

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2026.04.019

戴浩然, 李莹, 崔萌萌, 等. 低温活化 Fe_m/Co_n -MOFs@CF 的原位制备及异相电芬顿高效降解四环素性能与机理研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2026, 48(4): 270-280.

低温活化 Fe_m/Co_n -MOFs@CF 的原位制备及 异相电芬顿高效降解四环素性能与机理研究

戴浩然, 李莹, 崔萌萌, 秦彩翼,
李娟, 王朝英, 李华, 刘金炜

中央民族大学 生命与环境科学学院, 北京 100081

摘要: 目前, 水环境中的抗生素污染已引发一系列严峻的环境问题。异相电芬顿(Heterogeneous Electro-Fenton, HEF)技术因能减少铁污泥形成、提高催化剂稳定性并拓宽 pH 适用范围, 在抗生素废水处理领域展现出巨大的应用潜力。常用的铁基材料存在 Fe^{3+}/Fe^{2+} 循环速率慢、后负载材料易脱离等问题, 制约了其实际应用。为此, 通过溶剂热法原位制备了不同 Fe/Co 摩尔比的层状 Fe_m/Co_n -MOFs@CF 材料, 并在低温(100~200 °C)条件下进行活化, 将其作为 HEF 降解污染物的催化剂, 用于四环素(Tetracycline, TC)的降解。结果表明: 所制备的双金属催化剂对 TC 的降解效果优于单金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)材料, 通过优化 Fe/Co 摩尔比、煅烧温度及反应条件, 发现在电压为 -0.8 V vs Ag/AgCl、自然 pH、过氧化氢(H_2O_2)添加量为 60 μ L 的条件下, 经 200 °C 活化的 Fe_2/Co_1 -MOFs@CF(记为 Fe_2/Co_1 -MOFs-200@CF)可在 60 min 内去除约 96% 的 TC。此外, 在 pH 值为 3~11 时, 该催化剂对 TC 均表现出良好的去除效果, 拓宽了 HEF 降解污染物的 pH 适用范围; 在实际水体的处理中也表现出优异的降解性能, 并在 5 轮循环测试后仍保持良好的可重复使用性和稳定性。

关键词: 异相电芬顿; Fe/Co 双金属; 四环素; 降解

中图分类号: O643.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1673-9868(2026)04-0270-11

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



In-Situ Preparation of Low Temperature Activated Fe_m/Co_n -MOFs@CF and Its Performance and Mechanism of Heterogeneous Electro-Fenton for the Efficient Degradation of Tetracycline

收稿日期: 2026-01-07

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(22208004); 国家民委重点实验室自主课题项目(KLEEMA202302)。

作者简介: 戴浩然, 硕士研究生, 主要从事绿色功能材料研究。

通信作者: 刘金炜, 博士, 副教授。

DAI Haoran, LI Ying, CUI Mengmeng, QIN Caiyi,
LI Juan, WANG Zhaoying, LI Hua, LIU Jinwei

College of Life and Environmental Sciences, Minzu University of China, Beijing 100081, China

Abstract: Antibiotic contamination in aquatic environments currently poses a series of serious ecological and health challenges. Heterogeneous Electro-Fenton (HEF) technology has shown substantial application potential in the treatment of antibiotic-laden wastewater due to its ability to reduce iron sludge generation, enhance catalyst stability, and broaden the operational pH range. Conventional iron-based materials are often limited by slow $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ cycling efficiency and poor adhesion of post-loaded catalysts. In this study, a series of layered Fe_m/Co_n -MOFs@CF materials with varying Fe/Co molar ratios were prepared in situ via a solvothermal method and activated at low temperatures (100–200 °C) for use as HEF catalysts in the degradation of tetracycline (TC). The results indicated that the bimetallic catalysts exhibited superior TC degradation efficiency compared to monometallic MOFs. After optimizing Fe/Co molar ratio, calcination temperature, and reaction parameters, it was found that Fe_2/Co_1 -MOFs@CF activated at 200 °C (Fe_2/Co_1 -MOFs-200@CF) achieved approximately 96% TC removal within 60 min under the following conditions: applied voltage of -0.8 V vs Ag/AgCl, natural pH, and H_2O_2 dosage of 60 μL . Moreover, the catalyst maintained high TC removal efficiency over a broad initial pH range of 3–11, demonstrating an extended applicable pH window for the HEF process. It also exhibited satisfactory degradation performance in real water matrices and showed excellent reusability and stability over 5 successive cycles.

Key words: heterogeneous electro-Fenton; Fe/Co bimetal; tetracycline; degradation

人类活动导致的水污染已成为全球范围内日益严峻的环境问题^[1]。20 世纪以来,全球抗生素生产增长迅速,其来源也由天然产物逐步转向人工合成^[2],抗生素在人类活动中的应用愈加广泛。在众多抗生素中,四环素(Tetracycline, TC)因抗菌活性优异、副作用少、价格低廉,成为人类和动物临床治疗中应用极为普遍的广谱抗生素之一,常用于治疗由细菌、立克次体、支原体及衣原体引起的感染性疾病^[3-4]。然而,人体或动物对四环素的吸收量仅占使用总量的一小部分,大部分四环素可通过粪便和尿液排出体外进入环境,从而引发一系列环境问题^[5-6]。四环素对水生生物表现出毒性作用,影响其生长、繁殖及行为,扰乱水生生态系统的稳定性。此外,饮用水源中残留的四环素经人体摄入后长期积累,可导致肠道菌群失衡、过敏反应等健康问题^[7]。因此,开发一种高效去除水体中四环素污染物的技术显得至关重要。芬顿氧化法是高级氧化法(Advanced Oxidation Processes, AOPs)的一种,1894 年由 H. J. H. Fenton 首次提出^[8],近年来在水处理领域发展迅速。传统均相芬顿法借助 Fe^{2+} 与 H_2O_2 反应生成强氧化性的自由基,但存在对 H_2O_2 利用率低、反应条件严苛及二次污染(铁污泥)等问题^[9]。为克服上述局限,研究者提出了异相电芬顿(Heterogeneous Electro-Fenton, HEF)技术。该技术可利用含有催化活性成分的固体催化剂代替金属离子活化 H_2O_2 ,产生大量强氧化性的自由基^[10]。相较于传统均相芬顿,HEF 能避免污泥产生和铁浸出,且催化剂可回收并循环使用,具有明显优势。当前,HEF 领域的研究热点是利用金属、双金属和非金属材料开发稳定、环保且具有高催化活性的阴极材料^[11]。研究表明,HEF 的催化活性主要受限于 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环效率^[12],因此,通过材料优化提高 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环效率,有望提升电极的催化活性。此外,pH 适用范围窄是限制 HEF 应用的另一个重要因素,铁离子析出是导致其 pH 适用范围窄的主要原因,通过引入螯合剂或配体,使其与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 配位,可避免铁离子的析出^[13],从而拓宽其 pH 适用范围。

金属有机框架(Metal-Organic Frameworks, MOFs)材料是由金属离子或离子簇和有机配体通过配位键连接形成的高度多孔的晶体材料^[14],具有孔隙率高、比表面积大、孔隙结构可调、结构多样等优点^[15],被广泛用作 HEF 降解污染物体系的催化剂。基于皮尔逊软硬酸碱理论,MOFs 材料可通过硬酸金属离子

(如 Al^{3+} 、 La^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+})与硬碱配体(如羧酸盐)结合, 形成稳定配合物, 显著拓宽反应的 pH 适用范围^[16]。其中, 铁基 MOFs 材料因催化活性高、稳定性良好、成本较低且制备简便而备受关注^[17]。然而, 单一铁基 MOFs 中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原循环作为限速步骤, 制约了整体降解效率^[18]。双金属 MOFs 可控制单个金属位点的电子结构, 从而调节其催化活性。氧化还原活性金属(如 Co、Cu 等)的加入不仅会加速 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环, 其本身具有的芬顿活性也能促进 H_2O_2 分解为 $\cdot\text{OH}$ ^[19]。王爽等^[20]将 ZIF-67 作为前驱体, 在不同温度下煅烧合成一系列钴基碳材料电催化剂, 用于降解环丙沙星, 但在该反应过程中, 材料以粉末形式投加, 导致回收效率低下。将催化剂固定在载体上有助于分离回收, 且能提高其稳定性^[21]。Fe 和 Co 具有相似的化学结构及离子半径, 能够和对苯二甲酸(H_2BDC)通过六配位形成二维层状结构^[22], 该结构表面有更丰富的可利用活性位点, 在传统电化学领域中应用广泛^[23]。

研究表明, 将催化剂颗粒附着于高空隙度电极上, 可以有效提升电极表面与电解质的体积比, 缓解传质限制, 并可显著增强电芬顿技术在中性和近中性 pH 条件下去除污染物的性能^[24]。碳毡(Carbon Felt, CF)具有导电性良好、比表面积和孔隙率高等特性, 能够以相对较低的成本提供丰富的氧化还原反应位点^[25]。此外, 碳毡表面可以通过氧化或引入其他官能团进行修饰, 这些官能团可以作为 MOFs 前驱体的锚定位点, 引导 MOFs 在碳毡表面均匀生长, 形成界面活性位点^[26]。综合考虑上述因素, 本研究创新地设计并原位制备了一种以碳毡为载体的 Fe/Co 双金属层状 MOFs 材料, 并将其作为 HEF 体系的阴极。为评估该阴极的催化活性, 选择四环素作为模型目标污染物, 考察了不同金属离子摩尔比、不同煅烧温度对材料 TC 去除效果的影响, 并探讨了最佳制备条件下, 即 200 °C 煅烧活化的 Fe_2/Co_1 -MOFs@CF (Fe_2/Co_1 -MOFs-200@CF) 的降解性能及其去除四环素的机理。结果表明, 该材料表现出优异的 HEF 活性, 其降解速率显著高于非均相芬顿(Heterogeneous Fenton, HF)系统和碳毡电降解(Electrical Degradation, ED)系统。此外, 还评估了该材料在不同 pH 值、施加电压及 H_2O_2 浓度下的四环素去除能力, 同时评估了材料稳定性、重复使用性及其在不同废水成分中去除四环素的能力。结果显示, 该材料在复杂废水处理体系中具有广阔的应用前景。本研究为开发适用于真实水生环境中的高效、可持续催化的 HEF 材料提供了新思路, 有望为解决水环境中的抗生素污染问题提供新的技术支撑。

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

六水合氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、对苯二甲酸(H_2BDC)、过氧化氢(H_2O_2)和四环素(TC)购自上海麦克林生化有限公司。二甲基甲酰胺(DMF)、三乙胺(TEA)购自国药化学试剂有限公司。六水合氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、无水硫酸钠(Na_2SO_4)购自北京益利精细化工有限公司。超纯水(电阻率 18.2 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$, 25 °C)由 Millipore 公司 Milli-Q Advantage A10 系统净化得到, 湖水取自紫竹院公园。本研究使用的所有试剂均为分析纯, 未进一步纯化。

Bruker D3 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker AXS 公司; Zeiss Gemini 300 型扫描电子显微镜, 德国卡尔·蔡司股份公司; ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪, 美国 Thermo Scientific 公司; Bruker EMX plus 型电子顺磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; TU-1901 型紫外-可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; CHI-630E 型电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; GSL-1100X 管式炉, 合肥科晶材料技术有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的合成

碳毡(CF)预处理: 将厚度为 5 mm 的碳毡裁剪为 2 cm × 3 cm 的小块, 依次浸泡在稀盐酸、无水乙醇和超纯水中, 超声处理 30 min, 将得到的碳毡在 60 °C 烘箱中烘干备用。

Fe_m/Co_n -MOFs@CF 的原位合成: 采用溶剂热法原位合成 Fe_m/Co_n -MOFs@CF。如图 1 所示, 在 100 mL 烧杯中加入 42 mL DMF, 6 mL 乙醇和 6 mL 超纯水, 制备成混合溶液, 然后将 1.5 mmol H_2BDC 溶于混合溶液中, 超声 1 h 后加入 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 各 1.5 mmol, 随后迅速加入 1.6 mL

TEA 至 Co^{2+} 和 Fe^{3+} 完全溶解, 将混合物搅拌 15 min, 制备成均匀的胶体悬浮液, 再将碳毡加入到混合溶液中。将上述溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 密封恒温加热至 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应 24 h。结束反应后自然冷却至室温, 取出 $\text{Fe}_m/\text{Co}_n\text{-MOFs@CF}$, 用无水乙醇和超纯水清洗至溶液无色, 剩余溶液进行离心处理并烘干。将所得的粉末催化剂和 $\text{Fe}_m/\text{Co}_n\text{-MOFs@CF}$ 在不同温度 (100 、 200 和 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) 下煅烧 2 h, 实现对 $\text{Fe}_m/\text{Co}_n\text{-MOFs}$ 材料的活化, 记为 $\text{Fe}_m/\text{Co}_n\text{-MOFs-T@CF}$ 催化剂 (T 代表温度)。在 Fe 和 Co 的摩尔比分别为 $1:1$ 、 $2:1$ 及 $1:2$ 条件下, 计算 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的理论用量。

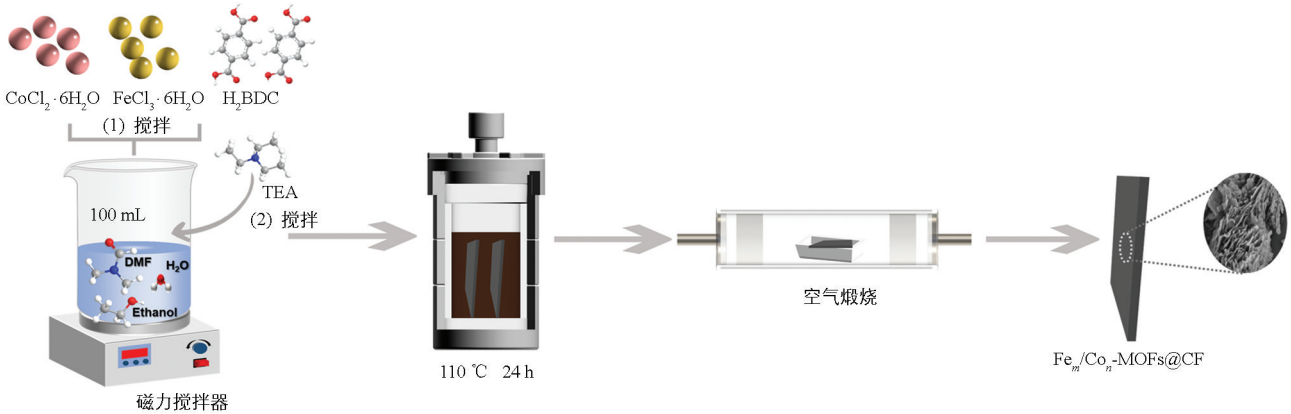


图 1 $\text{Fe}_m/\text{Co}_n\text{-MOFs-T@CF}$ 的合成示意图

1.2.2 降解实验

为检验复合材料对 TC 的催化降解性能, 所有实验均在 CHI-630E 电化学工作站上进行。该工作站配有 3 个电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 铂片 ($2\text{ cm} \times 3\text{ cm}$) 为对电极, $\text{Fe}_m/\text{Co}_n\text{-MOFs@CF}$ 或 $\text{Fe}_m/\text{Co}_n\text{-MOFs-T@CF}$ (实际工作面积 $2\text{ cm} \times 2.5\text{ cm}$) 为工作电极, 通过 TC 降解效率评价工作电极性能。

实验中, TC 的初始质量浓度为 10 mg/L , 以 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 作为电解质。将工作电极固定于电极夹上, 浸入 200 mL 10 mg/L 的 TC 溶液中。反应开始前, 搅拌 30 min 以达到吸附-脱附平衡。然后在外加 H_2O_2 的条件下施加 -0.8 V 外部电压进行降解实验。反应过程中, 按规定的的时间间隔收集 3 mL 反应溶液, 经滤膜过滤后, 用紫外-可见分光光度计测量溶液在 356 nm 处的吸光度, 计算 TC 的降解效率。使用稀 HCl 和 NaOH 溶液调整溶液的初始 pH 至 $3\sim 11$ (未经说明均在自然 pH 下)。

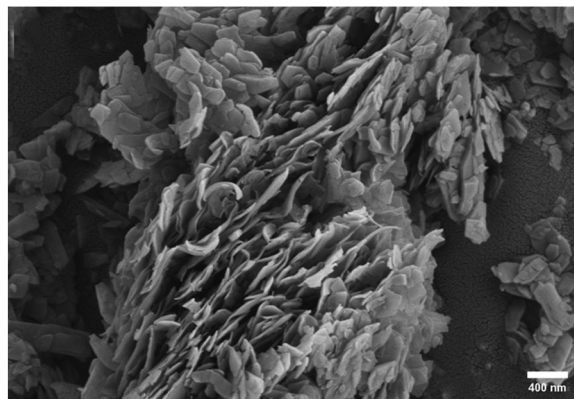
2 结果与讨论

2.1 催化剂的形貌与结构表征

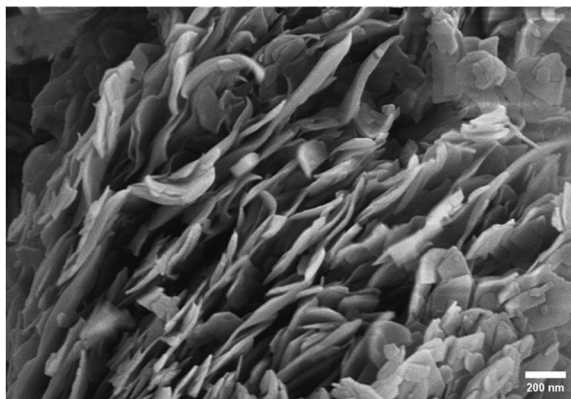
将 Fe 和 Co 摩尔比为 $2:1$ 的前驱体经管式炉 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧后得到的材料记为 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200}$ 。利用扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 对该材料的微观结构和形貌进行表征, 结果如图 2 所示。 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200}$ 呈片状, 展现出明晰的层状结构, 表面平整光滑, 片层排列规整均匀。每层纳米片的厚度为 $10\sim 20\text{ nm}$, 层间距离为 $100\sim 200\text{ nm}$, 样品具有较高的结晶度, 尺寸均匀, 表面平滑。

双金属 $\text{Fe}_m/\text{Co}_n\text{-MOFs}$ 的 X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 谱图与已有研究中 Fe/Co 双金属 MOFs 的 XRD 谱图较为吻合, 主要衍射峰位于 8.86° 、 14.10° 、 15.94° 和 17.85° 处 (图 3), 且衍射峰会随着 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 摩尔比的变化而改变。随着 Co^{2+} 摩尔占比的增大, 其 XRD 衍射图与 Co-MOFs 的衍射图呈现出显著的相似性^[22]。

利用 X 射线光电子能谱 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) 对 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200}$ 进行研究, 以确定其表面元素组成及元素存在形式。图 4 为 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200}$ 的 XPS 全谱以及各元素的 XPS 高分辨率谱图。结果显示, Co、Fe、C 及 O 元素均存在于 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200}$ 的表面。图 4b 为 C 1s 的高分辨率谱图, 2 个子峰分别对应 $\text{C}=\text{C}$ (284.6 eV) 和 $\text{C}=\text{O}/\text{COOH}$ (288.5 eV) 中的碳原子^[27]。图 4c 为 Fe 2p 的高分辨率谱图, 主要包括卫星峰、 Fe^{2+} 特征峰和 Fe^{3+} 特征峰。其中, Fe 2p_{1/2} 被分为 2 个峰, 结合能为



a. 400 nm



b. 200 nm

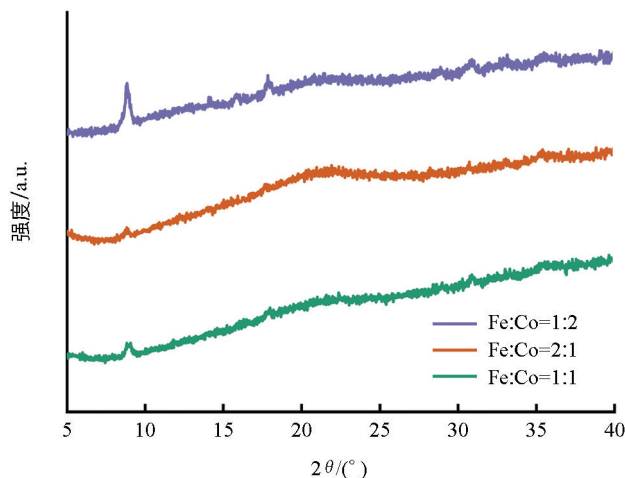
图 2 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200}$ 的 SEM 图像

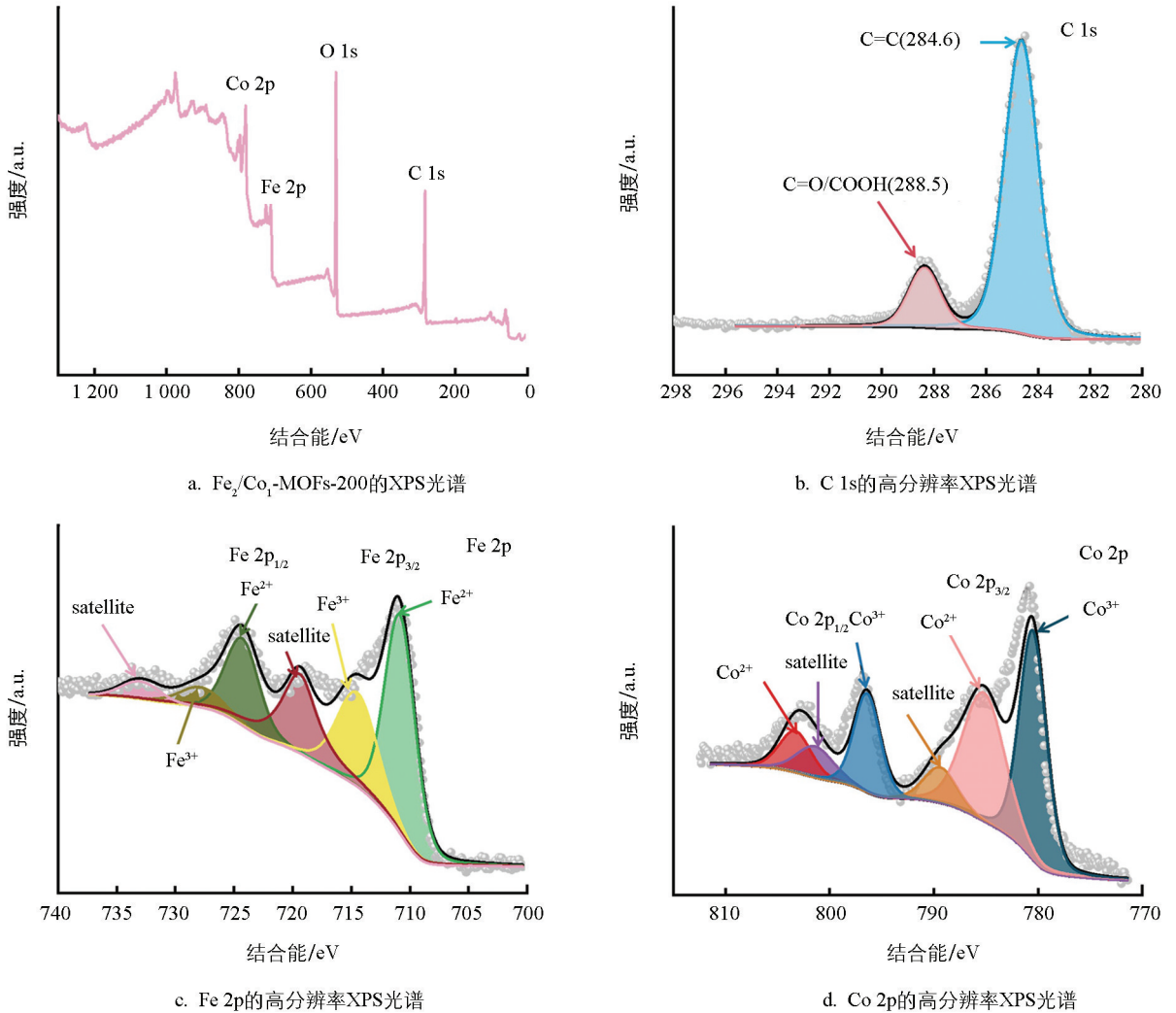
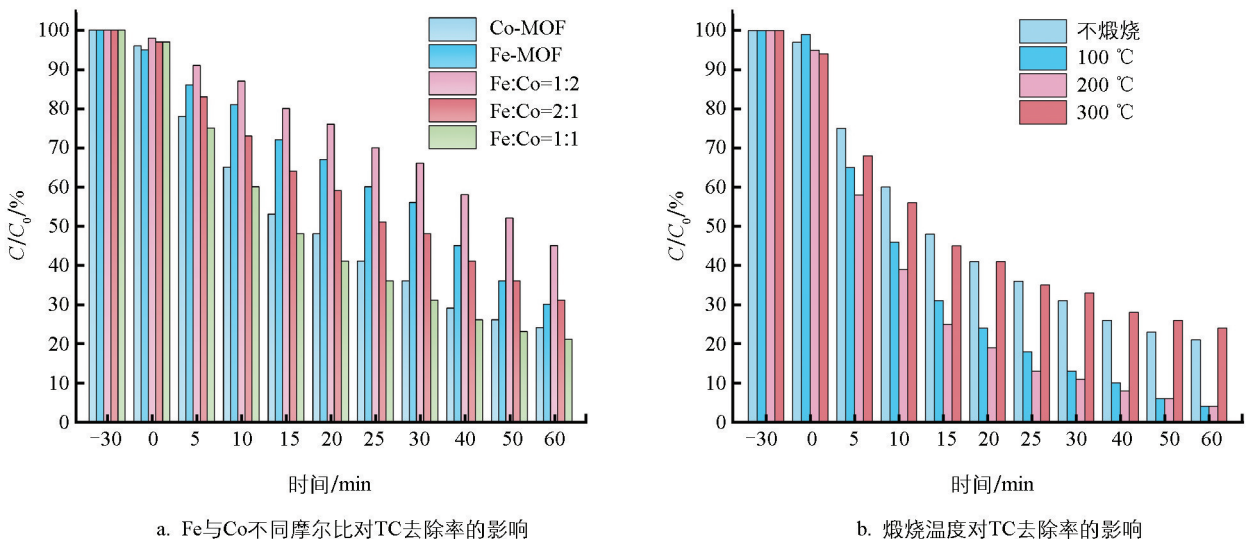
724.3 和 727.8 eV 处的特征峰分别对应 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。与之类似, $\text{Fe } 2p_{3/2}$ 也分为 2 个亚峰, 结合能为 711.0 和 714.5 eV 处的特征峰分别对应 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 。卫星峰结合能分别为 719.4 和 732.9 eV^[28]。图 4d 为 $\text{Co } 2p$ 的高分辨率能谱, 同 $\text{Fe } 2p$ 类似, 也分为卫星峰、 Co^{2+} 特征峰和 Co^{3+} 特征峰。 Co^{3+} 在 780.5 和 796.4 eV 处的衍射峰分别对应 $\text{Co } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Co } 2p_{1/2}$, Co^{2+} 的衍射峰位于 803.3 和 785.2 eV, 卫星峰位于 789.4 和 801.4 eV。

2.2 催化剂的催化性能

以四环素(TC)作为模式污染物, 对经过不同处理的 $\text{Fe}_m/\text{Co}_n\text{-MOFs@CF}$ 及其煅烧产物 $\text{Fe}_m/\text{Co}_n\text{-MOFs-T@CF}$ 的污染物去除能力进行评估(图 5)。首先探究了不同 Fe/Co 摩尔比对催化活性的影响。如图 5a 所示, 当 Fe 和 Co 的摩尔比为 2 : 1 时, $\text{Fe}_m/\text{Co}_n\text{-MOFs@CF}$ 展现出最佳降解效率, 在外加 60 μL H_2O_2 的条件下, 60 min 内对 TC 的去除率接近 80%。这可能是由于 Co 的存在促进了 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 与 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 的相互转化, 依据金属的标准还原电位实现了双金属体系的闭合价态循环^[29]。适宜的煅烧温度可显著提升催化剂的电化学性能。经低温(100~200 $^\circ\text{C}$)煅烧活化后的样品暴露出更丰富的活性位点以及更大的比表面积, 为催化反应提供了更有利的条件。因此, 将 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs@CF}$ 分别在 100、200 和 300 $^\circ\text{C}$ 空气氛围下煅烧, 其降解性能变化如图 5b 所示。与未煅烧的 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs@CF}$ 相比, 经 100、200 $^\circ\text{C}$ 煅烧后的材料降解效果有了显著提升。煅烧温度为 25~100 $^\circ\text{C}$ 时, 首先蒸发物理吸附在 MOFs 的水分; 100~240 $^\circ\text{C}$ 时, 主要损失物理吸附的溶剂(DMF/乙醇)以及化学结合的水分子。随着温度继续升高, 诱发了钴离子氧化过程, 导致某些金属氧化物析出^[30]。300 $^\circ\text{C}$ 时, 材料的降解效率反而降低。综合上述实验结果, 确定了 $\text{Fe}_m/\text{Co}_n\text{-MOFs@CF}$ 的最佳合成条件为 Fe 与 Co 摩尔比为 2 : 1, 煅烧温度为 200 $^\circ\text{C}$, 记为 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 。使用该优化材料, 进行后续实验。

为评估以 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 为阴极为 HEF 体系的催化性能, 将非均相芬顿(HF)体系和电降解(ED)体系作为对照, 探究了 3 个体系中 TC 的降解效果。其中, HF 体系以 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 为多相催化剂, 用于活化 H_2O_2 ; ED 体系仅通电, 不外加 H_2O_2 , 以 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 为阴极。由图 6a 可知, HEF 体系可在 60 min 内达到 96% 的 TC 去除率, 而 HF 和 ED 体系在相同时间内的去除率分别为 25% 和 34%。为深入揭示操作参数对 HEF 系统 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 降解 TC 的影响, 系统研究了电压、pH 值以及初始 H_2O_2 添加量对降解过程的作用机制。如图 6b 所示, 改变外加电压能够优化 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-$

图 3 $\text{Fe}_m/\text{Co}_n\text{-MOFs}$ 的 XRD 衍射图谱

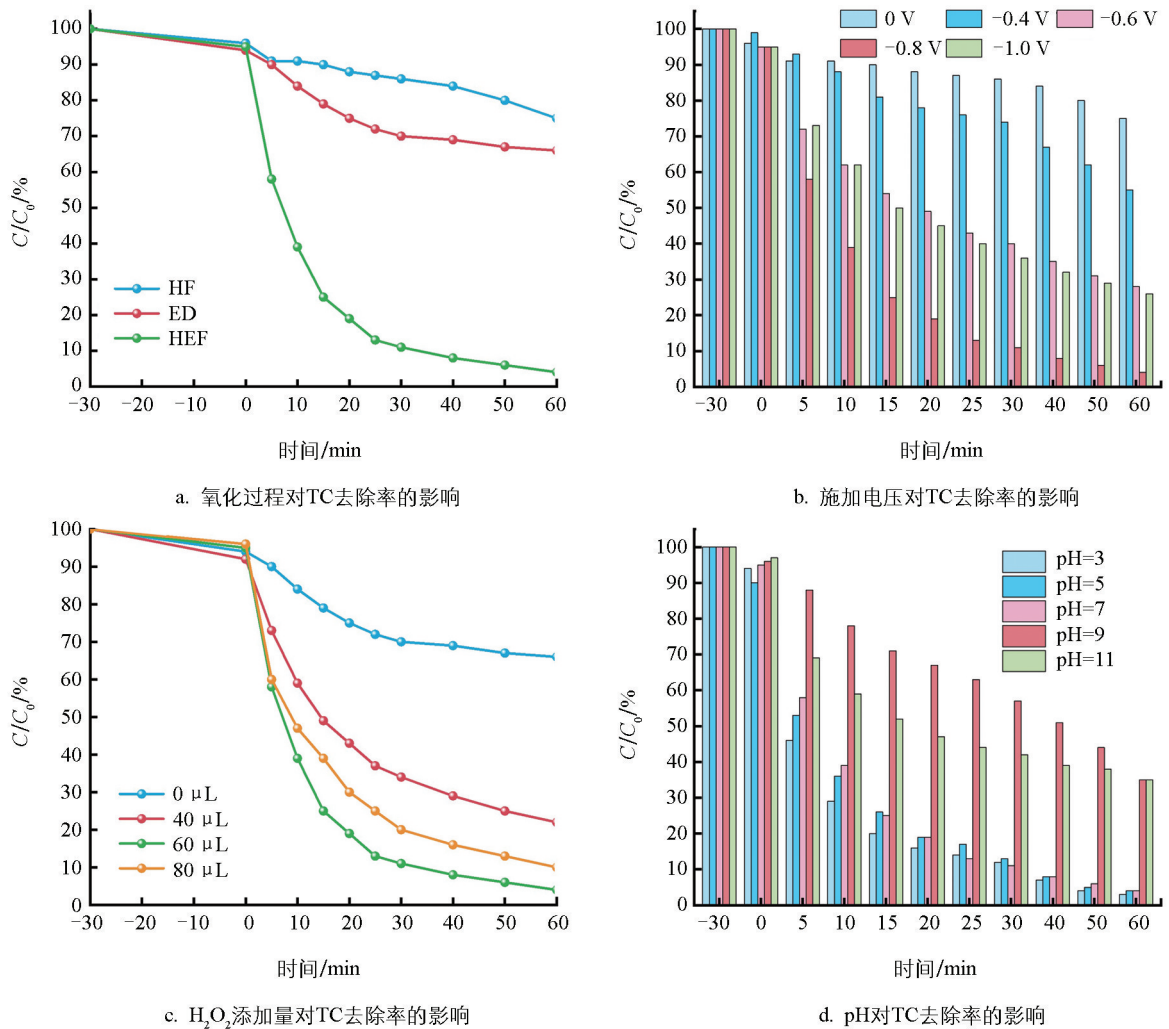
图 4 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200}$ 的 XPS 光谱

实验条件: TC 初始质量浓度为 10 mg/L; 不调整 pH 值; $60\mu\text{L}$ 30% H_2O_2 ; 外加电位为 -0.8 V vs Ag/AgCl; 溶液体积 200 mL。

图 5 制备条件对 TC 去除率的影响

MOFs-200@CF 对 TC 的降解效果。当施加电压为 -0.8 V 时, TC 的降解速率最快, 这可能是由于 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原循环促进了 $\cdot\text{OH}$ 的连续产生, 从而加快了 TC 的降解速率。当电压达到一

定阈值时, 过高的电压会加剧水的电解过程, 产生氢气和氧气, 增加了电能的消耗^[31]。 H_2O_2 添加量对 TC 降解效率的影响如图 6c 所示, 随着 H_2O_2 添加量从 $40 \mu\text{L}$ 增加到 $60 \mu\text{L}$, 分解产生的 $\cdot\text{OH}$ 增加, TC 去除速率加快, 但当添加量增加为 $80 \mu\text{L}$ 时, 降解速率略有下降。这可能是由于过量的 H_2O_2 与 $\cdot\text{OH}$ 反应, H_2O_2 既参与了 $\cdot\text{OH}$ 的产生, 也参与了其消耗^[32]。综合考虑环境因素和 H_2O_2 成本, 确定 $60 \mu\text{L}$ 为最佳添加量。图 6d 为不同 pH 值条件下 TC 的降解情况, 在 pH 值为 3、5、7、9 和 11 时, TC 的降解效率分别为 97%、96%、96%、65%和 65%。碱性条件下降解效率下降, 主要是由于 HO_2^- 的生成消耗了 $\cdot\text{OH}$ ^[32]。总体而言, $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 在 pH 值为 3~11 时均具有良好的催化作用, 突破了传统芬顿反应的 pH 限制。



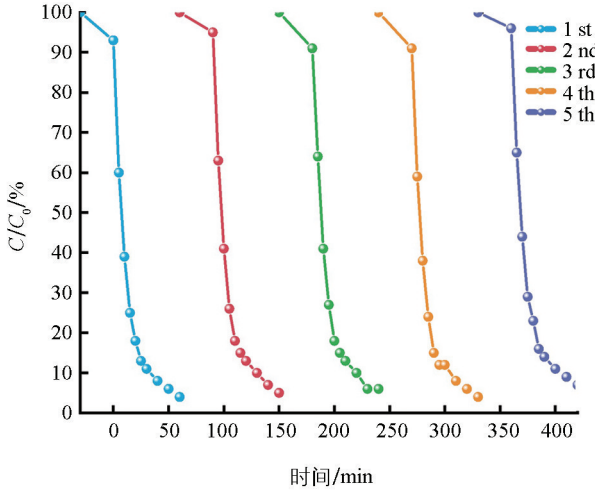
实验条件: TC 初始质量浓度 10 mg/L ; 除 d 外, 不调整 pH 值; 除 c 外, $60 \mu\text{L}$ 30% H_2O_2 ; 除 b 外, 外加电位, -0.8 V vs Ag/AgCl ; 溶液体积 200 mL 。

图 6 不同反应条件下 TC 的降解曲线

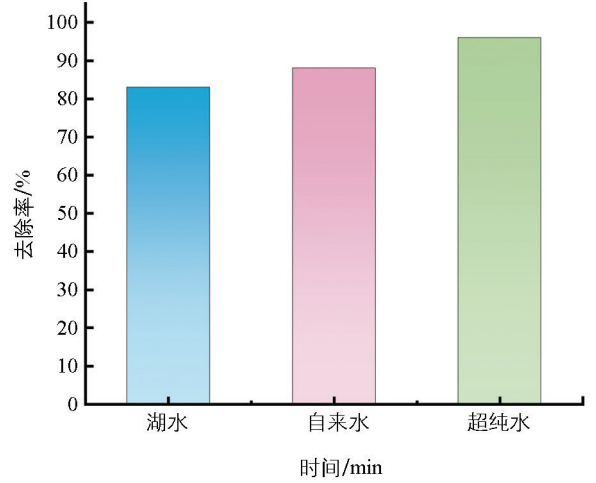
2.3 稳定性和不同水体降解效果

催化剂的稳定性和可重复使用性是评估其在 HEF 系统中催化性能的关键指标。由图 7a 可知, $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 经过 5 次循环降解实验后, 仍保持较高的催化活性, 在相同的反应条件下, TC 的去除率仍可达 93%, 表明其具有良好的可重复使用性。碳毡本身优异的三维结构稳定性, 结合 Fe 与 Co 双金属中心的设计, 共同为该复合材料的结构稳定性提供了保障^[33]。为进一步评价其实际应用潜力, 以北京紫竹院公园湖水和自来水为水基质, 探究 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 在 HEF 体系中对 TC 的降解效果。如

图 7b 所示, 反应 60 min 后, TC 在湖水和自来水基质中的去除率分别为 83% 和 88%, 表明 HEF 体系中, $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 对不同类型实际水体中的 TC 均有很好的降解效果。



a. $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 降解 TC 的稳定性



b. 在不同水基质中 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 的 TC 降解效果

实验条件: TC 初始质量浓度为 10 mg/L; 不调整 pH 值; 60 μL 30% H_2O_2 ; 外加电位为 -0.8 V vs Ag/AgCl; 溶液体积 200 mL。

图 7 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 催化性能的研究

2.4 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}/\text{H}_2\text{O}_2$ 的降解机理

采用电子顺磁共振 (Electron Paramagnetic Resonance, EPR) 技术对 HEF 体系中的 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 进行检测, 进一步阐明活性氧在 TC 降解中的作用。结果显示, 反应进行 30 min 时, 已明显检测到 $\text{DMPO}\cdot\text{OH}$ 的 EPR 信号, 具体表现为 4 个峰值的 EPR 强度比为 1:2:2:1 (图 8)。该结果表明, $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 体系能够有效活化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$, 并对 TC 展现出良好的降解效果。根据上述发现与现有文献, 提出了 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 在 HEF 体系降解 TC 的催化机理 (图 9)。 H_2O_2 与催化剂接触后, 迅速与 Fe^{2+} 和 Co^{2+} 结合, 生成 $\cdot\text{OH}$, 如式 (1) 和 (2) 所示^[34-35]。此外, 生成的 Fe^{3+} 可以从阴极获取电子还原为 Fe^{2+} , 也能被 Co^{2+} 还原; Co^{3+} 同样可从阴极获得电子生成 Co^{2+} ^[28]。因此, Co 不仅在芬顿过程中起到催化剂的作用, 更重要的是加速了 Fe 和 Co 的氧化还原循环, 促进了 $\cdot\text{OH}$ 的持续生成^[29], 显著提升 TC 的降解效率, 如式 (3)~(6) 所示。

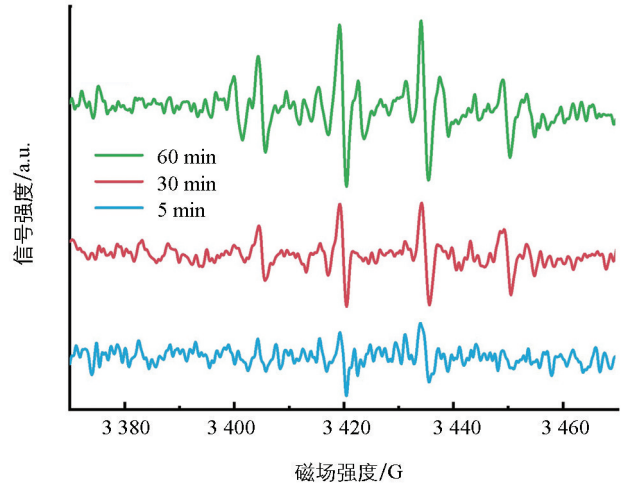
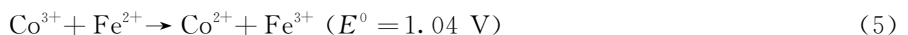


图 8 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 阴极的 EPR 谱图



2.5 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 降解四环素的效率对比

为了更全面地评估 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 对 TC 的降解性能, 检索近期相关文献, 筛选 HEF 体系

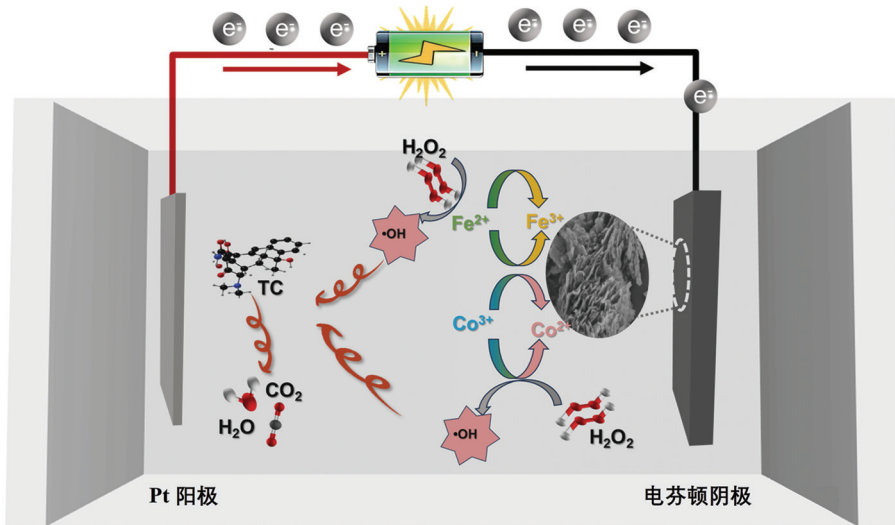


图 9 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 电极在 HEF 过程中的假设机理图

中各类新型材料的降解效率数据, 并与本研究进行对比, 结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 的降解效率优于大部分 HEF 体系催化材料, 并且与非均相光电芬顿 (Non-Homogeneous Photoelectro-Fenton, NHPEF) 体系中 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@CF}$ 材料的降解效率相近^[36-40]。这表明在相同条件下, 本研究制备的 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 材料能够更有效地利用 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$, 从而实现对 TC 的高效降解, 有效降低整个反应的能耗。

表 1 各材料对四环素的降解效率对比

材料	去除率/%	反应时间/min	降解体系	文献
$\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$	96.0	60	HEF	本研究
$\text{CaFe}_{3/4}\text{Ni}_{1/4}\text{O}_3$	92.1	30	HEF	[36]
Fe-Ni LDH@ZIF-67/CC	95.6	60	HEF	[37]
Cu-doped $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$	98.1	120	HEF	[38]
$\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$	90.7	60	HEF	[39]
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@CF}$	97.8	60	NHPEF	[40]

3 结论

综上所述, 本研究通过溶剂热法结合低温活化成功制备了双金属层状催化剂 $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$, 并将其应用于 HEF 体系降解四环素。Fe 和 Co 之间金属电负性的差异促进了双金属中心电子的转移, 从而加快了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 循环的反应过程。该催化剂在 pH 值为 3~11 时, 均能有效去除 TC。在自然 pH 条件下, 60 min 内实现 96% 的 TC 去除率。此外, $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 在 5 次循环试验后仍表现出良好的稳定性和可重复使用性, 并在实际水体四环素污染物处理中表现优异。综上所述, $\text{Fe}_2/\text{Co}_1\text{-MOFs-200@CF}$ 制备方法简单, 催化性能优异, 在低能耗处理四环素废水方面具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] LONG B T. Inverse Algorithm for Streeter-Phelps Equation in Water Pollution Control Problem [J]. Mathematics and Computers in Simulation (MATCOM), 2020, 171(C): 119-126.
- [2] ROBERTS S C, ZEMBOWER T R. Global Increases in Antibiotic Consumption; A Concerning Trend for WHO Targets [J]. The Lancet Infectious Diseases, 2021, 21(1): 10-11.

- [3] CHARUAUD L, JARDE E, JAFFREZIC A, et al. Veterinary Pharmaceutical Residues from Natural Water to Tap Water: Sales, Occurrence and Fate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 361: 169-186.
- [4] LI C N, AWASTHI M K, LIU J, et al. Veterinary Tetracycline Residues: Environmental Occurrence, Ecotoxicity, and Degradation Mechanism [J]. *Environmental Research*, 2025, 266: 120417.
- [5] XU L Y, ZHANG H, XIONG P, et al. Occurrence, Fate, and Risk Assessment of Typical Tetracycline Antibiotics in the Aquatic Environment: A Review [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 753: 141975.
- [6] DAGHRIR R, DROGUI P. Tetracycline Antibiotics in the Environment: A Review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2013, 11(3): 209-227.
- [7] WANG Z W, WEI C H, YU H R, et al. Preparation and Mechanism of Carbon Felt Supported Iron Trioxide and Zero-Valent Iron for Enhancing Anaerobic Digestion Performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 468: 143565.
- [8] BABUPONNUSAMI A, MUTHUKUMAR K. A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process for Wastewater Treatment [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(1): 557-572.
- [9] SOON A N, HAMEED B H. Heterogeneous Catalytic Treatment of Synthetic Dyes in Aqueous Media Using Fenton and Photo-Assisted Fenton Process [J]. *Desalination*, 2011, 269(1-3): 1-16.
- [10] SARAVANAKUMAR N K, PALANI K N. Removal of Pollutants from Pharmaceutical Wastewater through Electro-Fenton Membrane Bioreactor (EFMBR) [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2024, 320: 100768.
- [11] HEIDARI Z, PELALAK R, ZHOU M H. A Critical Review on the Recent Progress in Application of Electro-Fenton Process for Decontamination of Wastewater at Near-Neutral pH [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145741.
- [12] WANG Z N, LIU M Y, XIAO F, et al. Recent Advances and Trends of Heterogeneous Electro-Fenton Process for Wastewater Treatment-Review [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2022, 33(2): 653-662.
- [13] ZHANG Y, ZHOU M H. A Critical Review of the Application of Chelating Agents to Enable Fenton and Fenton-Like Reactions at High pH Values [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 362: 436-450.
- [14] JIAO L, SEOW J Y R, SKINNER W S, et al. Metal-Organic Frameworks: Structures and Functional Applications [J]. *Materials Today*, 2019, 27: 43-68.
- [15] STAVILA V, TALIN AA, ALLENDORF M D. MOF-Based Electronic and Opto-Electronic Devices [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 5994-6010.
- [16] PRAMANIK B, SAHOO R, DAS M C. pH-Stable MOFs: Design Principles and Applications [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 493: 215301.
- [17] SHARMA V K, FENG M B. Water Depollution Using Metal-Organic Frameworks-Catalyzed Advanced Oxidation Processes: A Review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 372: 3-16.
- [18] LIU M Y, FENG Z Y, LUAN X M, et al. Accelerated Fe^{2+} Regeneration in an Effective Electro-Fenton Process by Boosting Internal Electron Transfer to a Nitrogen-Conjugated $\text{Fe}(\text{III})$ Complex [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(9): 6042-6051.
- [19] WANG C, ZHANG W F, WANG J W, et al. Accelerating $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ Redox Cycling in Heterogeneous Electro-Fenton Process via S/Cu-Mediated Electron Donor-Shuttle Regime [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 342: 123457.
- [20] 王爽, 吕月琴, 刘星宇, 等. Co 基碳材料双功能催化剂在电芬顿体系中高效降解环丙沙星 [J]. *高等学校化学学报*, 2024, 45(9): 117-127.
- [21] YAO D D, YANG H P, HU Q, et al. Carbon Nanotubes from Post-Consumer Waste Plastics: Investigations into Catalyst Metal and Support Material Characteristics [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280: 119413.
- [22] WANG Z, WU C W, ZHANG Z, et al. Bimetallic Fe/Co-MOFs for Tetracycline Elimination [J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(28): 15684-15697.
- [23] GONG X Q, CHEN J M, JI L D, et al. A Highly Sensitive Sensing Strategy Based on 2D Bimetallic MOFs and Multi-Walled Carbon Nanotubes [J]. *Microchemical Journal*, 2024, 205: 111135.
- [24] LIU K, YU M L, WANG H Y, et al. Multiphase Porous Electrochemical Catalysts Derived from Iron-Based Metal-

- Organic Framework Compounds [J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(11): 6474-6482.
- [25] HUONG LE T X, BECHELANY M, CRETIN M. Carbon Felt Based-Electrodes for Energy and Environmental Applications: A Review [J]. *Carbon*, 2017, 122: 564-591.
- [26] SUN Z L, LUO Y X, CHEN C Y, et al. Mechanical Enhancement of Carbon Fiber-Reinforced Polymers: From Interfacial Regulating Strategies to Advanced Processing Technologies [J]. *Progress in Materials Science*, 2024, 142: 101221.
- [27] JIANG Y C, LUO M F, NIU Z N, et al. In-Situ Growth of Bimetallic FeCo-MOF on Magnetic Biochar for Enhanced Clearance of Tetracycline and Fruit Preservation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138804.
- [28] HU T, DENG F X, FENG H P, et al. Fe/Co Bimetallic Nanoparticles Embedded in MOF-Derived Nitrogen-Doped Porous Carbon Rods as Efficient Heterogeneous Electro-Fenton Catalysts for Degradation of Organic Pollutants [J]. *Applied Materials Today*, 2021, 24: 101161.
- [29] LI B, SUN J D, TANG C, et al. A Novel Core-Shell Fe@Co Nanoparticles Uniformly Modified Graphite Felt Cathode (Fe@Co/GF) for Efficient Bio-Electro-Fenton Degradation of Phenolic Compounds [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 760: 143415.
- [30] LIU X G, GENG P B, ZHANG G X, et al. Synthesis of 2D Co-MOF Nanosheets and Low-Temperature Calcination Activation for Lithium-Ion Batteries [J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(16): 6527-6536.
- [31] CHENG S, SHEN C, ZHENG H, et al. OCNTs Encapsulating Fe-Co PBA as Efficient Chainmail-Like Electrocatalyst for Enhanced Heterogeneous Electro-Fenton Reaction [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 269: 118785.
- [32] ZHU Y, FAN W H, FENG W Y, et al. A Critical Review on Metal Complexes Removal from Water Using Methods Based on Fenton-Like Reactions: Analysis and Comparison of Methods and Mechanisms [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 414: 125517.
- [33] SHU H, LAI T R, WANG S L, et al. The Interaction between Fe and Co Dual Active Sites for Promoting Ultra-Sensitive Detection of Trace Paraquat [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 480: 148180.
- [34] WANG J, LIU C, FENG J Y, et al. MOFs Derived Co/Cu Bimetallic Nanoparticles Embedded in Graphitized Carbon Nanocubes as Efficient Fenton Catalysts [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 394: 122567.
- [35] JIANG M, WANG X Y, HAN R C, et al. Establishing Photocatalysis-Self-Fenton System over a S-Scheme $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{CuBi}_2\text{O}_4$ for Enhancing TC Removal via In-Situ Generating H_2O_2 and Fe/Cu Dual-Metal Electron Cycle: Radical and Non-Radical Pathways [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 354: 128675.
- [36] LIANG Y L, FENG A C, AL-DHABI N A, et al. Efficient Antibiotic Tetracycline Degradation and Toxicity Abatement via the Perovskite-Type $\text{CaFe}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_3$ Assisted Heterogeneous Electro-Fenton System [J]. *Water Research*, 2025, 279: 123432.
- [37] CHENG S T, WU B Q, PANG Y H, et al. Highly Efficient Heterogeneous Electro-Fenton Reaction for Tetracycline Degradation by Fe-Ni LDH@ZIF-67 Modified Carbon Cloth Cathode: Mechanism and Toxicity Assessment [J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 354: 120336.
- [38] LUO T, FENG H P, TANG L, et al. Efficient Degradation of Tetracycline by Heterogeneous Electro-Fenton Process Using Cu-Doped $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3$: Mechanism and Degradation Pathway [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122970.
- [39] ZHANG J J, QIU S, FENG H P, et al. Efficient Degradation of Tetracycline Using Core-Shell $\text{Fe}@\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ Composite as Novel Heterogeneous Electro-Fenton Catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131403.
- [40] ZHAO L F, WAN N, JIA Z A, et al. Efficient Degradation of Tetracycline: Performance and Mechanism Study of $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{CF}$ Composite Electrode Materials Applied to a Non-Homogeneous Photo-Electro-Fenton Process [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110211.