

刘佳雨, 武道吉, 殷新坤, 等. 双原子催化剂的制备及在水处理中的应用[J]. 净水技术, 2025, 44(9): 33-40, 63.

LIU J Y, WU D J, YIN X K, et al. Preparation and the application of diatomic catalysts in water treatment [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(9): 33-40, 63.

双原子催化剂的制备及在水处理中的应用

刘佳雨¹, 武道吉¹, 殷新坤², 马相如³, 于泽华⁴, 傅凯放^{1,*}

(1. 山东建筑大学市政与环境工程学院, 山东济南 250101; 2. 济南新泉水产业发展有限公司, 山东济南 250012; 3. 山东德达环境科技有限公司, 山东济南 250101; 4. 山东建筑大学热能工程学院, 山东济南 250101)

摘要 【目的】随着社会的发展以及人们环保意识的提高,为了更好地降解水中各种污染物,科研人员探索出了双原子催化剂(DACs)。文章旨在探讨 DACs 的制备及在水处理中的应用。【方法】通过归纳总结现有文献,聚焦 DACs 的研究前沿,文章简要地介绍了 DACs 的结构类型和自身特性,系统地分析了 DACs 的 5 种主要制备方法(湿化学法、球磨法、原子层沉积法、热解法、电化学沉积法)及其优缺点。同时也重点叙述了 DACs 在光催化、电催化及类芬顿催化在处理水中有机污染物方面的应用。【结果】DACs 是在原有的单原子催化剂(MACs)基础上进行扩展,开发的具有 2 个原子级分散金属活性位点的催化剂。基于 2 个金属原子活性中心间的协同作用,相比于单一金属活性位点,DACs 可有效降低反应的活化能,并显著提高反应速率和催化活性,在水处理应用方面具有巨大潜力。【结论】综合以上研究可知,DACs 对水中污染物的高效降解具有无可比拟的优异性能,是一种极具发展前景的新型催化剂,已在水处理领域展现出广阔的发展和应用前景。同时,DACs 在能源转化、环境保护和化学品合成等领域也具有广阔的应用前景。文章对 DACs 领域未来的机遇和挑战提出了美好展望。

关键词 单原子 双原子催化剂(DACs) 水处理 催化剂制备 单原子催化剂(MACs)

中图分类号: X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-0177(2025)09-0033-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.09.004

Preparation and the Application of Diatomic Catalysts in Water Treatment

LIU Jiayu¹, WU Daoji¹, YIN Xinkun², MA Xiangru³, YU Zehua⁴, FU Kaifang^{1,*}

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China;

2. Jinan New Spring Water Industry Development Co., Ltd., Jinan 250012, China;

3. Shandong Deda Environmental Technology Co., Ltd., Jinan 250101, China;

4. School of Thermal Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract [Objective] With the development of society and the improvement of people's environmental awareness, in order to better degrade various pollutants in water, researchers have explored diatomic catalysts (DACs). The preparation and application of DACs in water treatment are discussed in this paper. [Methods] By summarizing the existing literature and focusing on the research frontier of DACs, this review briefly introduces the structure types and characteristics of DACs, systematically analyzes the five main preparation method of DACs (wet chemistry, ball milling, atomic layer deposition, pyrolysis, electrochemical deposition) and their advantages and disadvantages. The application of DACs in photocatalysis, electrocatalysis and Fenton-like catalysis in the treatment of organic pollutants in water is also emphasized. [Results] DACs is a catalyst with two atomically dispersed metal active sites, which is expanded on the basis of the original single atom catalyst (MACs). Based on the synergistic interaction between the active centers of two metal atoms, DACs can effectively reduce the activation energy of the reaction and significantly increase the reaction rate and catalytic activity compared with a single metal active site, which has great potential in water treatment applications. [Conclusion] Based on the above studies, it can be seen that DACs has unparalleled excellent performance in the efficient

[收稿日期] 2024-11-27

[基金项目] 山东省引进顶尖人才“一事一议”项目(0031504)

[作者简介] 刘佳雨(2000—),女,硕士研究生,研究方向为碳纳米材料的制备与应用,E-mail: 513368139@qq.com。

[通信作者] 傅凯放(1987—),女,博士研究生,副研究员,研究方向为环境材料的开发与应用,E-mail: fukaifang19@sdjzu.edu.cn。

degradation of pollutants in water, and is a new type of catalyst with great development prospects, which has shown broad development and application prospects in the field of water treatment. At the same time, DACs also has broad application prospects in the fields of energy conversion, environmental protection and chemical synthesis. This paper presents a good outlook on the future opportunities and challenges in the field of DACs.

Keywords single atom diatomic catalysts (DACs) water treatment preparation of catalyst monatomic catalysts (MACs)

我国的部分水资源受到严重污染,在水污染问题中,难降解污染物引起了人们越来越多的关注^[1]。随着社会的发展以及人们环保意识的提高,目前,高级氧化工艺(advanced oxidation processes, AOPs)被认为是降解水环境中污染物最有效的方法之一,而开发高活性、高稳定性和高选择性的非均相催化剂是提高 AOPs 降解效能的关键。自研究人员^[2]首次提出了单原子催化剂(MACs)的概念以来,MACs 的开发与应用受到了广泛的关注和研究。相较于传统纳米非均相催化剂,MACs 具有最大原子利用率(理论达 100%)^[3]、独特的几何构型和电子特征、均一的活性位点结构等特性,表现出优异的催化活性、良好的稳定性和选择性,已成为催化技术研究的发展前沿。近些年,双原子催化剂(DACs)的发展逐渐成为催化领域的热点之一。DACs 通过引入二次金属原子,可实现双金属活性位点结构的构建,有效解决单原子活性位点结构调控受限的难点。相比于 MACs, DACs 具有更高的催化活性、稳定性和多功能性等特征,已在能源转化中展现出巨大的潜能。因此,作为先进高效催化材料, DACs 在氧化降解水中污染物方面具有极大的应用前景。

综上所述,文章分析了 DACs 的结构与特点,总结了主要制备方法,探讨了其在 AOPs 去除水中有机污染物的应用,并对 DACs 领域未来的机遇和挑战提出了展望。

1 DACs 的结构与特点

DACs 的开发是在 MACs 的基础上进一步发展而来的,可以看作单原子催化领域的下一个范式转变。不同于 MACs 的单一原子中心结构, DACs 构建了以 2 个原子为核心的活性中心,通过 2 个原子之间的相互作用(金属-金属键、电子转移等)产生协同效应,从而有效地吸附和活化反应物,降低反应的活化能,实现催化性能的进一步提升。

1.1 DACs 的结构

DACs 中的 2 个原子可以是相同的金属(同核双原子),也可以是不同的金属(异核双原子)。2

个金属原子不以团簇或纳米微粒的形式存在,而是以单原子的形式分散于载体表面^[3],并以一定的配位方式构成特定的结构。根据金属原子的排列方式可分为 3 种不同的类型(图 1):相邻原子、桥接原子和共面分离原子。相邻原子是指催化剂中的 2 个金属原子通过化学键直接连接,没有其他原子穿插其中。桥接原子是指 2 个金属原子未直接连接在一起,它们之间还有 1 或 2 个其他原子。共面分离原子则表示在 DACs 中 2 个金属原子既未直接连接,也未通过中间原子连接,而是独立锚定在载体表面,与其他两种类型相比,此类金属原子之间的距离较远。

1.2 DACs 的特点

作为 MACs 的扩展,理论上 DACs 也具有 100%的原子利用率和卓越的催化性能。同时,基于其独特的双金属原子结构特征,相较于 MACs, DACs 在催化领域展现出额外的优势。首先, DACs 的结构可通过选择不同金属原子组合、调整原子间距、改变载体材料等方式进行调控,这不仅极大地丰富了催化剂的结构多样性,也使得活性位点的物理化学状态得到优化,为催化剂的设计和筛选提供了更多选择与便利。其次,构成活性位点的金属原子可同步吸附反应物分子,从而进一步提高反应速率和效率,由此实现更加优异的催化性能。最后,相邻的金属位点可通过金属原子位点诱导反应物发生不同的吸附和反应,以此干预反应途径,实现催化反应的选择性和可控性。基于以上特点, DACs 被认为是沟通多相催化与均相催化的桥梁,在能源转化、环境保护和化学品合成等领域具有广阔的应用前景。

2 DACs 的制备

DACs 的可控设计是现阶段单原子催化研究的难点与挑战。在构建双金属原子位点时,金属-金属相互作用过强会聚集形成团簇或纳米颗粒,而金属-金属相互作用不足则可能导致形成过多的单原子位点。因此,为实现 DACs 的可控设计,制备过程

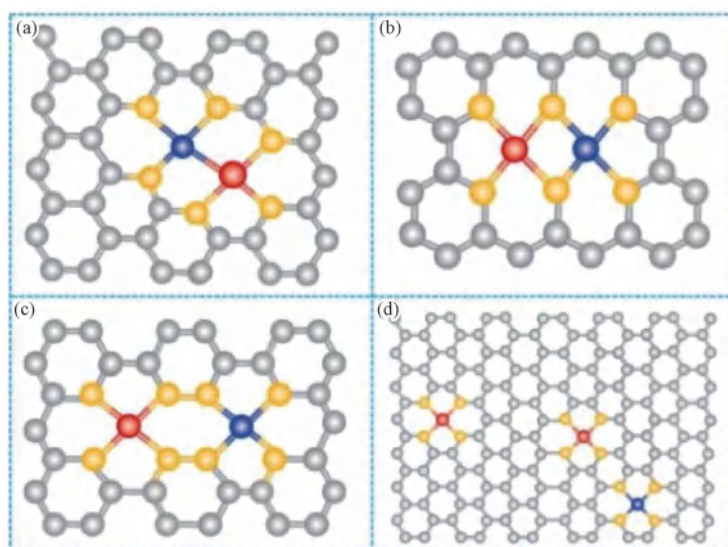


图1 (a)相邻原子;(b)有1个不同原子的桥接原子;(c)桥接原子与另外2个原子;(d)共面分离原子^[4]
Fig. 1 (a) Adjacent Atoms; (b) Bridging Atoms with a Different Atom; (c) Bridging Atoms with Other Two Atoms; (d) Separating Atoms^[4]

中不仅要保证2个金属的原子级分散,同时要精准调控它们之间的距离和相互作用。与MACs相比较,DACs的制备难度更大,要求也更为苛刻。目前,常用的DACs制备方法有湿化学法、球磨法、原子层沉积法、热解法、电化学沉积法等。

2.1 湿化学法

湿化学法是合成DACs常用的方法之一,它操作简单,价格低廉,不需要专门的设备,适用于大规模的催化剂制备。湿化学法是在适当条件下,通过浸渍、离子交换、共沉淀等手段在载体上引入金属前驱体。干燥后通过煅烧、光照、微波辐照等方法将金

属前驱体还原。在湿化学法中,前驱体一般都含有目标金属,并且通过化学配位将原子分散的金属物种稳定在合适的载体上,同时防止它们在制备和催化过程当中聚集^[5]。

Guo等^[6]将一定量的尿素和三聚氰胺溶解在去离子水中,然后将混合溶液倒入100 mL高压釜中,在180℃下自组装24 h。将得到的产品清洗并干燥。然后,将上述前驱体 $\text{Co}(\text{NO}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Mn}$ 加入去离子水中搅拌8 h,干燥后的产品在500℃的 N_2 中加热4 h,该工艺制备了Co-Mn/CN DACs,如图2^[7]所示。

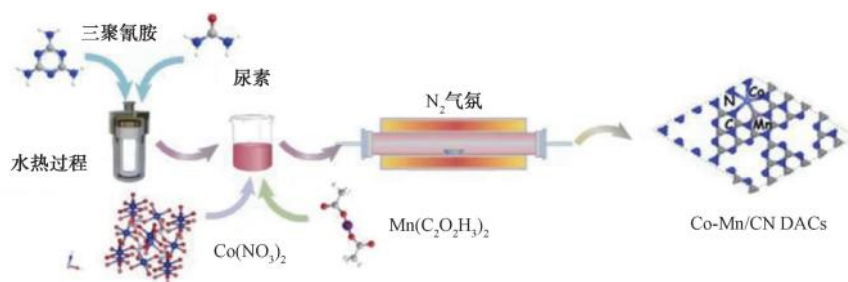


图2 湿化学法制备Co-Mn/CN DACs^[7]

Fig. 2 Preparation of Co-Mn/CN DACs with Wet Chemical Method^[7]

2.2 球磨法

球磨法是一种通过高机械能输入实现化学键断裂和重构的方法,具有成本低、操作简便的优点。这种方法的关键在于通过球磨过程,可以使催化剂中

的化学键断裂和重构,从而制备出DACs。

Chen等^[8]采用球磨法制备 $\text{Fe}_1\text{Se}_1\text{-NC}$,首先将三聚氰胺、L-丙氨酸、 SeO_2 和氧化铁磨成均匀的前驱体。加入10 mL体积比为5:1的乙醇和盐酸混

合物。继续研磨浆料,直到乙醇蒸发。然后将混合物在 80 ℃ 的烘箱中干燥,随后再进行 20 min 的制

粒。随后,细粉混合物在 N_2 下进行两阶段热解和碳化过程,如图 3^[7] 所示。

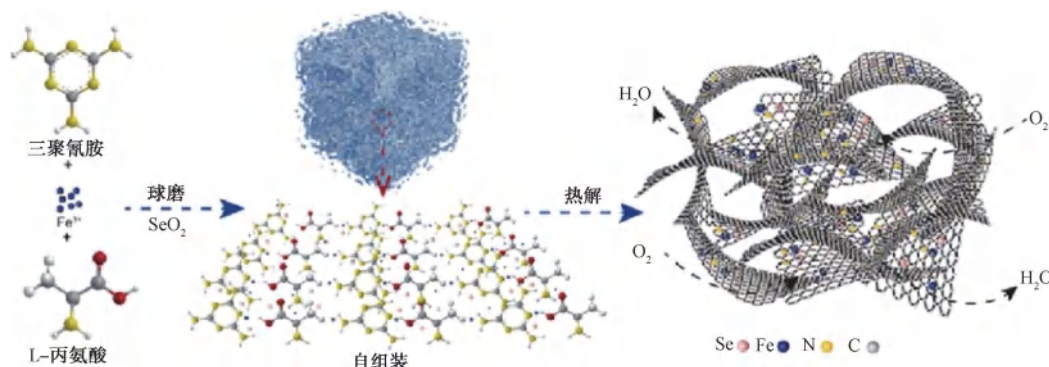


图 3 球磨法制备 Fe_1Se_1 -NC DACs^[7]

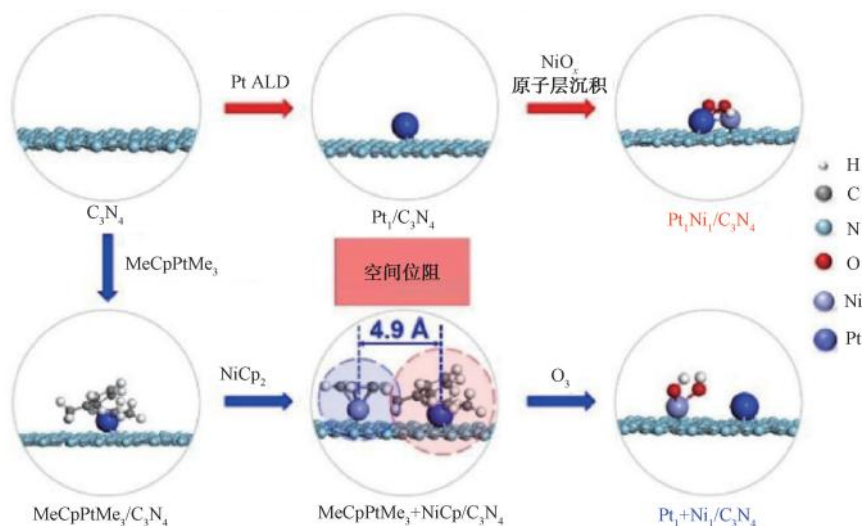
Fig. 3 Preparation of Fe_1Se_1 -NC DACs with Ball Milling Method^[7]

2.3 原子层沉积法

原子层沉积是一种将所需物质以单原子膜形式沉积基底表面的方法^[9]。原子层沉积的过程是气相前驱体在沉积的反应过程中交替通入活性官能团,形成单层的化学吸附,在基底表面完成反应,经过如此交替循环的反应,薄膜就会得到纳米级的可控生长厚度。原子层沉积技术具有沉积大面积、薄膜均匀、膜厚可控等优点,适用于各种复杂的基底。原子层沉积技术在大规模集成电路、新能源、催化剂、储能材料等方面都具有不可忽视的应用

前景^[10]。

Chen 等^[11]在 200 ℃ 下进行 C_3N_4 的铂原子层沉积(Pt ALD)循环合成了 Pt_1/C_3N_4 , 其中三甲基(甲基环戊二烯基)-铂(IV)和 O_3 作为 Pt ALD 的助反应物。接下来,通过在 200 ℃ 下交替暴露壬烯和臭氧(O_3),在 Pt_1/C_3N_4 上进行另一个 NiO_x ALD 循环,得到二聚体 Pt_1Ni_1/C_3N_4 催化剂。镍(Ni)原子充当成核位点,与预沉积的 Pt 原子和暴露的 C_3N_4 载体结合,形成 Pt_1-Ni_1 二聚体和孤立的 Ni 原子,如图 4^[7] 所示。



注:图中的 A 表示环己烷构象能量差标度。

图 4 原子层沉积法制备 Pt_1-Ni_{11} -NC DACs^[7]

Fig. 4 Preparation of Pt_1-Ni_{11} -NC DACs with Atomic Layer Deposition^[7]

2.4 热解法

热解法是目前制备 DACs 最常用的方法,它具

有成本低廉、可操作性强操作简单、对环境污染小的优点^[12]。热解的前驱体一般是金属有机框架

(MOF)、共价有机框架(COF)但其价格较高,且制备过程中金属易团聚。生物质含有丰富的羟基羧基官能团,对重金属可以起到良好的吸附作用、分散作用,以制备分散性能良好的 DACs。

An 等^[13]在水热合成过程中将 Cu 和 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 同时掺入 ZIF-8 框架中,初步合成了

$\text{Fe}/\text{Cu}@ \text{ZIF-8}$ 复合物。随后, $\text{Fe}/\text{Cu}@ \text{ZIF-8}$ 在 Ar 中进行热解,形成 $\text{Fe}/\text{Cu}_{\text{DA}}\text{-NC}$ 双原子催化剂。由于 2-甲基咪唑的约束作用和孔内的空间限制,Zn 节点和 Cu、Fe 分子的空间分散可以精确地转化为 Fe/Cu 双原子位点,从而防止 Fe-Fe 和 Cu-Cu 的聚集,如图 5^[7]所示。

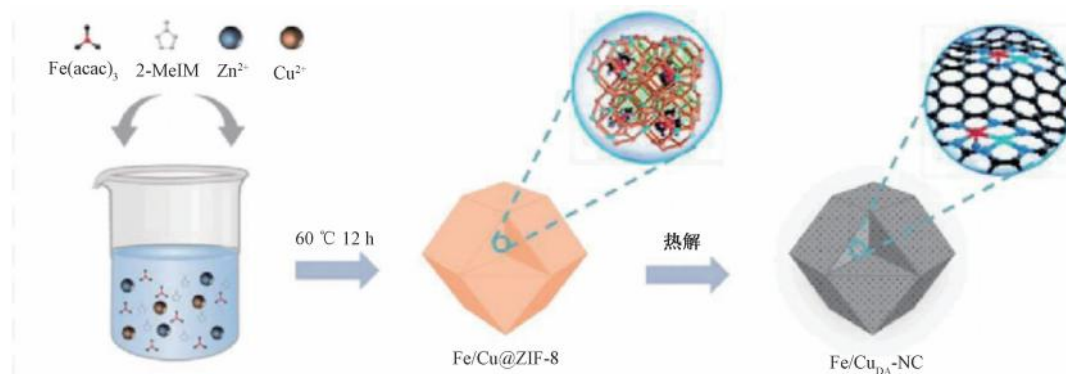


图 5 热解法制备 $\text{Fe}/\text{Cu}_{\text{DA}}\text{-NC}$ DACs^[7]

Fig. 5 Preparation of $\text{Fe}/\text{Cu}_{\text{DA}}\text{-NC}$ DACs with Pyrolysis Method^[7]

2.5 电化学沉积法

电化学沉积法是制备 DACs 较新一种的方法,可分为阴极沉积法与阳极沉积法。Li 等^[14]因为 Ru 基化合物具有与氢的良好结合能、强大的热稳定性、有效的抗腐蚀能力且较 Pt 更加便宜,所以选为 Pt

的替代品。如图 6^[14]所示,制备了钌负载的 α -碳化钼修饰氮掺杂碳催化剂。文中采用电沉积制备 $\alpha\text{-MoC}/\text{N-C}/\text{Ru}_{\text{NSA}}$ 复合材料。在该复合材料中,Ru 被掺入到 $\alpha\text{-MoC}$ 纳米粒子修饰的纳米线阵列 ($\alpha\text{-MoC}/\text{N-C}$) 上,在碱性条件下对析氢反应效果显著。

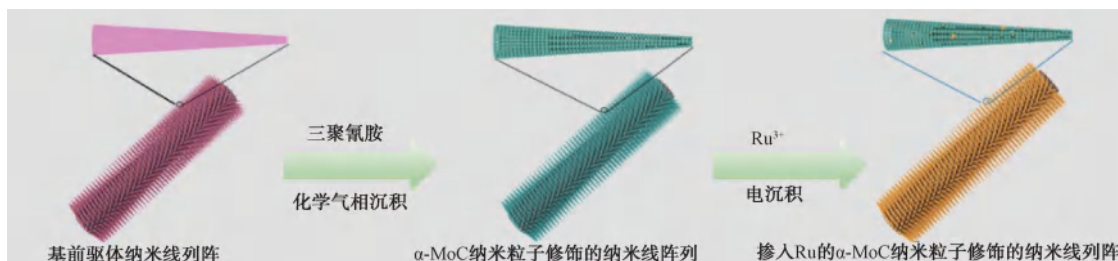


图 6 电化学沉积法制备 $\alpha\text{-MoC}/\text{N-C}/\text{Ru}_{\text{NSA}}$ ^[14]

Fig. 6 Preparation of $\alpha\text{-MoC}/\text{N-C}/\text{Ru}_{\text{NSA}}$ with Electrochemical Deposition^[14]

3 DACs 在水处理中的应用

DACs 已被广泛应用于光催化、电催化和类芬顿等催化氧化过程中^[15]。相关研究^[16]表明,DACs 能显著提高各种催化反应的速率,从而实现水中污染物的快速降解。

3.1 光催化水处理

DACs 可以增加对光的吸收,提高电子密度,促进电荷转移,在光催化方面具有优异的性能。Wu 等^[17]制备了 Fe-Cu DACs,相邻的 Cu 原子有效地优

化了 Fe 三维轨道之间的键合轨道分布,进而促进了 PDS 的吸附和裂解以及污染物的氧化分解。此外,Fe-Cu 键上相邻 Cu 的补充电子可以维持 Fe 原子的低价态,有效激活过硫酸盐。增强了对氯霉素的吸附,加速了电荷的分离和转移,效果如图 7^[17]所示。

负载电子的转移效率是评估光催化能力的指示性参数,Zhou 等^[18]发现的 Co-Ni-P-C DACs 中 Co 和 Ni 原子位点之间的协同效应改善了电子的转移。而且协同效应同时增强了它们各自 d 轨道内的电子

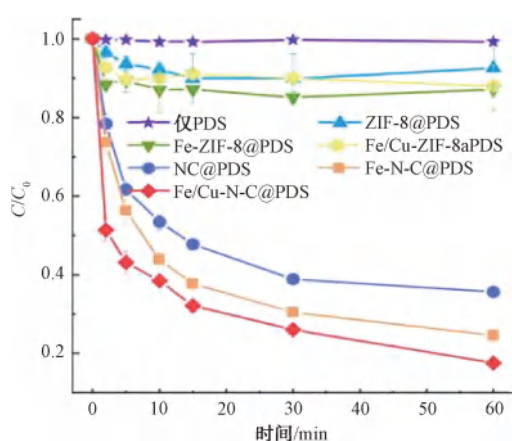


图7 不同催化剂降解效果图^[17]

Fig. 7 Degradation Effect of Different Catalysts^[17]

离域,进一步增强了光催化活性。由于2种金属原子的协同作用,Co-Ni活性位在d波段中心呈向上移动。因此,在太阳光下, O_2 接受电子生成($O_2^{\cdot-}$),可以有效地降解四氯联苯。试验结果明确表明,Co-Ni-P-C催化剂对四氯联苯具有较高的去除率,对污染物的去除率最高。

3.2 电催化水处理

电催化是一种绿色、高效的水处理技术,DACs具有卓越的电化学活性和清晰的活性中心,可以弥补MACs其金属负载量较低,拥有的催化活性位点较少的缺点。

在各种催化剂中,Zhao等^[19]发现的FeCuSA-NPC催化剂在氯苯酚电还原二氯化过程中表现出优异的催化活性如图8所示。该催化剂在促进 $\cdot OH$ 的生成中起着至关重要的作用, $\cdot OH$ 是参与氯酚氧化过程的主要活性氧。最初, O_2 被吸附在多孔的碳表面,随着吸附的 O_2 被还原形成 H_2O_2 。生成的 H_2O_2 在Fe-N活性位点上被激活,从而形成 $\cdot OH$ 。生成的 $\cdot OH$ 随后攻击苯酚,苯酚进一步降解,最终转化为一氧化碳和水。

Zhang等^[20]在2023年发现的Ni-Fe-N-C催化剂在氧还原反应中表现出优异的催化性能,可以生成大量的 $\cdot OH$,在污染物的降解上显示出更高的效率。与单原子位点相比,双原子位点对($\cdot$ 代表活性位点)氧气活性位点($\cdot O_2$)的吸附和活化更容易,这是由于Ni-Fe原子的协同作用。 $\cdot O_2$ 生成效率的提高是Ni-Fe-N-C催化能力提升的关键因素。

3.3 类芬顿体系

DACs独特的双原子结构可以被设计成具有特

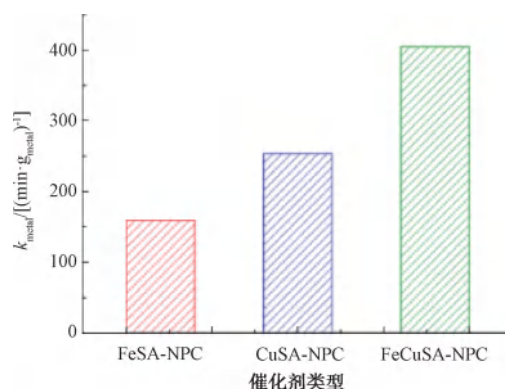


图8 不同催化剂降解速率图^[19]

Fig. 8 Diagrams of Degradation Rates of Different Catalysts^[19]

定的电子和几何性质,从而允许对其催化活性进行微调。这种可调性对于优化类芬顿反应具有重要价值。

2021年,Yang等^[21]证明,与Fe-Co纳米颗粒相比,在类芬顿反应中使用Fe-Co-N-C DACs可以提高双酚A(BPA)的去除效率如图9所示。BPA的去除率在1 min内可达到100%,且该催化剂的催化活性在较宽的pH范围内保持恒定。该催化剂对BPA优异的吸附性能与其较高的催化活性有关,在BPA去除过程中,吡啶N位点锚定BPA分子,而邻近的Fe-Co位点激活PMS生成 $\cdot OH$ 、 $SO_4^{\cdot-}$ 和 1O_2 ,它们对去除目标污染物有至关重要的作用。该催化剂还缩短了污染物和自由基之间的迁移距离,从而加快了污染物的去除。

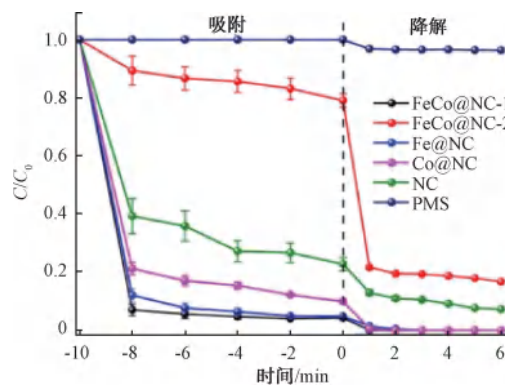


图9 不同催化剂降解BPA效果图^[21]

Fig. 9 Effect of Different Catalysts on BPA Degradation^[21]

此外,Chen等^[22]的研究表明,与单独的Fe-N-C或Bi-N-C催化剂相比,Fe-Bi-N-C DACs在激活PMS去除罗丹明B(RhB)上表现出更高的效率,RhB的去除率在3 min内可以达到100%。该催化剂对亚

甲基蓝、甲基橙等污染物也有较高的去除效率,这是催化剂中 Fe 和 Bi 原子之间的协同效应导致了电子结构的调节,从而促进了原有的氧化反应。

双原子催化剂在以上 3 个方面的应用实例还有很多,如表 1 所示。

表 1 不同催化剂的应用
Tab. 1 Applications of Different Catalysts

催化剂类型	目标污染物	应用类型	参考文献
Fe-Ni	依诺沙星	光催化	[23]
Fe-Co	四溴双酚 A	光催化	[24]
Co-Fe	四环素	光催化	[25]
Co-Ni	聚苯乙烯	电催化	[26]
Ni-Ni	四溴双酚 A	电催化	[26]
Ni-Ni	三溴乙酸	电催化	[27]
Co-Fe	苯酚	电催化	[28]
Co-Cu	2,4-二氯苯氧乙酸	电催化	[29]
Mn-Co	苯酚	类芬顿催化	[30]
Fe-Cu	四溴双酚 S	类芬顿催化	[17]
Mn-Ce	苯扎贝特	类芬顿催化	[31]
Zn-Co	苯酚	类芬顿催化	[32]

4 结论

DACs 的研究已经逐渐步入正轨,但仍然存在一些局限与不足。目前在 DACs 的制备方法中,还存在金属单个原子易发生聚集、加工周期长、试验条件苛刻,成本较高及产率较低等不足。在实际应用中也存在原子位点分布不均匀、浸出的金属离子对环境产生污染等问题。针对以上问题,展望如下:1)需要探索新的合成方法,来合成更稳定的 DACs,使原子分布更均匀;2)研发新型载体材料,探索开发更适合金属原子锚定的载体,提高金属负载率;3)多选用无害非贵金属作为研究对象,在降低成本的同时减少了污染;4)现有的表征技术无法精确表征 DACs 的具体电子结构及活性位点结构,严重阻碍了人们对 DACs 反应机理的进一步深入研究。为了明确活性位点,应探索更高效、经济、先进的表征方法,为 DACs 的检测扩大选择范围。

如何实现 DACs 的精确可控制备,同时提高金属原子的负载量、解析其催化机理等是目前该领域的主要研究工作。总的来说,DACs 是一种具有很高潜力的新型催化剂,其独特的结构和性能使其在各种化学反应中展现出优异的催化性能,对于推动催化领域的发展具有重要意义。

参考文献

- [1] ZHU B Y, CHENG H, MA J F, et al. Bi₂ MoO₆ microspheres for the degradation of orange II by heterogeneous activation of persulfate under visible light[J]. Materials Letters, 2020, 261: 127099. DOI: 10. 1016/j. matlet. 2019. 127099.
- [2] CHEN F, JIANG X Z, ZHANG L L, et al. Single-atom catalysis: Bridging the homo-and heterogeneous catalysis [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2018, 39(5): 893-898.
- [3] PU T C, DING J Q, ZHANG F X, et al. Dual stom catalysts for energy and environmental applications [J]. Angewandte Chemie, 2023, 62 (40): e202305964. DOI: 10. 1002/anie202305964.
- [4] JIANG X L, CHEN C, CHEN J J, et al. Atomically dispersed dual-atom catalysts: A new rising star in environmental remediation [J]. Science of the Total Environment, 2024, 912: 169142. DOI: 10. 1016/j. scitotenv. 2023. 169142.
- [5] LIU W, ZHANG H X, LI C M, et al. Non-noble metal single-atom catalysts prepared by wet chemical method and their applications in electrochemical water splitting [J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 47: 333-345. DOI: 10. 1016/j. jechem. 2020. 02. 020.
- [6] GUO Q, YU X F, ZHANG K S, et al. Atomically dispersed Co-Mn dual sites anchored in photoresponsive carbon nitride mediated peroxymonosulfate activation for elimination of petroleum hydrocarbon in water [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2024, 343: 123581. DOI: 10. 1016/j. apcatb. 2023. 123581.
- [7] ZHAO R, YANG X W, LI T H, et al. The application of diatomic catalysts in advanced oxidation Fenton-like water treatment technology: A mini review [J]. Environmental Functional Materials, 2024, 3(1): 59-71.
- [8] CHEN Z Y, SU X Z, DING J, et al. Boosting oxygen reduction reaction with Fe and Se dual-atom sites supported by nitrogen-doped porous carbon [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 308: 121206. DOI: 10. 1016/j. apcatb. 2022. 121206.
- [9] PARK C, LEE C, LEE W, et al. Thermal stability of MgO film on Si grown by atomic layer deposition using Mg(EtCp)₂ and H₂O[J]. Ceramics International, 2021, 47(22): 31583-31589.
- [10] CHOI J W, RYU J J, SONG W, et al. Al concentration-dependent electrical modulation of Al-doped ZnO thin film using atomic layer deposition [J]. Ceramics International, 2024, 50(22): 48843-48848.
- [11] CHEN S, GONG B B, GU J, et al. Dehydrogenation of ammonia borane by platinum-nickel dimers: Regulation of heteroatom

- interspace boosts bifunctional synergetic catalysis [J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 61(41): e202211919.
- [12] GUO Y B, YAO S, XUE Y Y, et al. Nickel single-atom catalysts intrinsically promoted by fast pyrolysis for selective electroreduction of CO₂ into CO [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 304: 120997. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120997.
- [13] AN S R, WANG L N, LI G, et al. Well-defined Fe/Cu diatomic catalysts for boosted peroxymonosulfate activation to degrade organic contaminants [J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 316: 123827. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.123827.
- [14] LI Y P, NIU S W, LIU P G, et al. Ruthenium nanoclusters and single atoms on α -MoC/N-doped carbon achieves low-input/input-free hydrogen evolution via decoupled/coupled hydrazine oxidation [J]. *Angewandte Chemie*, 2024, 63 (30): e202316755. DOI: 10.1002/anie.202316755.
- [15] XIA J, WANG B, DI J, et al. Construction of single-atom catalysts for electro-, photo- and photoelectro-catalytic applications: State-of-the-art, opportunities, and challenges[J]. *Materials Today*, 2022, 53: 217 – 237. DOI: 10.1016/j.mattod.2021.11.022.
- [16] JIA X, XIE L, LI Z, et al. Photo-electro-Fenton-like process for rapid ciprofloxacin removal: The indispensable role of polyvalent manganese in Fe-free system [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 768: 144368. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.144368.
- [17] WU H H, YAN J J, XU X, et al. Synergistic effects for boosted persulfate activation in a designed Fe-Cu dual-atom site catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 132611. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132611.
- [18] ZHOU Y F, QIN W H, SUN X L, et al. Synergistic effects on d-band center via coordination sites of M-N₃P₁ (M = Co and Ni) in dual single atoms that enhances photocatalytic dechlorination from tetrachlorobisphenol A [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 430: 128419. DOI: 10.1016/j.cej.2021.132611.
- [19] ZHAO K, QUAN X, SU Y, et al. Enhanced chlorinated pollutant degradation by the synergistic effect between dechlorination and hydroxyl radical oxidation on a bimetallic single-atom catalyst[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(20): 13413–14330.
- [20] ZHANG D Y, ZHANG H, DU Y, et al. Highly efficient production of hydroxyl radicals from oxygen reduction over Ni-Fe dual atom electrocatalysts for removing emerging contaminants in wastewater [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 278: 118914. DOI:10.1016/j.ces.2023.118914.
- [21] YANG J R, ZENG D Q, LI J, et al. A highly efficient Fenton-like catalyst based on isolated diatomic Fe-Co anchored on N-doped porous carbon [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126376. DOI: 10.1016/j.cej.2020.126376.
- [22] CHEN Q, LIU Y, LU Y, et al. Atomically dispersed Fe/Bi dual active sites single-atom nanozymes for cascade catalysis and peroxymonosulfate activation to degrade dyes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126929. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126929.
- [23] ZHAN R N, ZHOU Y F, LIU C, et al. Insights into mechanism of Fe-dominated active sites via phosphorus bridging in Fe-Ni bimetal single atom photocatalysts [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 286: 120443. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120443.
- [24] YU M C, LIU C, SUN X L, et al. Understanding of the dual roles of phosphorus in atomically distributed Fe/Co-N₄P₂ over carbon nitride for photocatalytic debromination from tetrabromobisphenol [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(4): 5376–5383.
- [25] LUO Y L, DENG Y, LI P F, et al. Atomically integration of O-bridged Co-Fe hetero-pairs as tandem photocatalyst towards highly efficient hydroxyl radicals production [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024, 356: 124255. DOI: 10.1016/j.apcatb.2024.124255.
- [26] YANG R Z, LIU J Y, WANG B, et al. Synergistic effect of isolated Co and Fe dual active sites boosting the photocatalytic hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 895: 162290. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.162290.
- [27] YANG B, LI H B, ZHANG Z R, et al. Nickel dual-atom catalysts for the selective electrocatalytic debromination of tribromoacetic acid as a green chemistry process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131719. DOI: 10.1016/j.cej.2021.131719.
- [28] QIN X, CAO P K, QUAN X, et al. Highly efficient hydroxyl radicals production boosted by the atomically dispersed Fe and Co sites for heterogeneous electro-fenton oxidation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57 (7): 2907–2917.
- [29] LIU L, CHEN Y R, LI S L, et al. Enhanced electrocatalytic cathodic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid based on a synergistic effect obtained from Co single atoms and Cu nanoclusters [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2023, 332: 122748. DOI: 10.1016/j.apcatb.2023.122748.
- [30] CHEN Z, AN F L, ZHANG Y Y, et al. Single-atom Mo-Co

(下转第 63 页)

- [8] SHI X F, TAL G, HANKINS N P, et al. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes; A review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2014, 1: 121–138. DOI: 10.1016/j.jwpe.2014.04.003.
- [9] LEE N H, AMY G, CROUÉ J P, et al. Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM) [J]. Water Research, 2004, 38(20): 4511–4523.
- [10] YUE X D, KOH Y K K, NG H Y. Effects of dissolved organic matters (DOMs) on membrane fouling in anaerobic ceramic membrane bioreactors (AnCMBRs) treating domestic wastewater [J]. Water Research, 2015, 86: 96–107. DOI: 10.1016/j.watres.2015.07.038.
- [11] TANG C Y, LECKIE J O. Membrane independent limiting flux for RO and NF membranes fouled by humic acid [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41 (13): 4767–4773.
- [12] LEE H, AHMAD R, KIM J. Alginate to simulate biofouling in submerged fluidized ceramic membrane reactor; Effect of solution pH and ionic strength [J]. Bioresource Technology, 2020, 302: 122813. DOI: 10.1016/j.biortech.2020.122813.
- [13] YIN Z Q, MA Y Q, TANIS-KANBUR B, et al. Fouling behavior of colloidal particles in organic solvent ultrafiltration [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 599: 117836. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.117836.
- [14] LIU Y W, LI X, YANG Y L, et al. Effect of ionic strength and calcium ions on humic acid fouling of hollow-fiber ultrafiltration membrane [J]. Desalination and Water Treatment, 2015, 54 (11): 2976–2985.
- [15] HUANG H, YOUNG T, JACANGELO J G. Novel approach for the analysis of bench-scale, low pressure membrane fouling in water treatment [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 334 (1/2): 1–8.
- [16] LIU J, FU W, YU X, et al. Relating critical and limiting fluxes to metastable and long-term stable fluxes in colloidal membrane filtration through collision-attachment theory [J]. Water Research, 2023, 238: 120010. DOI: 10.1016/j.watres.2023.120010.
- [17] LIU J X, CHEN K, ZOU K B, et al. Insights into the roles of membrane pore size and feed foulant concentration in ultrafiltration membrane fouling based on collision-attachment theory [J]. Water Environment Research, 2021, 93(4): 516–523.
- [18] TANG C Y, CHONG T H, FANE A G. Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes; A review [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 164(1/2): 126–143.
- [19] WANG Y N, TANG C Y. Protein fouling of nanofiltration, reverse osmosis, and ultrafiltration membranes—The role of hydrodynamic conditions, solution chemistry, and membrane properties [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 376 (1/2): 275–282.
- [20] LIU J, HUANG T, JI R, et al. Stochastic collision-attachment-based monte carlo simulation of colloidal fouling; Transition from foulant-clean-membrane interaction to foulant-fouled-membrane interaction [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54 (19): 12703–12712.
- [21] 余健鑫, 钟绮芸, 龙志宏, 等. 基于 XDLVO 理论的亲疏水组分对超滤膜污染的影响 [J]. 中国给水排水, 2023, 39(7): 35–42.
- YU J X, ZHONG Q Y, LONG Z H, et al. Effect of hydrophobic/hydrophilic components on ultrafiltration membrane fouling based on XDLVO theory [J]. China Water & Wastewater, 2023, 39(7): 35–42.
- [22] TANG C Y, KWON Y N, LECKIE J O. The role of foulant-foulant electrostatic interaction on limiting flux for RO and NF membranes during humic acid fouling—Theoretical basis, experimental evidence, and AFM interaction force measurement [J]. Journal of Membrane Science, 2009, 326(2): 526–532.
- [23] WEI D Q, TAO Y, ZHANG Z H, et al. Effect of in-situ ozonation on ceramic UF membrane fouling mitigation in algal-rich water treatment [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 498: 116–124. DOI: 10.1016/j.memsci.2015.09.063.

(上接第 40 页)

- catalyst with low biotoxicity for sustainable degradation of high-ionization-potential organic pollutants [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2023, 120 (29): e2305933120.
- [31] HE C, ZHANG Z G, WANG J B, et al. Mn-Ce bicenter of a dual single-atom catalyst synergistically triggers reactive oxygen species generation for efficient ozonation of emerging contaminants [J]. ACS ES&T Engineering, 2024, 4(8): 2022–2014.
- [32] YAO Y Y, WANG C H, YAN X, et al. Rational regulation of Co-N-C coordination for high-efficiency generation of $^1\text{O}_2$ toward nearly 100% selective degradation of organic pollutants [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 56 (12): 8833–8843.