

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.04.004

单原子催化剂驱动非均相催化臭氧氧化效能与机制

许入义, 王希桐, 黄嘉欣, 刘洋, 于水利

(同济大学环境科学与工程学院 污染控制与资源化研究国家重点实验室,
上海 200092)

摘要: 非均相催化臭氧氧化(HCO)技术因其高效降解污染物的能力成为研究热点,但其发展与应用受限于催化剂活性位点密度低与臭氧传质效率不足等问题。单原子催化剂(SACs)因其高原子利用率、独特的电子结构和均匀的活性位点分布,为优化臭氧活化路径提供了新的方案。介绍了SACs在HCO体系中的研究进展,解析了原子层沉积、热解及湿化学法等不同SACs制备方法对其催化性能的影响,阐明其配位环境(中心原子种类、负载量及基质材料)对O₃活化与污染物降解效能的构效关系,并揭示O₃在SACs表面的吸附-活化机制,为精准调控SACs催化活性与稳定性提供理论与技术支持。

关键词: 污染物降解; 单原子催化剂; 非均相催化; 臭氧氧化; 吸附-活化机制

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)04-0027-07

Catalytic Efficiency and Mechanisms of Single-atom Catalysts in Heterogeneous Catalytic Ozonation

XU Ruyi, WANG Xitong, HUANG Jiaxin, LIU Yang, YU Shuili

(State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Recycling, School of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Heterogeneous catalytic ozonation (HCO) has emerged as a research hotspot due to its high efficiency in pollutant degradation. However, its development and application are constrained by challenges such as low density of active catalytic sites and inefficient ozone mass transfer. Single-atom catalysts (SACs), characterized by maximized atomic utilization, unique electronic configurations, and uniformly distributed active sites, offer a promising solution for optimizing ozone activation pathways. This review presents recent advances in SACs applied to HCO systems, analyzing the impact of synthesis strategies—including atomic layer deposition (ALD), pyrolysis, and wet-chemical methods—on their catalytic performance. We elucidate the structure-activity relationships between SACs' coordination environment (e.g., central metal species, loading, and substrate materials) and their efficacy in ozone activation and pollutant degradation. Furthermore, the adsorption-activation mechanisms of ozone on SACs surfaces are systematically deciphered, providing theoretical and technical insights for precisely regulating catalytic activity and stability.

Keywords: pollutant degradation; single-atom catalysts; heterogeneous catalysis;

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52170011)

通信作者: 于水利 E-mail: ysl@tongji.edu.cn

ozonation; adsorption-activation mechanism

非均相催化臭氧氧化(HCO)兼具臭氧直接氧化与活性自由基介导间接氧化的协同作用,被广泛用于制药废水、印染废水等复杂体系的深度处理^[1]。其反应机制的核心在于催化剂表面活性位点对臭氧分子的定向活化,实现有机污染物的高效矿化。目前,HCO体系催化剂主要分为金属基与非金属基两类,其中金属基催化剂因具有可精准调控的活性位点而成为研究重点^[2]。然而,传统金属氧化物催化剂(如 MnO_2 、 TiO_2)存在活性位点密度低、臭氧传质受限等问题,限制了臭氧在催化剂表面向高活性自由基(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$)的转化效率,从而影响其深度氧化污染物的能力^[3]。

近年来,单原子催化剂(SACs)的突破性发展,为解决此类问题提供了新的思路。SACs通过将金属活性中心以原子级分散形式锚定于载体[如碳基材料、石墨相氮化碳($g\text{-C}_3\text{N}_4$)、金属氧化物],不仅实现了接近100%的原子利用率,其独特的金属-载体电子相互作用更显著提升了催化稳定性^[4]。在HCO体系中,SACs通过原子级活性位点的电子结构调控,为优化臭氧活化路径提供了创新解决方案。例如,Wang等^[5]利用单原子 $\text{Co}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂,通过强化 O_3 在 Co-N_3 位点的吸附解离,将 $\cdot\text{OH}_{\text{free}}$ 与 $\cdot\text{OH}_{\text{ad}}$ 的协同产率提升至传统催化剂的4.2倍;Rad等^[6]通过密度泛函理论(DFT)计算证实,Pt单原子对 O_3 的d带中心调控可使 O-O 键断裂能降至0.68 eV,显著加速活性氧自由基(ROS)的生成。

介绍了SACs在HCO体系中的最新研究进展,聚焦于SACs制备策略创新对SACs催化性能的影响、SACs结构特性(中心金属种类、负载率、基质材料)对HCO体系中污染物去除效能的影响、 O_3 在SACs上的吸附构型与活化机制,从原子尺度揭示活性位点与臭氧催化氧化效率的关联机制,为新一代高效催化臭氧氧化技术的设计提供参考。

1 HCO体系的特点与挑战

HCO是一种广泛应用于水处理的高级氧化技术,旨在解决单一臭氧氧化的低效率、选择性氧化和副产物生成等问题。HCO催化剂主要分为金属基催化剂和非金属催化剂。金属基催化剂包括金属氧化物和金属/金属氧化物-载体复合材料,其活

性与金属氧化还原对(如 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$)、Lewis酸位、表面羟基和氧空位等因素相关^[7]。相较于均相催化,HCO避免了催化剂流失,提升了循环利用率,且具有低 O_3 消耗与少副产物的优势,但其发展仍面临以下挑战:①金属氧化还原循环速率慢导致高价金属积累,抑制活性;②多金属催化剂虽能加速电子转移,但无法完全阻断电子流失;③酸性条件下金属浸出可能引发二次污染^[8]。未来需优化催化剂结构,提升氧化还原效率与电子迁移能力,以推动HCO技术在水处理中的规模化应用。

2 SACs的结构特性与制备策略

2.1 结构特性

SACs因其高原子利用率、独特的电子结构和均匀的活性位点分布,在催化领域展现出优异的性能。其主要结构特性包括:①金属中心以单原子形式均匀分散在载体表面,避免了传统纳米催化剂中团聚导致的活性位点减少;②通过强配位键(如金属-氮键、金属-氧键)稳定单原子结构,提升催化剂的稳定性;③具备可调控的微环境,可通过改变配体类型、配位数或载体性质优化单原子中心的配位环境,从而调节催化活性。

2.2 制备策略

SACs的制备需克服金属原子团聚与高负载量、结构稳定性的平衡难题。单原子高表面能易引发奥斯特瓦尔德熟化,导致活性下降。近年来,原子层沉积(ALD)、热解和湿化学法等技术的突破为SACs在HCO体系中的应用奠定了基础。

ALD通过前驱体与基底活性位点的饱和吸附,可实现催化材料的原子级可控制备。例如,调控三甲基(甲基环戊二烯基)铂(IV)/氧气($\text{MeCpPtMe}_3/\text{O}_2$)体系的ALD循环次数(50~150次),可将石墨烯表面Pt颗粒尺寸控制在0.5~4.0 nm,以构建单原子-纳米颗粒多级催化体系^[9]。热解利用高温(600~1000 °C)诱导金属前驱体分解,结合载体限域抑制团聚。例如,多金属杂化热解[如 Zn/Co 掺杂沸石咪唑酯骨架($\text{Zn}/\text{Co-ZIF}$)]通过 Zn^{2+} 隔离Co原子,挥发后形成氮空位稳定单原子,实现Co从纳米颗粒到单原子的梯度调控^[10]。湿化学法通过配位作用抑制团聚,兼具低成本与可扩展性。Guo等^[11]通过共沉

淀法制备铁单原子催化剂(Fe-SAC),并利用真空抽滤将其均匀负载于聚四氟乙烯(PTFE)膜上,形成具有高分散性与催化活性的功能性膜材料。

SACs合成策略的优化可显著提升HCO体系的效能。ALD与热解技术通过精确调控金属位点的配位及电子结构,可提升O₃活化效率。改进的湿化

学法能够实现SACs的规模化制备,为工业催化臭氧氧化提供高效、经济的方案。

3 SACs驱动臭氧降解污染物的效能与因素

3.1 污染物降解效能

在非均相臭氧催化中,SACs相比传统催化剂展现出更优的污染物去除性能^[12-19],具体见表1。

表1 SACs与传统催化剂在非均相催化臭氧降解污染物中的效能对比

Tab.1 Performance comparison of SACs and traditional catalysts in heterogeneous catalytic ozonation for pollutant degradation

| 催化剂种类 | 体系 | 污染物 | 主要实验条件 | 去除效能/% |
|--|----------------|-------|--|-----------|
| 金属有机框架(MOFs)材料 | O ₃ | 诺氟沙星 | MOFs:0.05~0.20 g/L;诺氟沙星:10~30 mg/L;O ₃ :3.0~6.0 mg/min;时间:7~60 min | 25.6~56.7 |
| Fe ₂ O ₃ /SBA-15型有序介孔硅材料 | O ₃ | 布洛芬 | Fe ₂ O ₃ /SBA-15:1.5 g/L;布洛芬:10 mg/L;O ₃ :30 mg/L;时间:5~60 min | 48 |
| Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ | O ₃ | 双氯芬酸 | Co ₃ O ₄ /Al ₂ O ₃ :20 g/L;双氯芬酸:10 mg/L;O ₃ :20 mg/L;时间:0~120 min | 50 |
| 单原子Fe-NC | O ₃ | 磺胺甲噁唑 | Fe-NC:0.1 g/L;磺胺甲噁唑:10 mg/L;O ₃ :(15±1) mg/L;时间:60 min | 72.8 |
| 单原子Co-NC | O ₃ | 磺胺甲噁唑 | Co-NC:0.1 g/L;磺胺甲噁唑:10 mg/L;O ₃ :(15±1) mg/L;时间:60 min | 99.1 |
| Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ | O ₃ | 草酸 | Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ :1.25 g/L;草酸:0.72 g/L;O ₃ :30 mg/L;时间:180 min | 30 |
| Pt-碳纳米管 | O ₃ | 草酸 | Pt-碳纳米管:0.1 g/L;草酸:1 mmol/L;O ₃ :20 mg/min;时间:30 min | 52.2 |
| 活性炭 | O ₃ | 水杨酸 | 活性炭:0.5 g/L;水杨酸:20 mg/L;O ₃ :50 mg/L;时间:180 min | 40 |
| 铁氮共掺杂碳/氧化铝复合材料(Fe-N-CAF-h) | O ₃ | 草酸 | Fe-N-CAF-h:1.25 g/L;水杨酸:720 mg/L;O ₃ :30 mg/L;时间:180 min | 69~70 |

如表1所示,在草酸降解实验中,Fe-N-CAF-h对草酸的去除率达69%~70%;在另一体系中,活性炭对其去除率为40%,而Pt-碳纳米管对其去除率为52.2%^[12-14]。在抗生素去除方面,单原子Co-NC催化剂(NC为碳氮骨架材料)去除率高达99.1%,远超传统催化剂(Fe₂O₃/SBA-15型有序介孔硅材料、Co₃O₄/Al₂O₃)的48%~50%^[15-18]。这些结果表明,尽管实验条件存在一定差异,但SACs在不同体系中仍普遍展现出优越的催化性能。这一优势主要归因于SACs高度分散的原子活性位点与优化的电子结构,显著提升了臭氧活化与活性氧生成。

3.2 催化剂配位环境对污染物降解效能的影响

① 中心金属种类的影响

SACs的金属种类是调控臭氧活化与污染物降解的关键,Fe、Co、Cu、Ni单原子催化剂表现出明显的活性差异。例如,在Fe₅-NC中,Fe-N₄位点促进O_{ads}和¹O₂生成,反应60 min对草酸的去除率为59%~63%^[20];Co-C₃N₄因O₃活化能力强,对草酸的去除率达100%^[5];Cu-CN凭借Cu-N位点优势,对草酸的去除率可达97%^[5]。相比之下,Mn、Ni基催化剂活性偏低,受限于其金属中心电子结构,对污染物

的降解能力较差。

② 中心金属负载率的影响

金属单原子负载率显著影响污染物降解效率。例如,Fe₅-NC对草酸的去除率为59%~63%^[15],Fe-N-CAF-h负载率提升至1.51%后,对草酸的去除率增至69%~70%^[14]。而Mn-NC负载率从0.08%增至4.00%时,对草酸的去除率反降至45%~65%^[5,21],说明过高负载会阻塞活性位点或引发团聚,削弱催化效果。因此,优化负载率与活性位点平衡,对提升自由基生成和整体催化效率至关重要。

③ 基质材料的影响

催化剂基质材料在HCO体系中影响催化性能,不同材料提供不同的电子传输路径。碳基SACs(如Fe-NC、Co-NC)通过调控N掺杂位点,高效活化O₃,反应60 min对污染物的去除率达72.8%~99.1%^[15]。金属氧化物负载SACs(如Fe-CeO₂)利用氧空位促进O₃吸附分解,对4-氯苯酚的去除率达100%^[22]。在光催化体系中,Ag-g-C₃N₄借助Ag捕获光生电子,仅用11 min即实现80%~83%的污染物去除率^[23]。总体来看,碳基材料适合构筑高分

散、高稳定性的 SACs, 氧化物载体和 MOFs 衍生材 不同 SACs 驱动臭氧活化去除污染物的效 能^[5,14-15,21-30]见表 2。

表 2 SACs 驱动臭氧活化去除污染物的效能

Tab.2 Efficiency of SACs-driven ozone activation for pollutant removal

| SACs 种类 | 金属负 载率/% | 体系 | 污染物 | 主要实验条件 | 去除效 能/% | 催化机理 |
|---|----------|--|---------|--|----------|--|
| Fe ₅ -NC | 0.65 | O ₃ | 草酸 | Fe ₅ -NC:0.1 g/L;草酸:9 mg/L;O ₃ :2.7 mg/L;时间:60 min | 59 ~ 63 | Fe-N ₄ 位点促进吸附态 氧(O _{ads})和 ¹ O ₂ 生成 |
| Co-C ₃ N ₄ | 0.07 | O ₃ | 草酸 | Co/Mn/Ni-C ₃ N ₄ :0.1 g/L;草酸:2 mmol/L; O ₃ :30 mg/L;时间:60 min | 100 | 金属单原子促进 O _{ads} 和 O ₂ 生成 |
| Mn-C ₃ N ₄ | 0.08 | O ₃ | 草酸 | | 64.9 | |
| Ni-C ₃ N ₄ | 0.08 | O ₃ | 草酸 | | 66.4 | |
| Mn-C ₃ N ₄ | 4.00 | O ₃ | 草酸 | Mn-C ₃ N ₄ :0.1 g/L;草酸:100 mg/L; O ₃ :20 mg/L;时间:60 min | 45 ~ 65 | Mn-N ₄ 位点促进 ·OH 生 成 |
| Fe-N-CAF-h | 1.51 | O ₃ | 草酸 | Fe-N-CAF-h:4.0 g/L;草酸:25 mg/L; O ₃ :100 mg/L;时间:60 min | 69~70 | Fe(III)-N ₂ O ₂ -C 促进 O ₃ 分解 |
| Cu-CN | 5.20 | O ₃ | 草酸 | Cu-CN:0.1 g/L;草酸:100 mg/L; O ₃ :20 mg/L;时间:20 ~ 60 min | 97 | Cu-N 位点促进 ·OH 生 成 |
| Co-NC | 2.82 | O ₃ | 磺胺甲 噁唑 | Co/Ni/Fe/Mn-NC:0.1 g/L;磺胺甲噁唑: 10 mg/L;O ₃ :(15±1) mg/L;时间:20 ~ 60 min | 99.1 | 金属单原子促进 O _{ads} 和 O ₂ 生成 |
| Ni-NC | 3.40 | O ₃ | 磺胺甲 噁唑 | | 76.3 | |
| Fe-NC | 3.86 | O ₃ | 磺胺甲 噁唑 | | 72.8 | |
| Mn-NC | 3.14 | O ₃ | 磺胺甲 噁唑 | | 74.6 | |
| Fe-gCN | 9.10 | O ₃ /光 催化 | 草酸 | Fe-gCN:1 g/L;草酸:1 mmol/L; O ₃ :21 mg/L;时间:60 min | 100 | O ₃ 捕获光生电子 |
| Fe-CeO ₂ | 5.00 | O ₃ /光 催化 | 4-氯 苯酚 | Fe-CeO ₂ :0.33 g/L;4-氯苯酚:50 mg/L; O ₃ :1.6 mg/min;时间:9 min | 100 | 氧空位促进 O ₃ 吸附与分 解 |
| 石墨相氮化碳/掺铁有序介孔硅 复合材料(g-C ₃ N ₄ /Fe-MCM-48) | 5.00 | O ₃ /光 催化 | 阿奇 霉素 | g-C ₃ N ₄ /Fe-MCM-48:0.2 g/L;阿奇霉素: 50 mg/L;O ₃ :50 mg/h;时间:11 min | 97 ~ 99 | 单原子 Fe 作为电子受体 促进 O ₃ 分解 |
| Ag-g-C ₃ N ₄ | 4.00 | O ₃ /光 催化 | 对乙酰 氨基酚 | Ag-g-C ₃ N ₄ :0.25 g/L;对乙酰氨基酚:10 mg/L;O ₃ :50 mg/h;时间:120 min | 80 ~ 83 | Ag 作为光生电子受体并 促进 O ₃ 分解 |
| Co-C ₃ N ₄ | 8.50 | O ₃ /光 催化 | 草酸 | Co-C ₃ N ₄ :0.1 g/L;草酸:2 mmol/L; O ₃ :30 mg/L;时间:60 min | 98 ~ 100 | Co 原子诱导空穴俘获态 并加速 O ₃ 分解 |
| 球磨 CuSi 催化剂(CuSi-BM ₆₀) | 2.50 | O ₃ / H ₂ O ₂ | 四环素 | CuSi-BM ₆₀ :0.1 g/L;四环素:1 mmol/L; O ₃ :(15±1) mg/L;时间:60 min | 60 ~ 72 | O ₃ 攻击 Si-O...Cu...O- OH ⁺ 复合物 |
| 钴/有序介孔碳复合材料 (Co/CMK-3) | 3.60 | O ₃ / PMS | 对乙酰 氨基酚 | Co/CMK-3:0.02 g/L;对乙酰氨基酚: 10 mg/L;O ₃ :50 mg/h;时间:30 min | 75 ~ 79 | Co 原子与 N-杂环促进 PMS 和 O ₃ 分解 |

注: Cu-CN 中 CN 为碳氮骨架材料;PMS 为过一硫酸盐。

4 O₃ 在 SACs 上的吸附与活化机制

4.1 O₃ 吸附构型与活化路径

O₃ 在 SACs 表面的吸附能及配位模式由其与中心金属的结合能、配位微环境共同决定。以氮配位 SACs 为例, O₃ 吸附能遵循 NiN₄(-1.65 eV) > CoN₄(-2.79 eV) > MnN₄(-2.99 eV) 的递减趋势, 但吸附构型差异显著。O₃ 在 SACs 上的吸附构型如图 1 所示。

由图 1 可知, O₃ 在 SACs 表面吸附后会形成 O_{ads} 并释放 O₂, O_{ads} 可进一步与 O₃ 结合, 结合方式分为端对型(Pauling 型)端基吸附(单 O 原子锚定于金属位点)和侧对型(Griffiths 型)侧向吸附(双 O 原子与金属结合)^[5]。O_{ads} 作为关键中间体, 可触发 3 类反应: ①直接氧化污染物; ②捕获质子形成 ·OH; ③与 O₃ 耦合形成 *O—O 复合物^[31-32]。尽管液相体系中的原位拉曼光谱已证实 O_{ads} 的存在^[24,33], 其向不同活性氧

的转化过程仍待进一步研究。

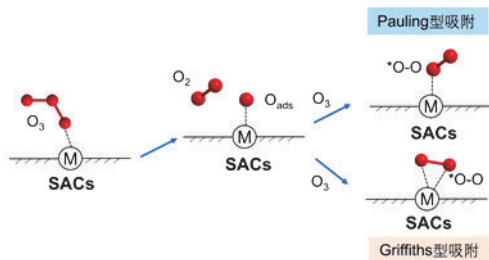


图1 O_3 在SACs上的吸附构型

Fig.1 Adsorption configurations of O_3 on SACs

4.2 催化剂配位环境对 O_3 吸附-活化的调控机制

配位环境对SACs性能的调控主要体现在电子结构优化与稳定性提升双重作用上。一方面,电子结构直接影响催化活性,例如Co- N_2 位点因高电子密度使O—O键长(l_{O-O})显著延长至1.507 Å(对比Co- N_3 的1.476 Å与Co- N_4 的1.475 Å, 1Å=1×10⁻¹⁰ m),从而降低 O_3 解离的能垒;而富电子的Fe-吡啶,因其 N_4 结构相较于 N_3 配位模式具有更强的电荷转移能力,故展现出更高的催化活性^[34]。另一方面,配位环境通过强金属-载体相互作用(如Fe- N_4 中的共价键合)抑制活性金属的浸出,显著提升SACs的循环稳定性。此外,表面限域效应可缩短活性氧物种(如 $\cdot OH_{ads}$)与污染物的作用距离,减少自由基自淬灭。例如,单原子Co位点较Mn位点更易生成 $\cdot OH_{ads}$,表明金属种类对活性氧演化路径具有选择性调控作用^[35]。这种电子结构与稳定性协同优化的策略为SACs的设计与性能提升提供了理论依据。

需要指出的是,当前SACs催化臭氧氧化机理的研究中,部分结论仍基于自由基淬灭法等间接手段。然而,该方法在常规催化体系中已被证实存在干扰风险,可能影响对活性物种及反应路径的准确判断^[36],在SACs体系中的适用性亦需审慎评估。针对文中所引用的表面氧化与液相氧化机制,多数研究结合电子顺磁共振(EPR)、原位拉曼(Raman)或漫反射红外傅里叶变换光谱(DRIFTS)等技术对界面活性物种进行表征,并辅以DFT模拟进行机理推演。

5 结论与展望

SACs凭借高原子利用率和均匀活性位点,展现出优异的催化性能。在制备上,ALD、热解、湿化学等方法均可有效避免金属团聚,提升稳定性与活性。然而,其成本较高、工艺复杂、规模化困难等问

题仍制约其实际应用。在环境催化中,SACs驱动臭氧氧化降解污染物的优势显著,对草酸和抗生素的去除率相比传统催化剂分别提高15%~30%和20%~55%。SACs催化效果受中心金属、负载率、基质等因素影响。从作用机制方面解析,SACs对 O_3 的吸附与活化由配位微环境调控,关键中间体 O_{ads} 形成后可直接氧化污染物,或通过不同途径生成活性自由基或*O—O复合物触发降解。

未来可通过以下几方面的深入研究,提高SACs在HCO体系中的应用:①SACs在反应中的动态演化(如金属价态波动、配位重构)需通过原位表征技术[如原位X射线吸收光谱(XAS)、Raman]与多尺度模拟结合,阐明活性位点真实结构与界面反应动力学。②开发低成本前驱体、构建多金属协同体系、优化载体结构并研发绿色制备工艺,从而全面提升催化剂的性能与工程可行性。③结合机器学习,建立配位微环境-催化性能的构效模型,实现催化剂科学设计与性能预测。

参考文献:

- [1] CHENG Y Z, ZHU X Y, YAN P W, et al. Enhanced dual synergistic mechanism of adsorption and ozone triggering via biochar-derived zero-valent bimetal sites for water purification [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 344: 123618.
- [2] CAI C, DUAN X D, XIE X J, et al. Efficient degradation of clofibric acid by heterogeneous catalytic ozonation using $CoFe_2O_4$ catalyst in water [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 410: 124604.
- [3] LONG J F, GUO Y, YU G, et al. Evaluation of the effect of catalysts on ozone mass transfer and pollutant abatement during laboratory catalytic ozonation experiments: implications for practical water and wastewater treatment [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2022, 3(3): 387-397.
- [4] LI S Q, KAN Z W, WANG H, et al. Single-atom photocatalysts: synthesis, characterization, and applications [J]. *Nano Materials Science*, 2024, 6(3): 284-304.
- [5] WANG J, XIE Y B, YU G F, et al. Manipulating selectivity of hydroxyl radical generation by single-atom catalysts in catalytic ozonation: surface or solution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(24): 17753-17762.
- [6] RAD A S, ZAREYEE D. Adsorption properties of SO_2

- and O₃ molecules on Pt-decorated graphene: a theoretical study[J]. *Vacuum*, 2016, 130: 113–118.
- [7] MOHEBALI H, MOUSSAVI G, KARIMI M, et al. Catalytic ozonation of acetaminophen with a magnetic, cerium-based metal-organic framework as a novel, easily-separable nanocomposite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 434: 134614.
- [8] SHEN T D, ZHANG X F, LIN K A, et al. Solid base Mg-doped ZnO for heterogeneous catalytic ozonation of isoniazid: performance and mechanism [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 703: 134983.
- [9] SUN S H, ZHANG G X, GAUQUELIN N, et al. Single-atom catalysis using Pt/graphene achieved through atomic layer deposition [J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1775.
- [10] HAN X P, LING X F, WANG Y, et al. Generation of nanoparticle, atomic-cluster, and single-atom cobalt catalysts from zeolitic imidazole frameworks by spatial isolation and their use in zinc-air batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(16): 5359–5364.
- [11] GUO R, GUO C, BI Z, et al. The single atom Fe loaded catalytic membrane for effective peroxymonosulfate activation and pollution degradation [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 356: 124243.
- [12] LIU Z Q, MA J, CUI Y H. Carbon nanotube supported platinum catalysts for the ozonation of oxalic acid in aqueous solutions[J]. *Carbon*, 2008, 46(6): 890–897.
- [13] GRAÇA C A L, ZEMA R, ORGE C A, et al. Temperature and nitrogen-induced modification of activated carbons for efficient catalytic ozonation of salicylic acid as a model emerging pollutant[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 344: 118639.
- [14] OUYANG C P, WEI K J, HUANG X, et al. Bifunctional Fe for induced graphitization and catalytic ozonation based on a Fe/N-doped carbon-Al₂O₃ framework: theoretical calculations guided catalyst design and optimization [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(16): 11236–11244.
- [15] YE G J, ZHOU Z W, ZHAO Z Y, et al. High-efficient M-NC single-atom catalysts for catalytic ozonation in water purification: performance and mechanisms [J]. *Journal of Hazardous materials*, 2024, 477: 135289.
- [16] POCOSTALES P, ÁLVAREZ P, BELTRÁN F J. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 168(3): 1289–1295.
- [17] BING J S, HU C, NIE Y L, et al. Mechanism of catalytic ozonation in Fe₂O₃/Al₂O₃@SBA-15 aqueous suspension for destruction of ibuprofen [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(3): 1690–1697.
- [18] CHEN H, WANG J. MOF-derived Co₃O₄-C@FeOOH as an efficient catalyst for catalytic ozonation of norfloxacin [J]. *Journal of Hazardous materials*, 2021, 403: 123697.
- [19] BELTRÁN F J, RIVAS F J, MONTERO-DE-ESPINOSA R. Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water [J]. *Water Research*, 2005, 39(15): 3553–3564.
- [20] CUI J H, HAO Z Q, WANG Y Q, et al. Mechanism of ozone-assisted catalytic oxidation of isopropanol over single-atom platinum catalysts at ambient temperature [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 446: 136989.
- [21] GUO Z, WEI J, WU Z K, et al. Stabilized N coordinated Cu site in catalytic ozonation: the efficient generation of OH induced by surface hydroxyl groups based on the Lewis acid site [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 304: 122215.
- [22] CHEN X X, ZHAN S J, CHEN D S, et al. Grey Fe-CeO_{2-σ} for boosting photocatalytic ozonation of refractory pollutants: roles of surface and bulk oxygen vacancies [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 286: 119928.
- [23] LING Y, LIAO G Z, XU P, et al. Fast mineralization of acetaminophen by highly dispersed Ag-g-C₃N₄ hybrid assisted photocatalytic ozonation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 216: 1–8.
- [24] REN T F, YIN M X, CHEN S N, et al. Single-atom Fe-N₄ sites for catalytic ozonation to selectively induce a nonradical pathway toward wastewater purification [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(9): 3623–3633.
- [25] LI F, LU Z C, LI T, et al. Origin of the excellent activity and selectivity of a single-atom copper catalyst with unsaturated Cu-N₂ sites via peroxydisulfate activation: Cu(III) as a dominant oxidizing species [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 8765–8775.

- [26] WU J F, SU T M, JIANG Y X, et al. In situ DRIFTS study of O_3 adsorption on CaO , $\gamma-Al_2O_3$, CuO , $\alpha-Fe_2O_3$ and ZnO at room temperature for the catalytic ozonation of cinnamaldehyde[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 412: 290–305.
- [27] LING Y, LIU H, LI B Q, et al. Efficient photocatalytic ozonation of azithromycin by three-dimensional $g-C_3N_4$ nanosheet loaded magnetic Fe-MCM-48 under simulated solar light [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 324: 122208.
- [28] ZHONG X W, YI W D, QU Y J, et al. Co single-atom anchored on Co_3O_4 and nitrogen-doped active carbon toward bifunctional catalyst for zinc-air batteries [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 260: 118188.
- [29] YIN Y, SHI L, LI W L, et al. Boosting Fenton-like reactions via single atom Fe catalysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(19): 11391–11400.
- [30] LIAO G Z, XU P, LU P, et al. Dramatic enhancement of mineralization capability for ozone/peroxymonosulfate process by single atom Co/CMK-3 catalyst [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 287: 120582.
- [31] MATTHEWS T, MASHOLA T A, ADEGOKE K A, et al. Electrocatalytic activity on single atoms catalysts: synthesis strategies, characterization, classification, and energy conversion applications [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 467: 214600.
- [32] HUANG B K, WU Z L, ZHOU H Y, et al. Recent advances in single-atom catalysts for advanced oxidation processes in water purification[J]. *Journal of Hazardous materials*, 2021, 412: 125253.
- [33] LI S, YANG Y L, NIU J F, et al. Activation of PAA at the Fe- N_x sites by boron nitride quantum dots enhanced charge transfer generates high-valent metal-oxo species for antibiotics degradation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(49):21871–21881.
- [34] LIANG X Y, WANG D, ZHAO Z Y, et al. Coordination number dependent catalytic activity of single-atom cobalt catalysts for Fenton-like reaction[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(38):2203001.
- [35] ZHANG S, QUAN X, ZHENG J F, et al. Probing the interphase “HO zone” originated by carbon nanotube during catalytic ozonation [J]. *Water Research*, 2017, 122: 86–95.
- [36] GUO Y, ZHANG Y X, YU G, et al. Revisiting the role of reactive oxygen species for pollutant abatement during catalytic ozonation: the probe approach versus the scavenger approach [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 280: 119418.

作者简介:许入义(1995—),女,四川达州人,博士研究生,主要研究方向为基于高级氧化的新型水污染控制技术。

E-mail:m13855148713@163.com

收稿日期:2025-04-04

修回日期:2025-06-06

(编辑:丁彩娟)

保障用水安全,例行高效节约