

固定化ZIF-67在过硫酸盐高级氧化工艺水处理领域的应用

朱纳玉, 卢欣怡, 唐昊昱, 黄涵, 刘超*

徐州工程学院环境工程学院, 江苏 徐州

收稿日期: 2026年3月9日; 录用日期: 2026年4月2日; 发布日期: 2026年4月13日

摘要

沸石咪唑骨架-67 (ZIF-67)由金属离子 Co^{2+} 和2-甲基咪唑配体组成,是一种典型的金属有机框架(MOF)材料。作为新兴的多功能材料,基于ZIF-67的材料因其异常高的比表面积、可调控的孔隙率以及优异的热化学稳定性,在合成与应用领域日益受到关注。但其制备通常以粉末状为主,因此在实际水处理应用中受限。目前仍迫切需要开发出具有催化活性、制备便捷且可简单回收的基底支撑型MOFs。本文重点探讨其在过硫酸盐高级氧化工艺(PS-AOPs)废水处理领域的研究进展。本文总结了固定化ZIF-67催化剂在PS-AOPs中的制备策略及应用。最后,我们展望ZIF-67基材料及其衍生物在PS-AOPs处理有机废水的未来发展方向。

关键词

ZIF-67, 固定化, 过硫酸盐高级氧化, 废水处理

Application of Immobilized ZIF-67 in the Treatment of Process Water in the Advanced Oxidation Process of Peroxide

Nayu Zhu, Xinyi Lu, Haoyu Tang, Han Huang, Chao Liu*

School of Environmental Engineering, Xuzhou University of Technology, Xuzhou Jiangsu

Received: March 9, 2026; accepted: April 2, 2026; published: April 13, 2026

Abstract

Zirconium imidazole framework-67 (ZIF-67), composed of the metal ion Co^{2+} and 2-methylimidazole

*通讯作者。

文章引用: 朱纳玉, 卢欣怡, 唐昊昱, 黄涵, 刘超. 固定化 ZIF-67 在过硫酸盐高级氧化工艺水处理领域的应用[J]. 水污染及处理, 2026, 14(2): 87-97. DOI: 10.12677/wpt.2026.142010

ligand, is a typical metal-organic framework (MOF) material. As an emerging multifunctional material, ZIF-67-based materials have garnered increasing attention in synthesis and application due to their exceptionally high specific surface area, tunable porosity, and excellent thermochemical stability. Their preparation is predominantly at the nanoscale, which limits their application in solution reactions. There remains an urgent need to develop substrate-supported MOFs with catalytic activity, convenient preparation, and simple recovery. This article focuses on the research progress of ZIF-67-based materials in the field of wastewater treatment using persulfate advanced oxidation processes (PS-AOPs). It summarizes the latest enhancement strategies for immobilized ZIF-67 catalysts in PS-AOPs. Finally, we outline future application directions for ZIF-67-based materials in the treatment of organic wastewater through PS-AOPs.

Keywords

Zirconium Imidazole Framework-67, Immobilization, Persulfate Advanced Oxidation Processes, Wastewater Remediation

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着经济与工业化的持续发展,水污染和水环境安全已然成为人类所面临的紧迫问题。大多数有机污染物如有机染料、药品和个人护理产品(PPCPs)以及农药,因其具有较高的稳定性而难以进行生物降解[1]。迄今为止,包括吸附、混凝和催化等在内的各类技术已被应用于水体修复[2]。在所有技术中,光催化、芬顿及类芬顿氧化、臭氧氧化、电催化以及过硫酸盐基高级氧化工艺(PS-AOPs)等高级氧化工艺(AOPs)能够生成大量活性氧化物种(ROSs),可将高毒性有机污染物降解为低毒或无害的小分子化合物(如 CO_2 和 H_2O) [3],这些工艺被视为具有前景的水处理方法。

在所有处理技术中,基于过硫酸盐高级氧化工艺(PS-AOPs)已受到越来越多的关注,PS-AOPs的降解机制可归纳为自由基途径和非自由基途径。通常,以硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)为主导的自由基途径具有以下优势:(1)更高的氧化还原电位(2.5~3.1 V);(2)更长的半衰期(30~40 μs);(3)更宽的适用pH范围(2.0~9.0) [4]。已被广泛研究并报道三种主要的非自由基途径为电子转移过程、单线态氧化和高价金属诱导氧化,其展现出对环境影响的耐受性、物质选择性以及可调节氧化还原电位等优势。多篇综述论文概述了一系列用于过硫酸盐活化的功能性催化材料,其中被广泛选作有效催化剂的过渡金属材料主要有 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co_3O_4 、 Fe_3O_4 和 Mn_3O_4 ,而钴物种尤其是 Co^{2+} 和 $\text{Co}(\text{OH})^+$ 在热力学上更易与 HSO_5^- 结合,其吉布斯自由能值更低。因此,钴基材料被认为是活化过硫酸盐效果最佳的催化剂[5]。然而,目前主流的颗粒或粉末状催化剂在可回收性和可重复使用性方面存在明显局限。因此,开发具有高活性且易于回收的新型复合材料及特殊固定化催化剂,对于过硫酸盐活化反应而言,既是重要课题,也充满挑战。鉴于此,为克服催化剂从水溶液中难以回收的缺陷,研究者已尝试通过造粒挤出法将催化剂制成大尺寸材料,或采用合成法制备整体催化剂。但这些工艺不仅操作复杂,还涉及精密仪器的使用。另一方面,由于添加剂层对纳米颗粒的包裹作用,通过上述方法获得的催化剂活性位点和比表面积均受到限制。为此,亟需一种可用于原位固定的催化剂。

金属有机框架(MOFs)作为一种新兴的有机-无机杂化材料,以金属离子作为“节点”,配体作为“桥梁”,通过金属离子与有机配体的独特配位方式,展现出具有多功能特性的三维结构,凭借其超大

比表面积、可调控孔隙率和多重活性位点,在吸附、气体储存、催化、药物递送和传感器等领域展现出巨大潜力[6]。沸石类咪唑框架材料(ZIFs)是一类具有沸石框架结构的金属有机框架材料,其以锌或钴作为金属源,咪唑或咪唑衍生物作为有机配体构建而成[7]。Yaghi 等人[8]于 2008 年首次报道了具有沸石拓扑结构的 ZIF-67,该材料以 2-甲基咪唑(2-MIM)作为配体,钴作为金属中心。ZIF-67 在催化、分离、吸附及碳捕集等领域展现出优异性能。近年来,基于 ZIF-67 的材料在环境与能源领域的应用引起了众多研究者的关注。

近年来,基于 ZIF-67 的催化剂在 PS-AOPs 反应中得到了广泛研究,这类催化剂在 PS-AOPs 反应中的优势主要体现在以下方面:(1) ZIF-67 中均匀分散的丰富二价钴物种,能有效活化过硫酸盐[9];(2) ZIF-67 表面具有多种官能团,便于制备固定化催化剂[10];(3) ZIF-67 具备高孔隙率、化学稳定性以及优异的配体-金属电荷转移等独特性质,这些特性共同促进了 PS-AOPs 反应的进行;(4) 通过组合不同功能材料制备二元甚至多元复合材料,是解决单一 ZIF-67 缺陷的有效途径,从而实现“1 + 1 > 2”的协同效应并提升催化性能;(5) ZIF-67 的多种衍生物为基于该材料的催化剂激活过硫酸盐降解有机污染物提供了无限可能。

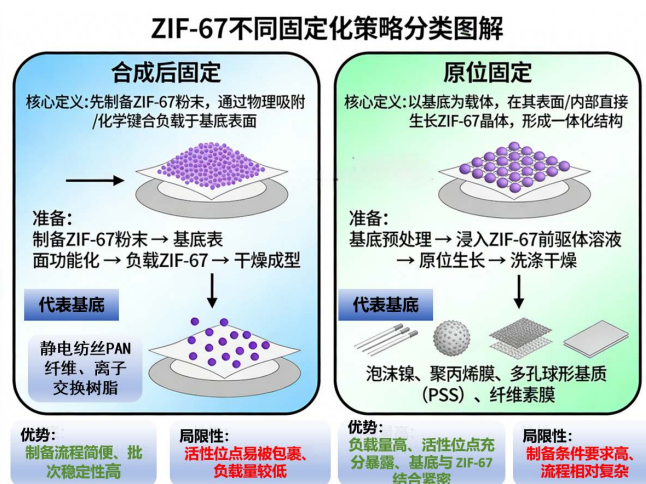


Figure 1. Illustration of classification for different immobilization strategies of ZIF-67
图 1. ZIF-67 不同固定化策略分类图解

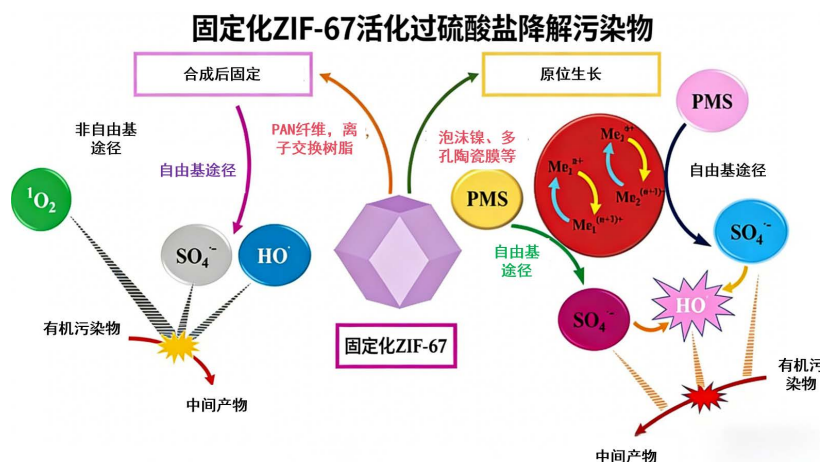


Figure 2. Comprehensive mechanism of pollutant degradation by persulfate activation using immobilized ZIF-67
图 2. 固定化 ZIF-67 活化过硫酸盐降解污染物的综合机理

ZIF-67 因其使用后难以从悬浮液中分离和回收以及可见光利用率有限等缺陷, 导致其进一步实际应用受到限制[13]。为提升 ZIF-67 活化过硫酸盐的性能以及在实际水体的循环利用, 研究者们采取了多种策略构建固定化 ZIF-67。为此, 本文精选了若干代表性固定化 ZIF-67 催化剂, 重点阐述了其制备方法、表征技术、在过硫酸盐高级氧化工艺(PS-AOPs)中的应用。

3. 用于 PS-AOPs 的固定化 ZIF-67 的构建

在 PS-AOPs 工艺中, 非均相催化能够防止二次污染, 且能够适应较宽的 pH 范围。然而, 由于粉末催化剂的尺寸较小, 且可能在介质中溶解, 因此常常难以将催化剂从处理后的溶液中分离出来[14]。为克服上述问题, 通常将催化剂固定在某些固体载体上。这些支撑载体多为没有催化活性的氧化物形式, 如二氧化硅气凝胶、二氧化硅球、水滑石、沸石和氧化铝膜, 且是具有高比表面积的廉价易成型固体[15][16]。因 ZIF-67 表面存在大量的有机官能团, 使其能够在广泛的基底上进行固定。目前, 将 ZIF-67 固定在合适基底上的主要方法有两种: 合成后固定和原位固定。如表 1 所示, 目前已开发出多种固定化 ZIF-67 催化剂以提升其在 PS-AOPs 活化反应中的可回收性。鉴于固定化 ZIF-67 的 PS-AOPs 作用机制与粉末 ZIF-67 相似, 本文主要探讨固定化 ZIF-67 催化剂的制备方法、表征技术及其在过硫酸盐活化中的应用。

静电纺丝聚丙烯腈(PAN)技术因其稳定的物理化学性质、高比表面积以及大连续表面积等独特优势, 成为固定化多相催化剂的通用方法。Wang 等[17]采用 PAN 作为载体负载 ZIF-67 纳米颗粒, 成功解决了高分散性 ZIF-67 粉末材料难以从水相体系中分离的难题。负载后材料的 SEM 和 TEM 图像显示, 固定在 PAN 纤维上的立方 ZIF-67 颗粒尺寸约为 220 纳米。元素分布图表明, 这些尺寸约 220 纳米的立方 ZIF-67 颗粒不仅固定在 PAN 纤维(粒径范围 800 至 900 纳米)表面, 还均匀分布于整个纤维中。在 ZIF-67/PAN/PMS 体系中, 初始浓度为 500 mg/L 的酸性黄-17 (AY) 10 min 内可被降解 90% 以上。此外, 约 68.3% 的四环素(TC)、100% 的双酚 A (BPA)和 98.3% 的亚甲基蓝(MB)可在 ZIF-67/PAN/PMS 体系中 10 min 内被降解, 表明 ZIF-67/PAN 可广泛用于活化 PMS 降解水体中有机污染物。经对比, ZIF-67/PAN 在反应体系中钴离子的浸出浓度 $< 0.35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 低于同类钴催化剂。为充分展现 ZIF-67/PAN 在可重复使用优势并拓展其实际应用前景, 研究者设计了 ZIF-67/PAN 滤膜以实现快速灵活的 AY 降解。与粉末 ZIF-67 相比, 制备的 ZIF-67/PAN 牺牲了部分催化活性, 但其易于分离回收和长期运行的特性为 PS-AOPs 在实际废水处理中的应用提供了新的思路。

受先前工作的启发, Wang 等[18]通过原位生长法制备了 ZIF-67/PAN 滤膜。首先, 采用静电纺丝技术合成 $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PAN}$ 纤维。随后将所得 $\text{Co}(\text{acac})_2/\text{PAN}$ 纤维浸入 2-甲基咪唑溶液中过夜以获得 ZIF-67/PAN 滤膜。根据 SEM 观察, 固定在 PAN 纤维滤膜上的 ZIF-67 纳米颗粒呈现十二面体形态。与其它 MOF 基滤膜相比, 所制备的 ZIF-67/PAN 滤膜表现出较大的比表面积($592.5 \text{ m}^2/\text{g}$), 这归因于原位生长制备策略下多孔 ZIF-67 的高负载量(50 wt%)。ZIF-67/PAN 滤膜活化 PMS 生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 表现出优异的催化能力, 在 10 min 内即可实现 AY 100%降解, 这为解决先前研究中固定化催化剂活性低于粉末催化剂的问题提供了有效方案。经过 5 次循环后, 催化降解效率仅下降 1.2%, 表明所制备的 ZIF-67/PAN 过滤膜可长期使用。特别是, ZIF-67/PAN 纤维滤膜表现出良好的柔韧性, 可固定于注射器过滤器支架中, 从而避免繁琐的回收步骤, 并实现对污染物的连续降解。因此, 将 ZIF-67 原位生长于 PAN 上并保持其优异稳定性和强可加工性的方法, 为基于 ZIF-67 的催化剂在 PS-AOPs 中的大规模应用展现出巨大潜力。

基于膜技术的废水净化方法因具有出水水质更高、占地面积更小的优势而日益受到关注。然而膜污染问题已成为其进一步应用的主要瓶颈[19]。将膜技术引入催化氧化工艺是一种“一石二鸟”的方法, 既能开发自清洁膜, 又可克服粉末催化剂团聚及回收困难的缺陷[20]。聚多巴胺(PDA)可形成强共价或非共价键合相互作用, 这些相互作用能够聚合并附着于任何有机及无机物质的表面。因此, PDA 可作为分子

粘合剂, 将 MOF 颗粒牢固固定在基底表面, 用于制备 MOF 膜。Li 等[21]成功制备了一种新型可见光仿生 PDA 与 ZIF-67 修饰聚丙烯(PDA/ZIF-67@PP)复合体系, 用于活化 PMS 降解水体中有机染料污染物。该催化膜的制备分为两步: (1) 通过自聚合将聚多巴胺(PDA)涂覆于聚丙烯(PP)表面以增强膜的附着力; (2) 通过原位合成将 ZIF-67 修饰到 PP 膜上。通过扫描电子显微镜(SEM)和元素分布图证实已成功制备 PDA/ZIF-67@PP 膜, 该膜由于亲水性的改善, 明显提高了纯水通量。在可见光照射下, PDA/ZIF-67@PP/PMS 体系表现出较高的甲基蓝(MB)和甲基橙(MO)以及总有机碳(TOC)去除效率。该膜在五次运行后仍能保持 73.3%和 82.0%的 TOC 去除效率。此外, 新设计的 PDA/ZIF-67@PP 膜在可见光与 PMS 协同作用下展现出优异的抗污染性能, 这一特性在制备膜的抗污染性能研究中得到验证。通过通量恢复实验发现, PMS/可见光/PDA/ZIF-67@PP 膜系统能有效去除膜污染物, 表明该制备膜具有出色的自清洁性能。该研究为将 PS-AOPs 与膜工艺相结合提供了范例, 从而解决了该领域的瓶颈问题。

如今, 寻找用于 PS-AOPs 的大尺寸载体固定 MOFs 是解决粉状催化剂回收问题的另一种方案。理想的大尺寸载体需具备结构稳定、化学稳定性好、工业可得且成本低廉等优势。这些载体必须经过表面功能化处理, 以便通过逐层自组装方式结合 ZIF 前驱体进行生长[22]。Wu 等[23]通过自组装合成法, 采用离子交换(IE)树脂作为宏观尺度载体来生长纳米级 ZIF-67。IE 树脂具有结构稳定、成本低廉且性能优异的特点, 可广泛应用于溶液基工艺。IE 树脂固有的表面功能基团能便捷地与 ZIF-67 前驱体结合。树脂的球形结构还可使 ZIF-67 在外部表面均匀生长, 从而使 ZIF-67 最大化与目标化合物之间物理接触。由此形成的 ZIF@R 复合材料(即 ZIF “@” 树脂)。该方法不仅保留了 ZIF-67 的多孔结构和金属配位, 还保留了树脂的便捷特性。制备的 ZIF-67@R 形貌表明, 菱形十二面体形状的 ZIF-67 负载于树脂表面。研究发现 ZIF-67 的传统峰出现在 ZIF-67@R 的 XRD 图谱中, 证实了固定化催化剂的成功制备。经过自组装修饰后, ZIF@R 被证实可活化过硫酸盐以完全去除 RhB, 该催化剂在活化过硫酸盐体系降解有机污染物方面表现出便捷的可回收性、高效率和卓越的稳定性。这种耐用且可重复使用的 ZIF-67@R 的制备, 为制备具有增强稳定性的过硫酸盐活化有机污染物降解催化剂提供了有效途径。Peng 等[24]通过在泡沫镍上原位生长 ZIF-67, 制备出一种高效活化 PMS 的钴基三维多相催化剂。

虽然 ZIF-67 作为活化过硫酸盐的催化剂表现出优异的催化性能, 但 ZIF-67 在反应过程中会发生自身的分解是不容忽视的, 导致反应体系中溶出的金属离子较多, 且有机配体也会进入水体, 存在水体二次污染的风险。ZIF-67 在活化过硫酸盐过程中会存在结构稳定性差、催化活性位点有限等缺陷, 这也制约它们作为催化剂在 PS-AOPs 领域的应用。而对 ZIF-67 进行高温热解处理制备多孔材料具有 ZIF-67 望之莫及的稳定性, 使得材料的催化应用不再局限于其稳定性, 金属离子、有机配体的交替连接性可有效避免热解过程中金属纳米颗粒的团聚。此外, 以 ZIF-67 为前驱体衍生的纳米金属氧化物/多孔碳等复合材料同时保留了前驱体结构多样性和多孔性的优点, 进一步扩大了 ZIF-67 材料在 PS-AOP 领域的应用。Zhang 等[25]成功制备了基于 ZIF-67 的固定化氮掺杂碳/钴@多孔球形基质(N-C/Co@PSS)催化剂, 他们采用商用多孔球形基底(PSS)作为纳米级 ZIF-67 生长的宏观载体。PSS 是一种硅质材料, 最初用于水族箱过滤介质, 具有坚固耐用、成本低廉、表面积大且耐高温等特性, 适用于多种液相工艺。PSS 与 ZIF-67 固有的表面特征使其易于相互结合。其耐高温特性还允许对 ZIF-67 进行进一步衍生化处理, 制备出具有更高催化活性和稳定性的衍生物。该合成步骤包括两步: (1) 将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2-甲基咪唑分别溶于甲醇中。充分溶解后, 将四个直径为 20.0 mm 的商用多孔球形基底(PSSs)浸入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 甲醇溶液中 20.0 min。随后, 将这四个 PSSs 转移至 2-甲基咪唑甲醇溶液中再浸渍 20.0 min。上述浸渍步骤重复三次。最后, 将处理后的 PSSs 浸入 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 2-甲基咪唑甲醇溶液的混合液中, 在室温下保持 12 小时。所得紫色固定化材料用甲醇洗涤三次, 并在 333 K 下干燥 10 小时, 得到 ZIF-67/PSS 前驱体。(2) 将制备的 ZIF-67/PSS 在 N_2 气氛中于 500°C 下热解 3.0 小时, 获得固定化催化剂 N-C/Co@PSS, 随后在干燥条件

下处理。SEM 图形显示, 经 ZIF-67 颗粒修饰的 PSS 表面呈现粗糙状, 这是因为约 500 nm 的细颗粒被包覆在 PSS 表面。透射电子显微镜(TEM)图像显示 PSS 粗糙表面附着的为多面体颗粒。高分辨率透射电子显微镜图像显示, 固定在 PSS 上的 N-C/Co 颗粒展现出 Co⁰ 和石墨碳的清晰晶格衍射条纹。通过间歇实验初步研究了四环素(TCs)的降解效果, 初始浓度为 10.0 mg/L 的 TCs 在 N-C/Co@PSS + PMS 体系中运行 30 次后, 15 min 内仍可实现约 100% 的降解率。进一步地, 在填充式 N-C/Co@PSS 固定床反应器中实现了 TCs 抗生素长达 200 小时的连续降解。该研究为基于 MOFs 的催化剂在大规模废水处理中的应用提供了理论和技术支持。

Table 1. Overview of the application of ZIF-67 and its immobilized materials in PS-AOPs
表 1. ZIF-67 及其固定化材料在 PS-AOPs 中的应用概述

催化剂	基底	合成方法	有机污染物	反应条件	降解效率/时间	循环次数	pH 适用范围	金属浸出浓度	参考文献
ZIF-67	-	共沉淀法	罗丹明 B (RhB)	RhB 50 mg/L; 催化剂 10 mg/L; PMS 150 mg/L; 未调 pH; 20°C	80%, 60 min	-	-	-	[11]
ZIF-67/PAN	静电纺丝 聚丙烯腈 (PAN) 纳米纤维	静电纺丝 固定技术	酸性黄 17 (AY)	AY 500 mg/L; 催化剂 100 mg/L; PMS 150 mg/L; pH 3.2; 25°C	95.1%, 60 min	5 次后降解率 仍超 90%	3.2~9.6	0.35 mg/l	[17]
ZIF-67@R	离子交换 树脂	自组装法	RhB	RhB 10 mg/L; 催化剂 50 mg/L; PMS 50 mg/L; pH 7.0; 30°C	100%, 60 min	4 次循环后 RhB 仍可脱色	3.0~9.0	极低	[23]
NF/ZIF-67	泡沫镍	原位生长法	RhB	RhB 100 mg/L; 催化剂一片 NF/ZIF-67 (3 cm × 3 cm); PMS 150 mg/L; pH 7.0; 25°C	99%, 30 min	4 次循环使用 后, 仍保持 90.0%	3.0~9.0	0.46 mg/L	[24]
PDA/ZIF-67@PP	聚丙烯膜	ZIF-67 催化剂 在 PDA 包覆 PP 膜表面的 原位合成	亚甲基 蓝 (MB)	MB 20 mg/L; 催化剂 一块催化膜; PMS 0.3 mM; 未调 pH 值; 室温	92.3%, 60 min	5 次后降解率 仍超 80%	2.0~8.0	极低	[21]
ZIF-67/PAN 过滤器	聚丙烯腈 纤维	原位生长法	AY	AY 500 mg/L; 催化剂, 100 mg/L; PMS 500 mg/L; 未调 pH; 室温	94.9%, 10 min	5 次循环后 降解率仍 90% 以上	3.2~9.5	极低	[18]
ZIF-67@CA	纤维素气 凝胶	ZIF-67 掺杂 于纤维素水 凝胶中并冻干	四环素 (TC)	TC 30 mg/L; 催化剂, 600 mg/L; PMS 600 mg/L; 未调 pH; 室温	95%, 30 min	3 次循环后 降解率仍 90% 以上	4.0~9.0	极低	[26]
ZIF-67/纤维素 复合膜	纤维素膜	原位生长法	MB	MB 10 mg/L; 催化剂, 50 mg/L; PMS 50 mg/L; 未调 pH; 室温	100%, 60 min	4 次循环使用 后仍有 90% 降解率	4.0~9.0	极低	[27]

续表

Co-ZIF@GEL 复合气凝胶	甘蔗渣 气凝胶	原位生长 与冷冻干燥	硝基酚 (PNP)	PNP 10 mg/L; 催化剂 100 mg/L; PMS 1 mM; pH 6.8; 25°C	98.5%, 70 min	3 次循环后 仅 53.1% 降解率	3.0~9.0	4.629 mg/L	[28]
Zn/Co-ZIF@GEL	甘蔗渣 气凝胶	掺杂方法	RhB	RhB 50 mg/L; 催化剂, 150 mg/L; PMS 0.4 mM; pH 6.8; 25°C	100%, 10 min	4 次循环使用 后仍有 92.3% 降解率	3.0~9.0	极低	[29]
ZIF-67@SC	甘蔗渣	原位生长法	MB	MB 30 mg/L; 催化剂 一块新制备的 ZIF-67@SC 海绵催化 过滤器; PMS 1.0 g/L; 未调 pH; 室温	88.8%, -	5 次循环使用 后仍有较高 降解率	3.0~11	极低	[30]
ZIF-67-CM 复合催化膜	多孔 陶瓷膜	超声辅助、 水热法	茜素红 (ARS), 亚甲基蓝 MB	25°C; pH 7; 跨膜压差 0.1 Mpa; 负载量 0.032 wt% 0.9 mmol/L PMS	ARS 99.2% MB 99.4%	-	4.0~10	-	[31]

4. 结论与展望

综上所述, 本文系统梳理了基于 ZIF-67 催化剂在 PS-AOPs 用于废水领域的研究进展。通过将 ZIF-67 固定在微米级树脂、镍泡沫、针织物、静电纺丝织物及多孔陶瓷膜等基材上, 可有效解决粉末状 ZIF-67 催化剂的分离难题, 实现理想的可重复使用性。不同固定化策略(合成后固定、原位生长)各有优势, 原位生长法因能实现 ZIF-67 的高负载量和高活性位点暴露, 催化性能更优, 而合成后固定法制备流程更简便, 更适合规模化生产。尽管在基于 ZIF-67 的材料作为高效 PS-AOPs 催化剂的研究中已取得显著进展, 但未来仍需面临诸多挑战及机遇。

目前固定化 ZIF-67 的催化性能研究多基于模拟单一污染物体系, 而实际水体中存在的无机阴离子 (Cl^- 、 HCO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等)、天然有机物(NOM)及悬浮颗粒物, 会对催化体系产生显著干扰, 成为制约其实际应用的关键因素。无机阴离子中, Cl^- 易与 SO_4^{2-} 反应生成活性更低的 $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2^-$, 降低污染物降解效率; HCO_3^- 会与自由基发生猝灭反应, 同时作为缓冲剂改变体系 pH, 影响 Co 离子的价态转化; SO_4^{2-} 则会与过硫酸盐竞争催化剂活性位点, 抑制过硫酸盐活化。天然有机物(NOM)一方面会与目标污染物竞争活性氧化物种, 另一方面会吸附在催化剂表面, 堵塞活性位点, 降低催化效率, 甚至导致催化剂失活。未来需重点开展实际水体基质的干扰机制研究, 结合水体水质特征开发针对性的抗干扰策略: 一是通过表面改性修饰固定化 ZIF-67 表面, 减少 NOM 和悬浮颗粒物的吸附; 二是调控催化机理, 强化非自由基途径(电子转移、 $^1\text{O}_2$ 氧化), 因非自由基途径对无机阴离子的耐受性更强, 可有效降低水体基质的干扰; 三是在催化工艺前增设预处理单元(如微滤、吸附), 去除水体中高浓度的干扰物质, 保障催化体系的稳定运行。同时, 需建立实际水体模拟评价体系, 将基质耐受性纳入固定化 ZIF-67 催化剂的性能评价指标, 提升研究结果的实际指导意义。

固定化 ZIF-67 的工程化应用效果与基底材料的特性密切相关, 目前已报道的基底包括有机高分子类(PAN 纤维、聚丙烯膜、纤维素气凝胶、甘蔗渣)和无机类(泡沫镍、离子交换树脂、多孔陶瓷膜、多孔球形基质), 各类基底在放大生产成本、机械强度、长期运行寿命及适用场景方面存在显著差异, 从工程化应用角度, 多孔陶瓷膜和泡沫镍是最具发展潜力的基底材料: 多孔陶瓷膜兼具高机械强度、长使用寿命和优异的抗污染性, 适合大型污水处理厂的连续流工艺, 但其高生产成本是主要瓶颈, 未来需开发低成本

本的陶瓷膜制备工艺(如低温烧结、工业废渣掺杂),降低放大应用成本;泡沫镍的三维网状结构能为 ZIF-67 提供充足的生长位点,且机械强度高、化学稳定性好,适合高浓度工业废水处理,未来可通过表面改性进一步提升其与 ZIF-67 的结合力,减少 Co 离子浸出。而 PAN 纤维膜因生产成本低、柔韧性好,可作为小型水处理设备和应急水处理的优选基底;纤维素气凝胶、甘蔗渣等生物质基底则适合农业废弃物资源化耦合废水处理的场景,实现“以废治废”。未来研究需结合具体应用场景开展基底材料的优选与改性,建立“水质特征-污染物类型-工艺形式-基底材料”的匹配模型;同时,开展固定化 ZIF-67 催化剂的放大制备工艺研究,优化制备参数,提升催化剂的批次稳定性,为其工业化应用提供技术支撑。

将固定化 ZIF-67 的 PS-AOPs 工艺与其他水处理技术(如膜分离、吸附、生物处理)集成,构建“高级氧化-膜分离”“吸附-高级氧化”等耦合工艺,可实现污染物的高效去除与催化剂的回收利用,同时解决单一工艺的局限性(如膜污染、吸附剂再生)。PDA/ZIF-67@PP 催化膜实现了“催化降解-膜分离-自清洁”的一体化,为工艺集成化提供了实例。

综上,固定化 ZIF-67 基材料在 PS-AOPs 废水处理领域具有广阔的应用前景,未来需围绕实际水体基质干扰、基底工程学特性、稳定性与性能平衡、工艺集成化智能化等方向开展深入研究,推动该类材料从实验室研究走向实际工程应用,为难降解有机废水的高效处理提供新的技术方案。

基金项目

本论文受到江苏省大学生创新训练计划项目(XCX2025070)资助。

参考文献

- [1] Sun, H., Wang, N., Li, X. and An, Q. (2022) Fabrication of MOF Derivatives Composite Membrane via *In-Situ* Sulfurization for Dye/Salt Separation. *Journal of Membrane Science*, **645**, Article ID: 120211. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120211>
- [2] Liu, J. and Wang, Y. (2023) Research on Improved MOF Materials Modified by Functional Groups for Purification of Water. *Molecules*, **28**, Article 2141. <https://doi.org/10.3390/molecules28052141>
- [3] Du, X., Wang, S., Ye, F. and Qingrui, Z. (2022) Derivatives of Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Fenton-Like Processes: From Preparation to Performance and Mechanisms in Wastewater Purification—A Mini Review. *Environmental Research*, **206**, Article ID: 112414. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112414>
- [4] Qi, J., Liu, J., Sun, F., Huang, T., Duan, J. and Liu, W. (2021) High Active Amorphous Co(OH)₂ Nanocages as Peroxymonosulfate Activator for Boosting Acetaminophen Degradation and DFT Calculation. *Chinese Chemical Letters*, **32**, 1814-1818. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.11.026>
- [5] Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H., Tadó, M.O. and Wang, S. (2013) Manganese Oxides at Different Oxidation States for Heterogeneous Activation of Peroxymonosulfate for Phenol Degradation in Aqueous Solutions. *Applied Catalysis B: Environmental*, **142**, 729-735. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.06.004>
- [6] Jin, E., Lee, S., Kang, E., Kim, Y. and Choe, W. (2020) Metal-Organic Frameworks as Advanced Adsorbents for Pharmaceutical and Personal Care Products. *Coordination Chemistry Reviews*, **425**, Article ID: 213526. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213526>
- [7] Zhong, G., Liu, D. and Zhang, J. (2018) The Application of ZIF-67 and Its Derivatives: Adsorption, Separation, Electrochemistry and Catalysts. *Journal of Materials Chemistry A*, **6**, 1887-1899. <https://doi.org/10.1039/c7ta08268a>
- [8] Banerjee, R., Phan, A., Wang, B., Knobler, C., Furukawa, H., O’Keeffe, M., *et al.* (2008) High-Throughput Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and Application to CO₂ Capture. *Science*, **319**, 939-943. <https://doi.org/10.1126/science.1152516>
- [9] Wang, F., Fu, H., Wang, F., Zhang, X., Wang, P., Zhao, C., *et al.* (2022) Enhanced Catalytic Sulfamethoxazole Degradation via Peroxymonosulfate Activation over Amorphous CoS_x@SiO₂ Nanocages Derived from ZIF-67. *Journal of Hazardous Materials*, **423**, Article ID: 126998. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126998>
- [10] Qin, J., Wang, S. and Wang, X. (2017) Visible-Light Reduction CO₂ with Dodecahedral Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-67 as an Efficient Co-Catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, **209**, 476-482.

- <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.03.018>
- [11] Qian, J., Sun, F. and Qin, L. (2012) Hydrothermal Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-67 (ZIF-67) Nanocrystals. *Materials Letters*, **82**, 220-223. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.077>
- [12] Hu, P. and Long, M. (2016) Cobalt-Catalyzed Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation: A Review on Heterogeneous Catalysts and Applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, **181**, 103-117. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.024>
- [13] Zhou, H., Zheng, M., Tang, H., Xu, B., Tang, Y. and Pang, H. (2019) Amorphous Intermediate Derivative from ZIF-67 and Its Outstanding Electrocatalytic Activity. *Small*, **16**, Article ID: 1904252. <https://doi.org/10.1002/smll.201904252>
- [14] Hu, X., Ye, Y., Chen, Y., Liu, M., Zhang, W. and Zhu, M. (2022) The Synergistic Interactions of Reaction Parameters in Heterogeneous Peroxymonosulfate Oxidation: Reaction Kinetic and Catalytic Mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, **421**, 126841. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126841>
- [15] Guo, S., Tang, H., You, L., Zhang, H., Li, J. and Zhou, K. (2021) Combustion Synthesis of Mesoporous CoAl₂O₄ for Peroxymonosulfate Activation to Degrade Organic Pollutants. *Chinese Chemical Letters*, **32**, 2828-2832. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2021.01.019>
- [16] Zhang, X., Wang, F., Wang, C., Wang, P., Fu, H. and Zhao, C. (2021) Photocatalysis Activation of Peroxodisulfate over the Supported Fe₃O₄ Catalyst Derived from MIL-88A(Fe) for Efficient Tetracycline Hydrochloride Degradation. *Chemical Engineering Journal*, **426**, Article ID: 131927. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131927>
- [17] Wang, C., Wang, H., Luo, R., Liu, C., Li, J., Sun, X., et al. (2017) Metal-Organic Framework One-Dimensional Fibers as Efficient Catalysts for Activating Peroxymonosulfate. *Chemical Engineering Journal*, **330**, 262-271. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.156>
- [18] Wang, C., Cheng, P., Yao, Y., Yamauchi, Y., Yan, X., Li, J., et al. (2020) In-Situ Fabrication of Nanoarchitected MOF Filter for Water Purification. *Journal of Hazardous Materials*, **392**, Article ID: 122164. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122164>
- [19] Lotfikatouli, S., Hadi, P., Yang, M., Walker, H.W., Hsiao, B.S., Gobler, C., et al. (2021) Enhanced Anti-Fouling Performance in Membrane Bioreactors Using a Novel Cellulose Nanofiber-Coated Membrane. *Separation and Purification Technology*, **275**, Article ID: 119145. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119145>
- [20] Wang, G., Wang, D., Dong, X., Zhang, X. and Ma, H. (2017) Sodium Persulfate Based PVDF Membrane for Concurrent Advanced Oxidation and Ultrafiltration of Ofloxacin in Water. *Chemical Engineering Journal*, **315**, 509-515. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.059>
- [21] Li, N., Chen, G., Zhao, J., Yan, B., Cheng, Z., Meng, L., et al. (2019) Self-Cleaning PDA/ZIF-67@PP Membrane for Dye Wastewater Remediation with Peroxymonosulfate and Visible Light Activation. *Journal of Membrane Science*, **591**, Article ID: 117341. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117341>
- [22] Zhao, Q., Yi, X., Wang, C., Wang, P. and Zheng, W. (2022) Photocatalytic Cr(VI) Reduction over MIL-101(Fe)-NH₂ Immobilized on Alumina Substrate: From Batch Test to Continuous Operation. *Chemical Engineering Journal*, **429**, Article ID: 132497. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132497>
- [23] Wu, C., Yun, W., Wi-Afedzi, T. and Lin, K.A. (2018) ZIF-67 Supported on Macroscale Resin as an Efficient and Convenient Heterogeneous Catalyst for Oxone Activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **514**, 262-271. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.11.053>
- [24] Peng, L., Gong, X., Wang, X., Yang, Z. and Liu, Y. (2018) In Situ Growth of ZIF-67 on a Nickel Foam as a Three-Dimensional Heterogeneous Catalyst for Peroxymonosulfate Activation. *RSC Advances*, **8**, 26377-26382. <https://doi.org/10.1039/c8ra05024d>
- [25] Zhang, X., Lan, M., Wang, F., Wang, C., Wang, P., Ge, C., et al. (2022) Immobilized N-C/Co Derived from ZIF-67 as PS-AOP Catalyst for Effective Tetracycline Matrix Elimination: From Batch to Continuous Process. *Chemical Engineering Journal*, **450**, Article ID: 138082. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138082>
- [26] Wu, Y., Ren, W., Li, Y., Gao, J., Yang, X. and Yao, J. (2020) Zeolitic Imidazolate Framework-67@cellulose Aerogel for Rapid and Efficient Degradation of Organic Pollutants. *Journal of Solid State Chemistry*, **291**, Article ID: 121621. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121621>
- [27] Zhang, S., Zhao, M., Li, H., Hou, C. and Du, M. (2021) Facile in Situ Synthesis of ZIF-67/Cellulose Hybrid Membrane for Activating Peroxymonosulfate to Degrade Organic Contaminants. *Cellulose*, **28**, 3585-3598. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03717-w>
- [28] Sun, W., Thummavichai, K., Chen, D., Lei, Y., Pan, H., Song, T., et al. (2021) Co-Zeolitic Imidazolate Framework@Cellulose Aerogels from Sugarcane Bagasse for Activating Peroxymonosulfate to Degrade P-Nitrophenol. *Polymers*, **13**, Article 739. <https://doi.org/10.3390/polym13050739>
- [29] Lei, Y., Sun, W., Tiwari, S.K., Thummavichai, K., Ola, O., Qin, X., et al. (2021) Zn/Co-ZIF Reinforced Sugarcane Bagasse Aerogel for Highly Efficient Catalytic Activation of Peroxymonosulfate. *Journal of Environmental Chemical Engineering*,

-
- 9, Article ID: 106885. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106885>
- [30] Liu, D., Yin, J., Tang, H., Wang, H., Liu, S., Huang, T., *et al.* (2021) Fabrication of ZIF-67@PVDF Ultrafiltration Membrane with Improved Antifouling and Separation Performance for Dye Wastewater Treatment via Sulfate Radical Enhancement. *Separation and Purification Technology*, **279**, Article ID: 119755. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119755>
- [31] 罗顺, 高常飞. 陶瓷膜负载 ZIF-67 活化 PMS 降解染料废水的研究[J]. 化学试剂, 2025, 47(6): 68-73.