

铜钴双金属 MOF 催化膜的制备及其活化过氧乙酸和降解染料性能研究

石玉清^{1,2}, 李贵亮^{2,3*}, 刘富^{2,3*}

1. 宁波大学 材料科学与化学工程学院, 宁波 315211;
2. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201;
3. 中国科学院大学 宁波材料工程学院, 宁波 315201)

摘要: 本研究针对现有吸附、膜分离等技术在处理有机污染物废水时的局限性,如效率受限、浓缩污染物仍需进一步处理,基于铜钴双金属有机框架(CuCo-MOF)催化膜的高级氧化体系,高效活化绿色氧化剂过氧乙酸(PAA)实现对印染废水中染料分子的快速降解。通过共沉淀法制备纳米片状CuCo-MOF催化剂,并采用真空辅助组装方式制备CuCo-MOF催化膜(CuCo-CM)。以亚甲基蓝分子作为模型分子,在PAA的作用下,在10 min内,CuCo-MOF可实现约95%的亚甲基蓝降解,而CuCo-CM仅需2 min即可达到相同降解效果,显著提高了降解速率。活性氧淬灭实验表明,体系中单线态氧(1O_2)是主导降解过程的活性物种,同时高价金属物种[Co(IV)]对亚甲基蓝的降解亦存在协同贡献。长期稳定性测试显示,CuCo-CM在24 h后仍能维持约80%的降解效率,且通量保持在110 L/(m²·h)以上。所制备的CuCo-CM可有效实现印染废水中有机污染物的降解,表现出优异的催化性能和运行稳定性,有望用于实际废水的深度处理。

关键词: 过氧乙酸; 双金属 MOF; 高级氧化; 催化膜

中图分类号: TB383.2; TQ426; X703 **文献标志码:** A

文章编号: 1007-8924(2025)04-0053-12

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.04.006

水的回收利用是减轻全球水资源压力的重要战略^[1]。随着经济增长与工业发展,废水中排放量逐年显著增长,废水中通常含有大量的有机污染物,其中多数有机物分子具有较强的化学稳定性和难生物降解的特性,使得这些污染物无法从水体中通过自然衰减有效去除^[2-3]。传统处理技术如吸附法^[4]、紫外线照射法^[5-6]、生物降解法^[7]以及高级氧化工艺

(AOPs)等对顽固性污染物的处理效率较低^[8-10]。膜分离作为低能耗、非相变分离、连续化及模块化技术,可通过孔径筛分或静电排斥来去除污染物分子^[11-12]。然而,被膜截留的污染物分子只是重新进入进料液,形成高浓度的污染物,后续面临通过复杂且成本高昂的技术进行二次处理的问题。同时膜分离技术还面临膜污染问题,导致通量急剧降低,极大

收稿日期: 2025-03-01; 修改稿收到日期: 2025-04-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(52373112)

第一作者简介: 石玉清(2000-),女,安徽安庆人,硕士研究生,主要从事高级氧化催化膜研究。* 通讯作者,李贵亮, E-mail: ligui liang@nimte.ac.cn; 刘富, E-mail: fu.liu@nimte.ac.cn

引用本文: 石玉清,李贵亮,刘富. 铜钴双金属 MOF 催化膜的制备及其活化过氧乙酸和降解染料性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(4): 53-64.

Citation: Shi Y Q, Li G L, Liu F. Preparation of Cu-Co bimetallic MOF catalytic membrane and its performance in activating peracetic acid for dye degradation[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(4): 53-64.

影响分离效率^[13-14]。

将催化剂与膜过程结合的催化膜技术,有效协同膜传质与高级氧化过程,可实现顽固污染物分子的高效降解^[15]。尤其是过渡金属结构中 d 轨道的存在易于得失电子,从而容易参与到化学降解反应过程中^[16]。基于过渡金属构筑的异相类芬顿催化剂已应用于催化膜的研究,金属有机框架材料(MOFs)因其结构可设计性、固有孔隙率和高比表面积等特性备受关注^[17-19]。其中,由单一金属源构筑的单金属 MOFs 演变而来的双金属 MOFs 材料中,双金属的存在更容易进行电子结构和几何结构的优化,进而更有利于催化反应的进行^[20]。例如 Ge 等^[21]将 MOF 设计成二维(2D)纳米片,以增强配位不饱和金属位点的存在,与块体 Fe-Co MOF-74 颗粒相比,在析氧反应中获得更高的反应性。Lin 等^[22]通过具有多金属中心(Co 和 Cu)协同作用的双金属结构加速了钴物种的电子转移循环,实验证明双金属 MOF 物种具有良好的分散性和稳定性,并实现了两性分子污染物优异的降解活性。Guo 等^[23]提出了一种基于双金属 MOF 的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ ZIFs 复合材料,成功应用于过氧乙酸(PAA)激活,展现出优异的催化性能。Co 位点通过 Co(II)/Co(III)氧化还原循环激活 PAA 生成活性氧(ROS),同时包覆的 Fe_3O_4 通过电子传递增强 Co(II)/Co(III)循环。Zn-Co 的协同作用有效抑制了 Co 流失,复合材料在四个循环后仍保持高效催化活性,表明其在环境修复中具有巨大的应用潜力。优异的催化活性归咎于双金属位点的协同作用,主要体现在电子结构可调控、氧化还原特性优化和活性位点增多等方面。不同金属之间的电子相互作用可优化催化剂的能级分布,促进电子转移,提高氧化还原循环效率^[24]。双金属的协同可引入更多 M-N_x、M-O 等活性位点,增强污染物和氧化剂的吸附与活化能力,同时提升材料的稳定性和耐久性^[25]。然而非均相的双金属 MOF 催化剂依旧存在难回收和二次污染的风险,在绿色可循环水处理过程中面临挑战。

氧化剂作为膜催化过程的另一核心组分,对难降解污染物的去除起决定性作用。目前以过一硫酸盐(PMS)及过二硫酸盐(PDS)为主的氧化体系,依赖高氧化电位活性氧物种(如 $\text{SO}_4^{\cdot-}$; 2.5~3.1 V; $\cdot\text{OH}$; 1.8~2.7 V)破坏污染物稳定骨架结构,但伴随产生的铁泥累积及金属盐二次污染(如耦合纳

滤工艺时)严重制约其工程应用^[26]。相较而言,绿色氧化剂过氧乙酸(PAA)兼具多重优势:相较于 H_2O_2 ,其具有较高的氧化还原电位(1.06~1.96 V),而 O-O 键能(159 kJ/mol)更低,O-O 键长(0.147 nm)更长,因此,PAA 需要较少的能量即可生成多种活性氧(ROS);相比 PMS,PAA 在分解后产物环境友好,无卤代副产物和额外盐离子污染,确保水处理的安全性和可持续性,使其在高级氧化技术(AOPs)中展现出优异的催化活化性能和更大的应用潜力^[27]。例如 Guo 等^[28]探讨了 Mo 掺杂对 Fe 基催化剂(Fe@C)在 PAA 激活中的催化性能的影响。 $\text{Fe}_4\text{Mo}_1@$ C 表现出显著的双酚 A 降解速率,远超大多数异相催化剂,且该催化剂体系在 PAA 系统中能够有效减少 BPA(双酚 A)及其中间产物的毒性,确保了处理过程的安全性。

本研究针对传统催化剂难回收、活性位点暴露受限及催化稳定性不足等问题,构筑新型的双金属 CuCo-MOF 催化膜,以实现绿色氧化剂 PAA 的高效活化,来达到印染废水中有机污染物的高效降解的目的。通过共沉积合成 CuCo-MOF 纳米片并通过真空辅助组装成膜。结构与性能分析表明,双金属 CuCo-MOF 相比于单金属 MOF(Co-MOF, Cu-MOF),Cu、Co 之间的协同作用优化了电子结构以促进电子转移,提高了活性位点利用率,有利于催化剂活性的提高。而催化膜形式相比于粉体催化剂,其丰富的孔道结构更有利于氧化剂的激活以及活性氧与污染物之间的有效碰撞,实现高效且稳定的有机物分子去除能力,具有较大的实际应用可能。

1 实验部分

1.1 实验药品

五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),六水硝酸钴 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,对苯二甲酸(TPA),三乙醇胺(TEA),过氧乙酸(PAA),亚甲基蓝(MB),甲醇(MeOH),L-组氨酸(L-His),对苯醌(*p*-BQ),乙醇(EtOH),草酸(OA),无水硫酸钠(Na_2SO_4),氯化钠(NaCl),碳酸钠(Na_2CO_3),硝酸钠(NaNO_3)均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。商用尼龙膜,直径为 50 mm,孔径为 0.22 μm ,购自上海半岛实业有限公司净化器材厂。

1.2 测试与表征

扫描电子显微镜(SEM,S-4800,日立,日本)用来观察催化剂和膜的形态。通过 X 射线光电子能

谱(XPS, Axis SUPRA, Kratos, 英国)和 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE DAVINCI, Bruker, 德国)分析样品的晶体结构。红外光谱(FTIR, Nicolet 6700, Thermo)用来测定 MOF 的化学结构。泡压法膜孔径分析仪(BSD-PB, 贝士德, 中国)用来测试催化膜的孔径分布。紫外可见分光光度计[TU-1810, 浦西科技(中国)有限公司]用来分析滤液中 MB 的浓度。接触角测试仪(OCA25, Dataphysics, 德国)用来测试催化膜的表面浸润性。

1.3 MOF 粉体催化剂和催化膜的制备及性能评价

1.3.1 CuCo-MOF、Co-MOF、Cu-MOF 的制备

CuCo-MOF 粉体催化剂(CuCo-NS):通过共沉淀的方法,将 3 mmol TPA 在 84 mL DMF 中充分溶解,得到溶液 A。再分别将 1.5 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3 mmol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 24 mL(体积比 1:1)乙醇/水的混合溶液中得到 B 液。将混合的 B 液缓慢加入 A 液中,再向混合液中快速加入 3.2 mL TEA,在室温下,700 r/min 转速下搅拌反应 12 h。反应结束后,将得到的悬浊液通过离心进行洗涤和收集,离心转速为 8 000 r/min,离心时间为 5 min,所得沉淀用乙醇和水洗涤三次,收集产物置于 60 °C 干燥箱干燥 10 h。

Co-MOF 和 Cu-MOF 的制备与 CuCo-MOF 的不同之处在于分别单独添加 1.5 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 3 mmol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,其他变量和过程均一致。

1.3.2 CuCo-MOF 催化膜的制备

将 50 mg CuCo-NS 分散于 500 mL 去离子水中,经过超声分散 30 min 后得到分散均匀的分散液(分散液质量浓度为 0.1 g/L),通过真空辅助抽滤方法在 0.01 MPa 压力下组装成膜 CuCo-CM。

1.3.3 CuCo-MOF 粉体催化剂的吸附降解实验

在 50 mL 质量浓度为 10 mg/L 的 MB 溶液中加入 10 mg 粉体催化剂,随后通过磁力搅拌 20 min 达到饱和和吸附。随后,向反应溶液中加入浓度为 2 mmol/L 的 PAA,在固定的时间间隔内(0 min、1 min、5 min、10 min、20 min、30 min、40 min)取出反应液,使用 0.22 μm 的尼龙滤头过滤去除粉体催化剂,通过紫外分光光度计在 664 nm 波长下测定污染物浓度随时间的变化。反应速率常数根据一阶动力学方程计算得出:

$$-\ln \frac{C_t}{C_0} = kt \quad (1)$$

式中: C_0 和 C_t 分别为初始和 t min 时污染物的质量浓度,mg/L; k 为反应速率常数, min^{-1} ; t 为反应时间,min。

1.3.4 CuCo-CM 的降解实验

在室温的条件下,通过死端过滤装置测试 CuCo-CM 的催化降解性能和渗透性。有效过滤面积为 2.02 cm^2 ,通量的计算方式如式(2):

$$J = V / (S \cdot \Delta t) \quad (2)$$

式中: J 为膜通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; V 为滤液体积,L; S 为有效面积, m^2 ; Δt 为过滤时间,h。

1.3.5 活性氧淬灭实验

首先将 10 mg 催化剂分散在 50 mL MB 溶液(10 mg/L),搅拌吸附 20 min 后达到平衡。然后加入 2 mmol/L PAA 和过量的 MeOH、*p*-BQ、L-组氨酸、OA,分别对不同的活性氧进行淬灭,在固定时间间隔(0 min、1 min、5 min、10 min、20 min、30 min、40 min)取样,通过紫外分光光度法测定不同淬灭剂对 MB 降解性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 CuCo-MOF 的形貌结构与性能表征

2.1.1 形貌与结构表征

通过 SEM 对共沉淀法制备的 MOF 材料形貌进行表征。从图 1(a)中可以观察到所制备的双金属 CuCo-MOF 呈现出纳米片状与块体结构共存的形貌特征,这可能是由于纳米片之间较强的范德华作用导致块体结构难以进一步进行层状剥离。进一步通过 XRD 对所制备的 MOF 进行结构表征。对比单一金属源的 Co-MOF、Cu-MOF 以及双金属 CuCo-MOF,如图 1(b),Cu-MOF 和 Co-MOF 均出现明显的信号峰。其中 Cu-MOF 在 $2\theta \approx 6^\circ \sim 30^\circ$ 之间形成衍射峰,形成了类似于 HKUST-1 型 MOF 或 Cu 基层状 MOF 结构,而 Co-MOF 的衍射峰峰形有所不同,表明 Co-MOF 形成了独立的 Co-BDC 结构(如 MIL-53-Co 型 MOF)^[12]。可以观察到,双金属 CuCo-MOF 保留了两种单金属部分的衍射峰,相较于 Cu-MOF,强度有所下降,说明 Cu 和 Co 在 MOF 结构中形成相互作用,而双金属的作用使得结晶度降低,但也使得 MOF 结构无序性增大,会导致更多结构缺陷,可能会导致更大的比表面积,有助于增强催化反应活性^[24]。双金属之间的协同作用主要表现为可能调控 MOF 的电子结构,优化电子分布,促进活性位点的电子转移能力,

利于催化反应的发生^[25]。除此之外,并未在较大角度处观察到金属氧化物的特征峰,说明 Cu、Co 主要是配位的方式嵌入 MOF 框架中,并非形成独立的金属氧化物,也表明 CuCo-MOF 的成功合成。而

CuCo-MOF 的晶体结构更接近 Cu-MOF,表明 Cu 在双金属 MOF 结构中可能占据主导地位,而 Co 的引入可能通过电子效应或氧化还原作用影响催化反应过程。

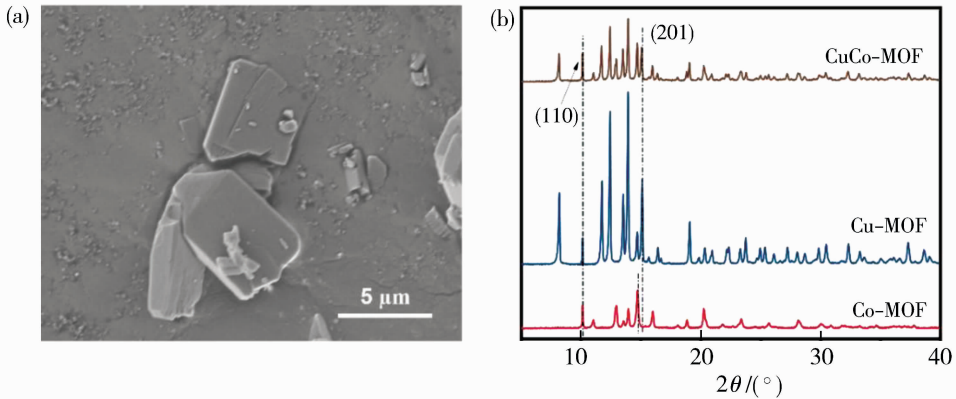


图 1 CuCo-MOF 的 SEM 图(a);CuCo-MOF、Cu-MOF、Co-MOF 的 XRD 光谱(b)

Fig. 1 SEM images of CuCo-MOF (a);XRD spectra of CuCo-MOF, Cu-MOF, Co-MOF (b)

2.1.2 红外光谱分析

利用傅里叶变换红外光谱研究样品中心金属原子与羧酸盐连接体之间的配位状态。观察到 CuCo-MOF、Co-MOF 以及 Cu-MOF 中分别在 $1\ 555\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 521\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 553\ \text{cm}^{-1}$ 以及 $1\ 382\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 371\ \text{cm}^{-1}$ 、 $1\ 381\ \text{cm}^{-1}$ 处出现吸收峰,分别对应于对苯二甲酸(BDC)配体中的羧基($-\text{COO}^-$)的非对称和对称拉伸振动。对应的 CuCo-MOF、Co-MOF 和 Cu-MOF 的分裂值 $\Delta\nu[\nu_{\text{as}}(-\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(-\text{COO}^-)]$ 分别为 $173\ \text{cm}^{-1}$ 、 $150\ \text{cm}^{-1}$ 和 $172\ \text{cm}^{-1}$,两者之间的相互作用低于单齿相互作用,因此证实了所制备的单金属以及双金属 MOF 均是以桥连的方式配位^[29]。而 CuCo-MOF 中 $1\ 148\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰对应着 C-O-C 的拉伸振动。观察可得,CuCo-MOF 的峰形和 Cu-MOF 峰形更接近,表明在 MOF 结构中 Cu 占主导地位,掺杂进的 Co 与 Cu 之间可能发生了协同的效应,影响了羧基的配位而导致轻微的偏移。这些变化可能归因于 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 之间的电子相互作用或不同的配位环境,这通常意味着双金属 MOF 可能具有不同的电子结构催化性能,为进一步分析 MOF 的电子结构和催化性能提供了依据。

2.1.3 XPS 分析

通过 XPS 对 CuCo-MOF 中元素的化学状态进行分析。如图 3(a) 所示,C 1s 的峰分别位于 $284.8\ \text{eV}$ 和 $288.2\ \text{eV}$ 附近,对应于对苯二甲酸结构中

的 C-C 和 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$;O 1s 则在 $531.7\ \text{eV}$ 和 $534\ \text{eV}$ 附近出现两个峰[图 3(b)],这可能归为金属氧化物 M-O 以及 C-O 结构;进一步分析 CuCo-MOF 中 Co 和 Cu 的化学状态,如图 3(c)所示,在 $779.4\ \text{eV}$ 和 $794.9\ \text{eV}$ 附近出现特征峰,并且伴随着卫星峰的存在,其分别对应 $\text{Co}\ 2p_{3/2}$ 和 $\text{Co}\ 2p_{1/2}$ 。对于 Cu 2p 轨道的 XPS 精细谱分析[图 3(d)],其主要峰位置在 $933.5\ \text{eV}$ 和 $954.9\ \text{eV}$ 处,对应 $\text{Cu}\ 2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu}\ 2p_{1/2}$ 。上述结果表明 CuCo-MOF 中存在变价的 Co 和 Cu,有利于催化反应的发生。

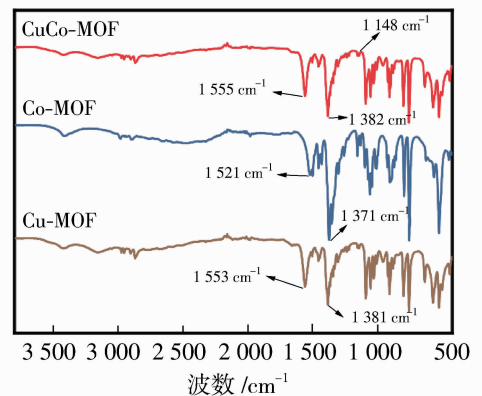


图 2 CuCo-MOF、Cu-MOF、Co-MOF 的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of CuCo-MOF,

Cu-MOF and Co-MOF

2.2 催化降解性能

2.2.1 单双金属 MOF 的催化降解性能

以印染废水中常见的 MB 分子作为模型污染

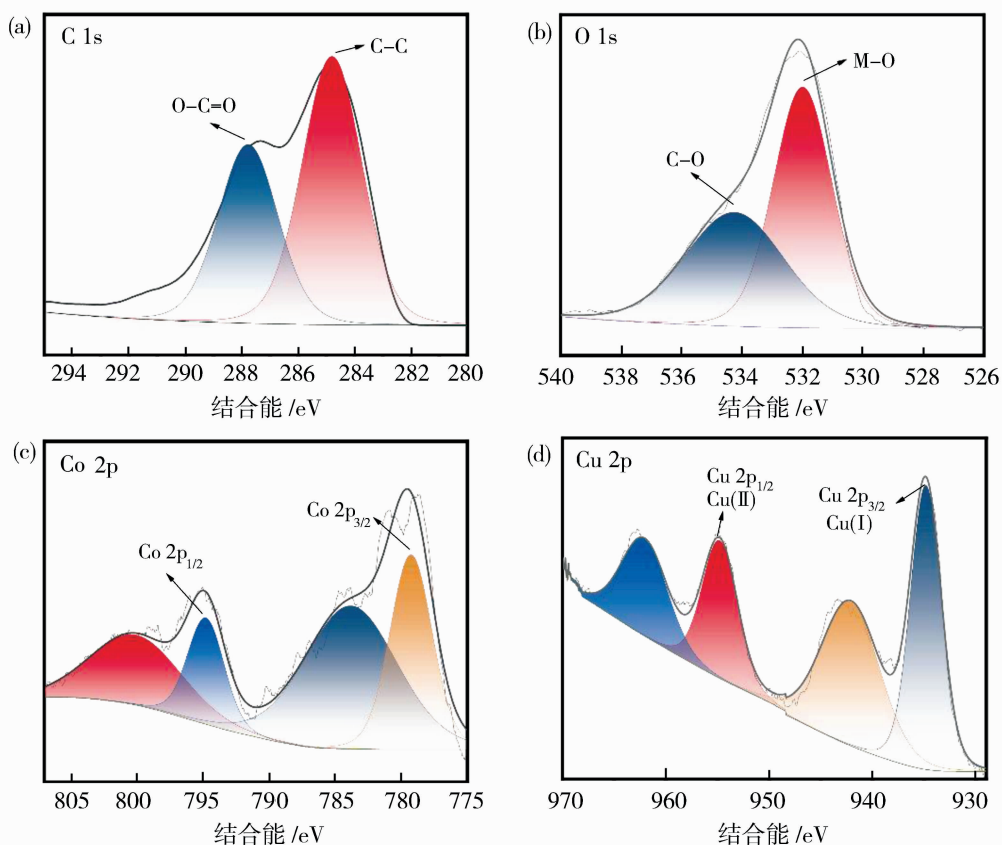
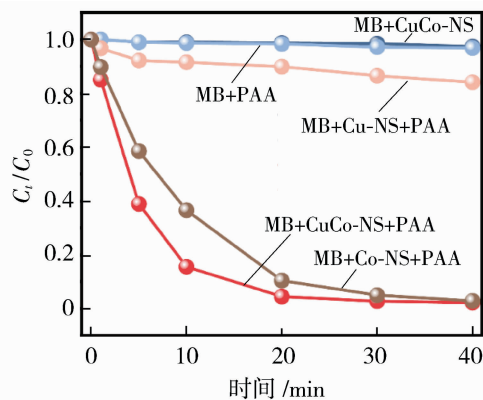


图 3 CuCo-MOF 的 XPS 光谱: C 1s (a); O 1s (b); Co 2p(c); Cu 2p(d)

Fig. 3 XPS spectra of CuCo-MOF: C 1s (a); O 1s (b); Co 2p(c); Cu 2p(d)

物,探究 MOF/PAA 的催化降解性能。如图 4 所示,当仅在 CuCo-MOF+MB 或 MB+PAA 存在的情况下,MB 几乎没有被降解,说明单纯的 PAA 或者 CuCo-MOF 难以单产生活性物种,并不是活性位点所在。添加 Cu-MOF+PAA 时,MB 的降解速率较低;在 Co-MOF+PAA 存在情况下,降解速率显著提升;而在 Cu/Co 双金属协同作用下, CuCo-MOF/PAA 体系对 MB 的降解性能显著优于单金属 MOF 体系,其优势主要源于双金属间的协同效应:Cu 与 Co 通过互补的氧化还原行为促进电子转移,加速 PAA 中 O-O 键断裂并高效活化生成多种活性氧物种,包括高氧化能力的高价金属和广谱活性的 $\cdot\text{OH}/^1\text{O}_2$,多路径协同攻击 MB 的分子结构^[30-31];同时,双金属框架通过电荷平衡稳定活性位点,并减少反应中间产物在催化剂表面的堆积,从而在提升降解速率的同时维持长效催化稳定性,实现 MB 的高效持续去除^[32]。以上结果进一步验证了双金属 CuCo-MOF 在高级氧化降解污染物中的优势。



实验条件: MB 质量浓度 10 mg/L, PAA 浓度 2 mmol/L, 催化剂质量浓度 0.2 g/L, 初始 pH 7.8, 温度 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$

图 4 CuCo-MOF 相关体系降解 MB 性能

Fig. 4 Comparison of degradation performance of MB by CuCo-MOF related systems

2.2.2 CuCo-MOF 用量和 PAA 浓度对 MB 催化降解性能的影响

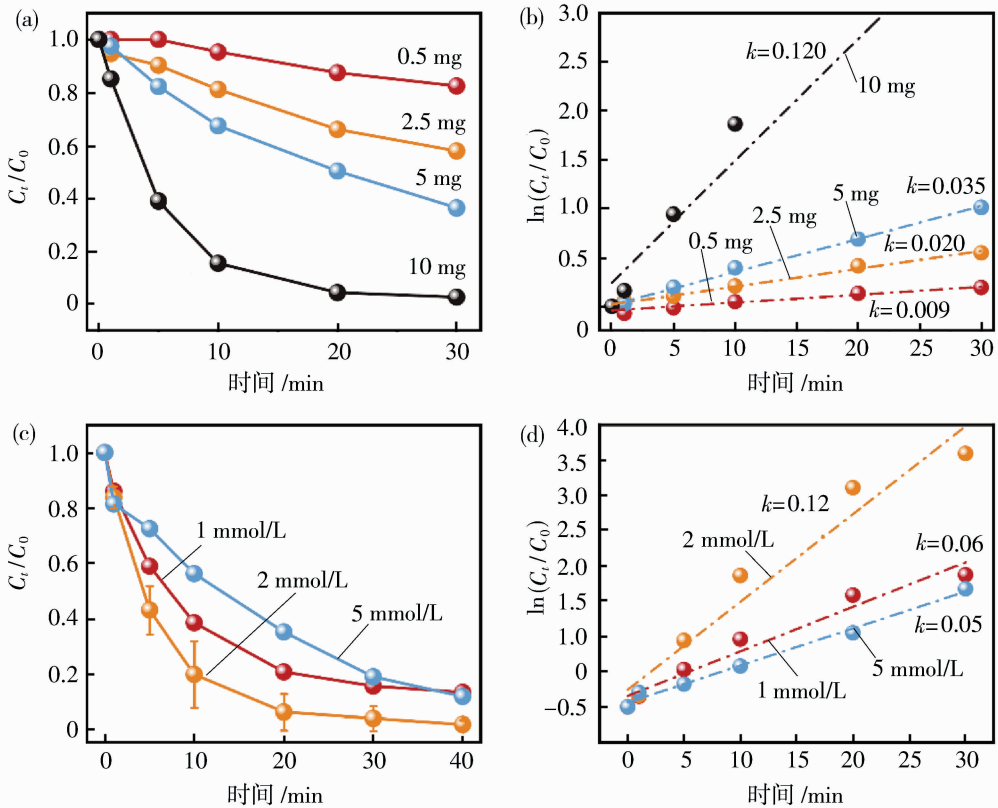
探究 CuCo-MOF 催化降解 MB 过程中催化剂投加量和 PAA 浓度的影响。图 5(a)显示不同催化

剂投加量(0.5 mg、2.5 mg、5 mg、10 mg)对 MB 降解的影响,可以看到随着催化剂用量的增加,MB 的降解速率显著提高,其中 10 mg CuCo-MOF 体系降解最快。图 5(b)进一步通过一阶动力学拟合不同催化剂投加量下的降解速率,发现 10 mg CuCo-MOF 的速率常数($k=0.120 \text{ min}^{-1}$)最高,说明催化剂提供的活性位点数量对 PAA 活化效率至关重要。图 5(c)研究了不同 PAA 浓度(1 mmol/L、2 mmol/L、5 mmol/L)对 MB 降解的影响,发现适量增加 PAA(2 mmol/L)可促进降解,而高浓度 PAA(5 mmol/L)可能因自由基淬灭效应降低降解效率。图 5(d)通过一阶动力学拟合不同 PAA 浓度的降解速率,发现 2 mmol/L PAA 体系的 k 值最高($k=0.12 \text{ min}^{-1}$),进一步验证了 PAA 过量可能导致活性物种耗散,从而抑制降解反应。结果表明,CuCo-MOF 催化降解 MB 受催化剂负载量和 PAA

浓度的调控,平衡原子经济性以及催化活性,最优条件为 10 mg CuCo-MOF 和 2 mmol/L PAA,可实现高效降解。

2.2.3 溶液 pH、MB 浓度以及环境阴离子对催化性能的影响

进一步探究了初始污染物浓度、pH 及共存阴离子对 CuCo-MOF 催化降解 MB 性能的影响。图 6(a)显示了不同初始 MB 质量浓度(5 mg/L、10 mg/L、20 mg/L、30 mg/L)对降解过程的影响。结果表明,较低 MB 质量浓度时(5 mg/L 和 10 mg/L),降解速率较快,而较高 MB 质量浓度(20 mg/L 和 30 mg/L)则导致降解速率显著降低,可能是由于活性物种不足,过高浓度的污染物造成催化剂活性位点的包埋和竞争作用。图 6(b)采用一阶动力学模型对降解过程进行拟合,结果显示,MB 质量浓度较低时,降解速率常数(k)更大,其中 5 mg/L 体



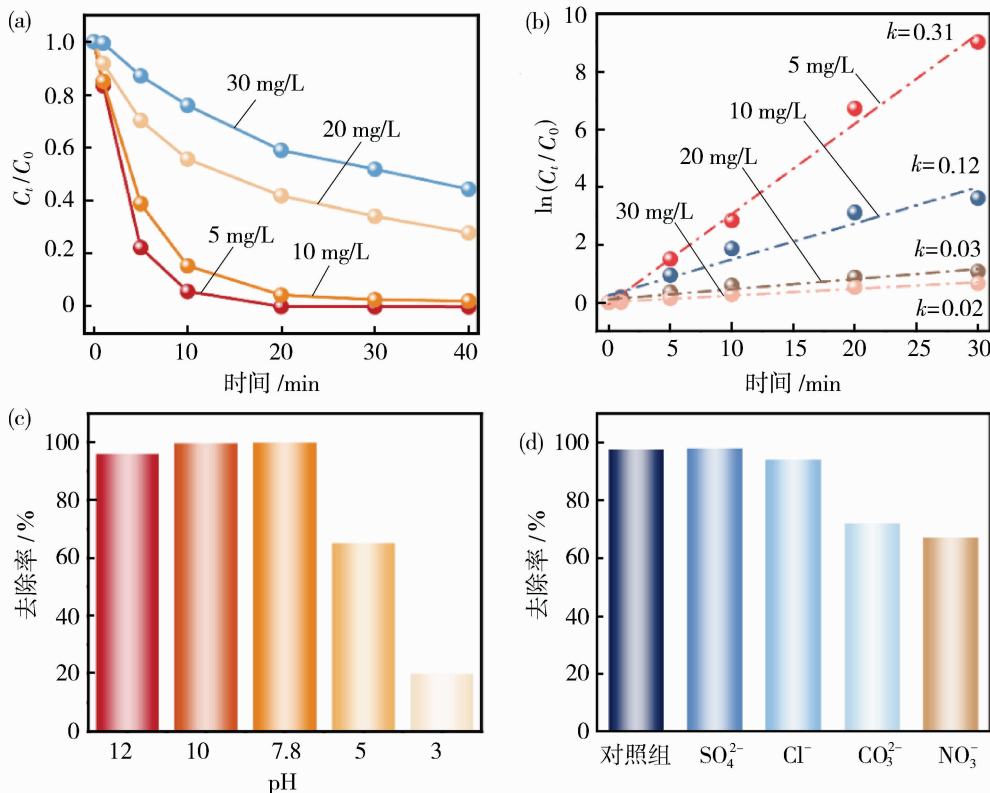
实验条件: MB 质量浓度 10 mg/L, 初始 pH 7.8, 温度 $(20 \pm 5) \text{ }^\circ\text{C}$

图 5 不同 CuCo-MOF 添加量对 MB 降解性能的影响(a)和对应的一阶反应动力学拟合图(b); 不同 PAA 浓度对 MB 降解性能的影响(c)和对应的一阶反应动力学拟合图(d)

Fig. 5 Effects of different CuCo-MOF additions on the degradation performance of methylene blue (a) and the corresponding first-order reaction kinetics fitting plots (b); effects of different PAA concentrations on the degradation performance of methylene blue (c) and the corresponding first-order reaction kinetics fitting plots (d)

系的 $k = 0.31 \text{ min}^{-1}$, 30 mg/L 体系的 $k = 0.02 \text{ min}^{-1}$, 进一步验证了较高 MB 浓度会降低 CuCo-MOF 催化 PAA 体系的降解效率。图 6(c) 探究了 pH 对 CuCo-MOF 催化降解性能的影响, 发现碱性条件 (pH=10~12) 下 MB 的去除效率最高, 而在酸性条件 (pH=3) 下去除率显著降低。这主要是由于碱性条件下 PAA 更易生成高效活性氧物种 (如 $^1\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$), 并且 MB 作为一种阳离子染料在碱性条

不同共存阴离子 (SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^-) 对 MB 降解的影响。结果表明, SO_4^{2-} 的存在未显著影响降解效率, 而 Cl^- 和 CO_3^{2-} 略微降低了去除率, NO_3^- 影响最大, 可能是由于 NO_3^- 竞争性消耗活性氧物种, 抑制了降解反应。整体而言, CuCo-MOF 在适宜的污染物浓度、碱性条件及共存离子的环境下可实现高效催化降解, 优化这些因素有助于提高 PAA 体系的活化效率和降解能力。



实验条件: PAA 浓度 2 mmol/L, 催化剂质量浓度 0.2 g/L, 阴离子浓度 10 mmol/L, 温度 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$

图 6 MB 浓度对降解性能的影响(a)和对应的一阶动力学拟合图(b); pH 对 MB 降解性能的影响(c);

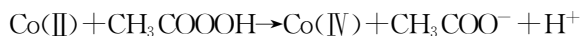
不同阴离子对 MB 降解的影响(d)

Fig. 6 Effect of methylene blue concentration on the degradation performance (a) and the corresponding first-order kinetic fitting plots (b); effect of pH on the degradation performance of methylene blue (c); effect of different anions on the degradation of methylene blue (d)

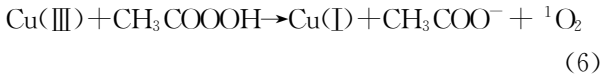
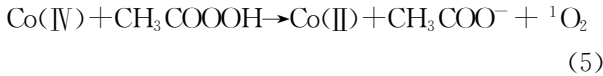
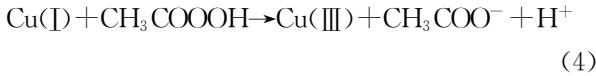
2.2.4 活性氧捕获

为了研究活性氧 (ROS) 在 CuCo-MOF 活化 PAA 降解 MB 过程中的作用, 进一步利用过量对苯醌 (p -BQ)、甲醇 (MeOH)、L-组氨酸 (L-His) 以及草酸 (OA) 作为清除剂, 对体系中超氧阴离子自由基 ($\cdot\text{O}_2^-$)、羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)、单线态氧 ($^1\text{O}_2$) 以及高价金属 $[\text{Co}(\text{IV})=\text{O}]$ 对 MB 的降解进行了实验^[35-36]。如图 7 所示, L-组氨酸在体系中的共存能

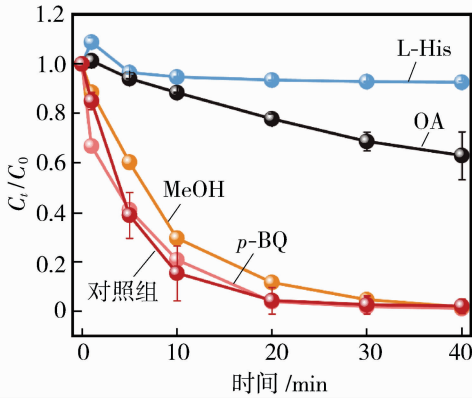
导致降解效率被极大抑制, 抑制率约为 95%, 表明 $^1\text{O}_2$ 对 MB 的去除率起主导作用。此外, OA 的引入导致体系中 MB 降解的轻微抑制, 高价金属主导的电子转移过程对 MB 的降解有一定的贡献, 而 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 的作用可忽略不计。可以推测, CuCo-MOF 活化 PAA 可能通过以下反应过程实现 MB 的降解:



(3)



低价态的 Co 和 Cu 与过氧乙酸反应生成高价金属,在高价金属的强氧化作用下,PAA 的 O—O 键进一步断裂生成¹O₂,成为体系中主要的活性物种,而共存的高价金属也具有一定的贡献。



实验条件:MB 质量浓度 10 mg/L,PAA 浓度 2 mmol/L, 催化剂质量浓度 0.2 g/L,[p-BQ]=[MeOH]=[L-His] = [OA]=10 mmol/L,初始 pH 7.8,温度(20±5) °C

图 7 不同活性氧捕获剂对降解过程的影响

Fig. 7 Effect of different reactive oxygen capture agents on the degradation process

2.3 CuCo-CM 的形貌结构表征

将制备得到的 CuCo-MOF 经过超声分散后,通过真空抽滤装置将得到的分散液抽滤到商用的有机尼龙膜上,得到组装的 CuCo-CM 催化膜。如图

8(a)所示,膜表面整体致密,从断面图[图 8(b)]上可以看出,优化后的 CuCo-CM 厚度大约在 10 μm (4.95 mg/cm²)。但由于纳米片之间强烈的作用力,仅靠溶剂的分散作用以及超声剪切并未能有效打破结合力,使得纳米片与部分纳米块体共存的现象存在,催化膜结构中呈现出大量的通道,这反而为分子的传输提供了更多的传质路径,同时使得更多的催化位点得到暴露,提高了膜与 PAA 以及有机污染物分子的接触面积,有利于在快速渗透过程中实现高效催化降解。

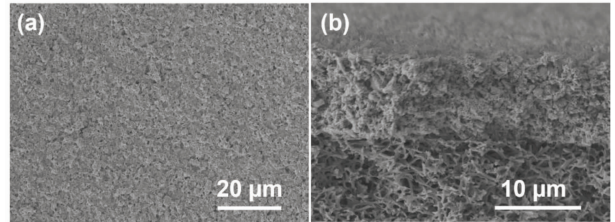


图 8 CuCo-CM 表面(a)及断面(b)的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of the surface (a) and the cross section (b) of CuCo-CM

2.3.1 CuCo-CM 的孔径分布和浸润性测试

利用孔径分析仪和接触角分析仪测试了 CuCo-CM 的孔径分布及其表面润湿的情况。由图 9(a)可观察到膜的孔径主要集中在 200~300 nm,属于微滤级别,表明其具有较大的孔道,有利于水分子的快速渗透,同时也能为污染物和活性氧提供较小的反应空间,促进催化反应的发生。并且孔径分布较为均匀,说明片层或者棒状的 CuCo-NS 在抽滤过程中形成了较为稳定的堆积结构,为膜的高通量和低阻力过滤性能提供了保障。图 9(b)反映了 CuCo-CM 的接触角变化,可以看到初始接触角较

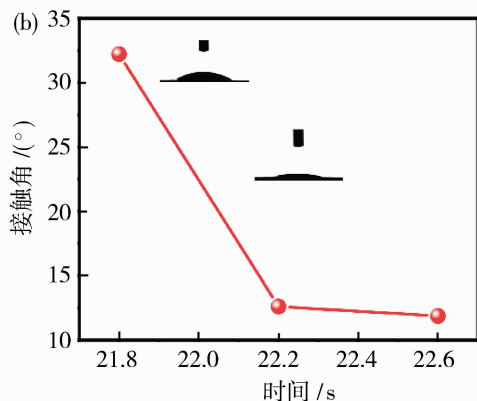
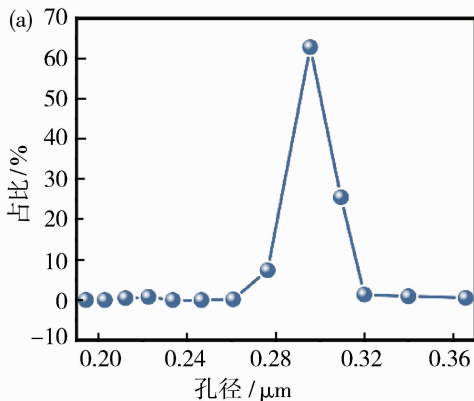


图 9 CuCo-CM 的孔径分布(a);CuCo-CM 的表面水接触角(b)

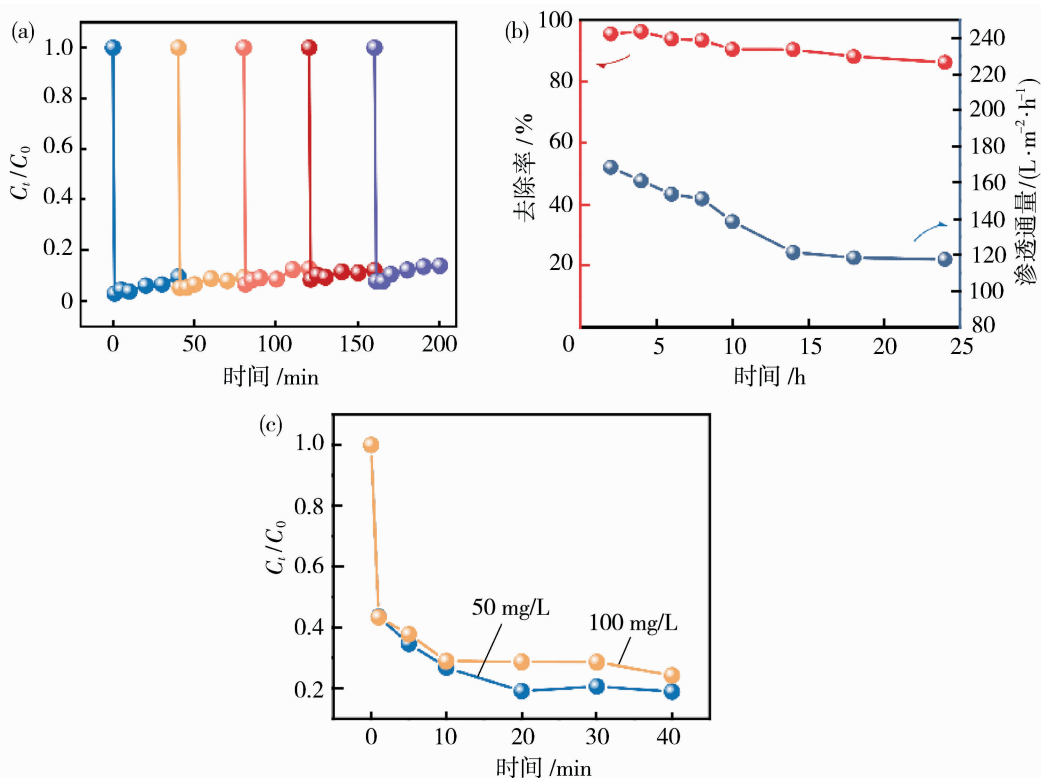
Fig. 9 Pore size distribution of CuCo-CM (a); water contact angle on the surface of CuCo-CM (b)

小,并且随时间增加迅速接近至 0° ,表明膜表面对水具有高度亲水性。超高的亲水性可能来源于 CuCo-CM 表面丰富的羧基($-\text{COO}^-$)和羟基($-\text{OH}$)官能团。均匀的微孔介孔结构和超高的亲水性,有助于提高膜的润湿性和抗污染能力。

2.3.2 连续运行稳定性测试

探究了 CuCo-CM 在循环测试和连续运行过程中的催化降解性能及水通量变化,评估其渗透性以及催化稳定性。如图 10(a)所示,在五个循环测试中 MB 的降解效率略有下降,表明催化剂存在一定的失活,但依旧保持着较高的催化活性。而从图 10(b)中可以观察到,在 24 h 的测试过程中,CuCo-CM 对 MB 的去除效率仍能维持在 80%以上,仅出现略微的下降,表明 CuCo-MOF 的活性位点在长期使用过程中仍保持较高稳定性,未发生严重的金属流失或催化剂失活。同样观察到 CuCo-CM 的水通量的变化趋势,随时间延长水通量先出现下降后

保持平稳,可能归因于连续的压力运行条件下,相对疏松的膜结构出现一定程度的压实,但运行至 15 h 后,膜结构几乎不再被压缩,渗透通量稳定维持在 $110 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 以上。如图 10(c)所示,进一步探究高浓度 MB(50 mg/L 和 100 mg/L)环境中的稳定性,结果发现,MB 的去除率出现了较明显的下降,仅能保持在 70%~80%,这是因为当 MB 浓度较高时,催化剂表面的活性位点可能被过量的 MB 分子包埋,导致 ROS 生成部位受限,易导致膜污染,限制了活性氧和污染物之间的传质过程,抑制了催化反应的动力学进程。上述结果表明,CuCo-CM 在长期运行过程中能够维持高效的催化降解性能,同时保持较为稳定的渗透通量,展现出优异的催化稳定性和实际应用潜力,但该体系在处理高污染负荷时存在一定的局限性,未来研究可进一步提升催化剂的活性与稳定性,优化氧化剂投加策略,以增强其高污染负荷条件下的适用性。



实验条件:MB 质量浓度 10 mg/L,PAA 浓度 2 mmol/L,操作压力 0.02 MPa,初始 pH 7.8,温度 $(20 \pm 5)^\circ \text{C}$
图 10 CuCo-CM 活化 PAA 降解 MB 的循环测试(a);CuCo-CM 活化 PAA 降解 MB 的 24 h 稳定性测试(b);

CuCo-CM/PAA 体系对高浓度 MB 的降解性能测定(c)

Fig. 10 Cyclic performance of CuCo-CM in activating PAA for methylene blue degradation (a);
24 h stability test of CuCo-CM in activating PAA for methylene blue degradation (b);
degradation performance of the CuCo-CM/PAA system for high-concentration methylene blue (c)

3 结论

本研究开发了一种基于双金属 CuCo-CM/PAA 的催化体系,实现对印染废水中有机物分子的高效降解。通过超声分散法制备的 CuCo-CM 基于 Cu 与 Co 之间的协同效应显著增强了 PAA 的活化能力,加速了活性氧物种的生成,特别是¹O₂ 的产生;催化膜丰富的传质通道进一步提升了膜与氧化剂以及污染物分子的接触,实现了渗透过程中膜对污染物的快速降解。此外,CuCo-CM 催化膜在连续使用中的稳定性和渗透通量表现良好,连续运行 24 h 后渗透性能仍能保持在 110 L/(m²·h) 以上,去除效率高于 80%。该研究不仅为含有机物废水处理提供了高效解决方案,也为开发新型功能分离膜提供了重要的理论指导和技术支撑。但实验过程也发现在高浓度和长时间测定过程中该 CuCo-CM 体系依旧存在局限性,因此,未来研究应聚焦于优化催化膜结构(比如陶瓷膜上原位生长),提高耐久性,并进行长期稳定性测试,以推动该技术向实际水处理应用迈进,实现工业的大规模应用。

参考文献:

[1] Xu L, Zhang H, Xiong P, *et al.* Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment; A review[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 753: 141975.

[2] Tran N H, Reinhard M, Gin K Y H. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions — A review[J]. *Water Res*, 2018, 133: 182-207.

[3] Jiang L, Zhai W, Wang J, *et al.* Antibiotics and antibiotic resistance genes in the water sources of the wuhan stretch of the Yangtze River: Occurrence, distribution, and ecological risks [J]. *Environ Res*, 2023, 239: 117295.

[4] Osman A I, El-Monaem E M A, Elgarahy A M, *et al.* Methods to prepare biosorbents and magnetic sorbents for water treatment; A review[J]. *Environ Chem Lett*, 2023, 21(4): 2337-2398.

[5] Song Z M, Yang L L, Lu Y, *et al.* Characterization of the transformation of natural organic matter and disinfection byproducts after chlorination, ultraviolet irradiation and ultraviolet irradiation/chlorination treatment[J]. *Chem Eng J*, 2021, 426: 131916.

[6] Karwowska B, Sparczyńska E, Dańbrowska L. Water

treatment in hybrid connection of coagulation, ozonation, UV irradiation and adsorption processes[J]. *Water*, 2021, 13(13): 1748.

- [7] Zhang H, Quan H, Yin S, *et al.* Unraveling the toxicity associated with ciprofloxacin biodegradation in biological wastewater treatment [J]. *Environ Sci Technol*, 2022, 56(22): 15941-15952.
- [8] Hodges B C, Cates E L, Kim J-H. Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials [J]. *Nat Nanotechnol*, 2018, 13(8): 642-650.
- [9] Wang Y, Liu Y, Zhang H, *et al.* Carbonaceous materials in structural dimensions for advanced oxidation processes [J]. *Chem Soc Rev*, 2025; 10. 1039. D4CS00338A.
- [10] 周安然, 王永磊, 孙韶华, 等. 膜过滤耦合高级氧化技术去除水中抗生素的研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2019, 39(1): 110-115.
- [11] Shinde P A, Ukarde T M, Gogate P R, *et al.* An integrated approach of adsorption and membrane separation for treatment of sewage water and resource recovery[J]. *J Water Process Eng*, 2021, 40: 101795.
- [12] 李友铃, 邓志毅, 柳寒, 等. 无机陶瓷膜分离耦合高级氧化技术在水处理中的研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2017, 37(5): 134-141.
- [13] Kafle S R, Adhikari S, Shrestha R, *et al.* Advancement of membrane separation technology for organic pollutant removal [J]. *Water Sci Technol*, 2024, 89(9): 2290-2310.
- [14] Jin Y H, Li M H, Yang Y W. Covalent organic frameworks for membrane separation [J]. *Adv Sci*, 2025, 12(5): 2412600.
- [15] Lu N, Liu F. Temporarily confined catalytic membranes for advanced water remediation [J]. *Adv Mater*, 2024, 36(37): 2311419.
- [16] Chen F, Liu Z, Chen L, *et al.* Spin-regulation of transition metal promoted Fenton-like catalysis: exploring applications and potential in water remediation [J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 357: 130200.
- [17] 付茂, 赵志育, 赵赛, 等. 陶瓷基金属有机框架 MOF-801 膜的制备及其性能 [J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(1): 21-26, 55.
- [18] 程荣, 姜培文, 夏锦程, 等. 共价有机骨架材料在膜分离领域的应用进展 [J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(5): 154-163.
- [19] 林鹏飞, 何欣平, 吴东云, 等. 光催化 CO₂ 静电纺丝

- MOF膜的制备与性能研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 17-27.
- [20] Liu J, Fan C, Liu G, *et al.* MOF-derived dual metal (Fe, Ni)-nitrogen-doped carbon for synergistically enhanced oxygen reduction reaction[J]. *Appl Surf Sci*, 2021, 538: 148017.
- [21] Ge K, Sun S, Zhao Y, *et al.* Facile synthesis of two-dimensional iron/cobalt metal-organic framework for efficient oxygen evolution electrocatalysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(21): 12097-12102.
- [22] Lin Y, Zhang W, Ying G, *et al.* Heterostructured bimetallic MOF-on-MOF architectures on amino-functionalized cellulose for enhanced catalytic water treatment [J]. *J Water Process Eng*, 2024, 67: 106135.
- [23] Guo Y, Zhou C, Lyu X, *et al.* Sustainable Co(III)/Co(II) cycles triggered by Co-Zn bimetallic MOF encapsulating Fe nanoparticles for high-efficiency peracetic acid activation to degrade sulfamethoxazole: enhanced performance and synergistic mechanism[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 354: 128729.
- [24] Nath N, Chakroborty S, Pal K, *et al.* Novel synthetic approach of 2D-metal-organic frameworks (MOF) for wastewater treatment [J]. *Nanotechnol*, 2023, 34(44): 442001.
- [25] Zheng M, Liu Y, Zhang Q, *et al.* Dual metal centers within a water-stable Co/Ni bimetallic metal-triazolate framework contribute to durable photocatalysis for water treatment[J]. *Nanoscale*, 2024, 16(43): 20082-20088.
- [26] Tong Y, Wang X, Zhang Y, *et al.* Reactive species in peracetic acid-based AOPs: A critical review of their formation mechanisms, identification methods and oxidation performances[J]. *Water Res*, 2025, 272: 122917.
- [27] Kiejza D, Kotowska U, Polińska W, *et al.* Peracids - new oxidants in advanced oxidation processes; the use of peracetic acid, peroxymonosulfate, and persulfate salts in the removal of organic micropollutants of emerging concern - A review[J]. *Sci Total Environ*, 2021, 790: 148195.
- [28] Guo C, Yu C, Zhang Y, *et al.* Boosting micropollutants removal over bimetallic Fe-Mo catalyst via peracetic acid activation; Mo doping enhanced generation of reactive oxygen species[J]. *J Hazard Mater*, 2025, 491: 138013.
- [29] Kang L, Yang N, Zhang X, *et al.* Effective adsorption of three cationic dyes by a novel 3D Co-based organic framework[J]. *Inorg Chem Commun*, 2024, 170: 113436.
- [30] Zhou L, Yuan H, Li H, *et al.* Cu-Co binary metal-organic framework nanosheets for highly efficient degradation of norfloxacin using the Fenton-like process[J]. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12(6): 114422.
- [31] Wang Z, Yi Z, Wong L W, *et al.* Oxygen doping cooperated with Co-N-Fe dual-catalytic sites: synergistic mechanism for catalytic water purification within nanoconfined membrane[J]. *Adv Mater*, 2024, 36(30): 2404278.
- [32] Zhao X, Long M, Huang X, *et al.* Metal-organic framework membranes and their advanced oxidation processes in water treatment: From material regulation to stability evaluation[J]. *Chem Eng J*, 2025, 503: 158523.
- [33] Niu X, Wei J, Jiang Z, *et al.* New insights into the pH-dependent removal of sulfamethoxazole in peracetic acid activation systems: from mechanistic exploration to practical application potentials[J]. *J Hazard Mater*, 2024, 474: 134674.
- [34] Ao X, Wang W, Sun W, *et al.* Degradation and transformation of norfloxacin in medium-pressure ultraviolet/peracetic acid process: An investigation of the role of pH[J]. *Water Res*, 2021, 203: 117458.
- [35] Zhang L, Peng W, Wang W, *et al.* A comprehensive review of the electrochemical advanced oxidation processes; Detection of free radical, electrode materials and application[J]. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12(5): 113778.
- [36] Liu Z, Liu L, He S, *et al.* Quenching should be used with caution to evaluate the role of reactive oxygen species in the degradation of pollutants by electro-advanced oxidation technology [J]. *Process Saf Environ*, 2025, 195: 106823.

Preparation of Cu-Co bimetallic MOF catalytic membrane and its performance in activating peracetic acid for dye degradation

SHI Yuqing^{1,2}, LI Guiliang^{2,3}, LIU Fu^{2,3}

(1. School of materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China; 2. Ningbo Institute of Materials Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China; 3. Ningbo College of Materials Technology & Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: This study addresses the limitations of existing technologies such as adsorption and membrane separation in treating organic pollutant wastewater, including restricted efficiency and the need for further treatment of concentrated pollutants. A Cu - Co bimetallic metal-organic framework (CuCo - MOF) catalytic membrane was developed to construct an advanced oxidation system for efficiently activating the green oxidant peracetic acid (PAA) and achieving rapid degradation of dye molecules in textile wastewater. A nanosheet-structured CuCo-MOF catalyst was synthesized via a coprecipitation method, and a CuCo-MOF catalytic membrane (CuCo-CM) was fabricated using vacuum-assisted assembly. Using methylene blue (MB) as a model pollutant, CuCo-MOF achieved approximately 95% degradation within 10 min under PAA activation, while CuCo-CM required only 2 min to reach the same degradation efficiency, significantly enhancing the degradation rate. Reactive oxygen species quenching experiments confirmed that singlet oxygen (¹O₂) was the dominant reactive species in the system. Additionally, high-valent metal species such as Co(IV) contributed to methylene blue degradation through a non-radical oxidation pathway. Long-term stability tests showed that CuCo-CM maintained approximately 80% degradation efficiency after 24 hours, with a flux exceeding 110 L/(m² · h). The prepared CuCo-CM effectively degrades organic pollutants in textile wastewater, demonstrating excellent catalytic performance and operational stability, making it a promising candidate for advanced wastewater treatment.

Key words: peracetic acid; bimetallic metal-organic framework; advanced oxidation; catalytic membrane

广告目次

哈尔滨乐普实业有限公司	(封面)	利得膜(北京)新材料技术有限公司	前插 5
沃顿科技股份有限公司	(封二)	大连卡瑞博纳科技有限公司	前插 6
北京碧水源膜科技有限公司	(封三)	海水资源高效利用化工技术教育部工程研究中心	前插 7
上海湛信科技发展有限公司	(封四)	科沃滤(上海)分离技术有限公司	前插 8
海南立昇净水科技实业有限公司	前插 1	蓝星工程有限公司	前插 9
绵阳市聚合新材料有限公司	前插 2	天邦膜技术国家工程研究中心有限责任公司	前插 10
自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所	前插 3		
山东招金膜天股份有限公司	前插 4		