

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2026.01.003

## MoO<sub>3</sub>-Zn/C@CF 阴极材料的制备及其电芬顿脱色应用

卢素敏, 田若男, 牛晓晓, 郝悦  
(天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387)

**摘要:** 为实现电芬顿技术对染料废水的稳定高效去除, 利用溶剂法制备了具有十二面体结构的 Mo 掺杂改性 MOF 材料 MoO<sub>3</sub>/ZIF-8, 以此为模板调节煅烧温度制备了多孔碳复合材料 MoO<sub>3</sub>-Zn/C, 并以碳毡为基底, 制备了电芬顿阴极材料 MoO<sub>3</sub>-Zn/C@CF; 采用 FTIR、XRD、SEM、TEM、XPS 等对所制备材料进行表征, 采用 CV、EIS 等测定电极的电化学性能, 并考察了所制备电极对活性红 195 染料的降解性能及电催化稳定性。结果表明: MoO<sub>3</sub> 掺杂改性碳材料表现出更加优异的电荷传输能力和染料降解能力, 材料中同时存在介孔和微孔结构, 对 O<sub>2</sub> 及染料均具有很强的吸附能力及更多的活性位点; 采用在 600 °C 煅烧所得 MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600@CF 做阴极对染料进行降解, 60 min 染料脱色率即可达到 99.2%, COD 去除率可达 71.5%, 连续运行 18 次, 电极未见明显失活, 染料去除率仅下降了 3%, 说明该电极具有良好的电催化稳定性。

**关键词:** MoO<sub>3</sub> 掺杂; 电芬顿; 电催化; 金属有机框架材料

中图分类号: TQ426.64

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2026)01-0015-09

## Preparation of MoO<sub>3</sub>-Zn/C@CF cathode materials and their application in dye decolorization by electro-Fenton oxidation

LU Sumin, TIAN Ruonan, NIU Xiaoxiao, HAO Yue

(School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** In order to realize the efficient removal of dye wastewater by electro-Fenton technology, MoO<sub>3</sub>/ZIF-8, a dodecahedral Mo-doped modified MOF material, was prepared by solvent method. Using this material as a template, the porous carbon composite MoO<sub>3</sub>-Zn/C was prepared by adjusting the calcination temperature, and the electro-Fenton cathode material MoO<sub>3</sub>-Zn/C@CF was prepared with carbon felt as the substrate. The prepared materials were characterized by FTIR, XRD, SEM, TEM, XPS, etc, and the electrochemical performance of the cathode was measured by CV, EIS. The degradation performance and electrocatalytic stability of the prepared electrode for reactive red 195 were investigated. The experimental results show that MoO<sub>3</sub> doped carbon materials show more excellent charge transfer ability and dye degradation ability. There are both mesopores and micropores in the materials, which have more active sites and stronger adsorption capacity for O<sub>2</sub> and dyes. Using MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600@CF calcined at 600 °C as the cathode to degrade dyes, the decolorization rate and COD removal rate could reach 99.2% and 71.5% after 60 min, respectively. After 18 runs consecutive, no obvious deactivation of the electrode was found and the dye removal rate decreased by only 3%. It illustrates that the cathode has good electrocatalytic stability.

**Key words:** MoO<sub>3</sub> doping; electro-Fenton; electrocatalysis; metal-organic framework material

染料废水作为极难处理的工业废水之一, 随着纺织业的发展, 各种新型染料、助剂等难降解有机物大量进入染料废水, 进一步增加了治理难度<sup>[1-2]</sup>。高级氧化技术(AOPs)基于原位生产高活性氧化剂如超氧阴

离子自由基 O<sub>2</sub><sup>-</sup>、羟基自由基·OH 等<sup>[3-4]</sup>, 可无选择性去除各种类型有机污染物。电芬顿法是 AOPs 技术之一, 可在极少量催化剂条件下在阴极原位产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 具有高效清洁的优点<sup>[5]</sup>。为进一步提高阴极表面 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

收稿日期: 2024-06-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(22078246)

通信作者: 卢素敏(1967—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为水污染及环境保护。E-mail: lusumin@tiangong.edu.cn

产量,提高电芬顿对有机物的降解效率,开发高效、环境友好、电化学性能稳定的阴极材料成为人们的研究热点<sup>[6]</sup>。

碳材料如碳毡<sup>[7]</sup>、石墨<sup>[8]</sup>、碳纳米管<sup>[9]</sup>等是应用较为广泛的阴极材料,具有化学稳定性好、抗腐蚀、导电性好、析氢电位高等优点。研究表明,对碳材料进行合理的修饰改性可有效降低氧气还原电位,增加活性位点,使其电化学催化性能明显提升<sup>[10-11]</sup>。碳材料的改性主要基于几何结构调控和电子结构调控<sup>[12-13]</sup>,通过构建多级多孔结构增加传质速度,通过电子结构调控改善其反应活性。金属有机骨架材料 MOFs 具有高度有序的多孔结构和极高的比表面积<sup>[14]</sup>,由其衍生的碳基材料在电子结构和孔结构方面显示出很高的可调控性<sup>[15-16]</sup>,然而在电芬顿过程中,原始 MOFs 的电催化活性相较于传统的无机催化剂性能往往较差,主要原因是 MOF 材料本身导电性较差,在电化学过程中稳定性不高。为了克服这些缺点,研究者们尝试以 MOFs 原有结构为模板通过煅烧的方式制备多孔碳材料,并通过掺杂各种元素的方式来提升碳材料的性能<sup>[17]</sup>。氧化钼作为一种无毒、高稳定性的催化剂<sup>[18]</sup>,被广泛用于超级电容器、锂电子电池、电催化等领域<sup>[19-20]</sup>。氧化钼存在不同的氧化态形式,从具有较宽带隙( $>2.7$  eV)的  $\text{MoO}_3$  形式,到各种形式还原氧化物  $\text{MoO}_{3-x}$  ( $2 < x < 3$ ),将氧化钼与有机材料如 MOFs 进行掺杂及复合,可对其结构、物化性质进行调控,从而获得良好的电催化性能<sup>[21]</sup>。

沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIFs),作为 MOFs 的子集,结合了沸石的高稳定性和 MOFs 的高孔隙率和有机功能,被广泛应用于高效催化和分离过程中<sup>[22]</sup>。本文以 ZIF-8 为前驱体制备  $\text{MoO}_3$  掺杂多孔碳材料,并以碳毡(CF)为基体,构建一种金属氧化物掺杂的多孔碳改性电极,利用碳材料的多孔性和高比表面积提高电极的吸附性及活性位点。采用 FTIR、XRD、XPS、SEM、TEM、氮气吸脱附等表征手段及循环伏安法、电化学交流阻抗法等电化学方法对材料的晶貌特性、结构及电化学性能进行表征,利用染料降解实验评估材料的电催化性能,并对阴极材料的电化学稳定性进行测试,以期通过电芬顿技术实现染料废水的稳定高效处理。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与设备

材料:二水合乙酸锌( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、聚四

氟乙烯乳液,上海麦克林生化科技有限公司;四水合钼酸铵( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),天津市北方天医化学试剂厂;2-甲基咪唑、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、NaOH、硫酸钠,天津科密欧化学试剂有限公司;丙酮、硝酸、无水乙醇、浓硫酸,天津市风船化学试剂科技有限公司;活性红 195,邢台欧扬化工有限公司。

设备:MI-A16 型 COD 分析仪,天津众创谱科谱科技有限公司;UV-2202PC 型紫外分光光度计,上海析谱仪器有限公司;CS310H 型电化学工作站,武汉科思特仪器股份有限公司;Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪、NEXSA 型 X-射线光电子能谱仪,美国赛默飞世尔科技公司;H7650 型透射电子显微镜(TEM)、Regulus 8100 型场发射扫描电子显微镜,日本日立公司;Autosorb-iQ 型全自动气体吸附分析仪,美国康塔仪器公司。

### 1.2 电极制备

#### 1.2.1 ZIF-8 的制备

称取 0.453 g 的  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  加入 40 mL 的超纯水中,磁力搅拌 30 min 使其充分溶解,得到液体标为 a 液;另取 8.485 g 2-甲基咪唑溶于 40 mL 超纯水中,磁力搅拌 30 min 使其充分溶解,得到溶液标为 b 液;在搅拌状态下将 a 液迅速加入 b 液中得到乳白色液体,继续搅拌一段时间使其充分反应,静置 12 h 以上;离心收集产品,以超纯水和无水乙醇分别清洗 3 次,置于真空干燥箱中 60 °C 下干燥 24 h,将产物研磨后得到白色粉末状的 ZIF-8。

#### 1.2.2 纳米 $\text{MoO}_3$ 制备

称取 4.943 g 的四水合钼酸铵加入 100 mL 的超纯水中,搅拌 60 min 使其充分溶解,加入 15 mL 的硝酸,继续搅拌均匀。将所得溶液转移到聚四氟乙烯内胆的高压水热反应釜中,于 180 °C 反应 24 h,反应完毕冷却至室温,将得到的产物离心,以水和无水乙醇各清洗 3 遍,60 °C 烘干 12 h,充分研磨,得到纳米  $\text{MoO}_3$ 。

#### 1.2.3 $\text{MoO}_3/\text{ZIF-8}$ 的制备

将 1 g 的 ZIF-8 和 0.3 g 纳米  $\text{MoO}_3$  分别溶于 40 mL 超纯水中,搅拌充分分散,将纳米氧化钼溶液倒入 ZIF-8 溶液中,搅拌至均匀混合,静置 0.5 h 使其充分交联,离心收集产品,用无水乙醇清洗 3 次,于 60 °C 干燥 12 h,产物研磨,得到  $\text{MoO}_3/\text{ZIF-8}$ 。

将制备的  $\text{MoO}_3/\text{ZIF-8}$  以 2 °C/min 的速率升温至 600 °C,在氩气氛围下煅烧 2 h,煅烧后产品记为  $\text{MoO}_3\text{-Zn/C-600}$ ,600 表示煅烧温度,未进行钼掺杂的碳材料记为 Zn/C-600,其余煅烧温度的改性材料标记类似。

### 1.2.4 MoO<sub>3</sub>-Zn/C@CF 电极的制备

将 10 mm × 15 mm 大小的炭毡(CF)片放入丙酮溶液中超声 30 min,而后以超纯水和无水乙醇分别清洗 30 min,80 °C 干燥 24 h,冷却后备用。

取 5 mg 煅烧得到的 MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600 置于 2 mL 无水乙醇中,加入 15 μL 的 PTFE,超声使其混合均匀;取一片处理好的 CF 置于混合液中,超声 30 min,将多余的混合液均匀滴在电极片上,于 60 °C 干燥 20 min,而后于 350 °C 煅烧 1 h,得到电极材料 MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600@CF。

### 1.3 染料降解实验

在双电极石英电解槽(150 mL,直径 6.5 cm)中进行染料降解测试,以所制备改性电极为工作电极,Pt 片做对电极,电极间距 1.5 cm,以 0.05 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为电解液。降解实验采用活性红 195 为模拟染料,染料初始质量浓度 160 mg/L,以 0.1 mol/L 的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 或 0.1 mol/L 的 NaOH 调节溶液 pH 值,采用恒电压模式进行电芬顿降解实验,实验过程中每隔一定时间对溶液取样进行分析。

双氧水浓度以草酸钛钾比色法<sup>[23]</sup>测定;利用 COD 分析仪根据标准方法<sup>[24]</sup>测定溶液 COD,利用紫外分光光度计测定染料浓度,测定染料在特征吸收峰处(517 nm)的吸光度值在降解前后的变化,并依此计算脱色率。

### 1.4 材料表征

采用电化学工作站分析所制备电极的电化学性能,对电极为铂片、参比电极为饱和甘汞电极、所制备电极为工作电极、0.05 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为电解液,测试循环伏安曲线(CV)及化学交流阻抗(EIS);采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪分析所合成材料的化学结构,波数范围为 4 000~400 cm<sup>-1</sup>;采用 X 射线衍射仪(XRD)观察材料的晶貌特性,Cu-Kα 靶,40 kV,扫描范围 10°~80°,扫描速率 2°/min;通过扫描电镜(SEM)及透射电镜(TEM)表征样品的表面形貌;采用 X-射线光电子能谱仪(XPS)测试样品表面的元素成分和价态;采用全自动气体吸附分析仪表征材料的孔径、孔容和比表面积,300 °C 下抽真空活化样品后,于-196 °C 下进行 N<sub>2</sub> 吸脱附。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

#### 2.1.1 红外光谱分析

为了分析材料结构,对材料前驱体 MoO<sub>3</sub>/ZIF-8 及

不同煅烧温度下的 MoO<sub>3</sub>-Zn/C 碳材料进行了红外对比分析,测试结果如图 1 所示。

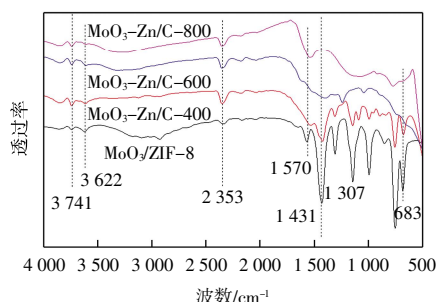


图 1 前驱体及不同煅烧温度下 MoO<sub>3</sub>-Zn/C 的 FTIR 图谱  
Fig.1 FTIR spectra of precursors and carbon materials of MoO<sub>3</sub>-Zn/C with different calcination temperatures

由图 1 可知,各材料在 3 741 及 3 622 cm<sup>-1</sup> 处的峰为 O—H 的伸缩振动吸收峰;2 353 cm<sup>-1</sup> 处为咪唑环上累积双键的伸缩振动峰,1 570 cm<sup>-1</sup> 处为咪唑环骨架振动,这 2 个峰经煅烧后仍然存在,表明煅烧后部分咪唑骨架仍然保持;683~1 431 cm<sup>-1</sup> 处的吸收峰群主要为有机配体 2-甲基咪唑的咪唑环的平面内和平面外的弯曲振动<sup>[25]</sup>,随着煅烧温度提高,这部分峰逐渐消失,表明咪唑骨架被烧除。

#### 2.1.2 材料物相分析

为了分析所合成碳材料的晶貌特征,对纳米 MoO<sub>3</sub>、前驱体 MoO<sub>3</sub>/ZIF-8、ZIF-8、碳材料 MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600 及未掺杂 MoO<sub>3</sub> 的 Zn/C-600 进行了 XRD 对比分析,测试结果如图 2 所示。

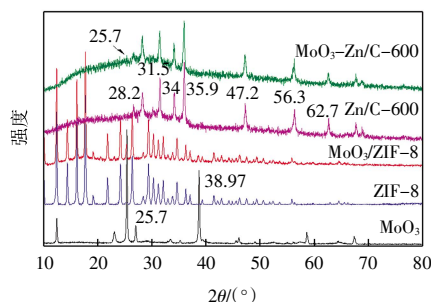


图 2 MoO<sub>3</sub>、前驱体 MoO<sub>3</sub>/ZIF-8、ZIF-8 及煅烧后掺杂和未掺杂碳材料的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of MoO<sub>3</sub>, precursor MoO<sub>3</sub>/ZIF-8, ZIF-8, and doped/undoped carbon materials after calcination

由图 2 可知,所合成 MoO<sub>3</sub> 的各个衍射峰尖锐清晰,且将其与标准卡片对比,衍射峰位置几乎一致,表明 MoO<sub>3</sub> 结晶度良好;在 25.7° 和 38.97° 处的衍射峰较大,说明本文所制备的 MoO<sub>3</sub> 暴露的主要是(040)和(060)晶面。对比前驱体 MoO<sub>3</sub>/ZIF-8 与 ZIF-8 的 XRD 谱图,可以发现衍射峰位置与 ZIF-8 几乎保持一致,在 25.7° 和 38.97° 处出现了 MoO<sub>3</sub> 的衍射峰,说明 MoO<sub>3</sub>

已经掺杂进入了晶格中,但  $\text{MoO}_3$  的掺杂并未改变 ZIF-8 的晶格结构。前驱体  $\text{MoO}_3/\text{ZIF-8}$  经煅烧后的  $\text{MoO}_3\text{-Zn/C-600}$  碳材料及未进行  $\text{MoO}_3$  掺杂的  $\text{Zn/C-600}$  材料的衍射峰较为类似,2 种样品的 XRD 衍射谱图的峰位置及峰形与  $\text{ZnO}$ (JCPDS No.36-1451)的标准 PDF 卡片吻合度较高;在  $2\theta = 31.5^\circ$ 、 $34^\circ$ 、 $35.9^\circ$  和  $56.3^\circ$  等位置的特征峰对应于  $\text{ZnO}$  的(100)、(002)、(101)和(110)晶面,峰型较为尖锐,这表明煅烧所得样品的主要成分为  $\text{ZnO}$ ,前驱体中 2-甲基咪唑有机配体骨架被烧除; $\text{MoO}_3$  掺杂后的  $\text{MoO}_3\text{-Zn/C-600}$  碳材料 XRD 图中只在  $25.7^\circ$  处出现了一个较弱的  $\text{MoO}_3$  的衍射峰,说明煅烧所得样品中  $\text{Mo}$  元素含量较低,对晶型影响不明显。

### 2.1.3 形貌分析

图 3 为  $\text{MoO}_3$ 、ZIF-8 及前驱体  $\text{MoO}_3/\text{ZIF-8}$  的 SEM 图。

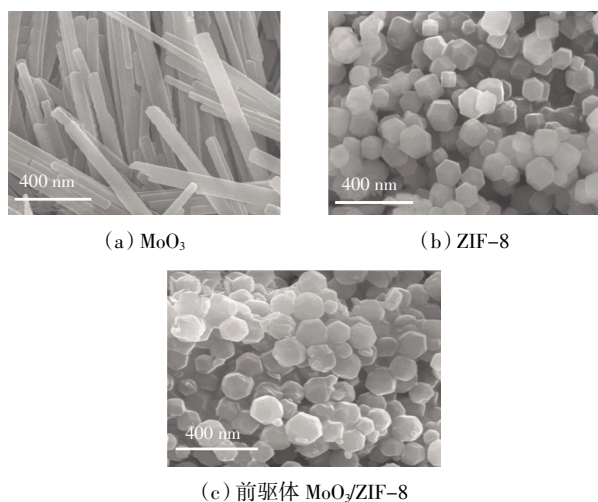


图 3  $\text{MoO}_3$ 、ZIF-8 及前驱体  $\text{MoO}_3/\text{ZIF-8}$  的 SEM 图  
Fig.3 SEM images of  $\text{MoO}_3$ , ZIF-8, and precursor  $\text{MoO}_3/\text{ZIF-8}$

由图 3 可见, $\text{MoO}_3$  为长条形状晶体,直径在 40~80 nm 之间;ZIF-8 呈菱形十二面体结构,晶粒直径约为 100~180 nm,表面光滑;经  $\text{MoO}_3$  掺杂后的前驱体  $\text{MoO}_3/\text{ZIF-8}$  基本保留了 ZIF-8 菱形十二面体的形貌特性,但氧化钼掺杂后晶体间排列变得更为紧密,说明  $\text{MoO}_3$  与 ZIF-8 之间的强耦合作用使两者紧密结合在一起。

图 4 为  $\text{MoO}_3$ 、ZIF-8 及碳材料前驱体  $\text{MoO}_3/\text{ZIF-8}$  的 TEM 图。由图 4 可以看出,ZIF-8 对  $\text{MoO}_3$  产生了明显的包裹现象,形成了体积和质量更大的形貌结构,由于体积和质量均变大,实验过程中发现,在 ZIF-8 溶液中加入  $\text{MoO}_3$  后会在 10 min 内快速沉淀,表明两者产生了很强的相互作用。

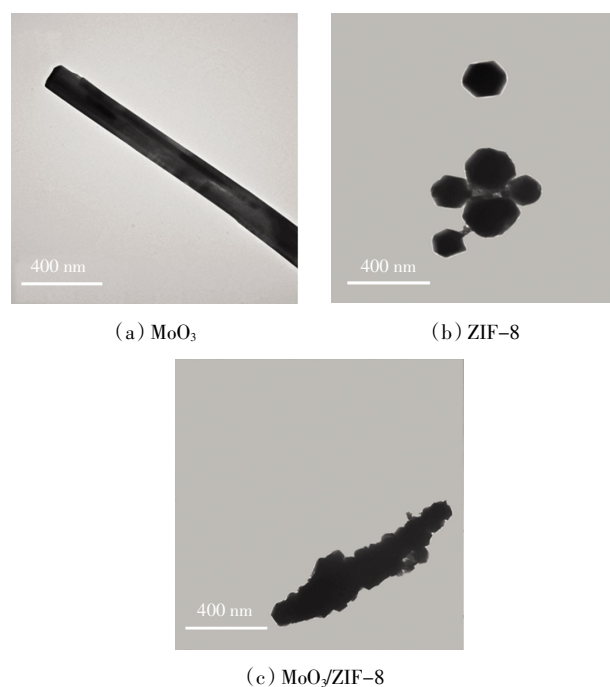


图 4  $\text{MoO}_3$ 、ZIF-8 及碳材料前驱体  $\text{MoO}_3/\text{ZIF-8}$  的 TEM 图  
Fig.4 TEM diagrams of  $\text{MoO}_3$ , ZIF-8, and  $\text{MoO}_3/\text{ZIF-8}$

图 5 为将 ZIF-8 及前驱体  $\text{MoO}_3/\text{ZIF-8}$  煅烧后碳材料的 SEM 图。

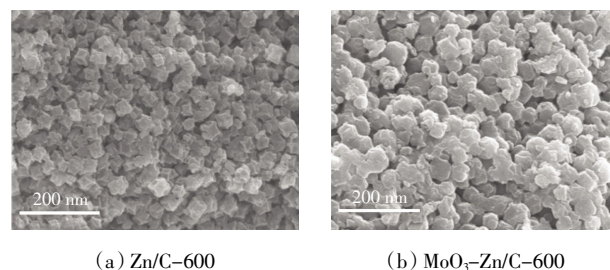


图 5 煅烧后掺杂和未掺杂碳材料的 SEM 图  
Fig.5 SEM images of doped and undoped carbon materials after calcination

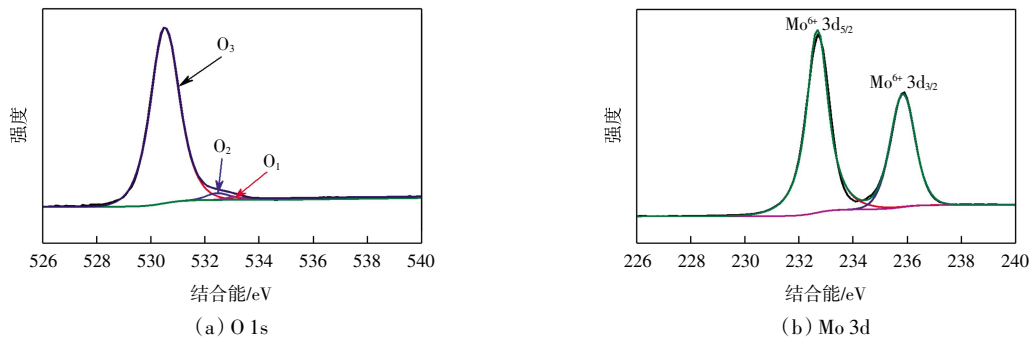
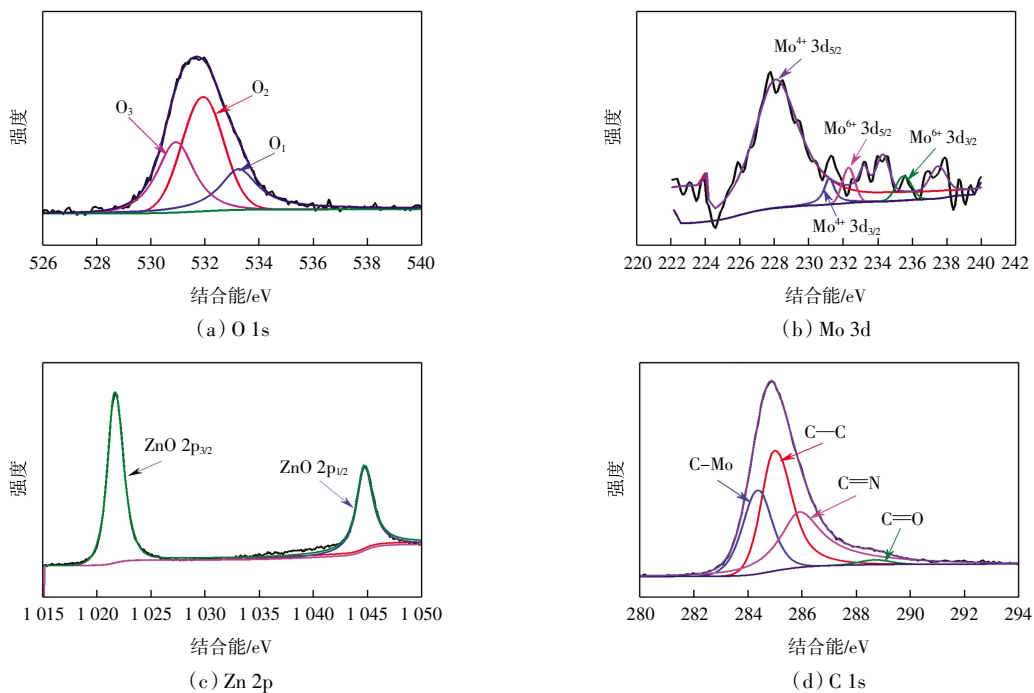
由图 5 可知,煅烧后 ZIF-8 及  $\text{MoO}_3/\text{ZIF-8}$  的十二面体结构遭到破坏,形成了不规则的颗粒状,相较于前驱体粒度变小,与未掺杂的  $\text{Zn/C-600}$  相比,经  $\text{MoO}_3$  掺杂后  $\text{MoO}_3\text{-Zn/C-600}$  颗粒相对较大,结构更为疏松。

### 2.1.4 X-射线光电子能谱分析

图 6 和图 7 分别为氧化钼和改性材料  $\text{MoO}_3\text{-Zn/C-600}$  的 XPS 谱图。

由图 6 和图 7 可知:

(1) 在  $\text{O } 1s$  的高分辨 XPS 谱中, $\text{MoO}_3$  中的氧主要是在 530.48 eV 处出现的以  $\text{Mo-O}$  形式存在的晶格氧,而在  $\text{MoO}_3\text{-Zn/C-600}$  中,530.98、531.88 和 533.28 eV 处分出了 3 个峰,分别对应于  $\text{MoO}_3$  晶格氧、表面吸附氧和  $\text{ZnO}$  的晶格氧特征峰<sup>[29]</sup>。吸附氧的存在表明碳材料中氧缺陷增加,产生了更多的活性位点,由于化学

图 6 MoO<sub>3</sub> 的 XPS 光谱Fig.6 XPS spectra of MoO<sub>3</sub>图 7 MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600 材料 XPS 光谱Fig.7 XPS spectra of MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600

环境发生了变化, MoO<sub>3</sub> 晶格氧峰(530.98 eV 处)位置向更高结合能发生了偏移。

(2) 在 Mo 3d 的 XPS 谱图中, MoO<sub>3</sub> 在结合能 232.68、235.78 eV 处的特征峰分别为 Mo<sup>6+</sup>的 3d<sub>5/2</sub> 及 3d<sub>3/2</sub> 所产生, 而 MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600 可分出 4 个 Mo 3d 峰(228.4、231.2、232.2、235.3 eV), 分别对应于 Mo<sup>4+</sup>的 3d<sub>5/2</sub>、3d<sub>3/2</sub> 和 Mo<sup>6+</sup>的 3d<sub>5/2</sub>、3d<sub>3/2</sub><sup>[27]</sup>, 由于 Mo 的氧配位浓度降低<sup>[28]</sup>, MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600 中 Mo<sup>6+</sup>的 3d<sub>5/2</sub> 和 3d<sub>3/2</sub> 的峰向更小结合能方向出现了一定的偏移, 与 O1s 自旋轨道的变化相对应。

(3) 在 Zn 2p 自旋轨道的 XPS 图谱中, 在结合能 1 021.68 和 1 044.78 eV 处的峰分别对应于 ZnO 2p<sub>3/2</sub> 和 ZnO 2p<sub>1/2</sub> 的特征峰<sup>[29]</sup>。

(4) 在 C 1s 的 XPS 图谱中, 在 284.25 eV 处出现

了 Mo-C 的峰位, 说明 Mo 与咪唑骨架间有较强的相互作用力, 表明 MoO<sub>3</sub> 被掺杂到碳材料中。

### 2.1.5 比表面和孔径分析

MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600 改性材料的氮气吸脱附曲线和孔径分布如图 8 所示。由图 8 可知, 改性材料氮气吸脱附等温线呈现由毛细凝聚而成的滞后环, 为典型的 IV 型等温线特征, 说明材料中含有大量介孔结构。采用 BET 法计算得到 MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600 的比表面积为 124.6 m<sup>2</sup>/g。通过 BJH 法计算得到的孔径分布图显示材料中出现了孔径为 2 nm 左右的微孔结构和 4 nm 左右的介孔结构, 大量的介孔和微孔结构以及较大的比表面积不仅可以提高材料对氧气的吸附能力, 还可以为氧气的还原提供更多的活性位点, 大量的微孔结构提高了材料对染料分子的吸附能力, 加速染料分子的降解。

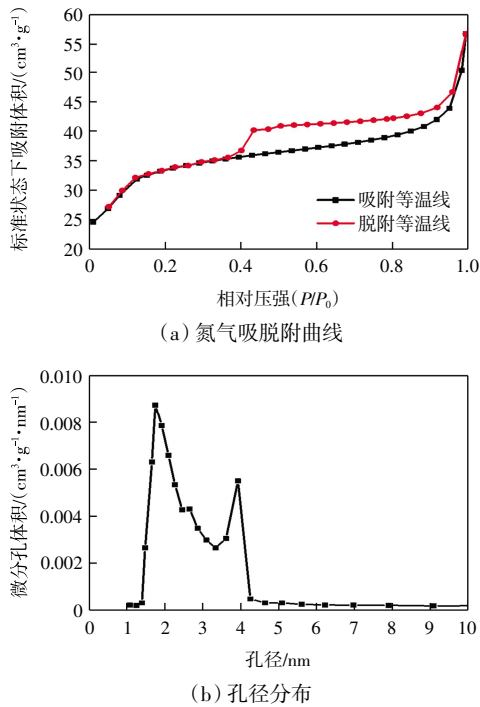


图 8 MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600 材料氮气吸脱附曲线及孔径分布  
 Fig.8 Nitrogen adsorption-desorption curve and pore size distribution of MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600 material

2.2 电化学性能

为研究所制备阴极材料的氧化还原活性,对其电化学性能进行了测试,图 9 为扫描速率为 10 mV/s 时改性前后及不同煅烧温度改性阴极材料的循环伏安曲线(CV)。

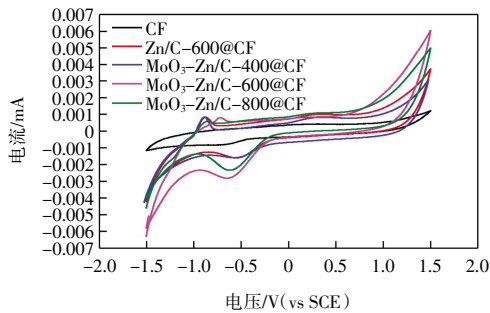


图 9 改性前后及不同煅烧温度电极的循环伏安图  
 Fig.9 CV diagrams of electrode materials before and after modification and at different calcination temperatures

由图 9 可以看出:碳毡(CF)的电流响应信号最弱,表明其氧化还原能力较差。Zn/C-600@CF 及不同煅烧温度下 MoO<sub>3</sub> 掺杂改性电极的 CV 曲线均出现了明显的氧化还原峰;Zn/C-600@CF 和 MoO<sub>3</sub>-Zn/C-400@CF 的氧化还原峰两峰之间的电压差值  $\Delta E_p$  为 330 mV, MoO<sub>3</sub>-Zn/C-800@CF 的  $\Delta E_p$  为 237 mV;而 MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600@CF 的  $\Delta E_p$  则迅速降为 93.6 mV,且该

电极也有着最大的氧化还原相应峰值,表明经 600 °C 煅烧的 MoO<sub>3</sub> 掺杂改性材料电极有着更强的电催化活性及电荷转移能力,此条件下 ZIF-8 和 MoO<sub>3</sub> 产生了良好的协同作用,使得阴极材料获得了良好的电极表面积、高的导电性及电化活性。

为研究改性后电极对电子的传导速率,对改性前后及不同煅烧温度改性电极进行了交流阻抗(EIS)实验,结果如图 10 所示。

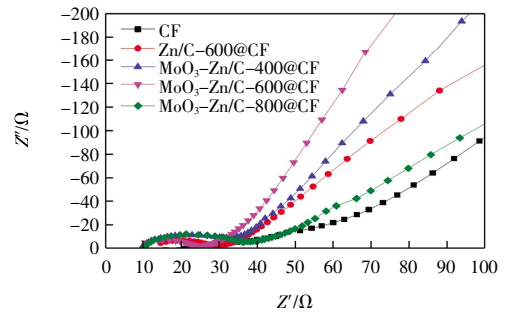


图 10 改性前后及不同煅烧温度改性电极的 EIS 图  
 Fig.10 Electrochemical impedance diagrams of electrode before and after modification and at different calcination temperatures

交流阻抗图中高频区一般为半圆形,半圆的半径大小代表阴极与电解质之间的电荷传递阻力。由图 10 可见,改性前后各个电极的高频区半圆半径都不大,表明各电极片与电解液之间的电荷转移阻力都较小,以 MoO<sub>3</sub> 掺杂 600 °C 煅烧得到的电极材料半圆半径最小,该条件所得的电极与液面之间的界面阻抗最低,电荷传递速率最大;低频区斜线表示传质速率,斜率越大传质速率越快,由图 10 还可明显看出,MoO<sub>3</sub>-Zn/C@CF-600 阴极材料在低频区具有最大的斜率,说明电子在该电极上的传质速率最快,该电极具有最佳导电性。

2.3 电芬顿脱色性能及稳定性

2.3.1 脱色性能

改性前后阴极材料(CF、Zn/C-600@CF、MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600@CF)对染料的降解性能如图 11 所示。

由图 11 可以明显看到,MoO<sub>3</sub> 掺杂后改性电极 MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600@CF 的脱色率及 COD 去除率明显高于碳毡(CF)及 Zn/C-600@CF 电极。反应 60 min,CF 电极的脱色率为 78.8%,COD 去除率 34.4%;Zn/C-600@CF 电极脱色率为 84.9%,COD 去除率为 51.3%;而 MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600@CF 电极的脱色率达到 99.2%,近乎完全脱色,COD 去除率也达到了 71.5%。图 11 同时显示了 MoO<sub>3</sub> 掺杂后不同煅烧温度(400~800 °C)下阴

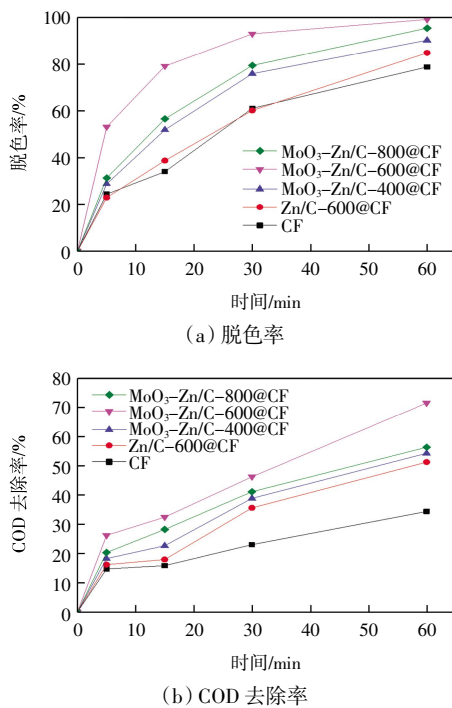


图 11 改性前后阴极材料脱色率及 COD 去除率

Fig.11 Decolorization rate and COD removal rate of cathode materials before and after modification

极材料的脱色率及 COD 去除率,其中,煅烧温度为 600 °C 时所得改性电极 MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600@CF 展示了最佳的脱色率和 COD 去除率。煅烧温度会影响所制备多孔碳材料的结构,对前驱体进行煅烧时,材料逐渐炭化形成多孔碳结构,ZIF-8 的十二面体形状轮廓逐渐变得不明显(见图 5)。煅烧温度过低,炭化不完善;但当煅烧温度过高时,ZIF-8 多面体结构会发生坍塌,导致多孔碳材料的孔结构遭到破坏,活性位点减少,电催化性能变差。

根据图 11 中数据可计算得到几种电极的动力学数据,CF、Zn/C-600@CF、MoO<sub>3</sub>-Zn/C-400@CF、MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600@CF 及 MoO<sub>3</sub>-Zn/C-800@CF 等电极对染料的降解符合一级反应动力学特性,拟合得到的反应速率常数分别为 0.027 3、0.030 6、0.038 3、0.076 9、0.050 6 min<sup>-1</sup>。由此可以看出,MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600@CF 电极反应速度更快,为 CF 电极的 2.82 倍,为 Zn/C-600@CF 电极的 2.51 倍。

图 12 为 3 种不同电极材料在 60 min 内的过氧化氢产量。由图 12 可见,以 MoO<sub>3</sub>-Zn/C@CF-600 作为阴极的电芬顿体系的过氧化氢产量明显高于其他电极,反应 60 min 后过氧化氢浓度可达到 189.74 mg/L,说明 MoO<sub>3</sub> 掺杂后所得到的改性电极的导电性及电催化性获得明显提高。

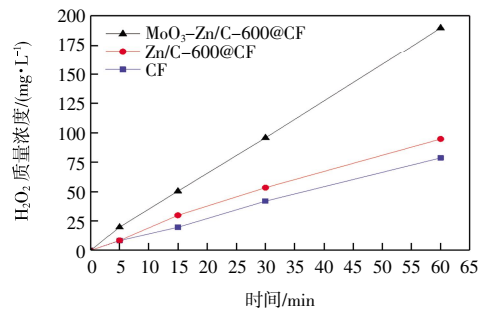


图 12 改性前后阴极过氧化氢产量

Fig.12 Hydrogen peroxide output of cathode before and after modification

### 2.3.2 电催化稳定性

电极材料的稳定性也是评价材料性能的重要指标。本文采用 MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600@CF 电极进行了 18 次循环实验,每次反应时间 60 min,其对活性红染料 195 的脱色率如图 13 所示。

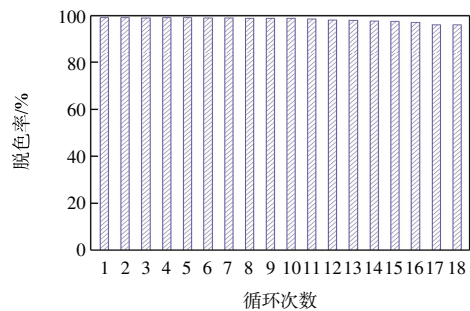


图 13 电极循环次数对脱色率的影响

Fig.13 Effect of electrode cycle numbers on decolorization rate

由图 13 可以看出,MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600@CF 电极连续使用 18 次后,脱色率仍可达到 96.2%,电催化性能保持良好。

## 3 结论

本文采用溶剂法制备了 Mo 掺杂改性 MOF 材料 MoO<sub>3</sub>/ZIF-8,通过煅烧处理制备了 MoO<sub>3</sub> 掺杂改性 MOF 碳材料 MoO<sub>3</sub>-Zn/C,以碳毡为基底得到了电芬顿改性阴极材料 MoO<sub>3</sub>-Zn/C@CF,研究表明:

(1) 经煅烧后咪唑的有机骨架逐渐被烧除,前驱体的十二面体结构遭到破坏,形成了不规则的颗粒状;MoO<sub>3</sub> 掺杂后 Mo 的元素价态及所处化学环境发生了变化,得到的改性材料氧缺陷增加,对 O<sub>2</sub> 吸附能力增强;碳材料 MoO<sub>3</sub>-Zn/C 中同时存在微孔和介孔,比表面积可达 124.6 m<sup>2</sup>/g。

(2) 600 °C 煅烧温度下 MoO<sub>3</sub> 掺杂改性阴极材料 MoO<sub>3</sub>-Zn/C-600@CF 获得了良好的导电性、电催化活性及更低的电荷传递阻力,60 min 对活性红 195 的脱

色率可达 99.16%, COD 去除率可达 71.5%, 大大高于原始 CF 及未掺杂 Zn/C-600@CF 电极。

(3) MoO<sub>3</sub> 掺杂改性电极具有良好的电化学稳定性, 连续循环 18 次, 电催化性能保持良好。

#### 参考文献:

- [1] LIU X Y, WANG J L. Decolorization and degradation of various dyes and dye-containing wastewater treatment by electron beam radiation technology: An overview[J]. *Chemosphere*, 2024, 351: 141255.
- [2] MAO J E, CHEN H Y, XU X Y, et al. Assessing greenhouse gas emissions from the printing and dyeing wastewater treatment and reuse system: Potential pathways towards carbon neutrality[J]. *Science of The Total Environment*, 2024, 927: 172301.
- [3] JAMIL T. Role of advance oxidation processes (AOPs) in textile wastewater treatment: A critical review[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2024, 318: 100387.
- [4] BABU PONNUSAMI A, SINHA S, ASHOKAN H, et al. Advanced oxidation process (AOP) combined biological process for wastewater treatment: A review on advancements, feasibility and practicability of combined techniques[J]. *Environmental Research*, 2023, 237: 116944.
- [5] FAN S Y, HOU Y P, LIANG J X, et al. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·3H<sub>2</sub>O/N-doped graphite felt cathode efficiently produced H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ·OH in the electro-Fenton system for enhanced antibiotics degradation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112274.
- [6] WANG X X, XU C, ZHU Y, et al. The recent progress of cathode materials for heterogeneous electro-Fenton reactions[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 44: 103820.
- [7] LIN L, ZHANG F J, HOU X, et al. Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/etched carbon felt as a cathode for efficient bisphenol a removal in a flow-through electro-Fenton system: Electron transfer pathway and underlying mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 334: 125982.
- [8] KULEYIN A, GÖK A, AKBAL F. Treatment of textile industry wastewater by electro-Fenton process using graphite electrodes in batch and continuous mode[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104782.
- [9] HAIDER M R, JIANG W L, HAN J L, et al. *In situ* electrode fabrication from polyaniline derived N-doped carbon nanofibers for metal-free electro-Fenton degradation of organic contaminants[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 256: 117774.
- [10] CHU L G, SUN Z Y, CANG L, et al. A novel sulfite coupling electro-Fenton reactions with ferrous sulfide cathode for anthracene degradation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 400: 125945.
- [11] YU F K, WANG L N, MA H R, et al. Zeolitic imidazolate framework-8 modified active carbon fiber as an efficient cathode in electro-Fenton for tetracycline degradation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 237: 116342.
- [12] XUE W D, ZHOU Q X, CUI X, et al. Metal-organic frameworks-derived heteroatom-doped carbon electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Nano Energy*, 2021, 86: 106073.
- [13] LI Z, SONG M, ZHU W Y, et al. MOF-derived hollow heterostructures for advanced electrocatalysis[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 439: 213946.
- [14] WU B Q, CHENG S T, SHEN X F, et al. Conversion of CoNiFe-LDH to CoNiFe-MOF/LDH as catalyst for efficient heterogeneous electro-Fenton degradation of sulfonamide antibiotics[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112426.
- [15] LIU X C, ZHOU Y Y, ZHANG J C, et al. Iron containing metal-organic frameworks: Structure, synthesis, and applications in environmental remediation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(24): 20255-20275.
- [16] ZHONG H X, WANG J, ZHANG Y W, et al. ZIF-8 derived graphene-based nitrogen-doped porous carbon sheets as highly efficient and durable oxygen reduction electrocatalysts[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2014, 53(51): 14235-14239.
- [17] AHN S M, SUK J, KIM D Y, et al. Battery electrolytes: High-performance lithium-oxygen battery electrolyte derived from optimum combination of solvent and lithium salt[J]. *Advanced Science*, 2017, 4(10): 201770048.
- [18] MAITI K, KIM N H, LEE J H. Strongly stabilized integrated bimetallic oxide of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> nano-crystal entrapped N-doped graphene as a superior oxygen reduction reaction electrocatalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128358.
- [19] HU Y M, LIU X S, XU S, et al. Improving the thermal expansion and capacitance properties of MoO<sub>3</sub> by introducing oxygen vacancies[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, 125(19): 10817-10823.
- [20] VAN PHAM D, PATIL R A, YANG C C, et al. Impact of the crystal phase and 3d-valence conversion on the capacitive performance of one-dimensional MoO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, and magnéli-phase Mo<sub>4</sub>O<sub>11</sub> nanorod-based pseudocapacitors[J]. *Nano Energy*, 2018, 47: 105-114.
- [21] DE CASTRO I A, DATTA R S, OU J Z, et al. Molybdenum oxides—from fundamentals to functionality[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(40): 1701619.
- [22] CHEN Y Z, WANG C M, WU Z Y, et al. From bimetallic metal-organic framework to porous carbon: High surface area and multicomponent active dopants for excellent electrocataly-

- sis[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(34): 5010-5016.
- [23] REN W, PENG Q L, HUANG Z A, et al. Effect of pore structure on the electro-Fenton activity of ACF@OMC cathode[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(34): 8492-8499.
- [24] HJ/T 399—2007 水质化学需氧量的测定快速消解分光光度法[S].  
HJ/T 399—2007 Water quality—Determination of the chemical oxygen demand—Fast digestion Spectrophotometric method[S] (in Chinese).
- [25] HU Y, KAZEMIAN H, ROHANI S, et al. *In situ* high pressure study of ZIF-8 by FTIR spectroscopy[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(47): 12694-12696.
- [26] FENG Q X, LI X G, WANG J, et al. Reduced graphene oxide (rGO) encapsulated Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite nanofibers for highly selective ammonia sensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 222: 864-870.
- [27] 胡加波. 金属有机骨架衍生材料在电芬顿体系处理罗丹明 B 中的研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2021.  
HU J B. Study on metal-organic framework derived materials in the treatment of Rhodamine B by electro-Fenton system[D]. Shenyang: Liaoning University, 2021 (in Chinese).
- [28] HE Z H, HUANG J, LIU K, et al. Fabrication of nanofibrous SiO<sub>x</sub>/C/CoO composites with fast reaction kinetic and excellent structural stability for lithium storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 811: 151971.
- [29] ZHANG Y W, ZHOU Y M, HUANG L, et al. Structure and catalytic properties of the Zn-modified ZSM-5 supported platinum catalyst for propane dehydrogenation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 270: 352-361.

#### 本文引文格式:

卢素敏, 田若男, 牛晓晓, 等. MoO<sub>3</sub>-Zn/C@CF 阴极材料的制备及其电芬顿脱色应用[J]. *天津工业大学学报*, 2026, 45(1): 15-23.

LU S M, TIAN R N, NIU X X, et al. Preparation of MoO<sub>3</sub>-Zn/C@CF cathode materials and their application in dye decolorization by electro-Fenton oxidation[J]. *Journal of Tiangong University*, 2026, 45(1): 15-23 (in Chinese).

(责任编辑:程晓英)

(上接第 14 页)

- 器[J]. *天津工业大学学报*, 2015, 34(1): 17-21.  
SUN J D, MA Z H, YAO X X, et al. Glucose biosensor based on self assembled-in situ polymerized polyaniline/CNTs nanocomposite modified interdigitalelectrode[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2015, 34(1): 17-21 (in Chinese).
- [19] XIE Y B. Electrochemical performance of transition metal-coordinated polypyrrole: A mini review[J]. *The Chemical Record*, 2019, 19(12): 2370-2384.
- [20] WANG K, XIAO Y. Chirality in polythiophenes: A review[J]. *Chirality*, 2021, 33(8): 424-446.
- [21] WANG J H, LIU J Y, WANG Z Y, et al. High stretching tuned GO decorated non-shrinkable polyacrylic acid-based composite fiber and its excellent performance as a Fenton catalyst[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2023, 60(10): 681-698.
- [22] ZHANG J S, YAO T J, GUAN C C, et al. One-pot preparation of ternary reduced graphene oxide nanosheets/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/poly-pyrrole hydrogels as efficient Fenton catalysts[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 505: 130-138.
- [23] WANG Q, TIAN S L, LONG J, et al. Use of Fe(II)Fe(III)-LDHs prepared by co-precipitation method in a heterogeneous-Fenton process for degradation of Methylene Blue[J]. *Catalysis Today*, 2014, 224: 41-48.

#### 本文引文格式:

徐乃库, 闫向远, 封严. 聚丙烯酸芬顿催化功能纤维涂层成型及性能[J]. *天津工业大学学报*, 2026, 45(1): 10-14, 23.  
XU N K, YAN X Y, FENG Y. Coating formation and performance of polyacrylic acid Fenton catalytic functional fiber[J]. *Journal of Tiangong University*, 2026, 45(1): 10-14, 23 (in Chinese).

(责任编辑:程晓英)