

徐邦利,严海线,翁诗雅,等.FeMnCoNi-O活化过硫酸氢钾降解罗丹明B[J].中国环境科学,2025,45(2):759-767.

Xu B L, Yan H X, Weng S Y, et al. Degradation of Rhodamine B by FeMnCoNi-O activated potassium persulfate [J]. China Environmental Science, 2025,45(2):759-767.

FeMnCoNi-O活化过硫酸氢钾降解罗丹明B

徐邦利,严海线,翁诗雅,王世琦,方峰* (东南大学材料科学与工程学院,江苏南京211189)

摘要:以乙酸盐和柠檬酸钠为原料,通过共沉淀-热处理法合成了结构稳定且性能优良的FeMnCoNi-O纳米颗粒,使用XRD,TEM,FT-IR,TG,ICP,XPS等手段对其进行表征,并将其应用于常温常压下活化过硫酸氢钾(PMS)降解罗丹明B(RhB),探究PMS浓度、RhB浓度、污染物种类、FeMnCoNi-O浓度、初始pH值、水中阴离子种类等反应条件对降解效果的影响,以及FeMnCoNi-O纳米颗粒的循环使用性能.结果表明,经过200°C保温2h后样品从普鲁士蓝类似物转变为多元金属氧化物,活化PMS降解RhB能力显著提高.FeMnCoNi-O纳米颗粒可以通过活化微量的PMS(0.2mmol/L),在10min内实现RhB(20mg/L)的完全降解.自由基淬灭和XPS结果表明,体系中主要活性物质为过硫酸氢根活化生成的 $^1\text{O}_2$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

关键词:污水处理;高级氧化;多元金属氧化物;PMS活化;罗丹明B降解

中图分类号: X703.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)02-0759-09

Degradation of Rhodamine B by FeMnCoNi-O activated potassium persulfate. XU Bang-li, YAN Hai-xian, WENG Shi-ya, WANG Shi-qi, FANG Feng* (School of Materials Science and Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China). *China Environmental Science*, 2025,45(2): 759-767

Abstract: FeMnCoNi-O nanoparticles (NPs) with outstanding structural stability and catalytic performance were synthesized by coprecipitation and consequent calcination method. The FeMnCoNi-O NPs were carefully characterized by X-Ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), thermal gravimetric analyzer (TG) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. Furthermore, the obtained catalyst was applied to activate potassium persulfate (PMS) and degrade Rhodamine B (RhB). The effects of reaction conditions such as the concentration of the RhB, PMS and catalysts concentration, the kinds of pollutant and aqueous pH values, on the degradation process and the recycling performance were systematically investigated. Via the calcined treatment (200°C, 2h), the final product was the multi-metal oxide, which exhibited enhanced catalytic performance for the RhB degradation. FeMnCoNi-O NPs can achieve complete degradation of RhB (20mg/L) in 10minutes by activating trace amounts of PMS (0.2mmol/L). With the help of free radical quenching experiment and XPS analysis, it is found the main active substances in the degradation system were $^1\text{O}_2$ and $\text{SO}_4^{\cdot-}$ generated via persulfate activation.

Key words: wastewater treatment; advanced oxidation; multi-metal oxides; PMS activation; RhB degradation

人类活动给自然水体带去大量有机污染物^[1],如有机染料、有机农药、抗生素等.传统处理技术如活性炭吸附^[2]、膜分离法^[3]、生物吸附和降解^[4]等存在一定局限性,无法满足污水处理需求,长此以往将严重影响我国水资源安全.

高级氧化工艺(AOPs)是目前应用前景最广阔的污水处理技术之一,它通过生成强氧化性自由基(如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$)而高效的氧化和降解污染物^[5-6].相关研究中, H_2O_2 只有在初始pH为碱性时才能正常被活化^[7],且通过掺杂金属离子活化 H_2O_2 生成强氧化性自由基($\cdot\text{OH}$ 和 $\text{O}_2^{\cdot-}$),离子泄露严重^[8].但过硫酸氢钾(PMS)同样可以活化生成强氧化性物质且受pH值影响较小.PMS可以被超声、光、热、电、过渡金属离子等活化,以过渡金属活化最为经济高效,

其中又以Co金属^[9]性能最佳,Wang等^[10]通过水热法制备的Co-MOF在10min内完全降解10mg/L的RhB.当前的研究中也多采用Co及其化合物来活化PMS^[11].但Co金属本身价格昂贵且有较大毒性,制备的金属有机骨架(MOF)结构下离子泄露会导致严重后果^[12],因此研究人员希望得到Co含量低但性能优异的PMS活化剂.

过渡金属催化活化PMS有诸多研究应用,但常用的非Co单金属基催化剂往往活化效率低^[13],如 $\alpha\text{-MnO}_2$ 降解20mg/L的RhB耗时近60min^[14].双金属主元催化剂能够利用金属间的协同作用提高活

收稿日期: 2024-07-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52171110)

* 责任作者, 教授, fangfeng@seu.edu.cn

化性能^[15],如 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-MnO}_2$ 协同活化 PMS 在 30min 内完全降解 50mg/L 的 4-氯酚^[16],通过促进反应中的电子转移,提高降解有机物效率^[17],因此可以通过制备多金属氧化物,在降低 Co 含量的同时高效降解有机污染物.普鲁士蓝类似物(PBA)是依靠金属离子和氰化物之间的配位作用形成的多金属化合物^[18-19],目前在储能^[20]与能量转换应用^[21]等领域已有深入研究,其独特分子构型为导电金属离子提供支撑结构,易制备得到多金属主元产物.常见的 PBA 制备方法有水热法^[22]和共沉淀^[23],但 PBA 本身结构稳定性差^[24],多通过对其进行煅烧改性从而稳定其性能^[25].

本文采用共沉淀法制备了 FeMnCoNi PBA,然后通过煅烧改性得到其稳定的氧化物(FeMnCoNi-O),以 RhB 为目标污染物探究其活化 PMS 去除有机污染物的能力及相关因素的影响,并通过多种测试手段分析反应过程中的变化,为 FeMnCoNi-O 活化 PMS 降解有机污染物的应用研究提供适当的实验支撑和理论依据.

1 材料与方法

1.1 实验药品

实验以罗丹明 B(AR,天津市致远化学试剂有限公司)为模型污染物,亚甲基蓝(MB,97%)、甲基橙(MO,85%)、刚果红(CR,98%)、孔雀石绿(MG,99%)等有机污染物购自天津市致远化学试剂有限公司,钴氰化钾(AR)、铁氰化钾(99%)、三醋酸锰二水合物(98%)、乙酸镍四水合物(AR)、过硫酸氢钾(4.50%)、L-组氨酸(99%)购自上海麦克林生化科技有限公司,十二水合磷酸钠(98.00%)、甲醇(99.50%)、叔丁醇(98%)购自上海凌峰化学试剂有限公司,除此之外涉及到的药品皆为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司.

1.2 FeMnCoNi 基金属氧化物的制备

1)取 0.746g 乙酸镍四水合物、1.0724g 三醋酸锰二水合物和 2.0587g 二水合柠檬酸钠加入 60mL 去离子水中,搅拌 30min 获得溶液 A.

2)取 0.066g 铁氰化钾和 0.066g 钴氰化钾加入 40mL 去离子水中,搅拌 30min 获得溶液 B.

3)将溶液 B 逐滴加入溶液 A 中并搅拌,滴加完毕后搅拌 30min.

4)将混合物密封静置老化 24h,得到的沉淀物离

心后分别使用去离子水和乙醇洗涤,60°C 下真空干燥后研磨,得到 FeMnCoNi PBA.

5)将 FeMnCoNi PBA 置于 200°C 下保温 2h,最终得到 FeMnCoNi 基金属氧化物(FeMnCoNi-O).

1.3 表征

FeMnCoNi PBA 及氧化物的结构表征如下:通过 X 射线衍射仪(XRD,型号 D8-Discover)对样品的晶相进行分析,以 Cu K α 1 为射线源,扫描角度(2 θ)在 10°~80°,扫描速度为 0.15s/step;通过高分辨透射电镜(型号 Talos F200X)及其配备的 EDS 能谱仪对样品的结构和元素分布进行分析;通过傅里叶红外光谱仪(FT-IR,型号 Nicolet iS10)对样品的化学键变化进行分析;通过紫外可见分光光度计(UV-Vis,型号 Cary 5000)进行污染物的定量测定;通过电感耦合等离子体光谱仪(ICP,型号 SPECTROBLUE ICP-OES)进行离子泄露情况分析;通过 X 射线光电子能谱(XPS)分析样品表面化学价态.

1.4 性能测试

在室温(25°C)下,以浓度为 40mg/L 的 RhB 溶液为污染物代表,以浓度为 20g/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为淬灭剂.量取 100mL 配制好的 RhB 溶液倒入烧杯中,搅拌 10min 后取样记为初始样品,然后加入 10mg 的 FeMnCoNi-O,黑暗条件下搅拌反应 0.5h 后取样,加入 1mL 0.02mol/L 的 PMS 溶液,搅拌并自加入 PMS 时开始计时,每隔相同时间取样,至溶液完全变为无色.将水样通过 0.22 μm 滤膜过滤,测其在 554nm 处的吸光度,即可得到 RhB 的剩余量.探究催化剂对不同污染物(RhB,MB,MO,CR,MG,浓度为 40mg/L)的催化效果,以及不同阴离子(PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} ,浓度为 0.2mol/L)影响、不同催化剂投加量(5,10,15,20,25,30mg)、不同 PMS 浓度(0.01,0.02,0.03,0.04,0.05mol/L)、不同 pH 值(3,5,7,9,11)和样品的重复性时,实验条件与上述保持一致.且为避免实验的偶然性,性能类实验均做 3 组平行实验,取平均值.

加入一定量的淬灭剂如 L-组氨酸(L-Histidine)、甲醇(MeOH)和叔丁醇(TBA),进行催化 RhB 实验,确定系统中的活性氧物种(ROS)类型.L-组氨酸可以清除单线态氧($^1\text{O}_2$),甲醇能同时捕获羟基自由基($\cdot\text{OH}$)和硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$),当羟基自由基和硫酸根自由基共存时,叔丁醇会捕获羟基自由基^[26].

2 结果和讨论

2.1 FeMnCoNi-O 的表征

图 1(a)(h)与(i)(m)分别为 FeMnCoNi PBA 与氧化物的高角度环形暗场图像,可以看到 PBA 样品具有规则的立方体结构,而氧化物的立方体结构被部分破坏形成较不规则的块状堆积物;图 1(b)~(d),(f)~(h)为 FeMnCoNi PBA 的 EDS-Mapping,能明显的看出 PBA 样品元素均匀分布在立方体内外,不存在聚集情况;但图 1(k)和(p)中可以看出氧化物中 Fe 和 Ni 元素分布不均匀,Fe 元素在立方体内部有明显聚集,而 Ni 元素存在于立方体表面内外 Fe 原子稀疏的地方,形成较为明显的实心核壳结构.Mn 元素和 Co 元素分布较为均匀,且 O 元素分布情况证明保温后的生成物中氧元素均匀分布.表 1 为 FeMnCoNi-O 样品的具体元素含量,其中以 Mn 元素含量居多.

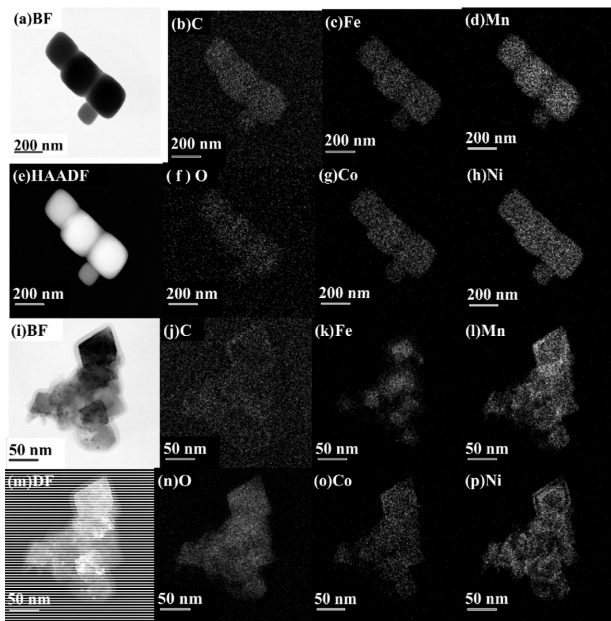


图 1 FeMnCoNi PBA 及氧化物的 HRTEM 和 EDS-Mapping
Fig.1 HRTEM and EDS-mapping of FeMnCoNi PBA and FeMnCoNi-O

合成的 FeMnCoNi PBA 与氧化物的 XRD 图谱如图 2 所示,可以看到 FeMnCoNi PBA 与标准卡片(JCPDS#77-1161)基本匹配, 2θ 在 17.374° 、 24.666° 、 35.164° 和 39.477° 处的衍射峰分别对应钴氧化物的(2 0 0)、(2 2 0)、(4 0 0)和(4 2 0)晶面;FeMnCoNi-O 粉末样品的衍射峰与标准样品(JCPDS#88-1937)基本匹配, 2θ 在 35.472° 、 43.111° 和 62.608° 处的衍射峰分别对应镁铁矿(MgFe_2O_4)的(3 1 1)、(2 0 0)、(4 4 0)

晶面.证明经过热处理后,样品的晶体结构由 PBA 向金属氧化物转变.

图 3(a)所示为 FeMnCoNi PBA 的热重分析结果,可以看出约在 150°C 左右时 PBA 开始向氧化物发生转变,在 250°C 时完全转变为氧化物,因此可通过在 200°C 时的长时间热处理使 PBA 转变为金属氧化物.通过傅里叶红外光谱仪来分析转变中化学键变化如图 3(b)所示,光谱中位于 2149 和 2048cm^{-1} 处的尖峰表示的是金属氰化物的拉伸振动,这是普鲁士蓝类似物的特征峰^[27],FeMnCoNi-O 的 FT-IR 图谱中没有氰化物的特征峰. 1600 和 1400cm^{-1} 左右的峰可能源于羧酸($-\text{COO}-$)基团的对称和不对称振动^[28],保温后羧酸基团部分被氧化故检测信号变弱.

表 1 FeMnCoNi-O 的 EDS

Table 1 EDS of FeMnCoNi-O

元素(at%)	O	Mn	Fe	Co	Ni
FeMnCoNi-O	46.66	20.25	8.32	9.00	15.77

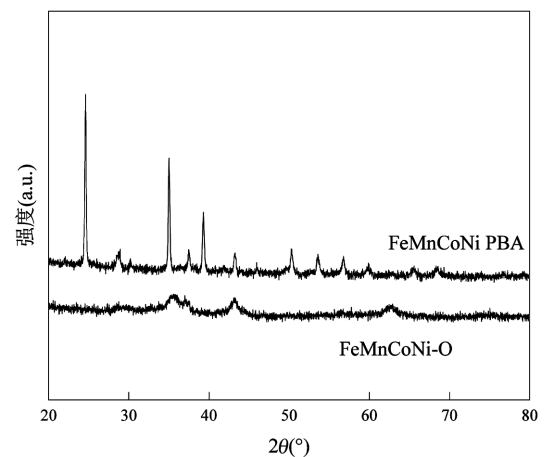
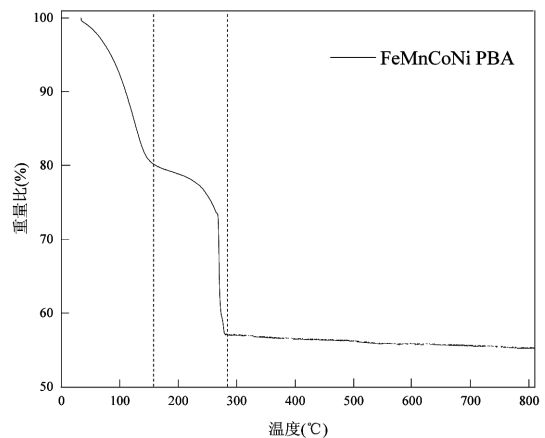


图 2 FeMnCoNi PBA 及氧化物的 XRD 图谱

Fig.2 XRD spectra of FeMnCoNi-O and PBA



(a) TG

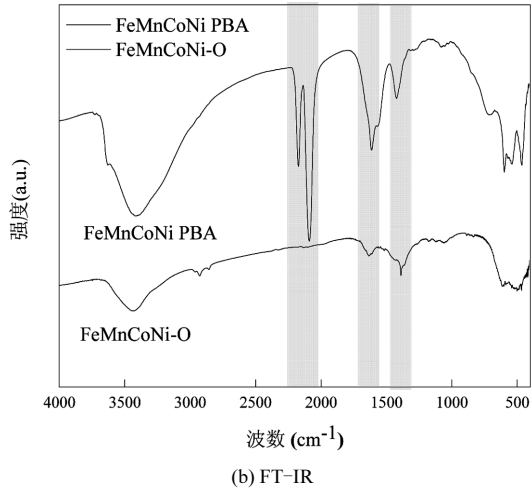


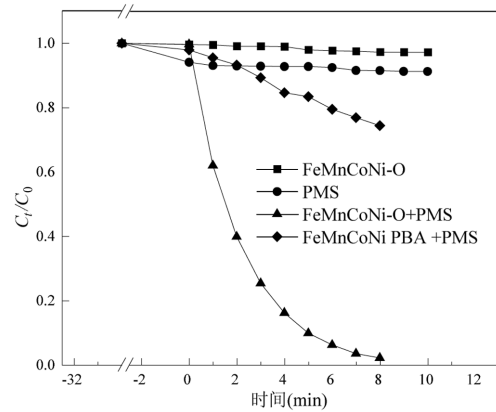
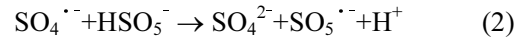
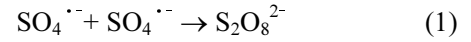
图3 FeMnCoNi PBA 及氧化物的 TG 和 FT-IR 图谱
Fig.3 TG and FT-IR results of FeMnCoNi-O and PBA

2.2 FeMnCoNi-O 的有机物降解

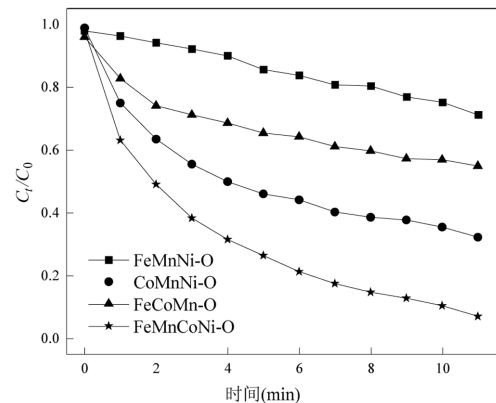
图 4(a)是 RhB 降解性能空白对照试验,在降解实验前首先对样品进行吸附平衡试验,以消除可能存在的样品吸附对实验结果的影响,即时间 0 之前的数据.如图所示,在只加入 FeMnCoNi-O 或 PMS 时 RhB 几乎不发生降解,表明 FeMnCoNi-O 或 PMS 本身没有降解 RhB 的能力;FeMnCoNi PBA 活化 PMS 能力弱,反应 8min 时残余污染物浓度高于 60%; FeMnCoNi-O 因其具有尖晶石结构,且热处理后原 PBA 结构被破坏金属离子容易与外界发生电子转移,故而拥有较强的活化 PMS 能力,在反应 8min 左右时污染物基本完全降解^[29].Wang 等^[30]研究了 NiFe₂O₄ 活化 PMS 降解苯甲酸的性能,实验证明双组元过渡金属催化活化效果高于单组元,本实验进行了三组元与四组元的样品性能对比.如图 4(b)所示,在相同的实验条件下,四元 FeMnCoNi-O 的降解速率最高,三元 FeMnNi-O 的降解效率最低,与 Wei 等^[31]描述的过渡金属活化 PMS 能力强弱程度(Co>Ni>Mn>Fe)一致.过渡金属元素通过电子转移激活 PMS,相较于 Ni⁴⁺/Ni²⁺ (E⁰=1.59V)、Mn³⁺/Mn²⁺ (E⁰=1.50V)、Fe³⁺/Fe²⁺ (E⁰=0.771V)、Co³⁺/Co²⁺ (E⁰=1.92V)具有较高的标准还原电位,因此 Co 单元元素的活化能力最强,三元 FeMnNi-O 的电子转移能力在同样情况下最弱,而在金属协同作用存在的情况下,四元 FeMnCoNi-O 的电子转移能力最强.

由图 5(a)可以看到,降解效率随 PMS 浓度的增加先提高后降低,在样品投加量为 10mg, PMS 浓度

在 0.04mol/L 时达到样品活化能力顶点.之后,过量的硫酸根自由基发生了自淬灭(式(1))或与过硫酸氢根发生反应失去活性^[18](式(2)).



(a) 空白对照

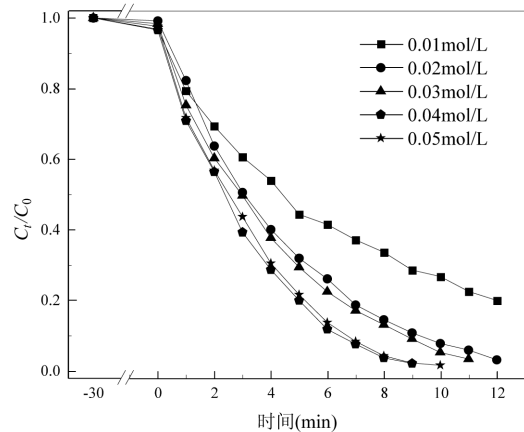


(b) 不同组元

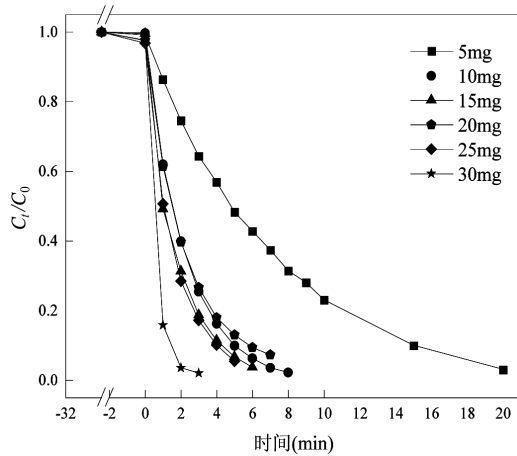
图4 不同催化体系下的 RhB 去除率

Fig.4 Removal rate of RhB in different system

实验条件:20ppm RhB, 1mL 0.02mol/L PMS (a), 0.5mL 0.02mol/L PMS (b), pH=7



(a) PMS 浓度



(b) 样品投加量

图 5 PMS、FeMnCoNi-O 浓度对降解效果的影响
Fig.5 Effect of PMS concentration and FeMnCoNi-O concentration on RhB removal

由图 5(b)可以看出,降解效率随着投加量的增加呈正相关,理论上随着投加量增加会有更多的催化活性位点,但投加量在 10~25mg 时活化 PMS 效果接近,可能是由于同时生成的过量强氧化性自由基间存在竞争性自淬灭^[32]。

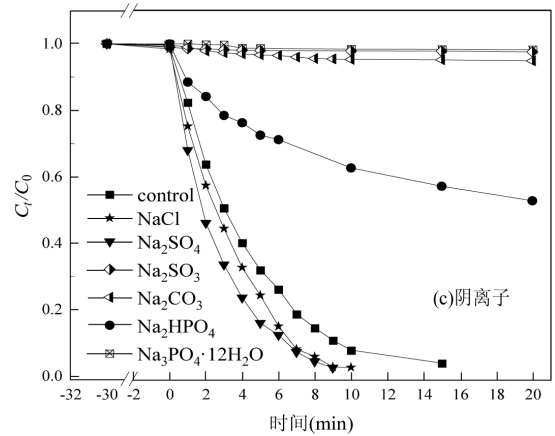
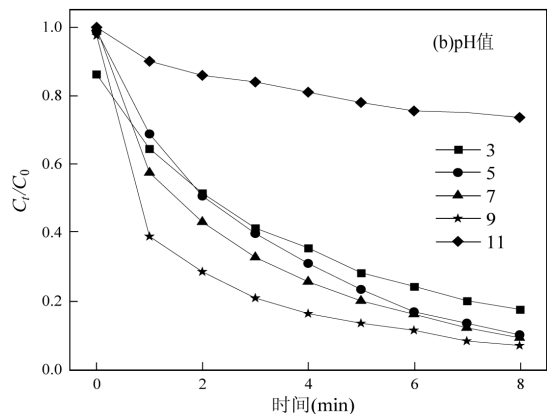
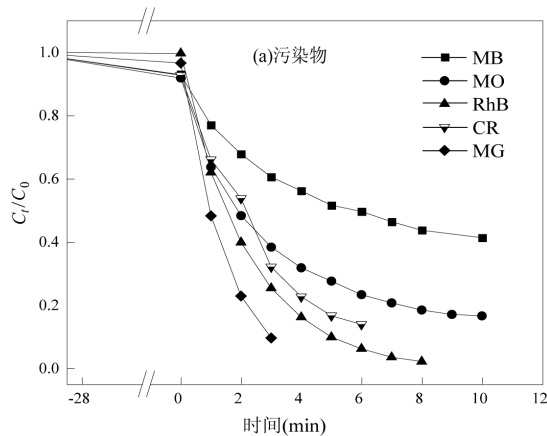


图 6 污染物种类、pH 值及阴离子种类对降解效果的影响
Fig.6 Effect of pollutant types、pH and anionic on pollutant removal

RhB:罗丹明 B,MB:亚甲基蓝,MO:甲基橙,CR:刚果红,MG:孔雀石绿

由图 6(a)可以看出,FeMnCoNi-O 样品能活化 PMS 降解多种有机污染物,普适性良好.由图 6(b)可以看出,FeMnCoNi-O 样品受 OH⁻的影响比较大,在弱碱情况下降解效果最好,但强碱性情况下很难活化 PMS 发生作用,这与前人的研究结果相吻合^[12];样品受 H⁺影响较小,在中性和酸性条件下降解效果都较好.图 6(c)为在高浓度(0.2mol/L)的不同种类阴离子影响下的降解情况,可以看出 Cl⁻和 SO₄²⁻对 PMS 的活化起到轻微的促进作用,氯离子促进是因为 ClOH^{•-}生成速率与其分解速率相近,酸性条件下会倾向于形成强氧化性的 Cl₂^{•-}^[33]; HPO₄²⁻因为会与生成的硫酸根自由基反应所以有一定的抑制作用; PO₄³⁻、SO₃²⁻、CO₃²⁻在高浓度下会与自由基离子进行电子争夺从而生成对应的弱氧化性磷酸氢根自由基、亚硫酸氢根自由基、碳酸氢根自由基等,导致完全抑制样品对 PMS 的活化^[34].综上所述,样品在较宽的 pH 值对多种有色污染物都有较好的降解能力,且适合在氯盐和硫酸盐浓度高的废水中使用。

2.3 活性物种的鉴定

实验分别采用不同浓度的甲醇、叔丁醇、L-组氨酸作为淬灭剂,来鉴定体系中存在的活性物种及其在反应体系中对 RhB 降解的贡献,实验结果如图 7(a)所示.为更清晰的比较各淬灭剂对降解反应的抑制情况,使用伪一阶反应动力学模型(方程(3))来描述 RhB 的降解。

$$\ln(C/C_0) = -kt \tag{3}$$

式中: C 是时间 t 处 RhB 的浓度; C₀ 是初始 RhB 的

浓度; k 是伪一阶速率常数. RhB 降解与伪一级反应动力学模型拟合良好,如图 7(b)所示,拟合参数见表 2.

自由基淬灭反应中,TBA 浓度从 0.1mol/L 提升到 1mol/L 时,样品活化 PMS 效果反而有轻微提高,说明反应过程中羟基自由基完全不发挥作用.但 MeOH 浓度从 0.5mol/L 提高到 2mol/L 时, k 值从约 0.19min^{-1} 降低到 0.085min^{-1} ,反应速率降低一半,说明硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)在反应中发挥一定作用^[35].非自由基淬灭反应可以看出 L-组氨酸对反应速率的影响非常明显,L-组氨酸浓度为 1mmol/L 时 k 值从约 0.24min^{-1} 降低到 0.11min^{-1} ,L-组氨酸浓度从 1mmol/L 增加到 10mmol/L 时样品降解效果几乎完全被抑制.拟合结果直观的展现了 L-组氨酸的抑制效果,10mmol/L 的 L-组氨酸对应的一阶速率常数接近于 0,因此认为反应过程中单线态氧($^1\text{O}_2$)起到关键作用^[36],可能是主要活性物质或者关键步骤反应物质.

为进一步了解 FeMnCoNi-O 在 PMS 活化过程中的作用,采用 XPS 测定了其反应前后的化学态.如图 8 所示,每种元素的结合能由 C1s 峰(284.8eV)校正.图 8(a)(e)、(c)(g)、(d)(h)分别为反应前后 Fe、Co、Ni 的 XPS 精细谱图,分峰结果表明这 3 种金属离子的化学价态没有明显变化,说明反应后这些元素没有明显电子得失,结合前文三元金属氧化物实验结果,推测 Fe、Co、Ni 3 种金属离子参与反应中的电子传输.图 8(b)(f)为 Mn 2p 能级反应前后精细谱图,可以看到反应前的 Mn 2p 在 640.6、646.4、651.3、657.6eV 处呈现 4 个峰,反应后的 Mn 2p 在 637.3、

642.9、647.8、654.4eV 处呈现 4 个峰,根据文献,646.4 和 657.6eV 处的峰归因于 Mn(III),642.9 和 654.4eV 处的峰归因于 Mn(II)^[37],反应后 Mn 元素化学价态由 +3 价变为 +2 价说明在反应过程中 Mn 元素得到电子被还原.

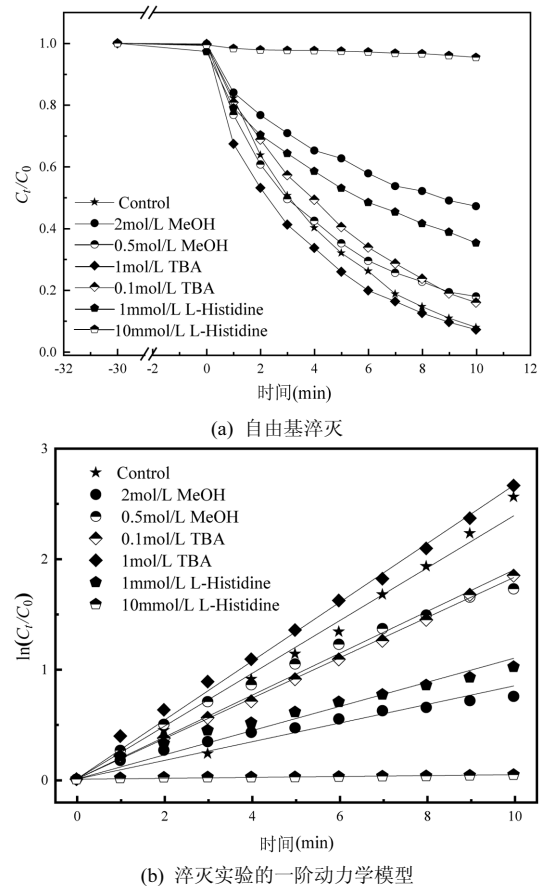


图 7 自由基淬灭实验及其一阶动力学模型

Fig.7 Radical quenching experiment and the first order kinetic model

表 2 淬灭实验的一阶动力学拟合参数

Table 2 First order kinetic fitting parameters for radical quenching experiments

样品名称	对照组	2mol/L MeOH	0.5mol/L MeOH	0.1mol/L TBA	1mol/L TBA	1mmol/L L-Histidine	10mmol/L L-Histidine
$k(\text{min}^{-1})$	0.23891	0.08455	0.18968	0.1829	0.26653	0.10962	0.00406
R^2	0.98698	0.98279	0.9929	0.99972	0.99861	0.98817	0.97259

基于自由基淬灭实验和上述研究结果,FeMnCoNi-O 活化 PMS 降解 RhB 的机理如图 9 所示.根据图 4(a)实验结果可知 PMS 会发生自分解(见反应式(4))但较为缓慢^[38],而 PMS 在弱碱性条件下降解效果最优(图 6(b))是因为有少量 PMS 水解为 SO_5^{2-} ,与 HSO_5^- 反应生成 $^1\text{O}_2$ (反应式(5~6)).图 1(k)(p)明显看出 FeMnCoNi-O 样品为实心核壳

结构,故 PMS 被样品吸附后表面 Co,Mn,Ni 的活性位点先接触到 HSO_5^- 发生氧化还原反应,如反应式(7~10)所示,产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ ^[33].由于不同金属间的标准氧化还原电位不同,高价态的金属离子与二价 Mn、Fe 离子间发生电子转移(反应式(11~12,15~16))^[39-41],反应式(7~8,10~12,15~16)中金属离子之间形成循环,协同活化 PMS. $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 能与

自身反应生成 $^1\text{O}_2$,也能在水环境中生成 HSO_4^- 和 $^1\text{O}_2$ (反应式(13~14))^[42].Fe 元素因聚集在催化剂内部,活性位点未暴露在外,在反应中起电子传输作

用(反应式(15~16))^[37],加速反应中各部分的电子得失.最后,RhB 被 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $^1\text{O}_2$ 降解为小分子无毒物质(反应式(17)).

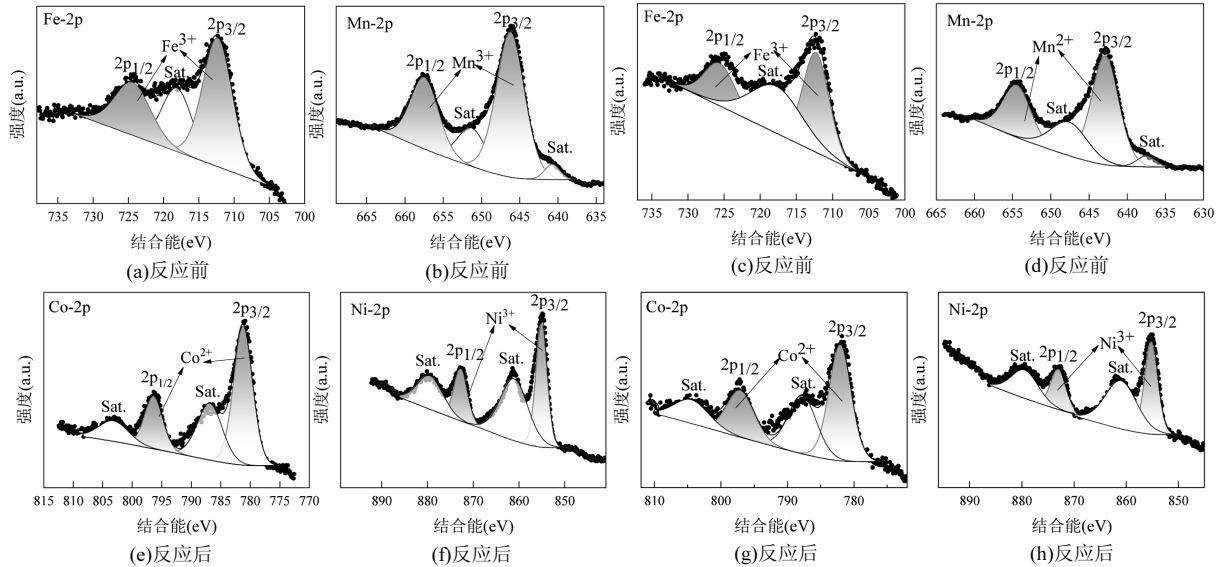


图 8 FeMnCoNi-O 反应前后 XPS 光谱

Fig.8 XPS spectra of FeMnCoNi-O before and after reaction

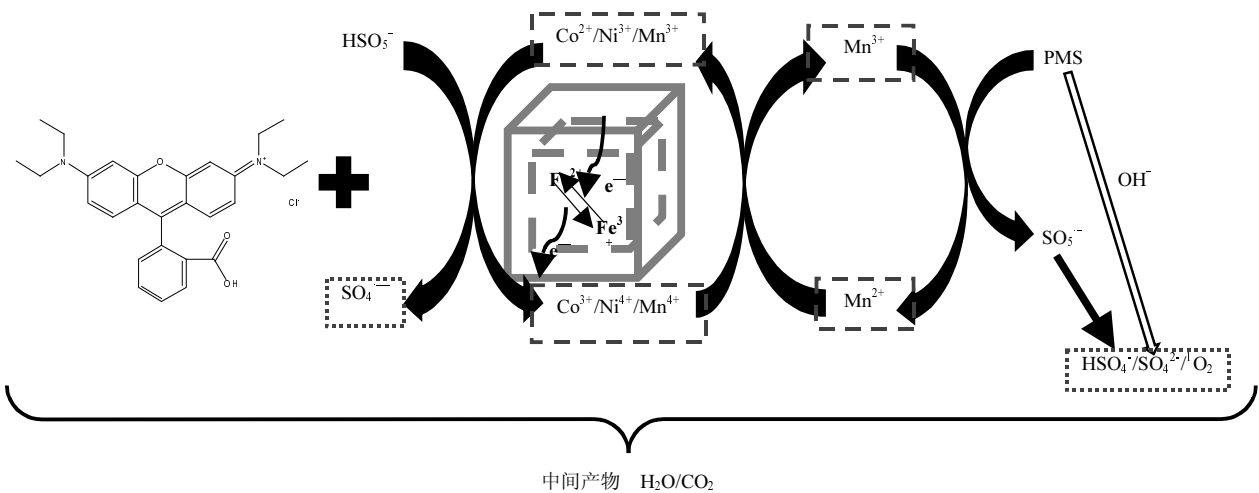
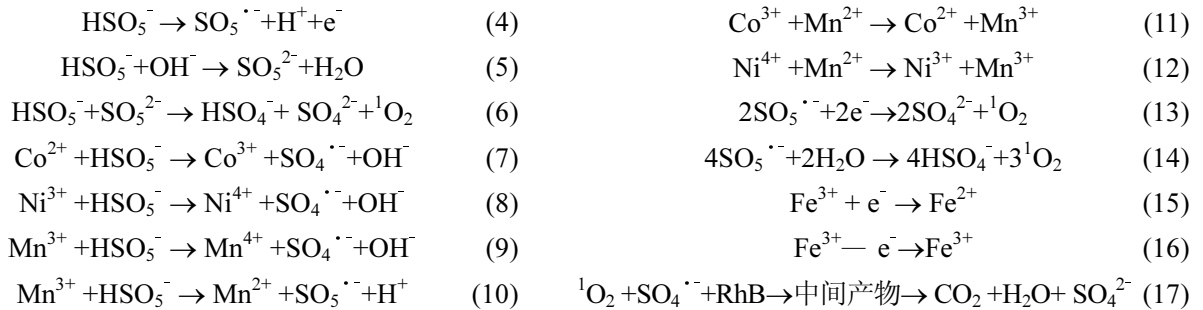


图 9 FeMnCoNi-O 活化 PMS 降解 RhB 机理示意

Fig.9 Schematic of the mechanism of RhB removal by FeMnCoNi-O activated PMS

2.4 FeMnCoNi-O 的稳定性

对样品进行多轮循环试验,取反应 30min 时的样品与反应前做污染物残留对比,结果如图 10 所示,可以看出样品在反应中表现较为良好,第 4 轮仍然在 30min 内降解了 80%以上,活化 PMS 性能未发生大幅度下降.图 11(a)(b)分别为反应前后的 FT-IR 图和 XRD 图谱,反应前后物质的基本峰型和强度几乎未变化,表明反应前后样品物相结构未发生明显变化,稳定性较好.表 3 为 ICP 测定的反应时离子泄露情况,Co 离子的析出浓度小于 0.0021mg/L,离子泄露程度低.Jing Di 等人通过在稻壳上生长 Co_3O_4 纳米片以减少 Co 的析出^[12],ICP 测得其析出最少的 Co_3O_4 -0.5RHA 中浸出离子浓度为 0.0125mg/L,比本样品高出一个数量级,而制备的 Co_3O_4 纳米颗粒 Co 离子泄露浓度是本样品的百倍以上.

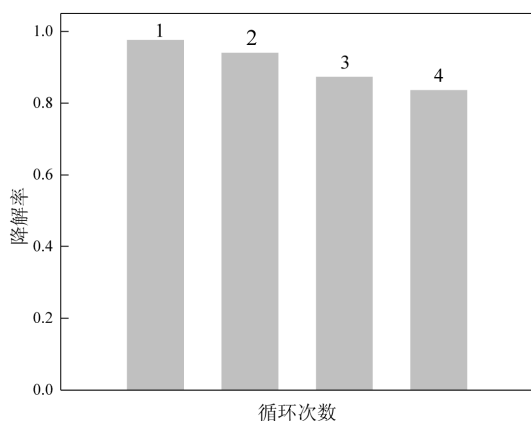
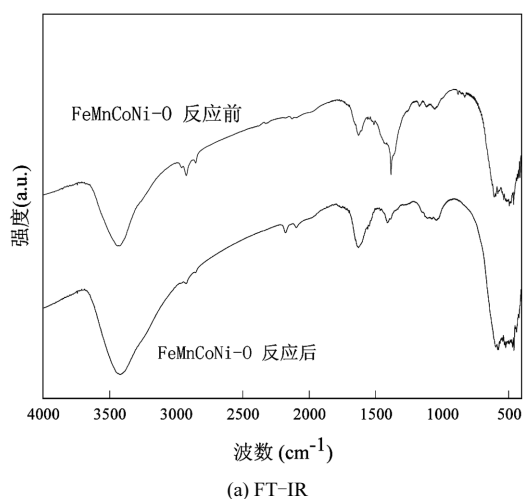
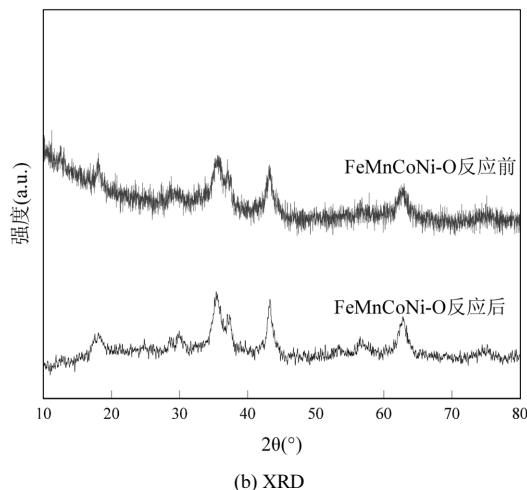


图 10 FeMnCoNi-O 的循环利用性能

Fig.10 Recycling performance of FeMnCoNi-O



(a) FT-IR



(b) XRD

图 11 样品使用前后的 FT-IR 和 XRD 图谱

Fig.11 The spectra of FT-IR and XRD before and after reaction

表 3 反应中离子泄露情况

Table 3 The ion leakage during reaction

元素	Fe	Mn	Co	Ni
单位(mg/L)	<0.0012	<0.0001	<0.0021	0.2999

3 结论

3.1 以乙酸盐和柠檬酸钠为原料,通过共沉淀-热处理法合成了具有实心核壳结构的 FeMnCoNi-O 纳米颗粒.

3.2 在 0.10g/L FeMnCoNi-O 和 0.04mol/L PMS 条件下,催化体系对 60mg/L RhB 在 10min 内去除率达到 100%.

3.3 该催化体系的 pH 值适用范围广,适合在富含氯盐和硫酸盐的水体中使用,FeMnCoNi-O 纳米颗粒的结构和催化性能稳定,具有较好的重复性能且 Co 离子泄露小于 0.0021mg/L,对环境友好.

3.4 自由基淬灭实验和 XPS 实验分析表明, $^1\text{O}_2$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 是主要的活性物质,金属离子间的协同作用有效促进 PMS 活化.

参考文献:

- [1] Van Vliet M T H, Jones E R, flörke M, et al. Global water scarcity including surface water quality and expansions of clean water technologies [J]. Environmental Research Letters, 2021,16:024020.
- [2] Zhang R, Li Z, Wang X, et al. Adsorption equilibrium of activated carbon amid fluctuating benzene concentration in indoor environments [J]. Building and Environment, 2023,245:110964.
- [3] Janjhi F A, Ihsanullah I, Bilal M, et al. MXene-based materials for removal of antibiotics and heavy metals from wastewater- a review [J]. Water Resources and Industry, 2023,29:100202.
- [4] Ramesh B, Saravanan A, Senthil Kumar P, et al. A review on algae

- biosorption for the removal of hazardous pollutants from wastewater: Limiting factors, prospects and recommendations [J]. *Environmental Pollution*, 2023,327:121572.
- [5] Ganiyu S O, Sable S, Gamal El-Din M. Advanced oxidation processes for the degradation of dissolved organics in produced water: A review of process performance, degradation kinetics and pathway [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022,429:132492.
- [6] Oturan M A, Aaron J J. Advanced oxidation processes in water/ wastewater treatment: principles and applications. A review [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014,44:2577.
- [7] 寇梦瑶,郑芳菲,胥雯,等.碱催化过氧化氢体系降解四环素的作用规律与机制解析 [J]. *化工学报*, 2024,75:2362.
- Kou M Y, Zheng F F, Xu W, et al. Degradation of tetracycline by alkali-catalyzed hydrogen peroxide system [J]. *Journal of Chemical Engineering*, 2024,75:2362.
- [8] 范新露,任学昌,杨林海,等.Cu/Co 共掺杂氮化碳复合材料光-芬顿降解罗丹明 B(RhB) [J]. *环境工程学报*, 2024,18:777.
- Fan X L, Ren X C, Yang L H, et al. Photo-Fenton degradation of rhodamine B (RhB) by Cu/Co co-doped carbon nitride composites [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2024,18:777.
- [9] Li J, Xu M, Yao G, et al. Enhancement of the degradation of atrazine through CoFe₂O₄ activated peroxymonosulfate (PMS) process: Kinetic, degradation intermediates, and toxicity evaluation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018,348:1012.
- [10] Wang F X, Zhang Z C, Yi X H, et al. A micron-sized Co-MOF sheet to activate peroxymonosulfate for efficient organic pollutant degradation [J]. *Cryst. Eng. Comm.*, 2022,24:5557.
- [11] Wang Z, Almatrafi E, Wang H, et al. Cobalt single atoms anchored on oxygen-doped tubular carbon nitride for efficient peroxymonosulfate activation: Simultaneous Coordination structure and morphology modulation [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2022,61:e202202338.
- [12] Di J, Jamakanga R, Chen Q, et al. Degradation of Rhodamine B by activation of peroxymonosulfate using Co₂O₄-rice husk ash composites [J]. *The Science of the Total Environment*, 2021,784:147258.
- [13] Zhang X, Gu W, Liu D, et al. Fe(II) and Pyridinic N complex sites synergy to activate PMS for specific generation of ¹O₂ to degrade antibiotics with high efficiency [J]. *The Science of the Total Environment*, 2023,892:164067.
- [14] Liu C, Pan D, Tang X, et al. Degradation of Rhodamine B by the α-MnO₂/peroxymonosulfate system [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016,227:92.
- [15] Lin K Y A, Chen B J, Chen C K. Evaluating Prussian blue analogues MII₃[MIII(CN)₆]₂ (MII = Co, Cu, Fe, Mn, Ni; MIII = Co, Fe) as activators for peroxymonosulfate in water [J]. *RSC Advances*, 2016,6:92923.
- [16] Liu J, Zhao Z, Shao P, et al. Activation of peroxymonosulfate with magnetic Fe₃O₄-MnO₂ core-shell nanocomposites for 4-chlorophenol degradation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015,262:854.
- [17] Shi Q, Deng S, Zheng Y, et al. The application of transition metal-modified biochar in sulfate radical based advanced oxidation processes [J]. *Environmental Research*, 2022,212:113340.
- [18] Wang L, Luo D, Yang J, et al. Metal-organic frameworks-derived catalysts for contaminant degradation in persulfate-based advanced oxidation processes [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022,375:134118.
- [19] Cattermull J, Pasta M, Goodwin A L. Structural complexity in Prussian blue analogues [J]. *Materials Horizons*, 2021,8:3178.
- [20] Peng J, Zhang W, Liu Q, et al. Prussian Blue analogues for sodium-ion batteries: Past, present, and future [J]. *Advanced Materials*, 2022,34:e2108384.
- [21] Yi H, Qin R, Ding S, et al. Structure and properties of Prussian Blue analogues in energy storage and conversion applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020,31:2006970.
- [22] Xiao X, Zhang G, Xu Y, et al. A new strategy for the controllable growth of MOF@PBA architectures [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019,7:17266.
- [23] Qi H, Shi X, Liu Z, et al. In situ etched graphite felt modified with CuFe₂O₄/Cu₂O/Cu catalyst derived from CuFe PBA for the efficient removal of sulfamethoxazole through a heterogeneous electro-Fenton process [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023,331:122722.
- [24] Wang S Q, Huo W Y, Feng H C, et al. Controlled self-assembly of hollow core-shell FeMn/CoNi prussian blue analogs with boosted electrocatalytic activity [J]. *Small*, 2022,18:2203713.
- [25] Wu F, Wang H, Shi J, et al. Surface modification of silicon nanoparticles by an "ink" layer for advanced lithium ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018,10:19639.
- [26] Dong C, Fang W, Yi Q, et al. A comprehensive review on reactive oxygen species (ROS) in advanced oxidation processes (AOPs) [J]. *Chemosphere*, 2022,308:136205.
- [27] Gao R, Huang Z, Xu J, et al. Pollutant degradation by Fenton-like system with Prussian blue analogs (PBAs) on cotton and modified oyster shell: Via re-Fenton reaction [J]. *Separation and Purification Technology*, 2024,334:126339.
- [28] Yang L Y, Gao Y, Guo Y P, et al. Bimetal-Organic Framework-Derived CoMn@C Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis [J]. *Catalysts*, 2023,13:633.
- [29] Peng Y, Tang H, Yao B, et al. Activation of peroxymonosulfate (PMS) by spinel ferrite and their composites in degradation of organic pollutants: A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,414:128800.
- [30] Wang Z, Du Y, Liu Y, et al. Degradation of organic pollutants by NiFe₂O₄/peroxymonosulfate: Efficiency, influential factors and catalytic mechanism [J]. *RSC Advances*, 2016,6:11040.
- [31] Wei J, Li F, Zhou L, et al. Strategies for enhancing peroxymonosulfate activation by heterogeneous metal-based catalysis: A review [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022,50:12.
- [32] Zhang M, Gu W. Advanced heterogeneous fenton treatment of coalbed methane-produced water containing fracturing fluid [J]. *Processes*, 2018,6:40.
- [33] 陈思良,孙雯,洪耀良.氮掺杂生物炭负载 CuS 活化过硫酸盐去除橙黄 G [J]. *中国环境科学*, 2024,44:2483.
- Chen S L, Sun W, Hong Y L. Nitrogen-doped biochar supported CuS activated persulfate to remove orange G [J]. *China Environmental Science*, 2024,44:2483.
- [34] Wang J, Wang S. Effect of inorganic anions on the performance of advanced oxidation processes for degradation of organic contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,411:128392.
- [35] Zhao Y, An H, Dong G, et al. Oxygen vacancies induced heterogeneous catalysis of peroxymonosulfate by Ni-doped AgFeO₂ materials: Evolution of reactive oxygen species and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,388:124371.
- [36] Wang L, Xiao K, Zhao H. The debatable role of singlet oxygen in persulfate-based advanced oxidation processes [J]. *Water Research*, 2023,235:119925.
- [37] Wang D, He Y, Chen Y, et al. Electron transfer enhancing the Mn(II)/Mn(III) cycle in MnO/CN towards catalytic ozonation of atrazine via a synergistic effect between MnO and CN [J]. *Water Research*, 2023,230:119574.
- [38] Zhang L S, Jiang X H, Zhong Z A, et al. Carbon nitride supported high-loading Fe single-atom catalyst for activation of peroxymonosulfate to generate ¹O₂ with 100% selectivity [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 2021,60:21751.
- [39] Fang L, Liu K, Li F, et al. New insights into stoichiometric efficiency and synergistic mechanism of persulfate activation by zero-valent bimetal (Iron/Copper) for organic pollutant degradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,403:123669.
- [40] Kang J, Zhang H, Duan X, et al. Magnetic Ni-Co alloy encapsulated N-doped carbon nanotubes for catalytic membrane degradation of emerging contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019,362:251.
- [41] Wang F, Liu X, Guo C, et al. A novel cobalt-iron bimetallic hydrochar for the degradation of triclosan in the aqueous solution: Performance, reusability, and synergistic degradation mechanism [J]. *Environmental Pollution*, 2024,358:124487.
- [42] Wu L, Zhang Z, Wang H, et al. Enhanced degradation of methyl orange with CoFe₂O₄/Zeolite catalyst as peroxymonosulfate activator: Performance and mechanism [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2023,38:469.

作者简介: 徐邦利(1998-),女,安徽淮北人,东南大学硕士研究生,主要从事污水中有机污染物降解研究.发表论文 2 篇.220202207@seu.edu.cn.