

综述

纳米限域活化过硫酸盐氧化水中有机污染物进展

康晓荣¹, 刘亚利², 刘亚君³, 韩 乐²

(1. 南京工程学院 环境学院, 江苏 南京 211167; 2. 南京林业大学 土木工程学院, 江苏 南京 210037;
3. 中国航天建设集团有限公司, 北京 100071)

摘要: 过硫酸盐 (PS) 高级氧化技术能有效降解水中的污染物。然而, PS 产生的自由基 ($\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$) 寿命短、对天然有机质敏感, 降低了活性氧物种 (ROS) 的适用性。纳米限域能够促进 PS 的活化、解决 ROS 的扩散和传质问题, 受到了极大关注。该文概述了纳米限域空间的构建, 介绍了碳基材料、金属或金属化合物、聚合物、硅和硅铝酸盐的性质和特点。重点阐述了纳米限域活化 PS 体系对染料、药物和个人护理品等污染物的降解效果和催化氧化机制, 总结了催化剂/氧化剂用量、环境因子和水质特性对纳米限域效应的影响。最后, 指出了纳米限域活化 PS 在水处理领域面临的挑战, 并提出未来应从可调功能纳米催化剂开发、中间体和过渡态研究、先进检测/分析技术开发和应用、长期实际应用方面开展深入研究, 以推动该技术的工程应用。

关键词: 纳米限域; 过硫酸盐; 染料; 药物和个人护理品; 氧化途径

中图分类号: TQ426; TB383.1; X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 11-2358-12

Research progress on nanoconfinement activated persulfate oxidation of organic pollution in water

KANG Xiaorong¹, LIU Yali², LIU Yajun³, HAN Le²

(1. School of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, Jiangsu, China; 2. School of Civil Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, Jiangsu, China; 3. China Aerospace Construction Group Co., Ltd., Beijing 100071, China)

Abstract: The advanced oxidation technology of persulfate (PS) can effectively degrade organic pollutants in water. However, the free radicals ($\text{SO}_4\cdot^-$ and $\cdot\text{OH}$) generated by PS have short lifespans and are sensitive to natural organic matters, thus reducing the availability of reactive oxygen species (ROS). Recently, the nanoconfinement effect received great attention due to its capacity in promoting PS activation and solving the diffusion as well as mass transfer problems of ROS. In this review, the construction of nanoconfinement space was summarized, and the properties and characteristics of carbon-based materials, metals or metallides, polymers, silicon and aluminosilicate were introduced. Subsequently, the degradation performances of the nanoconfinement activated PS systems and the catalytic oxidation mechanism of various pollutants such as dyes, pharmaceutical and personal care products were specifically elucidated, while the influences of catalyst/oxidant dosage, environmental factors, and water quality characteristics on the nanoconfined effect were summarized. Finally, the challenges faced by nanoconfinement activated PS in the field of water treatment were discussed, and the in-depth research from the aspects of the development of adjustable functional nano catalysts, the research on the intermediates and transition states, the development and application of advanced detection/analysis technology, and experiment about long-term practical application were proposed with the aim to promote the engineering application of this technology.

Key words: nanoconfinement; persulfates; dyes; pharmaceutical and personal care products; oxidative pathway

水中的有机污染物给水生态环境和人类健康造成威胁^[1]。传统水处理技术对难降解有机污染物的去除不理想, 而且需要消耗能源和资源。近年来, 高级氧化工艺在有机污染物矿化方面表现出优异的性能。过氧单硫酸盐 (PMS, HSO_5^-) 和过氧二硫酸盐 (PDS, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) 产生的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 具有更高的还原电位 (2.5~3.1 V)、更长的使用寿命 (30~40 μs) 和更宽的 pH 适应范围, 得到广泛的认可^[2-3]。然而, $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 的非选择性氧化反应易受共存有机质和无机离子的干扰, 在水中的传播距离 <200 μm , 仍处于实验室研究阶段。

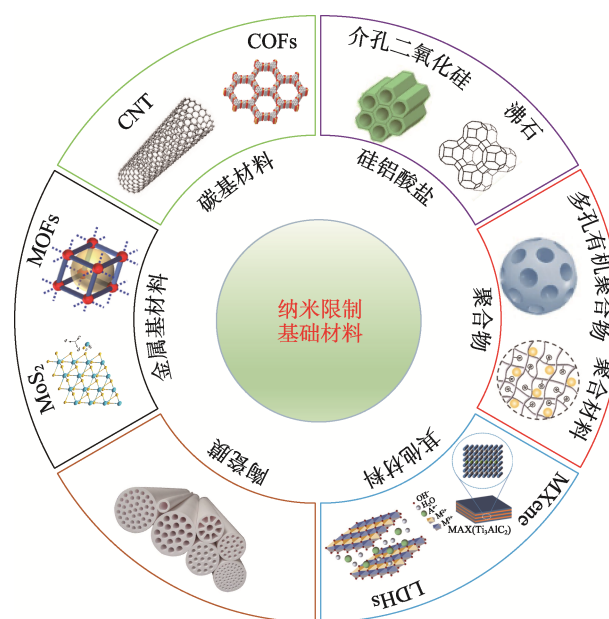
为了实现高效的过硫酸盐 (PS) 氧化过程, 各类纳米催化剂被用来促进电子转移和活性氧物种 (ROS) 的生成^[4]。其中, 纳米限域效应能够提供纳米尺度下的“有约束”环境, 将有机污染物、催化剂表面及氧化剂 PS 之间的距离严格控制在纳米尺度内, 并通过引发尺寸/形状选择性、尺寸调节、电子结构变化以及对反应物/产物的选择性富集, 表现出较本体相不同的物质空间分布和动力学行为^[5]。同时, 纳米限域还能够显著改变化学反应过程, 如提升反应速率和选择性、影响反应中间体和过渡态, 甚至触发一些全新的反应路径^[6]。研究发现, 纳米限域有效活化了 PS, 并产生单线氧 ($^1\text{O}_2$) 高价金属-氧化物物种 $[\text{Fe}(\text{IV})-\text{O}]$ 等非自由基, 促进电子传递, 使药物、染料等有机污染物的降解速率提高数十倍甚至几个数量级^[7-9]。然而, 纳米限域范围没有统一的标准。有研究认为, 纳米限域的最佳长度应 <25 nm, 但也有研究发现, 膜孔径 200~300 nm 时, 纳米限域效应仍显著^[6]。为全面总结纳米限域活化 PS 效能, 本文将纳米限域限定为 <200 nm 的空间。此外, 纳米限域效应还受水的性质 (pH、背景杂质等) 和运行条件 (催化剂负载量) 等多种因素影响。因此, 有必要精确控制和设计承载纳米催化剂的空间, 以保持活性位点的催化活性及受限结构的稳定性^[10]。

本文将重点介绍构建纳米受限空间的基础材料, 总结纳米限域活化 PS 快速氧化水中有机污染物的效能, 并分析操作条件、环境因子和水复杂成分等对纳米限域效应的影响。此外, 从尺寸选择和 ROS 产生的角度, 归纳纳米限域效应活化 PS 降解有机物的机制。最后, 提出纳米限域活化 PS 体系未来可能的研究方向。

1 纳米限域空间的构建

纳米限域空间是指在纳米尺度下对物质和反应进行空间限制的环境。提供纳米容纳空间或宏观可塑框架的材料称为纳米基材或纳米反应器, 是纳米限域效应产生的先决条件。碳纳米管 (CNT)、氧化

钛纳米片等多孔材料可直接作为基材使用, 其他有明确孔结构的材料 (陶瓷膜) 可通过封装成为纳米反应器, 如图 1 所示。



COFs 为共价有机框架; MOFs 为金属有机框架; LDHs 为层状双氢氧化物

图 1 构建纳米受限空间的基础材料

Fig. 1 Basic materials for construction of nanoconfined spaces

1.1 碳基材料

碳基材料尺寸宽泛、形态多样, 常用来构建纳米受限空间。典型的零维材料碳量子点限域空间通常 <20 nm, 表现出显著的量子限域效应, 能够有效捕获和传递短寿命的 ROS, 增强催化活性。CNT 和碳纳米纤维 (CNF) 通过特定的一维纳米管通道提高了反应物与催化剂的接触概率, 在横向 (径向) 方向上提供限域空间 (直径 0.4~100.0 nm), 有助于反应物的快速传质^[11-12]。二维材料氧化石墨烯层 (3.7~5.0 nm)、三维材料模板化介孔碳 (4~10 nm) 和多级多孔碳 (0.8~3.2 nm) 则通过层间距和孔道结构提供良好的限域空间^[13]。无定形碳和 S/N 共掺杂碳制成的蛋黄壳结构能够保证快速传质和电子传输^[14]。COFs 的纳米孔道结构和分子的相互作用使其成为构建纳米受限空间的前驱体^[14-15]。

为进一步提高碳基材料的活化性能, 常将金属氧化物 (Fe_2O_3 或 Co_3O_4 纳米颗粒) 通过后限制策略封装到 CNT (7 nm) 内^[8], 或加载到空心碳球纳米通道 (<5 nm) 中^[10]。单原子催化剂具有极高的表面自由能, 常用作活化剂。例如: 用 Co 或 Ag 纳米颗粒封装或修饰 CNF、将 Fe-Mn 封装在 N 掺杂 CNT (NCNT), 或将单原子 Fe 限制在 N 掺杂多孔炭中, 都表现出优异的催化性能^[15-16]。然而, CNT 和多层石墨烯的生产成本高, 且大规模生产时, 内部结构

不均匀,形状无法精确控制。此外,催化反应物或产物的动态变化会对纳米孔隙和表面官能团产生影响,限制了 CNT 在水处理领域的应用。所以,常采用超临界 CO₂ 和超声波辅助浸渍法来调控纳米颗粒的直径和位置,利用化学气相沉积和固体研磨法来提高粒径分布的均匀性。

1.2 金属或金属化物

金属或金属化物具有明确的多孔结构,能够将催化反应限制在纳米层间或纳米孔中。零维金属纳米团簇(Cu 或 Ag)展现出显著的电子局域化效应,能够提高表面活性位点密度。二维材料 MoS₂ 具有层间限域特性,通过 S—Mo—S 键诱导高效电子转移,Fe 原子修饰 MoS₂ 纳米片具有双重催化位点^[17]。YE 等^[18]以海藻酸钠、MoS₂ 和 Fe-ZIFs 为原料,通过溶胶-凝胶自组装技术,经原位生长与热解策略,制备的富空位氮掺杂共催化剂 N@Fe_xO_y@MoS₂ 具有更高的催化位点密度、更强的分散性和导电性,能够通过加快电子传输来活化 PMS。FeS₂@2DMo₂C 则通过质子耦合和电子转移激活 PMS^[19]。而单轴 TiO₂ 纳米管(直径 50 nm)、TiO₂ 和还原氧化石墨烯(rGO)复合物(TiO₂-rGO,晶体直径 95 nm)及蜂窝状阳极氧化铝(AAO,孔径 10~400 nm)等金属氧化物是良好基材,可提供一维或二维限域空间,通过控制孔径和层间距,能够增强对目标污染物的富集和传质。单层钴掺杂 TiO₂(Co-TiO_x)纳米片组装的 2D 层压膜将 PMS 活化限制在埃通道(4.6 Å, 1 Å=1 nm)内,实现了污染物的高效降解^[20]。

MOFs 具有明确的拓扑配位、周期性孔隙(< 2 nm),是不同功能材料的前驱体/模板^[21]。沸石咪唑盐骨架(ZIF-67)具有丰富且分布均匀的 Co²⁺,有激活 PMS 的潜力^[22]。以 MOFs 为模板,经一步煅烧法原位合成的铜钴锌氧化物(CuCoZnO/C)具有独特的蛋黄壳结构,可产生 SO₄^{•-}和 ¹O₂^[22]。通过后限制法引入二次金属,还可对 MOFs 晶体进行成分调控。如具有富集和特异性识别能力的分子印迹层修饰的金属-有机框架 Fe(II)-MOFs@MIP 可以精确吸附并高效靶向降解邻苯二甲酸二丁酯^[23]。

总体来说,金属或金属化物可在埃尺度上进行设计,将其他纳米材料限制在金属或金属氧化物孔隙中,还可以得到串联催化体系。但需要注意金属或金属化物的稳定性,如 MoS₂ 在水中不稳定。

1.3 聚合物

聚合物具有内在的周期性大分子结构和可控形态,常用于构建纳米限域空间。其中,研究较多的是纳米合金阵列的圆柱形纳米(直径 11.5 nm)结构、双通道网络(间距 13~16 nm)和囊泡纳米反应器(内径 30 nm)。此外,多孔聚合物离子交换树脂可为功

能性纳米颗粒提供约束空间,将其稳定在纳米孔道内,提高催化反应的稳定性和效率。然而,聚合物基纳米复合催化剂易被·OH 等侵蚀,还会因液体分子插入而发生膨胀和变形。

1.4 硅和硅铝酸盐

介孔二氧化硅、MCM-41(直径 2.5 nm)和 SBA-15(孔径 8 nm)均具有有序的介孔结构、大的比表面积及柔性框架为纳米限域反应提供了理想的受限环境^[24]。将 Fe 原子、CuO 纳米颗粒等锚定或分散在 SBA-15 或 MCM-41 的通道中,可进一步实现纳米限域强化催化反应性能。二氧化硅与有序共聚物通过拓扑自组装成纳米球(直径 233 nm),或与 NiO 纳米颗粒高温结晶得到的层状二氧化硅薄膜(32~140 nm)也具有纳米限域效应^[25]。

硅铝酸盐是由 Si/Al 四面体组成的网络结构,可通过控制 Si/Al 原子比例来调控孔隙的大小、排列和表面酸碱性。沸石是典型的硅铝酸盐,具有孔径可调、水热稳定、结构有序、可精确调控等特点。孔径<1.5 nm 的沸石可将反应限制在亚纳米空间,发生吸附/活化和解吸等特定反应。

1.5 陶瓷膜

陶瓷膜通过其三维互连的孔道结构为纳米限域反应构建了稳定的受限空间。N 掺杂碳(NC)均匀加载到陶瓷膜(NC@CM)上,加强了 ROS 向双酚 A(BPA)的传质,基于 NC@CM 的 PMS 体系(NC@CM/PMS)的反应动力学常数是基于 NC 的 PMS 体系(NC/PMS)的 3700 倍^[17]。同样地,黄铜矿掺杂陶瓷膜(CFSCM)的孔隙结构促进了 PMS 的富集和活化^[26]。陶瓷膜纳米反应器还表现出良好的稳定性,以及对阴离子和天然有机质(NOM)的抗污性能,具有很好的实际应用潜能。

1.6 其他材料

LDHs 具有独特的表面电荷和记忆效应,可富集反应物,并提高催化活性。Cu-LDH 和 rGO 堆叠所得 Cu-rGO LDH 纳米杂化材料具有更丰富的活性位点,有利于电子从 Cu 向 rGO 迁移^[27]。在 MgAl-MoS₄ LDH 纳米空间中构建富电子硫钼酸盐中心,可调节 Fe(III)/PMS 系统的氧化还原循环^[28]。此外,2D 材料 MXene 的可调层间距为纳米反应器的构建提供了结构基础。Cu₂O/Cu@MXene 活化 PMS 能够产生多种自由基和非自由基^[29]。目前,MXene 的合成和应用仍处于实验室阶段,其工程化应用还有很长的路要走。

2 纳米限域活化 PS 降解有机物效能

2.1 催化氧化效率

对有机污染物去除效率而言(表 1),纳米限域活化 PS 体系远优于单一的催化剂或 PS。

表 1 纳米限域活化 PS 氧化水中有机污染物
Table 1 Nanoconfinement activated PS oxidation of organic pollutants in water

催化剂	基材	空间结构	反应条件	有机污染物	氧化途径	应用效果	参考文献
CoFe ₂ O ₄ @CNT	CNT	外径 10~20 nm	催化剂用量 0.1 g/L、PMS 浓度 0.5 mol/L、 $\theta=25\text{ }^{\circ}\text{C}$	磺胺甲噁唑 (SMX) 质量浓度 10 mg/L	¹ O ₂	10 min 去除率 91%, 反应速率常数 0.1047 min ⁻¹ , 5 次循环后催化剂的回收率 90%, 低金属浸出	[30]
负载铁的 N 掺杂碳纳米管 (Fe-NCNT)	NCNT	层间距 0.34 nm, 直径 150~200 nm	催化剂用量 0.1 g/L、PMS 浓度 1 mmol/L、 $\theta=25\text{ }^{\circ}\text{C}$	酸性橙浓度为 0.1 mmol/L, 河水、海水、雨水和自来水中酸性橙	•OH、SO ₄ • ⁻ 、电子传递、高价铁	20 min 去除率 98%, 反应速率常数 0.470 min ⁻¹ , pH 3~7, 45 min 完全去除	[31]
Fe@COF	COF	晶格 0.34 nm	催化剂用量 100 mg/L、PMS 浓度 0.65 mmol/L、 $\theta=25\text{ }^{\circ}\text{C}$	橙黄 II 质量浓度 20 mg/L	¹ O ₂ 主导氧化, Fe-N _x 活性位点	5 次循环后去除率>91.2%	[15]
Fe ₃ O ₃ 负载于空心碳球 (NC-IN)	碳基	<5 nm	催化剂用量 0.3 g/L、PDS 浓度 1 mmol/L、pH=6.28、 $\theta=25\text{ }^{\circ}\text{C}$	SMX、环丙沙星 (CIP)、四环素 (TC)、恩诺沙星 (ENR)、四溴双酚 A (TBBPA)、双酚 A (BPA)、甲基橙 (MO) 或罗丹明 B (RhB) 质量浓度为 10 mg/L	电子分布, ¹ O ₂	1 min 去除率 100%	[10]
MoS ₂ 膜	金属基	间距 1.5 nm	流量 100 mL/min、水力停留时间 (HRT) 2.0 h PMS 浓度 0.33 mmol/L	自来水、湖水及河水中 SMX BPA 质量浓度 2 mg/L	•OH、SO ₄ • ⁻ 、电子转移	SMX 和 COD 的去除率分别达 100% 和 60%, pH 适应范围广 6 h 去除率>90%, BPA 去除量 3.672 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{s})$	[32]
Co-TiO ₂ 膜	金属基	0.46 nm	PMS 浓度 0.16 mmol/L、pH=4.0	雷尼替丁 (RN) 质量浓度 5 mg/L	¹ O ₂ 、SO ₄ • ⁻ 和 •OH	反应速率常数 1.06 ms ⁻¹ , 比现有技术快 5~7 个数量级	[20]
ZIF-67/AAO	ZIF	孔径<20 nm	PMS 浓度 2 mmol/L	RhB 质量浓度 20 mg/L	SO ₄ • ⁻ 、•OH、 ¹ O ₂ 和 •O ₂	60 s 的去除率 100%, 反应速率常数 5.61×10 ⁻² s ⁻¹	[33]
				RhB、BPA、TC 和 MO	•OH、SO ₄ • ⁻ 、•O ₂ ⁻ 和 ¹ O ₂	去除率 100.0%、84.3%、91.3% 和 90.1%, 选择性 and 安全性高	

续表 1

催化剂	基材	空间结构	反应条件	有机污染物	氧化途径	应用效果	参考文献
Co_3S_4 空心纳米笼 ($\text{H-Co}_3\text{S}_4\text{-0.4}$)	ZIF	晶格 0.323~0.178 nm	PMS 浓度 1 mmol/L, 10 cm 流动柱连续实验	TC 质量浓度 20 mg/L	$^1\text{O}_2$ 、硫空位(S_v)	12 min 去除率 97.5%, PMS 利用率 91.5% 4 h 去除率 80%, 钴浸出量 <1.0 mg/L	[34]
蛋黄壳 Co/C 纳米反应 器 (Co/CYSNRs)	ZIF	孔径 1.5~3.0 nm	PMS	BPA、4-氯苯酚	$\text{SO}_4^{\bullet-}$	HA 的尺寸排除和高效催化氧化	[35]
$\text{Co}_3\text{-Fe ONS/PVDF}$	聚合物	孔径 2.67~25.37 nm	PMS 浓度 0.5 mmol/L, 连续操 作 48 h、PMS 浓度 0.5 mmol/L	BPA 质量浓度 5 mg/L BPA 质量浓度 1 mg/L	$\text{SO}_4^{\bullet-}$ 、 $^1\text{O}_2$	去除率 >98%, 水通量 $\leq 160 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 反应速率 常数 0.017 ms^{-1} , 水通量 $157 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$, 去除率 >99%, 金属浸出量 <20 $\mu\text{g}/\text{L}$	[36]
$\text{CoCN}_x\text{@SBA-15}$	硅铝酸盐	孔径 6.8 nm	催化剂用量 0.0375 g/L、PMS 浓度 2.5 mmol/L、 $\theta=25^\circ\text{C}$	萘普生 0.043 mmol/L	$\bullet\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\bullet-}$	低泄漏、高活性; pH 适用 2.7~11、温度 25~ 45 $^\circ\text{C}$; 5 次循环后 80 min 去除率 100%	[37]
CuFeS_2 功能化陶瓷 膜 (CFSCM)	CFSCM	20 μm 表层+松散的 支撑层	pH=6.0、PMS 浓度 0.5 mmol/L	4-羟基苯甲酸质量浓度 10 mg/L	$\text{SO}_4^{\bullet-}$	40 min 去除率 100%	[26]
Cu-rGO LDH	LDH	层间距 1.03 nm	催化剂用量 0.25 g/L、PMS 浓 度 3 mmol/L、 $\theta=30^\circ\text{C}$	BPA 0.09 mmol/L	电子转移和 $^1\text{O}_2$	反应速率常数 0.0115 min^{-1}	[27]
$\text{Cu}_2\text{O/Cu@MXene}$	MXene	尺寸 50 nm	催化剂用量 0.2 g/L、PMS 浓 度 0.3 g/L、 $T=298 \text{ K}$ 、pH=6.5	TC 在超纯水、自来水和天 然水中的质量浓度均为 20 mg/L	$\bullet\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\bullet\text{O}_2^-$ 、 $^1\text{O}_2$	在超纯水中, 30 min 去除率 99.14%, 反应速 率常数 0.1505 min^{-1} , 5 次循环后去除率 >82%; 在自来水和天然水中, 30 min 去除率 >97%	[29]

例如: S、N 掺杂 Fe/聚偏二氟乙烯 (PVDF) 膜/PMS 系统对初始浓度 0.1 mmol/L 橙黄 II 的去除率 >95%, 明显高于原始 PVDF 膜 (9%)^[38]。蜂窝状 Co_3O_4 膜/PMS 体系对药品和个人护理产品 (PPCPs)、染料和酚类的去除率均 >92%, 高于 PMS (<10%) 和传统 Co_3O_4 膜 (30%)^[39]。钴功能化石墨氮化碳 ($\text{Co@g-C}_3\text{N}_4$) 膜/PMS 对 RN 的降解速率常数为 0.08 ms^{-1} , 比 $\text{Co@g-C}_3\text{N}_4$ 悬浮液或 PMS 高 4~6 个数量级^[9]; 其次, 有机污染物的氧化效果与纳米催化剂的形态有关。将 2 nm 的 Fe_2O_3 封装在内径 7 nm 的 CNT 中, 亚甲基蓝 (MB) 的降解率提高了 22.5 倍^[8], 而将其加载到空心碳球 (<5 nm) 中, SMX 的降解速率提高了 3 个数量级^[10]。将 Mn_3O_4 负载到 <20 nm 的通道中, 二氯苯酚的去除动力学常数提高了 4000 倍^[40]; 再次, 空间限制尺度直接影响 PS 活化。一般来说, 纳米受限空间的最佳尺度 < 25 nm, 且空间越小, 降解速率越高。但对约束膜来说, 较大的层间距 (3.89 nm) 限制不足, 较小的层间距 (1.76 nm) 限制过度, 这都会导致污染物去除率下降^[41]。因此, 要有针对性地设计纳米空间形状和尺寸。

2.2 选择性和适用性

由表 1 可见, 纳米限域活化 PS 体系表现出优异的选择性和适用性。基于 AAO 模板的 ZIF-67 (ZIF-67/AAO) 对 RhB、BPA、TC 和 MO 的去除率分别为 100.0%、84.3%、91.3% 和 90.1%^[33]。H- Co_3S_4 -4.0/PMS 体系 10 min 还可去除 80% 以上的 BPA、SMX、RhB、MO 或 MB^[34]。钴-氧化铁纳米片 (NS) 的 PVDF 膜 ($\text{Co}_3\text{-FeO NS/PVDF}$) 对 5 种药物的去除率均 >97%。即使是实际水体, 纳米限域活化 PS 体系也能高效氧化水中的目标有机物。例如: NC-IN/PDS 连续运行 12 h 后, 对自来水、湖水和污染河水中 SMX 和化学需氧量 (COD) 的去除率分别为 100% 和 60%^[10]。N 掺杂碳多面体改性 Co@N 掺杂 CNT (NCP/ Co@NCNT) 活化 PDS 体系对自来水和河水中卡马西平 (CBZ) 的去除率分别为 97% 和 92%^[42], 而 $\text{Cu}_2\text{O/Cu@MXene/PMS}$ 30 min 可去除自来水和天然水中 >97% 的 TC^[29]。NiO-HoMS/PMS 对污水厂二级出水中 BPA 的去除率 >90%^[43]。

此外, VB_{12} 经炭化处理后被限制在有序介孔二氧化硅 (SBA-15) 通道中, 形成空间限制型催化剂 ($\text{CoCN}_x\text{@SBA-15}$) 的 pH (2.7~11.0) 和温度 (25~45 °C) 适用范围较宽泛。H- Co_3S_4 -4.0 活化 PMS 体系具有抗无机离子和 NOM 干扰的性能^[34]。

2.3 稳定性和安全性

从表 1 还可以看出, 纳米受限催化剂具有良好的稳定性和安全性。 CoO@MoS_2 经历 8 个循环后, 苯并三唑 (BTA) 的去除率仍 >90%^[44]。5 个循环后, $\text{Cu}_2\text{O/Cu@MXene}$ 和 $\text{Co}_3\text{O}_4\text{@CNT/PMS}$ 对 TC 和诺氟沙星 (NOR) 的去除率分别 >82% 和稳定在 90%^[29,45]。另外, 催化剂回收率高、重金属浸出低, 如 CoFe_2O_4 封装 CNT ($\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{@CNT}$) 经 5 次循环后的回收率为 90%^[30]。 Co_3S_4 空心纳米笼的钴浸出量 < 1.0 mg/L^[34], $\text{Co}_3\text{-FeO NS/PVDF}$ 的 Co、Fe 浸出量 < 20 $\mu\text{g/L}$ ^[36], CoO@MoS_2 的 Co、Mo 浸出量分别为 0.56 和 0.02 mg/L^[44]。

目前, 纳米限域效应的研究以 PMS 活化为主, 对 PDS 的研究较少。纳米限域活化 PS 系统的降解性能和稳定性主要通过实验室批次实验来验证, 缺乏长期连续运行数据, 尚未对强酸/强碱性实际废水进行实验研究。安全评价方面, 评价的关注点在于催化剂的重金属浸出风险, 忽略了有机污染物代谢中间产物及其与 NOM 相互作用带来的二次环境风险。因此, 有必要加强中间产物、电子传递和能垒变化等过渡态研究。

3 纳米限域活化 PS 降解有机物机理

纳米限域效应促进了纳米催化剂-PS 和 ROS-有机物的相互作用, 改善了传质速率、反应动力学, 甚至氧化途径^[8]。

3.1 尺寸/形状的选择和富集

纳米限域空间改善了有机物/氧化剂与纳米催化剂内表面的相互作用, 促进了反应物富集和产物生成。首先, 催化剂的孔隙特征和吸附作用加强了对污染物/氧化剂的筛分和选择。适当粒径的污染物透过孔隙进入纳米密闭空间, 并吸附在催化剂的内表面和活性位点上, 实现局部富集^[46]。如 ZHANG 等^[35]通过可控蚀刻法获得了蛋壳-核心型 ZIF-67 前驱体, 再经热解得到了具有超小分散钴纳米粒子的蛋黄壳型碳/钴纳米反应器 (Co/C YSNRs), 其允许 BPA 和 PMS 进入内部, 而将大分子的腐植酸 (HA) 拦截在外, 如图 2a 所示; 其次, 在狭小的纳米密闭空间中, 有机污染物 (OPs) 和氧化剂的浓度大大提高, 二者的接触碰撞机会显著增多 (图 2b)^[46]。同时, 随着迁移距离的缩短, PMS 和 RN 在 Co-TiO_x 纳米片表面的扩散更加容易, ROS 的扩散和传质问题得以解决^[20]。最后, 纳米通道尺寸影响反应物的分子结构和状态。例如: 在通道间距 2.5 nm 的 NC-IN 中, SMX 发生变形、旋转并分解成片段^[10]。

需要注意的是,纳米限域效应随纳米通道直径呈火山型变化,并不是尺寸越小越好^[47]。因此,合理设计纳米催化剂的通道尺寸,使其与反应物/产物的动态尺寸精确匹配,有望实现对水中特定污染物的选

择性氧化。然而,并不是所有纳米材料都能精确调控。将纳米催化剂应用于实际废水时,还要注意水中大分子污染物的拦截可能会造成纳米孔道堵塞、结垢或失活,应进行评估并提出解决方案。

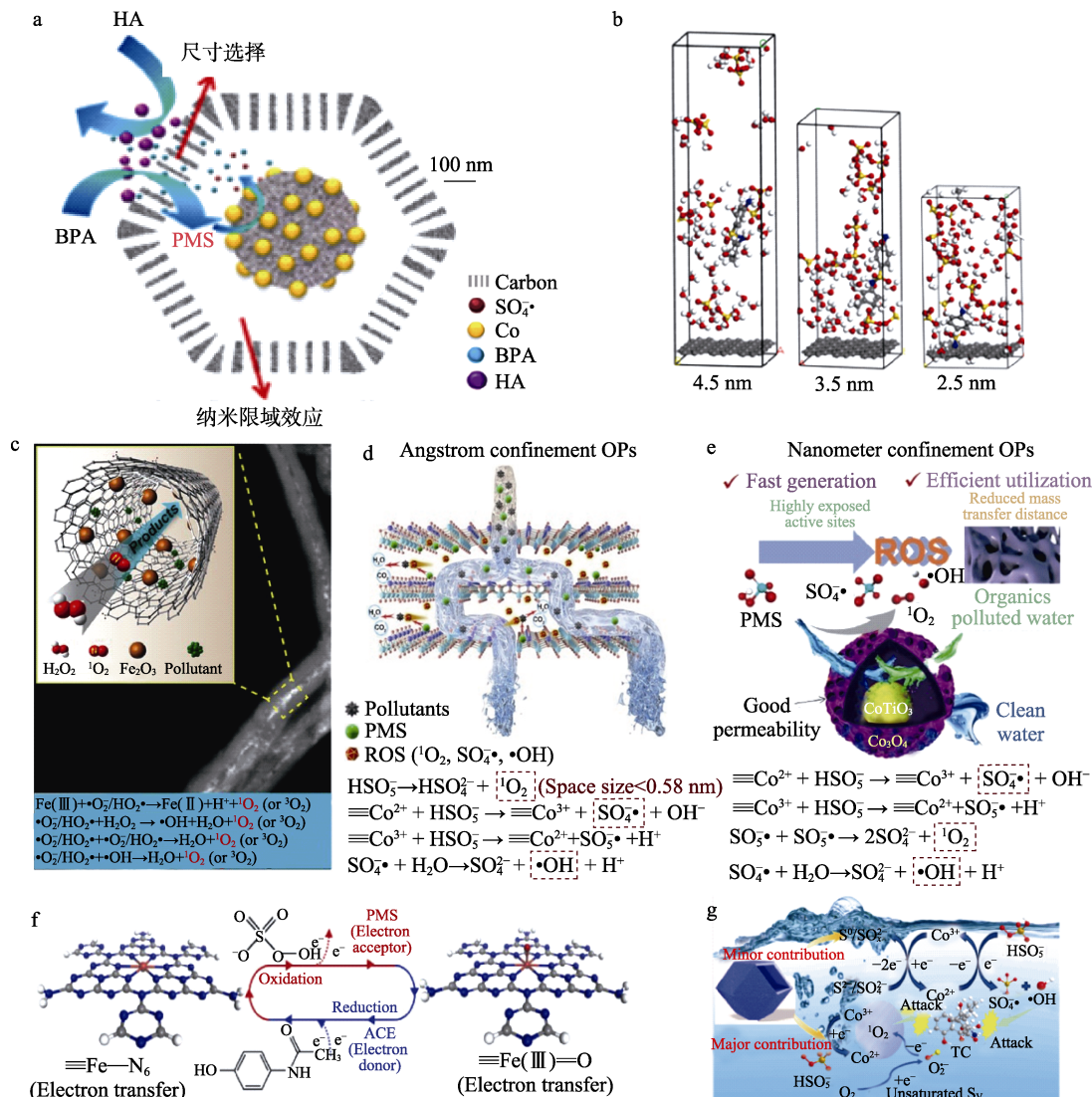


图 2 尺寸选择 (a)^[35]、局部富集 (b)^[46] 及一维、二维和三维结构的自由基和 $^1\text{O}_2$ ($c \sim e$)^[49-50] 机制; 高价铁氧化 (f)^[52] 和 S_IV (g)^[34] 介导电子传递机制

Fig. 2 Mechanisms of size sieving (a)^[35], enrichment (b)^[46], free radicals and $^1\text{O}_2$ in one-, two-, and three-dimensional nanostructure (c~e)^[49-50], Mediated electron transfer mechanisms of high valence iron oxidation (f)^[52] and S_IV (g)^[34]

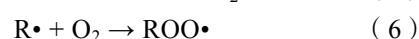
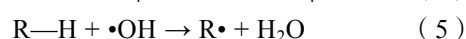
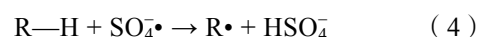
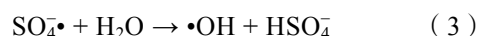
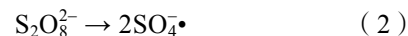
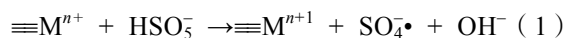
3.2 ROS 的产生及氧化途径

全面识别高级氧化过程产生的 ROS 有助于理解有机污染物的降解机制。PS 的氧化途径分为自由基 ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ 、 $\bullet\text{OH}$) 路径和非自由基 ($^1\text{O}_2$ 、高价金属氧和电子转移) 途径。

3.2.1 自由基途径

在 PMS 和 PDS 氧化过程中, O—O 键裂解产生 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ^[32]。 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 能够与催化界面周围的污染物分子瞬间反应, 表现出更高的降解率。然而, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 在水中的寿命比较短, 影响其扩散和传质。此外, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 对水中的离子、pH 和 NOM 敏感, 易淬灭。在传统的

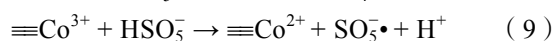
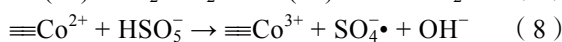
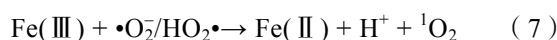
Co_3O_4 NS/PMS 体系和 Mn_3O_4 /PMS 体系中, 污染物的降解主要通过自由基途径实现。反应过程中, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\bullet\text{OH}$ 与有机物反应生成过氧自由基 ($\text{ROO}\bullet$) [式 (1)~(6), 其中, M 为 Co/Fe 等], 其能够加速有机污染物分子的氧化, 表现出更高的降解率^[48]。



3.2.2 非自由基途径

3.2.2.1 $^1\text{O}_2$

纳米受限空间独特的结构和限制位置能够产生以非自由基为主的代谢途径。CNT 纳米通道封装 Co_3O_4 或 Fe_2O_3 活化 PS 产生 $^1\text{O}_2$ (图 2c)。 CoFe_2O_4 @CNT 作为电子穿梭体, 可将电子从有机物转移到 PMS 并产生 $^1\text{O}_2$ ^[30]。同样地, Mn_3O_4 纳米点/g- C_3N_4 纳米片和 $\text{Co@g-C}_3\text{N}_4$ 膜/PMS 也以 $^1\text{O}_2$ 氧化途径为主^[9]。实际上, PMS 氧化有机物是多种 ROS 共同作用的结果。 Co-TiO_x 活化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 、 $^1\text{O}_2$ 和 $\bullet\text{OH}$ ^[20], 蛋黄壳 CoTiO_3 @ Co_3O_4 活化 PMS 产生 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $^1\text{O}_2$, 如图 2d、e 所示^[49]。纳米限域空间中, 金属参与 PMS 活化反应如式 (7)~(9) 所示。



此外, 纳米通道曲率也影响代谢途径。密度泛函理论 (DFT) 计算发现, 纳米受限空间越小, PMS 的 O—O 键和 S—O 键的键长越长, 吸附能 (E_{ads}) 越高, ROS 产生的潜力越大^[20,50]。当纳米通道尺寸减小到埃尺度时, PMS 的 S—O 键更容易裂解产生 $^1\text{O}_2$ 。研究发现, 0.58 nm 是 S—O 键自发裂解生成 $^1\text{O}_2$ 的临界尺寸值^[20]。CHENG 等^[51]使用戊二醛修饰 CNTs 的表面以增加表面羰基密度, 促进了电子转移和 $^1\text{O}_2$ 生成。

3.2.2.2 高价金属和表面结合复合物

高价金属-氧化物种 [Fe(IV)—O、Fe(V)—O 和 Mn(V)—O 等] 也属于非自由基。有机污染物作为电子供体时, 高价金属氧化物种可快速循环氧化, 并持续驱动有机污染物的降解 (图 2f)。PMS 吸附在具有 $\equiv\text{Fe-N}_6$ 配位结构的单原子上, 促进了电子从 Fe 原子向 PMS 的传递, 加速了 $\equiv\text{Fe(IV)-O}$ 的形成。同时, 污染物分子作为电子供体, 将 $\equiv\text{Fe(IV)-O}$ 还原回 $\equiv\text{Fe-N}_6$, 污染物自身得到氧化^[52]。

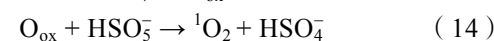
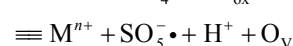
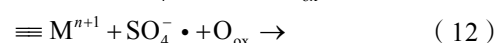
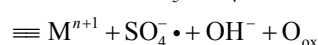
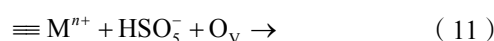
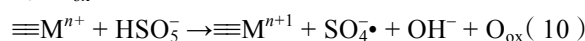
PS 与石墨碳材料 (如生物炭、中孔碳、CNT、碳纳米片) 的 π 体系偶联, 可以生成具有高氧化还原电位的亚稳态复合物^[53]。与表面活性位点的电子转移路径不同, 这些表面受限的配合物通过基于 π 体系的共轭效应使 PS 与碳基材料间形成了特定的电子密度分布, 致使导电碳材料得到电子并攻击有机物, 实现对污染物的非自由基氧化。PMS 与具有高氧化能力的 Cu_2O 或 FeCu_2O 通过外表面相互作用, 也可形成表面限制配合物^[54]。目前, DFT 已被用来确定 PMS-催化剂表面相互作用及活性复合物的形成^[55]。

3.2.2.3 电子转移过程

电子转移是 PS 活化的关键步骤^[56]。活性中心的电子结构决定 PS 活化效果。催化剂/底物的费米

能级差驱动电荷转移和电子重排, 改变活性位点的氧化态。活性位点处于缺电子状态, 可以加速氧化剂和活性位点之间的电子转移。调节纳米通道曲率是改变电子重新分配的最常用方式。高曲率有助于 π -电子密度快速从内表面转移到外表面, 内表面的缺电子状态促进了与 PDS 之间的电子转移^[57]。

此外, 电子缺陷可能成为电子从污染物迁移到氧化剂的“高速公路”。该路径主要通过局部的电子缺陷和配位不饱和的金属位点, 实现电子从污染物到氧化剂的有效转移。例如: 将配位不饱和的铁位点限制在石墨烯中, 增加了活性位点的暴露, 促进了电子转移。表面氧空位 (O_v) 是 NiO-HoMS 活化 PDS 的可能活性位点, 通过化学吸附 PDS 形成 NiO-PDS 复合物, 介导电子重新分配^[43]。H- Co_3S_4 -4.0 中的还原硫物种 (S^{2-} 和 S_2^{2-}) 充当直接电子供体, 形成大量的缺电子硫 (S_v) 增强了对 PMS 的吸引^[34] (图 2g)。限制在纳米空间中的 O_v 和 S_v 加速了 M^{n+} 和 M^{n+1} 之间的氧化还原循环, 改善了电子的积累和传输, 促进复合物形成, 如式 (10)~(14) 所示^[58], 其中, O_{ox} 为氧化态氧物种。



因此, 合理设计和优化纳米催化剂, 提高纳米材料对污染物/氧化剂的吸附和表面复合, 加速污染物和 ROS 间的电子快速传输、降低熵势垒, 在动力学上改善氧化过程。

4 影响纳米限域活化 PS 的因素

4.1 催化剂和氧化剂用量

催化剂用量影响 PS 的活化效果。在一定范围内, 催化剂用量增加, 有机物的降解增强^[59]。当 CoFe_2O_4 @CNT 用量从 0.05 g/L 提高到 0.30 g/L 时, SMX 的降解率从 84% 提高到 95%。高剂量催化剂增加了活性位点数, 纳米空间促进了活性位点的富集和暴露^[30]。值得注意的是, 催化剂负载量过高, 可能造成催化膜偏厚, 膜通量降低。但膜的厚度随着催化剂负载量并非线性变化^[36]。另外, 还应考虑催化剂用量对通道尺寸及限域效应的影响^[41]。

PS 浓度也影响 ROS 的生产, 进而影响降解效果^[9]。总体来说, 降解效果随着 PS 浓度的增大呈先升高后降低的趋势^[29]。在适当范围内, 高浓度 PS

可以产生更多的 ROS, 增加与污染物的接触机会。在 CFSCM/PMS 体系中, PMS 从 0.10 mmol/L 增至 0.25 mmol/L, 4-羟基苯甲酸的去除率从 49.1% 急剧增至 94.0%^[26]。然而, 当 PMS 超过最佳浓度后 (0.05 mmol/L), 反应动力学常数不受 PMS 浓度影响或与初始 PMS 浓度负相关^[54]。综上, 在低 PMS 浓度下, PMS 浓度是有机物降解的限速因子, 而在高 PMS 浓度下, 催化剂的活性位点逐渐饱和, 成为关键因素^[45]。

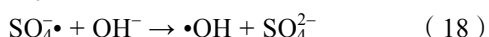
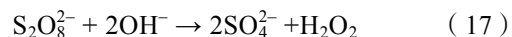
此外, 纳米受限空间内的浓差极化促进了污染物/PMS 在催化活性位点的扩散及 ROS 的短距离传质, 从而提升整体催化效率^[60]。TANG 等^[10]对 NC-IN/PDS 体系的研究表明, 纳米限域对 PDS 的活化作用比系统对活性位点的需求更大。由此可见, 最佳催化剂和氧化剂用量应综合考虑环境背景、污染物特性及纳米限域效应。优化基于纳米限域特征的剂量, 可在实现水处理目标的同时, 减少资源消耗并降低环境污染, 实现高效、可持续的水处理过程。

4.2 pH

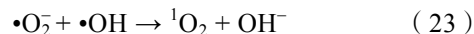
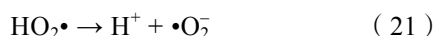
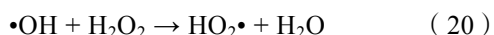
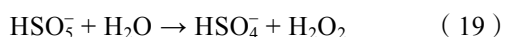
pH 对 ROS 的形成和有机物的降解起重要的作用。初始 pH 直接影响 PMS 的解离及 ROS 的生成。在低 pH 下, PMS 以 HSO_5^- 形式存在, 反应生成 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 或 $\bullet\text{OH}$ ^[36]。强酸条件下, 过量的 H^+ 可能与 $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 和 $\bullet\text{OH}$ 反应生成 HSO_4^- 和 H_2O , 见式 (15) ~ (16)。



当 $\text{pH} > 9$ 时, PDS 被 OH^- 消耗, 生成氧化能力较弱的 SO_4^{2-} , 如式 (17) 所示^[33]。但也有不同的观点认为, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ 与 OH^- 反应生成 $\bullet\text{OH}$ [式 (18)], 扩大了催化剂的选择性^[61]。



在纳米限域空间中, 调节 pH 可有效调控 ROS 的生成和传递, 进一步优化催化效率。如将 FeCo_2O_4 纳米催化剂嵌入陶瓷膜 ($\text{FeCo}_2\text{O}_4\text{-CM}$) 中, 控制 pH 为 3.3~9.0, 可改变纳米通道 (3.0~4.7 nm) 内电子转移途径, 并选择性地生成 $^1\text{O}_2$ [式 (19)~(23)], 使阿特拉津 (ATZ) 的反应速率常数比非限域体系提高 5 个数量级^[62]。同样地, 与单独 PMS 体系相比, ZIF-67/AAO/PMS 和 $\text{CoTiO}_3@\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 具有更好的 pH (pH 3~11) 适应性^[33,49]。这是因为, 纳米受限空间缩短了质子转移距离, 且更容易产生受 pH 影响很小的 $^1\text{O}_2$ ^[45]。



pH 还影响有机物的物种分布和催化剂表面化学^[34]。例如: pH 为 1 时, SMX 以 $[\text{SMX}^+]$ 形式存在; pH 为 11 时, SMX 以 $[\text{SMX}^-]$ 形式存在; 而 pH 为 6 左右时, SMX 主要以分子形式存在。带电荷较少或中性的 SMX 分子与纳米催化剂之间的电斥力较低, 有利于传质^[59]。当 pH 小于零电荷点 (pH_{PZC} , 5.3) 时, 带正电的 $\text{H-Co}_3\text{S}_4\text{-4.0}$ 表面与 PMS 静电吸附形成的络合物可使 TC 降解^[34]。同样, $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CNT}$ 的 pH_{PZC} (3.6) 加速电子传输并促进 NOR 降解^[45]。可见, 环境 pH 和催化剂的 pH_{PZC} 决定了质子转移过程。

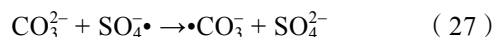
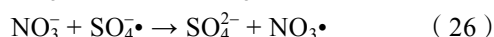
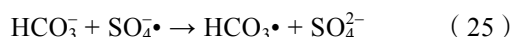
需要指出的是, 酸性条件下, PMS 水解产生的大量 H^+ 导致环境 pH 进一步下降^[33]。特别是纳米受限空间内质子和电荷的传输也会影响环境 pH。因此, pH 对不同体系内不同污染物的降解很大程度上取决于 PMS 水解、污染物的水合特性及催化剂的性质, 应进行全面综合分析^[61]。

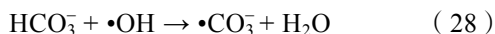
4.3 温度

在纳米限域环境中, 温度不仅影响 ROS 的生成速率和稳定性, 还会与限域结构产生协同作用, 进而加速污染物的降解。一般来说, PMS 化学键的断裂是吸热反应, 在热激活条件下, PMS 可以快速分解生成 ROS, 显著提高纳米限域效应对有机污染物的氧化效率。例如: 在 ZIF-67/AAO/PMS 体系中, 温度从 15 °C 升高到 45 °C 时, RhB 的降解率提高^[63]。也有研究认为, 温度升高引起反应物之间的碰撞频率增加是有机污染物降解的主要原因^[29]。不同的是, NOR 的去除率 (95%) 基本不受温度 (20~40 °C) 影响, 因为催化剂 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{CNT}$ 已充分活化 PMS, 大大削弱了温度的影响, 表观反应速率随温度的升高主要由化学反应速率决定, 而非传质速率^[45]。总体而言, 在纳米限域环境中, 温度升高与 ROS 的生成、扩散及稳定性之间具有复杂而显著的关系。纳米限域结构通过抑制 ROS 的扩散, 降低自身消耗, 使其保持更持久的活性^[6]。

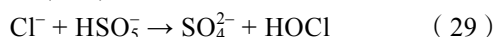
4.4 无机离子

水中普遍存在阴离子 (Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 NO_3^-) 和阳离子 (K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+})。常见的阳离子对 ZIF-67/AAO/PMS 体系基本没有影响^[33]。而阴离子往往会淬灭 PMS 的 $\text{SO}_4^{\bullet-}/\bullet\text{OH}$, 生成活性较弱的自由基, 见式 (24)~(28), 进而降低 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MgSiO}_3/\text{PMS}$ 和 CuFeS_2 改性陶瓷膜活化 PS 体系的催化效果^[26,64]。





在纳米限域环境中, 无机离子与催化剂表面的相互作用被放大。一些无机离子通过与金属络合, 大大减少了高价金属羰基物质的形成, 或与催化剂/污染物相互作用, 减少了活性位点数量。例如: LI 等^[49]研究发现, HPO_4^{2-} 与 Co 位点的结合抑制了 $\text{CoTiO}_3@ \text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 对 RhB 的降解。10 mmol/L H_2PO_4^- 与催化剂相互作用导致 TC 的去除率降低^[36]。RhB 与 CO_3^{2-} 络合造成 ZIF-67/AAO/PMS 对 RhB 的去除率降至 57.35%。而且, 同种无机离子对不同体系的影响完全不同。暴露于 5 mmol/L 的 Cl^- 中, Co-Cu-O NS 膜/PMS 对 BPA 的去除率仅降低 2%^[50], 而 3D $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{PMS}$ 降低了 10%^[61]。与上述观点不同, 由于 $^1\text{O}_2$ 和电子传递作用, 50 mmol/L 的 Cl^- 和 NO_3^- 几乎不会阻碍 NiO-HoM/PS 对 BPA 的降解^[43]。甚至 5 mmol/L 的 Cl^- 使 $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{PMS}$ 的反应速率提高了 1.45 倍^[30]。 HSO_3^- 将 Cl^- 直接氧化为 Cl_2 和 HOCl 等活性氯〔式 (29) 和 (30)〕, 更倾向于攻击 4-羟甲基苯甲酸的富电子结构^[26]。 CO_3^{2-} 反应生成的 $\cdot\text{CO}_3^-$ 可与 MB 的富电子化合物 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 快速反应^[64]。



综上所述, 无机离子在纳米限域催化中既能发挥选择性作用, 又能根据体系特性调节催化效果, 对限域结构的影响较复杂。有针对性地开发纳米受限催化剂, 可促进纳米限域活化 PS 体系在高含盐废水处理领域的应用。

4.5 NOM

NOM 在水体中无处不在, 不可避免地与污染物/催化剂/氧化剂相互作用。纳米限域催化体系对 NOM 具有抗干扰优势。MEI 等^[64]研究发现, 腐植酸屏蔽 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{MgSiO}_3$ 的活性位点, 并竞争 PMS 活化产生的 $\text{SO}_4\cdot^-$ 和 $\cdot\text{OH}$ 。与传统催化反应相比, 纳米限域效应可在纳米尺度上调控纳米通道, 最大限度地阻止 NOM 进入, 降低了 NOM 与有机污染物之间的接触和竞争^[65]。在 3 mmol/L 的 PMS 和质量浓度为 2 mg/L NOM(以碳计)条件下, Co1-GO 膜对 1,4-二噁烷的降解率仍高达 94.5%^[60]。此外, 纳米限域空间能够在不受 NOM 干扰的情况下实现对 PMS 的高效活化, 产生对 NOM 不敏感的 $^1\text{O}_2$ ^[43]。然而, 目前针对纳米限域活化 PS 体系的研究主要是通过添加一些标准 NOM 来探索的, 而非实际水体中的 NOM, 这可能导致纳米限域效应在不同水环境中的表现存在差异。未来需进一步探索纳米限域空间结构在不同实际水体中的 NOM 抗干扰能力, 以验证其对复杂水环境的广泛适用性和高效性。

5 结束语与展望

本文概述了构建纳米限域空间的基材, 阐明了纳米限域活化 PS 降解有机物的效果及机制。纳米限域效应在水处理领域表现出巨大的潜能, 但仍处于实验室研究阶段, 面临很多挑战。

(1) 可调功能纳米催化剂的开发。纳米限域效应很大程度上依赖于催化剂的空间尺度和形态。鉴于现有工程材料孔径分布的随机性和催化中心的不均匀分布, 合理设计和精准构筑具有多功能基团(金属配合物、酶、金属纳米粒子)的可控纳米催化剂, 实现纳米甚至埃尺度的精确调控, 以提高活性中心和活性位点的动态可调性。

(2) 加强中间和过渡态研究。纳米限域下有机物的氧化过程是动态变化的, 再加上氧化反应很快, 忽略了中间产物、自由基转化、界面电子移动和能垒变化等过渡态信息。然而, 这些信息对于纳米限域高级氧化系统开发、反应过程和参数调控以及二次污染防治, 都具有重要的意义, 需要加强。

(3) 先进检测/分析技术的开发和应用。DFT 计算提高了人们对纳米限域效应的认可和理解, 但无法解释一些特异现象, 如中性分子在纳米限域下表现出带电分子的特性, 纳米空间内形成了由固相核和液态壳构成的独特核壳结构等, 需开发或运用先进检测/分析技术来深入探究其作用机制。

(4) 开展长期实际应用研究。当前纳米限域效应研究仍处于实验室阶段, 以单一目标污染物的理想废水为主。然而, 水处理实际应用与实验室研究明显不同。实际水/废水是由 NOM、无机盐和多种污染物构成的复杂体系, 与催化剂/PMS/目标污染物之间发生复杂的相互作用, 有必要开展一系列中试或实际规模的研究来评价氧化效果和安全性, 为其工程应用提供依据。

参考文献:

- [1] WANG J H (王佳豪), TIAN T (田滔), LI J C (李家成), *et al.* Research progress on removal of antibiotic resistant bacteria and genes in water by photochemical AOPs[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 889-897.
- [2] GAO L W, GUO Y, ZHAN J H, *et al.* Assessment of the validity of the quenching method for evaluating the role of reactive species in pollutant abatement during the persulfate-based process[J]. *Water Research*, 2022, 221: 118730.
- [3] WEI Y, MIAO J, GE J X, *et al.* Ultrahigh peroxymonosulfate utilization efficiency over CuO nanosheets via heterogeneous Cu(III) formation and preferential electron transfer during degradation of phenols[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 8984-8992.
- [4] LIU S Y, LAI C, ZHOU X R, *et al.* Peroxydisulfate activation by sulfur-doped ordered mesoporous carbon: Insight into the intrinsic relationship between defects and $^1\text{O}_2$ generation[J]. *Water Research*,

- 2022, 221: 118797.
- [5] DAI J J, ZHANG H B. Recent advances in catalytic confinement effect within micro/meso-porous crystalline materials[J]. *Small*, 2021, 17(22): 2005334.
 - [6] LYU Q V, CUI L L, ASIF M B, *et al.* Membrane-based nanoconfined heterogeneous catalysis for water purification: A critical review[J]. *Water Research*, 2023, 230: 119577.
 - [7] ZHEN Y F, SUN Z Q, QIE H, *et al.* Selectively efficient removal of micropollutants by N-doped carbon modified catalytic ceramic membrane: Synergy of membrane confinement and surface reaction[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2023, 324: 122188.
 - [8] YANG Z C, QIAN J S, YU A Q, *et al.* Singlet oxygen mediated iron-based Fenton-like catalysis under nanoconfinement[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(14): 6659-6664.
 - [9] 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.
 - [10] TANG M, WAN J Q, WANG Y, *et al.* Overlooked role of void-nanoconfined effect in emerging pollutant degradation: Modulating the electronic structure of active sites to accelerate catalytic oxidation[J]. *Water Research*, 2024, 249: 120950.
 - [11] LIN S H (林少华), WU H X (武海霞), GAO L P (高莉苹), *et al.* Current status and future prospects of modified carbon nanotube and its composite materials application for wastewater treatment[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(6): 3466-3479.
 - [12] WANG Z Y (王志永), SHI Z J (施祖进), GU Z N (顾镇南). New phenomena of materials confined in nano space[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2009, 21(11): 2435-2444.
 - [13] ZHANG S, HEDTKE T, ZHOU X, *et al.* Environmental applications of engineered materials with nanoconfinement[J]. *ACS ES & T Engineering*, 2021, 1(4): 706-724.
 - [14] CHEN L K, HUANG Y F, ZHOU M L, *et al.* Enhanced peroxymonosulfate activation process based on homogeneously dispersed iron and nitrogen active sites on a three-dimensional porous carbon framework[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126537.
 - [15] YAO Y J, YIN H Y, GAO M X, *et al.* Electronic structure modulation of covalent organic frameworks by single-atom Fe doping for enhanced oxidation of aqueous contaminants[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019, 209: 115211.
 - [16] OTURAN M A, AARON J J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, 44(23): 2577-641.
 - [17] HUANG L Z, ZHOU C, SHEN M L, *et al.* Persulfate activation by two-dimensional MoS₂ confining single Fe atoms: Performance, mechanism and DFT calculations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 389: 122137.
 - [18] YE J, DAI J D, YANG D Y, *et al.* Interfacial engineering of vacancy-rich nitrogen-doped Fe₃O₄@MoS₂ Co-catalytic carbonaceous beads mediated non-radicals for fast catalytic oxidation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 421: 126715.
 - [19] NIE F, XU W Y, ZHANG D, *et al.* 3D hierarchical local heterojunction as ultra-highly efficient Fenton-like catalyst: Mechanism of coupling the proton-coupled electron transfer under nanoconfinement effect[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107604.
 - [20] 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.
 - [21] ZHANG M, LUO R, WANG C H, *et al.* Confined pyrolysis of metal-organic frameworks to N-doped hierarchical carbon for non-radical dominated advanced oxidation processes[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(20): 12547-12555.
 - [22] HE Y Z, WANG Z W, WANG H, *et al.* Confinement of ZIF-derived copper-cobalt-zinc oxides in carbon framework for degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 440: 129811.
 - [23] CHI H Y, LI C J, HUANG M, *et al.* Targeted accumulation and spatial confinement effect of Fe(II)-MOFs@MIP for efficiently removing low concentration dibutyl phthalate[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 424: 130367.
 - [24] ZHOU S J, SONG C J, KONG W G, *et al.* Effects of synergetic effect between Co and γ -Fe₂O₃ in confined silica matrix of MCM-41 on the formation of free radicals for the advanced oxidation technology[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527: 146853.
 - [25] CHENG J Y, ROSS C A, THOMAS E L, *et al.* Templated self-assembly of block copolymers: Effect of substrate topography[J]. *Advanced Materials*, 2010, 15(19): 1599-1602.
 - [26] ZHANG J J, ZHOU Y F, FANG Y Z, *et al.* Chalcopyrite functionalized ceramic membrane for micropollutants removal and membrane fouling control via peroxymonosulfate activation: The synergy of nanoconfinement effect and interface interaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 658: 714-727.
 - [27] SHAHZAD A, ALI J, IFTHIKAR J, *et al.* Non-radical PMS activation by the nanohybrid material with periodic confinement of reduced graphene oxide (rGO) and Cu hydroxides[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 392: 122316.
 - [28] ALI J, SHAHZAD A, WANG J, *et al.* Modulating the redox cycles of homogenous Fe^(III)/PMS system through constructing electron rich thiomolybdate centres in confined layered double hydroxides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127242.
 - [29] ZHOU Q Q, HONG P D, SHI X, *et al.* Efficient degradation of tetracycline by a novel nanoconfinement structure Cu₂O/Cu@MXene composite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 448: 130995.
 - [30] GU S Y, WANG M, LI L, *et al.* Unravelling the synergism of carbon nanotubes encapsulated CoFe₂O₄ for efficiently activating peroxymonosulfate to degrade sulfamethoxazole[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 337: 126318.
 - [31] WANG J, LYU H, TONG X D, *et al.* Modulation of radical and nonradical pathways via modified carbon nanotubes toward efficient oxidation of binary pollutants in water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 459: 132334.
 - [32] CHEN Y, ZHANG G, LIU H J, *et al.* Confining free radicals in close vicinity to contaminants enables ultrafast Fenton-like processes in the interspacing of MoS₂ membranes[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2019, 58(24): 8134-8138.
 - [33] WANG M X, SUN Y J, HUANG C, *et al.* Nanoporous anodic aluminum oxide-confined ZIF-67 for efficiently activating peroxymonosulfate to degrade organic pollutants[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 318: 123946.
 - [34] YANG J, LIU Y, DAI J D. The structure-dependent performance and peroxymonosulfate activation mechanism of vacancy-rich Co₃S₄ hollow nanocages for water purification[J]. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 684: 133083.
 - [35] 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.
 - [36] ASIF M B, KIM S J, NGUYEN T S, *et al.* Highly efficient micropollutant decomposition by ultrathin amorphous cobalt-iron oxide nanosheets in peroxymonosulfate-mediated membrane-confined

- catalysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 485: 149352.
- [37] HOU J F, LIN J L, FU H Y, *et al.* Vitamin B₁₂ derived CoCN_x composite confined in SBA-15 as highly effective catalyst to activate peroxymonosulfate for naproxen degradation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 124344.
- [38] YAO Y J, LIAN C, HU Y, *et al.* Heteroatoms doped metal iron-polyvinylidene fluoride (PVDF) membrane for enhancing oxidation of organic contaminants[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 338: 265-273.
- [39] WANG Z, MENG C C, ZHANG W, *et al.* Honeycomb-like holey Co₃O₄ membrane triggered peroxymonosulfate activation for rapid degradation of organic contaminants[J]. Science of the Total Environment, 2022, 814: 152698.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] ZHANG Q Z, ZHOU T L, YE X C, *et al.* N-doped carbon polyhedron-modified Co@N-doped carbon nanotube with enhanced ¹O₂ production for selective removal of organic pollutants[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 344: 127190.
- [43] WANG G, WANG K, LIU Z Y, *et al.* Hollow multi-shelled NiO nanoreactor for nanoconfined catalytic degradation of organic pollutants via peroxydisulfate activation[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2023, 325: 122359.
- [44] ZHANG J, MA Y L, SUN Y G, *et al.* Ultrahigh-flux 2D CoO@MoS₂ composite membrane activated peroxymonosulfate through enhanced electron transfer for rapid degradation of refractory benzotriazole[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 471: 144837.
- [45] LIU B M, SONG W B, WU H X, *et al.* Degradation of norfloxacin with peroxymonosulfate activated by nanoconfinement Co₃O₄@CNT nanocomposite[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125498.
- [46] FAUCHER S, ALURU N, BAZANT M Z, *et al.* Critical knowledge gaps in mass transport through single-digit nanopores: A review and perspective[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123(35): 21309-21326.
- [47] XIAO J P, PAN X L, ZHANG F, *et al.* Size-dependence of carbon nanotube confinement in catalysis[J]. Chemical Science, 2017, 8(1): 278-283.
- [48] WANG Q W, LI Y, SHEN Z L, *et al.* Facile synthesis of three-dimensional Mn₃O₄ hierarchical microstructures for efficient catalytic phenol oxidation with peroxymonosulfate[J]. Applied Surface Science, 2019, 495: 143568.
- [49] LI H T, GAO Q, WANG G S, *et al.* Fabricating yolk-shell structured CoTiO₃@Co₃O₄ nanoreactor via a simple self-template method toward high-performance peroxymonosulfate activation and organic pollutant degradation[J]. Applied Surface Science, 2021, 536: 147787.
- [50] MENG C C, WANG Z, ZHANG W, *et al.* Laminar membranes assembled by ultrathin cobalt-copper oxide nanosheets for nanoconfined catalytic degradation of contaminants[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 449: 137811.
- [51] CHENG X, GUO H G, ZHANG Y L, *et al.* Non-photochemical production of singlet oxygen via activation of persulfate by carbon nanotubes[J]. Water Research, 2017, 113: 80-88.
- [52] WANG Z W, WANG W L, WANG J, *et al.* High-valent iron-oxo species mediated cyclic oxidation through single-atom Fe-N₆ sites with high peroxymonosulfate utilization rate[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2022, 305: 121049.
- [53] LI S Y (李顺阳), DAI C M (代朝猛), ZHANG J B (张峻博), *et al.* Research advances on activation of persulfates by carbon materials for degradation of organic pollutants[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2025, 42(6): 1161-1173, 1230.
- [54] LI H R, TIAN J Y, XIAO F, *et al.* Structure-dependent catalysis of cuprous oxides in peroxymonosulfate activation via nonradical pathway with a high oxidation capacity[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 385: 121518.
- [55] CHEN F, LIU L L, CHEN J J, *et al.* Efficient decontamination of organic pollutants under high salinity conditions by a nonradical peroxymonosulfate activation system[J]. Water Research, 2021, 191: 116799.
- [56] CHENG X, GUO H G, ZHANG Y L, *et al.* Insights into the mechanism of nonradical reactions of persulfate activated by carbon nanotubes: Activation performance and structure-function relationship[J]. Water Research, 2019, 157: 406-414.
- [57] JIN Y H, ZHANG Q Q, ZHANG Y Q, *et al.* Electron transfer in the confined environments of metal-organic coordination supramolecular systems[J]. Chemical Society Reviews, 2020, 49(15): 5561-5600.
- [58] YE J, WANG Y, LI Z G, *et al.* 2D confinement freestanding graphene oxide composite membranes with enriched oxygen vacancies for enhanced organic contaminants removal via peroxymonosulfate activation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 417: 126028.
- [59] BAO Y P, TIAN M, LUA S K, *et al.* Spatial confinement of cobalt crystals in carbon nanofibers with oxygen vacancies as a high-efficiency catalyst for organics degradation[J]. Chemosphere, 2020, 245: 125407.
- [60] WU X H, RIGBY K, HUANG D H, *et al.* Single-atom cobalt incorporated in a 2D graphene oxide membrane for catalytic pollutant degradation[J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56(2): 1341-1351.
- [61] CHEN C J (陈丛瑾), HUANG L B (黄丽斌), FAN H (范辉), *et al.* Preparation of MnFe₂O₄-CR and its activation performance on peroxymonosulfate for tetracycline hydrochloride degradation[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(7): 1570-1580.
- [62] XU P, WEI R, WANG P, *et al.* A Nanoconfined FeCo₂O₄-embedded ceramic membrane regulates electron transfer in peroxymonosulfate activation to selectively generate singlet oxygen for water decontamination[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 58(39): 17464-17474.
- [63] WANG J L, WANG S Z. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1502-1517.
- [64] MEI Y Q, QI Y, LI J Q, *et al.* Construction of yolk/shell Fe₃O₄@MgSiO₃ nanoreactor for enhanced Fenton-like reaction via spatial separation of adsorption sites and activation sites[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 113: 363-371.
- [65] 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.