



催化臭氧净水过程中催化材料晶面的作用

汪达^{1,2}, 杨喆¹, 卢晓辉³, 王立章², 宋爽^{1*}, 马军³

1. 浙江工业大学环境学院, 浙江省工业污染微生物控制技术重点实验室, 杭州 310032;

2. 中国矿业大学环境与测绘学院, 徐州 221116;

3. 哈尔滨工业大学环境学院, 城市水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090

* 联系人, E-mail: ss@zjut.edu.cn

2022-03-01 收稿, 2022-04-28 修回, 2022-04-29 接受, 2022-04-29 网络版发表

国家自然科学基金(22076168, 52000158)、浙江省自然科学基金(LQ21E080011)和中国博士后科学基金(2021M693414)资助

摘要 非均相臭氧催化氧化(heterogeneous catalytic ozonation, HCO)技术在难降解有机物去除和提高废水可生化性方面应用广泛. 非均相金属氧化物是稳定有效的HCO材料. 通过晶面调控手段, 可改变金属氧化物催化材料表面原子排列顺序, 从而暴露出特定晶面. 晶体暴露的晶面种类与比例可显著影响HCO过程中臭氧(O_3)分解、污染物降解及消毒副产物生成效率. 本文在实验结果和理论研究进展的基础上, 系统综述了晶面调控HCO催化材料的合成方法与控制机理、强化HCO过程的增强机理以及其在水处理中的应用, 如污染物降解、灭菌及副产物毒性抑制等. 最后, 针对晶面调控HCO催化材料现有研究的不足和实际应用所面临的挑战, 从机理探索 and 材料开发两方面进行了展望.

关键词 臭氧催化氧化, 晶面调控, 水污染控制, 界面催化, 非均相催化

臭氧(O_3)因其较强的氧化能力和杀菌性能被广泛应用于水处理领域^[1-3]. 然而, O_3 在水中具有选择氧化性, 对多数富电子物质(例如酚类、醌类物质)氧化反应速率大, 但与难降解有机物(某些化工中间体、硝基苯、农药等)反应则较慢^[4,5]. 以金属氧化物等非均相材料为代表的非均相臭氧催化氧化(heterogeneous catalytic ozonation, HCO)技术可有效促进 O_3 分解产生羟基自由基($\cdot OH$)等氧化能力更强的活性氧物种, 从而提高水中难降解有机物的可生化性和去除效率^[5]. 为了满足水处理材料安全无毒、便宜易得、活性组分稳定不易流失、易回收处理再利用等特殊要求, 适合的金属氧化物材料并无较多选择.

通过晶面工程(facet engineering)改变金属氧化物暴露晶面, 提高金属氧化物的HCO能力是近年来研究

的热点. 作为各向异性生长的晶体材料, 金属氧化物不同暴露晶面上的原子排列顺序和成键方式各不相同, 因此不同晶面的晶面能等物理化学性质存在显著差异, 进而直接影响金属氧化物作为HCO催化材料的催化活性、选择性和稳定性^[6]. 例如, 以不同晶面暴露的MgO为催化剂的HCO降解, 对氯苯酚过程中(111)面的催化降解效率比(100)面提高了26.9%^[7]. 此外, 不同暴露晶面还会影响活性位的暴露数量以及水中物质的吸附能力等特征, 进一步影响 O_3 分解、污染物降解及消毒副产物生成效率.

鉴于多种金属氧化物的HCO催化活性与晶体的特定暴露晶面密切相关, 环境领域的研究者能够通过调控暴露晶面来制备HCO催化活性更强的金属氧化物应用于水污染控制. 目前有关晶面调控提升材料光催化

引用格式: 汪达, 杨喆, 卢晓辉, 等. 催化臭氧净水过程中催化材料晶面的作用. 科学通报, 2022, 67: 3679–3694

Wang D, Yang Z, Lu X H, et al. Crystal facet engineering of catalysts for catalytic ozonation in water treatment: A review (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 3679–3694, doi: [10.1360/TB-2022-0231](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0231)

性能的综述较多,但对晶面调控控制HCO催化效能的综述未见报道.本文列举了常见HCO催化材料的晶面调控方法,总结了晶面调控HCO催化材料反应活性的相关研究进展,归纳了催化材料晶面催化O₃的增强机理,列举了晶面调控HCO催化材料在水处理中的应用领域.最后,对晶面调控HCO催化材料的现有不足和缺陷进行评述,对未来制备策略和发展方向进行展望,同时也对实际应用所面临的挑战进行讨论.

1 HCO催化材料的晶面控制方法

晶面调控的直接目的是通过控制暴露晶面比例调控金属氧化物的相关HCO催化性质.晶体的表面形貌和暴露晶面在生长过程中存在演化,其生长趋势的驱动力源于晶体总表面能的不断降低,从而在热力学上形成有利条件.在不同生长环境中,成熟晶体最终能够稳定维持的表面能各不相同,对应形成不同类型和比例的暴露晶面.因此,可通过不同的制备方法和制备环境降低原子生长速度或者降低晶体表面的总自由能,从生长动力学和热力学上同时控制晶体生长路径,调控晶面暴露结果^[8].

目前晶面调控的方法按制备策略可分为两大类:自下而上法和自上而下法.

1.1 自下而上法

自下而上法指的是将原子、分子等一些较小的前驱体结构单元通过相互作用组装生长成更复杂的结构体系,最终获得目标材料.在自下而上法中,晶面暴露的调控主要通过改变晶体生长的环境条件实现.例如,使用不同溶剂改变晶体结晶速度,使用晶面诱导剂或封端剂控制晶体生长方向等.常见的晶面调控自下而上法有溶剂调节法、晶面吸附法和超临界氧化法.

1.1.1 晶面吸附法

晶面吸附法针对晶体的两步成核过程(图1),通过吸附物之间的强相互作用及原子构型特点调控晶面生长.在特定制备环境下,引入有机或无机添加剂作为结构诱导剂(或封端剂),选择性地覆盖具有更高表面能的晶面,并降低吸附晶面的表面能,调控各晶面生长速率,从而得到目标暴露晶面^[9].例如,锐钛矿相TiO₂因其高效稳定的HCO催化活性备受关注^[10-12],并可采用技术成熟、经济便捷的水热法进行合成.锐钛矿相TiO₂晶体各晶面表面能 γ 大小顺序为: $\gamma(001)(0.90 \text{ J m}^{-2}) > \gamma(100)(0.53 \text{ J m}^{-2}) > \gamma(101)(0.44 \text{ J m}^{-2})$ ^[10,13-15].在晶

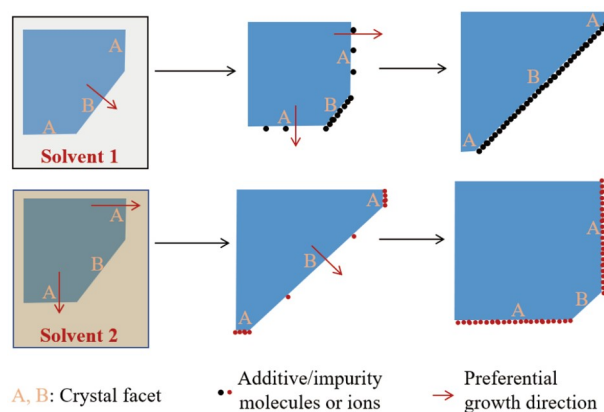


图1 (网络版彩色)溶剂和添加剂/杂质分子或离子对晶体表面形态控制的影响示意图^[8]

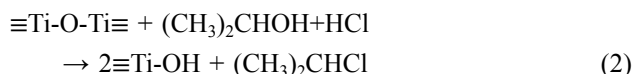
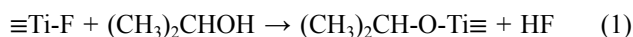
Figure 1 (Color online) Schematic of the effect of solvent and additive/impurity molecules or ions on the morphological control of crystal facets^[8]

面生长中,能量较高的(001)面将以较快速率优先生成,但最终易被生长较慢且稳定的(101)面覆盖,因此传统水热法制备的TiO₂晶体主要暴露(101)面,处于亚稳态的(001)面暴露不足10%^[16],且在热力学控制下,为使低能(101)面在能量上彼此相对接近且晶体表面积最小,晶体最终生长为长宽比较低的颗粒,这并不利于展现催化活性. He等人^[17]以钛酸四丁酯为前驱体,采用水热法制备了不同(001)面暴露比例(10%~75%)的TiO₂.在制备过程中, HF作为晶面控制剂更倾向于吸附在(001)表面,并形成稳定饱和F-Ti键,进而有效降低表面能^[18],强化(001)表面的稳定生长.同时, F在(001)表面上的化学吸附阻止晶体沿(001)方向生长,利于TiO₂沿水平面的各向异性生长^[19],最终形貌表现为片型. Yang等人^[20]通过密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算发现, F原子的吸附不仅使(001)和(101)面的表面能降低,还使(001)面比(101)面更稳定,进一步保护了生成的(001).此外,在酸性条件下, TiO₂(101)晶面的表面氟化只能通过分子形态HF的解离吸附来发生,表面氟化的程度很大程度上取决于HF分子的浓度. HF分子决定了所合成的锐钛矿型TiO₂晶体的大小、形状、形貌和(001)晶面的表面积^[17].然而,在高HF浓度(低Ti/F比)条件下, HF对已经生成的(001)面有强烈的蚀刻作用,导致(001)晶面的溶解,最终形成孔洞^[21,22].此外, Wang等人^[23]用碱热法制备MnTiO₃时发现,采用四乙基氢氧化铵作为形貌控制剂可加速晶核垂直于(0001)面的生长速度,进而稳定制备具有高暴露(0001)

面的六边形 MnTiO_3 ^[23]。过高的制备温度或过长的制备时间则会导致规则六边形形貌的消失。

1.1.2 溶剂调节法

反应溶剂对晶体生长的速度和晶面暴露的比例有重要影响,常用的反应溶剂有纯水、酸碱溶液、有机溶剂或混合溶剂等。不同溶剂的黏度、极性、饱和蒸气压、张力、溶解度等物理化学性质均不同,进而影响晶体的成核与生长速度。以前文所述的表面氟化制备(001)暴露的 TiO_2 纳米片为例,将溶剂从纯水换成异丙醇后,(001)晶面在形成后被快速腐蚀,导致纳米片相互粘连形成纳米球(图2)。由于异丙醇比水表面张力更低,且含有羟基基团,因此尽管在合成过程中HF作为晶面控制剂诱导了(001)晶面的生成和暴露,但异丙醇加速了(001)晶面的羟基化和取代反应,阻止了 TiO_2 纳米片的有序生长(式(1)~(2))^[24]:



除了选取适合的反应溶剂之外,溶剂调节法制备晶面调控HCO催化材料时的反应环境与条件也会极大影响最终合成催化材料的晶面暴露。Chen等人^[25]以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 为前驱体,在 6 mol L^{-1} 的 NaOH 溶液中通过水热法进行晶面暴露 CeO_2 纳米材料的合成,在 100°C 、24 h反应条件下制得了(110)和(100)晶面暴露的 CeO_2 纳米棒。而当反应温度提高至 200°C ,其他反应条件不变时,可制得(100)晶面暴露的 CeO_2 纳米立方。此外,反应条件的变化不仅可以直接影响晶面暴露,还可以通过改变晶相从而达到改变主要暴露晶面种类的目的。Cozzoli等人^[26]以油酸作为溶剂,在 100°C 、48 h溶剂热条件下合成了(101)晶面暴露为主的锐钛矿 TiO_2 纳米棒,平均直径和长度分别为3~4和40 nm。而Gupta等人^[27]同样采用油酸作为溶剂,通过 100°C 、8 h溶剂热法和 400°C 、2 h煅烧法后则可制得高比例暴露(110)面的金红石相 TiO_2 纳米纤维,其平均直径约为40 nm,长度可达微米级,并展现出良好的HCO催化效能。与水作为溶剂相比,油酸不仅能够限制有机钛的水解速率,还可显著增加金属离子向晶核表面迁移的传质阻力,从而限制晶体粒子的尺寸和晶相形成过程,进而完成晶面暴露的调控^[28,29]。

1.1.3 超临界氧化法

超临界氧化法通过将前驱体加热至超临界状态完

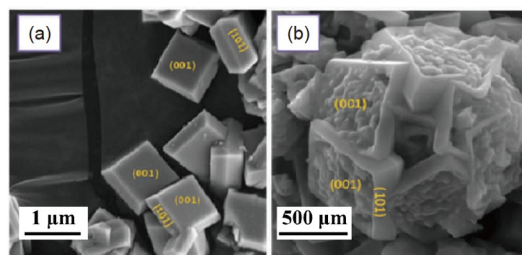


图2 (网络版彩色)锐钛矿 TiO_2 晶体的扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)图像^[24]。(a)溶剂只含HF不含异丙醇;(b)溶剂同时含HF和异丙醇

Figure 2 (Color online) SEM images of anatase TiO_2 crystals^[24]. (a) With HF and without isopropanol; (b) with isopropanol and HF

成氧化,以获得比热分解更均一稳定的催化材料^[30]。将前驱体气体或溶液加热至超临界相,可促进晶面界面上的自发取代,从而控制不同表面的生长优先度。例如,通过此法可在甲苯/甲醇超临界气凝胶中合成具有高暴露比(111)面的 MgO ^[31~33]。Zhu等人^[30]在该方法的基础上改用水/4-甲氧基苯甲醇混合物作为溶剂,同样成功制备了类似性质的 MgO ,溶剂对比晶面生长起到重要作用。由于 MgO (111)面具有较高的表面能,在纯水作为溶液的合成条件下难以稳定存在,而在水/4-甲氧基苯甲醇溶液中,苯甲醇分子可强吸附在 MgO (111)面上,稳定其生成。由于苯甲醇类有机溶剂可与金属氧化物前驱体发生强化学吸附作用,因此其可作为调控金属氧化物形状、大小和结晶度的良好反应介质^[30]。总的来说,该方法合成的材料形状均一稳定,晶面调控效果较好,但过程复杂同时耗能较高。

1.2 自上而下法

自上而下法是指将较大尺寸的原材料通过剥离或蚀刻技术使需要的纳米结构暴露。常见的自上而下法可分为物理法(光刻、机械剥离)和化学法(溶解、蚀刻和煅烧)。在自上而下法中,晶面暴露的调控主要通过移除原材料中不需要的组分实现,常见的晶面调控自上而下法有热分解法和煅烧法。

1.2.1 热分解法

热分解法是制备HCO催化材料的传统方法。然而,通常直接热分解制得的催化材料形貌和晶粒尺寸不均匀,且颗粒间易因烧结反应而团聚,导致表面积减小。煅烧过程中向系统输入的能量通常较大,因此最终制得的催化材料趋向于暴露表面能较低的晶面。Chen等人^[7]直接将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 加热至 500°C 热解5 h,制得主要暴

露(100)面的球形MgO。由于MgO(100)面的表面能比其他晶面更低,在热解过程中具有最强的稳定性,因此(100)面成为热分解制得MgO的主要暴露晶面。然而,通过此法制得的球形MgO尺寸跨度较大,直径在300~1000 nm之间,这也是热分解法的缺陷之一。为了降低这一影响, Selvamani等人^[34]采用先通过溶剂吸附法制备形貌初步调控的水菱镁矿(图3),再进行热分解的方式,制得高比例暴露(200)面的片状MgO。以乙二醇(EG)作为晶面吸附剂, MgCl₂和尿素作为前驱体, EG可控制尿素的水解速度,并通过吸附在初生水菱镁矿晶体表面促进晶体原位组装成均匀的矩形片状结构,发挥间接模板效应,阻止紧密堆积形态水菱镁矿的形成。尿素则与Mg²⁺离子发生配位作用,最终得到由二维薄片堆叠成三维层次结构^[35]的纯相水菱镁矿。该水菱镁矿于N₂气氛下450°C热解5 h可得厚度仅为4~5 nm的高比例暴露(200)面的片状MgO。

Song等人^[36]首先将商用TiO₂(P25)溶解后进行110°C水热处理制得含钛氢氧化物前驱体,随后分别在400、600、750和800°C下热分解2 h制得系列TiO₂HCO催化剂。当热解温度为400°C时,制得(101)晶面暴露的锐钛矿TiO₂纳米管,温度升高至600°C后转为(101)晶面暴露的锐钛矿TiO₂纳米颗粒,继续升高温度至750°C,则生成(101)晶面暴露的锐钛矿和(110)晶面暴露的金红石TiO₂混相纳米颗粒,800°C时则完全变为(110)晶面暴露的金红石TiO₂纳米颗粒。在直接热解过程中,温度的升高不仅使含钛氢氧化物前驱体中的OH基团逸散,同时还进一步压缩晶体内部的层间距离和堆叠方式,导致亚稳态管状形貌结构收缩断裂形成稳定颗粒,并通过扩散相变使得亚稳相锐钛矿转变成热力学稳定的金红石相,最终导致暴露晶面的改变^[37-39]。

1.2.2 直接煅烧法

与热分解前驱体制备晶面暴露的HCO催化材料不同,直接煅烧法是指直接煅烧催化材料改变其表面晶面暴露比例,在不改变材料元素物料组成的条件下直接完成表面晶面重建。该方法快速简便,但通常在特殊气氛或真空条件下进行。Chen等人^[40]在真空条件下将(100)晶面暴露的MgO直接于500°C煅烧6 h,制得主要暴露晶面为(110)面的MgO晶体。真空环境可有效防止煅烧初期生成的孔隙因热致聚结而保留MgO的超细孔隙和高表面积(图4),通过渗透作用去除外逸的H₂O,抑制由H₂O引发的烧结^[41-43]。

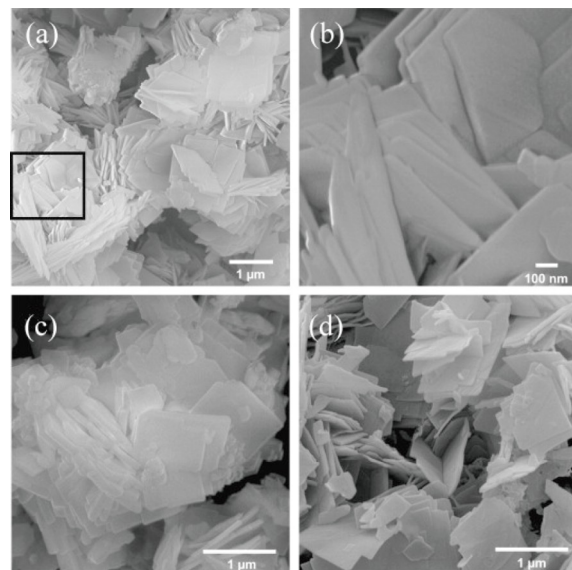


图3 晶面调控镁氧化物的SEM图像^[34]。(a) 片状水菱镁矿;(b) 图(a)中标记区域的放大图;(c) N₂气氛下热解生成的MgO;(d) 空气气氛下热解生成的MgO

Figure 3 SEM images of facet-controlled magnesium oxides^[34]. (a) Hydromagnesite micro-sheets; (b) magnified view of the marked area in (a); (c) MgO pyrolyzed in N₂; (d) MgO pyrolyzed in air

2 晶面催化O₃的增强机理

基于上述材料制备原理和晶面调控方法,研究人员制备了形貌晶面可控的催化材料应用于HCO催化。不同暴露晶面的金属氧化物,尤其是高能晶面暴露的材料因物理化学性质不同,对HCO催化效果和活性产生较大影响。暴露晶面强化HCO催化效果的机理主要展现在吸附、自由基生成和电子传递三方面。

2.1 强化表面吸附

催化材料吸附能力主要可分为物理吸附与化学吸附。前者与比表面积密切相关,后者则与材料表面的吸附活性位点有关。晶面暴露HCO催化材料的表面吸附强化主要为后者,在反应过程中, O₃、水和有机物通过竞争分别与表面吸附位点结合,促进活性氧物种生成和污染物的降解^[5]。

(1) 暴露晶面影响O₃吸附分解过程。Afzal等人^[44]发现, CeO₂纳米棒表面的(110)和(100)晶面吸附并分解O₃的能力较(111)晶面显著提升。(110)和(100)晶面表面存在大量Ce³⁺,是促进O₃吸附和分解的主要活性位点(图5)。然而,由于水的极性(偶极矩1.85 Debye)高于O₃的极性(0.46 Debye),因此O₃在更多时候需要借助氢键和静电力才能吸附在催化剂的质子化表面羟基上^[5]。

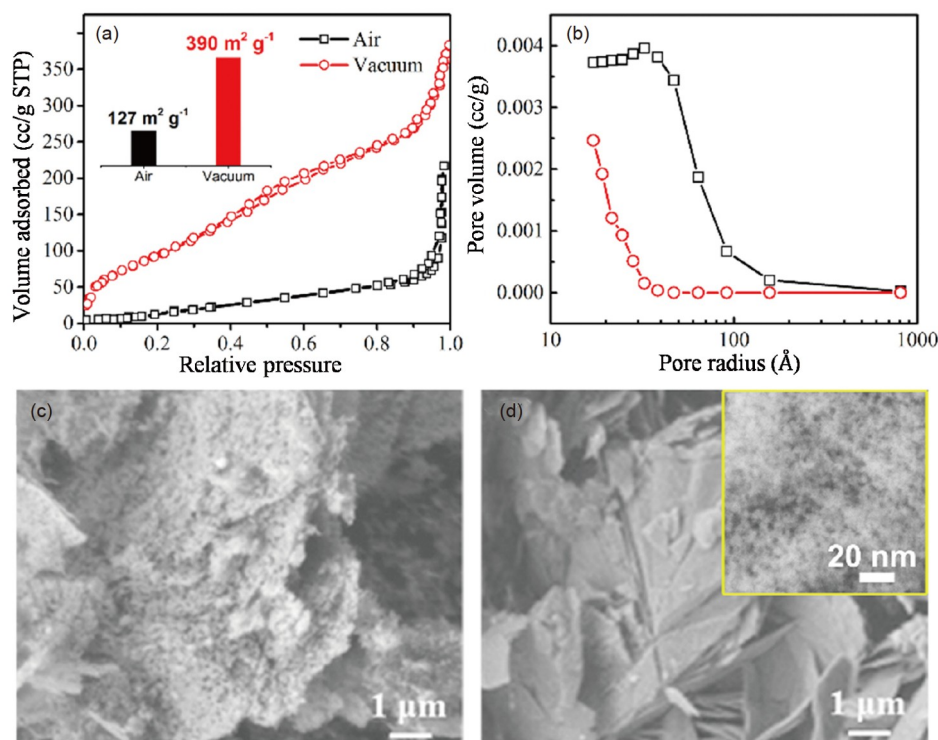


图4 (网络版彩色)MgO煅烧产物的特征^[41]. (a) 氮气吸附-脱附等温线; (b) 孔径分布曲线; (c) MgO在空气中煅烧产物的SEM图; (d) MgO在真空中煅烧产物的SEM图

Figure 4 (Color online) Characteristic of calcined MgO^[41]. (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherm; (b) pore-size distribution curve; (c) SEM images of the calcined MgO in air; (d) SEM images of the calcined MgO in vacuum

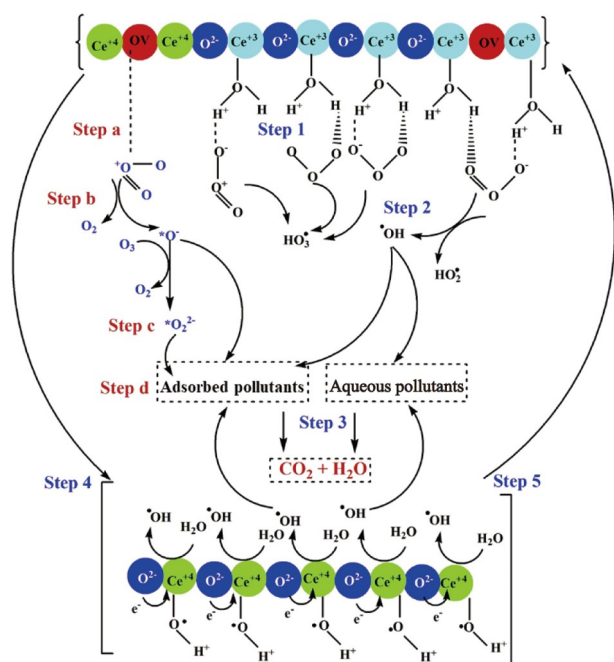


图5 (网络版彩色)R300-CeO₂催化臭氧氧化反应机理示意图^[44]

Figure 5 (Color online) Schematic representation of ozonation mechanisms catalyzed by R300-CeO₂^[44]

(2) 暴露晶面影响水分子吸附过程. 尽管有研究认为, 水分子对金属氧化物表面位点的亲和力比O₃高得多, 会占据活性位导致O₃分子无法吸附^[44], 但吸附在表面Lewis酸位上的水分子可解离成质子化的表面羟基, 通过氢键和/或静电力与O₃分子形成表面络合物, 进而使O₃分解转化为·OH和O₂⁻等活性氧物种^[23](图5). 活性氧物种解吸后, 新的水分子和O₃分子可继续在吸附点位上发生反应. 表面Lewis酸位的酸性强弱直接影响表面羟基的强弱, 进而影响O₃分子的吸附和活化. 不同晶面金属原子的配位数不同, 配位不饱和度越高, 其获得配位饱和和表面的倾向就越强, 对应Lewis酸性越强^[25]. CeO₂晶体的(100)和(110)面上Ce⁴⁺的配位不饱和度均为2, 高于不饱和度为1的(111)面, 因此(100)和(110)面结合吸附水分子形成表面羟基的能力也更强^[25]. MnTiO₃的(0001)面主要由配位不饱和的Mn和Ti原子占据, 比饱和原子比例更高的(0110)面更易吸附水分子并形成表面羟基, 促进O₃分子分解产生多种活性氧物种, 提高了对氯苯酚(4-CP)的降解率^[23]. MgO不同晶面上的配位数依次降低: (111) > (110) > (100) ≈ (200), 对水分

子的吸附能力也依次降低^[7].

与传统金属氧化物不同, 金属羟基氧化物因表面和结构中含有大量羟基, 被认为是高效的O₃催化剂. 目前已被报道的展现出O₃催化活性的金属羟基氧化物包括羟基氧化铁(FeOOH)^[45]、羟基氧化锰(MnOOH)^[46]、羟基氧化铝(AlOOH)^[47]、羟基氧化锌(ZnOOH)^[48]、羟基氧化铈(CeOOH)^[49]以及羟基氧化铁锰(α -Fe_{0.9}Mn_{0.1}-OOH)^[50]、羟基氧化铈铁(Ce_{0.1}Fe_{0.9}OOH)^[51]等二元金属复合羟基氧化物. 水分子在金属羟基氧化物晶面上吸附的研究报道主要集中于FeOOH^[52,53]. 针铁矿(α -FeOOH)作为FeOOH中热力学最稳定的多晶型物, 具有典型的针状形态, 沿长轴主要暴露(110)晶面, 同时含有少量(100)晶面, 两端主要暴露(021)面, 其中(110)和(100)晶面的暴露比例可高达90%, 而(021)面的暴露比例约为10%^[54-56]. α -FeOOH的暴露晶面上共存在3种表面羟基: 单配位羟基(s-OH)、二配位羟基(μ -OH)和三配位羟基(μ_3 -OH), 3种羟基在表面结构上的存在形式见图6^[57].

Russell等人^[58]的研究表明, α -FeOOH晶体结构由八面体Fe-O和Fe-OH紧密堆叠而成, 结构中每个羟基均与[001]轴向的3个铁原子相连. (110)面上同时存在s-OH、 μ -OH和 μ_3 -OH三种羟基, 而(021)面上只存在s-OH和 μ -OH两种羟基^[54]. 为了明确 α -FeOOH暴露晶面上起O₃催化作用的主要羟基种类, Zhang等人^[59]以D₂O作为羟基探针, 磷酸作为表面羟基活性位掩蔽剂对 α -FeOOH催化O₃的活性进行了测试, 结果表明, FeOOH表面由水分子解离产生的表面羟基才是催化O₃的主要活性, 而非结构羟基 μ -OH和 μ_3 -OH. 这也说明并非所有羟基都具有促进O₃分解产生 $\cdot$ OH的高活性. 它们的催化活性与表面MeO-H键的性质有关. α -FeOOH的表面FeO-H键因O-H $\cdots$ O距离较长(2.747 Å)而相对较弱^[60], 导致其亲电H和亲核O对分子O₃具有高亲和力, 利于表面OH-O₃结合^[45]. 因此, α -FeOOH的表面羟基在促进O₃分解生成 $\cdot$ OH方面表现出更高的催化活性(式(3)~(8))^[45].

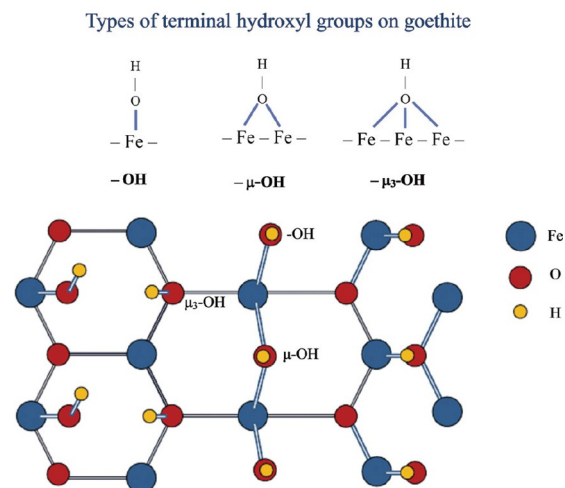
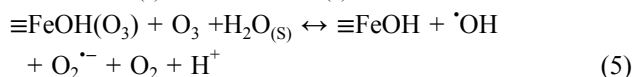
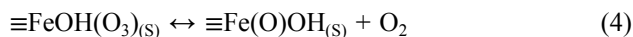
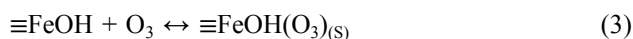


图6 (网络版彩色) α -FeOOH表面3种不同类型羟基配位形式^[57]
Figure 6 (Color online) Three types of coordination hydroxyl groups on the surface of α -FeOOH^[57]

(3) 暴露晶面影响有机污染物吸附过程. 有机物可直接吸附在催化材料表面, 通常吸附能更高的晶面有利于表面有机物的吸附, Co₃O₄暴露的(111)面对环丙沙星(CIP)的吸附能力强于(311)和(400)面, 促进了CIP的快速降解和矿化^[61]. 高暴露(110)面的金红石TiO₂纳米纤维尽管不能有效促进O₃分解, 但可高效吸附水中安定类药物地西洋, 且被(110)面吸附的地西洋容易通过HCO过程氧化降解^[27]. 此外, 暴露晶面表面的羟基也对目标物有吸附作用. He等人^[17]证明, TiO₂(001)晶面产生的表面羟基数量高于(101)面, 可强化草酸的吸附和降解.

2.2 强化自由基产生速率

O₃在酸性溶液中稳定, 碱性溶液中易分解. 同理, 由于水相O₃的亲电特性, 表面碱度较高的暴露晶面可提高O₃的分解和自由基产生速率^[34]. (100)晶面暴露的CeO₂分解O₃产生 $\cdot$ OH的速率高于(110)和(111)^[44]. 由于CeO₂表面配位不饱和状态及表面缺陷位点数量不同, CeO₂晶面表现出不同的碱度, 强弱依次为(100) > (110) > (111). Chen等人^[7]制备了不同晶面暴露的MgO, 其中(111)的等电荷点(pH_{pzc})值最高, 对应碱度也强于其他晶面. 当溶液pH低于pH_{pzc}时, MgO将以Mg-OH²⁺的形式带正电存在, 吸引OH⁻形成表面碱性微环境, 更易引发O₃分解为 $\cdot$ OH, 强化O₃分解和自由基生成速率^[62]. 高比例(100)暴露的WO₃在Vis/O₃工艺降解头孢氨苄中亦有类似表现^[63].

2.3 强化电子转移

O_3 分解和污染物降解过程中均存在多步电子转移过程,暴露晶面可通过强化电子转移加速HCO过程。 CeO_2 的(100)晶面富含氧空位(oxygen vacancies, OV),可作为 O_3 的吸附和活化的活性位点。 CeO_2 表面的OVs作为电子供体与 O_3 通过静电力/氢键结合,电子从周围的 Ce^{3+} 转移到 O_3 上,生成活性氧物种(O_3^-/O_3^{2-}),再通过链式反应生成 $O_2^{\cdot-}/\cdot OH/^1O_2$ 等活性氧物种氧化目标物^[64](图5)。在整个氧化过程中,电子从 Ce^{3+} 转移到 O_3 并诱导 O_3 分解为活性氧物种,晶格氧可协助表面 Ce^{4+} 还原再生为 Ce^{3+} ,使得该HCO催化剂可循环利用。Xu等人^[65]发现,在Fe掺杂的 CeO_2 中, CeO_2 (100)晶面上的 Ce^{4+} 被 Fe^{3+} 取代后生成了大量OVs,有利于增强电子传递能力。此外,Li等人^[61]对 O_3 吸附在 Co_3O_4 (111)晶面前后费米能级附近的态密度进行了计算,结果表明, O_3 络合后的活性位点具有更高的亲和度与电子电导率,电子转移能力显著增强。

综上所述,在HCO过程中,通过调控暴露晶面可以强化催化材料表面 O_3 、水和有机物的吸附,加快 O_3 分解生成自由基的产生速率,强化 O_3 分解和污染物降解过程中的电子转移过程。

3 晶面调控催化材料在HCO中的应用

晶体的不同暴露面可展现出不同的催化性质,因此调控晶体合成过程以选择性暴露目标晶面可以较大程度地提升HCO性能,如图7所示。就降解水中污染物角度而言,不同暴露面展现出不同的表面活性点位、氧空位数量及表面碱度。通过调控特定暴露面比例展现出较多表面活性位点及氧空位,表面高碱度可提升表面吸附能力以及促进 O_3 分解。在氧化难降解有机物方面,晶面调控的HCO催化材料可使 O_3 有效分解成氧化能力更高的活性氧物种,不仅能实现难降解有机物的深度降解,还能够通过控制 O_3 投量改变污染物的氧化程度,进而调控氧化中间产物的种类和生物毒性。在杀菌性能方面,主要利用特定暴露面在反应过程中产生大量自由基攻击细菌以破坏其生理结构,达到致死目的。此外, O_3 的氧化性能易将水中溴离子(Br^-)转化为具有较大危害的溴酸盐(BrO_3^-),而特定晶面具有抑制 BrO_3^- 形成的能力而得到推广。晶面调控催化材料在HCO与其他高级氧化技术联用中也展现出较大应用潜力,但目前有关晶面调控材料在HCO过程中的实际应

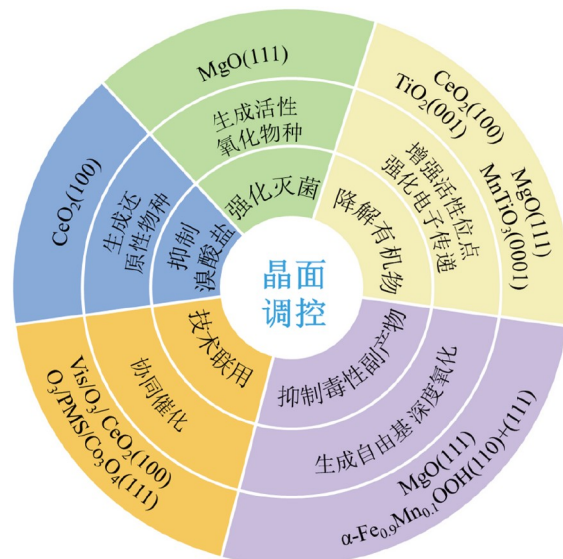


图7 (网络版彩色)晶面调控催化材料对HCO的影响及应用

Figure 7 (Color online) The impact and application of facet engineering catalysts in HCO processes

用仍存在一定局限。下面将具体介绍晶面调控催化材料在HCO中的应用范围与局限。

3.1 强化难降解有机物降解

不同浓度的农药、染料和医药化工中间体等难降解有机物可存在于工业废水、生活废水和饮用水水源中。HCO通过链式反应生成自由基将大分子有机物断键转化为小分子,提高可生物降解性或直接矿化污染物。

Afzal等人^[44]在300℃碱热法下制备的 CeO_2 (100)在HCO中可有效降解对硝基苯酚,反应75 min后总有机碳(total organic carbon, TOC)去除率约为71%。He等人^[17]通过水热法制备的 TiO_2 催化剂最高可暴露75%左右的(001)面,240 min反应时间内对草酸的化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)去除率可达88%。Wang等人^[23]合成的具有(0001)面高度暴露的新型单晶六方 $MnTiO_3$ 纳米片在HCO中催化10 min即可对4-CP实现100%的降解率,60 min可实现92.2%的TOC去除率。Chen等人^[40]制备的暴露(111)晶面的 MgO 催化剂,在硝基苯流量恒定为 $3.92 L m^{-2} min^{-1}$ 条件下,连续反应24 h内去除率可保持在90%以上,反应后的催化剂颗粒可通过膜分离技术从处理水中回收,有效解决了工程应用问题。

在上述提到的有机物降解研究中,吸附是 O_3 催化

氧化的第一步,甚至是针对性降解一些有机物(如草酸)的关键限速步骤. 具有较强活性位点或较高吸附能的特定晶面促进了表面 O_3 、水及有机物的化学吸附,有效提升了反应速率. 在 O_3 分解和污染物降解的多步电子转移过程,表面碱度较高的暴露晶面可提高 O_3 的分解和自由基产生速率,促进链式反应进行;同时,氧空位含量高的晶面有利于增强电子转移,进一步加速分解过程. 然而部分研究表明,部分暴露晶面可能更易吸附污染物从而占据较多活性位,导致可供 O_3 分解的活性位数量减少^[66-68]. 此外,晶面能较高的暴露晶面会使部分降解产物难以脱附,使反应过程中可供污染物和 O_3 吸附的活性位迅速减少^[69,70],因此HCO催化材料晶面暴露的种类和比例应处于适宜的范围.

3.2 强化灭菌

(111)晶面暴露的纳米MgO在HCO中表现出良好的灭菌活性,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌活性的抑制作用均强于市售MgO或直接 O_3 氧化. 在 5 mmol L^{-1} 剂量MgO(111)存在下,60 s内大肠杆菌的失活效果即可达到8 Log,展现了晶面调控MgO HCO灭菌的能力^[64]. (111)晶面暴露的纳米MgO可强化 $\cdot OH$ 和 $O_2^{\cdot -}$ 的生成,这些活性氧化物种会攻击破坏细胞膜导致细胞破裂,达到高效灭菌目的. 但现有研究重点关注的是晶面调控HCO催化剂对 O_3 分解生成活性氧化物种的强化过程,并未针对不同晶面与细菌病毒之间吸附作用及细菌病毒灭活后的复活过程进行深入研究.

3.3 抑制HCO过程中 BrO_3^- 的形成

O_3 可将水中 Br^- 氧化成中间产物次溴酸($HOBr/BrO^-$),进一步氧化成可致癌的 BrO_3^- ,因此减少 O_3 处理过程中 BrO_3^- 的生成是水处理应用中的一大挑战. Chen等人^[25]发现,(100)晶面暴露的 CeO_2 在强化HCO降解磺胺甲恶唑的同时,可有效抑制 BrO_3^- 的生成. 当 Br^- 初始浓度为1.0、2.0、34.0、65.0 mg L^{-1} 时,与未调控的 CeO_2 相比, CeO_2 (100) HCO过程中 BrO_3^- 的生成分别减少了29.6%、38.8%、52.4%、66.4%. Xu等人^[65]合成的Fe掺杂(100)晶面暴露的 CeO_2 纳米立方在HCO降解4-CP过程中对 BrO_3^- 生成的抑制率可达60.2%~85.4%.

由于 CeO_2 (100)表面具有大量的强Lewis酸位点,有利于 O_3 分解产生还原性物种,可将中间产物 $HOBr/BrO^-$ 还原为 Br^- ,抑制了 BrO_3^- 的生成. 此外, CeO_2 (100)表面生成的还原性物种还有利于将 Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} ,可

进一步强化 BrO_3^- 和 $HBrO/BrO^-$ 的还原,从而有效抑制 BrO_3^- 及含溴中间产物生成. 尽管晶面调控的HCO材料能展现 BrO_3^- 的抑制作用,但过程中消耗了部分 O_3 用于产生还原性物质,这可能会导致实际用于HCO过程的 O_3 剂量降低而影响处理效果. 此外,对于水中 Br^- 浓度较高的沿海或深井水源,应在工艺设计中避免采用HCO等氧化法以规避潜在的 BrO_3^- 生成风险.

3.4 抑制毒性氧化副产物

直接臭氧氧化过程中易产生生物毒性较高的氧化副产物,Weng等人^[71]研究了 O_3 氧化城市污水处理厂反渗透浓水后的生物毒性变化,结果表明,尽管反渗透浓水的TOC显著降低,但部分氧化副产物对斑马鱼的生物毒性则超过了原水. 与直接臭氧氧化相比,尽管HCO过程中产生的 $\cdot OH$ 氧化能力显著增强(2.8 eV),且对目标物氧化的选择性较小,但深度氧化通常需要的 O_3 剂量较高,且将污染物进行深度氧化或完全矿化并不是经济有效的水处理手段^[72-75]. 因此,研究HCO过程中中间产物的生成及毒性的变化趋势很有必要,尤其是当水中污染物并未被深度氧化时,生成的中间产物的生物毒性更值得关注^[76].

Yan等人^[77]以(110)和(111)晶面暴露的 $\alpha\text{-Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{-OOH}$ 作为催化剂,研究了HCO降解造影剂碘海醇过程中中间产物对斑马鱼卵的毒性影响. 当HCO反应20 min后,5.318 $\mu\text{mol L}^{-1}$ 碘海醇的降解产物溶液对斑马鱼卵的存活率从反应前的72%提高到了96%,孵化率从67%提高到了90%,说明HCO过程中碘海醇降解产物的生物毒性被有效去除,但文中并未提及实验过程中催化剂和 O_3 的剂量,也并未提及测试水样中主要的降解产物种类,因此无法判断碘海醇的降解程度. Kermani等人^[78]以暴露(200)晶面为主的纳米MgO为催化剂对含40 mg L^{-1} 的甲硝唑(MNZ)废水进行HCO处理. 当1 L的反应液中加入0.25 g L^{-1} MgO和0.15 g L^{-1} O_3 并反应20 min后,MNZ被降解生成氯仿、2,4-二甲基恶唑和3-乙酰-2-恶唑烷酮等中间产物,且这些中间产物对大型蚤(*D. magna*)的24 h接触生物毒性较原MNZ废水降低了59%. Chen等人^[79]通过晶面调控制备(111)面暴露的MgO,与(200)面暴露的MgO相比,相同反应条件下,4-CP的TOC去除率由46.8%提升至72.8%,实现了4-CP的深度氧化,但 O_3 剂量和4-CP的摩尔比值达到了6:1.

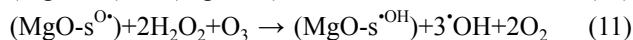
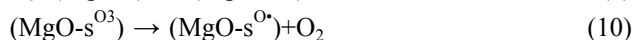
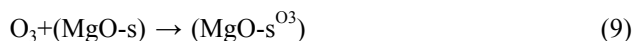
以上结果说明,尽管晶面催化HCO过程并未实现污染物的深度降解或完全矿化,但依旧能够有效破坏

污染物的生物毒性基团从而达到降低中间产物生物毒性的目的. 在实际研究中, 晶面催化HCO过程中O₃投量和污染物的化学计量比则显著影响污染物的降解程度及中间产物的种类, 还会影响BrO₃⁻等其他副产物的生成, 因此O₃投加量的选择应谨慎考虑. 此外, 不同种类污染物的生物毒性机制也不尽相同, 对于不同生物(如菌类、浮游生物、鱼类、植物和哺乳类)显现毒性的大小区别较大. 因此, 在探究晶面催化HCO过程中降解产物的生物毒性时, 应根据污染物的主要毒性作用机制选择合适的指示生物.

3.5 强化HCO与其他高级氧化过程技术联用

部分晶面调控的催化材料不仅可以强化HCO过程, 还可以强化其他高级氧化过程(advanced oxidation processes, AOPs)技术, 因此这些材料具有潜在的强化HCO与其他AOPs联用的能力.

过氧化化体系(O₃/H₂O₂)作为饮用水处理中应用最广泛的AOPs技术之一^[80], 得益于H₂O₂对于传统O₃工艺的较强适应性^[81], 而晶面调控催化材料的应用进一步强化了过氧化化体系对污染物的降解效能. 由于过氧化化体系存在O₃和H₂O₂两种氧化剂, 因此晶面调控催化材料强化过氧化化体系的机理主要有: 一是仅活化O₃; 二是仅活化H₂O₂; 三则是同时活化O₃和H₂O₂实现过氧化化体系的强化. 但由于通常H₂O₂比O₃更难活化, 因此一般能活化H₂O₂的催化剂也能同时活化O₃. Mousavi等人^[82]将MgO强化的过臭氧技术(O₃/MgO/H₂O₂)与序批式生物反应器(sequencing batch reactor, SBR)联用以降解含有高浓度甲醛的福尔马林生产废水, 反应体系中所用的MgO主要暴露面为(200), 而非其他报道中具有最佳催化性能的(111)晶面^[7,30], 但仍展现出卓越的活性氧物种生成能力. O₃/MgO/H₂O₂的强化机理主要是通过MgO表面吸附O₃(MgO-s^{O₃})进而生成MgO表面吸附活性氧O(MgO-s^{O•}), 进一步促进H₂O₂活化分解生成MgO表面吸附•OH(MgO-s^{•OH})和自由•OH, 具体反应过程如下^[82]:



在反应2 h后, O₃/MgO/H₂O₂可实现7000 mg L⁻¹甲醛废水的79%甲醛降解率和65.6% COD去除率, 并使后段SBR得以稳定运行, 最终使出水实现甲醛的完

全降解和98%的COD去除率. Chen等人^[79]研究了(001)面暴露的CeO_x纳米方块, (110)面暴露的CeO_x纳米棒及(111)面暴露的CeO_x纳米八面体在过氧化化体系中降解20种药物的效能, 结果表明, (111)面暴露的CeO_x纳米八面体显示出最高效的过氧化化能力. 与(001)面和(110)面相比, H₂O₂会更加稳定地吸附在CeO_x(111)面的OV_s上, 形成OV_s-OOH, 进而引发O₃分解生成•OH和O₂^{•-}. 同样的机理在以CeO_x@SiO₂作为催化剂的过氧化过程中也可被观察到^[83]. Kohantorabi等人^[84]通过煅烧红土制得了主要成分为(110)和(202)晶面暴露的α-Fe₂O₃用于催化臭氧和过氧化化降解扑热息痛, 该催化剂不仅能够提供表面羟基作为活性位促进O₃分解, 还能够通过表面Fe²⁺/Fe³⁺循环同时促进O₃和H₂O₂的分解.

光氧化体系(UV/O₃、Solar/O₃和Vis/O₃)是目前研究较为广泛的AOPs联用技术之一, 部分半导体催化材料可以引发UV与O₃之间的协同效应, 促进活性氧的形成, 加速水处理过程^[85,86]. Mena等人^[87]发现, 高表面能的(100)面主导的CeO₂纳米立方体在太阳辐射下表现出明显的光催化活性, 在太阳辐射与O₃共同作用下, 120 min内可去除80%的TOC. Xu等人^[65]合成的(100)晶面主导的5%Fe-CeO₂纳米立方体表现出协同引发HCO和光催化的能力, 可在9 min内完全降解50 mg L⁻¹的4-CP, 一级动力学常数 k 是无(100)晶面CeO₂的1.67倍. Yang等人^[63]制备的(002)暴露的WO₃在Vis/O₃/WO₃体系中对草酸的去除率可比(100)暴露的WO₃提升24.9%, 对头孢氨苄TOC的去除率可提升9.3%. 以上几种催化材料在形貌、晶相和能带结构上均存在差异, 但都表现出光催化体系与O₃之间明显的协同作用. 由于O₃能显著促进表面电荷分离, 因此催化剂本身的电荷分离性能不加以过多考虑. 而通过对特定晶面的选择与调控, 优化能带结构, 增强O₃的光电子捕获效率, 能进一步提升协同作用, 提高反应效率.

臭氧过硫酸盐(O₃/PMS)体系的研究也在近年兴起. Li等人^[61]制备的(111)晶面暴露的Co₃O₄/MCM-48催化材料具有协同催化O₃/PMS的能力, 可显著提高CIP的TOC去除率. Co₃O₄的(111)晶面作为主要活性位点显著提高了PMS、CIP和O₃的吸附, 通过诱导O₃和PMS联合活化, 可以同时产生硫酸根自由基(SO₄^{•-})和•OH, 促进了体系中的电子转移.

晶面调控的催化材料在HCO和其他AOPs技术联用中可展现出多种作用, 优势明显, 且催化材料往往具有同时强化HCO技术和其他AOPs技术的能力. 但从实

际应用的角度来看, AOPs技术的联用会显著增加设备投资成本, 并非只是两套设备投资的简单叠加, 且运行调试和维护过程的成本也会相应增加^[88,89]. 此外, 研究人员重点关注AOPs联用技术的处理效果, 却易忽视处理过程中投入的能量使用效率或氧化剂有效利用率, 这在实际应用中应予以重点考虑.

3.6 实际工程应用

目前有关HCO催化材料在实际工程中应用广泛, 且报道较多, 主要处理对象为焦化废水^[90]、印染废水^[91]和饮用水^[92]等. 但这些实际工程应用的报道内容主要集中在水质指标分析、工艺条件优化和经济性分析, 而针对晶面调控HCO催化剂本身的性质探究和催化机理解析方面的报道多处于小试阶段, 有关晶面调控HCO催化剂的中试或应用实例报道较少.

Wei等人^[93]制备了系列镍诱导碳-氧化铝复合骨架的高效O₃催化剂(NiCAF)用于煤化工废水的实际处理. 该系列催化剂以(311)、(400)和(440)晶面暴露的 γ -Al₂O₃小球作为催化剂核心, 通过简单一步热解法在核心外包覆金属掺杂的镍诱导碳壳. 其中, 制备的碳壳孔道负载铜钴的NiCAF催化剂(CuCo/NiCAF)主要暴露出负载Cu的(311)、(400)和(440)晶面, Cu和Co表面活性位和碳壳表面含氧官能团是催化O₃的主要活性中心(图8). CuCo/NiCAF在中试中展现出优异的HCO催化性能, 反应装置如图8所示, 将150 kg CuCo/NiCAF装填在圆柱形反应器中, 在煤气化实际废水进水COD为130 mg L⁻¹, O₃浓度为200 mg L⁻¹, 水力停留时间(hydraulic retention time, HRT)为30 min的条件下, 出水COD可降至29.2 mg L⁻¹, 臭氧利用率($\Delta\text{COD}/\Delta\text{O}_3$)可达2.61. 而且, 小试装置连续稳定运行120 d, 出水效果稳定, 出水指标远高于国家标准.

He等人^[90,94]以负载Mn_xCe_{1-x}O₂的 γ -Al₂O₃小球(Mn_xCe_{1-x}O₂/ γ -Al₂O₃)作为HCO催化剂开展了焦化废水实际工程处理效果的研究. 从制备方法的相似性判断, 该催化剂的主要活性成分可能为(111)晶面暴露的MnO₂和(111)、(220)晶面暴露的CeO₂^[95]. 该催化剂的实际应用工程现场装置见图S1, HCO段设置在生化处理段后, 催化剂被装填在高7 m, 直径2.8 m的反应器中稳定运行885 d, 该工艺段COD去除率稳定在45.6%以上. 催化剂晶面和表面吸附的无机盐会掩蔽HCO的活性位, 可通过每7 d进行的水气联合反冲洗实现无机盐的去除和催化剂的再生.

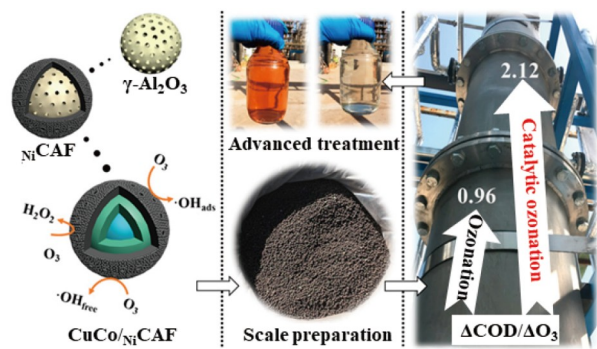


图8 (网络版彩色)CuCo/NiCAF催化剂的催化效能、机理和中试装置图^[93]

Figure 8 (Color online) Performance and mechanism of CuCo/NiCAF during catalytic ozonation and the used pilot-scale apparatus^[93]

在饮用水处理中, HCO过程常与生物活性炭(biological activated carbon, BAC)滤池联用, HCO过程用于去除部分COD和提高难降解有机物的可生化性, BAC则进一步去除部分COD, 并降解HCO段中可能生成的消毒副产物^[96]. Hou等人^[97]采用暴露复合晶面的蜂窝陶瓷(主要成分为2MgO-2Al₂O₃-5SiO₂)负载锰、铁和钾等金属氧化物的复合材料(Mn-Fe-K-HC)作为HCO催化剂, 用于饮用水深度处理实际工程^[98-101]. 运行期间, 进水高锰酸盐指数(COD_{Mn})在4.64~9.92 mg L⁻¹之间, O₃投量不高于2 mg L⁻¹, 接触时间为12 min, 工艺段出水COD_{Mn}去除率在10%~20%之间, 并能稳定提高水质的可生化性, 使得BAC出水COD_{Mn}去除率升至30%~50%, 全HCO+BAC工艺段稳定运行699 d.

尽管HCO实际应用的报道较多, 但具体阐述晶面调控催化材料的报道较少, 主要原因如下.

(1) 商用HCO催化剂通常有专利保护或配方保密, 在研究和使用过程中常用特殊代号代替, 即使有晶面调控过程, 也无法查证催化剂的制备方法和表面特性. 文志军等人^[102]和栗文明等人^[103]在报道中均提到HCO催化剂的活性组分为金属氧化物, 但没有具体描述特性.

(2) 商用HCO催化剂追求制备成本和使用稳定性, 因此在设计合成时通常会选取主要暴露晶面较为单一稳定的催化材料. 例如, 稳定(311)、(400)和(440)晶面暴露的 γ -Al₂O₃是常见的HCO催化剂, 若进行其他晶面暴露的调控则会显著增加制备成本^[90,100,103,104].

(3) 商用HCO催化剂在实际应用中被填充在大型填料塔内, 且处理水质较为复杂, 现场实验条件有限, 无法随时取出分析暴露晶面对催化效果的贡献及机理,

因此较难发表相关论文。方帷韬等人^[105]报道了蜂窝陶瓷模块HCO催化剂在饮用水厂的应用,但蜂窝陶瓷模块装填入O₃接触池后不便取出。

现有HCO催化剂的实际应用中也暴露出部分问题。例如,水中胶体和大分子絮体会覆盖催化剂晶面与表面;O₃传质速率慢导致O₃利用率不高;催化剂失活或流失等^[102,106]。通过晶面调控可改变HCO催化剂的表面性质,例如晶面能、特征目标物吸附能和亲疏水性等,从而提高HCO催化剂应对复杂水质变化的催化活性和稳定性,这也是未来晶面调控HCO催化材料设计制备时需要重点考虑的因素。

4 结论与展望

本文综述了近年来晶面调控HCO催化材料在水处理中的综合应用,首先梳理了现有晶面调控HCO催化材料的合成方法,并按照催化臭氧的增强机理进行归纳,形成如下结论:(1)通过晶面调控可改变HCO催化材料表面对O₃、水分子和有机物的吸附行为,强化吸附;(2)通过晶面调控可改变HCO催化材料的表面微环境,强化自由基产生速率;(3)通过晶面调控可改变HCO催化材料的表面原子排布和配位方式,强化电子转移。

现今,以稳定晶面暴露催化材料为主的HCO技术已被广泛应用于水处理领域中的多个方向,代表着对晶面调控HCO催化材料的设计开发应提高到新的水平。随着水质安全保障热点领域研究的深入和材料科学的发展,晶面调控HCO催化材料的研究水平也在不断提高,已逐渐由早期单金属氧化物单晶面暴露调控逐渐拓展为面向复合材料多功能晶面群暴露调控,研究目标也从解决单一水质问题拓展为解决复杂水环境综合问题。然而,目前该领域在科学探究的深度和实际应用的广度上仍面临一定问题,如晶面调控HCO催化

材料的定向晶面暴露设计理论体系的建立、催化材料的批量化制备、HCO过程中的稳定性问题等。此外,晶面调控HCO催化材料的三相(催化剂固体、O₃气体和污染物水溶液)界面催化机理仍有待深入探究。基于以上问题,提出以下未来研究方向与重点:(1)开发绿色合成路线。目前大多数晶面调控HCO催化剂的合成策略涉及使用大量的形貌控制剂、有机溶剂和矿化剂等,且部分晶面诱导剂还需要额外溶剂从催化材料表面洗脱。有机试剂的使用不仅影响晶面和活性位暴露,其残留还会干扰HCO催化活性的效能测试和机理研究,因此亟须开发不需要过多试剂辅助的绿色合成路线。(2)扩展催化剂种类设计研究范围。目前晶面调控HCO催化材料主要为金属氧化物,随着材料化学的发展,稳定晶面暴露的金属有机骨架、共价有机金属骨架和氢键有机骨架等材料日益受人关注且展现出众多优异的催化特性,因此可将晶面调控HCO催化剂的种类从单一金属氧化物拓展至其他种类材料。(3)完善晶面调控设计理论基础。现有晶面调控HCO材料的设计策略仍集中在构建具有高密度低配位原子的晶面。未来设计应以O₃化学特性和污染物化学结构特征为基础,从反应界面原子结构和表面电子结构协同机制角度出发设计可控晶面,并完善晶面调控的理论基础。(4)深入探究界面催化机理。可通过构建系列特殊暴露晶面的HCO催化剂作为模型,使用原位表征和单分子界面结构表征等技术对O₃、水分子和污染物在界面上的吸附活化行为进行解析,并以现代仿真模拟和理论计算作为辅助,进一步提高晶面调控HCO催化机理的认识水平。

总之,精确合成、高级表征和理论模拟的交叉研究有助于深入探究晶面调控与HCO催化性能机制间的内在联系,而绿色合成和成本控制则有助于拓宽实际应用中晶面调控HCO催化材料的种类和应用范围。

参考文献

- 1 Wang B, Zhang H, Wang F, et al. Application of heterogeneous catalytic ozonation for refractory organics in wastewater. *Catalysts*, 2019, 9: 241
- 2 Wang J, Chen H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Sci Total Environ*, 2020, 704: 135249
- 3 Logemann F P, Annee J H J. Water treatment with a fixed bed catalytic ozonation process. *Water Sci Technol*, 1997, 35: 353–360
- 4 Legube B. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catal Today*, 1999, 53: 61–72
- 5 Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 99: 27–42
- 6 He C, Wang Y, Li Z, et al. Facet engineered α -MnO₂ for efficient catalytic ozonation of odor CH₃SH: Oxygen vacancy-induced active centers and catalytic mechanism. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 12771–12783
- 7 Chen J, Tian S, Lu J, et al. Catalytic performance of MgO with different exposed crystal facets towards the ozonation of 4-chlorophenol. *Appl*

- Catal A-Gen*, 2015, 506: 118–125
- 8 Liu G, Yu J C, Lu G Q M, et al. Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: Motivations, advances and unique properties. *Chem Commun*, 2011, 47: 6763–6783
 - 9 Wang Y, Tian W, Chen C, et al. Tungsten trioxide nanostructures for photoelectrochemical water splitting: Material engineering and charge carrier dynamic manipulation. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1809036
 - 10 Diebold U. The surface science of titanium dioxide. *Surf Sci Rep*, 2003, 48: 53–229
 - 11 Hagfeldt A, Graetzel M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. *Chem Rev*, 1995, 95: 49–68
 - 12 Hadjiivanov K I, Klissurski D G. Surface chemistry of titania (anatase) and titania-supported catalysts. *Chem Soc Rev*, 1996, 25: 61–69
 - 13 Liu M, Piao L, Zhao L, et al. Anatase TiO₂ single crystals with exposed {001} and {110} facets: Facile synthesis and enhanced photocatalysis. *Chem Commun*, 2010, 46: 1664–1666
 - 14 Gong X Q, Selloni A. Reactivity of anatase TiO₂ nanoparticles: The role of the minority (001) surface. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 19560–19562
 - 15 Lazzeri M, Vittadini A, Selloni A. Structure and energetics of stoichiometric TiO₂ anatase surfaces. *Phys Rev B*, 2001, 63: 155409
 - 16 Xiang Q, Lü K, Yu J. Pivotal role of fluorine in enhanced photocatalytic activity of anatase TiO₂ nanosheets with dominant (001) facets for the photocatalytic degradation of acetone in air. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 96: 557–564
 - 17 He Z, Cai Q, Hong F, et al. Effective enhancement of the degradation of oxalic acid by catalytic ozonation with TiO₂ by exposure of {001} facets and surface fluorination. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 5662–5668
 - 18 Zhang H, Wang Y, Liu P, et al. Anatase TiO₂ crystal facet growth: Mechanistic role of hydrofluoric acid and photoelectrocatalytic activity. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 2472–2478
 - 19 Ma J W, Li W, Dambournet D. Solution-based Synthesis of Nano-sized TiO₂ Anatase in Fluorinating Media. Amsterdam: Elsevier, 2017. 651–669
 - 20 Yang H G, Liu G, Qiao S Z, et al. Solvothermal synthesis and photoreactivity of anatase TiO₂ nanosheets with dominant {001} facets. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 4078–4083
 - 21 Liu S, Yu J, Jaroniec M. Anatase TiO₂ with dominant high-energy {001} facets: Synthesis, properties, and applications. *Chem Mater*, 2011, 23: 4085–4093
 - 22 Zou Y, Gao G, Wang Z, et al. Formation mechanism of rectangular-ambulatory-plane TiO₂ plates: An insight into the role of hydrofluoric acid. *Chem Commun*, 2018, 54: 7191–7194
 - 23 Wang D, Xu H, Ma J, et al. Morphology control studies of MnTiO₃ nanostructures with exposed {0001} facets as a high-performance catalyst for water purification. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 31631–31640
 - 24 Dong Y, Fei X. Effect of isopropanol on crystal growth and photocatalytic properties regulation of anatase TiO₂ single crystals. *Mater Technol*, 2020, 35: 102–111
 - 25 Chen X, Yang H, Au C, et al. Efficiency and mechanism of pollutant degradation and bromate inhibition by faceted CeO₂ catalyzed ozonation: Experimental and theoretical study. *Chem Eng J*, 2020, 390: 124480
 - 26 Cozzoli P D, Kornowski A, Weller H. Low-temperature synthesis of soluble and processable organic-capped anatase TiO₂ nanorods. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 14539–14548
 - 27 Gupta V K, Fakhri A, Agarwal S, et al. Preparation and characterization of TiO₂ nanofibers by hydrothermal method for removal of Benzodiazepines (Diazepam) from liquids as catalytic ozonation and adsorption processes. *J Mol Liquids*, 2018, 249: 1033–1038
 - 28 Gyergyek S, Huskić M, Makovec D, et al. Superparamagnetic nanocomposites of iron oxide in a polymethyl methacrylate matrix synthesized by *in situ* polymerization. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2008, 317: 49–55
 - 29 Davies K J, Wells S, Charles S W. The effect of temperature and oleate adsorption on the growth of maghemite particles. *J Magn Magn Mater*, 1993, 122: 24–28
 - 30 Zhu K, Hu J, Kübel C, et al. Efficient preparation and catalytic activity of MgO(111) nanosheets. *Angew Chem Int Edit*, 2006, 45: 7277–7281
 - 31 Diao Y, Walawender W P, Sorensen C M, et al. Hydrolysis of magnesium methoxide. Effects of toluene on gel structure and gel chemistry. *Chem Mater*, 2002, 14: 362–368
 - 32 Ranjit K T, Klabunde K J. Solvent effects in the hydrolysis of magnesium methoxide, and the production of nanocrystalline magnesium hydroxide. An aid in understanding the formation of porous inorganic materials. *Chem Mater*, 2005, 17: 65–73
 - 33 Utamapanya S, Klabunde K J, Schlup J R. Nanoscale metal oxide particles/clusters as chemical reagents. Synthesis and properties of ultrahigh surface area magnesium hydroxide and magnesium oxide. *Chem Mater*, 1991, 3: 175–181
 - 34 Selvamani T, Yagyu T, Kawasaki S, et al. Easy and effective synthesis of micrometer-sized rectangular MgO sheets with very high catalytic activity. *Catal Commun*, 2010, 11: 537–541
 - 35 Fratini E, Page M G, Giorgi R, et al. Competitive surface adsorption of solvent molecules and compactness of agglomeration in calcium hydroxide nanoparticles. *Langmuir*, 2007, 23: 2330–2338
 - 36 Song S, Liu Z, He Z, et al. Impacts of morphology and crystallite phases of titanium oxide on the catalytic ozonation of phenol. *Environ Sci*

- Technol*, 2010, 44: 3913–3918
- 37 Hanaor D A H, Sorrell C C. Review of the anatase to rutile phase transformation. *J Mater Sci*, 2011, 46: 855–874
 - 38 Zhang H, Banfield J F. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO_2 . *J Phys Chem B*, 2000, 104: 3481–3487
 - 39 Ovenstone J, Yanagisawa K. Effect of hydrothermal treatment of amorphous titania on the phase change from anatase to rutile during calcination. *Chem Mater*, 1999, 11: 2770–2774
 - 40 Chen J, Tian S, Kong L, et al. Efficient degradation of nitrobenzene by an integrated heterogeneous catalytic ozonation and membrane separation system with active $\text{MgO}(111)$ catalyst. *Desalin Water Treat*, 2015, 56: 2168–2180
 - 41 Wang J, Zhang J, Chen R, et al. A vacuum calcination route to high-surface-area MgO nanoplates for superior arsenate adsorption and catalytic properties. *Vacuum*, 2018, 158: 231–235
 - 42 Zdražil M. MgO -supported Mo, CoMo and NiMo sulfide hydrotreating catalysts. *Catal Today*, 2003, 86: 151–171
 - 43 Verziu M, Cojocaru B, Hu J, et al. Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts. *Green Chem*, 2008, 10: 373–381
 - 44 Afzal S, Quan X, Lu S. Catalytic performance and an insight into the mechanism of CeO_2 nanocrystals with different exposed facets in catalytic ozonation of *p*-nitrophenol. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 248: 526–537
 - 45 Zhang T, Ma J. Catalytic ozonation of trace nitrobenzene in water with synthetic goethite. *J Mol Catal A-Chem*, 2008, 279: 82–89
 - 46 Huang Y, Luo M, Li S, et al. Efficient catalytic activity and bromate minimization over lattice oxygen-rich MnOOH nanorods in catalytic ozonation of bromide-containing organic pollutants: Lattice oxygen-directed redox cycle and bromate reduction. *J Hazard Mater*, 2021, 410: 124545
 - 47 Qi F, Xu B, Chen Z, et al. Catalytic ozonation of 2-isopropyl-3-methoxypyrazine in water by $\gamma\text{-AlOOH}$ and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: Comparison of removal efficiency and mechanism. *Chem Eng J*, 2013, 219: 527–536
 - 48 Yuan L, Shen J, Chen Z. Catalytic ozonation of *p*-chloronitrobenzene over pumice-supported zinc oxyhydroxide. *Water Sci Technol*, 2013, 68: 1895–1900
 - 49 Chen C, Li Y, Ma W, et al. Mn-Fe-Mg-Ce loaded Al_2O_3 catalyzed ozonation for mineralization of refractory organic chemicals in petroleum refinery wastewater. *Sep Purif Technol*, 2017, 183: 1–10
 - 50 Yan P, Shen J, Zhou Y, et al. Interface mechanism of catalytic ozonation in an $\alpha\text{-Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{OOH}$ aqueous suspension for the removal of iohexol. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 277: 119055
 - 51 Bai Z, Yang Q, Wang J. Catalytic ozonation of sulfamethazine using $\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{OOH}$ as catalyst: Mineralization and catalytic mechanisms. *Chem Eng J*, 2016, 300: 169–176
 - 52 Otte K, Schmahl W W, Pentcheva R. Density functional theory study of water adsorption on FeOOH surfaces. *Surf Sci*, 2012, 606: 1623–1632
 - 53 Zhou Y, Zhang L, Lin L, et al. Highly efficient photoelectrochemical water splitting from hierarchical $\text{WO}_3/\text{BiVO}_4$ nanoporous sphere arrays. *Nano Lett*, 2017, 17: 8012–8017
 - 54 Song X, Boily J F. Structural controls on OH site availability and reactivity at iron oxyhydroxide particle surfaces. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 2579–2586
 - 55 Schwertmann U. The influence of aluminium on iron oxides: IX. Dissolution of Al-goethites in 6 M HCl. *Clay Miner*, 1984, 19: 9–19
 - 56 Randall S R, Sherman D M, Ragnarsdottir K V, et al. The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 2971–2987
 - 57 Wijenayaka L A, Rubasinghege G, Baltrusaitis J, et al. Surface chemistry of $\alpha\text{-FeOOH}$ nanorods and microrods with gas-phase nitric acid and water vapor: Insights into the role of particle size, surface structure, and surface hydroxyl groups in the adsorption and reactivity of $\alpha\text{-FeOOH}$ with atmospheric gases. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 12566–12577
 - 58 Russell J D, Parfitt R L, Fraser A R, et al. Surface structures of gibbsite goethite and phosphated goethite. *Nature*, 1974, 248: 220–221
 - 59 Zhang T, Li C, Ma J, et al. Surface hydroxyl groups of synthetic $\alpha\text{-FeOOH}$ in promoting OH generation from aqueous ozone: Property and activity relationship. *Appl Catal B-Environ*, 2008, 82: 131–137
 - 60 Yang H, Lu R, Downs R T, et al. Goethite, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$, from single-crystal data. *Acta Crystlogr E Struct Rep Online*, 2006, 62: i250–i252
 - 61 Li S, Fan X, Gu M, et al. Confined-space strategy for anchoring catalytic nanoparticles on Si-OH by ball milling for enhanced O_3/PMS oxidation of ciprofloxacin. *Chem Eng J*, 2022, 429: 132318
 - 62 Sánchez-Polo M, von Gunten U, Rivera-Utrilla J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into $\cdot\text{OH}$ radicals: Influence of operational parameters. *Water Res*, 2005, 39: 3189–3198
 - 63 Yang J, Xiao J, Cao H, et al. The role of ozone and influence of band structure in WO_3 photocatalysis and ozone integrated process for pharmaceutical wastewater treatment. *J Hazard Mater*, 2018, 360: 481–489
 - 64 Chen J, Xu S, Yang H, et al. Ozonation inactivation of *Escherichia coli* in aqueous solution over MgO nanocrystals: Modelling and mechanism. *J*

- Chem Technol Biotechnol*, 2018, 93: 1648–1654
- 65 Xu S, Chen X, Zhan S, et al. Fe doped CeO₂ nanocubes with the exposure of active (100) facets for photocatalytic ozonation of 4-chlorophenol under solar irradiation. *J Chem Technol Biotechnol*, 2021, 96: 1523–1532
- 66 Liu X, Li H, Fang Y, et al. Heterogeneous catalytic ozonation of sulfamethazine in aqueous solution using maghemite-supported manganese oxides. *Sep Purif Technol*, 2021, 274: 118945
- 67 Liu D, Wang C, Song Y, et al. Effective mineralization of quinoline and bio-treated coking wastewater by catalytic ozonation using CuFe₂O₄/sepiolite catalyst: Efficiency and mechanism. *Chemosphere*, 2019, 227: 647–656
- 68 Shao S, Lei D, Song Y, et al. Cu-MnO_x/γ-Al₂O₃ catalyzed ozonation of nitrobenzene in a high-gravity rotating packed bed. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 2123–2135
- 69 Wang J, Quan X, Chen S, et al. Performing homogeneous catalytic ozonation using heterogeneous Mn²⁺-bonded oxidized carbon nanotubes by self-driven pH variation induced reversible desorption and adsorption of Mn²⁺. *Environ Sci-Nano*, 2019, 6: 1932–1940
- 70 Li G, Lu Y, Lu C, et al. Efficient catalytic ozonation of bisphenol-A over reduced graphene oxide modified sea urchin-like α-MnO₂ architectures. *J Hazard Mater*, 2015, 294: 201–208
- 71 Weng J, Jia H, Wu B, et al. Is ozonation environmentally benign for reverse osmosis concentrate treatment? Four-level analysis on toxicity reduction based on organic matter fractionation. *Chemosphere*, 2018, 191: 971–978
- 72 Shahidi D, Roy R, Azzouz A. Advances in catalytic oxidation of organic pollutants—Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 174–175: 277–292
- 73 Hoigné J, Bader H. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II: Dissociating organic compounds. *Water Res*, 1983, 17: 185–194
- 74 Gong J, Liu Y, Sun X. O₃ and UV/O₃ oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater. *Water Res*, 2008, 42: 1238–1244
- 75 Pocostales P, Álvarez P, Beltrán F J. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for the removal of some pharmaceutical compounds from water. *Chem Eng J*, 2011, 168: 1289–1295
- 76 Moussavi G, Khavanin A, Alizadeh R. The investigation of catalytic ozonation and integrated catalytic ozonation/biological processes for the removal of phenol from saline wastewaters. *J Hazard Mater*, 2009, 171: 175–181
- 77 Yan P, Chen Z, Wang S, et al. Catalytic ozonation of iohexol with α-Fe_{0.9}Mn_{0.1}OOH in water: Efficiency, degradation mechanism and toxicity evaluation. *J Hazard Mater*, 2021, 402: 123574
- 78 Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, et al. Heterogeneous catalytic ozonation by Nano-MgO is better than sole ozonation for metronidazole degradation, toxicity reduction, and biodegradability improvement. *Desalin Water Treat*, 2016, 57: 16435–16444
- 79 Chen W, He H, Zou R, et al. Unravelling the facets-dependent behavior among H₂O₂, O₃ and oxygen vacancies on CeO_x and the promotion of peroxone reaction at under acidic conditions. *Environ Sci-Nano*, 2021, 8: 3138–3152
- 80 Duguet J P, Brodard E, Dussert B, et al. Improvement in the effectiveness of ozonation of drinking water through the use of hydrogen peroxide. *Ozone-Sci Eng*, 1985, 7: 241–258
- 81 Acero J L, Von Gunten U. Characterization of oxidation processes: Ozonation and the AOP O₃/H₂O₂. *J Am Water Works Assoc*, 2001, 93: 90–100
- 82 Moussavi G, Yazdanbakhsh A, Heidarizad M. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O₃/MgO/H₂O₂ process integrated with the biological treatment. *J Hazard Mater*, 2009, 171: 907–913
- 83 Chen W, Xie J, Li X, et al. Oxygen vacancies and Lewis sites activating O₃/H₂O₂ at wide pH range via surface electron transfer over CeO_x@SiO₂ for nitrobenzene mineralization. *J Hazard Mater*, 2021, 406: 124766
- 84 Kohantorabi M, Moussavi G, Oulego P, et al. Heterogeneous catalytic ozonation and peroxone-mediated removal of Acetaminophen using natural and modified hematite-rich soil, as efficient and environmentally friendly catalysts. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 301: 120786
- 85 Mehrjouei M, Müller S, Möller D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chem Eng J*, 2015, 263: 209–219
- 86 Xiao J, Xie Y, Cao H. Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere*, 2015, 121: 1–17
- 87 Mena E, Rey A, Rodríguez E M, et al. Nanostructured CeO₂ as catalysts for different AOPs based in the application of ozone and simulated solar radiation. *Catal Today*, 2017, 280: 74–79
- 88 Zhu G, Lu X, Yang Z. Characteristics of UV-MicroO₃ reactor and its application to microcystins degradation during surface water treatment. *J Chem*, 2015, 2015: 240703
- 89 Fadzil N A M, Zainal Z, Abdullah A Z. COD removal for palm oil mill secondary effluent by using UV/ferrioxalate/TiO₂/O₃ system. *Int J Emerg Technol Adv Eng*, 2013, 3: 237–243
- 90 He C, Wang J, Wang C, et al. Catalytic ozonation of bio-treated coking wastewater in continuous pilot- and full-scale system: Efficiency, catalyst deactivation and *in-situ* regeneration. *Water Res*, 2020, 183: 116090
- 91 Rame R, Yuliasni R, Pratiwi N I, et al. A continuous mode reactor design for industrial textile wastewater treatment through catalytic ozonation.

- In: IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2021, 623: 012085
- 92 Liu Z Q, Han B J, Wen G, et al. Full-scale application of catalytic ozonation for drinking water treatment: Case study in China. *J Environ Eng*, 2014, 140: A5013002
 - 93 Wei K, Cao X, Gu W, et al. Ni-induced C-Al₂O₃-framework (Ni CAF) supported core-multishell catalysts for efficient catalytic ozonation: A structure-to-performance study. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 6917–6926
 - 94 He C, Huang Q, He W L, et al. Study on ozone catalytic oxidation in advanced treatment of coking wastewater and its application (in Chinese). *Water Wastewater Eng*, 2020, 56: 65–71 [何灿, 黄祁, 何文丽, 等. 臭氧催化氧化深度处理焦化废水的研究及应用. *给水排水*, 2020, 56: 65–71]
 - 95 Sun P, Wang W, Dai X, et al. Mechanism study on catalytic oxidation of chlorobenzene over Mn_xCe_{1-x}O₂/H-ZSM5 catalysts under dry and humid conditions. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 198: 389–397
 - 96 Wang S J, Zha R G, Zhu H T, et al. Operation effect of advanced treatment process of preoxidation and catalytic ozonation (in Chinese). *China Water Wastewater*, 2008, 24: 90–94 [王胜军, 查人光, 朱海涛, 等. 预氧化与催化臭氧氧化深度处理工艺的生产运行效果. *中国给水排水*, 2008, 24: 90–94]
 - 97 Hou Y, Ma J, Sun Z, et al. Degradation of benzophenone in aqueous solution by Mn-Fe-K modified ceramic honeycomb-catalyzed ozonation. *J Environ Sci*, 2006, 18: 1065–1072
 - 98 Zhao L, Ma J, Sun Z Z, et al. Preliminary kinetic study on the degradation of nitrobenzene by modified ceramic honeycomb-catalytic ozonation in aqueous solution. *J Hazard Mater*, 2009, 161: 988–994
 - 99 Zhao L, Ma J, Sun Z, et al. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese. *Appl Catal B-Environ*, 2008, 83: 256–264
 - 100 Zhao L, Ma J, Sun Z. Oxidation products and pathway of ceramic honeycomb-catalyzed ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution. *Appl Catal B-Environ*, 2008, 79: 244–253
 - 101 Wen Z J, Zhao A G, Lang X Z. Integrated technology of ozone catalysis oxidation-modified biological aeration filter-ultrafiltration and reverse osmosis for deep treatment of coking-plant wastewater (in Chinese). *Shenhua Sci Technol*, 2014, 12: 92–96 [王志军, 赵爱国, 郎晓政. 臭氧催化氧化-MBAF-UF-RO处理焦化废水. *神华科技*, 2014, 12: 92–96]
 - 102 Li W M, Bai Y G, Zhou J, et al. Selection and design of catalytic ozonation in wastewater advanced treatment of industrial park (in Chinese). *Water Wastewater Eng*, 2019, 55: 90–93 [栗文明, 白永刚, 周军, 等. 臭氧催化氧化应用于工业园区污水处理厂深度处理工艺的选择及设计. *给水排水*, 2019, 55: 90–93]
 - 103 Jiang H, Zhang R, Hao J, et al. Design, preparation, characterization, and application of Mn_xCu_{1-x}O_y/γ-Al₂O₃ catalysts in ozonation to achieve simultaneous organic carbon and nitrogen removal in pyridine wastewater. *Sci Total Environ*, 2021, 774: 145189
 - 104 Xu H J, Wang B K, Mei B X, et al. Preparation and performance of Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ ozone oxidation catalyst (in Chinese). *Shandong Chem Ind*, 2021, 50: 27–30 [徐会君, 王本坤, 梅博翔, 等. Fe₂O₃/γ-Al₂O₃臭氧催化氧化催化剂的制备及性能研究. *山东化工*, 2021, 50: 27–30]
 - 105 Fang W T, Cui L, Li J Q, et al. Productive experiment and analysis of catalytic ozonation process with honeycomb ceramics (in Chinese). *Water Purif Technol*, 2021, 40: 164–170 [方帷韬, 崔磊, 李京旗, 等. 蜂窝陶瓷臭氧催化氧化工艺的生产性试验分析. *净水技术*, 2021, 40: 164–170]
 - 106 Li Y N, Tan Y, Wu C Y, et al. Application and problems of catalytic ozonation in advanced treatment of petrochemical wastewater (in Chinese). *J Environ Eng Technol*, 2019, 9: 275–281 [李亚男, 谭煜, 吴昌永, 等. 臭氧催化氧化在石化废水深度处理应用中的若干问题. *环境工程技术学报*, 2019, 9: 275–281]

补充材料

图S1 Mn_xCe_{1-x}O₂/γ-Al₂O₃催化剂的实际工程应用装置图

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “催化臭氧净水过程中催化材料晶面的作用”

Crystal facet engineering of catalysts for catalytic ozonation in water treatment: A review

Da Wang^{1,2}, Zhe Yang¹, Xiaohui Lu³, Lizhang Wang², Shuang Song^{1*} & Jun Ma³¹ Key Laboratory of Microbial Technology for Industrial Pollution Control of Zhejiang Province, College of Environment, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China;² School of Environment Science and Spatial Informatics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;³ State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China* Corresponding author, E-mail: ss@zjut.edu.cn

Although ozone has been widely used in water treatment due to its strong oxidation and sterilization abilities, it reveals slow reaction rate with refractory organic pollutant. Heterogeneous catalytic ozonation (HCO) technology has been widely used for removal of refractory organic compounds and improving the biodegradation properties of wastewater. Metal oxides are stable and effective catalysts for HCO. However, not much choice can satisfy the critical requirements of water treatment, such as environmental safety, economic efficiency, availability, catalytic activity and recovery. Crystal facet engineering tunes the atomic arrangement on the surface of metal oxide, resulting in the exposure of specific crystal facets. The type and ratio of exposed crystal facets can significantly affect the efficiency of ozone decomposition, pollutant degradation and disinfection by-product generation during the HCO process. This review comprehensively summarizes and comments on the current crystal facet control methods for the synthesis of HCO catalysts for the first time. The methods are classified into bottom-up methods and top-down methods; the former contains crystalline surface adsorption, solvent conditioning and supercritical oxidation methods, while the later includes thermal decomposition and direct calcination methods. The enhancement mechanism of HCO processes induced by crystal facet engineering is discussed. The modified HCO catalysts are strengthened not only in absorption function, revealing different adsorption behaviors for O₃, water molecule or organic pollutants, but also in free radical producing rate due to the change of surface micro environments. The surface atomic arrangement and coordination mode of modified HCO catalysts may also be changed, leading to the more rapid electron transfer. Finally, the applications of integrated crystal facet modified HCO catalysts in water treatment for the past few decades are synthetically summarized, including the degradation of organic matter, enhanced sterilization, bromate and toxic organic by-products control in HCO processes. The crystal facet engineering modified HCO technologies used in full scale applications or coupled with other advanced oxidation techniques are also presented. Considering that the crystal facet engineering modified HCO material still faces some problems in the depth of scientific exploration and the breadth of practical applications, several significant issues to be solved are listed in the current review, including how to establish the theoretical system for directionally controlling the crystal face exposure, how to mass-produce the facet engineering modified HCO catalysts economically and efficiently, and how to guarantee the stability of the facet engineering modified catalysts during the HCO processes. To address these issues, some future research directions and priorities are proposed. The intrinsic relationship between crystal facet regulation and HCO performance and mechanism should be deeply explored through the intersection of precise synthesis, advanced characterization and theoretical simulation. More types of facet engineering modified HCO catalysts can be applied in practical treatment processes by selecting low-cost green synthesis methods, and so the application will be widened.

catalytic ozonation, crystal facet engineering, water pollution control, interfacial catalysis, heterogeneous catalysisdoi: [10.1360/TB-2022-0231](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0231)