO@C。

2.2 微观形貌分析

通过 SEM 和 TEM 表征了样品的形貌,如图 2 所示。Fe-Mn PBA (见图 2a)呈现出规则的立方体形

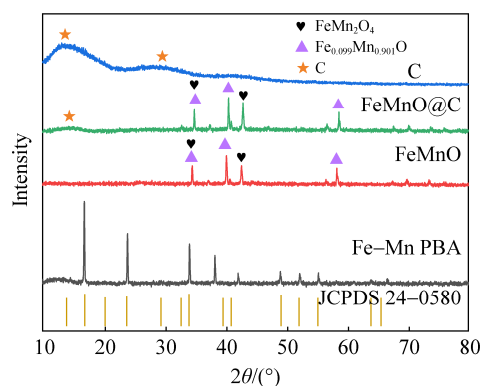
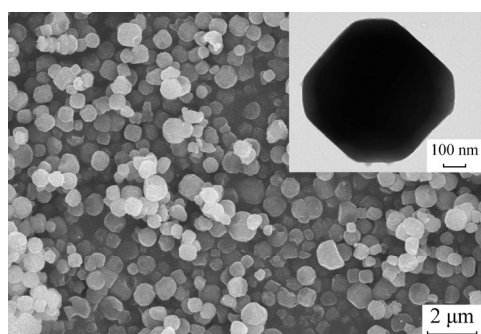


图1 Fe-Mn PBA、FeMnO、FeMnO@C 和 C 的 XRD 谱
Fig. 1 XRD patterns of Fe-Mn Prussian blue analogues (PBA), FeMnO, FeMnO@C and C



(a) SEM and TEM images of Fe-Mn PBA



(b) TEM image of FeMnO@C



(c) HRTEM image of FeMnO@C

图2 Fe-Mn PBA 和 FeMnO@C 的 SEM、TEM 和 HRTEM 照片
Fig. 2 SEM, TEM and HRTEM images of Fe-Mn PBA and FeMnO@C

貌,立方体边长为 200~500 nm。图 2b 为 FeMnO@C 的 TEM 照片。从图 2b 可以看出, FeMnO 仍然保留 Fe-Mn PBA 纳米立方体形貌并负载于 C 纳米薄片上。这种结构有利于分子/离子在催化剂表面的扩散^[21]。图 2c 为 FeMnO@C 的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 照片,可以观察到晶格条纹间距 $d=0.22$ nm 和 $d=0.26$ nm, 分别对应 $\text{Fe}_{0.999}\text{Mn}_{0.901}\text{O}$ (JCPDS 77-2362) 的(200)晶面和 FeMn_2O_4 (JCPDS 75-0035) 的(311)晶面, 这与 XRD 结果相一致。

2.3 FT-IR 分析

通过 FT-IR 对样品的官能团进行表征。图 3 为 Fe-Mn PBA 和 FeMnO@C 的 FT-IR 谱,位于 3 414、1 616 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于样品表面吸附的水分子的羟基的拉伸振动和弯曲振动^[25-26]。在 2 070、2 153 cm^{-1} 处的 2 个峰分别归属于 $\text{Fe}^{2+}-\text{CN}-\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}-\text{CN}-\text{Mn}^{2+}$ 的拉伸振动^[27]。值得注意的是, Fe-Mn PBA 经高温烧结后, C—N 拉伸振动峰消失 (2 153 cm^{-1}), 且在 450、501 cm^{-1} 处的吸收峰对应于金属氧化物的金属氧振动($\text{Mn}-\text{O}$ 、 $\text{Fe}-\text{O}$)^[28-29], 表明经过煅烧后, 样品不再是 PBA 结构, 而是生成了对应的氧化物, 这与 XRD 表征结果一致。

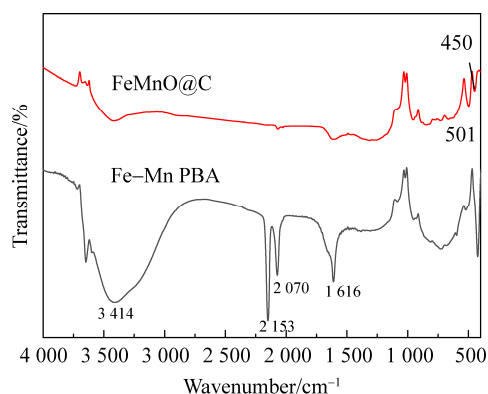


图3 Fe-Mn PBA 和 FeMnO@C 的 FT-IR 谱
Fig. 3 FT-IR spectra of Fe-Mn PBA and FeMnO@C

2.4 XPS 分析

图 4 为样品的 XPS 能谱。图 4a 为 C 1s 高分辨 XPS 能谱, 结合能位于 284.8 eV 处观察到的特征峰对应于 C—C^[30], 是 XPS 测试采用污染碳成分校正峰。图 4b 为 N 1s 高分辨 XPS 能谱, 将其拟合为 3 个峰, 分别为吡啶—N (398.2 eV)、吡咯—N (398.9 eV) 和石墨—N (400.2 eV)^[21, 31]。图 4c 为 Mn 2p 高分辨 XPS 能谱, 结合能位于 640.4、641.1、641.9 eV 和 643.1 eV 的特征峰分别是由 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 的 Mn 2p_{3/2} 和震荡峰引起的^[26], 表明复合材料中 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 共存。图 4d 为 O 1s 的高分辨 XPS

能谱, 结合能位于 530.0、532.3 eV 和 533.8 eV 的特征峰分别与金属氧化物(Fe—O—Fe、Mn—O—Mn、Mn—O—Fe)、羰基氧和表面羟基或吸附氧(O_a)有关^[13, 31]。图 4e 为 Fe 2p 的高分辨 XPS 能谱, 结合

能位于 709.1 eV 和 721.9 eV 的 2 个特征峰, 归因于 Fe^{2+} 的 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2}, 结合能位于 711.2 eV 和 724.14 eV 的 2 个特征峰是由 Fe^{3+} 的 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2} 引起的^[31]。

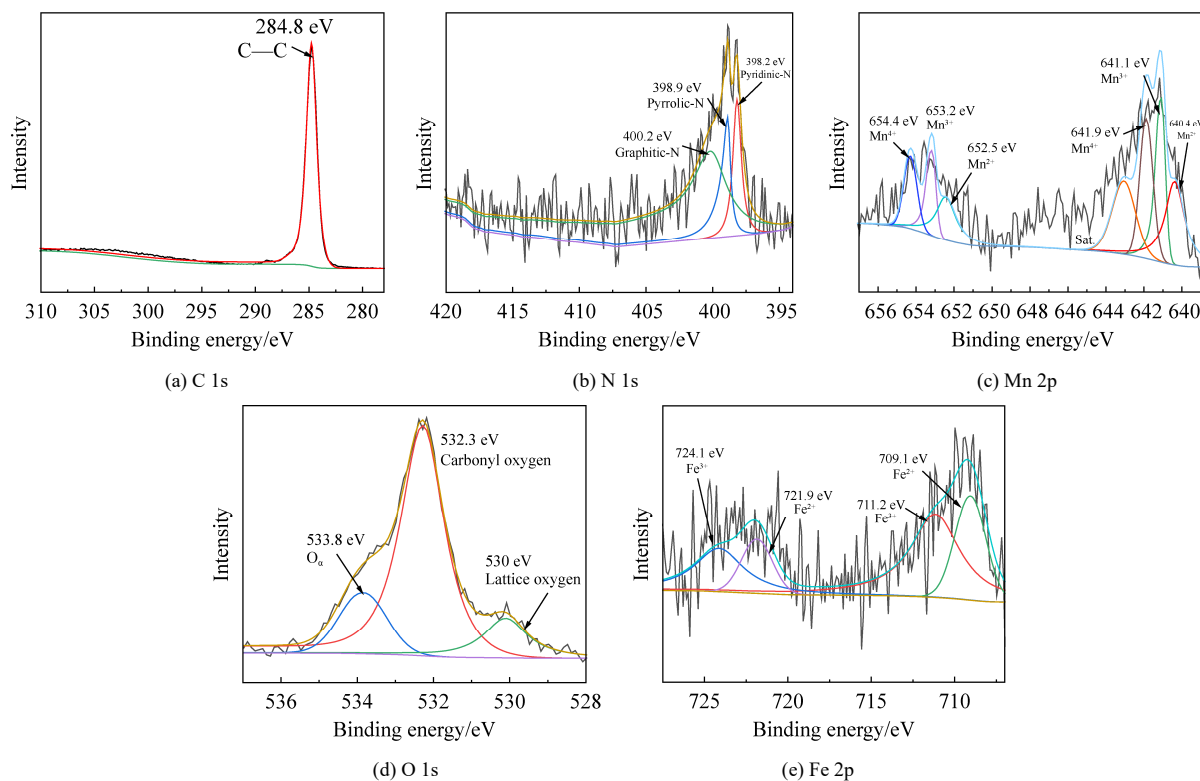


图 4 FeMnO@C 的 XPS 谱
Fig. 4 XPS spectra of FeMnO@C

2.5 吸附动力学

为了探究 FeMnO@C 催化剂对 RhB 的吸附能力, 在 298、308 K 和 318 K 的温度下, RhB 初始质量浓度为 5、10、15、20、25、30 mg/L, 进行等温吸附实验。采用 Langmuir 和 Freundlich 等温线模型拟合实验数据, 如图 5 所示。平衡吸附量(q_e)随着温度的降低而增加, 即温度越低, RhB 的吸附越有利。相关的 Langmuir 和 Freundlich 等温线参数见表 1。相关系数(R^2)越大, 表明 Langmuir 等温线模型比 Freundlich 等温线模型更适合 RhB 在 FeMnO@C 上的吸附, 由 Langmuir 方程计算得到的 q_{max} 随温度升高而减小, 表明在较低温度下有利于吸附。

Langmuir 模型用于表示均相或单层吸附行为, 见式(1)。

$$q_e = \frac{K_L q_{max} c_e}{1 + K_L c_e} \quad (1)$$

Freundlich 吸附模型用于描述非均相或多层吸附行为, 见式(2)。

$$q_e = K_F c_e^{1/n} \quad (2)$$

式中: q_e (mg/g)是平衡质量浓度 c_e (mg/L)下的平衡吸附容量; q_{max} 是吸附剂对有机物的最大吸附容量; K_L (L/mg)为 Langmuir 吸附平衡常数; K_F (L/mg)为 Freundlich 常数; n 表示指数因子。

通过计算吸附焓变(ΔH^0 , kJ/mol)、熵变(ΔS^0 , J/(mol·K))和吸附自由能(ΔG^0 , kJ/mol)等热力学参数来预测吸附的性质。计算方程如下^[32-33]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \quad (3)$$

$$K^0 = 1000 K_L M_A c^0 \quad (4)$$

$$\Delta H^0 = -R \frac{T_2 T_1}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{K_{L2}}{K_{L1}} \right) \quad (5)$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (6)$$

式中: R (8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹)是气体常数; T (K)为热力学温度; K^0 为标准平衡常数; M_A (g/mol)为吸附质的分子量; c^0 (1 mol/L)为标准浓度单位。计算得到的热力学参数如表 2 所示, ΔG^0 和 ΔS^0 均为平均值。在

不同吸附温度下 ΔG^0 均小于 0，表明吸附过程是自发的，而 ΔG^0 小于 0，表明该吸附为放热过程，这与吸附等温线一致，表明在较低温度下有利于吸附。熵变 ΔS^0 大于 0，表明在吸附过程中，溶液固-液界面的混乱度增加，FeMnO@C 复合材料对 RhB 的吸附位点分布不均匀。

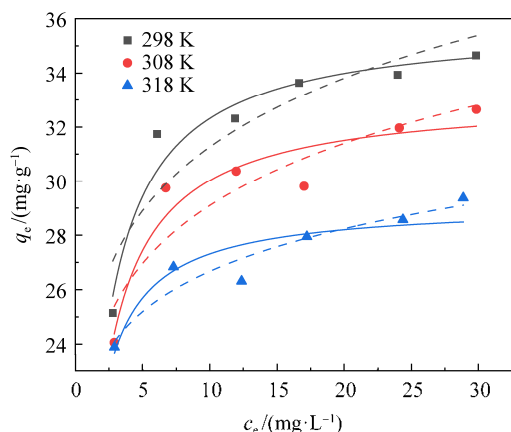


图 5 不同温度下 FeMnO@C 对 RhB 的吸附等温线(图中符号、实线和虚线分别表示实验数据，Langmuir 模型拟合数据和 Freundlich 模型拟合数据)

Fig. 5 Adsorption isotherms of RhB onto FeMnO@C of different temperatures (symbols, solid line and dashed line represents experimental data, the Langmuir model fitted data and the Freundlich model fitted data, respectively)

表 1 FeMnO@C@吸附 RhB 的等温线模拟相关参数

Table 1 Isotherm simulation of FeMnO@C adsorption of RhB

T/K	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	n	R^2
298	35.834	0.919	0.947	24.097	8.846	0.798
308	33.141	0.962	0.900	22.597	9.110	0.812
318	29.147	1.488	0.823	22.071	12.162	0.898

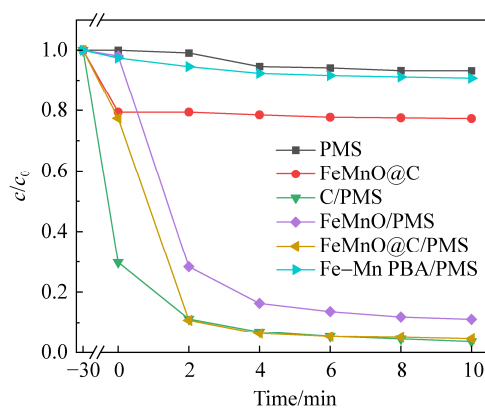
表 2 不同温度下的热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters at different temperatures

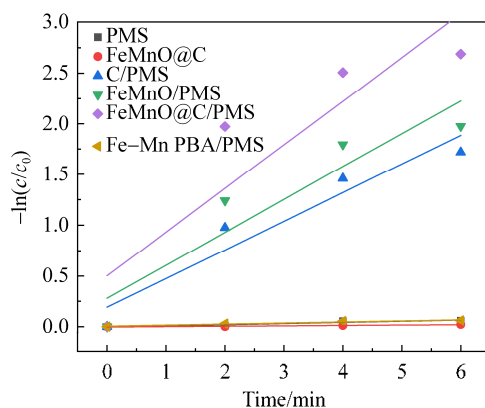
T/K	$\Delta G^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta H^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta S^0/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
298	-32.20		
308	-33.39	-19.33	46.70
318	-35.63		

2.6 降解性能

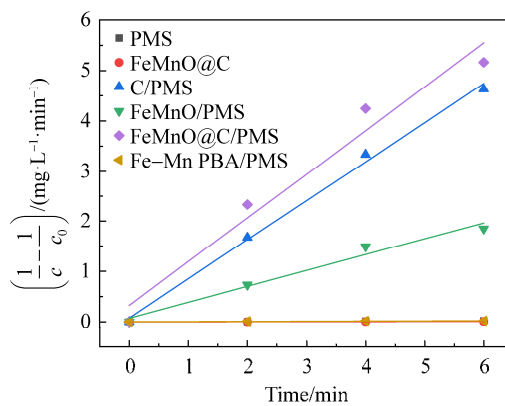
图 6a 为不同催化剂体系对 RhB 降解效率曲线，仅在 PMS 存在时，RhB 的降解效率仅为 6.8%，表明 PMS 自身氧化能力较弱；仅在 FeMnO@C 存在时，FeMnO@C 对 RhB 有少量的吸附作用，当达到吸附-解吸平衡后，对 RhB 几乎无降解作用。当



(a) Degradation rates



(b) First-order kinetic curves



(c) Second-order kinetic curves

图 6 不同催化剂体系下对 RhB 的降解曲线和反应动力学
Fig. 6 Degradation rates and kinetics curves of RhB by different catalyst systems

FeMnO@C 和 PMS 共存时，10 min 内对 RhB 的降解率为 95.5%，表明 FeMnO@C 能够活化 PMS，从而高效降解 RhB。作为对比，进一步研究了 Fe-Mn PBA/PMS、FeMnO/PMS 对 RhB 的催化降解效率，在 6 min 内，RhB 的降解效率由小到大符合 Fe-Mn PBA/PMS、FeMnO/PMS、FeMnO@C/PMS 规律。Fe-Mn PBA/PMS 对 RhB 的降解效率最低为 9.3%。C/PMS 在 10 min 内对 RhB 的降解效率为 95%，值

得注意的是, C/PMS 在吸附-解吸平衡时, C/PMS 对 RhB 的吸附达到 70%, 表明 RhB 优先富集在 C 的表面。为了进一步研究不同催化剂降解 RhB 反应速率的快慢, 不同催化剂体系下降解 RhB 的一级和二级动力学拟合如图 6b、图 6c 和表 3 所示。一级动力学拟合 $R_1^2 > 0.7163$, 而二级动力学拟合 $R_2^2 > 0.83191$, 因此不同催化剂体系下降解 RhB 的反应更符合二级动力学, 且从表 3 可知, FeMnO@C/PMS 反应速率 k_2 最大, 表明其有最高的反应速率, 这与图 6a 结果相一致。

图 7a 为溶液不同 pH 值对 RhB 降解效率的影响曲线。结果表明: pH 值在 3~9 时, RhB 的降解率

均达到 92.0% 左右, 这主要是因为 $\text{pH} < 9$ 时, HSO_5^- 为优势存在形式, 其与金属离子反应会生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 以促进 RhB 的降解。当 pH 值为 11 时, 对 RhB 降解率仅为 42.0%, 这主要是因为当体系变为强碱环境 ($\text{pH} > 9$) 时, PMS 以弱氧化性的 SO_5^{2-} 形式存在^[34], 不能被 FeMnO@C 有效活化。在 $3 < \text{pH} < 9$ 时, FeMnO@C 表面与 PMS 之间存在静电排斥力。随着溶液 pH 值进一步升高, 二价 PMS 阴离子 (SO_5^{2-}) 的存在会产生更大的静电斥力, 使 FeMnO@C 表面活化的 PMS 减少。此外, 当溶液 pH 值超过 9 时, $\cdot\text{OH}$ 会清除 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 成为优势活性种, 其氧化能力弱于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$, 半衰期短于 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 。^[35]

表 3 不同催化剂体系下降解 RhB 的动力学常数
Table 3 Kinetic constants of RhB degradation in different catalyst systems

Catalyst	R_1^2	First-order kinetic k_1/min^{-1}	R_2^2	Second-order kinetic $k_2/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$
PMS	0.832 52	0.011 34	0.831 91	0.003 57
Fe-Mn PBA/PMS	0.916 07	0.010 39	0.920 31	0.003 25
FeMnO@C	0.842 79	0.003 80	0.842 24	0.001 45
FeMnO/PMS	0.820 07	0.324 09	0.966 90	0.315 00
C/PMS	0.885 41	0.281 94	0.994 80	0.777 85
FeMnO@C/PMS	0.716 30	0.429 80	0.950 17	0.870 01

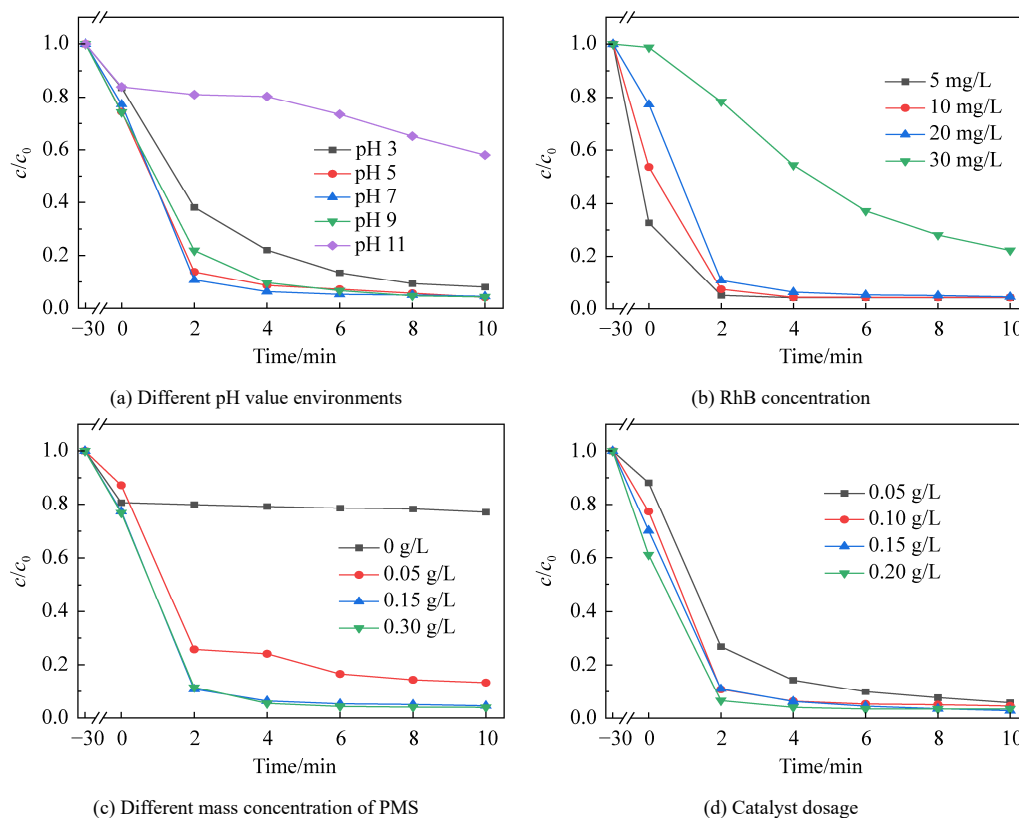


图 7 实验条件对催化性能的影响

Fig. 7 Effect of experimental conditions on catalytic performance

图 7b 为 RhB 不同初始质量浓度对其降解率的影响曲线图。随着 RhB 初始质量浓度的提高, RhB 降解效率逐渐降低,但在 10 min 内对 5、10、20 mg/L RhB 降解率均达到 95% 左右。当 RhB 溶液初始质量浓度为 30 mg/L 时, RhB 降解效率明显下降。因此,选择 RhB 的初始质量浓度为 20 mg/L 为最佳初始质量浓度。

图 7c 为不同 PMS 投加量对 RhB 降解效率的影响曲线。从图 7c 可见,随着 PMS 质量浓度增加, RhB 降解效率也随之增大,但当 PMS 质量浓度进一步增加到 0.30 g/L 时,对 RhB 的降解效率反而降低,这可能是因为 PMS 质量浓度为 0.15 g/L 时,催化剂被完全消耗,高质量浓度的 PMS 没有更多的催化剂使其活化所致。因此,选择 0.15 g/L 作为去除 RhB 的最佳 PMS 投加量。

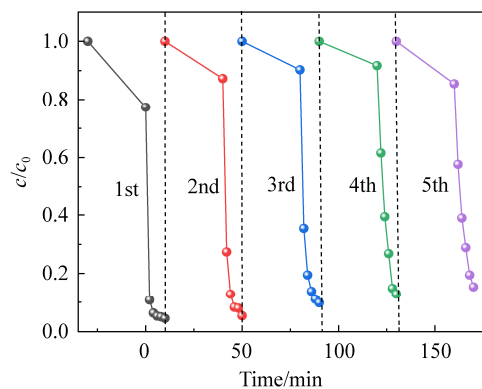
图 7d 为不同的 $\text{FeMnO}@C$ 催化剂加入量对 RhB 降解效率的影响。当催化剂加入量从 0.05 g/L 增加到 0.20 g/L 时,在 4 min 内对 RhB 的降解率逐渐提高,但当 $\text{FeMnO}@C$ 的加入量超过 0.10 g/L 时,随着催化剂的加入量增加,对 RhB 催化效率提高有限,这可能是因为当催化剂加入量超过 0.10 g/L 时,没有更多的 PMS 来用于活化所致。因此,从绿色环保和资源节约角度考虑,催化剂的最佳加入量为 0.10 g/L。

2.7 $\text{FeMnO}@C$ 的稳定性和可回收性分析

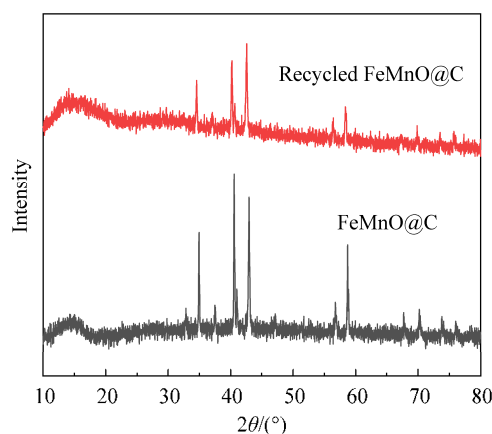
图 8a 为 $\text{FeMnO}@C$ 催化降解 RhB 的循环曲线。从图 8a 可见, $\text{FeMnO}@C$ 经过 5 次循环实验后,对 RhB 的降解效率仅下降了 10%,表明其催化降解性能的稳定性。同时,对 5 次循环后的样品的结构和形貌进行了表征,如图 8b 和图 8c 所示。图 8b 为循环前、后样品的 XRD 谱。从图 8b 可以看出,循环前、后样品 XRD 衍射峰位置没有变化,表明循环实验不会改变 $\text{FeMnO}@C$ 的结构。图 8c 为循环后样品的 TEM 照片。从图 8c 可见,循环后样品的形貌未发生任何改变,仍然是 FeMnO 纳米立方体负载于 C 纳米片上。图 8d 为 $\text{FeMnO}@C$ 的磁滞回线, $\text{FeMnO}@C$ 的磁滞曲线的饱和磁化强度约为 15.09 emu/g,表明其具有较强的磁化强度。右下角插图直观地表示了 $\text{FeMnO}@C$ 具有良好的磁性,样品在 10 s 内可以快速回收,因此,这为该催化剂的回收再利用奠定了良好的基础。

2.8 催化机理

通过自由基捕获实验和 EPR 分析鉴定了活性氧(ROS)。分别用异丙醇(IPA)、甲醇(MeOH)、对苯



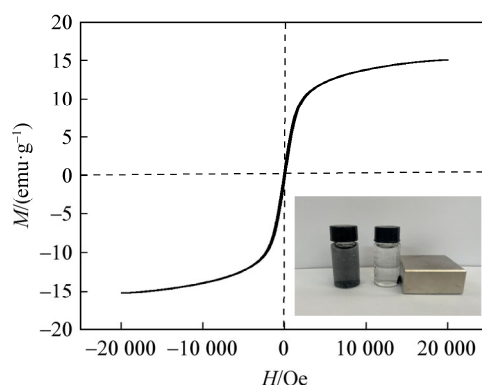
(a) Cyclic stability test



(b) XRD patterns of $\text{FeMnO}@C$ and recycled $\text{FeMnO}@C$



(c) TEM image of recycled $\text{FeMnO}@C$

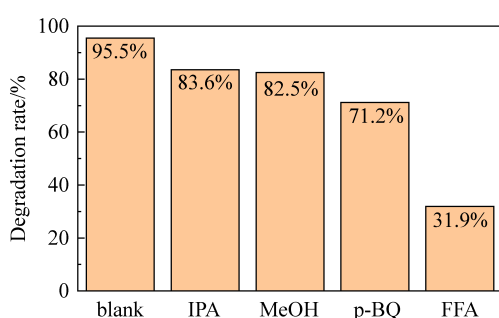


(d) Hysteresis loop of $\text{FeMnO}@C$ (insert picture is magnetic recovery diagram)

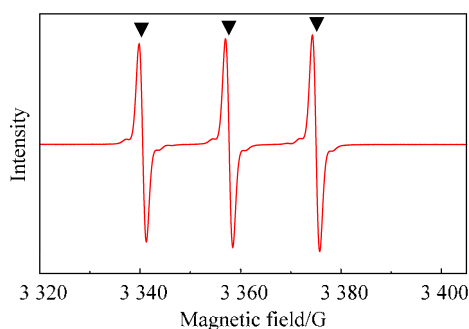
图 8 $\text{FeMnO}@C$ 的循环稳定性和磁滞回线

Fig. 8 $\text{FeMnO}@C$ cyclic stability and magnetic hysteresis loops

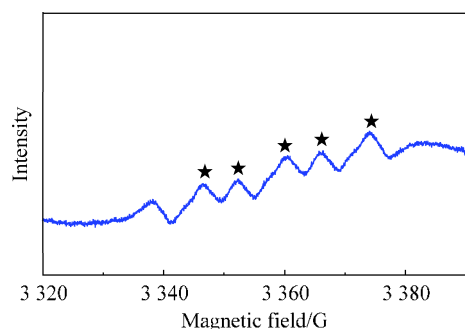
醌(p-BQ)和糠醇(FA)作为羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)和单线态氧($^1\text{O}_2$)的清除剂^[21]。如图 9a 所示,在 IPA、MeOH、p-BQ 和 FA 存在的情况下,FeMnO@C/PMS 体系中 RhB 去除率分别从 95.5% 下降到 83.6%、82.5%、71.2% 和 31.9%,表明在催化过程中 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 都起到了一定的作用,其中 $^1\text{O}_2$ 起到了最主要的抑制作用。此外,通过 EPR 实验进一步证实了活性物质的存在,以 TEMP 和 DMPO 为作用剂,检测到 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的信号,如图 9b 和图 9c 所示,表明 FeMnO@C/PMS 体系中 $^1\text{O}_2$ 是 RhB 降解的主要活性物种。



(a) Effects of different scavengers on catalytic performance



(b) EPR spectrum of TEMP- $^1\text{O}_2$

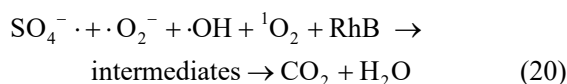
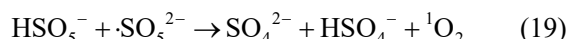
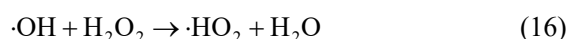
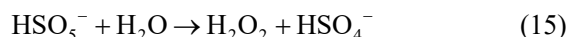
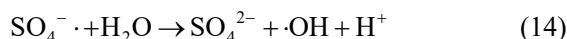
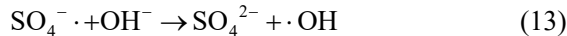
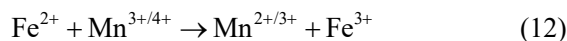
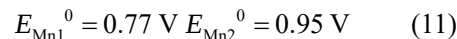
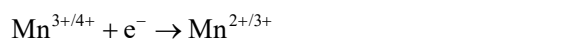
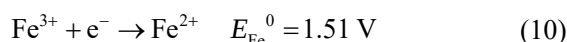
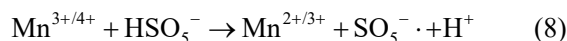
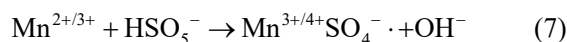


(c) EPR spectra of DMPO- $\cdot\text{O}_2^-$

图 9 不同清除剂对 FeMnO@C 降解 RhB 的影响和 FeMnO@C/PMS 体系的 TEMP、DMPO 自旋捕获 EPR 光谱

Fig. 9 Effects of different scavengers on the degradation of RhB by FeMnO@C and EPR spectra of TEMP and DMPO spin-captured in FeMnO@C/PMS system

根据捕获实验提出 FeMnO@C 降解 RhB 的催化降解机理,如图 10 所示。在 FeMnO@C/PMS 体系中,FeMnO@C 依靠表面丰富的活性位点,促使催化剂活化 PMS 有效去除有机污染物。一方面,PMS 被还原态的 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 和 Fe^{2+} 活化,使得 HSO_5^- 中的过氧键断裂,产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$,随后高价态的 Mn 被 HSO_5^- 还原,实现了氧化还原循环,使得 FeMnO 纳米立方体的催化作用得以持续^[36]。 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原电子对的标准氧化还原电位分别为 0.77、0.95 V 和 1.51 V^[37-39]。从热力学上来看高价态的 $\text{Mn}^{3+/4+}$ 易被 Fe^{2+} 还原,实现了催化剂表面 Mn、Fe 离子的闭环循环过程,这可能是 PMS 显著激活和 RhB 高效降解的原因。同时, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ 之间可以反应生成 $\cdot\text{OH}$ 且 PMS 自分解形成 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$,这些生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 通过一系列反应途径分解 RhB,如电子转移、亲电子/自由基加成和脱氢反应等^[40],将 RhB 氧化分解为 CO_2 和 H_2O 。吸附态 PMS 与催化剂共同形成的高电位复合体,会激活与 RhB 之间的直接电子传递,也对污染物的降解起到了一定的作用^[41]。另一方面,FeMnO 表面的多孔碳材料中的石墨化 N 改变碳材料原始结构的化学惰性,加速 N 原子和其相邻 C 原子之间的电子转移,诱导相邻 C 原子上形成正电荷位点,为催化反应提供更丰富的反应活性位点,有利于 RhB 的吸附和降解,从而提高催化剂的催化活性^[11]。反应过程如下:



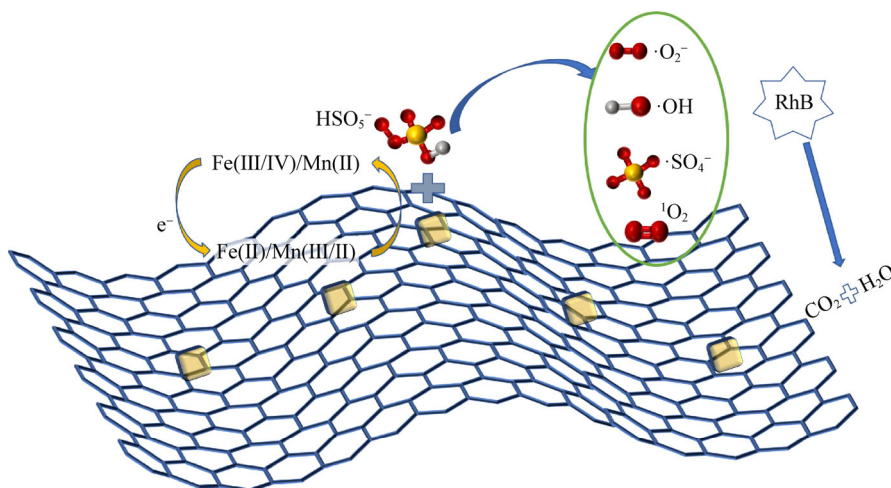


图 10 FeMnO@C 催化剂降解 RhB 的机理示意图

Fig. 10 Schematic diagram of RhB degradation by FeMnO@C catalyst

3 结论

制备了石墨碳负载 FeMnO 即 FeMnO@C 催化剂, 并研究了其活化 PMS 和降解 RhB 的性能。FeMnO@C/PMS 体系在 10 min 内, 对质量浓度为 20 mg/L 的 RhB 去除率超过 95%。此外, 该催化剂具有良好的酸碱适用性和循环稳定性。同时, $^1\text{O}_2$ 被证明是该催化剂降解 RhB 污染物的主要活性物种。

参考文献:

- [1] 郭朋朋. 钴硫化物活化过硫酸盐降解有机污染物效能与机制[D]. 北京: 北京建筑大学, 2022.
GUO Pengpeng. Performance and mechanism of peroxymonosulfate activation by cobalt sulfides for organic pollutants degradation[D]. Beijing: Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2022.
- [2] DI M X, LIU X N, WANG W F, et al. Manuscript prepared for submission to environmental toxicology and pharmacology pollution in drinking water source areas: Microplastics in the Danjiangkou Reservoir, China[J]. Environ Toxicol Pharmacol, 2019, 65: 82–89.
- [3] 邓芳. TiO_2 基光催化剂的制备与污染物降解的研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2011.
DENG Fang. The preparation of photocatalysts based on TiO_2 and the study on the degradation of contaminants[D]. Nanchang: Nanchang University, 2011.
- [4] YUE D T, QIAN X F, REN M, et al. Secondary battery inspired α -nickel hydroxide as an efficient Ni-based heterogeneous catalyst for sulfate radical activation[J]. Sci Bull, 2018, 63(5): 278–281.
- [5] NATESAKHAWAT S, CULP J T, MATRANGA C, et al. Adsorption properties of hydrogen and carbon dioxide in Prussian blue analogues $\text{M}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Zn}$ [J]. J Phys Chem C, 2007, 111(2): 1055–1060.
- [6] KAYE S S, LONG J R. Hydrogen storage in the dehydrated Prussian

blue analogues $\text{M}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(18): 6506–6507.

- [7] SHEN X P, WU S K, LIU Y, et al. Morphology syntheses and properties of well-defined Prussian Blue nanocrystals by a facile solution approach[J]. J Colloid Interface Sci, 2009, 329(1): 188–195.
- [8] ZHANG J J, LACHGAR A. Superexpanded Prussian-blue analogue with $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4^-$, $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{12}(\text{CN})_6]_4^-$, and $[\text{Mn}(\text{salen})]^+$ as building units[J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(2): 250–251.
- [9] 佟鑫. 基于普鲁士蓝及其衍生物的芬顿体系构筑及性能研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2020.
TONG Xin. Study on the construction and properties of Fenton system based on Prussian blue and its derivatives[D]. Harbin: Helongjiang University, 2020.
- [10] 郭祥贺, 刘广波, 李冰爽, 等. Mn-Fe 普鲁士蓝类似物制备费托合成催化剂及其性能研究[J]. 现代化工, 2022, 42(2): 204–209.
GUO Xianghe, LIU Guangbo, LI Bingshuang, et al. Mod Chem Ind, 2022, 42(2): 204–209.
- [11] 王娜. 基于普鲁士蓝制备多相催化剂及其降解有机污染物的性能[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
WANG Na. Prussian blue derived heterogeneous catalysts and their performance in degrading organic pollutants[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [12] HU L, CHEN Q W. Hollow/porous nanostructures derived from nanoscale metal-organic frameworks towards high performance anodes for lithium-ion batteries[J]. Nanoscale, 2014, 6(3): 1236–1257.
- [13] LI X N, WANG Z H, ZHANG B, et al. $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanocages derived from nanoscale metal-organic frameworks for removal of bisphenol A by activation of peroxymonosulfate[J]. Appl Catal B Environ, 2016, 181: 788–799.
- [14] HUANG G X, WANG C Y, YANG C W, et al. Degradation of bisphenol A by peroxymonosulfate catalytically activated with $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ nanospheres: Synergism between Mn and Fe[J]. Environ Sci Technol, 2017, 51(21): 12611–12618.
- [15] LI Y S, FENG Y, LI L, et al. PBA@PPy derived N-doped mesoporous carbon nanocages embedded with FeCo alloy nanoparticles for enhanced performance of oxygen reduction reaction[J]. J Alloys

- Compd, 2020, 823: 153892.
- [16] CHENG M, LIU Y, HUANG D L, et al. Prussian blue analogue derived magnetic Cu-Fe oxide as a recyclable photo-Fenton catalyst for the efficient removal of sulfamethazine at near neutral pH values[J]. Chem Eng J, 2019, 362: 865–876.
- [17] FENG Y, LIU J H, WU D L, et al. Efficient degradation of sulfamethazine with CuCo_2O_4 spinel nanocatalysts for peroxymonosulfate activation[J]. Chem Eng J, 2015, 280: 514–524.
- [18] LIANG H W, SUN H Q, PATEL A, et al. Excellent performance of mesoporous $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ nanoparticles in heterogeneous activation of peroxymonosulfate for phenol degradation in aqueous solutions[J]. Appl Catal B Environ, 2012, 127: 330–335.
- [19] YAO Y J, CAI Y M, LU F, et al. Magnetic recoverable MnFe_2O_4 and MnFe_2O_4 -graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants[J]. J Hazard Mater, 2014, 270: 61–70.
- [20] YAO Y J, CAI Y M, WU G D, et al. Sulfate radicals induced from peroxymonosulfate by cobalt manganese oxides $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ for Fenton-Like reaction in water[J]. J Hazard Mater, 2015, 296: 128–137.
- [21] LU J Y, CHEN C F, QIAN M Y, et al. Hollow-structured amorphous Prussian blue decorated on graphitic carbon nitride for photo-assisted activation of peroxymonosulfate[J]. J Colloid Interface Sci, 2021, 603: 856–863.
- [22] WANG P, XIAO P Y, ZHONG S X, et al. Bamboo-like carbon nanotubes derived from colloidal polymer nanoplates for efficient removal of bisphenol A[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(40): 15450–15456.
- [23] 刘毅. Co-MOF衍生物阵列用于柔性高性能超级电容器的研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2021.
- LIU Yi. Co-MOF derivative array for flexible and high performance supercapacitors[D]. Wuhan: Central China Normal University, 2021.
- [24] PAN Y S, ZHENG W L, OU L J, et al. Enhancement of catalytic performance of cobalt-doped $\text{g-C}_3\text{N}_4$ catalyst by the synergistic interaction between photocatalytic and peroxymonosulfate activation system[J]. J Mater Sci Mater Electron, 2022, 33(23): 18897–18909.
- [25] YANG Y Q, GU Y X, LIN H D, et al. Bicarbonate-enhanced iron-based Prussian blue analogs catalyze the Fenton-like degradation of p-nitrophenol[J]. J Colloid Interface Sci, 2022, 608(P3): 2884–2895.
- [26] HUANG M J, PENG S S, XIANG W, et al. Strong metal-support interaction between carbon nanotubes and Mn-Fe spinel oxide in boosting peroxymonosulfate activation: Underneath mechanisms and application[J]. Chem Eng J, 2022, 429: 132372.
- [27] PANG H, ZHANG Y Z, CHENG T, et al. Uniform manganese hexacyanoferrate hydrate nanocubes featuring superior performance for low-cost supercapacitors and nonenzymatic electrochemical sensors[J]. Nanoscale, 2015, 7(38): 16012–16019.
- [28] WEN Z P, KE J, XU J L, et al. One-step facile hydrothermal synthesis of flowerlike Ce/Fe bimetallic oxides for efficient As(V) and Cr(VI) remediation: performance and mechanism[J]. Chem Eng J, 2018, 343: 416–426.
- [29] YAN X L, FEI Y, ZHONG L R, et al. Arsenic stabilization performance of a novel starch-modified Fe-Mn binary oxide colloid[J]. Sci Total Environ, 2020, 707: 136064.
- [30] LI Z, YU H J, BIAN T, et al. Highly luminescent nitrogen-doped carbon quantum dots as effective fluorescent probes for mercuric and iodide ions[J]. J Mater Chem C, 2015, 3(9): 1922–1928.
- [31] 范琳. 锰基普鲁士蓝类似物及其衍生物作为锂离子电池负极材料的储锂性能研究[D]. 扬州: 扬州大学, 2022.
- FAN Lin. Study on lithium storage properties of manganese-based Prussian blue analogues and their derivatives as anode materials for lithium ion batteries[D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2022.
- [32] 吴秀莲. $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiOBr}$ 复合材料的制备、表征及其吸附特性研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2016.
- WU Xiulian. Investigation on preparation, characterization and adsorption properties of $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiOBr}$ composites[D]. Changsha: Hunan University, 2016.
- [33] 那立艳, 张丽影, 张凤杰, 等. 固液界面吸附热力学参数的计算[J]. 材料导报, 2020, 34(22): 22030–22035.
- NA Liyan, ZHANG Liying, ZHANG Fengjie, et al. Mater Rep, 2020, 34(22): 22030–22035.
- [34] DENG J, FENG S F, MA X Y, et al. Heterogeneous degradation of Orange II with peroxymonosulfate activated by ordered mesoporous MnFe_2O_4 [J]. Sep Purif Technol, 2016, 167: 181–189.
- [35] ZENG H X, DENG L, SHI Z, et al. Heterogeneous degradation of carbamazepine by Prussian blue analogues in the interlayers of layered double hydroxides: Performance, mechanism and toxicity evaluation[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(1): 342–352.
- [36] OH W D, DONG Z L, LIM T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects[J]. Appl Catal B Environ, 2016, 194: 169–201.
- [37] COSTA R C C, LELIS M F F, OLIVEIRA L C A, et al. Novel active heterogeneous Fenton system based on $\text{Fe}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): the role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions[J]. J Hazard Mater, 2006, 129(1–3): 171–178.
- [38] SU S N, GUO W L, LENG Y Q, et al. Heterogeneous activation of Oxone by $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ nanocatalysts for degradation of rhodamine B[J]. J Hazard Mater, 2013, 244–245: 736–742.
- [39] ZHONG Y H, LIANG X L, TAN W, et al. A comparative study about the effects of isomorphous substitution of transition metals (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) on the UV/Fenton catalytic activity of magnetite[J]. J Mol Catal A Chem, 2013, 372: 29–34.
- [40] 黄芷嫣. 金属有机框架衍生含碳复合材料对4-氨基苯甲酸乙酯的催化降解研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021.
- HUANG Zhiyan. Preparation of carbon composites derived from metal-organic frameworks and their catalytic degradation of 4-aminobenzoic acid ethyl ester(ABEE)[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
- [41] DING D H, ZHOU L, KANG F X, et al. Synergistic adsorption and oxidation of ciprofloxacin by biochar derived from metal-enriched phytoremediation plants: experimental and computational insights[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(48): 53788–53798.

Preparation of Nitrogen-Doped Graphitic Carbon Supported Fe–Mn Prussian Blue Analogues Derived FeMnO and Removal of RhB by Activated Peroxymonosulfate

ZHENG Jiahong, ZHENG Xin

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Extended Abstract

Introduction Water shortage and pollution become serious due to the improvement of economic and the acceleration of industrialization. Water bodies contain a large number of pollutants, affecting the environment and human-being health. Heterogeneous catalyst activation of peroxymonosulfate (PMS) is an effective degradation technology for organic pollutants, but $\text{SO}_4^{\cdot-}$ is difficult to effectively activate due to the high redox potential. It is thus necessary to develop catalytic materials that can activate PMS efficiently. The metal organic frame materials based on Prussian blue have the typical physical and chemical characteristics of metal-organic framework (MOFs) materials, adjustable and controllable chemical composition, high specific surface area and porosity, and diversified structure and function, etc., which become the hot materials in various fields. The conversion of Prussian blue analogue (PBA) into nitrogen-doped carbon materials with a high specific surface area, a high porosity and a high nitrogen content through high-temperature calcination or inert gas carbonization is of great significance for improving the catalytic performance of the catalyst. In this paper, a nitrogen-doped carbon nanosheet supported FeMnO catalyst was prepared by a high-temperature carbonization method. Its catalytic degradation performance was analyzed. The effects of different systems, pH value of solution, Rhodamine B (RhB) initial mass concentration, PMS mass concentration and catalyst mass concentration on the RhB degradation were investigated. In addition, the possible mechanism of RhB degradation was also proposed.

Methods Fe–Mn PBA and colloides were prepared by a co-precipitation method. After grinding, the catalyst was heated in nitrogen atmosphere at 750 °C at 2 °C/min for 2 h to synthesize transition bimetal oxide (i.e., $\text{Fe}_{0.099}\text{Mn}_{0.9010}/\text{FeMn}_2\text{O}_4$) N-doped carbon nanosheets. Compared with FeMnO and graphite C, the degradation properties of FeMnO@C in different systems and under different factors were characterized by ultraviolet–visible spectroscopy (UV–Vis). The structure and morphology were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR).

Results and discussion Heterogeneous catalyst activation of PMS can inhibit the dissolution of metal ions and it is not easy to cause secondary pollution. An efficient nitrogen-doped carbon catalyst FeMnO@C was obtained based on Fe–Mn PBA, which has a high specific surface area and provides a high density of active sites for catalytic reactions, and can effectively activate PMS to rapidly degrade organic pollutants. FeMnO@C has good magnetic properties, which can be conducive to recycling. The interaction between different metals in the double transition metal materials makes the metals difficult to be dissolved, greatly reducing the concentration of toxic metal ions in the system. The redox cycle between Mn and Fe ions on the surface of FeMnO@C catalyst and a series of free radicals generated after the self-decomposition of PMS make FeMnO@C have a superior catalytic degradation performance. The effects of PMS amount, initial concentration of RhB, catalyst amount and initial pH value of RhB solution on the catalytic performance were analyzed. The optimal reaction conditions were PMS concentration of 0.15 g/L, concentration of RhB solution of 20 mg/L, catalyst concentration of 0.1 g/L and pH value of 7. The possible degradation mechanism was proposed based on capture experiments and EPR spectra.

Conclusions A transition bimetallic oxide catalyst supported by nitrogen-doped carbon nanosheets was synthesized by a high-temperature carbonization method, which could be used as an efficient PMS activated heterogeneous catalyst to degrade the target pollutant RhB. In the PMS activation system, the FeMnO@C catalyst could degrade 95.5% of RhB within 10 min. The redox cycling between Mn and Fe ions on the surface of the FeMnO@C catalyst and a series of free radicals generated after the self-decomposition of PMS could make the FeMnO@C have a superior catalytic degradation performance. The capture experiments showed that $^1\text{O}_2$ was the main contributing radical. In addition, FeMnO@C catalyst also had a magnetic property and a good cyclic stability. 84.7% RhB removal rate could be obtained after five consecutive cycles. The results indicated that FeMnO@C had a good magnetic property, which could be easy to be recycled, having a promising potential in treating organic wastewater.

Keywords iron–manganese Prussian blue analogues; nitrogen-doped carbon material; advanced oxidation processes