

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023071404

CSTR:32061.14.hjhx.2023071404

张超, 杨传玺, 赵健艾, 等. 高级氧化工艺中催化剂纳米限域效应研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(1): 53-65.

ZHANG Chao, YANG Chuanxi, ZHAO Jianai, et al. Research of nanoconfinement effect for catalyst on advanced oxidation process[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (1): 53-65.

高级氧化工艺中催化剂纳米限域效应研究进展*

张 超¹ 杨传玺^{1**} 赵健艾² 王小宁¹ 赵伟华¹ 肖宜华¹
唐沂珍¹ 孙好芬¹ 王炜亮^{1**}

(1. 青岛理工大学环境与市政工程学院, 青岛, 266520; 2. 山东省生态环境监测中心, 济南, 250101)

摘 要 在高级氧化反应中, 纳米限域催化剂具有尺寸小、污染物降解速率快、降解产物形态可变等优势在环境科学、材料科学和催化化学等领域引起广泛关注. 基于对零维、一维、二维、三维纳米限域催化性质及应用的探讨, 归纳总结了其结构性质及催化去除水中污染物的降解机理. 深入探讨了纳米限域催化剂在光催化、过硫酸盐活化、臭氧氧化反应中的活化机制, 为催化剂纳米限域效应在高级氧化工艺中的深入研究和广泛应用提供依据. 最后, 对纳米限域催化剂结构、高级氧化反应中的催化机理和其环境毒理进行展望, 以期高效纳米限域催化剂的设计和应用提供理论依据.

关键词 催化剂, 高级氧化工艺, 纳米限域效应, 水处理.

中图分类号 X-1; O6 **文献标识码** A

Research of nanoconfinement effect for catalyst on advanced oxidation process

ZHANG Chao¹ YANG Chuanxi^{1**} ZHAO Jianai² WANG Xiaoning¹ ZHAO Weihua¹
XIAO Yihua¹ TANG Yizhen¹ SUN Haofen¹ WANG Weiliang^{1**}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao University of Technology, Qingdao, 266520, China;

2. Shandong Provincial Eco-Environment Monitoring Center, Jinan, 250101, China)

Abstract In advanced oxidation reaction, nano-confinement catalysts with advantages of small size, fast pollutant degradation rate, high selectivity, and variable morphology of degradation products have attracted wide attention in the fields of environmental science, materials science, and catalytic chemistry. Based on the discussion of the properties and applications of zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nano-confinement catalysts, their structural properties and degradation mechanisms for the catalytic removal of pollutants in water are summarized. The activation mechanisms of nano-confinement catalysts in photocatalysis, persulfate activation, and ozone oxidation reactions are discussed in depth, which provide a basis for the in-depth study and wide application of catalyst nano-confinement effects in advanced oxidation processes. Finally, the structure of nano-confinement catalysts, the catalytic mechanism in advanced

2023 年 7 月 14 日收稿(Received: July 14, 2023).

* 国家自然科学基金(41672340), 山东省泰山学者青年专家项目(tsqn201909126)和国家重点研发计划(2021YFC3201004)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (41672340), the Taishan Scholar Foundation of Shandong Province (tsqn201909126) and the National Key Research and Development Program of China (2021YFC3201004).

** 通信联系人 **Corresponding author**, E-mail: 1015987571@qq.com; E-mail: sdqcsdnu@163.com

oxidation reactions and their environmental toxicology are prospected, with a view to providing a theoretical basis for the design and application of efficient nano-confinement catalysts.

Keywords catalyst, advanced oxidation process, nano-confinement, water treatment.

纳米材料因其独特的空间限域效应、表面效应、量子尺寸效应等特性,在环境科学、材料科学、催化化学、生物医学、化学工程等领域引发了革命性的突破^[1-2].当材料尺寸缩小至纳米尺度时,一方面,纳米尺度下材料的比表面积增大,原子或分子之间的相互作用增强,物质的运动受到限制而引起物理化学性质发生明显改变;另一方面,由于纳米材料体积较小,其晶粒尺寸也相应减小,晶粒界面的相互作用会改变材料特性^[3].

纳米限域催化剂是含有一定尺度限域空间的纳米材料,利用材料产生的限域效应进而控制化学反应过程以及产物形态.纳米限域效应应用于高级氧化工艺(advanced oxidation process, AOPs)中可以解决催化剂表面活性位点相对较少,催化剂的活性和选择性不足,以及反应条件(温度、压力、pH 等)宽泛导致大量中间产物或副产物出现等局限性^[4-5].纳米限域催化剂结构与体相催化剂相比具有较大差异,会产生新的变化,包括新晶体形式的出现、成核概率的变化、新相结构的出现、以及机械强度和热稳定性的提高.通过制备具有限域结构的纳米材料是克服水处理大规模应用中易团聚失活、操作困难、潜在环境风险等瓶颈的最有效策略之一^[6].

构建具有纳米限域结构的模型系统对于进一步研究纳米限制效应的机理具有重要意义,而这些方法尚未得到系统评价.本文基于对零维、一维、二维、三维各类纳米限域催化剂性质及应用的探讨,归纳总结了其结构性质及对水中污染物的降解机理.深入探讨了纳米限域催化剂在光催化、过硫酸盐活化、臭氧催化反应中的活化机制,为催化剂纳米限域效应在高级氧化工艺中的深入研究和广泛应用提供依据.

1 纳米限域催化剂相关文献可视化分析(Visualization analysis of literature related to nano-confinement catalysts)

在 Web of Science 核心合集数据库中,以“confinement”和“water treatment”为主题,检索得近三年(截止 2023 年 8 月)相关英文文献共 528 篇,其中出现 5 次及以上的关键词共 33 个.以此为数据源,利用 CiteSpace 软件进行关键词共现分析,生成的关键词共现图谱如图 1 所示,除检索词“confinement”和“water treatment”以外,出现频率前 15 的关键词如表 1 所示.从表 1 中可以看出,以 degradation、water、nanoparticles、removal、performace、waste water、oxidation、adsorption、water treatment、activation、dynamics、oxygen、peroxymonosulfate activation、catalyst 为高频关键词,表明相关研究主要关注纳米限域催化剂对废水处理的性能提升、有机物降解、回收利用、催化剂的活性和稳定性、降解动力学过程等.

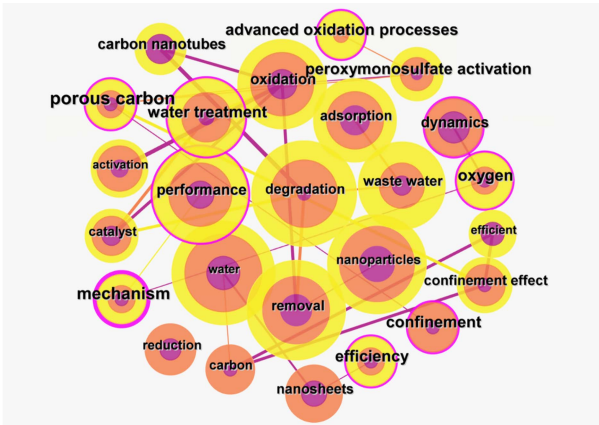


图 1 基于 Web of Science 数据库的关键词共现图谱
任一圆形节点表示该领域的某个关键词,节点的大小表示关键词出现的频次高低
Fig.1 Co-occurrence graph of keywords based on Web of Science Database

表 1 关键词共现分析中的出现频次最高的 15 个关键词

Table 1 Top 10 keywords with high frequency

Web of Science 数据库关键词 Keywords in the Web of Science database	频次 Frequency
Degradation降解	31
Water水	28
Nanoparticles纳米颗粒	25
Removal去除	25
Performace性能	24
Waste water废水	21
Oxidation氧化	21
Adsorption吸附	19
Water treatment水处理	17
Activation活化	9
Dynamics动力学	9
Oxygen氧气	9
Peroxymonosulfate activation (PMS)过氧单硫酸盐活化	9
Confinement限域	9
Catalyst催化剂	9

2 纳米限域催化剂分类(Classification of Nano-confinement catalysts)

基于限域效应发生主体的空间结构维度特征,可将具有限域空间结构的材料分为以下几类^[7-8]:

- (1)零维限域空间结构: 空心纳米颗粒^[9]、聚合物胶囊^[10]、纳米笼^[11]、微小液滴^[12] 等.
- (2)一维限域空间结构: 碳纳米管^[13] 和分子筛^[14] 等.
- (3)二维限域空间结构: 石墨及石墨烯^[15]、二维过渡金属硫化物^[16-17]、二维过渡金属氧化物^[18]、层状无机氢氧化物^[19] 等.
- (4)三维限域空间结构: 金属有机框架^[20]、Yolk-Shell 结构^[21]、三维石墨烯和三维氧化石墨烯^[22] 等.

目前广泛使用的主体材料具有多孔结构和可调控的孔径尺寸. 纳米结构的组成对物理性质(包括形态、孔径和分布、机械强度和电子迁移率等)产生重要影响^[23].

2.1 零维纳米限域催化剂

零维纳米材料是指在三个空间维度上都具有纳米尺度的材料,通常是球形或近似球形的结构. 零维纳米限域催化剂的尺寸较小,比表面积相对较大,表面的原子和分子具有较高的反应活性和选择性,可以实现高效的催化反应. 未来可采用精确可控的合成方法,确保尺寸、形状和组成的一致性. 将不同种类的活性位点引入零维纳米颗粒,使其具有多功能性,以适应不同类型的催化反应.

空心纳米颗粒(hollow nanoparticles, HNPs)具有中空结构,通常由一层或多层材料构成. 颗粒外表近似实心,但实际上内部具有空腔结构^[24]. 常见的制备方法包括:模板法、溶胶-凝胶法、气-液界面法、层层组装法等. HNPs 作为纳米限域催化剂在催化反应中具有的优势:高比表面积与中空结构、提高反应选择性、可控合成、抑制副反应等. 利用其特殊结构可提升水中污染物的降解效率. Guo 等^[25]通过一步溶液相法合成中空多孔金纳米粒子对 4-对硝基苯酚(4-NP)表现出优异的催化活性和稳定性. 张小乐等^[26]利用水热制备了一种磁性空心纳米微球. 其表面的亲水碳层和空心结构的限域效应增强了催化活性,其主要成分 Fe₃O₄ 可作为类芬顿反应催化剂高效降解苯酚等有机污染物. 张小乐等^[27]通过水热法将碳纳米球(carbon nanospheres, CS)和 g-C₃N₄ 复合制得 CS/g-C₃N₄ 光催化剂,在紫外光照射下,光催化反应 150 min 后 CS/g-C₃N₄ 对酸性橙 II 的光催化降解率达到 95%,表征结果表明 g-C₃N₄ 与 CS 的结构有利于电子跃迁,二者复合后能有效增强 g-C₃N₄ 对可见光的吸收效率,并降低其表面/界面处的电荷转移电阻,增强载流子的传输能力. 纳米球的电子结构、能带结构和能级分布改变,导致其光学和电

学性质的变化.

零维纳米限域催化剂正是由于具有高比表面积、原子级尺寸效应、可调性结构、稳定性、多功能性、独特的光学和电子性质等优点,使得成为催化领域中备受关注的重要研究方向.

2.2 一维纳米限域催化剂

碳纳米管和一维分子筛等含有空腔结构的一维材料,通常作为限域空间的主体材料,具有高比表面积和有序的结构,有助于提高催化活性和选择性,使得它们在催化反应中能提供更多活性位点.但制备一维纳米结构需要控制形状、尺寸和结构使得过程复杂,增加制备难度和成本,且难以进行有效的催化剂再生.未来的发展趋势是设计多相催化、光催化和电催化等具有多功能性的一维催化剂,以满足不同催化反应的需求.不断发展新型一维结构的合成方法,以实现更高的催化活性和更好的可控性,提高催化剂再生性.

2.2.1 碳纳米管

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)是典型的限域一维碳材料,由一层或多层石墨烯卷曲形成的具有纳米空腔的无缝圆柱体^[28]. CNTs 的直径通常分别为 0.8—20 nm,通过化学气相沉积或电弧放电合成过程可以很容易地控制此范围内的孔径. CNTs 内部原本对称分配的 π 电子云发生畸变,从管内向管外偏移,从而在管内外形成电势差^[29]. 因此,负载在 CNTs 内外表面的金属纳米粒子往往表现出不同的性质^[30–31]. 与石墨、石墨烯和富勒烯等其他碳基材料类似, CNTs 具有类似石墨的化学键以及高结晶度和导电性^[32].

CNTs 通常是通过电纺和炭化等方法制备而成^[33]. CNTs 是功能化的理想材料,可以通过在 CNTs 表面引入特定的化学官能团或分子,以赋予其特定的性质和功能,以获得功能化的 CNTs,常见碳纳米管的功能化方法见图 2. 通过限制纳米粒子在管腔内的聚集和生长为 CNTs 与受限粒子之间的电子传递提供有效的通道^[34].

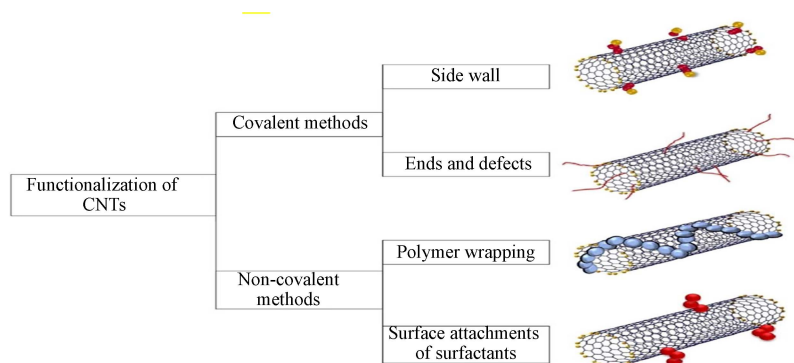


图 2 碳纳米管的功能化方法^[35]

Fig.2 Approaches to carbon nanotube functionalization^[35]

CNTs 作为催化载体相对于传统光催化剂具有更高的量子效率、纳米尺寸、中空结构和扩大的光吸收区域,可以提高光催化效率. Duan 等^[36]通过恒定体积湿法和浸渍工艺获得多壁碳纳米管(MWCNT)/TiO₂ 纳米复合材料. 在紫外线照射下降解甲基橙(MO),研究了催化剂的光催化性能. (MWCNT)/TiO₂ 表现出比纯纳米 TiO₂ 更高的 MO 光降解效率,这是由于 CNTs 的限域结构使得光生电子-空穴对的复合时间增加.

CNTs 的限域效应可以提高催化剂的催化效率和稳定性. Fang 等^[37]通过将 CoO_x 纳米粒子固定在 CNTs 内合成 CoO_x/CNTs,并与 PMS 协同降解 3-氨基苯酚(3-AP). 在反应条件为 0.25 g·L⁻¹ PMS、0.25 g·L⁻¹ CoO_x/CNTs 下,降解 20 mg·L⁻¹ 的 3-AP,经 20 min 反应后降解效率为 91.01%,通过与其他载体(包括 CeO₂、ZnO 和 ZrO₂)降解实验相比,CoO_x/CNTs 的 3-AP 降解效率远超其他载体,显示出 CNTs 作为纳米反应器在 CoO_x/CNTs 中激活 PMS 降解 3-AP 的关键作用,反应机制如图 3 所示. Liu 等^[38]在碳纳米管中合成氧化锰催化剂(MnO/CNT),在微波辐射(MI)下去除四环素(TC). 10 min TC 去除量达到 185.7 mg·g⁻¹,显示出对 TC 优异的降解性能. MnO/CNTs 起协同作用,通过界面键合稳定 Mn²⁺,低配位 Mn²⁺相关的高自旋态在微波诱导催化中发挥重要作用.

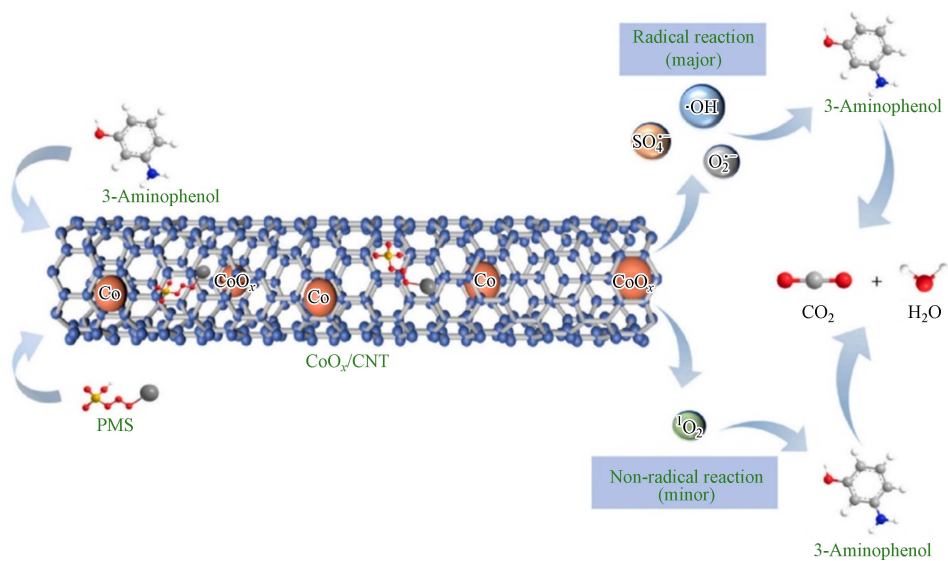


图 3 CoO_x/CNTs 降解 3-AP 的机制^[37]

Fig.3 Mechanisms by which CoO_x/CNTs degrades 3-AP^[37]

2.2.2 分子筛

分子筛 (molecular sieve, MS) 是一种具有规则孔道结构的多孔材料, 按孔道大小分为微孔 (小于 2 nm)、介孔 (2—50 nm) 和大孔 (大于 50 nm) 的 3 种类型. 由于其特殊的孔道结构, 可以将分子按照大小和形状进行筛选. 在 MS 中, 孔道和通道的大小限制了进入和扩散的分子的大小. 较小的分子可以更容易地进入和扩散, 而较大的分子则受到限制. MS 的制备方法包括溶胶-凝胶法、水热法、氧化铝模板法、气相合成法、直接晶化法等. 通过分子筛的这种特殊结构可以提高催化效率. Huang 等^[39] 合成了 Fe₃O₄ 复合 SBA-15 催化剂 (Fe₃O₄@SBA-15) 用于过硫酸盐 (PS) 活化卡马西平 (CBZ). Fe₃O₄@SBA-15 在初始 pH 为 3.0、PS 浓度 300 mg·L⁻¹, 催化剂浓度为 0.5 g·L⁻¹ 的条件下进行, 30 min 反应后 CBZ (0.01 g·L⁻¹) 的去除效率约为 100%. 与单独的 Fe₃O₄ 相比较提升了约 30%, 去除效率的提升是由于改进的 Fe₃O₄ 和 SBA-15 协同效应增强, 多相 Fe₃O₄@SBA-15 催化剂还为反应提供了大量的自由基生成活性位点.

2.3 二维纳米限域催化剂

二维纳米材料具有类似二维平面形态, 只有纳米级甚至数个原子层的厚度. 较大的比表面积和孔结构, 可调的层间距离优势, 在水处理领域备受关注. 通常见的二维纳米材料有石墨基纳米材料, 二维过渡金属硫系化合物、二维过渡金属氧化物、层状无机氢氧化物等^[40]. 合成方法主要有微机械剥离、液相剥离、化学气相沉积法、水热合成法等^[41]. 但二维结构上活性位点分布不均匀, 容易导致催化效果不一致. 且二维结构通常比较薄, 导致其机械性能较弱, 循环使用中, 容易发生形变、撕裂或机械磨损. 随着对二维结构界面效应理解加深, 优化材料的催化性能, 特别是在多相催化和界面催化方面, 探究环境友好和可持续性的合成方法, 可减少有毒物质的使用, 提高催化剂的可持续性.

2.3.1 石墨基纳米材料

石墨烯 (graphene, GPE) 是一种由碳原子组成的单层平面晶体结构. 厚度通常只有一个原子层, 因此也被称为“二维碳”. GPE 的晶格结构类似于石墨, 但只有一个原子层. 它的碳原子排列呈六角形, 并且每个碳原子都与周围三个碳原子形成共价键, 这种排列方式使得 GPE 具有优异的电子传输性能和机械强度. GPE 具有非常高的比表面积, 可以提供大量的表面活性位点, 使得原子和分子能够在其表面进行吸附和反应. 具有出色的机械强度和弹性, 能够在限域材料中稳定地固定和限制原子的运动.

氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 是石墨烯的氧化物, 经氧化后其上含氧官能团增多而使性质较石墨烯更加活泼. GO 中的碳原子被大量含氧基团修饰, 使 GO 具有良好的分散性和反应活性. 这些含氧基团为引入新的官能团进一步修饰 GO 提供了活性位点. 大量研究表明, 由于 GPE 和 GO 的特殊结构特性, 它们可以作为催化剂载体, 有效去除水中重金属、抗生素、染料等有机和无机污染物, 并取得了良好的处理效果^[42].

石墨烯基纳米材料作为载体可以通过调控其表面官能团和孔径结构来实现对负载催化剂的优化. Jiao 等^[43]制备了还原氧化石墨烯(RGO)的 RGO/PEI/Ag 纳米复合凝胶. 在 RGO/PEI/Ag 纳米复合凝胶上, PEI 具有丰富的胺基, 可以与 GO 形成氢键, Ag 均匀分布在 RGO 片层上作为光催化活性位点, 亚甲基蓝(MB)和罗丹明 B(RhB)在紫外光照射条件下降解效果接近 100%. GPE 作为载体, 可以减少光生电子空穴对复合, 有利于电子传输. 齐宇等^[44]利用沉积法将 Ag、Pt、Pd 三种贵金属负载到 GO/TiO₂ 上, 催化剂能极大提高光催化甲硫醇和三甲胺的净化效率. 表征分析得知贵金属的负载减少了光生电子空穴对复合, 使得光生空穴(h⁺)更有效与 H₂O 反应, 更易生成·OH, 从而增强了催化剂的光催化性能.

2.3.2 二维过渡金属氧化物/硫化物

二维过渡金属氧化物(two-dimensional transition metal oxides, 2D TMOs)是一类具有二维结构的过渡金属氧化物材料. 这些材料由单层或几层氧化物纳米片组成, 具有高度可调控的结构和性质. 在众多过渡金属元素中, 钴、铁、锰、钨的氧化物已证明对 PMS 的活化具有催化活性并得到了广泛的研究^[45].

2D TMOs 的二维结构通常只有几个原子层的厚度, 其表面积非常大, 从而增强了与分子的相互作用和吸附能力. 2D TMOs 表面具有丰富的活性位点, 可以调控催化反应的速率和选择性. 其间存在孔隙和间隙, 形成孔道网络, 这些孔道和间隙可以限制分子在二维平面上的扩散起到限域效应. 这种特殊结构可以增加光吸收和电子-空穴分离效率, 提高光催化活性. 对于降解有机染料等方面的应用有广阔前景. Hassan 等^[46]采用水热法将纯碳纳米纤维(CNFs)和 Bi₂WO₆ 纳米片复合成 CNFs-Bi₂WO₆ 纳米复合材料. 在可见光照射下对 RhB 染料表现出比原始 Bi₂WO₆ 更好的光降解效率, 5 h 后 CNFs-Bi₂WO₆ 降解效率为 85%, 相比于纯的 Bi₂WO₆ 的降解效率 65% 有较大提升. 可以促进光的吸收, 并有助于电子空穴对的分离. 这是因为 CNFs 和 Bi₂WO₆ 具有优异的电荷分离特性和合适的带隙能量起到协同效应, 使其在可见光下表现出优异的光催化效率.

二维过渡金属硫化物(two-dimensional transition-metal dichalcogenides, 2D TMDs)由过渡族金属和硫原子组成的层状结构, 具有优异的光电性能和可调控的带隙.

二硫化钼(MoS₂)是一种由钼和硫原子组成的二维纳米材料, 具有层状结构. 每个 MoS₂ 层包含一个中心钼原子和两个硫原子, 并通过共价键相互连接. 其带隙窄, 能够很好地吸收可见光, 可通过吸附、氧化还原作用以及光催化降解有效去除水环境中的重金属离子及有机污染物(油类、有机染料以及抗生素等)^[47]. Yang 等^[48]通过简单的水热工艺制备了稳定的 MoS₂ 纳米片@TiO₂ 复合材料. 少层 MoS₂ 纳米片分布在 TiO₂ 纳米管顶面和内壁上, 在紫外—可见光照射下显示出优异的光电催化活性, 对 Cr⁶⁺ 的有优秀的还原率. MoS₂ 纳米片@TiO₂ 复合材料的管状通道向环境开放有利于 MoS₂ 和 TiO₂ 之间的电荷转移, 并且稳定的结构抑制光生电子-空穴对复合, 从而增强 Cr⁶⁺ 还原的光电催化活性, 反应机制如图 4 所示.

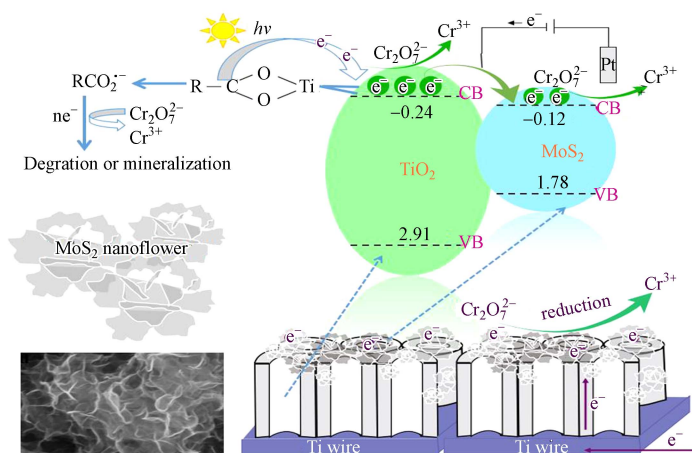


图 4 MoS₂ 纳米片@TiO₂ 复合材料光电还原 Cr⁶⁺ 的机制^[48]

Fig.4 Mechanism of photoelectric reduction of Cr⁶⁺ in MoS₂ nanosheets@TiO₂ composites^[48]

MoS₂ 纳米限域催化剂在降解水中有机物领域效果显著. Yan 等^[49] 通过球磨法将 MoS₂ 纳米片复合 g-C₃N₄ 中形成 C₃N₄/MoS₂ 材料, 在可见光照射下催化降解水环境中 RhB 降解率为 98% 远强于单一 g-C₃N₄ 的 63%, 这归因于 g-C₃N₄ 和 MoS₂ 的异质复合可以提高光生电子和空穴对的有效分离和转移. Wang 等^[50] 构建 MoS₂ 修饰的硫酸亚铁(Sch)催化剂来提高光芬顿反应的催化活性. 在紫外光照射下, MoS₂@Sch 活化 H₂O₂ 反应在 40 min 内有效降解了 85% 以上的洛克沙砷(ROX), 同时生成的砷酸盐(As⁵⁺)被催化剂固定. MoS₂@Sch 催化活性的提高归因于高效的 Fe³⁺/Fe²⁺ 转化, 以及 MoS₂@Sch 能够增加光吸收范围, 促进光生电子和空穴的分离.

二维过渡金属硫化物/氧化物作为限域载体在催化领域具有许多优点: 高比表面积、原子级厚度、丰富的氧空位、良好的稳定性、优异的电子传输性能和丰富的过渡金属中心等特点. 这些优点使其在催化研究和应用中展现出广泛前景.

2.4 三维纳米限域催化剂

三维纳米限域催化剂通常表现为具有高度有序的三维结构. 这种类型的催化剂在形状和结构上相对复杂, 其性质可以通过控制形态结构来调节, 以满足特定催化反应的要求. 常见的三维纳米限域催化剂包括金属有机框架、Yolk-Shell 结构、三维石墨烯和三维氧化石墨烯等. 但与一维或二维结构相比, 三维结构的限域效应相对较弱, 因为其中的分子可以在三个空间维度上自由运动, 这在一些需要强烈限域效应的催化反应中表现得不如其他结构. 三维结构的内部通常具有复杂的孔隙结构, 在催化反应中会限制反应物分子与活性位点的有效接触. 未来针对三维限域催化剂的可再生性和稳定性进行改进, 以提高其在循环使用中的性能. 随着对三维限域催化剂性能认识的不断提高, 其在实际应用中的推广和产业化会成为一个重要的趋势.

2.4.1 金属有机骨架

金属有机骨架(metal-organic frameworks, MOFs)是一种由无机金属节点和有机配体组成的晶体结构, 是一类新型多孔材料, 具有高度可控性和可调性^[51]. 合成 MOFs 通常采用电化学合成法、微波合成法、溶剂热法、界面扩散法等方法. MOFs 具有比表面积大、孔隙体积大和丰富的活性位点, 孔隙结构可设计等优点, MOFs 材料比表面积一般为 1000—10000 m²·g⁻¹, 是生物炭的 10 倍到 30 倍. MOFs 的结构可以通过选择不同的配体和金属节点来调控, 从而实现对孔径大小和形状、表面官能团等方面的精确控制用以降解水中污染物. Lei 等^[52] 制备了 CNNSs/MIL-88B 复合材料用来降解 MB 染料并且随 CNNSs 含量的增加, MB 的降解效果也不断提升. 在可见光照下, 2 h 的降解率可达 98%. 光催化性能的提高主要归因于/MIL-88B 的空腔结构和 CNNSs 的掺杂提高了复合材料的光催化活性、促进了电荷的迁移, 形成的异质结匹配能级也有助于提升光催化性能.

2.4.2 Yolk-Shell 纳米结构

Yolk-Shell 纳米结构是一种特殊的纳米结构, 由一个核心(Yolk)和外壳(Shell)组成. 核心通常是一个中空结构, 而外壳则包围着核心. Yolk-Shell 结构通过核心和外壳之间的界面增加了有效的表面积, 从而提供了更多的反应和吸附位点. 外壳作为保护层可以阻止核心材料与外部环境接触, 避免其氧化、分解或失活. Yolk-Shell 结构的核心和外壳可以通过调整材料选择、尺寸、形貌和壳层厚度等参数来实现结构的可调性, 这种可调性可以根据特定的应用需求来设计和优化纳米载体的性能. Zhang 等^[53] 采用溶剂煅烧法制备了具有 Yolk-Shell 结构的 ZnO/ZnFe₂O₄, 优化后的光催化剂在可见光照射下 60 min 内将溶液从室温加热至 70℃, 光热转换效率达到 61.3%, 与 20℃ 时的降解效率相比, 光热催化在 80 min 内可以实现 TC 的稳定降解, 且降解效率提高了 41.5%. 归因于光热效应加速了 ROS 的迁移, 加快反应速率, 形成的氧空位和异质结构延长了光吸收并改善了载流子的分离. Wang 等^[54] 合成 Au@CdS 材料, 由于其 Yolk-Shell 结构和 Au 与 CdS 之间的协同作用, 对光降解罗丹明 6G 溶液表现出优异的光催化活性. 归因于其具有较大的比表面积、较强的光吸收能力以及电子和空穴的快速分离和转移能力.

三维纳米载体相比于其他维度的载体材料具有更大的质量和体积、多孔结构、增强稳定性、灵活的设计、多功能性、有效的负载和易于回收等一系列优势, 这使得三维纳米载体在催化应用领域中成为研究和应用的热点.

3 纳米限域催化剂在高级氧化水处理中的应用 (Application of Nano-confinement catalysts in advanced oxidative water treatment)

纳米限域空间可以为高级氧化反应创造密闭空间,也可以为微污染物和自由基的快速扩散和富集提供微小空间. 利用纳米限域内部空隙明显、稳定性好、密度低的特点可以为 AOPs 提供一个密闭的微环境. 当 AOPs 发生被限制在尺寸减小到几纳米甚至更小的空间中时,除了反应物的富集外,电子传输特性也会发生明显改变,从而导致氧化体系的变化,尤其是价电子结构的变化^[55]. 通过大分子拦截或特定吸附和选择性氧化、增加催化剂的接触面积和活性位点、传质加速、提高自由基效率来提高氧化性能,见表 2. 纳米限域载体材料可以保护暴露的活性部位免受恶劣外部条件的影响,并且分散纳米颗粒,抑制活性核心的聚集、并减少金属催化剂的泄漏. 因此,可以在热力学和动力学上改善氧化反应. 与非限域 Fenton 反应相比,小于 20 nm 时的通道内限域 Fenton 反应的反应动力学提高了 820 倍,在空间限制下可以降低氧化反应的能垒^[56].

表 2 各文献高级氧化工艺中纳米限域催化剂的应用
Table 2 Application of Nano-confinement catalysts in advanced oxidation processes in various literatures

催化剂 Catalyst	高级氧化反应 AOPs	污染物 Pollutants	催化剂投加量/ (mg·L ⁻¹) Catalyst dosage	去除率/% Removal rate	污染物浓度/ (mg·L ⁻¹) Pollutant concentration	主要活性物种 Main active species	参考文献 Reference
Fe ₃ O ₄ @ZnO	光催化	罗丹明B	600	98.3	10	·O ₂ ⁻ ·OH	[57]
CN-NS500	光催化	磺胺嘧啶	400	97.8	100	·O ₂ ⁻ ·OH	[58]
(BN)-Co ₃ O ₄	过硫酸盐活化	雷尼替丁	22.5	99.5	7.5	·OH SO ₄ ·	[59]
nZVI@Ti ₃ C ₂	过氧化氢活化	雷尼替丁	500	91.1	5	·OH [H]	[60]
MnO ₂ @CoFe ₂ O ₄	过硫酸盐活化	双酚A、邻苯二甲 酸二甲酯	100	100	4.6/4.0	·OH SO ₄ ·	[61]
Co ₃ O ₄ @CNT	过硫酸盐活化	诺氟沙星	120	97.5	30	¹ O ₂ SO ₄ ··OH	[62]
Bi ₅ O ₇ I@MIL-100(Fe)	光芬顿	多西环素	5000	92.4	10	¹ O ₂ SO ₄ ··OH h ⁺	[63]
Co-Fe MOF	光芬顿	四环素	50	95.5	20	·OH SO ₄ ·	[64]
MnOx/MA	臭氧催化	PhAC	1500	90	40	·OH	[65]

3.1 光催化

传统的降解重金属离子和降解有机染料的技术存在许多弊端,包括污泥过多、能耗高、去除效率低、去除成本高、以及会产生二次污染物. 因此,研究人员一直在努力设计环保、节能和低成本的水处理技术,以改善水质净化. 光催化剂是一种新兴清洁催化剂,具有减少重金属离子和降解有机染料的巨大潜力. 但传统的光催化剂面临稳定性差、可见光响应范围窄和活性位点易失活等问题,新型纳米限域载体材料的限域结构可以提高光催化剂的稳定性、表面积和反应活性,提高反应速率. 纳米孔道可以限制光催化剂的大小和形状,从而控制催化剂的性能.

在光催化中,最广泛使用的纳米材料组是零维组,特别是以核壳纳米颗粒的形式. 这其中基于 Fe₃O₄ 的核壳结构是最常见的. Wu 等^[57] 通过化学方法合成 Fe₃O₄@ZnO 纳米球,在紫外光下使用 Fe₃O₄@ZnO 核壳纳米球对 RHB 溶液进行光催化研究,在 1 h 后 RHB 的降解效率达到 98%. 与 ZnO 纳米粒子相比,Fe₃O₄@ZnO 核壳纳米球显示出明显增强的光催化性能. 这是因为 Fe₃O₄ 纳米球中的 Fe³⁺ 离子可以充当光生电子捕获位点,以防止光生载流子的快速复合并延长其寿命.

限域结构为光催化氧化过程提供更多的比表面积和活性位点促进降解效率. Duan 等^[58] 通过热氧化蚀刻工艺合成一种新型的 g-C₃N₄/碳点纳米片 C-CN-NS500(500 °C 的煅烧温度)纳米复合光催化剂,并用其去除抗生素磺胺嘧啶(SDZ). 由于多孔少层结构和粗糙的表面,C-CN-NS500 的比表面积增加,几乎是 C-CN 的 3.4 倍,可以提供更多的活性位点,有利于 SDZ 的降解. 同时,C-CN-NS500 的带隙在量子限域作用下增加了 0.24 eV,相应的 EVB 值也增加了 0.42 eV. 即氧化电位增加,有利于 SDZ 的降解.

3.2 类 Fenton 催化

传统芬顿法具有快速反应、易操作和低成本等优点,但也存在有机物矿化不充分、产生大量铁泥

导致二次污染、 H_2O_2 利用率低和处理成本高等问题. 非均相类芬顿技术引起了广泛关注, 它利用与目标物相态不同的催化剂来降解污染物, 并在降解水中污染物领域扮演了重要的角色.

3.2.1 过氧化氢活化

Fenton 催化剂的配位环境可能会影响氧化还原电位和与 H_2O_2 的结合行为, 从而导致不同的 $\cdot\text{OH}$ 产率. $\cdot\text{OH}$ 浓度在 Fenton 反应中起决定性作用. 但由于水中天然有机物(NOM)的清除, 使水相中的 $\cdot\text{OH}$ 存在时间很短($\sim 10\ \mu\text{s}$), 这限制了 $\cdot\text{OH}$ 从生成位置向目标有机物的转移^[59]. 由于寿命短, 导致 $\cdot\text{OH}$ 浓度低, 不能满足高效 Fenton 所需的用量^[66].

利用限域密闭结构作为 Fenton 反应的纳米反应器可以缩短 $\cdot\text{OH}$ 的传质距离, 减少 $\cdot\text{OH}$ 在传递过程中的消耗. Ma 等^[60] 通过原位还原沉积法合成了基于磁性纳米级零价铁 $\text{nZVI}@\text{Ti}_3\text{C}_2$ 的 MXene 纳米片. 在温和的反应条件下, 使用 H_2O_2 作为氧化剂, 选取雷尼替丁为目标污染物. 在反应时间 30 min 后, 雷尼替丁去除效率为 91.1%. 结果表明基于 $\text{nZVI}@\text{Ti}_3\text{C}_2$ 的 MXene 纳米片具有协同效应, 还发现基于 Ti_3C_2 的 MXene 可以抑制 nZVI 粒子的团聚, 并促进直径约为 10—40 nm 的电子转移, 机理如图 5 所示.

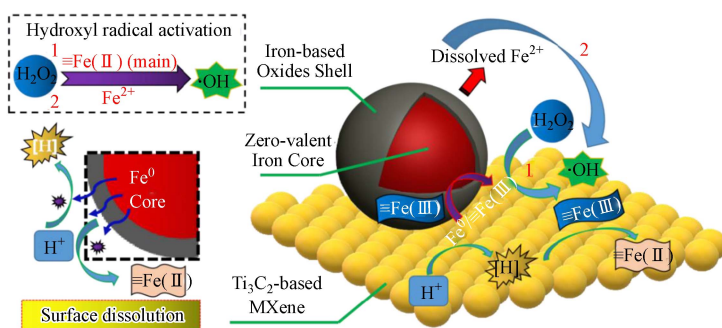


图 5 $\text{nZVI}@\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ 体系降解雷尼替丁的机理示意图^[60]

Fig.5 Schematic illustration of the mechanism of ranitidine degradation by $\text{nZVI}@\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ system^[60]

纳米限域材料的空间可以阻挡大于孔隙的有机分子, 从而可以减少催化剂污染和大分子天然有机物对 $\cdot\text{OH}$ 的淬灭^[66]. Zhang 等^[55] 使用 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ 陶瓷膜嵌入 FeOCl , 它可以阻挡分子量大于 300 kDa 的有机物进入. FeOCl 夹层的距离为 0.79 nm, 大于 H_2O_2 分子的平均尺寸(0.25 nm), 这使 H_2O_2 可以进入限域反应器内产生 $\cdot\text{OH}$, 并且阻挡大分子天然有机物对自由基的干扰清除.

3.2.2 过硫酸盐活化

近年来, 基于硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$)的 AOPs 系统被广泛用于去除水处理中的有机污染物^[67]. $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的前体是 PMS 或 PDS. 与 PDS 相比, PMS 由于其不对称的分子结构更容易被过渡金属激活. 过渡金属催化 PMS 反应, 对有机污染物的去除效率高, 具有广阔的应用前景^[68].

PMS 具有化学稳定性和溶解度高的特点, 可被钴、铁和锰等多种过渡金属激活生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$. PMS 是一种具有不对称结构的固体氧化剂, 其过氧键($-\text{O}-\text{O}-$)更容易断裂, 所以激活 PMS 所需的能量相对较低, 因此许多合成的低成本过渡金属基催化剂引起了人们的强烈兴趣.

引发 AOPs 的 PMS 非均相激活已被证实是一种非常具有前途的减轻水污染的方法. 与使用可溶性过渡金属离子作为催化剂激活 PMS 分子的均相氧化系统相比, 非均相 PMS 系统可以最大限度地减少重金属离子释放造成的二次污染, 因此更适合实际应用. Ma 等^[59] 制备了 $\text{BN}-\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米片簇, 以促进 PMS 活化, 纳米限域促进了多相催化作用. 获得的 $\text{BN}-\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米片簇表现出高效的催化性能, 在温和条件下, 较宽的 pH 范围(pH:3—9)快速去除雷尼替丁(RAN), 5 min 内对雷尼替丁的去除效率为 99.5%. $\text{BN}-\text{Co}_3\text{O}_4$ NC 的多孔结构为 RAN 和 PMS 分子进入催化剂内部限制空间提供了大量通道, 从而显著提高了催化性能, 机理如图 6 所示.

通过改变内外定位来调节 PMS 激活系统中的自由基/非自由基物种比例, 可以增强对污染物的降解. Jia 等^[61] 制备了基于 MnO_2 和 CoFe_2O_4 的二元复合催化剂, 通过与 PMS 偶联来降解双酚 A (BPA) 和邻苯二甲酸二甲酯(DMP). 通过改变 CoFe_2O_4 位于外层($\text{MnO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$)或内层($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnO}_2$)定位. 该催化剂比原始的 CoFe_2O_4 和 MnO_2 具有更高的降解效率, 其中 $\text{MnO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 提供了最高的

PMS 活化能力. 每个组分的位置显著影响生成的活性氧化物的种类和强度, 其中 $\text{MnO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 生成更多的 $\cdot\text{OH}$, 而 $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 生成更多的非自由基单线态氧 ($^1\text{O}_2$). 因此, $\text{MnO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 可同时降解 BPA 和 DMP, 而 $\text{MnO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 仅对 BPA 表现出良好的降解效率, 因为 DMP 对 $^1\text{O}_2$ 呈惰性. 相比之下, $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{MnO}_2$ 在降解 BPA 时比 $\text{MnO}_2@\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 具有更好的催化稳定性和水基体适应性, 该研究为复合催化剂的设计和选择提供了新的思路.

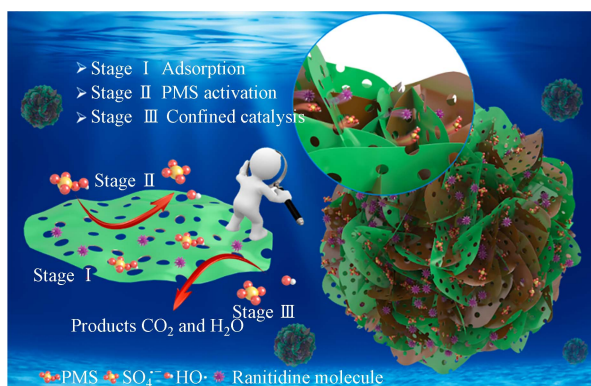


图 6 BN- Co_3O_4 NC/PMS 非均质体系降解 RAN 的机理示意图^[59]

Fig.6 Schematic illustration of the mechanism of RAN degradation by BN- Co_3O_4 NC/PMS heterogeneous system^[59]

为了解决配位金属离子过量浸出到水相中, 使稳定性差阻碍其在实践中的应用. Liu 等^[62]将 Co_3O_4 填充进 CNTs, 制备了一种限域催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CNTs}$ 并应用于 PMS 系统以降解诺氟沙星 (NX), 在 pH 值 3—9 时, 催化剂中小于 $30\ \mu\text{g/L}$ 的 Co 离子被浸出. 在 20°C 、 $\text{pH}=9$ 、催化剂用量 $120\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、PMS 添加量 $0.5\ \text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 1 h 后 NX 最大降解效率达到 97.5%, 并且在 5 个循环后, NX 的去除率仅下降 4.5%, 表明其具有较高的催化活性和稳定性. 管腔内产生大量的 $^1\text{O}_2$ 吸附于缺电子凹面, 导致 CNTs 的纳米级限域与 Co_3O_4 之间发生强烈的相互作用, 提高了电子传输性能, 促进了反应过程的连续稳定. $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CNT}$ 可以通过增强 PMS 在催化剂上的吸附来激活 PMS, 促进 $^1\text{O}_2$ 在腔内. Yu 等^[63]成功地合成了一种金属有机框架封装的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 颗粒 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}@\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 复合催化剂用于激活 PDS 实现对 DOX 的降解. 从固体 BM-3 到水相的铁浸出量为 $0.4101\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 与单独的 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 $\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 相比低得多, $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 和 $\text{MIL-100}(\text{Fe})$ 之间构建的异质结通过光催化和 PDS 激活的协同耦合作用增强了 DOX 去污能力. 与单独的 MIL-100 和 $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ 相比, 制备的复合材料 BM-3 对 DOX 的去除率保持在 92.4%, 分解表现出更出色的降解性能. PDS 可以作为电子受体, 进一步加强电子对之间的分离.

限域结构可以为光芬顿过程提供稳定的环境. Shi 等^[64]制备了超小型 Co-FeMOF 限域催化剂, 具有高度暴露的活性位点以及出色的稳定性, 可见光照射下 Co-Fe MOF 活化 PMS 降解 TC, 在 1—13 的宽 pH 范围内均保持高降解效率, 该研究为高效纳米限域催化剂的设计和光芬顿应用提供了新视角.

3.3 臭氧催化

臭氧高级氧化技术作为一种绿色高效的水处理技术, 因其可以通过臭氧分解产生强氧化活性的氧自由基 ($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$) 而受到广泛的关注. 臭氧高级氧化技术在水处理中主要是臭氧在水中分解后产生比臭氧更强的 $\cdot\text{OH}$ 等氧化性物质, 可以有效地去除水中有机污染物. 臭氧高级氧化技术可以对多种类型的有机污染物进行处理, 因此在处理不同种类的废水中都具有适用性^[69]. 对单一的臭氧氧化反应而言, 有机污染物的矿化程度较低是限制其应用的局限性之一. 臭氧氧化反应体系中加入少量的催化剂是解决这个问题的有效途径. Yang 等^[65]合成介孔氧化铝负载的氧化锰对布洛芬、苯海拉明等进行催化臭氧化, 显示出较高的催化效率. 介孔材料含有更大的比表面积, 提供了更多的活性位点, 催化剂与水悬浮液中的臭氧相互作用产生了更多的羟基, 从而导致更高的催化反应活性.

4 总结与展望(conclusion and prospect)

纳米限域催化剂具有可调控的尺寸结构, 较大的比表面积可以提供更多的活性位点等特点在高级

氧化工艺中具有较大的潜在优势. 然而, 纳米限域复合材料的应用也面临挑战. (1) 在水中使用纳米催化剂很容易发生聚集, 无法确保充分的接触导致催化活性下降, 可通过对催化剂进行表面修饰, 引入特定的官能团或分子改变其表面性质, 增强其与溶液中分子或离子的相互作用力防止催化剂的聚集. (2) 现阶段对于复合材料的去除机理研究不够深入等, 需要利用先进表征技术和理论模拟, 包括同步辐射、稳态瞬态光谱、密度泛函理论、分子动力学等手段来深入了解纳米限域材料的催化性能和分子机制. (3) 需要深入研究纳米材料在环境中的稳定性和生物毒性等问题, 需对纳米材料进行合理设计可以降低纳米材料的毒性潜力, 以减少其对环境 and 生物体的影响.

参考文献 (References)

- [1] BEAUDOIN E, DAVIDSON P, ABECASSIS B, et al. Reversible strain alignment and reshuffling of nanoplatelet stacks confined in a lamellar block copolymer matrix[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(44): 17371-17377.
- [2] SALAITA K, WANG Y H, MIRKIN C A. Applications of dip-pen nanolithography[J]. *Nature Nanotechnology*, 2007, 2(3): 145-155.
- [3] 包信和. 纳米限域及能源分子的催化转化[J]. 科学通报, 2018, 63(14): 1266-1274, 1265.
BAO X H. Nano confinement and catalytic conversion of energy molecules[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2018, 63(14): 1266-1274, 1265 (in Chinese).
- [4] CHEN M J, CHU W. Degradation of antibiotic norfloxacin in aqueous solution by visible-light-mediated C-TiO₂ photocatalysis[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 219/220: 183-189.
- [5] ZHOU T, ZOU X L, WU X H, et al. Synergistic degradation of antibiotic norfloxacin in a novel heterogeneous sonochemical Fe⁰/tetrakisphosphate Fenton-like system[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2017, 37: 320-327.
- [6] HUO Z Y, DU Y, CHEN Z, et al. Evaluation and prospects of nanomaterial-enabled innovative processes and devices for water disinfection: A state-of-the-art review[J]. *Water Research*, 2020, 173: 115581.
- [7] RENGGLI K, BAUMANN P, LANGOWSKA K, et al. Selective and responsive nanoreactors[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(7): 1241-1259.
- [8] KHLOBYSTOV A N. Carbon nanotubes: From nano test tube to nano-reactor[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(12): 9306-9312.
- [9] GOH H, LEE H J, NAM B, et al. A chemical reactor for hierarchical nanomaterials with tunable structures: A metal-triggered reaction in the confined heat chamber[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(21): 4832-4837.
- [10] MANDAL S S, BHADURI S, AMENITSCH H, et al. Synchrotron small-angle X-ray scattering studies of hemoglobin nonaggregation confined inside polymer capsules[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2012, 116(32): 9604-9610.
- [11] KLU P K, ZHANG H, NASIR KHAN M A, et al. TiO₂/C coated Co₃O₄ nanocages for peroxymonosulfate activation towards efficient degradation of organic pollutants[J]. *Chemosphere*, 2022, 308: 136255.
- [12] SUN J, LIU H M, CHEN X, et al. An oil droplet template method for the synthesis of hierarchical structured Co₃O₄/C anodes for Li-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(16): 7564-7571.
- [13] XIAO J P, PAN X L, GUO S J, et al. Toward fundamentals of confined catalysis in carbon nanotubes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(1): 477-482.
- [14] YAO Q L, LU Z H, YANG K K, et al. Ruthenium nanoparticles confined in SBA-15 as highly efficient catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and hydrazine borane[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 15186.
- [15] 李赛赛, 孙见蕊, 管景奇. 提升二维材料的电催化析氢和光催化析氢性能的策略[J]. *催化学报*, 2021, 42(4): 511-556.
LI S S, SUN J R, GUAN J Q. Strategies to improve the electrocatalytic and photocatalytic hydrogen evolution performance of two-dimensional materials[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(4): 511-556 (in Chinese).
- [16] CHANG K, CHEN W X. Single-layer MoS₂/graphene dispersed in amorphous carbon: Towards high electrochemical performances in rechargeable lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(43): 17175-17184.
- [17] JIANG H, REN D Y, WANG H F, et al. 2D monolayer MoS₂-carbon interoverlapped superstructure: Engineering ideal atomic interface for lithium ion storage[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(24): 3687-3695.
- [18] ZHAO H W, ZHU Y J, LI F S, et al. A generalized strategy for the synthesis of large-size ultrathin two-dimensional metal oxide nanosheets[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(30): 8766-8770.
- [19] SUN J, LIU H M, CHEN X, et al. Synthesis of graphenenanosheets with good control over the number of layers within the two-dimensional galleries of layered double hydroxides[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(65): 8126-8128.
- [20] VICIANO-CHUMILLAS M, MON M, FERRANDO-SORIA J, et al. Metal-organic frameworks as chemical nanoreactors: Synthesis and stabilization of catalytically active metal species in confined spaces[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2020, 53(2): 520-531.
- [21] XIE Z Q, ELLIS S, XU W W, et al. A novel preparation of core-shell electrode materials via evaporation-induced self-assembly of nanoparticles for advanced Li-ion batteries[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(81): 15000-15003.
- [22] ZHANG X, SHI C S, LIU E Z, et al. In-situ space-confined synthesis of well-dispersed three-dimensional graphene/carbon nanotube hybrid reinforced copper nanocomposites with balanced strength and ductility[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 103: 178-187.
- [23] 郭东丽, 赵志远, 尤世界等. 纳米限域催化剂在高级氧化水处理中的应用研究进展[J]. *材料导报*, 2022, 36(20): 17-23.

- GUO D L, ZHAO Z Y YOU S J, et al. Research advances in the application of nanoconfined catalysts in advanced oxidation water treatment[J]. *Materials Reports*, 2022, 36(20): 17-23 (in Chinese).
- [24] GHOSH CHAUDHURI R, PARIA S. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(4): 2373-2433.
- [25] GUO M Z, HE J, LI Y, et al. One-step synthesis of hollow porous gold nanoparticles with tunable particle size for the reduction of 4-nitrophenol[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 310: 89-97.
- [26] 张小乐, 靳惠文, 陈泰宇等. 磁性空心纳米反应器及其类芬顿反应催化活性 [J]. 华北理工大学学报 (自然科学版), 2019, 41(1): 20-26.
- ZHANG X L, JIN H W, CHEN T Y, et al. Magnetic hollow nano-reactor and fenton-like catalytic activity[J]. *Journal of North China University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2019, 41(1): 20-26 (in Chinese).
- [27] 张彩霞, 霍彦廷, 邹来禧, 等. 碳纳米球复合 g-C₃N₄ 提升光催化降解酸性橙 II 性能 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(11): 3861-3871.
- ZHANG C X, HUO Y T, ZOU L X, et al. Improvement of the performance of photocatalytic degradation of acid orange II by carbon nanospheres combined with g-C₃N₄[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2021, 38(11): 3861-3871 (in Chinese).
- [28] DE VOLDER M F L, TAWFICK S H, BAUGHMAN R H, et al. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications[J]. *Science*, 2013, 339(6119): 535-539.
- [29] JOURNET C, MASER W K, BERNIER P, et al. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique[J]. *Nature*, 1997, 388(6644): 756-758.
- [30] CHEN J B, ZHANG L M, HUANG T Y, et al. Decolorization of azo dye by peroxymonosulfate activated by carbon nanotube: Radical versus non-radical mechanism[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 320: 571-580.
- [31] LIU Y B, PENG Y L, AN B H, et al. Effect of molecular structure on the adsorption affinity of sulfonamides onto CNTs: Batch experiments and DFT calculations[J]. *Chemosphere*, 2020, 246: 125778.
- [32] FU H, DU Z J, ZOU W, et al. Simple fabrication of strongly coupled cobalt ferrite/carbon nanotube composite based on deoxygenation for improving lithium storage[J]. *Carbon*, 2013, 65: 112-123.
- [33] 李琴, 李兴兴, 解芳芳等. 静电纺丝和炭化法制备纳米纤维素储能材料研究进展 [J]. 纺织学报, 2022, 43(5): 178-184.
- LI Q, LI X X, XIE F F, et al. Research progress in nanocellulose energy storage materials based on electrospinning and carbonization methods[J]. *Journal of Textile Research*, 2022, 43(5): 178-184 (in Chinese).
- [34] JIANG S J, SONG S Q. Enhancing the performance of Co₃O₄/CNTs for the catalytic combustion of toluene by tuning the surface structures of CNTs[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 140/141: 1-8.
- [35] SAYDUL I M, MD R, ISRAT J, et al. Review—CNT-based water purification and treatment strategies[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2023, 12(4): 041004.
- [36] DUAN Q N, LEE J C, LIU Y S, et al. Preparation and photocatalytic performance of MWCNTs/TiO₂ Nanocomposites for degradation of aqueous substrate[J]. *Journal of Chemistry*, 2016, 2016: 1-8.
- [37] FANG C, HAO Z X, WANG Y L, et al. Carbon nanotube as a nanoreactor for efficient degradation of 3-aminophenol over CoO_x/CNT catalyst[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 405: 136912.
- [38] LIU T M, YUAN G B, LV G C, et al. Synthesis of a novel catalyst MnO/CNTs for microwave-induced degradation of tetracycline[J]. *Catalysts*, 2019, 9(11): 911.
- [39] HUANG L, ZHANG H, ZENG T, et al. Synergistically enhanced heterogeneous activation of persulfate for aqueous carbamazepine degradation using Fe₃O₄@SBA-15[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 760: 144027.
- [40] 周晋, 陈鹏鹏. 二维纳米材料的改性及其环境污染物治理方面的应用 [J]. 化学进展, 2022, 34(6): 1414-1430.
- ZHOU J, CHEN P P. Modification of 2D nanomaterials and their applications in environment pollution treatment[J]. *Progress in Chemistry*, 2022, 34(6): 1414-1430 (in Chinese).
- [41] 常泰维, 刘正, 鲁亮等. 超越石墨烯: 二维纳米材料 [J]. 大学化学, 2017, 32(4): 79-87.
- CHANG T W, LIU Z, LU L, et al. Beyond graphene: 2D nanostructured materials[J]. *University Chemistry*, 2017, 32(4): 79-87 (in Chinese).
- [42] XU J, WANG L, ZHU Y F. Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption[J]. *Langmuir*, 2012, 28(22): 8418-8425.
- [43] JIAO T F, GUO H Y, ZHANG Q R, et al. Reduced graphene oxide-based silver nanoparticle-containing composite hydrogel as highly efficient dye catalysts for wastewater treatment[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 11873.
- [44] 齐宇, 陈发旺, 孙任辉等. 贵金属负载氧化石墨烯二氧化钛光催化消除甲硫醇三甲胺性能探究 [J]. 环境化学, 2023, 42(4): 1381-1388.
- QI Y, CHEN F W, SUN R H, et al. Research on the photocatalytic elimination of methyl mercaptan trimethylamine by noble metal-doped graphene oxide TiO₂[J]. *Environmental Chemistry*, 2023, 42(4): 1381-1388 (in Chinese).
- [45] 李晨旭, 彭伟, 方振东等. 过渡金属氧化物非均相催化过硫酸氢盐 (PMS) 活化及氧化降解水中污染物的研究进展 [J]. 材料导报, 2018, 32(13): 2223-2229.
- LI C X, PENG W, FANG Z D, et al. Water pollutants oxidation degradation through the activation of peroxymonosulfate(PMS) heterogeneously catalyzed by transition metal oxide: A review[J]. *Materials Review*, 2018, 32(13): 2223-2229 (in Chinese).
- [46] HASSAN M S, TIRTH V, ALORABI A Q, et al. Bi₂WO₆ nanoflakes incorporated carbon nanofibers to control biological and chemical pollutants: Bifunctional application[J]. *Chemical Engineering Communications*, 2022, 209(6): 844-851.

- [47] 曾辉, 周启星. 二硫化钼在水环境修复中的应用前景分析[J]. 地球科学进展, 2022, 37(5): 462-471.
ZENG H, ZHOU Q X. Analyzing the applicability of molybdenum disulfide in water-environment remediation[J]. *Advances in Earth Science*, 2022, 37(5): 462-471 (in Chinese).
- [48] YANG L X, ZHENG X T, LIU M, et al. Fast photoelectro-reduction of Cr^{VI} over $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ nanotubes on Ti wire[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 329: 230-240.
- [49] YAN X, GAO Q, HUI X Y, et al. Fabrication of $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{MoS}_2$ nanosheet heterojunction by facile ball milling method and its visible light photocatalytic performance[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2018, 47(10): 3015-3020.
- [50] WANG X M, CHEN Y M, LI T, et al. High-efficient elimination of roxarsone by $\text{MoS}_2/\text{Schwertmannite}$ via heterogeneous photo-Fenton oxidation and simultaneous arsenic immobilization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126952.
- [51] ZHOU H C, LONG J R, YAGHI O M. Introduction to metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 673-674.
- [52] LEI Z D, XUE Y C, CHEN W Q, et al. The influence of carbon nitride nanosheets doping on the crystalline formation of MIL-88B(Fe) and the photocatalytic activities[J]. *Small*, 2018, 14(35): 1802045.
- [53] ZHANG K, CAO H Y, DAR A, et al. Construction of oxygen defective $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ yolk-shell composite with photothermal effect for tetracycline degradation: Performance and mechanism insight[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023, 34(1): 107308.
- [54] WANG L W, CHONG J, FU Y Z, et al. A novel strategy for the design of $\text{Au}@\text{CdS}$ yolk-shell nanostructures and their photocatalytic properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 834: 155051.
- [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] ZHANG S, SUN M, HEDTKE T, et al. Mechanism of heterogeneous Fenton reaction kinetics enhancement under nanoscale spatial confinement[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(17): 10868-10875.
- [57] WU Y Q, HE T, XU W, et al. Preparation and photocatalytic activity of magnetically separable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ nanospheres[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, 27(11): 12155-12159.
- [58] DUAN Y, ZHOU S K, DENG L, et al. Enhanced photocatalytic degradation of sulfadiazine via $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{carbon dots}$ nanosheets under nanoconfinement: Synthesis, Biocompatibility and Mechanism[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(6): 104612.
- [59] MA Y Y, JI B X, LV X F, et al. Confined heterogeneous catalysis by boron nitride- Co_3O_4 nanosheet cluster for peroxymonosulfate oxidation toward ranitidine removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 135126.
- [60] MA Y Y, XIONG D B, LV X F, et al. Rapid and long-lasting acceleration of zero-valent iron nanoparticles/ Ti_3C_2 -based MXene/peroxymonosulfate oxidation with bi-active centers toward ranitidine removal[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(35): 19817-19833.
- [61] JIA C, WU Y, XU L J, et al. Adjusting radical/non-radical species ratio in $\text{MnO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ activated peroxymonosulfate system through changing inner-outer positioning for enhanced endocrine disrupting chemicals degradation: A comparative study[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 612: 155880.
- [62] 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.
- [63] YU R, MA R, WANG L Z, et al. Activation of peroxydisulfate (PDS) by $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{MIL-100}(\text{Fe})$ for catalytic degradation of aqueous doxycycline (DOX) under UV light irradiation: Characteristic, performance and mechanism[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 48: 102903.
- [64] SHI H, HE Y, LI Y B, et al. Confined ultrasmall 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.
- [65] YANG L, HU C, NIE Y L, et al. Catalytic ozonation of selected pharmaceuticals over mesoporous alumina-supported manganese oxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(7): 2525-2529.
- [66] ZENG T, ZHANG X L, WANG S H, et al. Assembly of a nanoreactor system with confined magnetite core and shell for enhanced fenton-like catalysis[J]. *Chemistry – A European Journal*, 2014, 20(21): 6474-6481.
- [67] OH W D, DONG Z L, LIM T T. Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 194: 169-201.
- [68] ZHOU D N, ZHANG H, CHEN L. Sulfur-replaced Fenton systems: Can sulfate radical substitute hydroxyl radical for advanced oxidation technologies?[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2015, 90(5): 775-779.
- [69] 胡晓. 臭氧高级氧化技术在水处理领域的研究进展[J]. 安徽农学通报, 2017, 23(16): 104, 155.
HU X. Research progress of advanced ozone oxidation technology in water treatment field[J]. *Anhui Agricultural Science Bulletin*, 2017, 23(16): 104, 155 (in Chinese).