

锰 (Mn) 钴 (Co) 双金属负载石墨相氮化碳 活化过硫酸盐用于非自由基主导的 高级氧化 (AOP) 降解污染物研究

庄立恒, 毛辉麾*, 范郑洋, 王桂灵, 葛吕洁, 桂豪冠
(常州大学石油化工学院, 江苏常州 213164)

摘要:采用两步煅烧法成功制备了钴锰双金属氧化物负载的石墨相氮化碳(CMCN)。锰氧化物主要以 Mn_3O_4 和 $MnCO_3$ 形式存在, 钴氧化物以 CoO 形式存在。由于 $g-C_3N_4$ 的存在, 金属 Mn 和 Co 都分布均匀没有出现团聚现象。XPS 表征结果表明, Co 和 Mn 都具有 2 个价态存在于 CMCN 中, 并且保持了 $g-C_3N_4$ 的结构单元。通过对罗丹明 B 降解评估催化剂 CMCN 的催化降解性能。结果表明, 在 Mn 和 Co 的协同作用下, 罗丹明 B 降解率在 1 min 可达到 99% 以上。电子顺磁共振和淬灭试验表明, 非自由基氧化(1O_2) 在罗丹明 B 降解过程中占主导地位。

关键词:双金属氧化物; 石墨相氮化碳; 过氧单硫酸盐; 协同作用; 非自由基

中图分类号: TQ645.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)07-0180-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.032

Cobalt manganese oxide supported graphite phase carbon nitride activated persulfate for nonradical dominated advanced oxidation degradation of pollutants

ZHUANG Li-heng, MAO Hui-hui*, FAN Zheng-yang, WANG Gui-ling, GE Lv-jie, GUI Hao-guan
(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Cobalt manganese oxides supported graphite phase carbon nitride (CMCN) is successfully prepared by two-step calcination method. Manganese oxides exist mainly in the form of Mn_3O_4 and $MnCO_3$, and cobalt oxides exist in the form of CoO . Due to the presence of $g-C_3N_4$, Mn and Co are uniformly distributed without agglomeration. It is indicated by XPS characterization that both Co and Mn have two valence states within CMCN, and the structural unit of $g-C_3N_4$ is remained in CMCN. The catalytic degradation performance of CMCN catalyst is evaluated through degradation of Rhodamine B. It is shown that under the synergistic action of Mn and Co, the degradation rate of Rhodamine B exceeds 99% in 1 min. It is verified by electron paramagnetic resonance and quenching experiments that nonradical oxidation (1O_2) dominates the degradation of Rhodamine B.

Key words: bimetal oxides; $g-C_3N_4$; peroxy monosulfate; synergistic effect; nonradical

工业废水中存在各种有机污染物, 污染物到水生循环体系中会导致多种生物环境问题, 因为有机污染物含有有毒、致癌和低生物降解性的有机化合物, 这些化合物不仅会扰乱水生生物的生物活性, 还会在生物体内富集。用传统的处理工艺从水中去除可溶性有机污染物相对困难。研究人员将注意力集中在开发经济、高效且通用性强的污水处理技术上^[1]。

近年来, 利用化学或物理途径产生的自由基的氧化潜力来消除病原体以及降解水体介质中的有害有机化合物的高级氧化技术 (Advanced Oxidation Processes, AOPs) 引起了研究人员的关注^[2]。在环

境保护和修复领域, 研究人员利用高级氧化过程 (AOPs) 产生的活性氧物种 (ROS), 将复杂难降解的有机污染物降解为无害的小分子, 如二氧化碳 (CO_2)、矿化盐和水 (H_2O)。高级氧化技术中, 基于类芬顿硫酸根的 AOP (SR-AOP) 技术因其强氧化能力和高矿化效率而备受关注^[3]。并且提出了 2 种过氧单硫酸盐 (PMS) 激活途径, 包括自由基和非自由基途径。与羟基自由基 ($\cdot OH$, 氧化电位为 1.8 ~ 2.7 eV) 相比, 硫酸根自由基 ($SO_4\cdot^-$) 在中性 pH 和较长的半衰期下具有更高的标准氧化电位 (2.5 ~ 3.1 eV)。另外, 作为 SO_4 氧化剂的过硫酸盐 (PS) 在环境温度下以固态存在, 比 H_2O_2 水溶液更便于

收稿日期: 2023-11-06; 修回日期: 2024-05-06

基金项目: 常州市社会发展项目 (CE20235038)

作者简介: 庄立恒 (1999-), 男, 硕士生, 研究方向为污水处理, 13605211568@qq.com; 毛辉麾 (1981-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为纳米功能材料, 通讯联系人, maohuihui-beijing@126.com。

运输和储存。更重要的是,SR-AOPs对初始溶液pH的依赖性较小,使得该技术更适用于比较广泛的、复杂的废水处理过程^[4]。

目前,激活PMS方法包括加热^[5]、紫外线辐射^[6]、超声波^[7]和非均相催化^[8]。其中,非均相催化因低成本、高重复使用性和环境适应性等特点而受到广泛研究^[9]。适宜的非均相催化材料是非均相催化活化PMS过程的核心部分^[10]。到目前为止,过渡金属钴、铁、铜、钼、锰和镍基金属催化剂均已被证实在SR-AOPs体系中是有效的。通常,过渡金属的氧化还原电位与AOPs效率密切相关,钴的标准氧化/还原电位(1.92 V)比较高,因此,钴基AOP催化剂被认为是过渡金属中最有效的。然而,Co金属有一定的毒性,在均相Co-PMS系统中,所用钴离子的剂量远远超过排放标准^[11],在非均相催化体系中金属Co的用量也被严格控制。

笔者通过在石墨相氮化碳表面负载钴锰氧化物制备高效AOPs非均相催化剂。在提升降解效果的同时减少金属钴的用量;通过双金属调节作用提高对过硫酸盐的活化效率;研究双金属在PMS活化中的机理,并通过调节金属比例实现以非自由基为主导的降解反应。

1 实验部分

1.1 实验药品与仪器

三聚氰胺、无水碳酸钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;过硫酸氢钾、2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮、四水合硝酸锰、六水合硝酸钴、罗丹明B,均为分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司生产。

Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪,美国Thermo Fisher公司生产;SUPRA55型场发射扫描电镜,德国蔡司公司生产;JEM-2100型高分辨透射电子显微镜,日本电子株式会社生产;X射线光电子能谱仪(XPS)(Thermo ESCALAB 250XI)、电子顺磁共振波谱仪(EPR),赛默飞公司生产。

1.2 实验步骤

1.2.1 样品的制备

MCN的合成:将一定量的三聚氰胺加入到坩埚中,在氮气环境下550℃煅烧4h得到石墨相氮化碳。取0.5g氮化碳在40mL水中分散均匀。称取336mg $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 在10mL水中溶解为锰溶液,称取286mg $NaCO_3$ 与硝酸锰溶液和分散后的氮化碳70℃搅拌24h,水洗3次,60℃干燥后在氮气环境下450℃下煅烧4h得到粉末记为MCN。

CCN的合成:取0.5g氮化碳于40mL水中分散均匀。称取65mg $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 于20mL水中溶解得到硝酸钴溶液。再称取286mg $NaCO_3$ 与硝酸钴溶液和分散后的氮化碳70℃搅拌24h,水洗3次,60℃干燥后在氮气环境下450℃下煅烧4h得到粉末记为CCN。

CMCN的合成:取0.5g氮化碳于40mL水中分散均匀。称取390/260/130/65mg $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、336mg $MnN_2O_6 \cdot 4H_2O$ 于20mL水中溶解得到钴锰溶液。再称取286mg $NaCO_3$ 与钴锰溶液和分散后的氮化碳70℃搅拌24h,水洗3次,60℃干燥后在氮气环境下450℃下煅烧4h得到的粉末分别记为CMCN1、CMCN2、CMCN3、CMCN4。

1.2.2 光催化实验

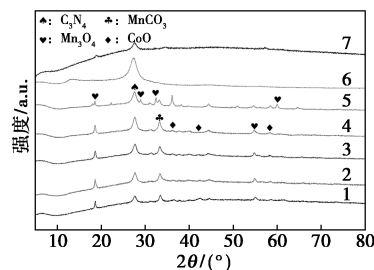
向100mL罗丹明B溶液(10mg/L)中加入所制备的样品20mg。每隔一段时间取样测吸光度,对照罗丹明B溶液浓度曲线处理数据并制图制表分析结果。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构分析

2.1.1 XRD分析

CCN、CN、MCN和CMCN样品的广角XRD谱图如图1所示。从图1中可以看出,27.6°对应石墨相氮化碳的(002)晶面峰,18.5、28.88、32.30、36.12、59.85°和33.0°分别对应四氧化三锰(Mn_3O_4)和碳酸锰($MnCO_3$)的衍射特征峰(PDF#80-0382、PDF#85-1109)^[12]。而36.6、32.5、61.7°对应氧化钴(CoO)的衍射特征峰(PDF#72-2391)。XRD分析可以看出不同金属比例样品的晶型无明显变化。在Co加量较低的样品中氧化钴(CoO)XRD衍射峰在谱图中不明显,这是分散度高造成的。

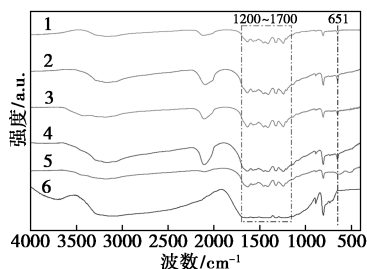


1—CMCN1;2—CMCN2;3—CMCN3;4—CMCN4;
5—MCN;6—CN;7—CCN

图1 CCN、CN、MCN和CMCN相关样品的广角XRD谱图

2.1.2 FT-IR 分析

为了进一步表征样品结构,利用傅里叶红外光谱仪(FT-IR)对 CMCN、MCN 以及 CN 的化学结构进行表征,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,1 200~1 700 cm^{-1} 对应石墨相氮化碳结构中三嗪/七嗪环单元的 C—C 和 C—N 键拉伸振动^[13],说明石墨相氮化碳的主体结构单元稳定存在。CMCN1、CMCN2、CMCN3 和 CMCN4 在 651 cm^{-1} 处都存在 Co—O 伸缩振动基团^[14-15],进一步说明样品结构中有 Co—O 的存在。

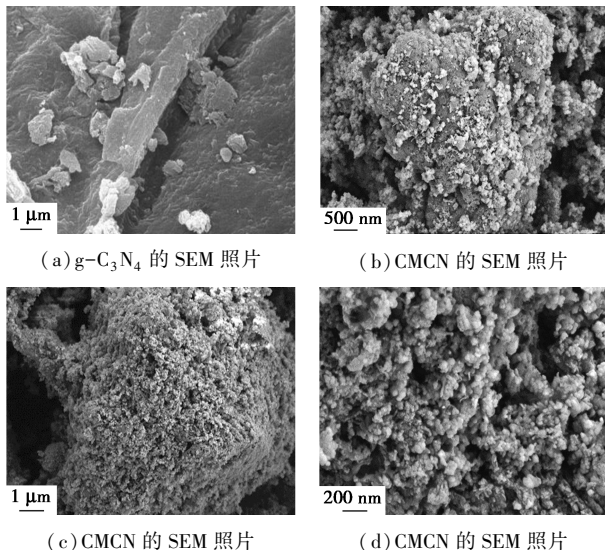


1—CMCN1;2—CMCN2;3—CMCN3;4—CMCN4;5—MCN;6—CN

图 2 MCN、CN 和 CMCN 样品的傅里叶红外(FT-IR)谱图

2.1.3 SEM 及 EDS 分析

通过扫描电镜(SEM)观察 CMCN 表面形貌和结构,结果如图 3 所示。从图 3(a)中可以看出,纯石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)表面平整,具有层状结构。从图 3(b)~图 3(d)中可以看出,通过沉积煅烧制备出的样品表面明显粗糙,有一定的颗粒和孔洞。这是因为钴、锰氧化物纳米颗粒均匀地分散在催化剂表面。从图 3(e)~图 3(j)中可以看出,钴和锰在材料结构中均匀分布^[16]。从图 3(k)中可以看出,根据 EDS 分析出不同元素在样品表面均匀分布。

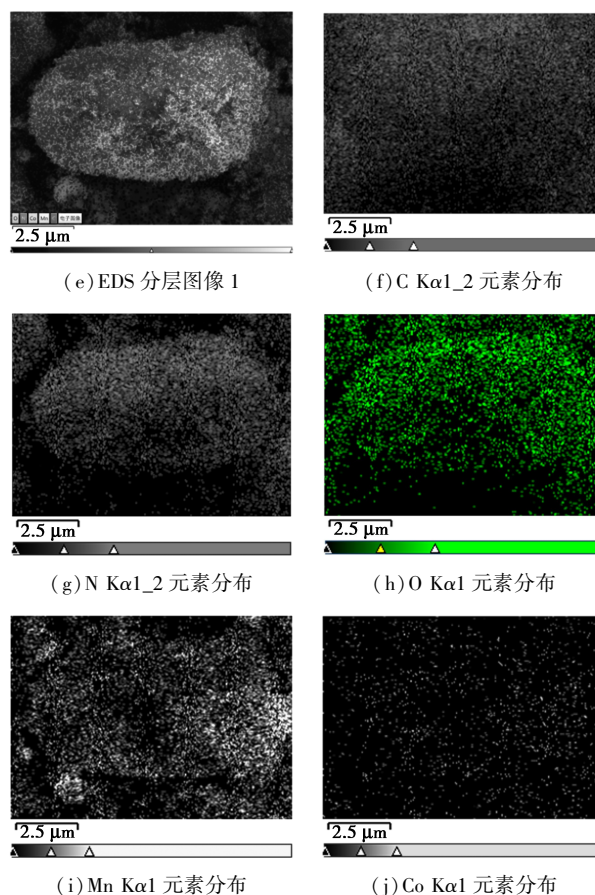


(a) $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 照片

(b) CMCN 的 SEM 照片

(c) CMCN 的 SEM 照片

(d) CMCN 的 SEM 照片



(e) EDS 分层图像 1

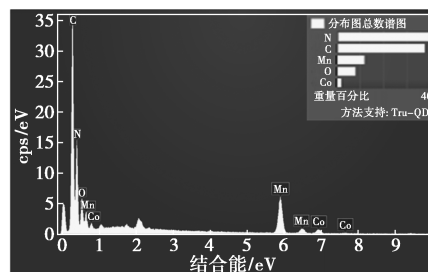
(f) C Kα1_2 元素分布

(g) N Kα1_2 元素分布

(h) O Kα1 元素分布

(i) Mn Kα1 元素分布

(j) Co Kα1 元素分布



(k) CMCN 的 EDS 图

图 3 CMCN 及相关样品 SEM 图和 EDS 图谱

2.1.4 XPS 分析

通过 X 射线光电子能谱仪对材料进行表征,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,C1s 谱图中 3 个峰(284.83、286.83、288.36 eV)分别对应 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 结构中的 C—C/C=C、C—NH 和 N—C=N 结构。N1s 谱图中 398.33、399.54 eV 和 400.40 eV 处分别对应 C=N—C、 $(\text{C}_3)\text{-N}$ 和 N—H。在 O1s 谱图中可以拟合出 2 个峰(528.76、530.47 eV),对应于金属氧化物中的晶格氧^[17-18]。Co 2p 图谱中 781.39、796.08 eV 和 779.56 eV 处对应于样品中不同价态的 Co^{2+} 和 Co^{3+} ,786.19 eV 和 801.97 eV 为卫星峰。Mn 2p 谱图中 640.56 eV 和 642.98 eV 处的峰分别对应 Mn^{3+} 和 Mn^{4+} 的结合能^[19-21]。XPS 分析说明 Co

和 Mn 都具有 2 个价态存在于 CMCN, 并且保持了 $g-C_3N_4$ 的结构单元。

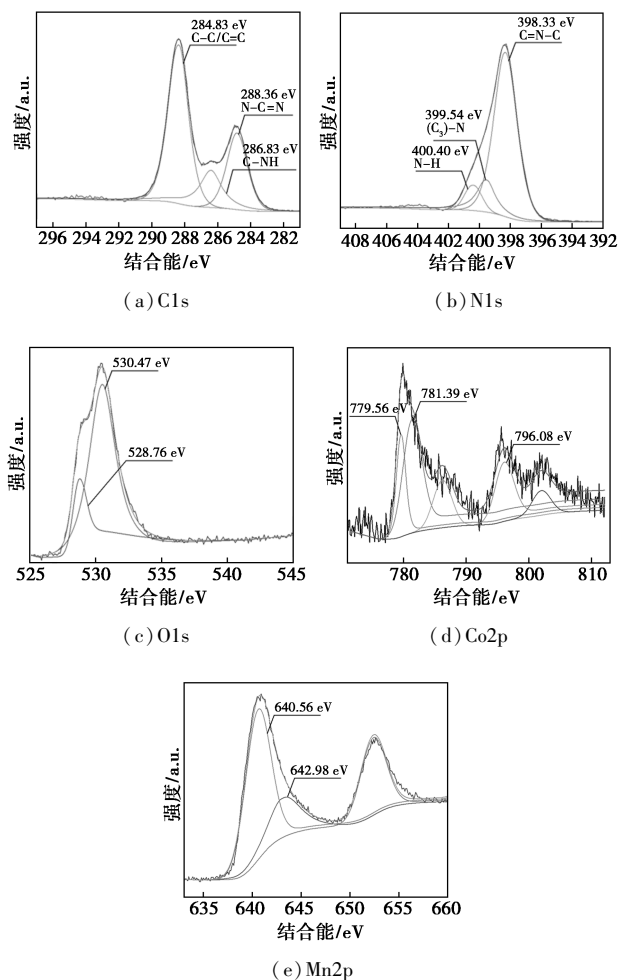
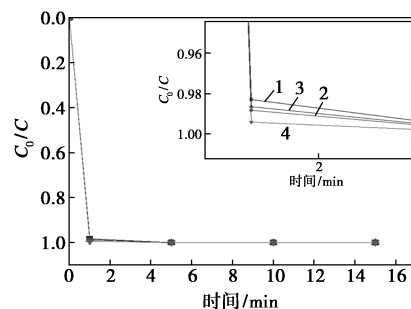


图 4 CMCN 的 XPS 图谱

2.2 CMCN 对罗丹明 B 降解及机理研究

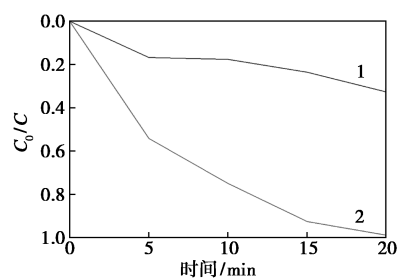
为了考察不同催化剂添加 PMS 后对染料的降解效果,取催化剂质量浓度为 100 mg/L、PMS 质量浓度为 150 mg/L 用来降解质量浓度为 10 mg/L 的 RhB 溶液 100 mL。MCN 对 RhB 显示出较慢的降解速度,20 min 降解率仅有 32%,说明金属 Mn 单独对 PMS 活化降解能力提升有限,这是由于 Mn^{3+}/Mn^{4+} 循环效率较低造成的。样品中增加 Co 以后,CMCN 活化 PMS 降解能力显著增强,4 种不同金属比例的样品 (CMCN1、CMCN、CMCN3 和 CMCN4) 均在 1 min 对 RhB 去除率达到 99% 以上。单独使用 1 mg 纯氧化钴 (CoO) 活化 15 mg PMS 降解 RhB 中需要超过 20 min 才能达到 99% 去除率。对比实验说明,在 CMCN 中 Co 和 Mn 产生了协同作用,促进了对 RhB 的降解。CMCN 相关样品降解效果见图 5。

为了识别降解过程中涉及的活性物质,分别用



1—CMCN1; 2—CMCN2; 3—CMCN3; 4—CMCN4

(a) 不同掺杂比 CMCN 样品降解数据



1—MCN; 2—CoO

(b) MCN、CoO 降解数据

图 5 CMCN 相关样品降解效果

一定量的对苯醌 ($O_2^{\cdot-}$)、叔丁醇 ($\cdot OH$)、甲醇 ($\cdot OH$ 和 $SO_4^{\cdot-}$)、碘化钾 [$\cdot OH$ (表面吸附)] 和组氨酸 (1O_2) 对添加过硫酸氢钾的降解体系进行猝灭试验,结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出,降解效率随着对苯醌<叔丁醇<甲醇<碘化钾<L-组氨酸的趋势下降。结果表明,在 PMS 存在下,单线态氧是导致 RhB 降解的主要因素,羟基自由基和硫酸根自由基在反应中起到一定的作用^[22-24]。

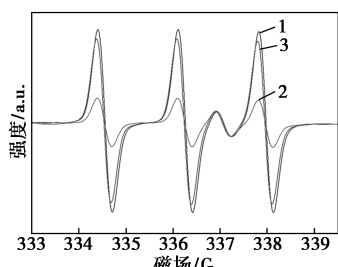
表 1 CMCN 猝灭实验相关数据

猝灭剂名称	空白	对苯醌	叔丁醇	甲醇	碘化钾	组氨酸
降解率	0.99	0.7452	0.7414	0.6793	0.5692	0.1191

MCN 降解效率低是因为结构中存在从 Mn^{n+1}/Mn^{n+} 循环效率低的原因^[25],所以即使 EPR 检测到一定浓度的单线氧存在但是体系并不能在长时间高效降解。而 Co 的加入缓解了这一现象,促进 Mn 化合价升高。 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的转换是通过和 PMS 水解产生的 HSO_5^- 反应而实现[见式(1)~式(2)]^[19], Co^{2+} 达到高效降解罗丹明 B 的效果。

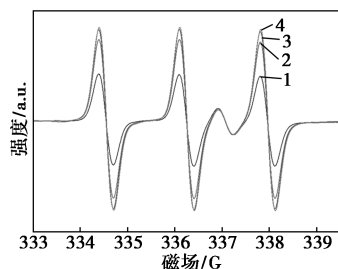
通过电子顺磁共振进一步了解不同负载物以及不同比例 CMCN 催化剂反应时的单线氧浓度^[26]。CMCN 不同负载样品的 EPR 如图 6 所示,CMCN 相

关样品的 EPR 如图 7 所示。从图 6 可知,不同金属掺杂的样品单线氧浓度为:钴锰掺杂 CMCN4>钴掺杂 CCN>锰掺杂 MCN,从图 7 可知,虽然 4 个比例的 CMCN 降解速度几乎一致,但单线氧浓度并不相同,掺杂钴最少的 CMCN4 单线氧浓度最高。



1—CMCN4;2—CCN;3—MCN

图 6 CMCN 不同负载样品的 EPR



1—CMCN1;2—CMCN2;3—CMCN3;4—CMCN4

图 7 CMCN 相关样品的 EPR

CMCN 活化 PMS 降解罗丹明 B 的反应机理见图 8。结果表明,钴并不是催化剂中单独起作用的组分,而是和 Mn 起到了协同作用,这与现有研究结论相似^[27]。Co 的引入导致 Mn 和 Co 之间的电荷转移,促进了 Mn⁴⁺/Mn³⁺循环效率,赋予了催化剂更强的活化 PMS 的能力。钴和锰的价态变化通过与过硫酸氢根接触并相应的产生过硫酸根自由基或硫酸根自由基[见式(1)~式(3)],大量的过硫酸根自由基产生了主要的活性物质单线氧[见式(4)],硫酸根与水反应产生硫酸根自由基和羟基等其他活性物质[见式(5)],Mn³⁺和 Co³⁺之间通过电荷转移形成 Mn⁴⁺和 Co²⁺,价态转换促进了 Mn⁴⁺/Mn³⁺和 Co²⁺/Co³⁺循环效率,使得活化 PMS 降解污水的反应更加高效[见式(6)]。

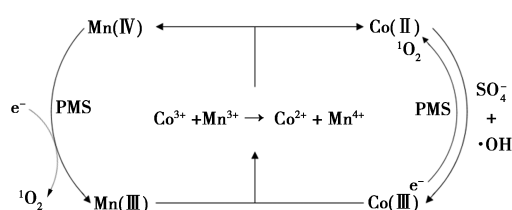
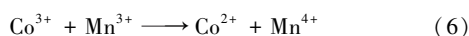
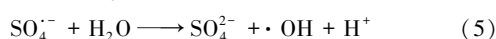
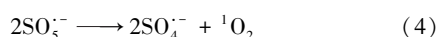
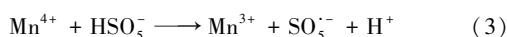
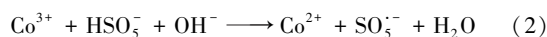
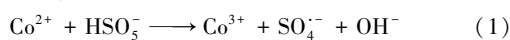


图 8 CMCN 活化 PMS 降解罗丹明 B 反应机理图

3 结论

通过制备钴锰双金属氧化物负载石墨相氮化碳(CMCN),作为非均相类芬顿催化剂用于活化 PMS 降解废水,探究过渡金属 Mn 和 Co 在反应中的协同效应。根据仪器表征和降解实验结果可以得到以下结论:

(1) 两步煅烧法制备的 CMCN 催化剂上金属 Mn 和 Co 元素分布均匀,不存在团聚。

(2) Mn 和 Co 元素都有 2 种化合价态存在,这为活化 PMS 提供了必要条件。

(3) Mn 单独存在对活化 PMS 作用有限,Co 可以起到加速活化作用,在 Co 和 Mn 协同作用下,罗丹明 B 去除率在 1 min 内就可以达到 99%。

(4) 在 Co 和 Mn 协同作用下,降解起主导作用的是 ¹O₂。

参考文献

- [1] 朱松梅.高级氧化技术在水处理中的研究进展[J].资源节约与环保,2023(1):67-70.
- [2] Mahbub P, Duke M. Scalability of advanced oxidation processes (AOPs) in industrial applications: A review [J]. Journal of Environmental Management, 2023, 345: 0301-4797.
- [3] Shang Y, Kan Y, Xu X. Stability and regeneration of metal catalytic sites with different sizes in Fenton-like system [J]. Chinese Chemical Letters, 2023, 34(8): 1001-8417.
- [4] 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: 0045-6535.
- [5] Zhang H, Nengzi L C, Liu Y, et al. Efficient removal of organic pollutant by activation of perhsulfate with magnetic Co₃O₄/CoFe₂O₄ composite [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13(5): 5332-5344.
- [6] Song T, Li G, Hu R, et al. Degradation of antibiotics via UV-activated peroxodisulfate or peroxymonosulfate: A review [J]. Catalysts, 2022, 12(9): 1025.
- [7] Kumar A, Sheik A G, Prasad B, et al. Ultrasound-induced PMS activation for acrylonitrile degradation with series LTZ perovskite-like catalysts: Synergistic and mechanistic insight [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(6): 2213-3437.

- [8] Zheng N, He X, Hu R, *et al.* In-situ production of singlet oxygen by dioxygen activation on iron phosphide for advanced oxidation processes [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 307: 0926–3373.
- [9] Zhao W, Shen Q, Nan T, *et al.* Cobalt-based catalysts for heterogeneous peroxymonosulfate (PMS) activation in degradation of organic contaminants: Recent advances and perspectives [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 958:0925–8388.
- [10] Kohantorabi M, Moussavi G, Giannakis S. A review of the innovations in metal- and carbon-based catalysts explored for heterogeneous peroxymonosulfate (PMS) activation, with focus on radical vs. non-radical degradation pathways of organic contaminants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 1385–8947.
- [11] Chan K H, Chu W. Degradation of atrazine by cobalt-mediated activation of peroxymonosulfate: Different cobalt counteranions in homogenous process and cobalt oxide catalysts in photolytic heterogeneous process [J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2513–2521.
- [12] Zhang Y, Li Y, Bi H, *et al.* Nanomanganese cobaltate-decorated halloysite nanotubes for the complete degradation of ornidazole via peroxymonosulfate activation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 630: 855–866.
- [13] Chen L, Chen C, Yang Z, *et al.* Simultaneously tuning band structure and oxygen reduction pathway toward high-efficient photocatalytic hydrogen peroxide production using cyano-rich graphitic carbon nitride [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(46): 2105731.
- [14] Wu S, Zhao H, Tang Z, *et al.* Fabrication of a multi-dimensional CoFeO_x catalyst for the efficient catalytic oxidation elimination of o-dichlorobenzene [J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(24): 11579–11590.
- [15] Wang X, Jiang J, Ma Y, *et al.* Tetracycline hydrochloride degradation over manganese cobaltate (MnCo_2O_4) modified ultrathin graphitic carbon nitride (g- C_3N_4) nanosheet through the highly efficient activation of peroxymonosulfate under visible light irradiation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 600: 449–462.
- [16] Huang C, Wang Y, Gong M, *et al.* $\alpha\text{-MnO}_2$ /Palygorskite composite as an effective catalyst for heterogeneous activation of peroxymonosulfate (PMS) for the degradation of Rhodamine B [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230: 1383–5866.
- [17] Zheng C W, Niu H Y, Liang C, *et al.* A study on advanced oxidation mechanism of $\text{MnCo}_2\text{O}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ degradation of nitrobenzene: Sacrificial oxidation and radical oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 1385–8947.
- [18] Gac W, Grelluk M, Sloeik G, *et al.* Structural and surface changes of cobalt modified manganese oxide during activation and ethanol steam reforming reaction [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 440: 1047–1062.
- [19] Tan J, Xu C, Zhang X, *et al.* MOFs-derived defect carbon encapsulated magnetic metallic Co nanoparticles capable of efficiently activating PMS to rapidly degrade dyes [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 289: 1383–5866.
- [20] Si Q, Wang H, Kuang J, *et al.* Light and nitrogen vacancy-intensified nonradical oxidation of organic contaminant with Mn(III) doped carbon nitride in peroxymonosulfate activation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 454: 0304–3894.
- [21] Fan J, Wang Q, Yan W, *et al.* $\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-g-C}_3\text{N}_4$ composite to activate peroxymonosulfate for organic pollutants degradation: Electron transfer and structure-dependence [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 434: 0304–3894.
- [22] Wang L, Lan X, Peng W, *et al.* Uncertainty and misinterpretation over identification, quantification and transformation of reactive species generated in catalytic oxidation processes: A review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 408: 0304–3894.
- [23] 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]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(21): 12611–12618.
- [24] Zhu L, Shi Z, Deng L, *et al.* Fabrication of Epigallocatechin-3-gallate (EGCG) functionalized Mn_3O_4 for enhanced degradation of carbamazepine with peroxymonosulfate activation [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 158: 42–54.
- [25] Su Y, Long Y, Zhao S, *et al.* Reduced Fe, Mn-based catalyst with dual reaction sites for rapid decolorization treatment via Fenton-like reactions [J]. *Applied Surface Science*, 2023, 616: 0169–4332.
- [26] Lv S W, Zheng Q, Ye L, *et al.* The elaborately-designed Z-scheme Fe-g- $\text{C}_3\text{N}_4/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ photocatalytic platform equipping with active N-Fe-O bridges for enhanced synergistic removal of tetracycline and Cr(VI) via photoinduced electron transfer process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 455: 1385–8947.
- [27] Guo Z Y, Li C X, Gao M, *et al.* Mn-O covalency governs the intrinsic activity of Co-Mn spinel oxides for boosted peroxymonosulfate activation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 60(1): 274–280. ■