高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

原位构筑Co-MOFs/碳纤维复合电芬顿阴极及其高效降解四环素

秦彩翼, 李　娟, 李　莹, 张九文, 龙含意, 李信宇,
米　楠, 刘金炜, 李　华
(中央民族大学生命与环境科学学院, 北京 100081)

摘要　传统的芬顿氧化法通过Fe^{2+}催化H_2O_2生成羟基自由基(·OH), 能够高效降解水中抗生素类有机污染物, 但铁泥产生量大、Fe^{2+}再生困难及二次污染的问题限制了其广泛应用. 电芬顿技术结合电化学和芬顿氧化过程, 可以显著提升H_2O_2的活化效率. 使用钴基金属有机框架(Co-MOFs)作为电芬顿催化剂不但具有高的催化活性和稳定性, 而且可以避免铁泥的产生, 达到高效降解去除水中抗生素类有机污染物的目的. 本文在碳纤维电极上原位生长Co-MOFs纳米晶材料, 并以该复合材料为阴极, 铂片为阳极, 构建了非均相电芬顿体系. 通过调控纳米晶材料的制备方法、配体类型、配体和金属比例、煅烧温度及氛围、体系电压及H_2O_2添加量等条件, 探索出最佳制备条件: 在水热反应条件下, 对苯二甲酸和钴盐以摩尔比1∶1配位合成Co-MOFs, 并原位生长于碳纤维基底上, 在100 ℃空气氛围下煅烧活化. 通过优化反应体系, 确定了最佳反应条件: 电压为−0.8 V, H_2O_2添加量为60 μL, 最终90 min时四环素的降解率为91%.

关键词　芬顿反应; 电催化; 金属有机框架化合物; 抗生素
中图分类号　O643.3　　**文献标志码**　A　　doi: 10.7503/cjcu20250118

In-situ Construction of Co-MOFs/Carbon Fiber Composite Cathodes and their Efficient Degradation of Tetracycline in the Electro-Fenton System

QIN Caiyi, LI Juan, LI Ying, ZHANG Jiuwen, LONG Hanyi, LI Xinyu,
MI Nan, LIU Jinwei*, LI Hua*
(*College of Life and Environmental Sciences*, *Minzu University of China*, *Beijing* 100081, *China*)

Abstract　The traditional Fenton method catalyzes the H_2O_2 by Fe^{2+} to generate hydroxyl radicals (·OH), which can efficiently degrade antibiotic organic pollutants in water. However, its wide application is limited by the large amount of iron sludge, the difficulty of Fe^{2+} regeneration and the problems of secondary pollution. The electro-Fenton technology combines electrochemistry and the Fenton oxidation process to significantly improve the efficiency of H_2O_2 activation. The use of cobalt-based metal organic frameworks (Co-MOFs) as electric Fenton catalysts has high catalytic activity and stability, which can avoid the generation of iron sludge and achieve the purpose of efficient degradation and removal of antibiotic organic pollutants in water. In this paper, Co-MOFs nanocrystalline materials

收稿日期: 2025-04-21. 网络首发日期: 2025-05-23.
联系人简介: 刘金炜, 女, 博士, 副教授, 主要从事水污染治理的环境功能材料设计、制备及作用机制研究. E-mail: liujinwei@muc.edu.cn
李　华, 女, 博士, 副教授, 主要从事新能源环境功能材料的设计合成及水污染控制方面的研究.
E-mail: lihua@muc.edu.cn
基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22208004)和国家民委重点实验室自主课题项目(批准号: KLEEMA202302)资助.
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22208004) and the Key Laboratory of the National Ethnic Affairs Commission Autonomous Subject Project, China(No.KLEEMA202302).

were grown *in situ* on carbon fiber electrodes, and heterogeneous electric Fenton systems were constructed with the composite material as the cathode and platinum sheets as the anode. By adjusting the preparation method, the type of ligand, the ratio of ligand to metal, the calcination temperature, the system voltage, and the amount of H_2O_2 added, the optimal preparation conditions were explored: under the hydrothermal condition, Co-MOFs were synthesized by 1∶1 coordination of terephthalic acid and cobalt salt, which were grown *in situ* on a carbon fiber substrate, and calcined and activated under 100 ℃ in air. The optimal reaction conditions are: the voltage was −0.8 V and the H_2O_2 addition was 60 μL, and the degradation effect of tetracycline was 91% in 90 min.

Keywords Fenton reaction; Electrocatalysis; Metal organic framework compound; Antibiotic

抗生素是一种能够有效抑制细菌增殖的化学物质，在预防疾病传播和促进动植物生长等方面具有重要作用[1]. 随着全球人口增长和人类预期寿命的延长，大量抗生素通过医疗废水等途径进入水环境体系[2]. 其中，四环素(TC)作为全球产量第二的广谱抗生素，因具有优异的抑菌性能与低成本，被广泛应用于临床治疗、畜牧养殖及农业饲料添加剂等领域，已成为水环境重要污染物之一[3]. 由于TC分子结构中的共轭双键和刚性平面构型赋予其高度稳定性，传统生化水处理方法难以将其高效去除[4,5]. 芬顿法(Fenton法)作为重要的高级氧化技术之一，其利用Fe^{2+}和H_2O_2反应生成强氧化性的·OH，表现出高效的氧化降解抗生素类有机污染物的能力[6]. 但传统的芬顿技术存在铁泥产生量多、反应速率慢等缺点，限制了其实际应用[7]. 电芬顿综合了电化学过程和芬顿氧化过程，充分利用了二者的优势，Fe^{2+}可通过阴极Fe^{3+}得电子获得，加速Fe^{2+}/Fe^{3+}循环. 通过对电催化剂进行合理的设计，可有效提升其活化H_2O_2的效率，在降低成本的同时避免了污泥的产生[8]. 尽管铁基催化剂在电芬顿体系中应用广泛[9]，但其稳定性差、金属溶出率高的问题仍未得到根本解决，所以研究者们进一步研究探索了其它过渡金属，如Cu，Co，Mn，Ce等的电芬顿催化活性. 研究发现，与其它金属(Fe，Mn，Ni)相比，金属钴因其独特的多重价态[Co(0)/Co(Ⅱ)/Co(Ⅲ)]转换机制，展现出更优异的H_2O_2活化性能[10]. 近年来，金属钴在芬顿体系中已有广泛的应用研究，如通过双金属协同效应提升宽pH适应性[11]，定向生成高价钴氧物种以增强氧化能力[12]，以及通过Co纳米合金的界面工程优化催化活性与稳定性[13]. 为进一步提升电芬顿反应活性位点利用率，研究者将目光投向金属有机框架(Metal organic frameworks，MOFs)材料，这类晶态多孔材料具有孔隙率高、密度低、比表面积大、孔道规则、孔径可调以及拓扑结构多样和可裁剪等优点，可为构筑钴活性中心提供理想载体[14]. 因此，选择以Co作为金属中心构筑的MOFs多级有序孔道结构具有独特的金属节点电子结构和配位环境，在电芬顿体系中表现出优异的催化活性[15].

本文尝试探索不同合成方法，如水热合成法、超声合成法和搅拌法，使钴盐与对苯二甲酸(H_2BDC)按一定摩尔比配位生成Co-MOFs纳米晶材料，将Co-MOFs材料原位构筑在碳纤维电极上，形成Co-MOFs@碳纤维(Co-MOFs@CF)复合电芬顿阴极. 这种结构结合了Co-MOFs的高催化活性和碳纤维的优良导电性及稳定性，不仅可避免传统芬顿技术中铁泥产生和Fe^{2+}再生困难的问题，还能显著提升电芬顿体系对水中抗生素类有机污染物的降解效率. 接着通过物理化学表征手段，对所制备催化剂的微观形貌和组成进行分析. 以常用抗生素TC作为模型化合物，通过调控材料的制备方法、配体类型、配体和金属比例、煅烧温度及氛围、体系电压、H_2O_2添加量等因素，确定了最佳的Co-MOFs@CF制备条件和催化降解反应条件，为高效、环保的水污染治理提供了新的思路和方法.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水硫酸钠(Na_2SO_4)、六水合氯化钴($CoCl_2·6H_2O$)、六水合氯化铁($FeCl_3·6H_2O$)、过氧化氢(H_2O_2，质量分数30%)、无水乙醇(C_2H_5OH)、2-氨基对苯二甲酸(NH_2-H_2BDC)、对苯二甲酸(H_2BDC)、碳纤维(CF)、四环素(TC)、*N*,*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、盐酸(HCl)和三乙胺(TEA)，分析纯，国药集团化学试剂有限公司.

Bruker D3 Advance型X射线衍射仪(XRD)，德国Bruker AXS公司；Hitachi S4800型扫描电子显微

镜(SEM)，日本日立高新技术公司；ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)，美国 Thermo Scientific 公司；CHI-630E 型电化学工作站，上海辰华仪器有限公司；TU-1901 型紫 外-可见分光光度计(UV-Vis)，北京普析通用仪器有限责任公司.

1.2 催化剂的合成

1.2.1 碳纤维预处理 将 5 mm 厚的 CF 切成 2 cm×3 cm 大小，依次浸入稀释的盐酸、乙醇和水中，然后用乙醇和超纯水依次超声 30 min，最后在 60 ℃下干燥 12 h 备用.

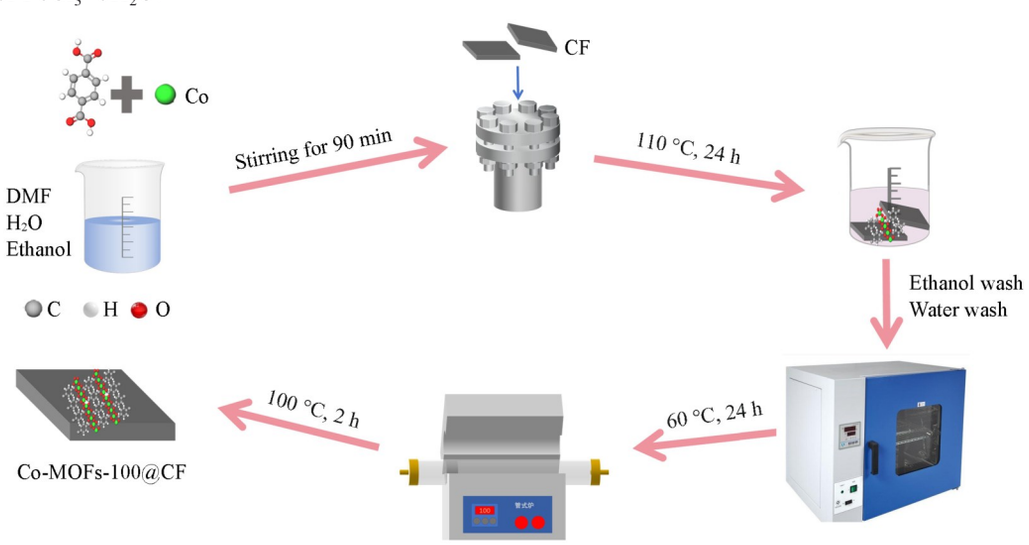
1.2.2 超声法制备 Co-MOFs@CF 超声原位负载法：将 42 mL DMF、6 mL C_2H_5OH 和 6 mL H_2O 加入至 100 mL 烧杯中，混合均匀后加入 0.75~3 mmol H_2BDC，超声 1 h 直至配体全部溶解；向混合溶液中加入 1.5 mmol $CoCl_2·6H_2O$，再迅速加入 1.6 mL TEA，搅拌 15 min 后再超声 1 h 以形成均匀的胶体悬浮液；加入 CF 继续超声 1 h，然后将 CF 取出，在 60 ℃下干燥 24 h，即得到 Co-MOFs@CF.

超声后负载法：按相同的步骤合成胶体悬浮液后，依次用 DMF、C_2H_5OH、去离子水对悬浮液进行离心洗涤共 6 次，转速 5000 r/min，烘干后即得到粉末状的 Co-MOFs，在 10 mL 去离子水中加入 10 mg 粉末充分混合，加入 CF 超声 1 h 后烘干，即得到 Co-MOFs@CF.

1.2.3 搅拌法制备 Co-MOFs@CF 搅拌法与超声法类似，只是通过磁子搅动来代替超声使药品溶解及材料负载.

1.2.4 水热法制备 Co-MOFs@CF 如 Scheme 1 所示. 将 42 mL DMF、6 mL C_2H_5OH 和 6 mL H_2O 加入至 100 mL 烧杯中，混合均匀后再加入 0.75~3 mmol NH_2-H_2BDC，然后向混合物中加入 1.5 mmol $CoCl_2·6H_2O$ 并搅拌 90 min，将最终的混合溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的高压釜中并加入 CF，在 110 ℃的烘箱中静置 24 h. 反应完成后取出反应釜并冷却，将所得悬浮液先后用 C_2H_5OH 和去离子水各洗涤 3 次，再于 60 ℃下干燥 24 h，即得到 Co-MOFs@CF. 最后将 Co-MOFs@CF 在管式炉中以 5 ℃/min 的速率在不同温度(100，200 和 300 ℃)下煅烧 2 h，获得 Co-MOFs-*T*@CF 催化剂(*T* 代表煅烧温度).

水热条件下 Fe-MOFs@CF 的制备与 Co-MOFs@CF 的步骤相同，只需将 1.5 mmol $CoCl_2·6H_2O$ 替换为 1.5 mmol $FeCl_3·6H_2O$.



Scheme 1 Schematic diagram of Co-MOFs-100@CF catalyst electrode prepared by hydrothermal method

1.3 芬顿实验

催化降解实验均在电化学工作站中进行，以所制备的催化剂电极作为工作电极，铂片为对电极，Ag/AgCl 电极为参比电极，电压为−0.8 V，反应过程中持续磁力搅拌，以污染物的降解作为探针反应来评估复合电极的催化性能. 实验体系中 TC 的初始浓度设定为 10 mg/L，Na_2SO_4 的浓度为 0.1 mol/L，并在溶液中加入 60 μL H_2O_2. 实验开始前，将所制备催化剂电极置于反应溶液中搅拌 30 min，以实现吸附-解吸附平衡，然后在设定的时间间隔内，取出 4 mL 反应溶液，用紫外-可见分光光度计测定所取样

品在特定波长(357 nm)处的吸收，通过计算反应溶液吸光度的变化，得到TC的降解速率.

1.4 降解性能评估

为了进一步评估催化剂的降解性能，根据下式计算单位浓度降解效率(UCDE，%·L·mg^{-1})：

$$\mathrm{UCDE}=\frac{D}{c_0} \tag{1}$$

式中：D(%)为降解效率；c_0(mg/L)为四环素的初始浓度.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构与形貌表征

Co-MOFs纳米晶材料的XRD谱图显示出(200)晶面的主衍射峰和其它较弱的衍射峰[图1(A)]，这些衍射峰表明其与先前报道的Co-MOFs[15]具有相同的晶体结构. 在该结构中，Co金属中心与4个氧原子配位，在由对苯二甲酸配体分隔的(200)晶面上形成一个金属层，两个配位层的理论厚度约为2 nm. 经过低温煅烧活化后的样品保留了基本的衍射峰，且峰的强度有所增加. 接着利用XPS探究了Co-MOFs表面的化学信息和元素组成. Co-MOFs的XPS光谱中出现了C，N，O和Co元素的信号. C_{1s}的高分辨率XPS谱图可以拟合出284.3，284.8，285.6和287.8 eV处的4个峰，分别对应于C═C，C—C，C—N和C—O[图1(B)]. Co_{2p}的高分辨率XPS谱图显示出两种不同类型的峰，782.0 eV处的峰可归属于Co^{3+}，而Co^{2+} 788.0 eV处的峰可归属于$Co_{2p3/2}$[图1(C)].

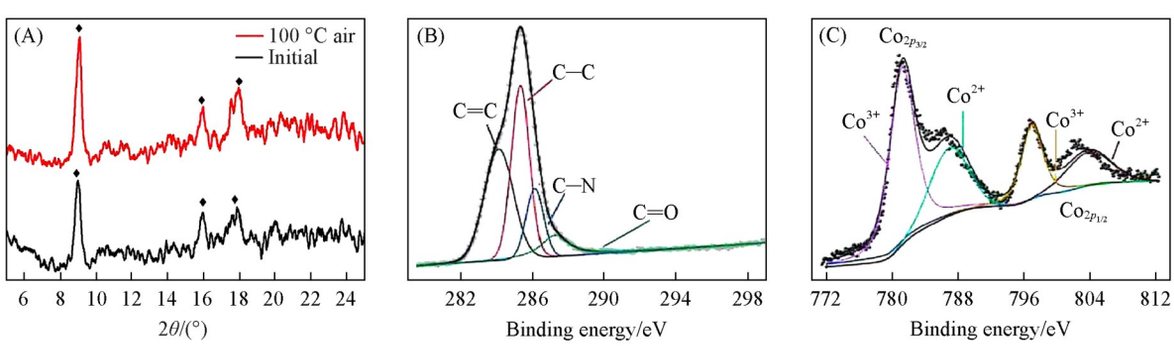


Fig. 1 XRD patterns of Co-MOFs and Co-MOFs-100(A), XPS spectra of C_{1s}(B) and Co_{2p}(C) of Co-MOFs

通过SEM观察了Co-MOFs的微观结构和表面形貌(图2). Co-MOFs呈现六边形片状的晶体形貌，且片状晶体材料呈堆叠的状态，表面光滑. 这种片状的二维MOFs具有较大的比表面积和丰富的表面不饱和金属活性位点，有利于反应物的吸附和活性位点的暴露[16]. Co-MOFs每层纳米片的厚度约为10~20 nm，层之间的距离约为100~200 nm，纳米级的厚度会使电导率大幅增加，从而有利于其电催化性能的提升[17].

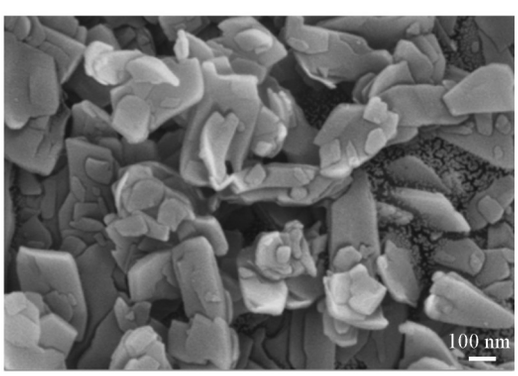


Fig. 2 SEM image of Co-MOFs

2.2 催化剂的电催化性能

MOFs的常见制备方法为超声法和水热法，本文探究了采用超声原位负载、超声后负载、搅拌法和水热法制备Co-MOFs@CF，同时采用超声法合成了Co-MOFs粉末，对比了不同制备方法对降解TC的影响. 从图3可见，超声原位负载和水热法所得Co-MOFs@CF对TC的降解效果更佳，反应90 min时降解率分别达到82%和76%，超声原位负载法可以简单便捷地合成材料，因其快速形成晶体的能力而具有更高的反应速率，但是在实验过程中可以观察到有部分Co-MOFs从CF上剥落的情况；而水热法合成的

MOF因其高结晶度和稳定性可具有更持久的催化性能[18]，故选用水热合成法．相比之下，搅拌法所得Co-MOFs@CF的降解效果较差，主要原因是超声法能够更均匀地分散材料，使活性位点充分暴露，从而提高催化效率；而搅拌法的分散性较差，导致活性位点暴露不足．此外，粉末法和超声后负载法所得Co-MOFs@CF的降解效果也不理想，粉末法由于缺乏载体支持，可能导致材料团聚，减少了与TC的有效接触面积；而超声后负载法虽然利用了超声分散，但材料很容易从CF上脱落，从而降低了催化性能．

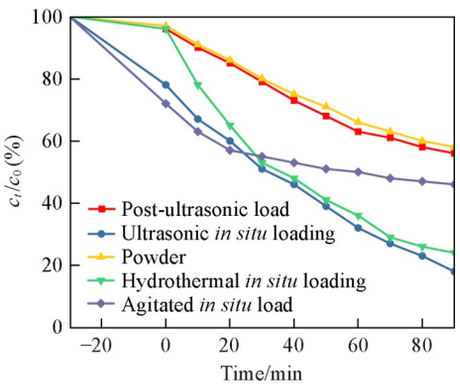


Fig. 3　Degradation efficiency of Co-MOFs@CF prepared by different preparation methods for 10 mg/L TC

不同的配体类型会获得不同的MOF结构以影响降解效果．结果显示，在相同条件下，采用两种配体制备的Co-MOFs@CF对TC的降解效果相近[图4(A)]，配体为H_2BDC时对TC的最终降解率为76%，配体为NH_2-H_2BDC时为70%，相比而言H_2BDC配体提供了更稳定的孔隙结构[19]，或者其不含氨基的特性减少了某些副反应的发生[20]，从而提高了催化效率．出于成本因素和降解效果，接下来选择H_2BDC为Co-MOFs的配体．

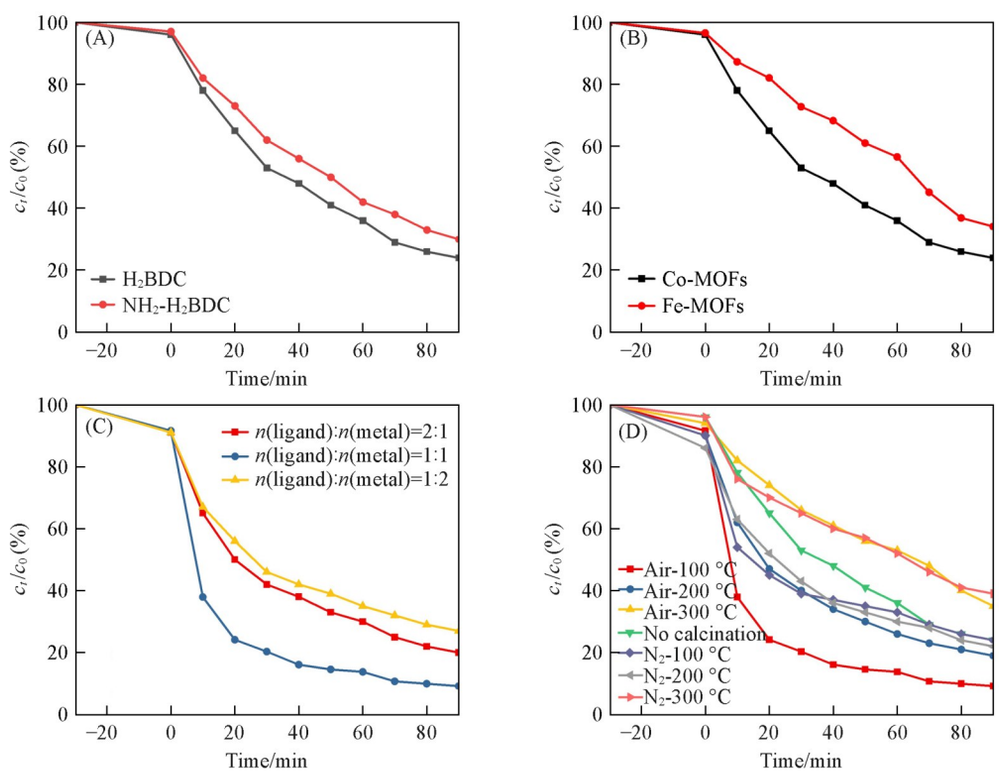


Fig. 4　Degradation efficiency of Co-MOFs@CF prepared with different ligand types(A), metal center(B), metal-to-ligand ratios(C) and under different activation temperatures and atmospheres(D) for 10 mg/L TC

对比了采用不同金属制备的材料对降解效果的影响．由图4(B)可见，降解90 min后，采用以钴为中心的催化剂时，TC的降解率为76%，比以铁为中心的催化剂高出10%左右，这是因为Co-MOFs具有高度有序的多孔结构和高比表面积，在电芬顿体系中能够提供更多的活性位点，可更有效地生成·OH，因此表现出更高的活性[21]；而未经过修饰的Fe-MOFs的结构稳定性较差[22]，可能导致活性位点

的减少，Fe^{3+}的水解反应也会降低反应效率，并且电芬顿过程的循环涉及Fe的还原态和氧化态，受到电芬顿催化剂的低速率常数[23]和电子转移能力的限制[24]. 进一步探究了金属与配体比例对降解结果的影响[25]，经过3组实验(配体与金属盐摩尔比分别为1∶1，1∶2和2∶1)可以明显看出，并不是金属盐的投加量越多越好，在两者摩尔比为1∶1时有最好的去除TC效果[图4(C)]，此时，Co-MOFs能够形成高度有序的多孔晶体结构，金属离子和配体之间形成稳定的配位键，同时保持了足够的活性位点，这些活性位点可以与TC分子发生有效的相互作用.

活化温度及氛围是影响Co-MOFs催化性能的又一重要因素. 由图4(D)可见，将Co-MOFs@CF在空气氛围下活化100 ℃时对TC的降解效果最好. Co-MOFs的活化是为了移除其孔隙中的溶剂分子，从而提高其比表面积和可用孔隙体积. 传统的活化方法往往需要较高的温度，这可能会导致MOFs的结构崩塌[26]. 相比之下，低温活化可以在保持Co-MOFs结构完整的同时有效移除溶剂分子，是一种更为温和且有效的活化手段，也可以使Co-MOFs在CF上的负载更加稳固[27]. 此外，在空气条件下活化的效果远好于氮气条件下的，这是因为在空气氛围下进行低温活化时，Co-MOFs可能会受到氧化，产生的氧化物更有助于污染物的去除[28]. 经过100 ℃低温活化的催化剂对TC的降解率最终达到88%，而当温度高于100 ℃时降解效果下降，说明MOFs结构崩塌[29].

综上所述，最佳的电芬顿阴极的制备条件为：在水热反应条件下，对苯二甲酸与钴盐以摩尔比1∶1配位合成Co-MOFs@CF后，在100 ℃空气氛围下煅烧2 h.

电芬顿过程中外加电压的大小对体系的降解效率起着重要作用. 使用Ag/AgCl作为对电极，电压从−0.4 V开始逐渐降低，当电压降低到−0.8 V时降解效果达到最优，然而进一步将电压降低到−1.0 V时降解效果变差[图5(A)]. 这是因为较高的负电位增大了电极与TC分子之间的静电场，由此产生排斥力，降低了反应速率，这一负效应甚至可以被认为是决定反应速率的因素[30]. 同时，在较高负电压作用下，·OH的产生速率过快，可能会发生自我消耗反应，即·OH之间发生反应形成较稳定的物质，从而减少了用于降解污染物的·OH的数量[31].

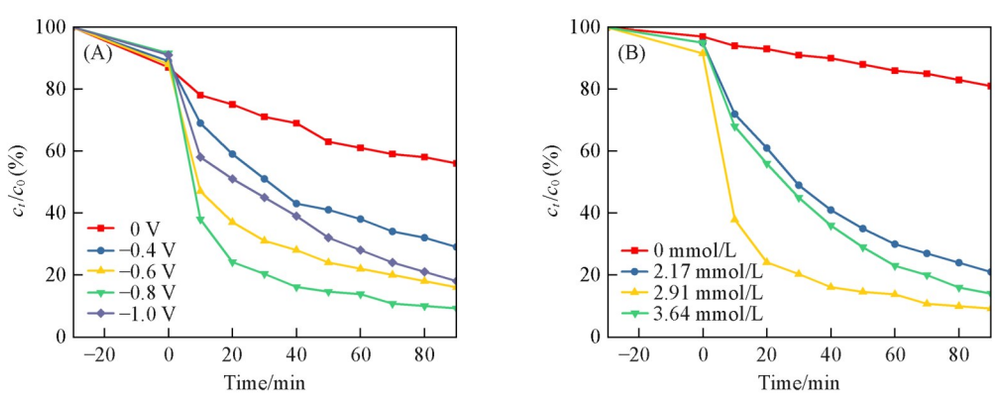


Fig. 5 Degradation efficiency of Co-MOFs@CF for 10 mg/L TC under different voltages(A) and with different amounts of H_2O_2(B)

在芬顿反应中H_2O_2的浓度影响着反应速率[32]. 通常，H_2O_2的浓度和反应效率之间存在一个非线性的关系，即随着H_2O_2浓度的增加，反应效率先上升到峰值，然后随着H_2O_2浓度的继续增大而开始下降. 实验中H_2O_2的投加量分别为0，45，60和75 μL，分别对应于体系中的浓度为0，2.17，2.91和3.64 mmol/L. 如图5(B)所示，随着H_2O_2浓度的增加，TC的降解率先上升后下降. 在H_2O_2浓度较低的情况下，增大H_2O_2的浓度能显著提高反应中产生的·OH数量，此时，·OH具有较高的反应活性，能有效攻击和降解污染物，从而提高反应效率. 当H_2O_2浓度为2.91 mmol/L时，H_2O_2与钴离子的比例达到了最优值，可产生大量的·OH，实现对TC的最高效降解. 当继续增大H_2O_2的浓度至3.64 mmol/L时，反应效率开始下降，这是因为过量的H_2O_2不仅不能有效地转化为·OH，而且会与已经生成的·OH反应，消耗这些高活性的自由基，降低反应的降解效率.

探究了外加H_2O_2和通电对降解实验的影响. 由图6(A)可见, 在添加H_2O_2同时通电的体系条件下, 90 min降解率最大可达到91%, 且前10 min的降解速率非常快. 这是因为在通电情况下, 通过阴极还原Co^{3+}的方法可以连续再生Co^{2+}, 从而维持反应的持续进行. 而在通电的基础上再加入H_2O_2后, 降解率提高了10%左右. 可见, 通电和H_2O_2的结合极大地增强了电化学系统的活性[33]. 最后, 对Co-MOFs@CF进行重复性实验. 以评估Co-MOFs@CF的回收再利用潜力. 由图6(B)可见, 第2次使用时降解效果几乎没有变化, 经过3次循环实验后, TC的降解率仅下降了11%, 说明催化剂具有较好的稳定性.

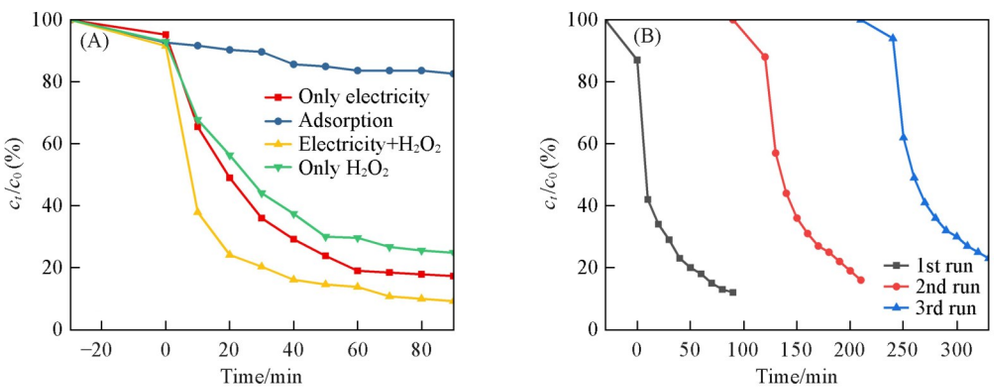


Fig. 6 Degradation efficiency of Co-MOFs@CF for 10 mg/L TC under different conditions(A) and during recycling tests(B)

对比了Co-MOFs@CF与其它芬顿材料(铁基非均相催化剂Fe_3O_4@CF[34]、Co基单原子催化剂CoN_3O[35]、光芬顿催化剂MoO_3-Cu_2O/CN[36])对TC的降解性能(表1). 可见, Co-MOFs@CF在较低的TC初始浓度(10 mg/L)下仍能实现91%的降解效率, 其UCDE为9.100%·L·mg^{-1}, 显著高于Fe_3O_4@CF(4.825%·L·mg^{-1})和CoN_3O(4.745%·L·mg^{-1}). 同时, 虽然Co-MOFs@CF的UCDE略低于MoO_3-Cu_2O/CN, 但体系降解时间显著缩短. 其快速反应的性质归因于MOFs结构的高比表面积和有序孔道提供的丰富的活性位点, 与CF的复合使材料具有更高的导电性, 达到快速降解污染物的目的.

Table 1 Comparison of degradation efficiency of different catalysts

Catalyst	c_0/(mg·L^{-1})	D(%)	Time/min	UCDE/(%·L·mg^{-1})	Ref.
Fe_3O_4@CF	20	96.70	90	4.825	[34]
CoN_3O	20	94.90	120	4.745	[35]
MoO_3-Cu_2O/CN	10	97.75	150	9.775	[36]
Co-MOFs@CF	10	91.00	90	9.100	This work

2.3 Co-MOFs@CF对TC的降解机理

Co-MOFs@CF对TC的降解机理如Scheme 2所示. Co-MOFs@CF中的Co^{2+}可活化溶液中的H_2O_2, 产生具有强氧化性的·OH, 使Co^{2+}被氧化为Co^{3+}; 接着, 阴极丰富的电子将Co^{3+}还原为Co^{2+}, 实现Co^{2+}的再生, 不断进行芬顿反应产生·OH, 降解污染物. 同时, 由于以金属Co为活性中心的Co-MOFs具有独特的金属节点电子结构和配位环境, 表现出良好的催化H_2O_2的能力. 核心反应如下:

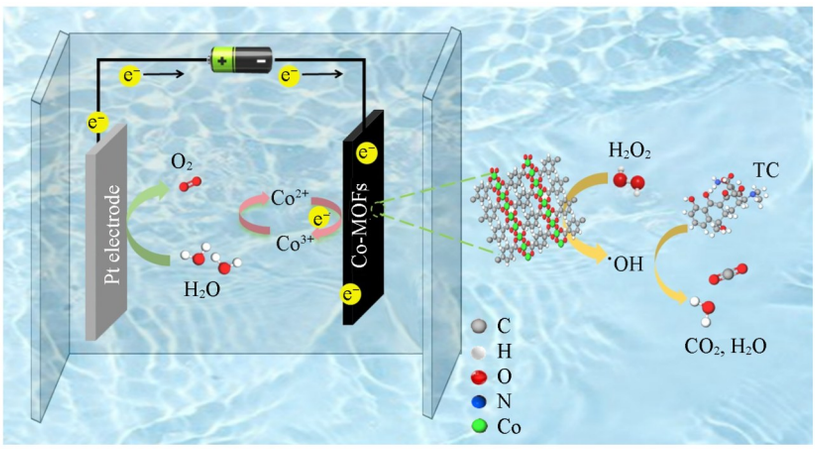
$$Co^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Co^{3+} + {\cdot}OH + OH^- \quad (2)$$

$$Co^{2+} + {\cdot}OH \longrightarrow Co^{3+} + OH^- \quad (3)$$

$$Co^{3+} + e^- \longrightarrow Co^{2+} \quad (4)$$

$$ {\cdot}OH + TC \longrightarrow Intermediates \longrightarrow CO_2\uparrow + H_2O \quad (5)$$

·OH作为一种强氧化剂, 能够有效降解有机污染物, 但其在水相中极短的寿命(通常小于10 μs)严重限制了其作用范围和实际应用效率. 为突破这一限制, 研究提出将催化反应限制在MOFs的纳米孔隙内, 其纳米约束效应可通过以下机制提升降解效率: 当反应发生在MOFs孔道内部时, 有限空间减缓



Scheme 2　Schematic diagram of the electrocatalytic mechanism of Co-MOFs@CF catalytic system in the degradation of TC

了自由基的扩散速率，显著延长了·OH的有效作用时间，使其在反应位点周围的停留时间延长，从而增加了与污染物分子的接触概率．其次，MOFs的多孔结构具有双重功能优势：一方面，其丰富的孔隙提供了大量催化活性位点，使自由基与污染物的接触频率显著增加；另一方面，孔径分布特性可增加污染物分子在材料表面的吸附，实现反应物在活性位点附近的局部富集．这种吸附-催化协同效应进一步强化了降解过程的整体效率．当引入CF构建复合体系时，MOFs的多孔特性与CF的导电性、吸附性产生协同作用，为污染物降解提供了更高效的传质路径和反应界面．通过与高级氧化工艺中的电芬顿相结合，MOFs的纳米限域特性展现出更强的技术兼容性，为污染物降解提供了新的途径．

3　结　　论

制备了Co-MOFs@CF，并将其作为阴极材料，构建电芬顿氧化系统，以TC为模型污染物，探究了该系统对TC的降解能力．系统考察了电极制备方法、配体类型、配体与金属比例、活化温度以及施加外部电压、H_2O_2添加量等对TC降解效率的影响．结果表明，最佳制备和降解条件为：在水热反应条件下，对苯二甲酸与钴盐以摩尔比1∶1配位合成Co-MOFs@CF后，在100 ℃空气氛围下煅烧2 h制成阴极材料，H_2O_2外部投加量60 μL，电压−0.8 V(*vs*. Ag/AgCl)，在此条件下90 min内TC降解率达到91%．基于以上实验结果，提出了降解机制：Co-MOFs@CF中的Co^{2+}与溶液中的H_2O_2反应，产生·OH，这一过程使得Co^{2+}被氧化为Co^{3+}，接着阴极丰富的电子将Co^{3+}还原为Co^{2+}，实现了Co^{2+}的再生，不断进行芬顿反应产生·OH，同时Co-MOFs@CF阴极作为典型的纳米约束结构，大大提高了电芬顿系统的反应效率．循环实验也证明了该系统在废水处理中的应用前景．该复合电芬顿阴极的设计避免了传统芬顿技术的诸多问题，具有高效、环保、节能的特点，为水污染治理提供了新的解决方案．

参　考　文　献

[1] Wang Y., Zhang P., Li F., *Solid State Sci.*, **2024**, *158*, 107763
[2] Wang F., Guo J., Zhu Z., *J. Water Process Eng.*, **2024**, *68*, 106577
[3] Betianu C., Gavrilescu M., *Environment. Engin. Management J.*, **2006**, *5*, 1011—1028
[4] Shu Y., Liang D., *PLoS One*, **2022**, *17*(1), e0261306
[5] Xiao H., Wang Y., Peng H., *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **2022**, *19*(18), 11447
[6] Chen S. F., Zhang S. J., Liu W., *J. Hazard. Mater.*, **2008**, *155*(1), 320—326
[7] Sun W. X., Zhou L. L., Liu G. S., *Chem. Eng. J.*, **2023**, *463*, 142419
[8] Li X., Yang J., Shi X., *Environ. Res.*, **2024**, *266*, 120577
[9] Barhoumi N., Oturan N., Olvera-Vargas H., *Water Res.*, **2016**, *94*, 52—61
[10] Wang S., Lyu Y. Q., Liu X. Y., Li Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(9), 20240247(王爽，吕月琴，刘星宇，李轶. 高等学校化学学报，**2024**，*45*(9)，20240247)

[11] Zheng H., Cheng S., Shen C., Yu W. H., Liu F. Q., *J. Civil Environ. Engin.*, **2021**, *43*(6), 124—133(郑豪, 程松, 沈晨, 于伟华, 刘福强. 土木与环境工程学报, **2021**, *43*(6), 124—133)
[12] Song J., Hou N., Liu X., Antonietti M., Zhang P., Ding R., Song L., Wang Y., Mu Y., *Adv. Mater.*, **2023**, *35*, 2209552
[13] Ma Z., Dong W., Xia Q., *Environ. Chem.*, **2023**, *42*(11), 3976—3985
[14] Ji H., Liu Y., Du G., Huang T., Zhu Y., Sun Y., Pang H., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(6), 943—963
[15] Li X., Li X., Wang B., *J. Hazard. Mater.*, **2022**, *440*, 129757
[16] Cao L., Lin Z., Peng F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*(16), 4962—4966
[17] Zhao W., Peng J., Wang W., *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *377*, 44—63
[18] Minh T. T., Thien T. V., *Hue Univ. J. Sci.*(*Natural Science*), **2017**,*126*(2B), 107—116
[19] Cheng M., Lai C., Liu Y., Zeng G., Huang D., Zhang C., Qin L., Hu L., Zhou C., Xiong W., *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, *368*, 80—92
[20] Narciso J., Ramos-Fernandez E. V., Delgado J., Affolter C. W., Olsbye U., Redekop E. A., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2021**, *324*, 111310
[21] Muthukumar P., Arunkumar G., Pannipara M., *New J. Chem.*, **2023**, *47*(32), 20831—20837
[22] Yang M., Zhou Y., Cao Y., *Appl. Mater. Today*, **2020**, *20*, 100692
[23] Wang N., *J. Power Sources*, **2022**, *517*, 230707
[24] Sun D., *J. Electroanal. Chem.*, **2021**, *899*, 115676
[25] Tao X., Yuan X., Huang L., *RSC Adv.*, **2020**, *10*, 36363—36370
[26] Wang H., Tang C., Wang L., *Appl. Catal. B*: *Environ.*, **2023**, *333*, 122755
[27] Wang Y., *Chem. Eng. J.*, **2021**, *414*, 128940
[28] Zhu Y., Yue K., Xia C., Zaman S., Yang H., Wang X., Yan Y., Xia B. Y., *Nano-Micro Lett.*, **2021**, *13*(1), 137
[29] Chen Y. Y., Tian Y. P., Liu Q. C., Li F., Li Q. M., *J. Mole. Catal.*, **2024**, *38*(1), 63—70(陈一莹, 田亚萍, 刘青翠, 李芳, 李其明. 分子催化, **2024**, *38*(1), 63—70)
[30] Cheng S., Shen C., Zheng H., *Appl. Catal. B*: *Environ.*, **2020**, *269*, 118785
[31] Cao P., Zhao K., Quan X., *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, *238*, 116424
[32] Zhu Y., *J. Hazard. Mater.*, **2021**, *414*, 125517
[33] Yang W., Zhou M., Oturan N., *Electrochimica Acta*, **2019**, *305*, 285—294
[34] Zhao L. F., Wan N., Huang Y. T., Yue T. T., Feng W., *J. Jilin Univ.*(*Science Edition*), **2023**, *61*(4), 982—990(赵龙飞, 万宁, 黄雨婷, 岳彤彤, 冯威. 吉林大学学报(理学版), **2023**, *61*(4), 982—990)
[35] Chao J., Yang X., Zhu Y., Shen J., *J. Colloid Interface Sci.*, **2024**, *673*, 434—443
[36] Cui C. L., Hao Z. H., Shu Y. C., Xu J. X., Wang L., *Acta Mater. Compos. Sinica*, **2025**, *42*(3), 1354—1367(崔春丽, 郝振华, 舒永春, 徐继香, 王磊. 复合材料学报, **2025**, *42*(3), 1354—1367)

(Ed.: Y, K, M)