

## 综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.20251279

## 金属基复合纳米材料去除微/纳塑料研究进展

叶晓生, 李明

(湖南工商大学资源环境学院, 湖南 长沙 410205)

**摘要:** 金属纳米材料因其独特的光学、良好的光电催化、磁学特性以及吸附性能, 在微/纳塑料(MPs/NPs)去除中得到广泛应用。通过掺杂、多元素复合、功能化修饰、多材料复合等方法, 构建得到性能优越的金属基复合纳米材料, 有望为MPs/NPs的高效去除提供强力驱动。系统总结了不同金属基复合纳米材料的制备策略及其在MPs/NPs去除中的应用: 相比单一材料, 其催化降解与吸附耗时显著缩短, 去除效率大幅提高; 通过深入剖析去除机理与关键影响因素, 为开发更高效、经济且环境友好的金属基复合纳米材料提供了理论依据与技术指导。未来, 开发并应用具备性能稳定、低成本优势以及良好环境适应性, 尤其是集吸附、分离与光催化功能于一体的多功能金属复合纳米材料, 将成为重要研究方向。此类材料的开发, 有助于通过多技术协同策略, 为微/纳塑料的高效去除开辟新路径。

**关键词:** 纳米材料; 污染物去除; 降解; 吸附; 微/纳塑料

**中图分类号:** TQ 05

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0438-1157 (2026) 07-3770-16

## Research progress on removal of micro/nanoplastics by metal-based composite nanomaterials

YE Xiaosheng, LI Ming

(School of Resource and Environment, Hunan University of Technology and Business, Changsha 410205, Hunan, China)

**Abstract:** Metal nanomaterials have been extensively utilized in the removal of micro/nanoplastics (MPs/NPs) due to their unique optical properties, excellent photoelectrocatalytic and magnetic characteristics, as well as adsorption capabilities. High-performance metal-based composite nanomaterials have been constructed through doping, multi-element composites, functionalization, and multi-material composites, which are expected to provide a strong impetus for the efficient removal of MPs/NPs. This paper systematically reviews the preparation strategies of different metal-based composite nanomaterials and their applications in MPs/NPs removal: compared with single materials, the time required for catalytic degradation and adsorption is significantly shortened, and the removal efficiency is substantially improved. Through in-depth analysis of the removal mechanisms and key influencing factors, it provides a theoretical basis and technical guidance for developing more efficient, economical, and environmentally friendly metal-based composite nanomaterials. In the future, the development and application of multifunctional metal-based composite nanomaterials, characterized by stable performance, low cost, and strong environmental compatibility, particularly those integrating adsorption, separation, and photocatalytic functions, will represent a key research focus. The

收稿日期: 2025-11-18 修回日期: 2026-01-09

通信作者: 叶晓生(1985—),男,博士,副教授,yexiaosheng520@163.com;李明(1992—),男,博士,讲师,lm@hutb.edu.cn

第一作者: 叶晓生(1985—),男,博士,副教授,yexiaosheng520@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(82003508);湖南省自然科学基金项目(2021JJ40718);湖南省教育厅科学研究项目(24B0594)

引用本文: 叶晓生, 李明. 金属基复合纳米材料去除微/纳塑料研究进展[J]. 化工学报, 2026, 77(7): 3770–3785

**Citation:** YE Xiaosheng, LI Ming. Research progress on removal of micro/nanoplastics by metal-based composite nanomaterials[J]. CIESC Journal, 2026, 77(7): 3770–3785

advancement of such materials is expected to provide new pathways for the efficient removal of micro- and nanoplastics through synergistic multi-technology strategies.

**Keywords:** nanomaterials; pollutant removal; degradation; adsorption; micro/nanoplastics

## 引言

塑料是一种由高分子化合物制备的合成材料,具有耐腐蚀、绝缘、可塑等多种优异性能,在建筑、包装、交通、医疗、电子电器和日常生活等多个领域广泛应用。目前,塑料每年生产超过2.8亿吨,它在方便人们生活的同时,其所引发的污染问题也随之而来。近年来,由MPs/NPs所引发的环境污染已然成为一个新的问题,对生态系统构成严重威胁<sup>[1]</sup>。微/纳塑料(MPs/NPs)是微塑料(MPs)与纳米塑料(NPs)的统称<sup>[2]</sup>,其中,MPs的尺寸为1~1000  $\mu\text{m}$ ,NPs的尺寸为1~1000 nm。它可以直接来自化妆品、合成衣物、塑料袋等生产、运输或使用过程中的意外泄漏,也能通过机械磨损或者是大颗粒经氧化、热、光化学以及生物化学等过程共同作用而分解产生。MPs/NPs在物化性质上呈现多样性,可从不同层面危害环境与生物。细胞层面,能引发细胞器损伤和功能紊乱<sup>[3]</sup>,并诱发炎症、氧化应激及细胞凋亡;个体层面,这些细胞反应与免疫毒性,损害个体生长与健康<sup>[4]</sup>;生态系统层面,MPs/NPs的积累会改变生境特性,并通过食物链传递放大危害,扰乱生态平衡与生物多样性<sup>[5-7]</sup>;对人类健康,其暴露可能关联炎症性肠病、营养吸收障碍、生殖问题及代际毒性<sup>[8-9]</sup>。此外,MPs/NPs能吸附重金属、农药、抗生素等污染物<sup>[10]</sup>,增强毒性效应,并因其尺寸小、易迁移而使污染范围扩大<sup>[11]</sup>。因此,发展高效去除技术至关重要。

目前,去除MPs/NPs主要有物理、物理化学和生物三种方法<sup>[12]</sup>。传统的物理方法主要包括过滤、密度分离、电纺纳米纤维膜、人工湿地等<sup>[13]</sup>;物理化学方法主要包括混凝/絮凝/沉淀、吸附/磁化、高级氧化工艺等<sup>[14]</sup>;生物方法主要包括微生物聚集、微生物降解、膜生物反应器等<sup>[15]</sup>。然而这些传统方法存在着一些不足:比如物理方法适用于简单、低成本的MPs/NPs去除,但其效率有限;物理化学方法虽然高效但可能引入其他化学污染物;生物方法虽环境友好但耗时较长。纳米材料因其小尺寸、高孔隙率、大比表面积,以及优异的光催化活性、吸附能力、导电性和磁性等特性<sup>[16-18]</sup>,为构建新型去除方法提供

了理想载体或功能单元,在MPs/NPs治理方面展现出独特的应用潜力<sup>[19-21]</sup>。例如,Tafazol等<sup>[22]</sup>报道了一系列基于聚合物的阳离子纳米颗粒网络(CNN),这些网络通过系统改变表面电荷密度、聚合物分子量和纳米颗粒尺寸,用于从水溶液中去去除MPs/NPs;Zhuang等<sup>[23]</sup>采用聚乙烯亚胺(PEI)对纤维素纳米纤维(CNFs)进行改性,并通过简单的反应和冷冻干燥法制备了具有定向结构的改性气凝胶,实现了对微塑料的快速高效吸附;Mahmoud等<sup>[24]</sup>利用洋蓍叶和菠萝皮两种可再生、低成本的生物质废料作为原料,通过热解法制备得到两种生物炭纳米材料,并进一步用草酸对其改性,成功实现对聚苯乙烯微塑料的有效去除。与传统方法相比,这些方法虽然取得了不少进步,然而在某些方面依然存在一些仍需完善的地方,比如吸附性能、材料重复利用率、可见光利用率、电子-空穴分离效率、成本等。

近年来,金属基复合纳米材料主要通过掺杂、多元素复合(二元及以上)、功能化修饰、多种材料复合(二元及以上)等方法获得,有望实现金属材料在吸附、光催化等方面性能的提升,同时赋予其他非金属材料新的功能,从而实现对MPs/NPs的绿色、经济、高效去除<sup>[25-27]</sup>。本文针对不同金属基复合纳米材料的制备策略及其在MPs/NPs去除中的应用进行总结(图1),并对其去除机理、影响因素进行系统分析。

## 1 金属基复合纳米材料光催化降解MPs/NPs

纳米光催化剂,作为一种以纳米级材料为核心的光催化反应促进剂,凭借其独特的物理化学特性——高孔隙率、微小尺寸及活性表面,展现出卓越的光催化效率及应用前景<sup>[28-29]</sup>。近年,随着纳米科技的进步,一系列光催化金属纳米材料应运而生,如二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )、ZnO、金属有机框架材料(MOFs)、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 等,它们已被成功应用于光催化降解MPs/NPs领域<sup>[30]</sup>。尽管如此,这些材料在可见光利用效率、光催化性能以及电子-空穴对分离等方面

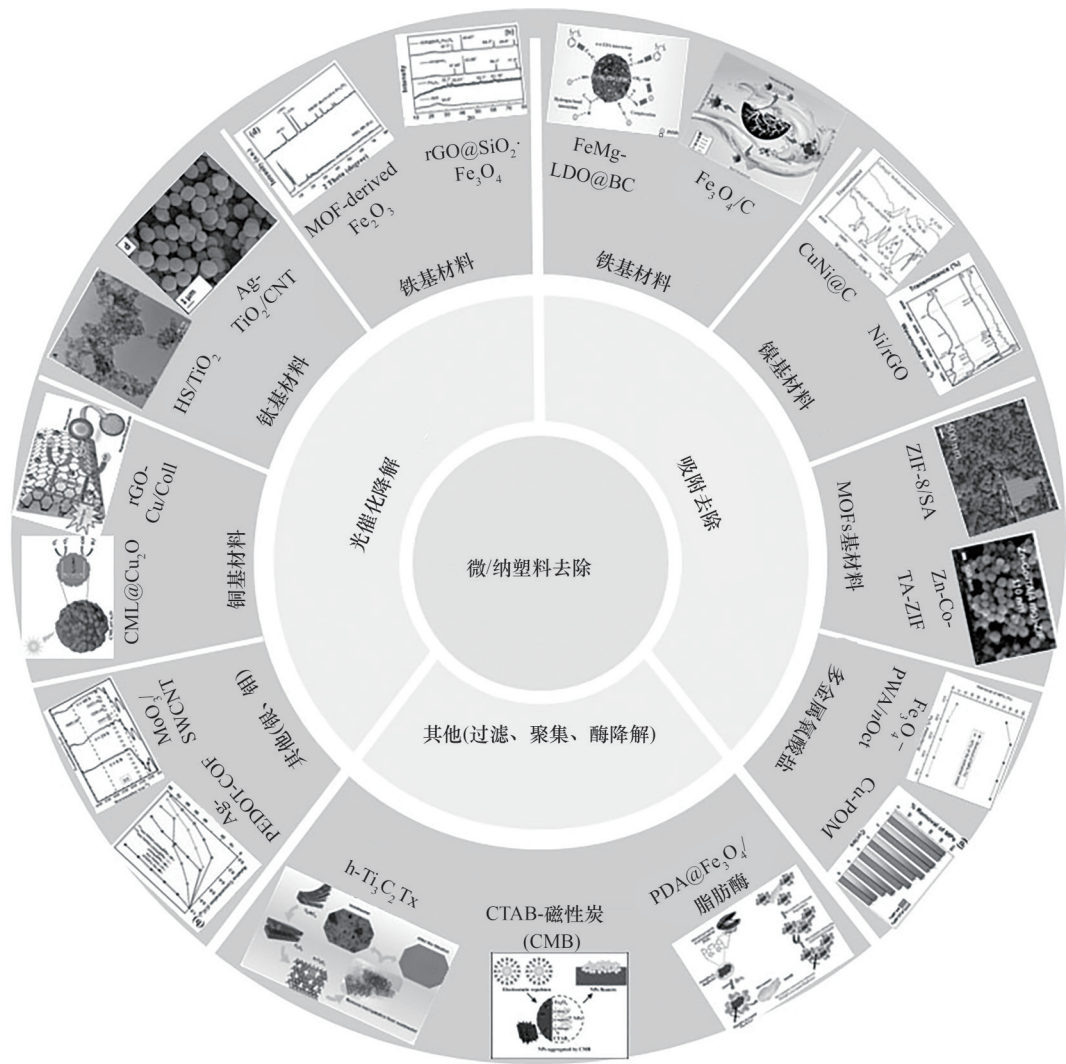


图1 金属基复合纳米材料的构建及其MPs/NPs去除应用

Fig.1 Fabrication of metal-based composite nanomaterials and their applications in MPs/NPs removal

仍存在提升空间。因此,如何优化纳米材料以增强其光催化降解 MPs/NPs 的能力,已成为科研界的热门话题。下文旨在系统梳理不同金属基复合纳米材料的制备方法及其在 MPs/NPs 光催化降解中的实践应用(表1),并对其降解机理与降解过程的影响因素进行探讨。

表1 不同金属基复合纳米光催化剂用于 MPs/NPs 的降解

| Table 1 Different metal-based composite nanophotocatalysts for the degradation of MPs/NPs |            |             |       |       |                                       |      |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------|-------------|-------|-------|---------------------------------------|------|
| 光催化剂                                                                                      | MPs/NPs 类型 | MPs/NP 初始浓度 | 时间    | 效率/%  | 性能提升(机理层面)                            | 文献   |
| MOF 衍生 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$                                                     | PS-NPs     | 25 mg/L     | 36 s  | 84    | 光催化-芬顿协同                              | [31] |
| $\text{rGO@SiO}_2\cdot\text{Fe}_3\text{O}_4$                                              | PET-MPs    | 500 mg/L    | 2.3 h | 64    | n/p 型异质结的形成,降低光生电子/空穴对的复合率            | [32] |
| $\text{Ag-TiO}_2/\text{CNT}$                                                              | PS-MPs     | 6 g/L       | 48 h  | 31.7  | 形成有效异质结,降低光生电子/空穴对的复合率                | [33] |
| $\text{CML@Cu}_2\text{O}$                                                                 | PS-MPs     | 165 mg/L    | 1 h   | 99.68 | 增强可见光吸收,促进电荷转移                        | [34] |
| $\text{rGO-Cu/Coll}$                                                                      | PS-NPs     | 500 mg/L    | 50 h  | —     | 带隙降低,吸收红移,光生电子/空穴对的有效分离               | [35] |
| $\text{MoO}_3/\text{SWCNT}$                                                               | PS-NPs     | 2.5%(质量分数)  | 6 h   | —     | 碳纳米管网状结构为电子和空穴传输提供了高效通道,抑制了光生电子/空穴对复合 | [36] |
| $\text{GO-Cu}_2\text{O}$                                                                  | PE-MPs     | 1 g/L       | 8 h   | 48.06 | 石墨烯为电子和空穴传输提供了高效通道,抑制了光生              | [37] |
| $\text{GO-MnO}_2$                                                                         | PE-MPs     | 1 g/L       | 8 h   | 39.54 | 电子/空穴对复合                              | [37] |
| $\text{GO-TiO}_2$                                                                         | PE-MPs     | 1 g/L       | 8 h   | 50.46 |                                       | [37] |

### 1.1 铁基复合纳米材料

磁性材料,主要包含铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)及其氧化物、合金或复合材料,在自存储器、生物应用以及环境修复等领域得到广泛应用<sup>[38]</sup>。其中,铁基纳米材料由于环境友好、成本低、毒性小和疏水性等诸多特性,在 MPs/NPs 去除应用修复领域得到诸多关注。一方面,铁基纳米材料具有拟酶特性,能在  $H_2O_2$  存在下产生活性氧将 MPs/NPs 等有机分子进行催化降解<sup>[39]</sup>;另一方面,通过改性或者与其他纳米材料复合得到铁基复合纳米材料,从而赋予材料新的性能或者具有多功能属性。例如,Chen 等<sup>[31]</sup>设计了一种基于 MOF 衍生多孔  $Fe_2O_3$  材料的光电芬顿微流控反应器,通过向反应室同时施加光照和偏置电压,实现了对光电芬顿反应的精细调控。结果表明, $\alpha-Fe_2O_3$  的催化效率随偏置电压增加而提高,在 1.2 V 偏置电压和 120 mW/cm<sup>2</sup> 光强的太阳光照射下,其对纳米塑料的最大降解速率超过 0.438%/s,且在 4 次重复实验中未显著下降。El-Wakeil 等<sup>[32]</sup>制备了一种新型多孔混合复合纳米材料  $rGO@SiO_2 \cdot Fe_3O_4$ ,利用纳米材料表面孔隙与还原氧化石墨烯(rGO)表面的协同作用,实现了对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料的光催化降解。光催化实验结果表明,该复合材料对 PET 的去除率达到 64%。

### 1.2 钛基复合纳米材料

钛基纳米材料,主要包括  $TiO_2$ 、氢钛酸纳米管等,因具有良好的光催化性能,在 MPs/NPs、抗生素、有机农药等环境污染物的降解去除领域得到广泛应用<sup>[40]</sup>。尽管钛基纳米材料展现出诸多优势,但其在可见光利用率、电子-空穴对分离效率以及稳定性等方面仍存在显著不足,亟需进一步优化与提升。通过掺杂、杂化或与一些低带隙材料(如  $Fe_2O_3$ 、CdS 和 MOFs)形成有效异质结等手段,得到钛基复合纳米材料,有望提升单一钛基纳米光催化剂的催化性能和稳定性<sup>[41]</sup>。

Russo 等<sup>[42]</sup>通过溶剂热法合成了半导体材料二氧化钛( $TiO_2$ ),并将其与源自农业食品生物质的腐殖质结合,制备得到杂化纳米材料。所得复合材料的活性氧(ROS)生成能力明显增强,在 UVA 和太阳光照射下,对聚乳酸(PLA)微塑料具有良好的光催化降解性能(羰基指数降低了 15%~23%)。Chinnam 等<sup>[33]</sup>利用银离子掺杂的二氧化钛( $Ag^+-TiO_2$ )与碳纳米管(CNT)形成异质结,构建得到新型复合材料光

催化剂。结果表明,在太阳光照射下,复合材料在 48 h 内能使聚苯乙烯(PS)微球降解 31.7%。Rojas-Guerrero 等<sup>[43]</sup>通过溶剂热/微波法及后续退火技术制备得到  $TiO_2/MIL-100(Fe)$  复合光催化剂,并将其用于降解聚对苯二甲酸乙二醇酯纳米塑料(PET NPs)。研究表明,12.5%(质量分数)  $TiO_2/MIL-100(Fe)$  复合材料对 PET NPs 进行降解后,可实现羰基指数增加(0.99)、浊度比降低(0.454)以及释放的 TOC 含量增加(3.00 mg/L)。与纯  $TiO_2$  相比,复合材料的光催化性能得到明显提升,在 MPs/NPs 等有机污染物降解应用领域潜力更大。Yadav 等<sup>[44]</sup>采用简单的冷冻干燥技术,将  $TiO_2-Fe_3O_4$  纳米颗粒嵌入纳米纤维素基质中,制备了纳米纤维素海绵。结果表明,优化后的海绵对聚苯乙烯(PS-NH<sub>2</sub>)的去除效率高达 98%,对 PS-CO<sub>2</sub>H 的去除效率为 75%;此外,由于  $TiO_2$  的存在,纳米纤维素海绵在紫外照射下表现出对微塑料具有非常好的光降解效果。

### 1.3 铜基复合纳米材料

铜基纳米光催化剂,包括氧化铜( $CuO$ )、氧化亚铜( $Cu_2O$ )、硫化铜( $CuS$ )、硒化铜( $CuSe$ )等<sup>[45]</sup>,因具有成本低廉、带隙窄以及光学性能良好等诸多特性,在环境保护、生物医学等领域受到广泛关注。目前,尽管铜基纳米光催化剂在制备及其应用上取得了一定进展,但其效率偏低,稳定性也仍需改善。因此,研究人员正致力于通过多种策略,包括引入掺杂元素、构建异质结以及表面功能化修饰等,得到复合纳米材料从而提升其光催化性能。Liu 等<sup>[34]</sup>采用简单的一步法合成了羧甲基化木质素(CML)修饰的氧化亚铜光催化剂( $CML@Cu_2O$ ),并对其 PS 的降解性能进行了系统研究(图 2)。研究表明,CML 的加入不仅显著提高了吸附能力[从 66.06%( $Cu_2O$ )提升至 82.21%( $CML@Cu_2O$ )],还通过降低带隙并促进光生电子/空穴对的分离和传输,极大地增强了其光催化性能[从 86.88%( $Cu_2O$ )提升至 99.68%( $CML@Cu_2O$ )]。Subbiah 等<sup>[35]</sup>通过化学还原法制备得到还原氧化石墨烯-铜纳米颗粒( $rGO-Cu$ ),并将其与胶原蛋白纤维交联得到具有高效光催化性能的复合纳米材料( $rGO-Cu/Coll$ )。研究表明, $rGO-Cu/Coll$  复合纳米材料在模拟可见光和直接阳光下均能有效降解 PS 纳米塑料;在光催化降解 PS 纳米塑料的过程中, $rGO-Cu/Coll$  复合纳米材料表面产生的活性自由基( $\cdot OH$  和  $O_2\cdot^-$ )在解聚反应中起主要作用,且随着光照时间的延长,PS 形貌逐渐扭曲,所得

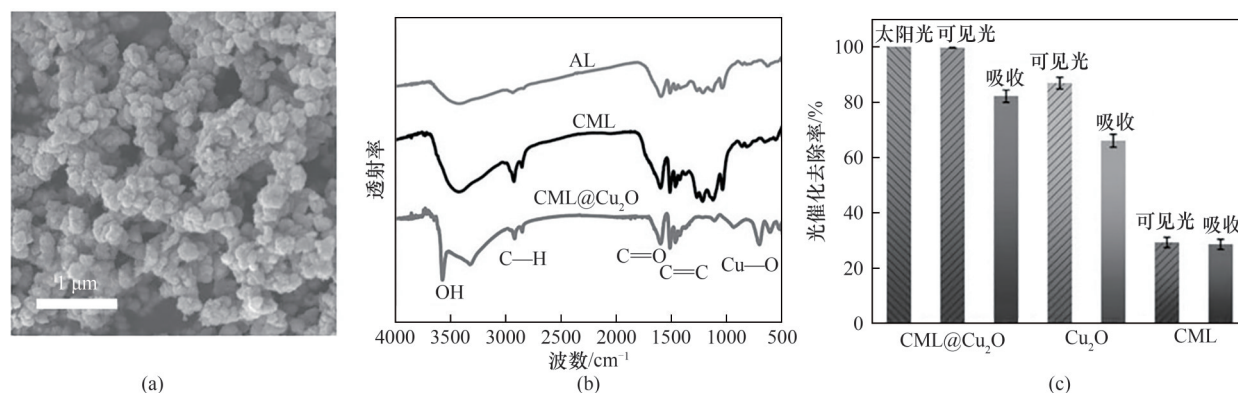


图2 CML@Cu<sub>2</sub>O的扫描电镜图(a)、红外表征(b)及其聚苯乙烯微塑料降解性能(c)<sup>[34]</sup>

Fig.2 SEM image (a), FTIR spectrum (b) of CML@Cu<sub>2</sub>O and its degradation performance for polystyrene microplastics (c)<sup>[34]</sup>

产物羧酸盐、羰基和羟基区域红外吸收强度明显增加。

#### 1.4 其他金属基复合纳米材料

Ag、Mo 和 Mn 等金属基材料,由于它们独特的电子结构、光学性质以及多价态特性,使得它们能够有效吸收光能、促进电子-空穴对的分离、参与氧化还原反应,从而实现其光催化降解环境污染物性能。通过将与其他材料进行复合,有望进一步提升其可见光利用率以及光催化性能,同时降低成本提高效率。Singh 等<sup>[46]</sup>报道了一种利用单步连续流动合成法制备包含导电聚合物(PEDOT)、银(Ag)纳米颗粒和共价有机框架(COF, DAAQ-TFP)的复合纳米材料(Ag@PEDOT-DAAQ-TFP<sub>Flow</sub>) (图3)。与传统方法相比,这种复合纳米材料所需反应温度更低、时间更短,且材料具有更高的比表面积、孔隙率以及更高的光催化性能。此外,该材料不仅能对塑料进行降解,而且能将其光重整为绿色氢气以及其他高附加值产品,如甲酸盐、乙酸盐、

对苯二甲酸盐和乳酸盐。Singh 等<sup>[36]</sup>成功制备了一种 MoO<sub>3</sub>/SWCNT 复合纳米材料,在紫外光照射下,仅需 24 h 即可实现 PS 的高效快速降解。Uoginté 等<sup>[37]</sup>合成了氧化石墨烯-MnO<sub>2</sub>复合材料(GO-MnO<sub>2</sub>),在紫外光照射 8 h 的条件下,实现了聚乙烯塑料高达 39.54% 的降解效率。Yu 等<sup>[47]</sup>通过溶剂热生长和化学沉积两步法,构建得到由碘氧化铋(BiOI)纳米片和四氧化三铁(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)纳米颗粒组成的独特 Janus 结构,从而使得材料具有磁性和光催化协同性能,成功实现聚乙烯(PE)塑料的高效降解。

#### 1.5 金属基复合纳米材料光催化降解 MPs/NPs 机理分析

目前,关于光纳米催化剂用于 MPs/NPs 降解机理主要包括两个层面<sup>[48]</sup>:一是材料吸收光产生光生电子/空穴对;二是光生电子、空穴与 O<sub>2</sub>、OH 或 H<sub>2</sub>O 等反应产生活性氧自由基(ROS)(包括·O<sub>2</sub>·, ·OH 和·HOO 等),同时利用材料表面产生的 ROS 实现对 MPs/NPs 的降解。其反应过程如下:①金属纳

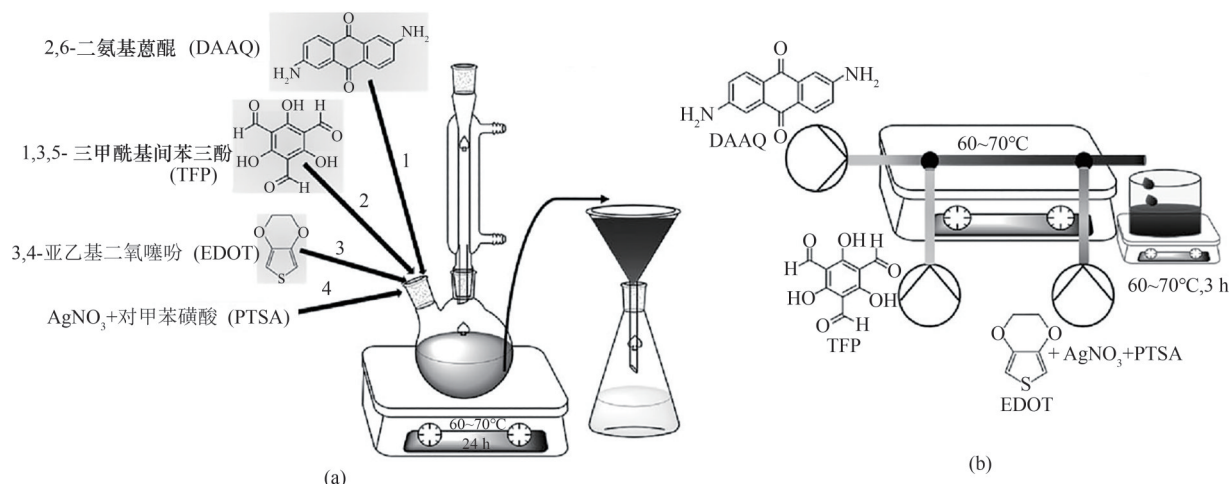


图3 基于批量过程(a)和流动过程(b)制备 Ag@PEDOT-DAAQ-TFP 复合纳米材料原理示意图<sup>[46]</sup>

Fig.3 Schematic illustration of the preparation of Ag@PEDOT-DAAQ-TFP nanocomposites via batch (a) and flow processes (b)<sup>[46]</sup>

米材料 $+h\nu \longrightarrow h_{(VB)}^+ + e_{(CB)}^-$ ; ②  $H_2O + h_{(VB)}^+ \longrightarrow \cdot OH + H^+$ ; ③  $O_2 + e_{(CB)}^- \longrightarrow \cdot O_2^-$ ; ④  $MPs/NPs + h_{(VB)}^+ + \cdot OH + \cdot O_2^- \longrightarrow$  副产物。

为了提高材料的光吸收效率和催化降解性能,研究主要从以下两个方面展开:一方面,通过优化材料的吸收特性,实现波长红移、扩大吸收范围并增强吸收强度;另一方面,重点研究如何有效促进光生电子和空穴的产生与分离,从而提升材料的催化性能。比如,通过引入羧甲基化木质素(CML),对氧化亚铜光纳米催化剂进行改性(CML@Cu<sub>2</sub>O),不仅能带隙变窄(从1.90 eV缩小至1.45 eV),增强可见光吸收;而且通过改善光电流响应,促进电荷转移,从而促进了ROS( $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$ )的生成,提高光催化效率<sup>[34]</sup>。此外,CML的引入能优化界面相互作用并提高PS吸附能力。通过将Ag掺杂到TiO<sub>2</sub>中(Ag-TiO<sub>2</sub>),可以减小带隙提高光催化剂在可见光区域的利用效率,而且进一步将Ag-TiO<sub>2</sub>与碳纳米管(CNT)复合形成有效异质结,降低光生电子/空穴对的复合率,提升复合材料的光催化降解性能<sup>[33]</sup>。

## 1.6 金属基复合纳米材料光催化降解 MPs/NPs 影响因素分析

MPs/NPs的光降解行为受到多种因素的影响,包括MPs/NPs特性、光照强度与光照时间、pH、催化剂与塑料的浓度比、溶液含氧量等<sup>[49]</sup>。

(1)MPs/NPs特性。光催化剂对MPs/NPs的降解速率因MPs/NPs类型而异。比如,通常情况下相同催化剂对PE的降解速率要明显高于PS,其根本原因是PE的分子结构相对简单。此外,MPs/NPs的形状和尺寸也会影响其降解速率。通常,较小的颗粒具有更大的比表面积,能够与更多的光子或氧气发生反应,因此较小塑料的降解速率要比尺寸大的塑料更快<sup>[40]</sup>。

(2)光照强度与光照时间。一般来说,光照强度越大,MPs/NPs的降解速率也就越大。通过调节光强度改变光催化剂表面电子-空穴对的分离和复合速率,从而影响MPs/NPs的降解速率。而光照时间通常影响MPs/NPs的降解率,随着光照时间的延长,MPs/NPs的降解程度也增大。

(3)pH。不同pH条件下,可能导致MPs/NPs与催化剂材料的电荷不一样,从而影响它们之间的相互作用以及最终的降解效果。Uoginté等<sup>[37]</sup>系统研究了pH对氧化石墨烯(GO)基材料的光催化性能影响。结果表明,催化剂的降解效率随着pH的下降

而升高,当pH=3时,催化剂的降解效率达到最高。这可能是由于当溶液处于低pH时,H<sup>+</sup>的引入有助于塑料在催化剂表面的吸附同时也有利于 $\cdot OH$ 的产生。

(4)催化剂与MPs/NPs的浓度比。催化剂与MPs/NPs的浓度比对降解效率有显著影响。过高的浓度比会导致降解效率下降,而随着浓度比的降低,降解效果逐步提升并达到最佳值。但浓度比过低同样不利于催化反应的进行<sup>[37]</sup>。

(5)溶液含氧量。充足的氧气供应有助于ROS的形成,同时减少电子-空穴对的复合,从而显著提高光催化效率;相反,缺氧条件下,光生电子无法被有效捕获,电子-空穴对复合率增加,导致降解效率降低。

综上所述,当前金属基复合纳米材料光催化降解MPs/NPs研究虽然取得了系列进展,但仍然面临多重瓶颈制约。首要问题在于材料本征效率受限:与单一材料相比,金属复合材料的可见光吸收及降解效率虽有提升,但其总体效率依然偏小,制备工艺仍需优化;其次,环境条件依赖性过强显著制约实际应用:降解效率通常在强酸性条件下最优,而在中性/碱性水体中性能锐减;其三,污染物异质性导致选择性差异,分子结构复杂的塑料(如聚苯乙烯)降解速率远低于简单结构的聚乙烯,且大颗粒塑料因比表面积小而去除效果较差。此外,实际应用能效不足,难以适应复杂多变的实际废水环境。总体而言,现有技术仍困于实验室理想条件,亟需开发宽pH适应、低氧耐受、多塑料协同降解的稳健型催化体系。

## 2 金属基复合纳米材料吸附去除 MPs/NPs

吸附法凭借其高效性、操作简便性、可再生性、选择性以及广泛的适用性等优势,在MPs/NPs去除领域展现出显著的应用潜力。随着纳米技术的快速发展,金属基纳米材料(表2)在MPs/NPs的吸附去除中发挥着核心作用。这类材料,如铁基、镍基纳米颗粒及MOFs等,凭借其高比表面积、可调控的表面化学特性以及多样的结合位点,能够通过静电作用、 $\pi$ - $\pi$ 堆积、疏水相互作用及配位键等多种机制高效捕获MPs/NPs。特别是铁、镍等磁性材料的引入,使得吸附后的复合材料能借助外部磁场实现

表2 不同纳米吸附剂用于MPs/NPs的去除

Table 2 Different nano-adsorbents for the removal of MPs/NPs

| 吸附剂                                      | 吸附剂用量      | MPs/NPs 类型 | MPs/NPs 初始浓度/(mg/L) | 时间     | 效率/%  | 吸附性能/(mg/g) | 文献   |
|------------------------------------------|------------|------------|---------------------|--------|-------|-------------|------|
| Fe <sub>3</sub> Ni-LDH                   | 50 mg/L    | PS-NPs     | 200 mg/L            | 2.5 h  | >90   | 3490        | [50] |
| FeMg-LDO@BC                              | 1000 mg/L  | PS-NPs     | 20 mg/L             | 2 h    | 99.8  | 97.93       | [51] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C        | 133.3 mg/L | PS-NPs     | 75 mg/L             | 2 min  | 99    | 523         | [52] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Ag@L-Cys | 3.01 mg    | PS-MPs     | 50 mg/L             | 15 min | 100   | —           | [53] |
| CuNi@C                                   | 300 mg/L   | PS-NPs     | 10 mg/L             | 12 h   | 99.18 | —           | [54] |
| Ni/rGO                                   | 1 mg       | PS-MPs     | 100 mg/L            | 3 min  | 80.3  | 1250        | [55] |
| UIO-66-EDTMP                             | 200 mg/L   | PS-NPs     | 100 mg/L            | 2 h    | 97.45 | 487.225     | [56] |
| UiO-66-NH <sub>2</sub> /P123 (v)         | 2.5 g/L    | PS-NPs     | 1000 mg/L           | 7 d    | 100   | 524         | [57] |
| Co-NC                                    | 100 mg/L   | PS-NPs     | 40 mg/L             | 10 min | 95.53 | 1057        | [58] |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -PWA/nOct | 0.02 g     | PS-NPs     | 100 mg/L            | 6 h    | 99    | —           | [59] |
| pGel@IPN                                 | 1000 mg/L  | PVC-MPs    | 25 mg/L             | 4.83 h | 95    | 321.87      | [60] |

快速、彻底的固液分离与回收,极大提升了处理的便捷性与经济性。此外,通过与其他材料(如碳材料、生物基质)复合或进行表面功能化修饰,可进一步协同增强其吸附容量、选择性和环境适应性。因此,金属基纳米材料为开发高效、可持续的MPs/NPs污染治理技术提供了关键的材料基础。

## 2.1 铁基复合纳米材料

铁基复合纳米材料凭借其高效吸附、磁性分离、环境友好等特点,在MPs/NPs吸附去除领域展现出巨大的应用潜力<sup>[61]</sup>。其多功能性和适应性使其成为解决MPs/NPs污染问题的理想材料之一。本节主要介绍铁基双金属复合纳米材料、铁基磁性与其他纳米材料形成的复合材料在MPs/NPs吸附去除中的应用。

**2.1.1 铁基双金属复合纳米材料** 铁与镍、镁等金属元素复合形成的双金属层状纳米材料,因其独特的结构特性,具有更大的比表面积和丰富的活性位点,能够高效吸附微纳塑料。此外,通过表面修饰技术,可以精准调控材料的表面电荷特性,进一步增强其对MPs/NPs的吸附性能,为高效去除环境中的MPs/NPs提供了有力支持。Zhou等<sup>[50]</sup>利用变价掺杂方法进行自组装,制备了一种新型半柔性铁镍层状双氢氧化物(Fe<sub>3</sub>Ni-LDH)微结构,并基于此提出了一种海绵状吸附策略用于高效捕获NPs。在静电和氢键吸引的作用下,刚性的LDH纳米结构具有可伸缩性,能吸附大量NPs(吸附容量达到3490 mg/g);且在自然水体中,Fe<sub>3</sub>Ni-LDH对NPs的去除效率也超过90%。Xing等<sup>[51]</sup>通过在预处理生物炭上原位生长并煅烧铁镁层状双氢氧化物(FeMg-LDH)制备得到一种新型吸附剂FeMg-LDO@BC(图4)。该吸附

材料对聚苯乙烯纳米塑料(PS-NPs)表现出优异的吸附速率和去除效率,其吸附效率达到99.8%,最大吸附容量为97.93 mg/g。此外,该复合材料还具有优异的化学和热稳定性、环境适应性以及再生性能。

**2.1.2 铁基磁性多材料复合纳米材料** 铁基磁性纳米材料因其固有的磁分离和吸附性能<sup>[62]</sup>,与其他纳米材料(如碳材料、金属氧化物、生物材料等)复合后,不仅能够显著提升对MPs/NPs的吸附能力,还可赋予材料高效分离与可回收再利用的特性。这种复合策略不仅降低了处理成本,还为MPs/NPs的绿色、高效去除提供了可持续的解决方案。

(1)铁基磁性碳复合纳米材料。碳纳米材料(如石墨烯、碳纳米管、活性炭等)凭借其极高的比表面积和丰富的孔隙结构,提供了大量的活性位点。同时,其独特的芳香环结构以及可调控的表面电荷特性,使其能够通过 $\pi$ - $\pi$ 堆积、静电吸引和氢键作用等多种机制,实现对MPs/NPs的高效吸附。通过将碳材料与铁基磁性材料复合,有望进一步提升其吸附分离MPs/NPs效率同时提高吸附材料的重复利用性能。Tang等<sup>[63]</sup>首次合成了铁磁性碳纳米管(M-CNTs),并将其作为吸附剂应用于MPs的去除。研究表明,M-CNTs能够有效吸附PE、PET和聚酰胺(PA),并可通过磁力轻松从水中分离。PE、PET和PA的最大吸附容量分别为1650、1400和1100 mg M-CNTs/g。此外,吸附的M-CNTs可以通过热处理(600℃)进行回收,且回收后仍具有与原始材料相同的磁性和相当的MPs去除能力。Kouchakipour等<sup>[52]</sup>开发了一种基于废弃打印机墨粉的创新型Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C纳米吸附剂,结合聚氯化铝(PACl)作为混凝剂,利

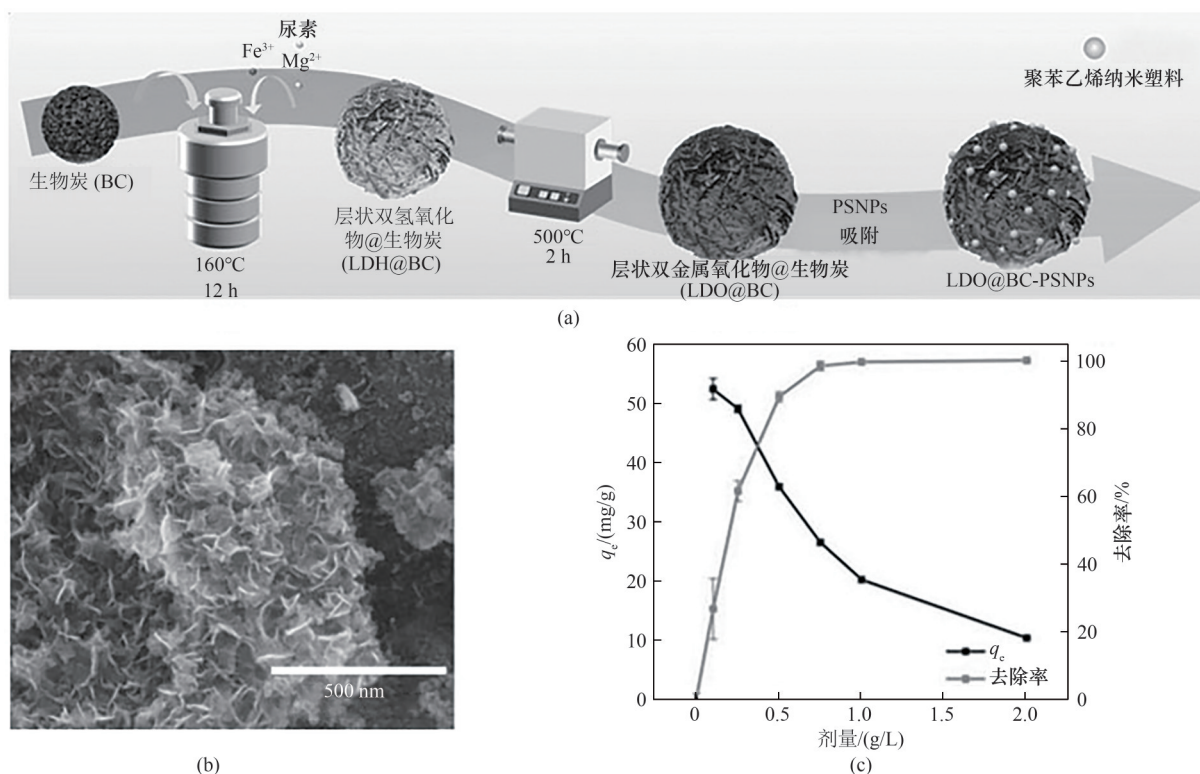


图4 FeMg-层状双金属氧化物@生物炭(LDO@BC)材料的制备(a)、扫描电镜表征(b)及其聚苯乙烯纳米塑料吸附去除性能(c)<sup>[51]</sup>

Fig.4 Preparation (a) and SEM image (b) of FeMg-layered double oxide@biochar (LDO@BC) and its adsorptive removal performance for polystyrene nanoplastics (c)<sup>[51]</sup>

用磁性吸附混凝(MAC)技术,实现了PS-NPs的高效去除。结果表明,在优化条件下(pH=8,吸附剂用量2.5 mg,接触时间2 min, PACl 浓度 17.5 mg/L, PS-NPs 浓度 75 mg/L), PS-NPs 的去除效率达到99%,且Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C材料由于其磁性特性表现出良好的可重复使用性和稳定性。

(2)铁基磁性金属复合纳米材料。金属纳米材料具有良好的光电、易表面功能化等诸多特性,与磁性纳米材料结合后,有望开发高效、快速分离与回收、多功能的纳米吸附剂用于MPs/NPs的去除。Vicente-Martínez等<sup>[53]</sup>利用氧化铁(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)与Ag、L-半胱氨酸进行复合得到Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ag@L-半胱氨酸,并将其应用于PS的去除。在室温、中性pH条件下,使用50 mg/L的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Ag@L-半胱氨酸在15 min内对PS的去除效率达到100%。Wang等<sup>[64]</sup>报道了一种由光催化材料(Ag@Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>)和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>组成的低能量光响应磁辅助清洁微型机器人(LMCM),可用于主动去除水环境中的微塑料。Ag@Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>能通过扩散电泳效应自组装形成低能量光响应清洁微型机器人,其对微塑料的有效吸引距离超过100 μm。通过精准操控和群体控制,LMCMs在93 s内实现清洁效

率高达98%,并可在定向磁场控制下回收。

(3)铁基磁性生物复合纳米材料。生物纳米材料具有来源广泛、易降解、环境友好、表面活性位点多等诸多特性,在污染物去除领域应用广泛。通过将其与磁性纳米材料结合后,有望为绿色、经济、高效MPs/NPs吸附剂的开发提供新的思路。Mahmoud等<sup>[65]</sup>通过原位整合方式首先将铁磁流体Fe<sub>2</sub>VO<sub>6</sub>嵌合到硅烷化COFs中,随后通过戊二醛将其与明胶/胺化天然棉/壳聚糖水凝胶交联得到FF-SiCOF@Gel-ANC@Ch.Hgel纳米吸附剂。研究表明,该纳米吸附材料对聚甲基丙烯酸甲酯纳米塑料(PMMA)具有高的去除效率(工业废水中达到96.80%),且经5次吸附-再生循环后仍保持良好可重复使用性。Zhang等<sup>[66]</sup>通过在纤维素纳米纤维上生长烷基化纳米零价铁,构建得到一种磁性“纳米渔网”吸附材料用于MPs/NPs的富集和分离。通过静电以及疏水作用,该材料在1 min内对人工海水中100 nm、2 μm和10 μm的PS、聚氯乙烯(PVC)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)材料的去除效率分别达到98.28%、98.58%和97.64%。Peng等<sup>[67]</sup>通过在小球藻表面修饰上带正电荷的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>纳米颗粒,发展了一种环保、磁场驱

动的微型藻类机器人(MARs),用于有效捕获和去除水生环境中的MPs/NPs。在外加磁场的控制下,MARs在水中MPs/NPs的捕获性能由于静电吸引而增强。利用其主动运动能力,MARs对NPs的捕获效率达到92%,对MPs的捕获效率为70%。此外,MARs适用于不同的水环境,包括自来水、雨水、湖水等。

## 2.2 镍基复合纳米材料

镍基复合纳米材料,主要通过二元及以上的多元素或者多材料复合所得,因具有优异的稳定性、高效吸附性能和经济性优势,在MPs/NPs吸附去除应用中展现出巨大潜力。本节主要介绍镍基多元素复合纳米材料与镍基多材料复合纳米材料在MPs/NPs吸附去除中的应用。

**2.2.1 镍基多元素复合纳米材料** 镍与铜、铁、碳等元素复合构建得到多元素协同材料,因具有高稳定性、丰富的活性位点、强磁性分离能力、低成本等优势而受到研究人员的广泛关注。Zhou等<sup>[54]</sup>采用水热法制备了铜镍碳材料(CuNi@C)用于去除水体中的PS纳米塑料。实验表明,CuNi@C能有效吸附PS纳米塑料,当吸附材料用量为0.3 g/L时,10 mg/L PS纳米塑料的去除率达到99.18%。此外,通过洗涤干燥处理可实现CuNi@C的再生利用,经过四次循环使用后,CuNi@C仍能保持约75%的PS纳米塑料去除率。Teng等<sup>[68]</sup>通过静电纺丝-碳化-水热生长-低温煅烧的协同制备工艺合成了一种碳纳米纤维修饰镍铁氧体纳米片(NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CNF)吸附材料,用于PS-NPs的去除。该吸附剂对PS-NPs的最大吸附容量达到147.842 mg/g,且其在宽pH范围及竞争阴离子存在条件下均保持稳定吸附性能,适用于不同水处理场景。

**2.2.2 镍基多材料复合纳米材料** 与铁基纳米材

料类似,镍基纳米材料也能通过与其他纳米材料复合从而获得性能提升、功能多样的复合材料。Karunattu等<sup>[55]</sup>通过镍纳米颗粒磁化修饰策略,成功构建了还原氧化石墨烯基复合材料(Ni/rGO),实现对水体微塑料的有效去除(图5)。Ni/rGO通过疏水作用吸附PS微球,形成的PS-Ni/rGO复合物可通过磁铁便捷分离。该吸附剂对PS微球的最大吸附容量达1250 mg/g,且能重复使用。

## 2.3 MOFs基复合纳米材料

金属-有机框架材料(metal-organic frameworks, MOFs)是一类由金属离子或簇与有机配体通过配位键自组装形成的多孔晶体材料,具有结构可调、极高的孔隙率和多功能性等优点,在环境保护、气体存储以及生物医学等领域应用广泛。通过后合成修饰、结构精准设计以及多材料复合等策略,可进一步优化其吸附性能,显著提升MPs/NPs去除效率。

**2.3.1 功能化修饰MOFs复合纳米材料** 通过海藻酸钠、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、DNA等功能分子对MOFs表面进行修饰,可有效调控其界面性质,从而改善水热稳定性、分散性及污染物亲和力,最终显著提升对MPs/NPs的捕获容量与选择性去除能力。Li等<sup>[69]</sup>通过在海藻酸钠(SA)骨架上原位生长ZIF-8纳米颗粒,并以聚二甲基硅氧烷作为疏水改性剂,成功制备出具有稳定疏水性和微孔-介孔-大孔分级多孔结构的ZIF-8基复合纳米吸附材料(ZIF-8/SA)(图6)。相较于粉体材料,ZIF-8/SA的整体式结构使其能够轻松实现固液分离,对PMMA、聚偏氟乙烯(PVDF)和PVC的吸附容量分别达到594、585和282 mg/g,且在120 min内即可达到吸附平衡。Xu等<sup>[56]</sup>将乙二胺四亚甲基磷酸(EDTMP)接枝到UIO-66表面,成功制备出稳定高效的UIO-66-

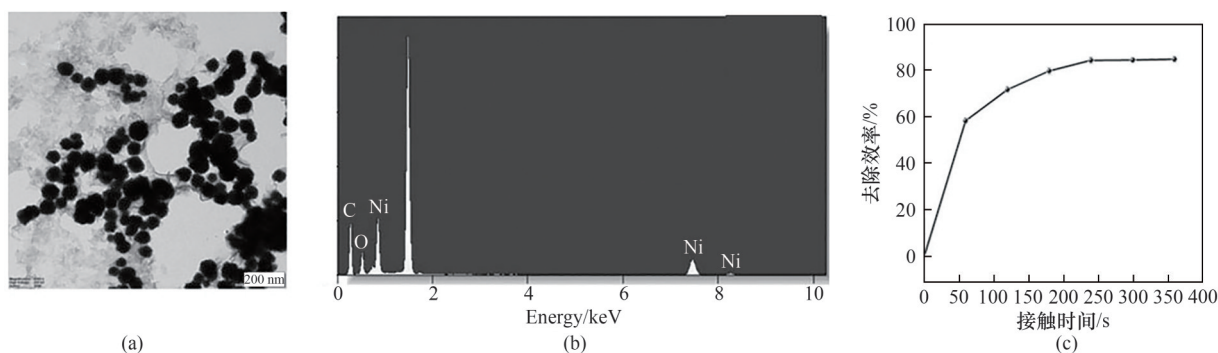


图5 Ni/rGO复合纳米材料的透射电镜表征(a)、能谱表征(b)及其聚苯乙烯微塑料吸附去除性能(c)<sup>[55]</sup>

Fig.5 TEM image (a), EDS characterization (b) of Ni/rGO composite nanomaterials and its adsorptive removal performance for polystyrene microplastics (c)<sup>[55]</sup>

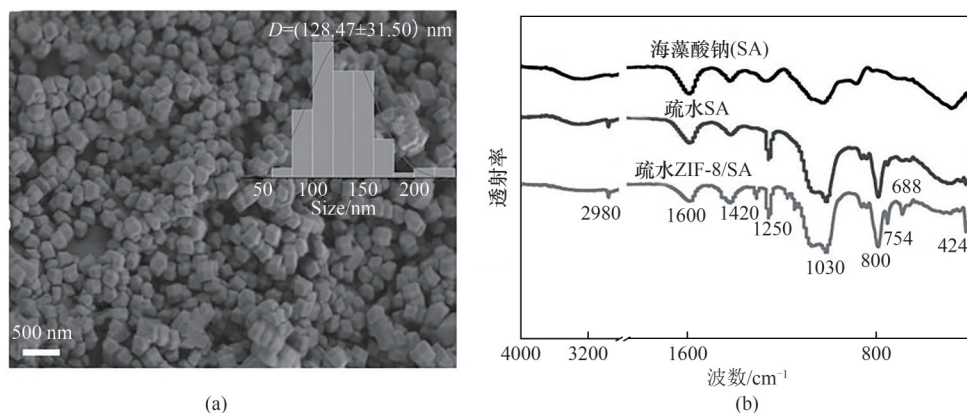


图6 ZIF-8/SA复合纳米材料的扫描电镜表征(a)和红外光谱表征(b)<sup>[69]</sup>

Fig.6 SEM image (a) and FTIR characterization (b) of ZIF-8/SA composite nanomaterials<sup>[69]</sup>

EDTMP复合材料。研究表明,相较于原始UIO-66, UIO-66-EDTMP在水体、海水、pH梯度及有机溶剂等多种介质中的稳定性显著提升。在最佳条件下, UIO-66-EDTMP对100 nm的PS微球的吸附容量可达487.225 mg/g,且在120 min内即可达到吸附平衡。该吸附材料具有良好的再生性能,经历10次循环后仍保持优异的吸附性能。同样地, Pedrero等<sup>[57]</sup>以CTAB或Pluronic型三嵌段共聚物(P123)作为功能分子,对UIO-66及其衍生物(—OH和—NH<sub>2</sub>修饰)进行了表面改性。结果表明,UiO-66-NH<sub>2</sub>/P123复合材料展现出优异的NPs去除性能,在初始浓度为1 g/L条件下可实现100%的去除效率。

**2.3.2 MOFs基衍生复合纳米材料** MOFs基衍生复合纳米材料是通过对原始MOFs进行热解、化学处理或复合改性等后处理方法获得的新型功能材料。相比原始MOFs, MOFs衍生材料在化学稳定性、多孔结构、吸附容量及机械/催化性能等方面均展现出显著优势。Lin等<sup>[70]</sup>采用后修饰策略合成了一系列具有多级孔结构的ZIF衍生纳米框架材料(Zn-Co-Ni-ZIF、Zn-Co-TA-ZIF和ZIF67-Ni-ZIF),并通过调控其形貌结构系统探究了其对聚苯乙烯纳米塑料(PS-NPs)的去除性能。结果表明,Zn-Co-ZIF和Zn-Co-Ni-(60 mg)-ZIF表现出更优异的耐酸、碱、盐性能,在灌溉水、西瓜、草莓及胡萝卜等实际基质中对PS-NPs的去除率分别超过83.55%和87.80%,符合环境与食品安全要求。Chen等<sup>[58]</sup>报道了多种MOFs衍生磁性多孔碳材料,并系统探究了其对NPs的去除性能。其中,Co-NC-800性能最好,对NPs的吸附在10 min内达到平衡,最大吸附量达1057 mg/g,借助磁性分离仅需2 min,且循环使用5次后去除效率无显著降低。

**2.3.3 MOFs基多材料复合纳米材料** 通过引入其他纳米材料(如金属氧化物、碳材料、聚合物等),构建得到MOFs基多材料复合纳米材料,由于材料间协同效应、界面耦合作用及功能互补性,其综合性能显著优于单一MOFs材料,进而拓展了其在环境修复(如污染物去除)、能源存储(如超级电容器)及生物医学(如药物控释)等领域的产业化应用前景。Chen等<sup>[71]</sup>通过原位超饱和共沉淀和聚硅氧烷改性,设计了一种基于超疏水金属有机框架(MOF)的涂层海绵(ODSOSS/TiO<sub>2</sub>/Ni-MOF/PDA@Sponge)。其中,聚多巴胺(PDA)的引入不仅增强了涂层与海绵之间的黏附力,还通过络合作用促进了MOF结构的生长;高比表面积的Ni-MOF为PDA和具有独特纳米笼状结构的聚倍半硅氧烷分子提供了充足的结合位点,从而大大增强了对污染物的吸附力。研究表明,这种超疏水海绵能够从高盐度水中选择性地快速吸附各种微塑料(60次循环后吸附率几乎保持在100%),且大面积的海绵(9 cm×6 cm×1 cm)在1 min内几乎可实现微塑料(40 mg/L)的完全去除。

## 2.4 多金属氧酸盐复合纳米材料

多金属氧酸盐(polyoxometalates, POMs)是一类由过渡金属(如钼、钨、钒等)与氧原子通过配位键形成的多核簇合物。它们具有多样的结构和丰富的化学性质,广泛应用于催化、材料科学、药物化学和环境治理等领域。多金属氧酸盐复合纳米材料通过与其他材料复合,兼具多种功能特性。这类材料通常带负电,能够与阳离子或有机分子结合,形成稳定的复合物,因此在塑料去除领域具有重要应用潜力。Bhore等<sup>[59]</sup>将磷钨酸(PWA)的酸性质子与含氮有机碱(正丁胺、正己胺和正辛胺)进行交换,同时掺杂Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(Ⅱ,Ⅲ)纳米颗粒,得到一种基于有

机多金属氧酸盐离子盐的三元复合纳米材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PWA/胺)。研究表明,使用正辛胺( $n\text{Oct}$ )制备的 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PWA/ $n\text{Oct}$ 复合纳米材料吸附性能最好,对多种微塑料的去除率几乎达到100%,且不受微塑料尺寸和形状影响。Ullah等<sup>[72]</sup>通过将钼氧簇( $[\text{Mo}_{46}]^{21-}$ 和 $[\text{Mo}_{54}]^{26-}$ )与四辛基铵、十四烷基铵等阳离子结合形成离子液体( $[\text{Q}^8[\text{Mo}_{54}]]$ 、 $[\text{Q}^{10}[\text{Mo}_{54}]]$ 、 $[\text{Q}^8[\text{Mo}_{46}]]$ 、 $[\text{Q}^{10}[\text{Mo}_{46}]]$ ),并将其涂覆于 $\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ 载体上制备得到四种复合吸附材料。这些复合材料对实验室水中聚氯乙烯微珠的去除效率为100%,对工业废水中聚氯乙烯微珠的去除效率为95%~98%。Dutta等<sup>[60]</sup>通过将铜取代型多金属氧酸盐( $\text{Cu-POM}$ )纳米簇整合至壳聚糖/聚乙烯醇/聚苯胺三重互穿聚合物网络(IPN)水凝胶体系( $\text{pGel@IPN}$ ),成功实现了水体微塑料的高效去除。研究表明, $\text{pGel@IPN}$ 在 $\text{pH}\approx 6.5$ 条件下对PVC和聚丙烯(PP)微塑料的去除率分别达95%和93%,并可重复使用5次。

## 2.5 金属基复合纳米材料吸附去除 MPs/NPs 机理探讨

金属纳米材料一般通过弱的分子或者是离子间相互作用实现 MPs/NPs 的吸附,其主要机理包括静电作用、范德华力、表面络合、氢键、疏水作用、 $\pi-\pi$ 等<sup>[73-74]</sup>。例如,Shang等<sup>[75]</sup>通过分子动力学模拟,对三种典型纳米塑料(PE、尼龙-6以及PET)在不同COFs( $\text{TpPa-X}$ ,  $\text{X}=\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{NO}_2$ 和 $\text{F}$ )上的吸附机制进行了系统研究。研究发现,分子结构和表面组成共同调控了两种相互作用,即静电相互作用和范德华(vdW)相互作用,从而主导了不同NPs污染物在 $\text{TpPa-X}$ 上的吸附过程。其中,范德华相互作用是吸附的主要驱动力,而聚合物和COFs中的极性基团则通过静电相互作用进一步增强了吸附效果。

Liu等<sup>[76]</sup>通过浸涂技术,利用聚二甲基硅氧烷(PDMS)和脱氢枞酸接枝(DR)的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米颗粒,制备了一种环保的超疏水聚氨酯海绵,并将其用于多种微塑料的捕获与分离。研究表明,微塑料能够稳定地吸附在涂层海绵上,主要归因于两者之间的多种非共价键作用力(图7),包括疏水相互作用、范德华力以及 $\sigma-\text{p}$ 和 $\text{p}-\text{p}$ 共轭作用。DR与微塑料都为非极性分子,DR- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和微塑料能通过疏水相互作用和范德华力实现吸附。对于聚丙烯而言,其分子中的甲基与聚二甲基硅氧烷链之间的抓取力显著增强了吸附效果;而聚氯乙烯分子中大量带有孤对电子的氯原子,则通过 $\sigma-\text{p}$ 和 $\text{p}-\text{p}$ 共轭作用进一步促进了其吸附过程。

## 2.6 金属基复合纳米材料吸附去除 MPs/NPs 影响因素分析

MPs/NPs的吸附行为也受到多种因素的影响,包括 $\text{pH}$ 、干扰离子、溶解性有机物(DOM)以及温度等<sup>[77-78]</sup>。

(1) $\text{pH}$ 。不同 $\text{pH}$ 条件下,可能会使得吸附剂材料以及MPs/NPs的电荷不一样,从而影响它们之间的相互作用以及最终的吸附效果。例如,Zhang等<sup>[79]</sup>开发了一种表面功能化超顺磁性吸附材料( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ ),并系统探讨了 $\text{pH}$ 对材料与PS-NPs吸附性能的影响。研究表明,PS-NPs在 $\text{pH}$ 为3~11的范围内均保持了较高的去除效率。 $\text{pH}=7$ 时,PS-NPs的去除效率达到了97.9%;当 $\text{pH}$ 升至11时,去除效率略微下降至90.2%,这是由于不同 $\text{pH}$ 下PS-NPs的表面电荷会有一定变化,从而影响其与带正电的吸附剂之间的相互作用,特别是碱性条件下较高的 $\text{OH}^-$ 含量可能与纳米颗粒竞争吸附位点,从而导致去除效率的下降。

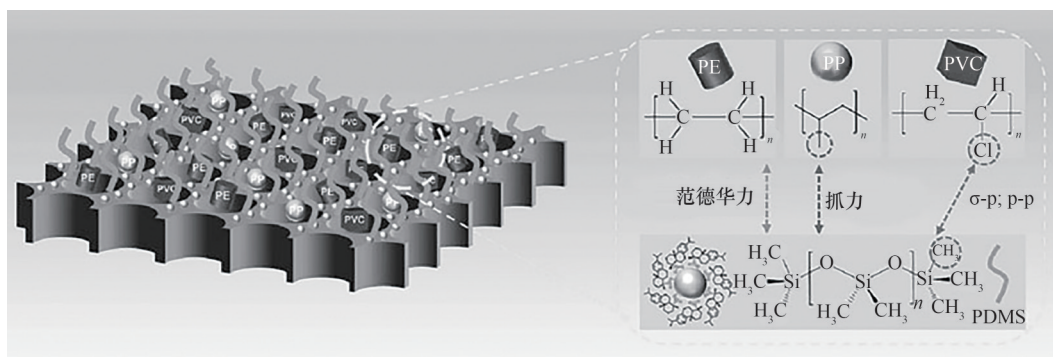


图7 基于PDMS/DR- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的海绵材料与微塑料吸附作用原理示意图<sup>[76]</sup>

Fig.7 Schematic illustration of the adsorption mechanism between PDMS/DR- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -based sponge material and microplastics<sup>[76]</sup>

(2)干扰离子。干扰离子能够通过竞争吸附位点或改变吸附剂表面电荷等途径干扰吸附性能。因此,在进行MPs/NPs吸附实验时,必须充分考虑干扰离子的存在,并通过优化实现最优吸附性能。Zhao等<sup>[80]</sup>以粉煤灰为原料,通过铁离子改性,合成了一种新型磁性材料(NMA),并系统研究了干扰离子对其与聚苯乙烯纳米塑料(PNPs)间吸附性能的影响。结果显示, $\text{Ca}^{2+}$ 对PNPs的吸附容量有一定影响,而其他三种阳离子( $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^{+}$ 和 $\text{K}^{+}$ )的影响较小,这可能是由于NMA中的Fe离子能与溶液中的 $\text{Ca}^{2+}$ 发生离子交换,从而削弱了NMA对PNPs的静电作用。此外,阴离子的存在也会影响PNPs的去除效果。其中, $\text{PO}_4^{3-}$ 和 $\text{NO}_3^{-}$ 的影响尤为明显,这可能是由于其较高的电荷密度。

(3)溶解性有机物(DOM)。DOM能通过改变表面性质、形成复合物、竞争吸附位点、影响溶液化学环境以及产生空间位阻效应等多种机制,影响MPs/NPs的吸附去除效率。因此,在实际水处理过程中,DOM的存在需要被充分考虑,并采取相应的优化措施以提高MPs/NPs的去除效果。例如,在铵态氮( $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ )存在下,Zhao等<sup>[81]</sup>系统地研究了DOM对PS-NPs与磁性材料(MS)间吸附过程的影响。结果表明,DOM的添加显著抑制了PS-NPs的吸附,这可能是由于DOM在MS或PS-NPs表面的吸附改变了其表面性质,从而增强了MS与PS-NPs之间的静电排斥和空间位阻效应。

总之,金属基复合纳米材料在吸附去除MPs/NPs方面虽展现出高效吸附、易磁性分离及环境友好等优势,但仍存在若干关键问题:首先,材料的实际环境适用性面临挑战,如复杂水体中存在的干扰离子(如 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 等)和DOM会通过竞争吸附位点、改变表面电荷或产生空间位阻效应,显著降低吸附效率;其次,材料的长效稳定性与再生性能有待提升,部分材料在多次循环使用后吸附容量明显下降,且在不同pH、盐度或有机溶剂环境中的结构稳定性不足;此外,现有研究多集中于实验室理想条件,对实际水体(如工业废水、高盐度水)中多种MPs/NPs共存体系的吸附选择性、动力学和容量仍需深入验证;同时,材料的大规模制备成本、环境风险(如金属离子浸出)及可持续性(如生物基材料的降解性)尚未得到充分评估;最后,吸附机理研究虽涉及静电作用、范德华力、氢键等多种机制,但多因素耦合下的微观界面过程仍不明确,限制了材料的

定向设计与性能优化。因此,未来需开发高稳定性、低成本、环境适配性强的复合材料,并加强实际环境下的性能验证与机理探究。

### 3 其他金属基复合纳米材料去除微/纳塑料方法

#### 3.1 过滤法

过滤法是一种通过物理屏障分离混合物中不同组分的技术,其核心是利用多孔介质截留混合物中的固体颗粒或大分子物质,同时允许液体或气体通过。通过引入金属复合纳米材料(如铁、银、钛及其氧化物)并利用其独特的物理化学性质,有望开发一种新型膜技术或载体用于高效过滤去除环境中MPs/NPs。Yang等<sup>[82]</sup>通过蚀刻 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ 纳米片上的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒,并结合简单真空过滤技术,以聚合物膜为支撑基底,制备了多孔 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ (h- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ )膜,用于高效去除废水中的MPs(去除效率达93%)。Dey等<sup>[83]</sup>通过将乙二胺锚定在MIL-101(Cr)的不饱和金属位点上,合成了双电荷金属有机框架基纳米颗粒;并将这些纳米颗粒引入聚醚砜/聚酰胺复合材料中,制备了超滤膜,用于高效去除废水中带电荷的NPs(带正负电荷的聚苯乙烯和聚乙烯)。Liu等<sup>[84]</sup>通过将脱木质素木材(DW)浸入纤维素纳米纤维(CNF)悬浮液并用 $\text{CaCl}_2$ 溶液交联,制备了纤维素纳米纤维包覆的脱木质素木材(CNF-CDW),并将其用于高效过滤去除MPs。

#### 3.2 聚集法

聚集法是一种通过物理或化学手段使MPs/NPs颗粒聚集形成更大颗粒,从而便于分离和去除的技术。纳米技术的发展为聚集法在高效、环保去除MPs/NPs方面提供了新的契机。Shi等<sup>[85]</sup>制备了一种高效且可重复使用的由十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性的磁性生物炭(CMB)复合材料,并对其聚集去除水中PS和羧酸盐改性聚苯乙烯(CPS)纳米塑料的性能进行了系统评估。结果表明,实际地表水中的PS和CPS的去除效率分别达到95.3%和97.8%,当CMB循环使用五次时,PS和CPS的去除效率仍能分别达到90.2%与94.8%。Li等<sup>[86]</sup>通过两步氧化亚铁离子,原位合成并将 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 纳米颗粒锚定到PS-NPs上,进一步通过磁场作用使PS-NPs聚集、沉降从而实现去除目的。结果表明,当所用 $\text{Fe}^{2+}$ 的浓度为0.1 mmol/L时,该法对500 nm PS和100 nm PS

的去除率分别达到99.32%和93.16%。

### 3.3 生物酶降解

生物酶降解是一种新兴且具有潜力的用于 MPs/NPs 去除应用方法,具有环境友好、高效性、可持续性以及适用面广等优点。常见的酶有脂肪酶、角质酶、酯酶以及过氧化物酶等,适用于聚酯类、聚乳酸、聚乙烯和聚丙烯等塑料的降解去除应用。通过模仿海洋贻贝黏附化学的基本特性,Zhou 等<sup>[87]</sup>采用一步自聚合法,在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒表面包覆多巴胺聚合物层,成功制备了具有黏附特性的聚多巴胺@ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  磁性微型机器人(MagRobots),通过进一步在 MagRobots 表面负载上脂肪酶,成功实现微塑料的酶促降解。

## 4 结 语

本文系统综述了金属基复合纳米材料在 MPs/NPs 去除领域的应用研究进展。在光催化方面,总结了铁基、钛基、铜基及其他(如银、钼基)复合材料的构建策略,分析了其通过产生 ROS 降解 MPs/NPs 的机理,并探讨了塑料特性、光照、pH 等关键影响因素。在吸附方面,综述了铁基(双金属及磁性复合材料)、镍基、MOFs 基及 POMs 等复合材料的出色性能,阐述了其通过静电、疏水、 $\pi$ - $\pi$  堆积等多重机制捕获 MPs/NPs 的过程,同样分析了 pH、干扰离子等环境因素的影响。此外,还介绍了基于金属复合材料的过滤、聚集及生物酶降解等其他辅助方法。基于此,针对未来面向 MPs/NPs 去除的金属基复合纳米材料设计、机制研究与性能提升等方面,提出以下几点思考与展望。

(1)材料性能的深度优化与多功能集成:在光催化领域,重点开发具有全光谱响应(特别是高效利用可见光与近红外光)、快速电子-空穴分离效率及高量子产率的窄带隙复合材料。在吸附领域,需设计兼具超高比表面积、丰富活性位点、优异选择性和快速吸附动力学的智能材料。此外,未来核心方向是实现材料的多功能集成,例如,开发“吸附-光催化”或“吸附-催化降解”一体化材料,使其能先高效富集 MPs/NPs,再原位将其矿化为无害小分子。

(2)材料在复杂实际环境下的应用性能与机制验证:未来研究需加强在实际废水、海水、土壤等复杂基质中的性能验证,系统评估共存污染物、宽范围 pH、离子强度、温度等因素对去除效果的耦合影

响。同时,需借助原位表征技术(如原位光谱、冷冻电镜)和理论计算(如分子动力学模拟、密度泛函理论),在原子/分子层面深入揭示 MPs/NPs 与复合材料界面相互作用的动态过程与微观机理,明确主导作用力(如特定官能团的作用),为材料的精准理性设计提供根本依据。

(3)材料的环境友好性、可持续性与规模化应用:需严格评估材料自身的环境风险,确保其长期使用过程中的生物安全性与生态友好性。推动研究从实验室走向中试及工程示范,解决材料大规模、均匀化生产的工艺问题,为实际水处理工程应用奠定坚实基础。

### 参考文献

- [1] Thompson R C, Courtene-Jones W, Boucher J, et al. Twenty years of microplastic pollution research—what have we learned? [J]. *Science*, 2024, **386**(6720): eadl2746.
- [2] Kokalj A J, Hartmann N B, Drobne D, et al. Quality of nanoplastics and microplastics ecotoxicity studies: refining quality criteria for nanomaterial studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, **415**:125751.
- [3] Liu L, Tu P, Niu H, et al. Cellular impact of micro (nano) plastics on human health: a review[J]. *Toxics*, 2025, **13**(11): 913.
- [4] Subaramaniam U, Allimuthu R S, Vappu S, et al. Effects of microplastics, pesticides and nano-materials on fish health, oxidative stress and antioxidant defense mechanism[J]. *Frontiers in Physiology*, 2023, **14**: 1217666.
- [5] 王琼杰,张勇,陈雨,等. 水体中微塑料的环境影响行为研究进展[J]. *化工进展*, 2020, **39**(4): 1500–1510.  
Wang Q J, Zhang Y, Chen Y, et al. Research progress on environmental influence behavior of microplastics in water[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, **39**(4): 1500–1510.
- [6] Xiang T, Li J, Lu X, et al. Ecological impacts of polylactic acid and polylactic acid-polyethylene microplastics on freshwater ecosystems: insights from a water-*Vallisneria natans*-sediment system[J]. *Science of the Total Environment*, 2025, **995**: 180099.
- [7] Caner S, Günay D, Arı H, et al. Microplastic pollution and ecological risk assessment of a pond ecosystem[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2024, **196**(8): 712.
- [8] Zhao Y, Liu S, Xu H. Effects of microplastic and engineered nanomaterials on inflammatory bowel disease: a review[J]. *Chemosphere*, 2023, **326**: 138486.
- [9] Ye J, Ren Y, Dong Y, et al. Understanding the impact of nanoplastics on reproductive health: exposure pathways, mechanisms, and implications[J]. *Toxicology*, 2024, **504**: 153792.
- [10] López A D F, Fabiani M, Lassalle V L, et al. Critical review of the characteristics, interactions, and toxicity of micro/nanomaterials pollutants in aquatic environments[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2022, **174**: 113276.
- [11] Procop I, Calmuc M, Pessenlehner S, et al. The first spatio-temporal study of the microplastics and meso-macroplastics

- transport in the Romanian Danube[J]. *Environmental Sciences Europe*, 2024, **36**(1): 154.
- [12] Liu Q, Chen Y, Chen Z, et al. Current status of microplastics and nanoplastics removal methods: summary, comparison and prospect [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, **851**: 157991.
- [13] 徐迎鑫, 王珊, 从相臣, 等. 水中微塑料污染及去除技术的研究进展[J]. *净水技术*, 2024, **43**(11): 9–18.
- Xu Y X, Wang S, Cong X C, et al. Research progress of microplastics pollution in water and removal technology[J]. *Water Purification Technology*, 2024, **43**(11): 9–18.
- [14] 郑伟康, 刘振中, 项晓方. 水中微/纳塑料电化学检测及去除的研究进展[J]. *环境科学*, 2024, **45**(2): 1210–1221.
- Zheng W K, Liu Z Z, Xiang X F. Research progress in electrochemical detection and removal of micro/nano plastics in water[J]. *Environmental Science*, 2024, **45**(2): 1210–1221.
- [15] Mustapha S, Tijani J O, Elabor R, et al. Technological approaches for removal of microplastics and nanoplastics in the environment [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, **12**(2): 112084.
- [16] 徐子易, 席阳, 宋泽文, 等. 碳纳米材料在锂离子电池中的应用研究进展[J]. *化工学报*, 2025, **76**(1): 40–52.
- Xu Z Y, Xi Y, Song Z W, et al. Advances in the application of carbon nanomaterials for zinc ion batteries[J]. *CIESC Journal*, 2025, **76**(1): 40–52.
- [17] 刘瑞琪, 周栖桐, 张悦, 等. 基于金纳米颗粒修饰二氧化硅纳米花的生物传感器构建及应用[J]. *化工学报*, 2023, **74**(3): 1247–1259.
- Liu R Q, Zhou X T, Zhang Y, et al. The construction and application of biosensor based on gold nanoparticles loaded SiO<sub>2</sub>-nanoflowers[J]. *CIESC Journal*, 2023, **74**(3): 1247–1259.
- [18] Leppänen I, Lappalainen T, Lohtander T, et al. Capturing colloidal nano- and microplastics with plant-based nanocellulose networks[J]. *Nature Communications*, 2022, **13**: 1814.
- [19] 苏景振, 詹健. 生物炭对水环境中微塑料的去除研究进展[J]. *化工进展*, 2023, **42**(10): 5445–5458.
- Su J Z, Zhan J. Research progress of microplastic removal from water environment by biochar[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, **42**(10): 5445–5458.
- [20] Li W, Zhao W, Zhu H, et al. State of the art in the photochemical degradation of (micro) plastics: from fundamental principles to catalysts and applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, **11**(6): 2503–2527.
- [21] Ouda M, Banat F, Hasan S W, et al. Recent advances on nanotechnology-driven strategies for remediation of microplastics and nanoplastics from aqueous environments[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, **52**: 103543.
- [22] Tafazol S, Shuater D B, Shahrokhi A, et al. Cationic nanoparticle networks (CNNs) with remarkably efficient, simultaneous adsorption of microplastics and PFAS[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, **17**(7): 10732–10744.
- [23] Zhuang J, Pan M, Zhang Y, et al. Rapid adsorption of directional cellulose nanofibers/3-glycidypropyltrimethoxysilane/polyethyleneimine aerogels on microplastics in water[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, **235**: 123884.
- [24] Mahmoud S E M E, Abdel-Fattah T M, Mahmoud M E, et al. Efficient removal performance of polystyrene microplastics from strongly acidic solutions by two functionalized nanosized biochars derived from low-cost sustainable sources[J]. *Science of the Total Environment*, 2025, **969**: 178892.
- [25] Rius-Ayra O, Biserova-Tahchieva A, López-Jiménez I, et al. Superhydrophobic and nanostructured CuFeCo powder alloy for the capture of microplastics[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, **627**: 127075.
- [26] Das T K, Basak S, Ganguly S. 2D nanomaterial for microplastic removal: a critical review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **492**: 152451.
- [27] Mohan B, Singh K, Gupta R K, et al. Water purification advances with metal-organic framework-based materials for micro/nanoplastic removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, **343**: 126987.
- [28] Kim J Y, Youn D H. Nanomaterials for advanced photocatalytic plastic conversion[J]. *Molecules*, 2023, **28**(18): 6502.
- [29] Sura A, Nain S. Visible light driven degradation of BPA and LDPE microplastic films using GO/SCN nanocomposite[J]. *RSC Advances*, 2024, **14**(48): 35336–35347.
- [30] Khan M S, Asif M I, Asif M, et al. Nanomaterials for the catalytic degradation and detection of microplastics: a review[J]. *Topics in Catalysis*, 2025, **68**(9): 796–813.
- [31] Chen Q, Wan L, Zhou H, et al. Photoelectro-Fenton microreactor integrated with MOF-derived porous  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film for efficient nanoplastics degradation[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, **56**: 104343.
- [32] El-Wakeil A S, Ageba M F, Salama W M, et al. Removal of microplastic contaminants by a porous hybrid nanocomposite and using the earthworms as a biomarker for the removal of contaminants[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2024, **130**: 533–546.
- [33] Chinnam B, Dasagiri C S, Araga R. Synthesis and preliminary evaluation of Ag-TiO<sub>2</sub>/CNT hybrid nanocomposite for the degradation of polystyrene microplastics under solar irradiation[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2024, **31**(22): 32863–32874.
- [34] Liu L, Liu B, Lu Y, et al. Bandgap engineered carboxymethylated lignin cuprous oxide nanocomposites for enhanced visible light photocatalytic degradation of microplastics[J]. *Applied Surface Science*, 2025, **687**: 162278.
- [35] Subbiah N, Palanisamy T. Harnessing protein waste into reduced graphitic carbon oxide-copper-collagen nanocomposite for visible light photocatalytic degradation of nano plastics[J]. *Advanced Sustainable Systems*, 2024, **8**(7): 2300487.
- [36] Singh S, Kapoor S, Singh J P. Synergistic photocatalysis by  $\alpha$ -MoO<sub>3</sub> nanostructures and SWCNT nanocomposites for efficient cross-linking and oxidative degradation of polystyrene nanoplastics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(31): 40914–40926.
- [37] Uogintė I, Pleskytė S, Skapas M, et al. Degradation and optimization of microplastic in aqueous solutions with graphene oxide-based nanomaterials[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2023, **20**(9): 9693–9706.
- [38] Cao Y, Sathish C, Guan X, et al. Advances in magnetic materials for microplastic separation and degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, **461**: 132537.
- [39] Gallo-Cordova A, Corrales-Pérez B, Cabrero P, et al. Magnetic harvesting and degradation of microplastics using iron oxide

- nanoflowers prepared by a scaled-up procedure[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **490**: 151725.
- [40] Guo X, Yeszhan Y, Bexeitova K, et al. Photocatalytic degradation of microplastics in aquatic system using metal and non metal-doped TiO<sub>2</sub> catalyst[J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, **79**: 108956.
- [41] Zanaty M, Zaki A H, El-Dek S I, et al. Zeolitic imidazolate framework@hydrogen titanate nanotubes for efficient adsorption and catalytic oxidation of organic dyes and microplastics[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, **12**(3): 112547.
- [42] Russo S, Muscetta M, Amato P, et al. Humic substance/metal-oxide multifunctional nanoparticles as advanced antibacterial-antimycotic agents and photocatalysts for the degradation of PLA microplastics under UVA/solar radiation[J]. Chemosphere, 2024, **346**: 140605.
- [43] Rojas-Guerrero C A, Villanueva-Rodríguez M, Guzmán-Mar J L, et al. Solar photocatalytic degradation of polyethylene terephthalate nanoplastics: evaluation of the applicability of the TiO<sub>2</sub>/MIL-100(Fe) composite material[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, **11**(5): 110415.
- [44] Yadav C, Chu K H, Hassan Z, et al. Nanocellulose sponges embedding metal oxide nanoparticles for adsorption and photodegradation of microplastics[J]. Chemosphere, 2025, **386**: 144614.
- [45] Chen P, Zhang P, Cui Y, et al. Recent progress in copper-based inorganic nanostructure photocatalysts: properties, synthesis and photocatalysis applications[J]. Materials Today Sustainability, 2023, **21**: 100276.
- [46] Singh A, Gogoi R, Sharma K, et al. Continuous flow synthesis of Ag-PEDOT-COF nanocomposite for sustainable photoreforming of plastic waste and chromium remediation in visible light[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **323**: 124459.
- [47] Yu H, Hou Z, Zhuo L, et al. Synergistic microplastic degradation via Cu single atom-enhanced Janus BiOI/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> microparticles with magnetic recyclability[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **523**: 168280.
- [48] Du H, Wang Q, Chen G, et al. Photo/electro-catalytic degradation of micro-and nano-plastics by nanomaterials and corresponding degradation mechanism[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2022, **157**: 116815.
- [49] Xiao Y, Tian Y, Xu W, et al. Photodegradation of microplastics through nanomaterials: insights into photocatalysts modification and detailed mechanisms[J]. Materials, 2024, **17**(11): 2755.
- [50] Zhou L, Su W, Wang Y, et al. Sponge-like adsorption strategy for boosting nanoplastics removal on semi-flexible FeNi-layered double hydroxides via variable-valence doping[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **363**: 132036.
- [51] Xing Y, Shen X, Niu Q, et al. Thermally and chemically stable Fe/Mg-layered double oxides-biochar for enhanced polystyrene nanoplastic adsorption and sustainable recycling[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **508**: 160918.
- [52] Kouchakipour S, Hosseinzadeh M, Qaretapeh M Z, et al. Sustainable large-scale Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon for enhanced polystyrene nanoplastics removal through magnetic adsorption coagulation[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, **58**: 104919.
- [53] Vicente-Martínez Y, Soler-García I, Hernández-Córdoba M, et al. Development of a fast and efficient strategy based on nanomagnetic materials to remove polystyrene spheres from the aquatic environment[J]. Molecules, 2024, **29**(19): 4565.
- [54] Zhou G, Huang X, Xu H, et al. Removal of polystyrene nanoplastics from water by CuNi carbon material: the role of adsorption[J]. Science of the Total Environment, 2022, **820**: 153190.
- [55] Karunattu Sajan M, Kirubalan M R, Rajendran A S, et al. Exploring the effective adsorption of polystyrene microplastics from aqueous solution with magnetically separable nickel/reduced graphene oxide (Ni/rGO) nanocomposite[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2024, **31**(26): 38099–38116.
- [56] Xu K, Shahab A, Li J, et al. A highly efficient and recyclable zirconium-based metal organic framework for the effective removal of nanoplastics from multiple aqueous environments[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2025, **194**: 1101–1115.
- [57] Pedrero D, Edo C, Fernández-Piñas F, et al. Efficient removal of nanoplastics from water using mesoporous metal organic frameworks[J]. Separation and Purification Technology, 2024, **333**: 125816.
- [58] Chen K, Lu G, Duan X, et al. MOFs-derived porous Co-NC for rapid and high-capacity removal of nanoplastics[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **363**: 132008.
- [59] Bhole R K, Kamble S B. Nano adsorptive extraction of diverse microplastics from the potable and seawater using organo-polyoxometalate magnetic nanotricomposites[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, **10**(6): 108720.
- [60] Dutta S, Misra A, Bose S. Polyoxometalate nanocluster-infused triple IPN hydrogels for excellent microplastic removal from contaminated water: detection, photodegradation, and upcycling [J]. Nanoscale, 2024, **16**(10): 5188–5205.
- [61] Jung Y, Yoon S J, Byun J, et al. Visible-light-induced self-propelled nanobots against nanoplastics[J]. Water Research, 2023, **244**: 120543.
- [62] Zhang Y, He S, Yang T, et al. One stone two birds: simultaneous control of eutrophication and microplastic pollution via surface functionalized nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **499**: 156351.
- [63] Tang Y, Zhang S, Su Y, et al. Removal of microplastics from aqueous solutions by magnetic carbon nanotubes[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **406**: 126804.
- [64] Wang Z, Xu L, Cai X, et al. Low-energy photoresponsive magnetic-assisted cleaning microrobots for removal of microplastics in water environments[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, **16**(45): 61899–61909.
- [65] Mahmoud M E, Amira M F, Abouelanwar M E, et al. Removal of polymethyl methacrylate nanoplastics and silver nanoparticles by a novel ferrofluid-COF-aminated natural cotton-based hydrogel nanosorbent[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, **131**: 265–279.
- [66] Zhang Y, Dong Z, Deng Z, et al. An iron “nano-fishnet” for the rapid removal and surface clean-up of micro/nanoplastics from seawater[J]. Environmental Science: Nano, 2023, **10**(9): 2566–2577.
- [67] Peng X, Urso M, Kolackova M, et al. Biohybrid magnetically driven microrobots for sustainable removal of micro/nanoplastics from the aquatic environment[J]. Advanced Functional Materials, 2024, **34**(3): 2307477.

- [68] Teng J, Yu H, Liu Z, et al. Fabrication of novel metal oxide nanosheets-decorated carbon nanofibers for highly efficient removal of ultra-small nanoplastics[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, **12**(5): 114094.
- [69] Li Y, Zhang S, Liu S, et al. Eco-friendly hydrophobic ZIF-8/sodium alginate monolithic adsorbent: an efficient trap for microplastics in the aqueous environment[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, **661**: 259–270.
- [70] Lin Z, Liu G, Sheng B, et al. Capture and removal of nanoplastics using ZIF-derived defective nanoframework: structure–performance correlation, theoretical calculation and application[J]. Nano Today, 2024, **58**: 102418.
- [71] Chen X, Ma H, Ji X, et al. Engineering green MOF-based superhydrophobic sponge for efficiently synchronous removal of microplastics and pesticides from high-salinity water[J]. Water Research, 2023, **243**: 120314.
- [72] Ullah H, Alomar T S, Tariq M, et al. Nanoarchitectonics of molybdenum rich crown shaped polyoxometalates based ionic liquids reinforced on magnetic nanoparticles for the removal of microplastics and heavy metals from water[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, **12**(6): 114257.
- [73] Ji G, Xing Y, You T. Biochar as adsorbents for environmental microplastics and nanoplastics removal[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, **12**(5): 113377.
- [74] Indhur R, Amoah I, Bux F, et al. Nanomaterials for microplastic removal from wastewater: current state of the art nanomaterials and future prospects[J]. ACS ES&T Water, 2023, **3**(12): 3741–3754.
- [75] Shang S, Liu Y, Liu M, et al. Studying the adsorption mechanisms of nanoplastics on covalent organic frameworks *via* molecular dynamics simulations[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, **421**: 126796.
- [76] Liu M, Liu X, Zheng S, et al. Environment-friendly superhydrophobic sponge for highly efficient oil/water separation and microplastic removal[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **319**: 124060.
- [77] Kumar Dey T, Hou J W, Sillanpää M, et al. Metal-organic framework membrane for waterborne micro/nanoplastics treatment [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **474**: 145715.
- [78] Sajid M, Ihsanullah I, Tariq Khan M, et al. Nanomaterials-based adsorbents for remediation of microplastics and nanoplastics in aqueous media: a review[J]. Separation and Purification Technology, 2023, **305**: 122453.
- [79] Zhang X, Ding J, Li Z, et al. Rapid remediation of nanoplastics from water using a novel superparamagnetic adsorbent[J]. Separation and Purification Technology, 2024, **351**: 128069.
- [80] Zhao H, Huang X, Wang L, et al. Removal of polystyrene nanoplastics from aqueous solutions using a novel magnetic material: adsorbability, mechanism, and reusability[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **430**: 133122.
- [81] Zhao H, Huang X, Yang Y, et al. The role of available nitrogen in the adsorption of polystyrene nanoplastics on magnetic materials [J]. Water Research, 2023, **229**: 119481.
- [82] Yang L, Cao X, Cui J, et al. Holey  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  nanosheets based membranes for efficient separation and removal of microplastics from water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, **617**: 673–682.
- [83] Dey T K, Fan L H, Bhuiyan M, et al. Fabrication of dual-charged MOF-based ultrafiltration membrane to remove charged nanoplastics from wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2025, **71**: 107328.
- [84] Liu X, Li M, Lu Y, et al. Cellulose nanofiber-coated delignified wood as an efficient filter for microplastic removal[J]. Progress in Natural Science: Materials International, 2024, **34**(1): 162–171.
- [85] Shi Y, Du J, Zhao T, et al. Removal of nanoplastics from aqueous solution by aggregation using reusable magnetic biochar modified with cetyltrimethylammonium bromide[J]. Environmental Pollution, 2023, **318**: 120897.
- [86] Li J, Zhang Y, Zeng C, et al. Enhanced removal of nanoplastics from freshwater using *in-situ* synthesized and anchored nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  *via* two-step ferrous oxidation[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, **499**: 156205.
- [87] Zhou H, Mayorga-Martinez C C, Pumera M. Microplastic removal and degradation by mussel-inspired adhesive magnetic/enzymatic microrobots[J]. Small Methods, 2021, **5**(9): 2100230.