

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024081502

CSTR:32061.14.hjhx.2024081502

李慧颖, 潘学军, 蒋峰芝. 限域催化技术在水处理中降解典型新污染物的研究进展[J]. 环境化学, 2024, 43(12): 3963-3975.

LI Huiying, PAN Xuejun, JIANG Fengzhi. Research of confined catalytic technology on the degradation of typical emerging contaminants in water treatment[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43 (12): 3963-3975.

限域催化技术在水处理中降解典型新污染物的研究进展*

李慧颖¹ 潘学军^{2,3} ** 蒋峰芝^{1,4} **

(1. 云南大学国际河流与生态安全研究院, 昆明, 650500; 2. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650500;
3. 西南联合研究生院, 昆明, 650092; 4. 云南大学化学科学与工程学院, 昆明, 650500)

摘 要 新污染物对环境与人类健康构成重大威胁, 而限域催化技术作为一种创新催化技术, 具备高效、低耗、环保等优势, 能够有效解决水环境中的新污染物问题, 保护环境与人类健康, 具有广阔的应用前景, 可以为水体中的新污染物治理提供有力的技术支持. 本文综述了限域催化材料的开发与优化及限域催化降解新污染物的机理, 总结限域催化技术在降解新污染物方面的研究进展和应用前景, 强调了其在水处理领域中的重要作用, 讨论了当前在限域催化技术方面面临的挑战, 最后对未来的研究方向和技术进步进行展望.

关键词 纳米材料, 限域催化, 降解, 新污染物.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Research of confined catalytic technology on the degradation of typical emerging contaminants in water treatment

LI Huiying¹ PAN Xuejun^{2,3} ** JIANG Fengzhi^{1,4} **

(1. Institute of International Rivers and Eco-Security, Yunnan University, Kunming, 650500, China; 2. Faculty of Environmental Sciences and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500, China; 3. Southwest United Graduate School, Kunming, 650092, China; 4. School of Chemical Science and Technology, Yunnan University, Kunming, 650500, China)

Abstract The appearance of emerging contaminants poses a major threat to the environment and human health. Confined catalytic technology, an innovative approach with the advantages of high efficiency, low consumption, and eco-friendliness, could effectively address the issue of emerging contaminants in water environment, thereby protecting the environment and human health and holds broad application prospects. This technology can provide powerful technical support for managing emerging contaminants in water bodies. This paper reviews the development and optimization of confined catalytic materials and their degradation mechanism for emerging contaminants,

2024 年 8 月 15 日收稿(Received: August 15, 2024).

* 国家自然科学基金(22065036), 云南省西南联合研究生院科技专项(202402AO370002), 云南省科学技术厅项目(202201BF070001-013), 兴滇英才支持计划(XDYC-CYCX-2022-0017)和云南省高校湖泊修复技术工程研究中心(云教发[2019]-57号)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (22065036), Yunnan Provincial Science and Technology Project at Southwest United Graduate School (202402AO370002), Yunnan Provincial Department of Science and Technology (202201BF070001-013), Yunnan Revitalization Talents Support Plan (XDYC-CYCX-2022-0017) and Research Center of Lake Restoration Technology Engineering for Universities of Yunnan Province (Yunjiaofa [2019]-57).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: xjpan@kust.edu.cn; fengzhij@ynu.edu.cn

summarizes the research progress and application prospects of confined catalytic technology in the degradation of emerging contaminants, emphasizes the important role of this technology in the field of water treatment, discusses the current challenges, and looks forward to the future direction of research and technological progress.

Keywords nanomaterials, confined catalysis, degradation, emerging contaminants.

随着社会经济的发展,生产与生活过程中排放的有毒有害污染物日益增加,水生态环境污染和饮用水安全已成为威胁国家安全和人民生命健康的重要因素.因此,治理水生态环境污染和保障饮用水安全已成为当前我国最重要的任务之一.生态环境部新闻发布会将四大类污染物(持久性有机污染物、内分泌干扰物、抗生素、微塑料)定义为新污染物,新污染物由于其高毒性、持久性和隐蔽性等特性,正逐步成为全球关注的热点.新污染物是指目前已在环境中明确存在且能够危害人体健康和生态环境,但因其生产使用历史相对较短或发现危害较晚,尚无法律法规和标准予以规定或规定不完善的所有在生产生活中产生的污染物.新污染物虽然在环境中的浓度较低,但其具有多种生物毒性,包括对器官、神经系统、生殖和发育、免疫系统的毒性,以及可能干扰内分泌系统、致癌和致畸.此外,新污染物还具有生物持久性和生物富集性,监测难度较大,进而对人类健康和生态环境带来潜在的风险^[1].新污染物之所以定义为“新”,一方面是因为其与公众较为熟悉的二氧化硫、氮氧化物、PM_{2.5}等传统污染物相比,新污染物一词较为陌生,另一方面,随着对化学物质对环境和健康影响的理解不断深化,以及环境监测技术的进步,被识别的新污染物种类可能会持续增多.新污染物来源广泛,种类繁多,涵盖生活消费、工业生产等领域,如工业品、药品、个人护理用品、卫生保健等.新污染物在我国海洋、淡水水体、土壤、地下水、室内外空气、沉积物中广泛分布,一些水源地、饮用水中也有发现^[2-4].因此,探索高效处理这类污染物的新方法已经成为环境科学家研究的热点问题^[5].

针对这一挑战,以新型的限域催化方法抵御新污染物的重要性日益显现.传统的负载型催化剂在实际应用中面临着严峻挑战,存在活性纳米颗粒易迁移团聚、稳定性差、易中毒失活等问题.催化反应是反应物在活性位点吸附、转化和产物形成后解吸的过程,其中关键一步为活性位点与反应物的有效结合.由于催化活性颗粒的大小不均一、形貌不规则、分散不均匀、暴露于体系的活性成分中只有极小部分起催化作用,大大降低了催化剂的效率.而限域催化技术可将活性纳米颗粒封装至纳米壳、纳米孔或纳米层中,这种封装结构具有独特的特点和优势,可通过调节催化性能和诱导有限的催化行为来提高传统纳米颗粒的催化活性^[6],此外,这种包封结构能够防止反应介质与活性核心之间的接触,保护活性核心不聚集或变质,从而提高催化稳定性^[7].封装活性颗粒的另一个重要优点是潜在增强对目标污染物的选择性^[8].封装层材料可以充当分子的筛子,封装层材料表面的官能团可以选择性地与某些特定污染物络合,从而有利于选择性污染物的去除.这一创新催化技术,借助催化剂内的限域空间将污染物转化为无害物质,实现对污染物的治理及有效控制.此项技术具备高效、低耗及环保等优势,为新污染物问题提供了解决之道.

本文综述了限域催化材料的开发与优化及限域催化降解新污染物的机理,总结限域催化技术在降解新污染物方面的研究进展和应用前景,强调了其在环境保护中的重要作用,讨论了当前在限域催化技术方面面临的挑战,最后对未来的重点进行展望.

1 新污染物的分类与特性(Classification and characteristics of emerging contaminants)

新污染物是指排放到环境中的,具有生物毒性、环境持久性、生物累积性等特征,对生态环境或人体健康存在较大风险,但尚未纳入管理或现有管理措施不足的有毒有害化学物质.新污染物具有生物毒性、环境持久性、生物累积性等特征,且现阶段尚未被有效监管,相对传统已经被监管的污染物而言较“新”^[9].

1.1 新污染物的分类

(1)持久性有机污染物

持久性有机污染物(persistent organic pollutants,简称 POPs)是一类具有高稳定性、高毒性、易积累

性和长距离迁移能力的化学物质, 在环境中不易分解, 可以通过食物链累积并最终对人类健康和生态系统造成影响^[10-11]. 这类物质通常表现出疏水性、化学稳定性和脂溶性, 使其在环境中可长期存在, 难以去除, 并可沿食物链在生物体内累积, 对生态平衡和人类健康构成潜在风险. POPs 的来源多样, 包括化工生产、农业活动、废物处理、燃烧等, 最常见的 POPs 包括多氯联苯、有机氯类农药、阻燃剂和全氟化合物等.

(2) 内分泌干扰物

环境内分泌干扰物(endocrine disrupting chemicals, 简称 EDCs)是一类可以干扰或模拟生物体内自然激素的化学物质, 通过影响内分泌系统, 可能对人类和野生动物的生殖健康、发育以及行为产生不利影响^[12-13]. 如农药和除草剂(六六六、六氯苯等)、工业化合物(多氯联苯、双酚 A 等)、类固醇雌激素、植物和真菌雌激素、有机重金属等.

(3) 抗生素

抗生素(antibiotic)被广泛应用于医学医疗, 由于曾经出现的滥用趋势, 近几年抗生素的合理使用开始受到重视. 过多使用抗生素, 会诱导细菌基因突变、细菌产生耐药性等, 进而造成新耐药细菌的生成, 因此抗生素对于水环境和水生态安全的威胁已经引起了广泛关注和重视^[14]. 青霉素是最早被发现使用的抗生素, 目前我国环境中检出的常见抗生素还包括喹诺酮类、磺胺类、四环素类、大环内酯类、 β -内酰胺类等.

(4) 微塑料

微塑料(micro plastics)是指直径小于 5 mm 的塑料颗粒. 微塑料已被监测到广泛存在于水体中, 目前在淡水环境中监测到的微塑料主要是生活生产中常用的塑料类型, 如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等^[15-16]. 此外, 还有大量塑料垃圾进入海洋和土壤中, 分解后形成微小颗粒, 易对环境和生物造成危害.

1.2 新污染物的特点

新污染物具有两大特点^[17]: 第一个特点是“新”. 新污染物之所以被定义为“新”, 是由于其种类繁多, 目前全球关注的新污染物超过二十大类, 每大类中又包含数十甚至上百种化学物质. 据估计, 新污染物种类将会随着化学物质环保及健康影响研究日益深入及环境检测技术的提高而持续增多. 为了强调新污染物的持续涌现, 联合国环境规划署选择了“Emerging pollutants”这一术语.

新污染物的第二个特点是对环境构成的巨大风险, 主要在于以下 5 点: (1)危害严重性. 新污染物通常具有多种生物毒性, 如对器官、神经系统、生殖和发育、免疫系统的毒性, 以及内分泌干扰效应、致癌性和致畸性. 其生产和使用与人类生活紧密相关, 易对生态环境和人体健康造成严重影响. (2)风险隐蔽性. 大部分新污染物的短期危害并不显著, 往往需要较长时间才会显现出来. 在人们意识到其危害性前, 新污染物已经通过各种渠道扩散至环境之中. (3)环境持久性. 新污染物通常显示出环境持久性以及生物累积性, 可在环境中长期存在并沿生物链富集至生物体内, 也可通过空气和水体进行远距离传播. (4)来源广泛性. 我国目前已知的化学物质数量超过 4.5 万种, 并且每年都会有数千种新的化学物质新增. 这些化学物质在其生命周期中, 包括生产、加工、使用、消费和最终的废弃物处理等各个阶段, 都可能存在环境排放. 此外, 新污染物也可能来源于非预期的污染物或作为某些化学物质分解后的产物. (5)治理复杂性. 新污染物因其持久性和生物累积性, 即便是在符合排放标准的情况下, 以微小的量进入环境, 也会在生物体内累积, 并通过食物链逐步富集, 最终对生态系统和人类健康构成威胁. 仅依赖于排放达标的传统污染控制方法, 难以全面管理新污染物的环境风险. 此外, 新污染物涉及行业众多, 产业链长, 替代品和替代技术不易研发, 新污染物的治理更为复杂, 需多部门跨界协同治理.

2 限域催化技术概述(Overview of confined catalytic technology)

在活性材料应用于水处理的过程中, 控制固液接触和传质的反应界面对提高水处理速率至关重要, 但至今受到的关注非常有限. 近年来纳米材料和纳米技术的蓬勃发展使得学者们对许多基本过程产生了新的认识, 为包括水处理在内的很多领域的传统技术带来了革命性升级^[18-19]. 目前, 限域效应逐渐成为材料和纳米科学研究的热点, 可借助限域空间增强传质和反应速率^[20].

“限域”即为“被约束或者限制在某一区域,从物理空间概念上表现出被约束或者被限制的状态”。当物质处于纳米尺度下的限域空间内时,由于空间尺度极小,物质与材料之间存在大量的界面,相互作用也大大增强,导致分子的分布、排列方式以及电子结构等发生改变,从而造成其聚集状态和运动方式等性质发生巨大的变化^[21]。物质处于限域空间内时,由于其状态受到空间上的严格限制而引起理化性质的显著改变的现象被称之为限域效应^[22]。

随着“限域催化”概念的引入,利用封装技术将活性纳米颗粒封装至载体内部已成为设计新型高效功能化催化剂的有效策略。由于催化剂活性颗粒受到空间限域的影响,保证了活性颗粒的稳定性,同时其氧化还原特性也易发生变化,进而增强了催化剂的整体性能。纳米限域封装策略是将纳米颗粒限制至多孔结构、管状、球状或方体状三维支撑载体,或限制在纳米级或亚纳米级的二维修饰结构内^[23]。封装纳米颗粒至纳米材料中具有尺寸均匀、有利于快速传质和提高催化剂的选择性等优点,活性纳米颗粒在纳米材料中的封装可有效保护催化剂活性,通过封装主客体之间的强烈相互作用和界面电子转移可增加其反应性^[24]。限域效应使得内部的活性纳米颗粒在特定尺寸下表现出极为优异的催化活性、电活性或光学活性^[25]。限域效应引起的微观尺度变化,即密闭环境中的小尺寸效应以及活性纳米颗粒与载体之间的强相互作用,使得限域型催化剂具有加速化学反应、增强反应选择性、稳定活性位点和调节电化学性能等优点^[26-27]。限域材料内部的限域空间可以有效防止封装主客体之间的聚集,从而增加暴露在外面的纳米材料活性表面,纳米材料限域空间内独特的微观结构与封装的客体之间具有协同效应,可以有效地提高其反应性能。因此,可借助限域效应改变催化材料的微环境,以获得优越的催化反应性能。

3 限域催化材料的开发与优化(Development and optimization of confined catalytic materials)

纳米限域是通过部分或全部封装或限制在纳米空间中来实现的,包括纳米尺度的通道、二维界面、孔隙和空腔^[23]。此外,在纳米限域空间构建过程中,限域空间不仅可以作为纳米反应器来控制封装客体的形状和尺寸,还可以为封装客体的成核、生长和稳定提供特定的微环境^[28]。纳米限域空间在限域维度的基本原理上可分为3类,即一维、二维和三维纳米限域空间。

3.1 一维纳米限域空间

一维纳米限域空间表示封装活性颗粒客体的纳米尺度空间为一维,通常具有一维通道或者纳米线结构,这些结构可以作为分子或离子的传输通道,进而影响材料的传输和反应特性,其中最典型的一维纳米限域空间是具有纳米空腔结构的管状材料(图1(a))。

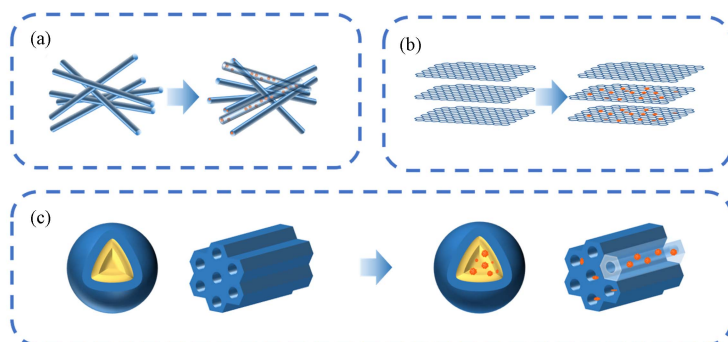


图1 (a)一维纳米限域空间示意图; (b)二维纳米限域空间示意图; (c)三维纳米限域空间示意图

Fig.1 (a) one-dimensional nanoconfined space diagram; (b) two-dimensional nanoconfined space diagram; (c) Three-dimensional nanoconfined space diagram

Wang 等^[29]将 CuFe_2O_4 尖晶石封装在一维碳纳米管(CNT)内,合成了具有一维限域结构的催化剂 CuFe_2O_4 -in-CNT,用以活化过一硫酸盐(PMS),在降解磺胺甲恶唑方面表现出优异的催化性能,仅 10 min 即可有效降解 96.10% 的磺胺甲恶唑。CNT 为 CuFe_2O_4 纳米颗粒的填充提供了相对理想的纳米限域空间,可以有效减轻大分子有机物对催化体系的影响;有限的反应空间可加速活性物质的产生; CuFe_2O_4 -in-CNT/PMS 工艺在纳米限域环境中增强了催化剂、氧化剂和污染物之间的相互作用。另外,

CuFe₂O₄ 纳米粒子填充至 CNT 空腔内可在提高体系的催化活性的同时进一步提高其稳定性。

Su 等^[30] 通过一维限域空间的构建验证了限域作用可有效减少 Fe⁰ 颗粒聚集及氧化, 并探讨了 Fe⁰-in-CNTs/过硫酸盐(PS)体系超高效去除污染物的机理。在原始 CNTs 呈现的管状结构中引入 Fe 后, 成功地将 Fe 限制在 CNTs 的内部或外部。Fe 修饰的 CNTs 在氩气气氛中退火时, CNTs 内部及外部均形成 Fe₃O₄, 而在氢气气氛中退火时, CNTs 内部几乎只出现 Fe⁰, 而 CNTs 外部则是 Fe⁰ 和 Fe₃O₄ 的混合物, 可能是由于在空气中氧化缓慢所致。CNTs 内部空腔作为纳米反应器, 为催化反应的高效进行提供了一定的空间, 同时也可保护 Fe⁰ 以减少 Fe 浸出, 可以提高催化剂的活性和可重复使用性。该研究通过限域催化提供了一种不依赖 pH 值的高效 PS 活化剂, 具有广阔的应用前景。

Ma 等^[31] 制备了一种将 Co₃O₄ 包裹在碳纳米管内的碳纳米管膜(Co₃O₄-in-CNTs), 与 PMS 活化耦合用于磺胺甲恶唑(SMX)的去除。与外部负载 Co₃O₄(Co₃O₄-out-CNTs)相比, Co₃O₄-in-CNTs 催化膜工艺在 2.89 s 的停留时间内提高了 SMX 的去除率(99.5% vs. 89.1%), 同时也减少了 Co 的浸出(20 μg·L⁻¹ vs. 147 μg·L⁻¹)。更有趣的是发生了非自由基到自由基的转变(从[·]O₂ 和电子转移变为 SO₄^{·-}和[·]OH)。这些现象均归因于碳纳米管中的纳米限域效应, 该效应有效增强了传质, 加速 Co³⁺/Co²⁺循环, 展现出更高的 PMS 吸附能。通过在 CNTs 内限域负载 Co₃O₄, CNTs 膜的性能得到了显著提高, 其性能和稳定性明显优于外负载策略。

3.2 二维纳米限域空间

二维纳米限域空间主要是指两个极其相邻的表面之间的间隙(图 1(b))。二维层状材料, 如 MXenes 和石墨烯等材料提供了一个平面限制的环境, 可用作构建二维纳米限域空间的主体材料^[20, 32-33]。这些材料的独特几何和电子结构为催化活性位提供了独特的限域环境, 有助于设计高性能的二维催化剂。此外, 通过控制层状材料的层间间距, 也可对二维纳米限域的空间尺寸进行调控。

Ma 等^[34] 在基于 Ti₃C₂ 的 MXene 纳米片上限域锚定了纳米级零价铁颗粒, 铁和钛双富电子活性中心之间的快速电荷转移及 PMS 产生的活性自由基提供了持久的催化活性, 该体系在温和条件下表现出显著的反应性和稳定性, 可以快速去除雷尼替丁。

Xie 等^[35] 首次采用简便的真空抽滤方法制备了氧化石墨烯(GO)/MIL-88A(Fe)(GO/M88A)膜, 该方法将具有光芬顿催化活性的 M88A 嵌入 GO 纳米片中, 不仅可以调节二维纳米通道, 还可以赋予膜光芬顿催化活性。形成的二维限域通道有利于提高污染物分子的传质速率, 提供更多的催化活性位点, 基于膜分离/光芬顿协同工艺, 该新型 GO/M88A 膜展现了优异的分离性、稳定性及光芬顿催化活性。

Duan 等^[36] 报道了一种新型的 g-C₃N₄/碳点纳米片(C-CN-NS)光催化剂, 在量子限域效应下, C-CN-NS 的比表面积有所增加, 光生载流子分离效率增强, 与污染物的接触时间增长, 复合光催化剂的价带增加了 0.42 eV, 这些特点促进了污染物的快速降解。

Meng 等^[37] 在单层钴掺杂的二氧化钛纳米片组装而成的二维层压膜内的 0.46 nm 通道内展现了前所未有的反应速率。目标污染物雷尼替丁的降解速率常数(1.06 ms⁻¹)比最先进的技术快了 5—7 个数级, 在 100 h 的连续运行中实现了 100% 的降解。二氧化钛纳米片具有良好的化学稳定性、原子薄的单层结构和较高的比表面积, 而钴离子掺杂到二氧化钛晶格中可以引入激活 PMS 的活性位点, 从而达到良好的可回收性和稳定性。同时, 膜中的限域通道可以作为催化反应器, 显著暴露催化活性位点, 加速反应物的传质, 并在过滤过程中产生活性氧自由基。埃限域催化是通过在膜的埃级层间空间内激活 PMS 来实现的, 该方法对其它污染物也有效, 保留时间为<30 ms。该团队所开发的策略也可以扩展到其它二维材料组装膜, 为通用埃限域催化铺平了道路, 并揭示了利用埃限域策略在设计高效水净化催化剂中的重要性。

3.3 三维纳米限域空间

三维纳米限域空间是指纳米尺度范围内的三维空间, 具有非常高的表面积与体积比, 提供的多孔立体空间可作为物理反应器调节封装颗粒的形状和尺寸, 同时为材料的成核和生长提供化学微环境。将活性颗粒封装至孔道或空腔内可以促进主客体之间的相互作用以促进二者间的协同催化(图 1(c))。

Jiang 等^[38] 首次将 Au-Ag 核壳纳米颗粒负载至具有代表性的 MOF(ZIF-8)孔道内。ZIF-8 骨架具有交叉的三维结构、较大的孔径和比表面积, 较高的热稳定性和化学稳定性, 为沉积金属纳米颗粒提供

了理想条件.受控于 ZIF-8 的孔道限域作用,在不使用表面活性剂的情况下,通过顺序沉积还原方法成功将 Au@Ag 纳米颗粒限制为 2—6 nm, Au@Ag 纳米颗粒展现出显著的协同催化活性.

Zhang 等^[39]通过可控蚀刻法获得卵黄壳 ZIF-67 前驱体,热解得到具有超小分散钴纳米颗粒的蛋黄壳 Co/C 纳米反应器.相比于实心 and 空心 ZIF-67 衍生的 Co/C 纳米颗粒,蛋黄壳 Co/C 纳米反应器降解双酚 A(BPA)的速率提高了 45.4% 和 23.1%,其催化活性的提高归因于壳层(尺寸排斥)和核/壳(限域效应)的协同效应.

Zhang 等^[40]通过直接氮化 MOF@SiO₂ 前驱体合成具有双活性位点的高效核壳 CoN/N-C@SiO₂ 纳米反应器,N-C 层包裹 CoN 核卵黄作为活性位点限域至亲水性 SiO₂ 包裹壳内,部分细小 CoN/N-C 夹至空隙之间.核壳结构形成的微环境不仅增强了催化稳定性,而且为提高反应速率提供了动力,CoN 核和 N-C 层作为双活性位点,有效促进了自由基和非自由基在 PMS 活化中的协同作用,该方法可用于高效催化高级氧化工艺体系的构建.

Zhang 等^[41]通过空间限域的 Fe₂O₃ 作为 TiO₂ 的改性剂,设计合成了分层空心 SiO₂-Fe₂O₃@TiO₂ 光催化剂,内部的 SiO₂ 作为载体支撑和分散 Fe₂O₃,以获得小尺寸的 Fe₂O₃ (2—6 nm),而外部的 TiO₂ 作为边界,保护 Fe₂O₃ 不聚集和脱落.该策略不仅克服了 Fe₂O₃ 在光反应过程中容易腐蚀、溶解和失活的缺点,而且由于其层次化中空限域结构,有利于电子空穴对的分离,延长了入射光的捕获时间,大大增强了对抗生素的吸附能力,有助于抗生素的高效去除.

Evangelista 等^[42]设计制备了具有高催化活性的纳米反应器 Au-CeO₂@ZrO₂,作者先将金芯限域包裹至 SiO₂ 壳层中,注入 CeO₂ 前驱体至 SiO₂ 壳层的空隙中,通过水解和热处理形成 Au-CeO₂/SiO₂,再将 ZrO₂ 包裹至 Au-CeO₂/SiO₂ 最外层,最后去除 SiO₂ 壳层形成限域卵黄壳结构,即在 ZrO₂ 外壳内形成自由移动的 Au-CeO₂ 核心.与传统的载体催化剂相比,卵黄壳纳米反应器中的每个纳米颗粒都由高度多孔的壳层隔离,具有相对均匀的周围环境.纳米反应器在热力学上高度稳定,高温处理后可保持较高的催化活性,在空间限域的作用下其传质阻力可忽略不计.这种针对限域空间作用下的传质阻力大幅减弱的现象,江雷院士及闻利平教授团队将其定义为“量子限域超流体效应(quantum confined superfluidics, QSF)”^[43],即在空间限域条件下,传质速率的显著提升主要得益于 QSF.这种现象在纳米尺度的通道中尤为显著,其中离子和分子的传输不再遵循传统的扩散或对流机制,而是通过一种量子化的隧穿过程,意味着离子或分子能够穿越通常无法通过的能量势垒,从而实现在纳米通道中的快速传输.由于量子隧穿不受传统扩散限制的影响,因此可以在极短的时间内实现物质的超快速传输,这大大提高了传质效率^[44-45].

在催化领域,纳米限域空间的应用展现出显著的潜力,可作为物理反应器,精确调控纳米材料的形态和尺寸,赋予材料独特的物理化学特性.此外,纳米限域空间还能作为晶体的成核和生长营造适宜的化学环境,促进特定晶相的形成或增强材料的稳定性.通过这种空间限制,可以实现对催化剂性能及其微环境的精细调控,从而发挥活性组分与纳米空间环境之间的协同效应.然而,纳米限域空间的尺寸控制仍是一个技术挑战.尺寸的不均匀性可能会影响合成过程以及纳米限域材料的最终应用.为了提高限域效率,需要开发新的合成策略,确保更多的客体材料能够有效地限制在纳米空间内部,而非仅仅吸附在表面.尽管存在这些挑战,纳米限域空间仍然为催化性能的提升提供了一个优越平台,其独特的物化属性有助于增强催化效率,但要实现其进一步的应用,还需在尺寸控制和合成技术方面取得进一步的突破.

4 限域催化降解新污染物的应用技术(Application technology of confined catalytic degradation of emerging contaminants)

4.1 光催化限域降解新污染物

光催化技术是一种利用光能激发催化剂,产生具有强氧化能力的活性物种,进而降解有机污染物的技术.光催化剂在光照作用下被激活,产生电子-空穴对,这些电子和空穴能够与水或氧气反应生成具有高反应活性的活性氧物种,如羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、超氧自由基($\cdot\text{O}_2^-$)等,活性氧物种与有机污染物反应,将其转化为无害或低毒性的小分子,如水和二氧化碳(图 2(a)).光催化技术因其环境友好性和

高效性而受到广泛关注,是环境治理和能源转换领域的重要研究方向.

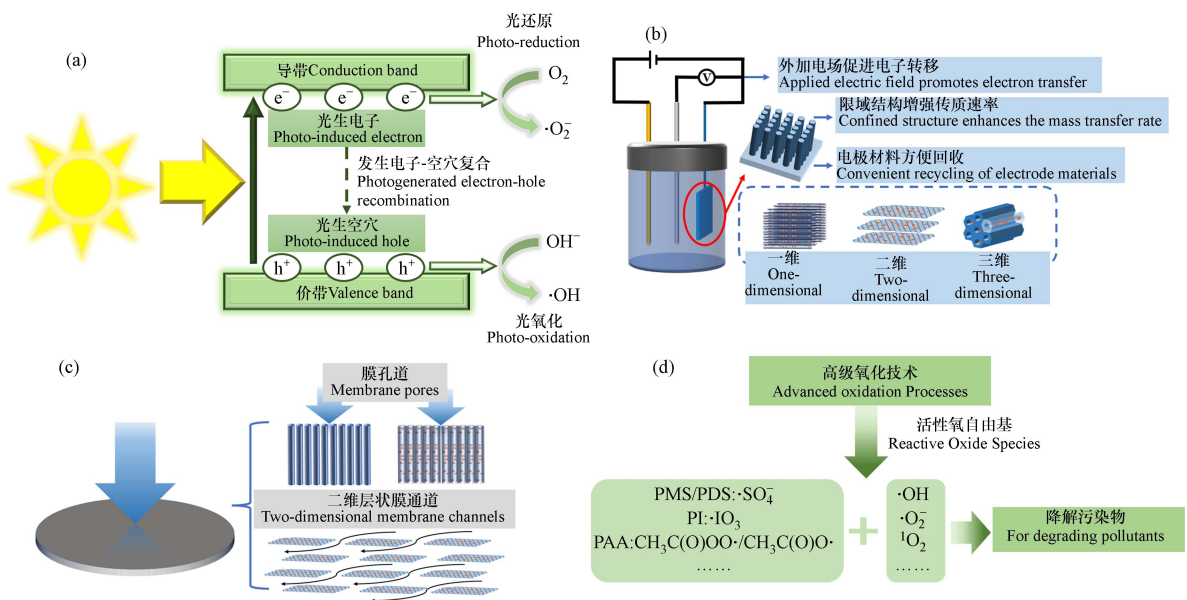


图 2 限域催化降解新污染物的应用技术

(a)光催化技术;(b)电催化技术;(c)膜催化技术;(d)高级氧化技术

Fig.2 Application technology of confined catalytic degradation of emerging contaminants

(a) photocatalytic technology; (b) electrocatalytic technology; (c) membrane catalysis technology; (d) advanced oxidation processes

Du 等^[46] 制备了一种新型的光芬顿类催化剂-蛋黄壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{void}@\text{TiO}_2$ 纳米粒子(NPs),用于高效降解四环素(TC). 在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{void}@\text{TiO}_2$ 中, Fe_3O_4 作为核心, TiO_2 作为外壳, TC 分子可以被有效地限制在 Fe_3O_4 核和 TiO_2 壳之间的空间内,通过限域效应增加了反应物的局部浓度,进而提高了反应速率. TiO_2 在光照下产生电子和空穴. 由于蛋黄壳结构的特性,光生电子可以高效地从 TiO_2 壳转移到 Fe_3O_4 核,而空穴则留在 TiO_2 壳上,光生载流子的快速分离减少了电子和空穴的复合,进一步提高了催化效率. Fe_3O_4 核中的 Fe^{3+} 可以通过光生电子还原为 Fe^{2+} ,而 Fe^{2+} 又可以通过与 H_2O_2 反应生成 Fe^{3+} 和 $\cdot\text{OH}$,循环过程在限域空间内进行,提高了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的利用效率. 在限域空间内, $\cdot\text{OH}$ 可以通过多种途径生成,包括光芬顿反应、直接光解以及 TiO_2 表面的光催化氧化,共同作用提高了 $\cdot\text{OH}$ 的生成效率. 由于上述限域催化效应, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{void}@\text{TiO}_2$ 在较宽的 pH 范围内展现出极高的催化降解效率,对 TC 的降解几乎可以在 6 min 达到 100%.

Dang 等^[47] 介绍了一种通过双蚀刻得到的 MIL-125 基复合材料($\text{Bi}@\text{MIL-125}$),通过 Bi 蚀刻 MIL-125,形成了介孔结构,通过空间限域增加了 MIL-125 的孔径,改善了有机大分子进入孔内的渗透性,缩短了有机分子与活性位点之间的距离,从而更有效地利用光生自由基. 在 $\text{Bi}@\text{MIL-125}$ 的光催化过程中, TC 分子通过介孔结构进入复合材料内部,限域空间为活性自由基提供了更多攻击 TC 分子的机会,进而提高了降解效率.

Shi 等^[48] 提出了一种新型的限域超小金属有机框架(MOF)纳米颗粒锚定在 3D 石墨烯网络上的光催化剂,通过简单的限域热粉碎方法制备了具有限域结构的超小 Co-Fe MOF 纳米颗粒. 超小 MOF 纳米颗粒由于其限域结构,具有高度暴露的活性位点以及优异的稳定性. 限域空间提供了较高的光生载流子分离效率和较低的界面电荷转移电阻,有助于提高其光催化性能.

Zhang 等^[49] 提出了一种光热纳米限域反应器(PNCR). 首次在纳米密闭空间内证明了局部高温的重要性,并显著提高了其他大反应体积的整体化学反应速率. 设计中空碳纳米球(HCNs)为光热和纳米限域组分,其内部空腔是反应热点,而多孔壳层允许反应物和产物的无阻碍传输,同时屏蔽了不需要的干扰物种. 在光照下,碳壳层有效地吸收并转换光为热量,使得内部空腔空间与光热壳层的温度相同,形成了一个局部加热的纳米限域反应器,局部热量使得化学反应速率显著提高,限域空间集中热量并减少热量损失. 纳米限域空间内的高质量局部热量将反应从非自由基途径转变为基于自由基的途径.

限域光催化作为一种在特定空间限制条件下进行的光催化反应,可增加反应物与催化剂活性位点的接触频率;借助于设计限域结构,能够强化对可见光的吸收;限域结构有助光生电子与空穴的有效分离,减少复合,提升光生载流子的利用率;此外,限域环境能提供特定反应的有利条件,提高产物的选择性和选择性反应的效率;限域结构还能保护催化剂免受外部环境影响,提高催化剂的稳定性和循环使用性;而通过限域则有助于减少副反应的发生,提高目标反应的效率;在限域空间内,反应物浓度得以提高,有利于提升反应速率.然而,限域结构在某些情况下可能会在反应过程中受损或改变,影响催化剂的长期稳定性.制备具有特殊限域结构的催化剂可能需要繁琐的合成步骤与精确的控制.相较于非限域催化剂,限域催化剂的制备可能涉及更多的材料和步骤,成本较高.尽管如此,限域光催化技术仍是提升光催化效率和选择性之有效途径,但在实际应用中仍需解决诸多难题,方能实现其在工业及环保领域的广泛应用.

4.2 电催化限域降解新污染物

电催化技术是一种利用电化学原理来加速化学反应的技术(图 2(b)).在电催化过程中,通过施加电压或电流,可以提高反应速率,降低反应所需的活化能.

Su 等^[50]开发了一种新型的 Fe@BN-C 双功能阴极材料,其中 Fe⁰ 纳米粒子限域至氮、硼共掺杂的碳纳米管(BN-C)内,纳米限域结构有效减少了活性金属的溶出,提高了催化剂的稳定性. Fe@BN-C 阴极通过两电子的氧还原反应高效地生成 H₂O₂, 其选择性接近 100%, 在 Fe⁰ 的纳米限域环境中,生成的 H₂O₂ 可通过电化学转化形成单线态氧(¹O₂), Fe@BN-C 阴极在中性和碱性条件下表现出比传统的电-芬顿方法更高的活性和选择性,与传统的电-芬顿方法相比,Fe@BN-C 阴极的电能耗显著降低,仅为传统方法的十分之一.通过密度泛函理论(DFT)计算和原位傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析,验证了 Fe@BN-C 阴极在纳米限域下生成¹O₂ 的高选择性,生成的¹O₂ 攻击有机污染物的富电子基团,氧化降解污染物,在较宽的 pH 范围内均有效,受干扰离子影响较小.为设计和理解具有纳米限域的双功能阴极进行水净化的高效原位电催化工艺提供了新的见解.

Guo 等^[51]制备了一种由电活性碳纳米管和纳米限域的 Fe/Mn 双金属氧化物构成的纳米复合过滤式电极,纳米限域的 Fe/Mn-in-CNT 电极表现出比未限域的 Fe/Mn-out-CNT 更高效的有机污染物降解动力学.在 Fe/Mn-in-CNT 过滤体系中,主要的活性氧物种是单线态氧¹O₂,与 Fe/Mn-out-CNT 过滤体系中的·OH 介导的降解途径形成鲜明对比.实验和理论结果共同揭示了 Fe、Mn、CNT 和电场在纳米限域系统中的协同效应,与未限域系统相比,其性能显著提高. Fe/Mn-CNT 基系统在实际水处理中显示出良好的应用潜力,具有优异的降解活性、选择性和环境稳健性,提供了一种用于有机污染物降解的经济且有前景的技术.

限域电催化技术具有诸多优势,如增大反应物与催化剂接触面积,提高反应速率,促进特定反应路径,提升产物选择性,以及保护催化剂免受毒化或结构破坏,提高催化剂的稳定性及循环寿命.纳米限域空间有助于减少传质阻力,易于污染物在电催化剂表面扩散.另外,限域结构提高了电子在催化剂与电解质之间的传输效率,提供特殊活性位点,有助于特定化学反应的进行,降低能耗.然而,限域结构的制备过程较为复杂,可能导致生产成本增加.在某些情况下,限域空间可能因反应物或副产物堆积而堵塞,影响催化剂的长期稳定性.尽管限域结构提供了特殊活性位点,但也可能对反应物的尺寸和化学组成提出更高要求.限域催化剂往往具有更高的比表面积和复杂的孔隙结构,这些特性也使得催化剂在再生过程中难以达到均匀的接触和处理.限域催化剂中的活性位点可能因为孔道内的限域效应而得到保护,但这同时也增加了在再生过程中使其重新活化的难度,其再生和回收可能比传统催化剂更为复杂.将限域催化剂从实验室规模扩大至工业规模可能面临技术和经济挑战.

4.3 膜催化限域降解新污染物

膜催化技术是将催化反应与膜分离工艺相结合的技术,凭借膜的特性极大地增强了催化反应的效率和选择性.膜负载催化剂提供了催化活化点,膜的孔隙结构有效限制了反应物和产物的扩散,增加了其与催化剂的接触时间,进而提升了反应效率(图 2(c)).设计独特的膜允许特定分子通过,阻止其他分子,实现了反应物和产物的高效分离.膜的限域空间有助于提高传质效率,缩短反应物和产物的扩散路径.膜催化技术能实现反应和分离过程的一体化,降低能耗.膜催化系统操作简便,易于控制,有助于

实现工业规模的应用。

Zhang 等^[52]设计了一种新型的钴功能化石墨氮化碳纳米片($\text{Co@g-C}_3\text{N}_4$)组装的纳米限域催化膜,用于快速降解水体中的有机污染物。制备的膜具有纳米限域空间,能够有效激活 PMS。膜中的纳米限域空间缩短了反应物在催化剂表面的反应距离,增加了接触时间,提高了催化性能。 $\text{Co@g-C}_3\text{N}_4$ 膜在连续流模式下展现出超过 100 h 的长期稳定性,并且对多种难降解有机污染物具有高效的降解能力。 $\text{Co@g-C}_3\text{N}_4$ 膜/PMS 体系的一级动力学常数比传统异质高级氧化系统高 4—6 个数量级,显示出高效的污染物降解能力。

Chen 等^[53]研究了二维的金属 1 T 相 MoS_2 材料,该材料具有暴露的(001)表面和(100)边缘,对 PMS 活化过程中的关键中间体具有显著的亲和力。通过将 MoS_2 纳米片组装成层状膜,实现了活性位点的高度暴露和对内部流体的可调限域,这增强了 PMS 的活化效率和活性氧物种(ROS)的生成。设计的层状膜由 2D MoS_2 堆叠而成,其非线性传输导致高的水扩散性,使寿命较短的活性自由基有效氧化污染物。这项研究通过 MoS_2 纳米片限域堆叠为层状膜的策略,显著提高了 PMS 的活化效率和 ROS 的产率,同时增强了与污染物的接触效率,为水处理中的有机污染物降解提供了一种高效的解决方案。

Zhang 等^[54]使用阳极氧化铝(AAO)作为模板,合成了不同孔径的 Mn_3O_4 纳米粒子,限域至 AAO 的纳米孔隙中。研究展示了通过在纳米尺度空间内限域反应,可以显著加速 Mn_3O_4 催化的有机污染物降解动力学,速率比无限域的体系反应快近 3 个数量级。纳米限域增加了 Mn_3O_4 表面暴露于反应物的表面积,同时增加了局部的质子浓度,有助于加速催化反应。该技术无需添加化学试剂,利用自然丰度较高的 Mn_3O_4 ,通过空间限域增强反应驱动力,具有环保、成本低廉和操作简便的优势。研究进一步将 Mn_3O_4 纳米粒子负载在陶瓷超滤膜上,该膜反应器能够在常见的超滤水通量下,实现对各种酚类和苯胺类污染物的高效去除。

Zhang 等^[55]将 FeOCl 催化剂负载到陶瓷超滤膜(CM)的孔隙中,通过限制反应在膜孔内部发生,提高了 $\cdot\text{OH}$ 的浓度和利用效率,对氯苯甲酸的降解速率常数比序批式反应高出约 1200 倍。由于 $\cdot\text{OH}$ 在水溶液中的寿命非常短($<10\ \mu\text{s}$),将其限制在约 20 nm 的纳米孔内可以增加其与有机污染物接触的机会,从而提高降解效率。膜孔尺寸排除了大于 300 kDa 的天然有机物质(NOM),只允许较小的有机污染物进入孔内与 $\cdot\text{OH}$ 接触,减少了催化剂的污染和 $\cdot\text{OH}$ 的猝灭。 FeOCl-CM 在水通量高达 $100\ \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 的条件下,能够完全去除多种有机污染物,在连续运行 24 h 以上后仍能保持高效催化活性,通过酸处理和高温退火处理, FeOCl-CM 可以有效地恢复其催化活性,展现出良好的长期稳定性和对复杂水质基质的适应性。

膜限域催化作为一种先进的催化技术,可在纳米尺度上提供限域环境,精确调控催化性能。通过对限域通道的精确控制,有助于延长反应物分子在通道内的停留时间,进而加速反应,高效降解有机污染物。相较于传统催化剂,膜限域催化剂表现出更高的稳定性和重复利用性。然而,精确掌控纳米限域空间的尺寸仍是一大难点,限制了其在增强催化效能方面的应用。亟需开发新型高效的纳米限域合成方法,以提升限域效率,进一步改善催化性能。

4.4 高级氧化技术限域降解新污染物

高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)在水处理领域具有显著的优点,能够广泛高效地降解水中的有机污染物,特别是那些难以通过传统方法去除的污染物。AOPs 有助于将有机污染物完全转化为无害的最终产物,如 H_2O 和 CO_2 ,进而实现污染物的彻底去除(图 2(d))。与传统的化学处理方法相比,AOPs 通常使用环境友好型氧化剂,如臭氧和过氧化氢等,减少了对环境的影响。另外,AOPs 包括多种技术,可以根据具体的处理需求和条件选择最合适的方法,也可与其它技术联用。由于其在处理难降解有机物方面的高效性和环保性,AOPs 已成为水处理领域的关键技术之一。

Liu 等^[56]将 Fe_3O_4 纳米颗粒限制在 CNTs 中,形成 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNT}$ 磁性纳米复合材料,通过活化过氧二硫酸盐(PDS)降解 TC,PDS 产生的硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4^-$)具有较长的自由基寿命,高选择及高稳定性,有助于在限域环境中协同降解有机污染物。 Fe_3O_4 纳米颗粒与 CNTs 之间的相互作用促进了电子从 Fe_3O_4 向 CNTs 的转移,激发了 CNTs 表面的催化活性。在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{CNT/PDS}$ 系统中,生成了包括 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{SO}_4^-$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 $^1\text{O}_2$ 在内的多种 ROS,可通过自由基和非自由基反应途径高效降解 TC。

Liu 等^[57] 研究了一种新型的纳米限域复合材料 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CNT}$, 用于活化 PMS 降解诺氟沙星(NX). Co_3O_4 纳米颗粒成功限域至 CNTs 的内部腔体中, 增强了催化剂的分散性, 抑制 Co 颗粒的聚集. Co_3O_4 和 CNTs 之间的界面电子转移促进了 PMS 的活化, 提高了催化效率, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CNT}/\text{PMS}$ 系统通过生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{SO}_4^-$ 等 ROS 促进了 NX 的降解. DFT 计算结果证实了填充在 CNTs 中的 Co_3O_4 纳米颗粒增加了材料的电子活性, 有助于提高催化活性. 纳米限域 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CNT}$ 复合材料在 PMS 活化系统中展现出高效的催化性能, 为水处理中的高级氧化技术提供了新的策略.

Ma 等^[58] 研究了一种新型的 CNT 插层氮掺杂还原氧化石墨烯(NRGO-OCNT)膜, 通过将 PMS 活化限域在 NRGO-OCNT 膜的层间, 增强了反应物的传质和反应速率. 在纳米限域条件下, 反应物的传质系数显著增加, 提高了 PMS 活化和自由基生成的效率. 在 NRGO-OCNT 膜中, PMS 活化生成的自由基(如 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{SO}_4^-$)是主要的活性物质, 对污染物的降解起到了关键作用. NRGO-OCNT 膜对不同大小的有机污染物表现出选择性去除能力, 优先去除容易进入和扩散在限域层间的小分子有机物. 通过调整 OCNT 的插层比例, 可以优化膜的限域条件, 从而实现最佳的处理性能, 适度的限域条件可以增强传质效率和自由基生成率. 通过 DFT 计算, 研究了 PMS 在 NRGO-OCNT 膜中的活化机制, 在纳米限域环境中 PMS 可以直接分解为活性物质, 而不是形成稳定的吸附复合物. NRGO-OCNT 膜通过纳米限域效应显著提高了 PMS 的活化效率和污染物的去除率, 为水处理提供了一种高效、选择性强且稳定的高级氧化技术.

Guo 等^[59] 开发并评估了一种用于水性微污染物超快速降解的电化学高碘酸盐(PI)活化系统, 利用 CNT 内外表面涂覆的 Fe_2O_3 纳米颗粒来调控 PI 活化过程中产生的 ROS. Fe_2O_3 与 CNT 之间的强电子相互作用加速了从 Fe_2O_3 纳米颗粒到碳壳层的电子转移, 促进催化活性的提升. 在电/ Fe_2O_3 -in-CNT/PI 系统中, 主要的降解过程是通过非自由基途径(即 $^1\text{O}_2$)进行的, 与电/ Fe_2O_3 -out-CNT/PI 系统中的自由基途径(即 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{IO}_3$)形成对比. 电场的存在促进了 $\text{Fe}(\text{III})/\text{Fe}(\text{II})$ 对的氧化还原循环, 有助于提高催化效率. DFT 计算表明, 在纳米限域环境中, PI 可以直接分解为活性物质, 而不是在非限域系统中形成稳定的吸附复合物. Fe_2O_3 -in-CNT/PI 系统在广泛的 pH 范围内展示了对 BPA 的高效降解性能, 且在 48 h 的连续操作中保持了 >90% 的 BPA 去除效率. 由于 $^1\text{O}_2$ 对富电子物质的高度选择性, Fe_2O_3 -in-CNT/PI 系统在复杂水基质中表现出高选择性, 对无机成分和天然有机物质的存在具有很好的耐受性. 该研究表明纳米限域 Fe_2O_3 催化的电化学 PI 活化系统为水体微污染物的快速、高效和可持续降解提供了一种新的技术途径.

Liu 等^[60] 研究了一种基于纳米限域 Co_3O_4 催化剂的过氧乙酸(PAA)AOPs, 用于加速磺胺嘧啶(SDZ)的降解. 通过将 Co_3O_4 纳米粒子限域至 CNTs 内部(Co_3O_4 -in-CNTs), 可以调控 ROS 的形成, 缩短传质距离, 增强催化剂的氧化还原过程. 得益于纳米限域结构, 促进了 PAA 的激活, Co_3O_4 -in-CNTs 具有更多的活性位点和更快的电子转移能力, PAA/ Co_3O_4 -in-CNTs 体系在 5 min 内实现了 100% 的 SDZ 去除率, 动力学速率是无限域体系的 24 倍. 研究表明, $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\cdot$ 是主要的活性自由基, 而通过电子转移产生的 $\text{Co}(\text{IV})$ 和 $^1\text{O}_2$ 形成了非自由基氧化途径. 理论计算揭示了纳米限域诱导的电子重排促进了 $\text{Co}(\text{IV})$ 、 $^1\text{O}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}\cdot$ 和 $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\cdot$ 的形成, 加速了 SDZ 的去除过程. 纳米限域 Co_3O_4 催化剂在 PAA 激活和 SDZ 降解中具有高效性和稳定性, 为微污染水体中抗生素的去除提供了一种有前景的解决方案.

AOPs 中的限域催化通过在特定空间限域下进行催化反应以提高效率和选择性, 可提供较多的活性位点, 增加催化剂与反应物的接触机会, 限域空间内的电子转移过程加快, 有助于提升催化效率. 但在实际水体中, 多种污染物和天然有机物质可能与催化剂或活化剂发生竞争吸附或反应, 改变限域空间的结构, 进而影响催化效率. 另外, 某些强氧化剂的使用可能存在操作安全风险. 总之, 限域催化在高级氧化技术中提供了许多优势, 但也存在一些挑战和限制, 需要通过进一步的研究和开发来克服.

5 结论与展望(Conclusion and prospect)

纳米技术的快速发展鼓励研究人员开发性能优越、适用范围广泛的限域催化材料以解决传统负载催化剂的缺点. 限域催化技术作为一种先进技术, 在降解新污染物方面显示出较大的应用潜力. 限域

作用增长了催化剂与污染物的接触时间, 调整纳米空间的结构可实现选择性催化, 防止催化剂在处理过程中的聚集和沉积; 通过在纳米尺度的空间内进行催化反应, 能够有效提高催化剂的活性和选择性, 加速污染物的降解过程; 限域催化技术对于处理传统方法难以降解的有机污染物具有重要作用, 还能减少二次污染, 提高水处理过程的安全性和效率, 在水和土壤污染修复中具有广泛的应用前景; 可以针对特定工业排放的难降解有机物进行定制化催化剂设计, 有助于提高水处理过程中的污染物去除效率和水质安全。

然而, 纳米限域强化催化在水处理中仍面临系列挑战, 需要深入理解纳米孔道内部的反应机理和动力学过程, 开发新型表征手段以准确描述纳米孔道内部结构, 有助于设计更高效的催化剂; 限域催化材料的合成可能涉及昂贵的前驱体和复杂的工艺, 需要开发更经济的合成方法; 长期运行中催化剂的稳定性和抗失活能力需要进一步提高, 以满足实际应用的需求; 从实验室规模到工业应用的放大过程中, 需要解决催化剂的可扩展性和一致性问题; 评估和尽量减小限域催化过程中可能产生的环境影响, 如金属离子的溶出和二次污染; 提高催化剂对多种污染物的降解能力, 实现协同处理; 开发能够响应环境变化并自我调节的智能催化系统; 推动绿色化学原则在限域催化技术中的应用, 减少有害溶剂和试剂的使用。

面对上述挑战, 近期研究重点可能包括新型限域催化材料的定制化设计与开发、催化机理的深入研究、可持续水处理设备的研发以及实际应用中性能优化和成本降低的策略。通过跨学科的合作和创新, 限域催化技术有望在新污染物治理中发挥更大的作用。

参考文献 (References)

- [1] VIAROLI S, LANCIA M, RE V. Microplastics contamination of groundwater: Current evidence and future perspectives. A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 824: 153851.
- [2] 张丛林, 刘宝印, 邹秀萍, 等. 我国新污染物治理形势、问题与建议 [J]. 环境保护, 2021, 49(10): 20-24.
ZHANG C L, LIU B Y, ZOU X P, et al. Situation, problems and suggestions of new pollutants control in China[J]. *Environmental Protection*, 2021, 49(10): 20-24 (in Chinese).
- [3] 李林云, 段宇婧, 侯捷. 饮用水中新污染物的来源、风险评估和防控治理的研究进展 [J]. 应用生态学报, 2023, 34(12): 3447-3456.
LI L Y, DUAN Y J, HOU J. Research progress on source, risk assessment, and management of emerging pollutants in drinking water[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2023, 34(12): 3447-3456 (in Chinese).
- [4] 封涛涛, 王斌, 李江, 等. 城镇污水厂新污染物赋存特征及去除技术研究进展 [J]. 科技导报, 2024, 42(11): 36-46.
FENG T T, WANG B, LI J, et al. Research progress on occurrence characteristics and removal technologies of emerging contaminants in urban sewage treatment plants[J]. *Science & Technology Review*, 2024, 42(11): 36-46 (in Chinese).
- [5] WERKNEH A A, GEBRU S B, REDAE G H, et al. Removal of endocrine disruptors from the contaminated environment: Public health concerns, treatment strategies and future perspectives - A review[J]. *Heliyon*, 2022, 8(4): e09206.
- [6] GAO C B, LYU F L, YIN Y D. Encapsulated metal nanoparticles for catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2021, 121(2): 834-881.
- [7] WANG N, SUN Q M, YU J H. Ultrasmall metal nanoparticles confined within crystalline nanoporous materials: A fascinating class of nanocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(1): e1803966.
- [8] van DEELEN T W, HERNÁNDEZ MEJÍA C, de JONG K P. Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2: 955-970.
- [9] PRAJAPATI D, SHAH M, YADAV A, et al. A critical review on emerging contaminants: Origin, discernment, and remedies[J]. *Sustainable Water Resources Management*, 2023, 9(3): 69.
- [10] ARAVIND KUMAR J, KRITHIGA T, SATHISH S, et al. Persistent organic pollutants in water resources: Fate, occurrence, characterization and risk analysis[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 831: 154808.
- [11] ALHARBI O M L, BASHEER A A, KHATTAB R A, et al. Health and environmental effects of persistent organic pollutants[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 263: 442-453.
- [12] PADMANABHAN V, SONG W H, PUTTABYATAPPA M. Praegnatio perturbatio-impact of endocrine-disrupting chemicals[J]. *Endocrine Reviews*, 2021, 42(3): 295-353.
- [13] BARRIOS-ESTRADA C, de JESÚS ROSTRO-ALANIS M, MUÑOZ-GUTIÉRREZ B D, et al. Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation—A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 612: 1516-1531.
- [14] DeVRIES S L, ZHANG P F. Antibiotics and the terrestrial nitrogen cycle: A review[J]. *Current Pollution Reports*, 2016, 2(1): 51-67.

- [15] ANDRADY A L. The plastic in microplastics: A review[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 119(1): 12-22.
- [16] ZHA F G, SHANG M X, OUYANG Z Z, et al. The aging behaviors and release of microplastics: A review[J]. *Gondwana Research*, 2022, 108: 60-71.
- [17] 陈婉. 新污染物的前世今生[J]. 环境经济, 2023(17): 12-17.
CHEN W. The past and present of emerging pollutants[J]. *Environmental Economy*, 2023(17): 12-17 (in Chinese).
- [18] DAS R, VECITIS C D, SCHULZE A, et al. Recent advances in nanomaterials for water protection and monitoring[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(22): 6946-7020.
- [19] ALVAREZ P J J, CHAN C K, ELIMELECH M, et al. Emerging opportunities for nanotechnology to enhance water security[J]. *Nature Nanotechnology*, 2018, 13(8): 634-641.
- [20] WANG Y, MAO J, MENG X G, et al. Catalysis with two-dimensional materials confining single atoms: Concept, design, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2019, 119(3): 1806-1854.
- [21] DICHIARANTE V, PIGLIACELLI C, METRANGOLO P, et al. Confined space design by nanoparticle self-assembly[J]. *Chemical Science*, 2020, 12(5): 1632-1646.
- [22] AGRAWAL K V, SHIMIZU S, DRAHUSHUK L W, et al. Observation of extreme phase transition temperatures of water confined inside isolated carbon nanotubes[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(3): 267-273.
- [23] GROMMET A B, FELLER M, KLAJN R. Chemical reactivity under nanoconfinement[J]. *Nature Nanotechnology*, 2020, 15(4): 256-271.
- [24] GALOGAHI F M, ZHU Y, AN H J, et al. Core-shell microparticles: Generation approaches and applications[J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2020, 5(4): 417-435.
- [25] CHEN W, CHEN S W. Oxygen electroreduction catalyzed by gold nanoclusters: Strong core size effects[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2009, 48(24): 4386-4389.
- [26] YANG X C, XU Q. Encapsulating metal nanocatalysts within porous organic hosts[J]. *Trends in Chemistry*, 2020, 2(3): 214-226.
- [27] HERNÁNDEZ MEJÍA C, van DEELEN T W, de JONG K P. Activity enhancement of cobalt catalysts by tuning metal-support interactions[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4459.
- [28] ZHANG J, ZHANG L, LI Z S, et al. Nanoconfinement effect for signal amplification in electrochemical analysis and sensing[J]. *Small*, 2021, 17(39): e2101665.
- [29] MA H R, FENG G Q, ZHANG X, et al. New insights into Co₃O₄-carbon nanotube membrane for enhanced water purification: Regulated peroxymonosulfate activation mechanism *via* nanoconfinement[J]. *Chemosphere*, 2024, 347: 140698.
- [30] SU P, FU W Y, DU X D, et al. Confined Fe₀@CNTs for highly efficient and super stable activation of persulfate in wide pH ranges: Radicals and non-radical co-catalytic mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129446.
- [31] WANG M, ZHANG H, LI M, et al. High performance of carbon nanotube-encapsulated CuFe₂O₄ for peroxonosulfate activation: A process of degradation of sulfamethoxazole in complex matrix water *via* a singlet oxygen-dominated pathway[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 353: 128367.
- [32] CHEN L, SHI G S, SHEN J, et al. Ion sieving in graphene oxide membranes *via* cationic control of interlayer spacing[J]. *Nature*, 2017, 550(7676): 380-383.
- [33] LU M, HAN W J, LI H B, et al. There is plenty of space in the MXene layers: The confinement and fillings[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 48: 344-363.
- [34] MA Y Y, XIONG D B, LV X F, et al. Rapid and long-lasting acceleration of zero-valent iron nanoparticles@Ti₃C₂-based MXene/peroxymonosulfate oxidation with bi-active centers toward ranitidine removal[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(35): 19817-19833.
- [35] XIE A T, CUI J Y, YANG J, et al. Graphene oxide/Fe(III)-based metal-organic framework membrane for enhanced water purification based on synergistic separation and photo-Fenton processes[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 264: 118548.
- [36] DUAN Y, ZHOU S K, DENG L, et al. Enhanced photocatalytic degradation of sulfadiazine *via* g-C₃N₄/carbon dots nanosheets under nanoconfinement: Synthesis, biocompatibility and mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(6): 104612.
- [37] MENG C C, DING B F, ZHANG S Z, et al. Angstrom-confined catalytic water purification within Co-TiO_x laminar membrane nanochannels[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 4010.
- [38] JIANG H L, AKITA T, ISHIDA T, et al. Synergistic catalysis of Au@Ag core-shell nanoparticles stabilized on metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(5): 1304-1306.
- [39] ZHANG M, XIAO C M, YAN X, et al. Efficient removal of organic pollutants by metal-organic framework derived Co/C yolk-shell nanoreactors: Size-exclusion and confinement effect[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(16): 10289-10300.
- [40] ZHANG S W, GAO H H, XU X T, et al. MOF-derived CoN/N-C@SiO₂ yolk-shell nanoreactor with dual active sites for highly efficient catalytic advanced oxidation processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 381: 122670.

- [41] ZHANG S, YI J J, CHEN J R, et al. Spatially confined Fe_2O_3 in hierarchical $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ hollow sphere exhibiting superior photocatalytic efficiency for degrading antibiotics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122583.
- [42] EVANGELISTA V, ACOSTA B, MIRIDONOV S, et al. Highly active $\text{Au-CeO}_2/\text{ZrO}_2$ yolk-shell nanoreactors for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 166: 518-528.
- [43] WEN L P, ZHANG X Q, TIAN Y, et al. Quantum-confined superfluid: From nature to artificial[J]. *Science China Materials*, 2018, 61(8): 1027-1032.
- [44] QIAN J S, GAO X, PAN B C. Nanoconfinement-mediated water treatment: From fundamental to application[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(14): 8509-8526.
- [45] ZHANG X Q, LIU H L, JIANG L. Wettability and applications of nanochannels[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(5): e1804508.
- [46] DU D, SHI W, WANG L Z, et al. Yolk-shell structured $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{void}/\text{TiO}_2$ as a photo-Fenton-like catalyst for the extremely efficient elimination of tetracycline[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 200: 484-492.
- [47] DANG T J, LU G H, JIANG R R, et al. Bi-etched MIL-125 promotes visible-light-driven photocatalytic performance based on the surface plasmon resonance and spatial confinement effects[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122597.
- [48] SHI H, HE Y, LI Y B, et al. Confined ultras-small MOF nanoparticles anchored on a 3D-graphene network as efficient and broad pH-adaptive photo Fenton-like catalysts[J]. *Environmental Science: Nano*, 2022, 9(3): 1091-1105.
- [49] ZHANG H C, KANG Z X, HAN J J, et al. Photothermal nanoconfinement reactor: Boosting chemical reactivity with locally high temperature in a confined space[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2022, 61(26): e202200093.
- [50] SU P, FU W Y, DU X D, et al. Cost-effective degradation of pollutants by *in situ* electrocatalytic process on $\text{Fe}/\text{BN-C}$ bifunctional cathode: Formation of $^1\text{O}_2$ with high selectivity under nanoconfinement[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 139693.
- [51] GUO D L, WANG Y, LU P, et al. Flow-through electro-Fenton using nanoconfined Fe-Mn bimetallic oxides: Ionization potential-dependent micropollutants degradation mechanism[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 328: 122538.
- [52] ZHANG W, ZHANG S Z, MENG C C, et al. Nanoconfined catalytic membranes assembled by cobalt-functionalized graphitic carbon nitride nanosheets for rapid degradation of pollutants[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 322: 122098.
- [53] CHEN Y, ZHANG G, LIU H J, et al. Confining free radicals in close vicinity to contaminants enables ultrafast Fenton-like processes in the interspace of MoS_2 membranes[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2019, 58(24): 8134-8138.
- [54] ZHANG S, HEDTKE T, WANG L, et al. Engineered nanoconfinement accelerating spontaneous manganese-catalyzed degradation of organic contaminants[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(24): 16708-16715.
- [55] ZHANG S, HEDTKE T, ZHU Q H, et al. Membrane-confined iron oxychloride nanocatalysts for highly efficient heterogeneous Fenton water treatment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(13): 9266-9275.
- [56] LIU B M, SONG W B, ZHANG W W, et al. $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ as a high-effective and steady chainmail catalyst for tetracycline degradation with peroxydisulfate activation: Performance and mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 273: 118705.
- [57] LIU B M, SONG W B, WU H X, et al. Degradation of norfloxacin with peroxymonosulfate activated by nanoconfinement $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ nanocomposite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125498.
- [58] MA H R, WANG G L, XU Z H, et al. Confining peroxymonosulfate activation in carbon nanotube intercalated nitrogen doped reduced graphene oxide membrane for enhanced water treatment: The role of nanoconfinement effect[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 2740-2751.
- [59] GUO D L, YAO Y, YOU S J, et al. Ultrafast degradation of micropollutants in water *via* electro-periodate activation catalyzed by nanoconfined Fe_2O_3 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 309: 121289.
- [60] LIU Y, WANG Y Y, LI X, et al. Multi-path accelerating sulfadiazine degradation *via* peracetic acid oxidation induced by nanoconfined co species: Highlighting electron rearrangement effect[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 494: 153167.