

MOFs电极在电催化降解有机废水中的研究进展

温瑞, 钟茜, 杨美玲, 易欢, 蒋松山*

重庆科技大学化学化工学院, 重庆

收稿日期: 2026年6月3日; 录用日期: 2026年6月24日; 发布日期: 2026年7月2日

摘要

随着医疗、工业生产及居民生活等领域排放的有机废水持续增加, 大量有机污染物不断进入地表水、湖泊及地下水, 对生态环境安全和人类健康造成了严重威胁。其中, 抗生素、染料等有机污染物普遍具有毒性高、难生物降解及难矿化等特点, 传统水处理技术难以实现其高效去除。因此, 开发高效、绿色且可持续的废水处理技术已成为水污染治理领域的重要研究方向。电催化技术因具有反应条件温和、氧化能力强、易于控制及环境友好等优势, 在有机废水深度处理领域展现出良好的应用前景。本文系统综述了电催化技术在有机废水降解中的基本原理及技术优势, 重点总结了金属有机框架(MOFs)催化电极的结构设计、制备方法及性能调控策略, 详细归纳了MOFs催化电极在染料废水及抗生素废水降解中的研究进展与作用机制。同时, 结合当前研究现状, 分析了MOFs电极材料在导电性、结构稳定性及工程化应用等方面面临的关键问题, 并对其未来发展方向与应用前景进行了展望, 以期MOFs基电催化材料的设计开发及有机废水高效处理提供理论参考与研究思路。

关键词

电催化技术, 有机废水, MOFs电极材料, 降解机理

Research Progress on the Application of MOFs Electrodes in Electrocatalytic Degradation of Organic Wastewater

Rui Wen, Qian Zhong, Meiling Yang, Huan Yi, Songshan Jiang*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University of Science and Technology, Chongqing

Received: June 3, 2026; accepted: June 24, 2026; published: July 2, 2026

*通讯作者。

文章引用: 温瑞, 钟茜, 杨美玲, 易欢, 蒋松山. MOFs 电极在电催化降解有机废水中的研究进展[J]. 水污染及处理, 2026, 14(3): 153-167. DOI: 10.12677/wpt.2026.143017

Abstract

With the continuous increase in the discharge of organic wastewater from medical, industrial, and domestic activities, large quantities of organic pollutants are continuously released into surface water, lakes, and groundwater, posing serious threats to ecological safety and human health. Organic contaminants such as antibiotics and dyes are generally characterized by high toxicity, poor biodegradability, and low mineralization efficiency, making them difficult to be effectively removed by conventional wastewater treatment technologies. Therefore, the development of efficient, environmentally friendly, and sustainable treatment technologies has become an important research focus in the field of water pollution control. Electrocatalytic technology has attracted considerable attention for organic wastewater treatment owing to its mild operating conditions, high oxidation efficiency, facile controllability, and environmental compatibility. This review systematically summarizes the fundamental principles and technical advantages of electrocatalytic degradation processes for organic wastewater. Particular emphasis is placed on the structural design, synthesis methods, and performance regulation strategies of metal-organic framework (MOF)-based catalytic electrodes. In addition, recent research progress and underlying mechanisms of MOF-based electrodes in the degradation of dye wastewater and antibiotic wastewater are comprehensively discussed. Furthermore, the current challenges of MOF electrode materials, including limited electrical conductivity, poor structural stability, and restricted large-scale application potential, are critically analyzed. Finally, future development trends and application prospects of MOF-based electrocatalytic materials are proposed, aiming to provide theoretical guidance and research insights for the rational design of advanced electrocatalytic materials and the efficient treatment of organic wastewater.

Keywords

Electrocatalytic Technology, Organic Wastewater, MOFs Electrode Material, Degradation Mechanism

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

有机废水来源广泛, 广泛存在于医疗、印染、制药及化工等行业, 其通常含有大量染料、抗生素等难降解有机污染物。这类有机物进入水体后, 可能进一步转化为毒性更强的中间产物, 若未经有效处理直接排放, 不仅会渗透至土壤和地下水, 还可能通过迁移扩散对生态环境造成持续性污染。由于部分有机污染物具有较强的环境持久性和生物累积性, 其长期存在将对生态环境安全及人体健康构成严重威胁。因此, 开发高效、绿色的有机废水处理技术已成为当前环境治理领域的重要研究方向。

相较于传统水处理技术, 电催化技术作为一种高级氧化技术, 具有反应条件温和、氧化能力强、易于调控及环境友好等优势, 在难降解有机污染物去除领域展现出良好应用前景。其中, 电极材料的设计与制备是决定电催化性能的关键因素。金属有机框架(MOFs)材料因具有比表面积大、孔结构可调及活性位点丰富等特点, 可直接作为电催化材料, 或经衍生化后构筑高性能电催化电极, 广泛应用于有机废水的电催化降解过程, 在环境污染治理领域展现出巨大的研究价值与应用潜力。

2. 有机废水及其处理技术

2.1. 有机废水的来源与危害

常见的有机废水主要包括工业有机废水、医疗(药物类)有机废水等,此类废水中含有大量有毒有害组分,若未经及时有效的无害化处理直接排放,将会对生态环境及人类健康造成严重威胁。此外,废水中含有的各类化学物质及过量营养物质,还会加速生态系统退化,破坏土壤、淡水及海洋等各类水环境,诱发水体富营养化、土壤盐碱化等一系列环境问题[1]。

2.1.1. 工业废水

工业有机废水普遍具有组分复杂、生物毒性大、可生化性差及处理难度大等特征,主要涵盖含盐有机废水、冶金废水、纺织染料废水等类型。其中,有机含盐废水[2]采用常规物理处理工艺成本高昂,体系中 NaCl 等盐分会强烈抑制微生物的繁殖,使得生物处理法降解效率下降。冶金废水[3]中富含焦炭、溶剂萃取剂等有毒有机组分,未经无害化处理直接排放易在水环境中长期滞留,持续危害水生生态系统,严重威胁水生生物的生存繁衍。此外,纺织行业排放的染料废水含有刚果红、甲基橙、罗丹明 B 等色素类有机污染物,具有较强生物毒性与环境危害性[4],已成为当前水环境治理领域亟待解决的重点难题。

2.1.2. 医疗废水

药物类有机废水属于典型难降解特殊有机废水,水体中含有难以自然降解的药物活性组分,环境潜在风险较高,主要来源于日常生活、家庭排放及小型医疗机构等途径。该类废水组分复杂、药物类有机物浓度偏高,可生化性差,难以采用传统生物法实现有效降解。同时,废水中常携带耐药菌及致病性微生物,若未经有效处理直接排放,不仅会增加人群患病概率,还易诱导环境微生物产生耐药性,长期富集将严重威胁生态环境与人类公共健康[5]。

2.2. 有机废水处理技术进展

物理法处理有机废水时,通常采用膜分离水处理技术[6]。该技术依托反渗透、超滤、纳滤等具体工艺,通过膜的筛分与截留作用,可有效截留废水中的有机污染物,实现水质达标排放,从而减少对环境的污染。需要注意的是,物理处理法通常作为有机废水处理的预处理环节,其核心仅能实现污染物的转移与分离,无法将有机污染物彻底降解,这也是其与后续电催化技术当中 MOFs 电极催化降解的核心区别。

生物处理方法是利用好氧或厌氧微生物[7](如细菌、真菌、原生动植物等)的新陈代谢作用,将废水中的有机污染物分解、转化为二氧化碳、水等无害物质,是目前处理有机废水最经济、最高效的主流技术。但该技术存在显著局限性:一方面需占用大量土地资源,建设和运营成本较高;另一方面,废水中的抗生素等有毒物质会抑制微生物的代谢活动,导致废水降解周期延长、处理效率大幅下降[8],难以满足高浓度、难降解有机废水的处理需求。

物理法与生物处理法虽能实现一定的废水处理效果,但各自均存在明显局限,难以满足高浓度、难降解有机废水的深度处理需求。相较于这两类处理技术,化学法中的高级氧化技术[9](如光催化技术、电催化技术等)在水环境污染物的降解方面展现出显著优势,成为难降解废水处理的重要技术方向。

其中,光催化技术是在特定波长光照的激发下,使半导体材料产生电子-空穴对,进而生成羟基自由基($\cdot\text{OH}$)等强氧化性活性物质,通过高活性自由基攻击有机污染物,将其降解为小分子物质或无毒无害的最终产物(如 CO_2 、 H_2O);电催化技术则通过在电极表面施加特定电势,调控电子转移过程,驱动污染物在电极表面发生氧化还原反应,实现有机污染物的高效降解,是环境工程与能源领域的核心关键技术。

实践证明,电催化技术是实现有机废水达到国家排放标准的高效绿色处理手段[10],尤其针对抗生素、有机染料等难降解污染物,能有效解决传统废水处理工艺难以高效去除的技术难题[11],为高难度废水处理提供了可靠的技术支撑。

3. 电催化降解有机废水技术

3.1. 电催化技术的优势

电催化技术涵盖直接电催化氧化、间接电催化氧化、电催化还原及电-Fenton 工艺等多种类型,具备高效、易于控制、二次污染最小化等突出优势,在环境治理、能源转化等领域应用广泛。近年来,随着清洁能源产业的快速发展,与清洁能源相关的电催化技术及其潜在应用取得了显著进展[12],其核心优势主要体现在以下三个方面:

(1) 能量效率高,实现温和条件下的高效转化

电催化剂可通过优化反应路径,显著降低电化学反应的活化能,使反应能在更低、更适宜的过电位下顺利进行,有效减少额外电能消耗,进而提升整体能量转换效率(如电解水制氢领域,通过电催化作用实现高效产氢,降低能耗)。

(2) 生态友好,绿色环保[13]

电催化技术属于“无试剂”处理工艺,无需添加有害化学试剂,可从源头减少废液、废渣的产生,降低二次污染风险。尤其在有机废水处理中,电催化技术可高效降解难降解污染物,且处理过程清洁、可控,符合绿色化学发展理念,契合当下环保治理需求。

(3) 反应条件温和,安全易控[14]

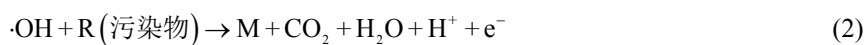
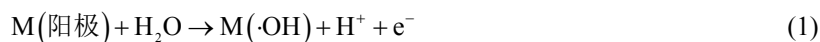
电催化反应可在常温常压下稳定开展,无需高温高压设备,大幅降低了对反应设备的要求,同时减少了能耗与安全隐患。此外,可通过调节施加的电压或电流,即时调控反应速率,实现反应的快速启动与停止,操作便捷且易于管理,适配不同场景的应用需求。

3.2. 电催化降解机理

电催化降解有机废水的方式分为阳极直接氧化和阴极间接氧化:

(1) 阳极直接氧化法

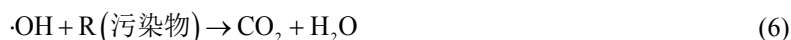
在反应阳极发生电化学反应,目标污染物被吸附在阳极电极表面,无中间氧化剂,直接被氧化失去电子被分解成小分子物质。水在活性阳极 M 表面上生成的具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),并附着在阳极表面即, $\text{M}(\cdot\text{OH})$; 接下来,有机污染物 R 与 $\text{M}(\cdot\text{OH})$ 进行作用,将 R 直接矿化为 CO_2 和 H_2O ,具体如式(1~2)所示[15]:



(2) 阴极间接氧化法

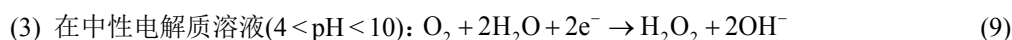
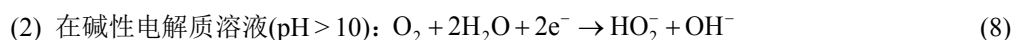
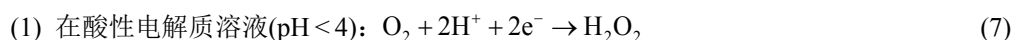
采用特殊的电极和电解质溶液,在特定的阴极电极材料表面能够原位自主生产 H_2O_2 等具有强氧化性的中间物种,这些高活性的氧化物质再去氧化污染物,达到降解目标产物的目的,例如:电芬顿技术,是由 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 之间相互转换产生具有强氧化性的 $\cdot\text{OH}$ [16],并和污染物发生反应,机理如式(3~6)所示:





H_2O_2 是通过氧气的两电子氧化还原反应(2e^- -ORR)生成的, 将水溶液中溶解的 O_2 转化为 H_2O_2 , 区别于生成水的四电子氧化还原反应(4e^- -ORR)。该过程通过在阴极界面实现 O_2 的选择性还原, 核心是抑制 O-O 键的断裂; 在不破坏 O-O 键的前提下生成 H_2O_2 , 电子由外电路提供, 质子则来源于电解液。 H_2O_2 的生成反应路径、产率及选择性由催化剂电子结构、电极电势、电解液环境及传质条件共同调控, 且整个过程无有害副产物, 可实现连续化生产。电催化生产活性物质 H_2O_2 的关键难题是提高 2e^- -ORR 的电子转移选择性(避免 O_2 被还原为 H_2O), 而选择性的本质由催化剂对 O_2 的吸附特性及 O-O 键的结合强度决定。其核心调控原则为: 弱化催化剂与 O_2 的相互作用, 抑制 O-O 键断裂, 促进 2e^- -还原中间体的脱附。

在不同 pH 值的电解质溶液中, H_2O_2 生成的主反应如下:



H_2O_2 在酸性和碱性条件下的生成路径如图 1 所示:

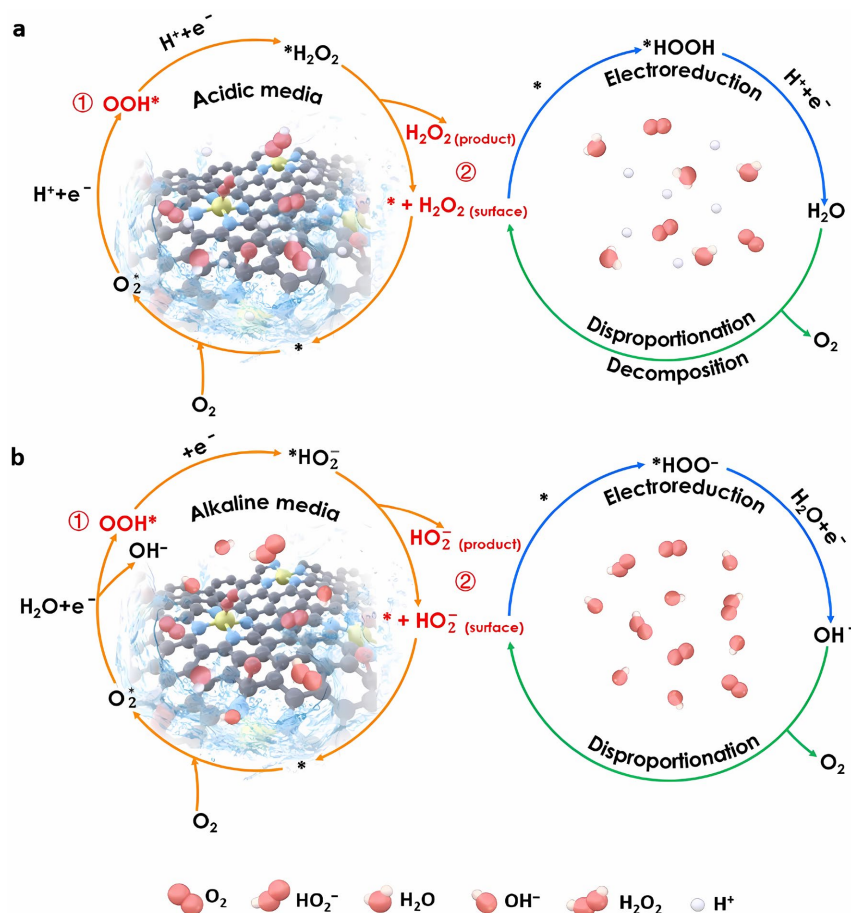


Figure 1. Path diagram of H_2O_2 production under (a) acidic and (b) alkaline conditions [17]

图 1. (a)酸性和(b)碱性条件下 H_2O_2 的产生路径图[17]

H_2O_2 的活化过程通过电子转移作用,将生成的 H_2O_2 转化为具有强氧化性的活性物质(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $^1\text{O}_2$ 等),其核心在于对 H_2O_2 分子中 O-O 键的选择性断裂。值得注意的是, H_2O_2 的生成与活化过程均发生于电极与电解液的界面处,二者的反应路径及选择性均由催化剂电子结构、电极电势及电解液环境共同调控,且常协同应用于同一催化体系(如环境水处理领域)。

3.3. 电催化核心 - 电极材料

为了应对日益严重的水污染现状,电催化技术有望成为一种极具潜力的清洁技术。而电催化的核心在于电极材料,因此,开发高效且稳定的电催化材料具有至关重要的意义[18]。

电极材料直接决定电催化反应的效率、选择性与稳定性,常见的阳极材料主要为以下四类:

(1) 贵金属阳极

以铂、金等贵金属为代表,导电性能优异、化学稳定性强,具备良好的析氧过电位与电催化活性,可高效氧化多种难降解有机污染物。但该类材料成本高昂、储量稀缺,长期运行易出现表面钝化失活问题,多适用于实验室小范围研究,难以大规模工业化应用。

(2) 金属氧化物阳极

典型代表为二氧化铅、二氧化锡、钛基掺杂氧化物等,具有析氧过电位高、氧化能力强、使用寿命长、稳定性优异的特点,能够高效生成 $\cdot\text{OH}$ 等强氧化性活性物种,对高浓度、高毒性难降解有机物矿化效果突出。该类材料的不足之处在于部分氧化物涂层易脱落,制备工艺相对复杂,存在一定金属溶出风险。

(3) 碳基阳极[19]

主要包含石墨、石墨毡、活性炭、碳纳米材料等,具备比表面积大、导电性良好、成本低廉、化学惰性强等优势,易于改性修饰。碳基阳极界面吸附能力优异,可富集水体有机污染物,适配复杂水质环境;但存在机械强度偏低、高电位下易氧化腐蚀、催化选择性较弱等缺陷。

(4) 金属有机框架阳极[20]

相较于传统碳基、金属氧化物等阳极材料,MOFs 阳极结构功能可调性更强,易于复合改性与功能化修饰,对有机污染物具有一定的吸附能力的同时又能够有效激发电催化氧化反应,促进羟基自由基等活性氧物种的生成。但该类材料存在导电性偏弱、水热稳定性不足、高电位下易发生结构坍塌等问题,长期电解过程中易出现活性组分脱落、循环稳定性较差等缺陷,一定程度限制了其在实际有机废水处理中的规模化应用。

常用的阴极电极材料主要有以下几种类型:如表 1 所示。

这些电极材料虽广泛应用于电解水、燃料电池、 CO_2 还原、电催化降解污染物等多个领域,但还需对材料进行不断优化改良。针对电催化降解污染物这一重要领域,制备具有高比表面积、优良亲水性及高导电性的电极材料是现如今的核心研究目标。

综上所述,贵金属阳极导电性与催化活性高,但成本高、易钝化,难以规模化应用;金属氧化物阳极氧化能力强、稳定性好但制备复杂、存在金属溶出风险;碳基阳极成本低、易改性但机械强度弱、高电位下易腐蚀;MOFs 阳极结构可调、兼具吸附与催化性能但导电性差、稳定性不足。阴极材料方面,传统碳基阴极成本低、耐腐蚀但催化活性有限;金属及金属基阴极材料导电能力强,但易腐蚀、易造成二次污染;MOFs 及 MOFs 复合材料活性位点丰富、降解效率高,但是 MOFs 电极的化学稳定性差是一大缺陷,其无法承受阳极的强氧化腐蚀,有机配体在阳极易被氧化,从而导致框架结构快速坍塌,金属离子大量浸出,因此绝大部分 MOFs 作为阴极材料的活性物种。基于此,需从多个维度对电极进行设计、结构调节及稳定基底锚定等,持续提升 MOFs 电极材料的催化活性和稳定性[21]。

Table 1. Types and characteristics of cathode materials used in electrocatalytic oxidation of organic pollution
表 1. 电催化氧化有机污染采用的阴极材料类型及特点

阴极电极材料	导电性	电催化活性	特点
碳基材料 (石墨毡/布、活性炭纤维、石墨烯、CNT)	高	高	低成本、易改性、无金属浸出
非贵金属单质泡沫 (泡沫 Ni、不锈钢、Fe/Cu 板、泡沫 Co)	极高	中	成本极低、导电优异、工业易加工
过渡金属化合物 金属氧化物(Co ₃ O ₄ 、MnO ₂ 、Fe ₃ O ₄)/碳	中	高	活性位点丰富、2e ⁻ ORR 选择性高、 电子结构可调、替代贵金属
单原子催化剂(SACs) Fe-N-C、Co-N-C、Mn-N-C、Ni-N-C (碳基负载)	中	极高	原子利用率高、2e ⁻ ORR 选择性优、 活性位点均一
MOF/COF 及其衍生物 (ZIF-67、UiO-66/碳、多孔 MOF 基复合碳)	中	高	孔径可调、活性位点可控、 比表面积大、结构可设计
贵金属/合金 Pt/C、Au-Pd 合金、Ag/C	极高	高	活性/选择性双优、稳定性极佳、 无浸出

4. MOFs 的特点与 MOFs 催化电极的制备

4.1. MOFs 材料具有独特的结构特点

金属有机框架(MOFs)是由金属离子或金属簇与有机配体通过配位键自组装形成的多孔晶体材料,具有高比表面积、高孔隙率、结构可调等显著优势[22]。其基本结构由金属节点与有机配体通过配位键连接构成,节点的配位构型直接决定材料的连接方式:金属节点可分为单一金属离子(如 Zn²⁺、Cu²⁺、Fe³⁺等)和多核金属簇(如 MOF-5 中的 Zn₄O(CO₂)₆ 簇[23]、UiO-66 中的 Zr₆O₄(OH)₄ 簇[24]);有机配体则以芳香多羧酸(如以对苯二甲酸为配体的 MIL 系列)、咪唑类(以 ZIF 系列为代表,配体为甲基咪唑,典型材料为 ZIF-8 和 ZIF-67)为主,这些多齿有机配体作为连接单元,与金属离子或金属簇构建形成具有周期性的晶体骨架。基于此,可通过调控金属离子或金属簇的种类优化节点稳定性,通过调节配体长度调控 MOFs 的孔径尺寸,通过修饰配体引入特定官能团,进而实现 MOFs 材料的功能定制,满足不同应用需求。

MOFs 具有丰富多样的拓扑结构[25],可形成一维链状、二维层状及三维网状结构,常见的拓扑类型包括 pcu(如 MOF-5 [26])、fcu(如 UiO-66)、sod(如 ZIF-8)、tbo(如 HKUST-1 [27])、mtn(如 MIL-101)等,不同拓扑结构的 MOFs 可通过精准设计与可控制备实现。此外,MOFs 还具有独特的柔性呼吸效应,其骨架可随温度、压力及客体分子的变化发生可逆收缩或膨胀,展现出特殊的动态结构行为,这也为其功能调控提供了更多可能。

综上所述,MOFs 的应用领域十分广泛,其性能主要取决于自身的组成成分与结构特征,目前已成为材料科学领域的研究热点[28]。MOFs 的化学稳定性与其配体结构密切相关[29],同时还受到金属离子电荷密度[30]、金属离子与配体的连接数、体系 pH 值等多种因素的影响。在电化学环境中,MOFs 电极材料的稳定性是当前面临的主要挑战之一:羧酸类 MOFs(如 Zn-MOF、MOF-5 等)稳定性较差,易发生水解反应导致骨架坍塌;而 Zr 基 MOFs(如 UiO-66)、ZIF 类咪唑 MOFs 则具有优异的化学稳定性与热稳定性,更适用于电化学场景。因此,针对不同的应用场景,需合理筛选适配的 MOFs 材料,以保障其应用效能。

4.2. MOFs 电极材料的设计

MOFs 催化电极的设计核心是将 MOFs 或其衍生物稳定、均匀地负载于导电基底表面[31], 进而构建兼具高催化活性、优良导电性与结构稳定性的一体化复合电极。其中, 常用的导电基底包括泡沫金属、碳毡、碳布、碳纤维等, 为电极提供良好的电子传输通道。为进一步提升电极导电性能, MOFs 可与碳材料或金属材料复合形成连续导电网络, 典型实例包括在泡沫镍表面生长 Ni-MOF 阵列、在碳纤维表面原位合成 Co-MOF 等, 通过组分间的协同作用, 兼顾催化活性与电子传导效率。针对不同 MOFs 材料的设计与实际应用, 需重点考虑以下三个方面:

(1) 金属中心调控

金属节点作为 MOFs 材料的核心活性中心, 其种类、价态及配位环境的调控是优化 MOFs 催化活性的关键。通过选用不同类型的过渡金属离子(如 Fe、Co、Ni、Cu 等)作为金属节点, 可针对性调节催化性能。其中 Fe 基 MOFs 在氧还原反应中表现突出, Co 基 MOFs 则在析氧反应中优势明显, Ni、Cu 基 MOFs 可有效强化活性自由基的生成与传递。

同时, 通过调控金属节点的配位数, 构建不饱和配位环境(如通过配体缺失、高温处理等方式打造缺陷型金属节点), 能够暴露更多开放金属位点, 这类位点可显著增强对反应底物的吸附能力, 加速电子转移, 进而提升催化反应速率与选择性。例如, 采用配体缺陷策略制备 Fe 基缺陷型 MOFs, 其开放金属位点可高效吸附并活化氧气, 大幅提升氧还原反应的催化效率; 而 Co 基 MOFs 通过调控配位环境, 可优化析氧反应的活性, 减少副反应发生。

(2) 配体结构调控

有机配体在 MOFs 材料中兼具双重作用, 既是构建 MOFs 骨架的支撑单元, 又可通过自身结构修饰, 精准调控活性位点的微环境与电子结构, 进而优化 MOFs 的催化性能。具体调控策略主要体现在三个方面:

其一, 选择带有特定官能团(如氨基、羟基、磺酸基等)的有机配体, 可有效调节 MOFs 的亲疏水性与表面电荷分布, 优化反应物、中间体与活性位点的相互作用, 提升催化选择性与效率。例如, 在 MOFs 合成中引入疏水配体, 可有效抑制析氢反应(HER)的发生, 从而显著提升氮还原反应(NRR)的选择性, 减少副反应损耗。

其二, 通过调控有机配体的长度与刚性, 可灵活调节 MOFs 的孔道尺寸、比表面积及框架稳定性。其中, 短配体构建的 MOFs 具有更高的结构致密性与稳定性, 可有效避免催化过程中骨架坍塌; 长配体则能形成更大孔径的孔道结构, 降低反应过程中的传质阻力, 促进反应物与产物的快速扩散, 提升催化反应速率。

其三, 采用混合配体策略, 可整合不同配体的结构与功能优势, 实现 MOFs 活性位点特性与孔道结构的协同优化。通过两种或多种配体的协同作用, 既能保留特定配体带来的优异催化活性, 又能兼顾孔道传质效率与框架稳定性, 进一步提升 MOFs 材料的综合催化性能。

(3) 多金属协同效应

通过引入双金属或多金属节点, 可借助不同金属之间的协同作用, 精准调节金属中心的电子密度与配位环境, 进而显著提升 MOFs 材料的催化活性。不同金属离子的电子结构存在差异, 二者协同作用可优化反应中间体的吸附能, 调节催化反应路径, 降低反应能垒, 从而增强催化效率与选择性。例如, 在双金属 Ni-Co MOF 中, Ni 与 Co 两种金属离子形成协同作用, 可有效优化反应中间体的吸附与活化过程, 大幅提升氧析出反应(OER)的催化性能, 解决单一金属节点催化活性不足的问题, 为 MOFs 材料在电催化领域的应用提供更有力的支撑。

4.3. MOFs 电极材料的制备

对 MOFs 材料进行精准设计后,其可作为活性物质在电催化领域展现出巨大的催化潜力。目前,将 MOFs 与导电基底进行稳定复合,制备 MOFs 复合电极(该类电极常作为电催化体系中的阴极材料),是 MOFs 基电催化电极的主流研发方向,其主要制备方法分为以下四种:

(1) 原位生长法

第一种制备方法为原位生长法,该方法是将 MOFs 材料直接在导电基底表面生长,进而形成一体化催化电极,其主要分为溶剂热法与水热法两种。这两种方法操作简便、可控性强,制备出的 MOFs 材料具有结晶度高、形貌均一可控、与导电基底结合力强等显著优势,因此被广泛应用于 MOFs 复合电极的制备过程中。

相关研究实例充分验证了该方法的可行性与优越性,例如,研究者在碳纤维电极表面原位生长 Co-MOFs 纳米材料[32],以该 MOFs 复合电极为阴极、铂片为阳极构建电芬顿反应体系,可高效实现四环素的降解,展现出优异的电催化性能,进一步体现了原位生长法制备 MOFs 复合电极的应用价值。

(2) 涂覆/滴涂法

先通过常规方法合成 MOFs 粉末,再借助粘结剂将其涂覆于导电基底表面,实现 MOFs 材料在基底上的稳定负载。具体可采用多种涂覆方式,包括旋转涂层[33]、浸渍涂层、喷涂涂层等,这些方法操作简便、适用性强,能根据基底形态和需求灵活选择,确保 MOFs 粉末均匀附着于导电基底,为后续电催化反应提供稳定的活性位点。

(3) 电化学沉积法

通过电场驱动作用,可使 MOFs 薄膜或纳米颗粒在导电基底表面均匀沉积,进而形成高性能复合电极。该方法能有效提升 MOFs 与基底的结合稳定性,确保活性组分均匀分布,为电子传递和催化反应提供良好基础。例如,将具有高比表面积、高孔隙率的钴基金属有机框架(Co-MOF)与镍钴双氢氧化物(NiCo(OH))进行复合,再通过电场驱动沉积于镀镍织物(NF)基底上,成功制备出高性能柔性复合电极[34],该电极兼具优异的导电性与催化活性,可有效应用于电催化降解等场景。

(4) 热解法

MOFs 材料的结构可设计性与组分可调性,为电催化电极的研发提供了理想的前驱体。热解法是制备 MOFs 衍生物电极的常用方法,具体操作的是:将 MOFs 前驱体置于氮气(N₂)或氩气(Ar)等惰性气氛中,在 500℃~1000℃的高温条件下进行煅烧处理。在此过程中,MOFs 中的有机配体发生碳化反应,形成具有高比表面积的多孔碳基质;金属组分则转化为纳米颗粒、金属氧化物或金属磷化物等活性物种,最终形成兼具高导电性、高稳定性及优异催化活性的新型电极材料。该方法可有效克服原始 MOFs 材料导电性差、催化过程中框架易坍塌等固有缺陷,因此 MOFs 衍生电极成为近年来电催化领域的研究热点。例如,以 Fe/Ni-MOF/C 为前驱体[35],经高温煅烧后可制备出 Fe-Ni/C 纳米片型 MOFs 衍生阳极,该电极可高效适用于复杂体系下土霉素等抗生素废水的电催化处理。

综上所述,通过对 MOFs 材料进行精准设计与性能调控,再将其稳定负载于性能优良的导电基底上,可制备出适配不同应用场景的 MOFs 催化电极材料。该类 MOFs 催化电极在电催化过程中,既能有效提升催化活性,又能高效、稳定地降解目标污染物,解决传统电极催化效率不足的问题,其应用前景广阔,有望在有机废水处理等实际工程应用中发挥更大作用,为相关领域的技术突破提供有力支撑。

5. MOFs 催化电极在有机废水处理中的应用

MOFs 催化电极凭借其结构与活性位点的可调性,可定向设计出适配不同行业有机废水的污染物降

解技术。目前, 该技术已在模拟废水及实际工业废水中实现污染物的高效降解, 其核心应用场景及典型案例如表 2 所示:

Table 2. Application of MOFs composite electrodes

表 2. MOFs 复合电极的应用

MOFs 电极材料名称	降解污染物	体系	降解率	参考文献
Co-MOFs/碳纤维	四环素	电芬顿	91%	[32]
Fe/Ni-MOF (MOF 衍生)/C	土霉素	电芬顿	95.4%	[35]
Ni/Co-BTC MOF/碳毡	双酚 S	生物电芬顿	98%	[36]
Fe-BTC/碳毡	四环素	电芬顿	100%	[37]
Mn _x Co _{3-x} @C-GF (MOF 衍生)	环丙沙星	电芬顿	99.8%	[38]
MIL-101 (FeCu)/石墨毡	甲硝唑	电芬顿	100%	[39]
3D-TNAs/Ti-MOFs	四环素	光电芬顿	-	[40]
Fe-MOFs 衍生物/生物炭	罗丹明 B/孔雀绿	电芬顿活化 PMS	90%	[41]
ZIF-67/g-C ₃ N ₄	亚甲基蓝	电芬顿活化 PMS	99.2%	[42]
ZIF-67/泡沫镍	罗丹明 B	电芬顿活化 PMS	99%	[43]
Fe-MOFs 催化剂	甲基橙	电芬顿	85%	[44]

综合相关文献研究表明, MOFs 复合电极在不同类型废水处理中均展现出优良的电催化性能, 尤其针对抗生素这类新型污染物废水, 其可通过特定作用机制实现高效降解。MOFs 复合电极能够在阴极原位产生 H₂O₂, 或活化过硫酸盐(PMS)体系产生 SO₄⁻等活性自由基, 这些活性物种可直接攻击目标抗生素污染物, 将其氧化分解为无毒小分子或低毒物质, 从而实现废水净化。

相关研究实例进一步证实了 MOFs 复合电极的优异性能: 秦彩翼[32]等人采用原位合成法, 将配体为对苯二甲酸的 Co-MOF 负载于碳纤维上, 经 100℃空气煅烧活化后, 通过优化反应参数, 将其应用于四环素(OTC)的电催化降解。该体系中, 阴极表面的 Co²⁺可活化投入的 H₂O₂, 生成 Co³⁺与·OH, Co³⁺随后在阴极被还原为 Co²⁺, 形成循环催化过程, 有效避免了传统电芬顿工艺中铁泥的后续处理, 实验结果显示, 90 min 内四环素的降解率达到 91%。

Enyu Liu [35]等人制备出一种雏菊状 Fe/Ni MOFs 衍生碳电极, 将其作为异相电芬顿阴极用于氧土霉素的降解。得益于该电极独特的衍生纳米片结构, 以及铁镍双金属的协同电子传递作用, 活性物种的产生速率得到显著加速, 90 min 内氧土霉素的降解率达到 95.4%, 展现出更优的催化效能。

Huang [38]等人将 Mn/Fe 双 MOFs 负载于石墨毡上并进行衍生化处理, 制备得到阴极电极, 用于环丙沙星(CIP)的降解。该电极凭借 Mn²⁺/Mn³⁺/Mn⁴⁺与 Co³⁺/Co²⁺的协同作用, 通过类芬顿反应显著增强了·OH 等活性自由基的产生量, 进一步提升了降解性能, 仅需 60 min 即可实现 99.8%的环丙沙星降解率。

Jiang [39]等人则制备出高性能 MIL-101 (FeCu)/石墨毡(GF)复合电极, 将其作为阴极应用于甲硝唑(MNZ)废水的电催化降解, 60 min 内即可实现甲硝唑的完全降解。研究发现, 电极中 Fe、Cu 两种金属离子存在协同作用, 可有效促进电子转移和 H₂O₂ 的活化过程, 同时显著提高·OH 的产生速率, 为高效降解甲硝唑提供了有力支撑。

对于罗丹明 B、甲基橙等色度高、生物降解性差的难降解印染废水，MOFs 复合电极可通过电芬顿或电氧化路径，快速实现染料废水的脱色与降解，展现出优异的处理效能。

相关研究实例充分验证了其应用价值：Xie[41]等人将 MIL-101(Fe)晶体与稻草生物炭复合，随后进行高温碳化处理，制备出 Fe-MOFs 衍生@BC 复合材料，该材料可快速激活过一硫酸盐(PMS)，产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 等强氧化性活性物种，用于降解罗丹明 B (RhB)和孔雀绿(MG)，15 分钟内两种染料的降解率均能达到 90%以上。

刘东梅[42]等人制备了 ZIF-67/g- C_3N_4 复合电极，将其应用于电芬顿活化 PMS 降解亚甲基蓝(MB)，实验结果表明，在中性 pH、常温条件下，仅需 10 min 即可实现 99.2%的 MB 降解率，展现出高效的脱色与降解能力。

Tao [44]等人制备的 Fe-MOFs 电极用于降解甲基橙(MO)，在 pH=5、MO 浓度为 $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的反应条件下，40 分钟内甲基橙的降解率可达到 85%，满足印染废水的高效处理需求。

综上所述，MOFs 电极凭借结构可调、高比表面积、具有丰富活性位点等特性，在电催化降解有机废水中展现巨大潜力。MOFs/MOFs 衍生物与碳基材料复合是主流方向，核心是在阴极高效产生 H_2O_2 等活性物质，当前 MOFs 电极已经广泛应用于高效降解各种废水，有望在水处理领域实现技术性的突破。

综上所述，MOFs 电极凭借其结构可调、比表面积高、活性位点丰富等独特优势，在电催化降解有机废水领域展现出巨大的应用潜力。结合前文研究可知，MOFs 及其衍生物与碳基材料复合是当前 MOFs 基催化电极的主流研发方向，其核心目标是通过组分协同作用，在阴极高效产生 H_2O_2 、 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性物质，强化有机污染物的降解效能。目前，MOFs 电极已被广泛应用于抗生素、印染等各类难降解有机废水的高效处理中，在提升降解效率、降低处理能耗、减少二次污染等方面表现出显著优势，未来有望在水处理领域实现关键性技术突破，为有机废水的绿色、高效处理提供全新的技术路径与支撑。

6. MOF 催化电极面临的挑战与解决策略

6.1. MOF 催化电极的主要缺陷

6.1.1. 导电性不足

MOFs 是由金属离子/簇与有机配体通过配位键连接形成的晶态多孔材料，其骨架为离散配位单元有序排列的结构，与金属、导电碳材料不同，MOFs 不存在连续的共轭电子云或导带结构，导致电子无法在其骨架中自由迁移[45]，仅能在局部配位单元内实现有限传递，因此 MOFs 整体呈现绝缘或低导电半导体特性，这也成为其作为电催化电极材料的核心短板之一。

众多 MOFs 材料均表现出上述低导电特性，例如 MIL-53 (Al 基)、ZIF-8 (Zn 基)均为典型的绝缘型 MOFs，其室温电导率通常处于较低水平，无法满足电催化过程中对电极电子传输效率的基本要求，极大限制了其在电催化废水降解等领域的实际应用。

6.1.2. 结构稳定性问题

亲水型 MOFs (如羧酸类 MOFs)的骨架结构中易吸附结晶水或配位水，由于水分子属于极性分子，其可与 MOFs 骨架中的极性位点(如金属簇、配体杂原子)形成氢键作用。这种相互作用不仅会占据 MOFs 骨架的孔隙空间，导致其比表面积下降、吸附性能弱化，还会破坏金属 - 配体之间的局部电子云分布，进而阻碍电子在金属 - 配体界面的高效传递，最终导致 MOFs 材料的电导率降低。

亲水型 MOFs 的吸水特性还会严重影响其结构稳定性与循环性能，例如铜-MOFs 极易因吸水发生水解反应[46]，导致骨架结构坍塌，循环稳定性受到极大限制。其中，Cu-BTC (HKUST-1)就是典型代表，其孔道结构易吸附大量水分子，使得材料内部的一维局部电子通道被阻断，进而导致室温电导率显著下

降,严重影响其在电催化废水降解等场景中的应用效果。

6.1.3. 金属离子浸出

在电催化水环境体系中,水分子会加速 MOFs 材料中金属与配位的水解,该过程具有不可逆性,会直接破坏 MOFs 的骨架结构,进而生成氢氧化物或水合金属物种[47],这些生成的金属物种会进一步扩散至电解质溶液中,导致 MOFs 骨架中的金属离子(如 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等)发生浸出现象。金属离子的浸出不仅会造成 MOFs 催化电极活性丧失、催化性能急剧下降,还会使具有毒性的重金属离子进入水体环境;同时,MOFs 中的有机配体还存在难降解的问题,上述因素共同导致 MOFs 在电催化废水处理过程中存在潜在的生态环境风险。

6.2. MOF 催化电极性能提升策略

6.2.1. 导电性强化

通过精细选择与设计 MOFs 材料,并将其与其他功能材料进行复合改性,同时引入混合价金属离子或氧化还原活性配体,以此弥补纯 MOFs 材料导电性较差的固有缺陷,进一步提升复合电极的导电性能[48]。

相关研究已证实该策略的有效性,例如,研究者合成了一种含氮二维 Cu-PDA MOF 材料[49],并将其与还原氧化石墨烯(rGO)、聚苯胺(PANI)等典型导电材料进行复合,通过各组分间的协同作用,大幅度提升了复合电极的导电性,为 MOFs 基催化电极在电催化废水降解中的高效应用提供了重要支撑。

6.2.2. 稳定性强化

针对水溶液中的 H^+ 、 OH^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等阴离子会与有机配体(羧酸、咪唑、吡啶等)竞争结合金属节点这一现象,设计并利用高价金属离子与羧酸基链接剂,是设计和合成高度稳定 MOFs 材料的常用策略[50]。该策略可通过增强金属节点与有机配体之间的配位作用强度,降低阴离子竞争结合对 MOFs 骨架结构的破坏,从而提升 MOFs 在复杂水溶液环境中的结构稳定性,为其在电催化废水降解等场景中的长期稳定应用提供保障。

6.2.3. 引入其他技术协调反应

(1) 光催化协同

在电催化降解废水的基础上,施加紫外光照射可与电催化技术形成协同作用,共同高效降解废水中的污染物,例如:制备 TiO_2/Ti (阳极)三维电极反应器[51],采用光电催化(PECO)技术对甲基橙(MO)进行高效降解;这是因为在电催化过程中额外引入紫外线照射,可促使催化剂产生电子-空穴对,进而促进光生空穴与电子的有效分离,最终在染料废水降解过程中实现显著的协同效应。实验结果表明,该 PECO 工艺对甲基橙(MO)的降解效率在 35 分钟时达到 98.76%,较单一电催化技术显著提升了降解效率与速率,该光电协同催化技术在废水处理领域具有广阔的应用潜力。

(2) 热催化协同

在单一电催化降解有机废水的基础上,通过升高反应温度构建水热反应条件,可实现水热-电催化协同氧化降解有机污染物,该协同技术能显著提升废水处理效能,在有机废水处理领域具有良好的应用前景。

水热条件对电催化氧化性能的提升主要体现在多个方面:其一,水热环境可降低电解质溶液的介电常数,优化有机污染物在反应体系中的传质效率,减少污染物扩散阻力,从而直接提高电催化氧化技术的处理效率;其二,水热环境能够有效抑制电极表面的污染物吸附与沉积,避免电极污染导致的催化活性下降,同时可促进体系中自由基的生成与产率提升,而自由基作为电催化降解有机污染物的关键活性

物种, 其含量增加可进一步强化污染物的降解效果, 实现更彻底的有机污染物矿化。

相关研究已证实该协同技术的有效性, 例如, 周[52]等人采用电催化结合热催化的协同方式处理苯酚废水, 实验结果显示, 与常温条件下的单一电催化降解相比, 协同体系中苯酚的降解率从 56.9%显著升高至 91.7%, 充分体现了水热条件与电催化技术的协同增效作用。

7. 结论与展望

MOFs 催化电极凭借其独特的结构与性能优势, 在印染、医疗、化工等行业废水降解领域展现出优异的应用潜力, 其核心价值在于实现“吸附-催化-降解”一体化功能及催化性能的定向调控。当前, 开发“环境友好型、可回收、低成本”的 MOFs 催化电极并将其应用于电催化降解有机废水, 不仅有望实现高效、低能耗、无二次污染的水体净化目标, 也为 MOFs 材料在有机废水处理领域的应用拓展提供了全新思路。目前, MOFs 催化电极仍面临导电性不足、稳定性欠佳、制备成本偏高、实际废水适应性有限等诸多挑战。未来, 需通过低成本结构设计、稳定性优化、多技术耦合及催化机理精准解析等手段, 推动其从实验室基础研究向实际工业废水处理的规模化应用迈进, 有望为能源短缺与环境污染两大全球性难题提供有效解决方案。

基金项目

重庆科技大学硕士研究生创新计划项目(YKJCX2520620)。

参考文献

- [1] Zhou, X., Yang, J., Guo, J., Xiong, W. and Leung, M.K.H. (2024) Advances and Prospects in Electrocatalytic Processes for Wastewater Treatment. *Processes*, **12**, Article 1615. <https://doi.org/10.3390/pr12081615>
- [2] Lefebvre, O. and Moletta, R. (2006) Treatment of Organic Pollution in Industrial Saline Wastewater: A Literature Review. *Water Research*, **40**, 3671-3682. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.08.027>
- [3] Wu, P., Jiang, L.Y., He, Z. and Song, Y. (2017) Treatment of Metallurgical Industry Wastewater for Organic Contaminant Removal in China: Status, Challenges, and Perspectives. *Environmental Science: Water Research & Technology*, **3**, 1015-1031. <https://doi.org/10.1039/c7ew00097a>
- [4] Adesanmi, B.M., Hung, Y.T., Paul, H., et al. (2022) Comparison of Dye Wastewater Treatment Methods: A Review. *GSC Advanced Research and Reviews*, **10**, 126-137. <https://doi.org/10.30574/gscarr.2022.10.2.0054>
- [5] Calcio Gaudino, E., Canova, E., Liu, P., Wu, Z. and Cravotto, G. (2021) Degradation of Antibiotics in Wastewater: New Advances in Cavitation Treatments. *Molecules*, **26**, Article 617. <https://doi.org/10.3390/molecules26030617>
- [6] 周张花. 城市生活污水深度处理中膜法水处理技术的应用[J]. 城市建设理论研究(电子版), 2024(19): 98-100.
- [7] 徐丽, 王金倩, 向星. 厌氧生物强化水处理技术研究概述[J]. 生物学教学, 2019, 44(2): 4-5.
- [8] Hanafi, M.F. and Sapawe, N. (2020) A Review on the Current Techniques and Technologies of Organic Pollutants Removal from Water/Wastewater. *Materials Today: Proceedings*, **31**, A158-A165. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.265>
- [9] 葛高峰. 高级氧化技术在废水处理中的研究进展与展望[J]. 广东化工, 2025, 52(11): 99-101.
- [10] 肖羽堂, 陈苑媚, 王冠平, 等. 难降解废水电催化处理研究进展[J]. 工业水处理, 2020, 40(6): 1-6.
- [11] 张凤芝, 李红卫, 董深. 废水中抗生素去除方法的研究进展[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2018, 28(6): 88-90.
- [12] Jiang, H., He, Q., Zhang, Y. and Song, L. (2018) Structural Self-Reconstruction of Catalysts in Electrocatalysis. *Accounts of Chemical Research*, **51**, 2968-2977. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00449>
- [13] Li, J., Li, Y., Xiong, Z., Yao, G. and Lai, B. (2019) The Electrochemical Advanced Oxidation Processes Coupling of Oxidants for Organic Pollutants Degradation: A Mini-Review. *Chinese Chemical Letters*, **30**, 2139-2146. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.04.057>
- [14] Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M.A., Rodrigo, M.A. and Panizza, M. (2014) Electrochemical Advanced Oxidation Processes: Today and Tomorrow. A Review. *Environmental Science and Pollution Research*, **21**, 8336-8367. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2783-1>

- [15] Jiang, Y., Zhao, H., Liang, J., Yue, L., Li, T., Luo, Y., *et al.* (2021) Anodic Oxidation for the Degradation of Organic Pollutants: Anode Materials, Operating Conditions and Mechanisms. a Mini Review. *Electrochemistry Communications*, **123**, Article 106912. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106912>
- [16] Ahmadi Zahrani, A. and Ayati, B. (2020) Using Heterogeneous Fe-ZSM-5 Nanocatalyst to Improve the Electro Fenton Process for Acid Blue 25 Removal in a Novel Reactor with Orbiting Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **873**, Article 114456. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114456>
- [17] Tong, Y., Wang, L., Hou, F., Dou, S.X. and Liang, J. (2022) Electrocatalytic Oxygen Reduction to Produce Hydrogen Peroxide: Rational Design from Single-Atom Catalysts to Devices. *Electrochemical Energy Reviews*, **5**, Article No. 7. <https://doi.org/10.1007/s41918-022-00163-5>
- [18] Li, Q., Ouyang, Y., Lu, S., Bai, X., Zhang, Y., Shi, L., *et al.* (2020) Perspective on Theoretical Methods and Modeling Relating to Electro-Catalysis Processes. *Chemical Communications*, **56**, 9937-9949. <https://doi.org/10.1039/d0cc02998j>
- [19] Wang, J., Hu, Y., Cao, T., Duan, Z., Zhao, Z., Sun, Y., *et al.* (2025) Selection and Applications of Electrocatalysts for Electrochemical Anodizing Oxidation of Emerging Contaminants in Water: A Review. *Chemical Engineering Journal*, **505**, Article 159620. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.159620>
- [20] Wang, W., Chen, D., Li, F., Xiao, X. and Xu, Q. (2024) Metal-Organic-Framework-Based Materials as Platforms for Energy Applications. *Chem*, **10**, 86-133. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2023.09.009>
- [21] Li, H., Lin, Y., Duan, J., Wen, Q., Liu, Y. and Zhai, T. (2024) Stability of Electrocatalytic OER: From Principle to Application. *Chemical Society Reviews*, **53**, 10709-10740. <https://doi.org/10.1039/d3cs00010a>
- [22] Kitagawa, S. (2014) Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Chemical Society Reviews*, **43**, 5415-5418. <https://doi.org/10.1039/C4CS90059F>
- [23] Brozek, C.K. and Dincă, M. (2012) Lattice-Imposed Geometry in Metal-Organic Frameworks: Lacunary Zn₄O Clusters in MOF-5 Serve as Tripodal Chelating Ligands for Ni²⁺. *Chemical Science*, **3**, 2110-2113. <https://doi.org/10.1039/c2sc20306e>
- [24] Liu, C., Wang, J., Wan, J. and Yu, C. (2021) MOF-on-MOF Hybrids: Synthesis and Applications. *Coordination Chemistry Reviews*, **432**, Article 213743. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213743>
- [25] Glasby, L.T., Cordiner, J.L., Cole, J.C. and Moghadam, P.Z. (2024) Topological Characterization of Metal-Organic Frameworks: A Perspective. *Chemistry of Materials*, **36**, 9013-9030. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c00762>
- [26] Ockwig, N.W., Delgado-Friedrichs, O., O'Keeffe, M. and Yaghi, O.M. (2005) Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks. *Accounts of Chemical Research*, **38**, 176-182. <https://doi.org/10.1021/ar020022j>
- [27] O'Keeffe, M., Peskov, M.A., Ramsden, S.J. and Yaghi, O.M. (2008) The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets. *Accounts of Chemical Research*, **41**, 1782-1789. <https://doi.org/10.1021/ar800124u>
- [28] Perfecto-Irigaray, M., Beobide, G., Castillo, O., da Silva, I., García-Lojo, D., Luque, A., *et al.* (2019) [Zr₆O₄(OH)₄(benzene-1,4-dicarboxylato)₆]_n: A Hexagonal Polymorph of UiO-66. *Chemical Communications*, **55**, 5954-5957. <https://doi.org/10.1039/c9cc00802k>
- [29] Lu, W., Wei, Z., Gu, Z., Liu, T., Park, J., Park, J., *et al.* (2014) Tuning the Structure and Function of Metal-Organic Frameworks via Linker Design. *Chemical Society Reviews*, **43**, 5561-5593. <https://doi.org/10.1039/c4cs00003j>
- [30] Antwi-Baah, R. and Liu, H. (2018) Recent Hydrophobic Metal-Organic Frameworks and Their Applications. *Materials*, **11**, Article 2250. <https://doi.org/10.3390/ma11112250>
- [31] Sun, N., Shah, S.S.A., Lin, Z., Zheng, Y., Jiao, L. and Jiang, H. (2025) MOF-Based Electrocatalysts: An Overview from the Perspective of Structural Design. *Chemical Reviews*, **125**, 2703-2792. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.4c00664>
- [32] 秦彩翼, 李娟, 李莹, 等. 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[J]. 高等学校化学学报, 2025, 46(8): 72-80.
- [33] Hasan, M.Z., Dipti, T.T., Liu, L., Wan, C., Feng, L. and Yang, Z. (2025) Coating Metal-Organic Frameworks (MOFs) and Associated Composites on Electrodes, Thin Film Polymeric Materials, and Glass Surfaces. *Nanomaterials*, **15**, Article 1187. <https://doi.org/10.3390/nano15151187>
- [34] 杨超, 夏兆鹏, 王思雨, 等. 柔性可弯曲高容量复合织物电极的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2022, 39(8): 3804-3814.
- [35] Liu, E., Hu, T., Al-Dhabi, N.A., Soyol-Erdene, T., Bayanjargal, O., Zuo, Y., *et al.* (2024) MOF-Derived Fe/Ni@C Margold-Like Nanosheets as Heterogeneous Electro-Fenton Cathode for Efficient Antibiotic Oxytetracycline Degradation. *Environmental Research*, **247**, Article 118357. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.118357>
- [36] Alinasab, M., Navidjouy, N., Alizadeh, S. and Rahimnejad, M. (2025) Bio-Electro-Fenton System Assisted with Metal-Organic Framework for Degradation of Bis-Phenol S in Wastewater as an Emerging Contaminant. *Scientific Reports*, **15**,

Article No. 6475. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-90969-2>

- [37] Fisher, T.M., dos Santos, A.J. and Garcia-Segura, S. (2024) Metal-Organic Framework Fe-BTC as Heterogeneous Catalyst for Electro-Fenton Treatment of Tetracycline. *Catalysts*, **14**, Article 314. <https://doi.org/10.3390/catal14050314>
- [38] Huang, S., Wang, Y., Qiu, S., Wan, J., Ma, Y., Yan, Z., *et al.* (2022) In-Situ Fabrication from MOFs Derived $\text{MnxCo}_3\text{-X@C}$ Modified Graphite Felt Cathode for Efficient Electro-Fenton Degradation of Ciprofloxacin. *Applied Surface Science*, **586**, Article 152804. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152804>
- [39] Jiang, S., Wu, F., Wen, R., Xu, L., Zhong, Q., Yang, M., *et al.* (2026) Enhanced Electrocatalytic Degradation of Concentrated Simulated Metronidazole Wastewater by MIL-101(FeCu)/graphite Felt Electrodes. *Chemical Engineering Journal*, **534**, Article 175259. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2026.175259>
- [40] Bao, R., Zhao, Y., Chen, C., Cui, M., Yang, L., Xia, J., *et al.* (2023) Growth of 3D-TNAs@Ti-MOFs by Dual Titanium Source Strategy with Enhanced Photoelectrocatalytic/Photoelectro-Fenton Performance for Degradation of Tetracycline under Visible Light Irradiation. *RSC Advances*, **13**, 17959-17967. <https://doi.org/10.1039/d3ra03098a>
- [41] Xie, M., Han, Y., Wang, N., Huang, Z. and Sun, C. (2025) Enhanced Activation of PMS via Fe-MOFs-Derives@BC for Efficient Removal of Dyes: Complementary between Radical and Nonradical Pathways. *Journal of Water Process Engineering*, **77**, Article 108426. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.108426>
- [42] 刘冬梅, 李喆, 周星辰, 等. ZIF-67/g-C₃N₄ 室温活化过硫酸盐高效降解亚甲基蓝[J]. 化工新型材料, 2025, 53(8): 197-202.
- [43] 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>
- [44] Tao, X.M., Sun, C., Huang, L., Han, Y. and Xu, D. (2019) Fe-MOFs Prepared with the DBD Plasma Method for Efficient Fenton Catalysis. *RSC Advances*, **9**, 6379-6386. <https://doi.org/10.1039/c8ra09211g>
- [45] Xiao, L., Wang, Z. and Guan, J. (2022) 2D MOFs and Their Derivatives for Electrocatalytic Applications: Recent Advances and New Challenges. *Coordination Chemistry Reviews*, **472**, Article 214777. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214777>
- [46] Dontireddy, G.M.R., Suman, S.P., Merino-Gardea, J.L., Chen, T., Dou, J. and Banda, H. (2024) Arresting Dissolution of Two-Dimensional Metal-Organic Frameworks Enables Long Life in Electrochemical Devices. *Chemical Science*, **15**, 10416-10424. <https://doi.org/10.1039/d4sc02699c>
- [47] Zheng, W. and Lee, L.Y.S. (2021) Metal-Organic Frameworks for Electrocatalysis: Catalyst or Precatalyst? *ACS Energy Letters*, **6**, 2838-2843. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.1c01350>
- [48] Xu, G., Zhu, C. and Gao, G. (2022) Recent Progress of Advanced Conductive Metal-Organic Frameworks: Precise Synthesis, Electrochemical Energy Storage Applications, and Future Challenges. *Small*, **18**, Article 2203140. <https://doi.org/10.1002/sml.202203140>
- [49] Shahbaz, M., Riasat, M., Ullah, G., Mushtaq, M.W., Saeed, M., Shahzad, S., *et al.* (2026) Tuning the Electrochemical Performance of a Copper-Based 2D Rectangular Layered Metal Organic Framework by Incorporating Reduced Graphene Oxide and Polyaniline. *RSC Advances*, **16**, 15036-15050. <https://doi.org/10.1039/d5ra05415j>
- [50] Hsueh, C.H. and Kung, C.W. (2025) Stable Tetravalent Metal-Organic Frameworks for Electrocatalysis and Aqueous Electrochemical Energy Storage. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **18**, 4-18. <https://doi.org/10.1021/acsaami.5c20040>
- [51] Pan, G., Jing, X., Ding, X., Shen, Y., Xu, S. and Miao, W. (2019) Synergistic Effects of Photocatalytic and Electrocatalytic Oxidation Based on a Three-Dimensional Electrode Reactor toward Degradation of Dyes in Wastewater. *Journal of Alloys and Compounds*, **809**, Article 151749. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151749>
- [52] 周亮. 温和条件下水热电催化氧化处理苯酚废水的研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 湖南大学, 2022.