

# 铁基材料对 PFAS 催化转化及机理研究进展

黄妤婕<sup>1</sup>, 王嘉宝<sup>1</sup>, 申秀芳<sup>2</sup>, 陈 谦<sup>1</sup>, 王新皓<sup>1</sup>,

杜江蕾<sup>1</sup>, 陈张浩<sup>1,\*</sup>, 谷 成<sup>1,\*</sup>

(1. 南京大学环境学院水污染控制与资源绿色循环全国重点实验室, 江苏南京 210023;

2. 生态环境部南京环境科学研究所, 江苏南京 210042)

**摘要:** 全氟及多氟烷基物质(PFAS)具有极高的稳定性和生物累积性,对生态系统和人类健康构成严重威胁。由于C—F键极其牢固,传统水处理技术难以实现PFAS的彻底降解矿化。铁基材料凭借其来源丰富、环境友好以及多价态带来的强氧化还原能力,在降解PFAS方面展现出巨大的应用潜力。本文系统梳理了铁基材料降解PFAS的研究进展,对铁基体系进行了详细分类,包括基于Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>的均相催化系统与零价铁(ZVI)、铁基矿物、多金属铁基材料及负载型铁基材料等非均相材料,并归纳了各类铁基材料的理化性质以及对PFAS的亲合力与反应活性。重点阐述了铁基材料通过还原、氧化、还原-氧化协同、铁基材料-生物协同等多种路径降解PFAS的机理。尽管铁基材料在实验室研究中表现优异,但在处理复杂实际废水时,仍面临铁离子浸出、表面钝化以及短链产物矿化不彻底等实际问题。未来研究应着眼于高稳定性铁基复合材料的开发与中试,评估其经济和技术可行性。本综述旨在为铁基材料的设计及其在PFAS污染控制中的应用提供参考。

**关键词:** 全氟及多氟烷基物质; 铁基材料; 脱氟机理; 转化路径; 环境修复

中图分类号: X52

文献标识码: A

## Advances in PFAS Degradation by Iron-Based Materials and Underlying Mechanisms

HUANG Yujie<sup>1</sup>, WANG Jiabao<sup>1</sup>, SHEN Xiufang<sup>2</sup>, CHEN Qian<sup>1</sup>, WANG Xinhao<sup>1</sup>,

DU Jianglei<sup>1</sup>, CHEN Zhanghao<sup>1,\*</sup>, GU Cheng<sup>1,\*</sup>

(1. *State Key Laboratory of Water Pollution Control and Green Resource Recycling, School of the Environment, Nanjing University, Nanjing 210023, China*; 2. *Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, China*)

**Abstract:** Per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) are of significant environmental concern due to their exceptional chemical stability and bioaccumulation potential, posing serious threats to ecosystems and human health. The extraordinary strength of C—F bonds renders PFAS recalcitrant to conventional water treatment technologies, which typically fail to achieve complete degradation or mineralization. Therefore, the development of efficient and targeted removal techniques has become a major challenge in environmental science. Iron-based materials, owing to their natural abundance, environmental compatibility, and strong redox activity associated with multiple valence states, have shown great

收稿日期: 2026-03-02

修回日期: 2026-04-07

接受日期: 2026-04-10

DOI: 10.20078/j.eep.20260406

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22206078, 22576101); 福建省自然科学基金青创资助项目(2023J05089)

第一作者: 黄妤婕(2002—), 女, 福建福州人, 硕士研究生, 主要研究方向为铁氧矿物对全氟化合物的降解转化。

E-mail: 522024250029@smail.nju.edu.cn

\*通讯作者: 陈张浩(1992—), 男, 江苏南通人, 助理教授, 主要研究方向为新污染物的阻抗技术和环境转化过程。E-mail: zhchen@nju.edu.cn

谷 成(1974—), 男, 河南郑州人, 教授, 主要研究方向为有机污染物的环境界面过程和新型环境修复材料与技术的开发。

E-mail: chenggu@nju.edu.cn

promise for PFAS degradation. This review systematically summarizes recent advances in PFAS degradation using iron-based systems, with a focus on material properties and reaction mechanisms. Iron-based systems are categorized into homogeneous catalysts ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  ions) and heterogeneous materials, including zero-valent iron (ZVI), iron-bearing minerals, multimetallic iron composites, and supported iron materials. Their physicochemical properties, affinity for PFAS, and catalytic reactivity are discussed. Structural design and active-site engineering are critical for enhancing catalytic performance. Compared with conventional ZVI, which suffers from limited reactivity, novel iron-based nanocomposites—such as those modified with graphene or encapsulated in nitrogen-doped graphene-like structures—can achieve defluorination efficiencies of 50% – 100%. Regarding degradation mechanisms, iron-based materials facilitate PFAS transformation via multiple pathways: (i) reductive processes, including direct electron transfer from ZVI, as well as reactions with hydrated electrons or atomic hydrogen radicals; (ii) oxidative processes driven by hydroxyl and sulfate radicals that target head groups and C–F bonds, along with the ligand-to-metal charge transfer (LMCT) mechanism that enables photoinduced electron transfer; (iii) reduction–oxidation synergy, in which reductive defluorination or chain-shortening lowers the reaction barrier and promotes subsequent radical oxidation; and (iv) iron-based material–microbial synergy, where iron-based materials mediate extracellular electron transfer and act in concert with microbial surface reductive activity. Among these pathways, reductive degradation is currently the most effective approach for deep defluorination of long-chain PFAS, while the LMCT mechanism offers unique advantages in photocatalytic oxidation by lowering energy barriers. Despite the remarkable potential of iron-based materials, their practical application faces several challenges. Short-chain PFAS, due to their weaker hydrophobicity and lower adsorption affinity, exhibit significantly lower degradation efficiencies than their long-chain counterparts and tend to accumulate as recalcitrant intermediates, complicating complete mineralization. Additional challenges include iron leaching, surface passivation, and interference from complex water matrices. Future research should focus on developing iron-based composites with enhanced stability and reactivity, advancing pilot-scale and field applications to evaluate economic and technical feasibility, and exploring the coupling of iron-based materials with renewable energy sources for sustainable operation. This review aims to provide a theoretical foundation for the rational design of iron-based materials and their application in PFAS pollution control.

**Keywords:** Per- and polyfluoroalkyl substances; Iron-based materials; Defluorination mechanisms; Transformation pathways; Environmental remediation

## 0 引 言

全氟及多氟烷基物质(PFAS)是指含至少一个完全氟化的甲基或亚甲基碳原子(其上未附着任何H/Cl/Br/I原子)的氟化物<sup>[1]</sup>。PFAS最早由美国明尼苏达矿业与制造公司于20世纪40年代开发,该类物质具有极高的化学稳定性、热稳定性、疏水疏油性以及表面活性,被广泛应用于不粘炊具、食品包装、防水户外装备、消防泡沫、电镀、半导体等领域<sup>[2-3]</sup>。PFAS能在环境中持久存在、长距离迁移并造成生物累积<sup>[4]</sup>。目前,全球性的PFAS污染极为严峻,广泛分布于地表水、地下

水、饮用水、土壤、沉积物乃至大气中<sup>[5-6]</sup>。人类主要通过受污染的饮用水和食物链摄入PFAS。大量流行病学和毒理学研究证实,PFAS表现出细胞毒性、免疫毒性、神经毒性等多种毒性效应,可能引发代谢综合征、发育问题,并导致多种癌症风险增加<sup>[7]</sup>。考虑到PFAS带来的环境与健康风险,全氟辛酸(PFOA)和全氟辛烷磺酸(PFOS)等关键物质已被列入《斯德哥尔摩公约》管控清单,各国政府也相继出台了针对PFAS的监管政策,全球范围内对PFAS的监管和治理需求日益紧迫。

由于PFAS具有极强的稳定性,传统市政处理方式很难将其降解。目前能够有效降解PFAS

的方法分为高级氧化技术、高级还原技术和热分解技术<sup>[8]</sup>。高级氧化技术主要利用羟基自由基( $\cdot\text{OH}$ )、硫酸根自由基( $\text{SO}_4^{\cdot-}$ )等活性氧自由基(ROS)攻击 PFAS 的 C—C 键和 C—F 键,达到降解 PFAS 的目的。高级还原技术则主要利用水合电子( $e_{\text{aq}}^-$ )、超氧阴离子( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )等强还原性物质裂解 C—F 键,实现对 PFAS 的降解。此外,诸多研究表明通过施加高温可以破坏 C—F 键,实现 PFAS 的热分解<sup>[9]</sup>。

在众多方法中,铁基材料诱导的氧化/还原过程被认为是一种绿色高效的处理技术。铁作为地壳中第 4 丰富的元素,具有可观的经济效益,并表现出环境友好性。铁因其外层电子转移特性而呈现 0、+2、+3 价等多种价态,还具有多种存在形式,包括  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{FeOOH}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$  和  $\text{FeS}_2$  等,这些不同形态的铁具有差异化的化学性质<sup>[10]</sup>。从  $\text{Fe}^{2+}$  驱动的经典芬顿反应,到具有高还原活性的零价铁(ZVI),再到具备光电响应特性的各种铁基矿物及复合材料,铁基材料在驱动 PFAS 分子转化与降解方面展现出独特优势。本文系统综述了铁基材料转化 PFAS 及其机理的研究进展,主要归纳了各类用于 PFAS 降解的铁基材料及其性质,总结了近年来铁基材料对 PFAS 的还原、氧化、还原-氧化协同及铁基材料-生物协同等多种降解作用,阐述了  $\text{Fe}^0$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等不同铁物种在 PFAS 分子 C—F 键断裂、逐步脱氟及矿化过程中的作用机制,以期后续开发高效的 PFAS 去除技术提供理论依据和技术参考。

## 1 用于 PFAS 转化降解的铁基材料

目前常见的用于 PFAS 转化降解过程的铁基材料主要分为  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、ZVI、铁基矿物、多金属铁基材料和负载型铁基材料等几大类,这些材料具有不同的物理化学性质和降解机制,直接影响其催化活性、稳定性及在不同反应条件下的适用性。图 1 总结了用于 PFAS 降解的主要铁基材料类型。

### 1.1 均相体系 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

均相体系中  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  是铁基高级氧化体系中最基础、最灵活的活性单元。与固态铁基材料相比,游离或络合态的  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  单电子转移过程速率更快,能够高效驱动各类高级氧化与还原反应。 $\text{Fe}^{2+}$  最常见的作用是驱动芬顿反应。游离态的  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  通过各种均相芬顿体系产生  $\cdot\text{OH}$  等

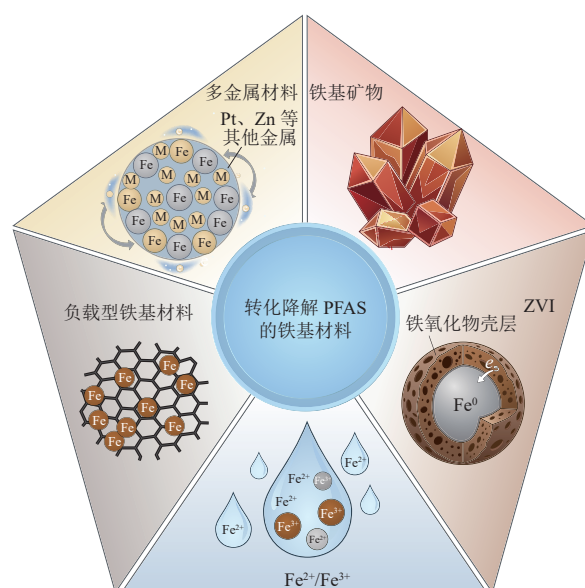


图 1 转化降解 PFAS 的铁基材料

Fig. 1 Iron-based materials for PFAS degradation and transformation

ROS, 可以实现对多种有毒污染物的高效去除,并已被有效应用于印刷和染色废水、含油废水、含酚废水及农药废水处理<sup>[11]</sup>。 $\text{Fe}^{2+}$  直接诱导的均相芬顿体系被认为无法有效降解 PFAS,而在外加紫外光(UV)或可见光(Vis)条件下的均相光芬顿体系可以对 PFAS 实现有效降解<sup>[12]</sup>。在该过程中,PFAS 会与之形成络合物  $[\text{PFAS-Fe}]^{2+}$ ,光照下 Fe 从 +3 价被还原至 +2 价。该络合物极不稳定,从而实现 PFAS 的降解<sup>[13]</sup>。

此外,环境小分子有机酸因具有多样的官能团而具备优异的还原性,能够与金属离子发生络合,形成的络合物可以稳定金属离子并维持其溶解性。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  可以与草酸、柠檬酸、次氨基三乙酸、乙二胺四乙酸等有机配体螯合,通过电子转移,将  $\text{Fe(III)}$  还原为  $\text{Fe(II)}$ ,降低  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的氧化还原电位,提高催化效率,促进反应过程中 ROS 的产生和污染物的降解<sup>[14]</sup>。近年来的一项研究发现,利用  $\text{Fe}^{2+}$  和次氨基三乙酸(NTA)之间的稳定络合,结合前者在氧化还原反应中的显著催化效应,在  $\text{pH}=8$  条件下可以实现 PFOS 的有效分解<sup>[15]</sup>。此外, $\text{Fe}^{2+}$  作为过硫酸盐的激活剂表现出了优异的催化活性。在均相体系中, $\text{Fe}^{2+}$  通过氧化作用提供一个电子,促使过硫酸盐中的 O—O 键断裂,从而产生 ROS。随后,过硫酸盐氢离子与  $\text{Fe}^{3+}$  反应,将其还原回  $\text{Fe}^{2+}$ ,完成循环活化反应过程。此循环中产生的 ROS 与污染物反应,使污染物氧

化降解<sup>[16]</sup>。多项研究表明,  $\text{Fe}^{2+}$ 在均相系统中活化过硫酸盐实现了对 PFOA 和全氟丁酸 (PFBA) 等 PFAS 的有效降解<sup>[17-18]</sup>。

## 1.2 ZVI

ZVI 是一种零价的反应性过渡金属, 具有较低的标准氧化还原电位 (-0.44 V), 表现出极强的还原活性。同时, 由于其反应生成的铁类物质对环境友好且无毒, 已被广泛应用于污染修复领域<sup>[10, 19]</sup>。ZVI 的主要反应机制是直接向污染物提供电子, 通过化学还原反应处理多种污染物, 包括氯化有机物、硝基芳香烃、重金属、染料等<sup>[20-23]</sup>。ZVI 材料的类芬顿反应可以产生  $\cdot\text{OH}$ , 进一步氧化降解污染物<sup>[24]</sup>。此外, ZVI 可以作为催化剂, 活化过硫酸盐等物质实现对污染物的降解<sup>[16]</sup>。

纳米级零价铁 (nZVI) 是一种粒径小于 100 nm 的特殊零价铁, 具有比表面积大、还原活性高以及活性位点丰富等显著优点<sup>[25]</sup>。目前, nZVI 已被广泛用于 PFAS 的处理, 在常规环境条件下, 单一的 nZVI 体系主要依靠物理吸附去除污染物, 仅在 350 °C 亚临界水体等极端条件下才能观察到明显的化学降解现象<sup>[16, 26]</sup>。近年来, 已有大量研究通过多种方法优化 nZVI 体系, 致力于开发能够高效降解 PFAS 的材料。通过将 ZVI 颗粒分散在石墨烯、生物炭等碳基材料或蒙脱石等黏土矿物材料表面, 可以有效阻止纳米颗粒团聚, 从而提升材料的稳定性和反应活性。研究发现, 还原氧化石墨烯/nZVI 复合材料显著提升了 PFAS 的降解效率, 在可见光照射下该复合材料对 PFOA、PFOS 的去除率分别比单独 nZVI 提高约 1.8 倍和 2.1 倍<sup>[27]</sup>。此外, 硫化改性也是一种重要手段。通过在 ZVI 表面引入硫元素形成硫化零价铁 (S-ZVI), 可以增强材料的疏水性, 抑制其与水分子的副反应, 从而延长材料寿命, 并且表面生成的 FeS 增强了电子传输, 进一步提升了电子利用效率<sup>[28]</sup>。

相比之下, 双金属改性与表面化学修饰在提升降解性能方面展现出更大的潜力。在 ZVI 中掺杂 Ni、Cu、Pd 等第二种金属形成双金属体系, 能够通过不同金属间的电位差加速界面电子转移, 显著增强反应活性<sup>[29-30]</sup>。ZENOBIO 等<sup>[31]</sup>研究了镍/活性炭/零价铁复合体系对 PFOS 的还原反应性, 在 60 °C 下对 PFOS 的降解率达到了 50%。在 ZVI 表面引入生物聚合物或表面活性剂进行化学修饰, 如羧甲基纤维素、淀粉、聚乙烯吡咯烷酮等, 不仅能有效抑制 ZVI 的氧化过程, 还能显著增

强材料在水溶液中的稳定性和分散性, 并提高反应活性<sup>[32-34]</sup>。XIA 等<sup>[35]</sup>研究表明, 利用涂覆 1% 聚乙烯吡咯烷酮的 nZVI 材料对 PFNA 和 PFOS 的去除率接近 100%, 脱氟率 >96%。

## 1.3 铁基矿物

### 1.3.1 铁氧矿物

铁氧矿物普遍存在, 包括铁氧化物、铁氢氧化物和铁羟基氧化物, 具有多种结晶类型和氧化态<sup>[36]</sup>。这些矿物储量丰富、制备简单且毒性极低, 不仅是优秀的吸附剂, 还是极具潜力的非均相催化剂。含有氧化铁和天然铁矿物的非均相光化学体系已有报道用于污水处理<sup>[37]</sup>。

磁铁矿 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 是自然界中唯一具有混合价态的氧化铁, 化学性质稳定, 并具有独特磁性。磁铁矿的尖晶石结构中同时存在 Fe(II) 与 Fe(III), 相比于仅含 Fe(III) 的铁矿物, 混合价态特性显著提升了其催化转化难降解污染物的潜力<sup>[38]</sup>。磁铁矿相关材料作为有效的非均相芬顿催化剂, 可以催化降解有机染料、苯酚、四氯乙烯等污染物<sup>[39-41]</sup>。已有研究发现, 磁铁矿纳米颗粒能够作为 UV-芬顿反应的催化剂, 高效降解包含 PFOA 和 PFOS 在内的多种 PFAS<sup>[42]</sup>。

赤铁矿 ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) 是自然界中分布最广泛且最稳定的铁氧化物之一, 属于六方晶系<sup>[43]</sup>。目前公认的赤铁矿带隙为 1.9~2.2 eV, 对应可见光区吸收, 这意味着其能吸收可见光并产生电子-空穴对, 说明其在太阳光下具有驱动污染物降解的潜能。研究表明, 赤铁矿可通过氢键、内层络合或外层络合等多种作用机制有效吸附 PFOA 及 PFOS<sup>[44]</sup>, 这可能为后续 PFAS 的催化转化提供反应基础。此外, 一项研究发现在人工湿地系统中加入赤铁矿后促进了 PFOA 和 PFOS 的转化与脱氟<sup>[45]</sup>。

水铁矿 ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 广泛存在于沉积物和酸性矿山排水中, 其粒径仅为 1.5~5.0 nm, 拥有较大的比表面积与较高的活性位点密度, 是调控污染物迁移活性最强的纳米矿物<sup>[46]</sup>。水铁矿表面具有丰富的活性羟基位点, 这些位点可高效吸附并转化污染物<sup>[47]</sup>。研究表明水铁矿能够有效吸附降解抗生素等污染物<sup>[48-49]</sup>。XU 等<sup>[50]</sup>使用水铁矿/碳球复合材料在模拟自然光下成功吸附并降解 PFOA。然而, 水铁矿结晶性差且性质不稳定, 在特定水质下容易转化为针铁矿或赤铁矿, 导致降解活性发生变化<sup>[51]</sup>。

针铁矿 ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) 是常温下热力学最稳定的

氧化铁之一,晶体有序、呈针状,比表面积高达100~200 m<sup>2</sup>/g,具备较强的吸附活性,也是最早被深入研究的高效非均相芬顿催化剂<sup>[52]</sup>。多项研究证实针铁矿对PFAS具有富集吸附作用<sup>[53-55]</sup>。BUGSEL等<sup>[56]</sup>探究了针铁矿存在下PFAS的光化学转化行为,发现在针铁矿与草酸的共同作用下,UV照射可以有效诱导前体PFAS发生转化,将其分解为短链产物。

### 1.3.2 其他含铁矿物

菱铁矿(主要成分FeCO<sub>3</sub>)是一种常见的二价铁矿物,在有氧条件下,来自菱铁矿的Fe(II)会被氧化,随后在各种富含Fe(III)的氧化物和氢氧化物条件下参与各种反应。研究发现菱铁矿能够促进人工湿地系统对PFAS的转化<sup>[45]</sup>。铁硫矿物(Fe<sub>x</sub>S<sub>y</sub>)广泛存在于自然界,也可以通过人工合成获得。虽然在单纯的高级还原体系中,铁硫化物对PFAS转化的促进作用较为有限,但通过铁硫化物与微生物的协同作用能实现对PFAS的有效降解<sup>[57-58]</sup>。钛铁矿(FeTiO<sub>3</sub>)是地壳中的一种天然矿物,最初形成于岩浆中,其晶体结构与赤铁矿相同,其中2个Fe<sup>3+</sup>分别被Fe<sup>2+</sup>和Ti<sup>4+</sup>取代<sup>[59]</sup>。钛铁矿具有光催化活性,可以降解有机染料、抗生素类等污染物<sup>[59-60]</sup>。研究发现,在UV下以钛铁矿作为光催化剂可以高效矿化PFOA和PFOS<sup>[61]</sup>。

### 1.4 多金属铁基材料

多金属铁基材料通常以铁颗粒为主体,通过在其表面沉积Pd、Pt、Cu、Ni、Al或Co等金属薄层来制备。基于其他金属与铁之间标准还原电位的差异,可利用简单的金属置换反应来合成多金属材料<sup>[10]</sup>。由于掺杂金属与铁之间的界面电子转移极为迅速,多金属铁基材料表现出高催化活性,从而有效促进H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>分解并增强对有机物的氧化能力。此外,多金属铁基材料的复合结构往往更稳定,腐蚀产物不易脱落,从而赋予材料更持久的活化性能与使用寿命。将铁基材料与Co、Ni、Cu、Zn、Ca等金属复合,可利用金属间的协同效应优化C—F键断裂过程中的电子转移效率,从而显著提升对PFAS降解的催化活性。VERMA等<sup>[62]</sup>开发的非均相纳米铁氧体催化剂Zn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>与草酸协同作用,在UV下实现了对PFOA的有效降解。GAO等<sup>[63]</sup>合成的Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/纤维素复合膜用于Vis-芬顿体系,实现了PFOA的高效矿化,180 min内对PFOA的去除率达94.5%。此外,多金属铁基材料还可以作为活化剂,催化过硫酸

盐产生ROS降解PFAS的过程。JI等<sup>[64]</sup>成功合成了磁性MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/mSiO<sub>2</sub>纳米复合材料,该材料能有效活化过硫酸盐,在4 h内对PFOA的降解率达到90%,脱氟率达到58.33%。

### 1.5 负载型铁基材料

负载型铁基材料是将铁或铁氧化物等活性组分分散于碳基材料、黏土矿物或硅酸盐基材料等载体表面而形成的催化剂,其中铁基材料仍是该类催化剂中的活性组分。单一的铁基材料虽具有较大的比表面积、较高的表面能及磁性等特性,然而易在空气中发生团聚与氧化,导致晶体结构改变、铁离子过度溶出及体系二次污染。载体既能抑制颗粒团聚、保持高活性,又能提供大比表面积,使铁位点充分暴露并增强其分散性与稳定性,从而提升对污染物的吸附与转化效率。生物炭(BC)被广泛作为铁基材料的载体,因铁基团与生物炭之间存在协同效应。铁基材料的引入赋予生物炭更大的比表面积、更丰富的官能团及更强的电子转移性能,同时通过增加表面活性位点激活氧分子生成强氧化性物种;生物炭的多孔骨架则有效锚定铁基纳米颗粒,抑制其团聚并促进其在表面及孔道内的均匀分布<sup>[65]</sup>。TENG等<sup>[66]</sup>等制备了4种不同的生物炭铁基复合材料ZVI/BC、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BC、Fe(OH)<sub>3</sub>/BC和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BC,均促进了PFOA、PFOS、全氟己酸(PFHxA)、全氟丁烷磺酸(PFBS)等多种PFAS的吸附和降解。

## 2 铁基材料转化PFAS的作用机制

### 2.1 化学还原过程

#### 2.1.1 直接还原机制

以ZVI为代表的铁基材料是直接还原降解PFAS的典型体系。在反应过程中,ZVI的铁被氧化为+2或+3价的铁氧化物,并作为电子供体直接驱动还原过程。研究表明,在高温亚临界水中,PFOS首先通过强吸附作用富集在固-液界面,随后ZVI直接提供电子,并与水氧化生成的H<sub>2</sub>协同驱动还原裂解,使C—F键持续断裂并释放F<sup>-</sup>。在此过程中,铁体相逐步转变为Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,同时维持界面电子密度,最终实现PFOS的深度矿化,且未检测到中间体溶出<sup>[67]</sup>。MOHAMED等<sup>[68]</sup>通过密度泛函理论(DFT)计算,进一步揭示了ZVI降解PFAS的能量机制。相比于孤立分子在溶液中极高的反应能垒,ZVI的表面吸附作用显著降低了PFOA脱氟和断链步骤的活化能,使连续脱氟成

为最优反应路径。此外, ZVI 对  $\cdot\text{CH}_2$ 、 $\cdot\text{C}_6\text{F}_{13}$  等中间产物具有较强的吸附能力, 这不仅稳定了反应中间体, 还进一步加速了 C—F 键的断裂。PFAS 的直接还原降解行为在另一项基于  $\text{Fe}^{2+}$  构建的 UV/ $\text{Fe}^{2+}$ -NTA 反应体系中得到了显著促进, 反应 10 h 后, PFOS 的降解率与脱氟率分别达到 60% 和 29.5%<sup>[15]</sup>。该体系的核心机制是通过 PFOS、 $\text{Fe}^{2+}$  与 NTA 之间形成五配位金属-配体络合物, 并在 UV 激发下发生从  $\text{Fe}^{2+}$ -NTA 到 PFOS 的分子内光诱导电子转移。 $\text{Fe}^{2+}$  在络合物中作为电子供体, 其 d 轨道与配体轨道共同构成最高占据分子轨道 (HOMO), 光激发后电子定向转移至 PFOS 的最低未占据分子轨道 (LUMO), 这种定向的电子穿梭直接促进了 C—F 键的断裂, 引发 PFOS 的还原性降解与脱氟。

### 2.1.2 间接还原机制

近年来, 研究人员致力于开发通过高活性还原自由基间接还原 PFAS 的铁基体系。 $e_{\text{aq}}^-$  是溶液中最强的还原性自由基之一, 能通过单电子转移高效断裂 C—F 键, 实现 PFAS 的彻底脱氟<sup>[69]</sup>。REGMI 等<sup>[70]</sup> 合成了一种纳米级零价铁/还原石墨烯氧化物 (nZVI/rGO) 纳米杂化材料, 在厌氧条件下, UV 激发 nZVI 释放电子, 这些电子被水溶液捕获后形成强还原性的  $e_{\text{aq}}^-$ , 直接攻击 PFAS 的 C—F 键, 驱动逐级脱氟与链缩短。rGO 作为载体不仅能抑制 nZVI 的团聚与钝化, 还提升了其电子传导能力, 增强了材料对 PFAS 的吸附与光催化协同作用。实验表明, 该材料在无氧 UV 照射 72 h 后对 PFOA 和 PFOS 的脱氟率分别达到 64.2% 和 57.8%。ZHAI 等<sup>[57]</sup> 开发了一种基于 UV/NTA/磁铁矿的新型体系。如图 2 所示, 在 UV 照射下, 磁铁矿表面的  $\text{Fe}(\text{III})$  原位还原成高活性的表面结合态  $\text{Fe}(\text{II})$ , 这些  $\text{Fe}(\text{II})$  直接促进  $e_{\text{aq}}^-$  的生成, 并与 NTA 形成稳定络合物, 有效抑制 NTA 在中性 pH 下的质子化并促进体系中  $\cdot\text{OH}$  的清除, 从而促进生成更高浓度的  $e_{\text{aq}}^-$  直接参与对 PFOS 的亲核攻击, 在反应 10 h 后, PFOS 的降解率和脱氟率分别达到 76.16% 和 21.08%。在磁铁矿  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$  循环的维持下, 该体系在中性条件和复杂水质中依然表现出极高的 PFOS 降解活性。ZENOBIO 等<sup>[31]</sup> 报道了一种使用 Ni/Fe 双金属纳米颗粒/活性炭复合材料的热催化还原体系, 实现对 PFOS 的高效还原与矿化, 在 50 °C 下 PFOS 转化率可达 94%。nZVI 在厌氧条件下发生腐蚀反应, 产生  $\text{Fe}^{2+}$

与  $\text{H}_2$ , Ni 作为催化剂促进  $\text{H}_2$  解离为具有高还原电位的  $\text{H}\cdot$ , 在颗粒表面与 PFOS 发生 H/F 交换, 触发 C—F 键断裂并形成  $\text{C}_8\text{HF}_{16}\text{SO}_3$  等脱氟中间体, 从而启动还原脱氟链式反应, 同时 C—S 键断裂发生脱磺, 释放  $\text{SO}_3^{2-}$ , 进一步形成短链全氟烷基羧酸 (PFCA), 并最终矿化为  $\text{F}^-$  与  $\text{CO}_2$ 。反应过程中 nZVI 与  $\text{Fe}^{2+}$  也可作为直接电子供体参与还原过程。

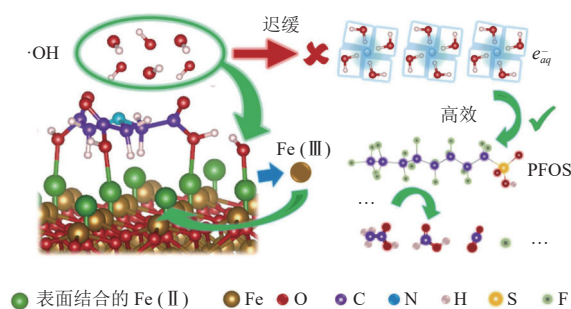


图 2 UV/NTA/磁铁矿体系中推测的反应机理及降解路径<sup>[57]</sup>

Fig. 2 Proposed reaction mechanisms and degradation pathways in the UV/NTA/magnetite system<sup>[57]</sup>

## 2.2 化学氧化过程

### 2.2.1 芬顿与类芬顿反应

芬顿法的核心是通过  $\text{Fe}^{2+}$  活化  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 进而产生  $\cdot\text{OH}$ 。这些高活性  $\cdot\text{OH}$  攻击水体中的有机污染物, 触发一系列氧化反应, 最终将污染物矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 从而实现水体净化<sup>[12]</sup>。尽管传统芬顿体系可稳定供给  $\cdot\text{OH}$ , 但由于  $\cdot\text{OH}$  对 PFAS 中的 C—F 键破坏能力有限, 仍难以有效破坏 PFAS。因此, 研究者通过开发高效的铁基芬顿催化剂, 引入光、电等外加能量等方式, 对传统芬顿体系进行升级。

在异相芬顿领域, 高效的铁基催化剂表现出独特的优势。ZHENG 等<sup>[71]</sup> 报道了一种基于层状  $\text{FeOCl}$  催化剂的体系, 通过异相芬顿高效降解 PFOA, 其核心在于铁基材料的结构约束作用与自由基协同路径的耦合。 $\text{FeOCl}$  的亚纳米层间结构为反应提供了独特的空间限域环境, 该环境显著抑制了  $\text{O}_2^-$  的水化程度, 使其平均配位数从体相水中的 3.30 降低至约 1.89, 从而增强了  $\text{O}_2^-$  的亲核攻击能力, 能够有效攻击并断裂 PFOA 中的 C—F 键, 启动还原脱氟过程。同时,  $\text{FeOCl}$  表面的  $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$  催化位点通过经典芬顿反应持续活化  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 原位生成  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{OH}$  进一步氧化脱氟产生的短链中间体, 通过逐步脱羧和碳链断裂, 最终将 PFOA 矿化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{F}^-$ 。

光-芬顿体系则是另一个极具前景的方向。有研究发现, 以传统芬顿体系处理 PFOA, 24 h 去除

率仅 17%，而引入 UV 后·OH 产率大幅提升，在 5 h 内即可断裂 C—F 键并诱导脱羧，PFOA 去除率升至 95%，脱氟率亦达 53.2%<sup>[72]</sup>。SCHLESINGER 等<sup>[42]</sup> 研究了一种基于纳米磁铁矿催化的 UV-芬顿体系，对包括 PFOA 和 PFOS 在内的多种 PFAS 实现了超过 90% 的降解。在 UV 照射下，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面发生类芬顿反应，产生强氧化性的·OH，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面同时存在的 Fe(II) 和 Fe(III) 促进了·OH 的循环生成。·OH 首先进攻 PFAS 分子中的碳链，引发 C—F 键的断裂，随后通过逐步脱氟和碳链裂解过程，生成短链含氟中间产物，并最终矿化为 CO<sub>2</sub> 和 F<sup>-</sup>。此外，研究通过探究体系对 18 种 PFAS 的降解行为，发现 PFBS 和 PFHxA 等短链 PFAS 的降解效率普遍低于长链 PFAS。这主要是因为短链 PFAS 的疏水性较弱，在催化剂表面的吸附能力较低，从而限制了其在催化位点处与·OH 的有效接触。

GAO 等<sup>[63]</sup> 报道了一种基于 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/纤维素复合膜在 Vis-芬顿体系中高效降解 PFOA 的机制。在 Vis 照射下，Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 异质结的形成有效促进了光生电子-空穴对的分离，随后光生电子由 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的导带迁移至 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 表面，与溶解氧反应生成少量 O<sub>2</sub><sup>-</sup>；同时光生电子被 Fe<sup>3+</sup> 捕获，加速 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 的价态循环，从而持续活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生大量·OH。价带上积累的空穴具有强氧化性，可直接攻击 PFOA 分子引发脱羧反应，生成全氟烷基自由基。通过空穴引发的脱羧，O<sub>2</sub><sup>-</sup> 与·OH 协同攻击 C—F 键的逐步脱氟及断链过程，PFOA 被降解为短链全氟羧酸中间体，并逐步矿化，降解路径如图 3 所示。在整个降解过程中，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 不仅是芬顿反应中活化 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、产生 ROS 的关键催化剂，还显著提升了·OH 的产率与利用效率。

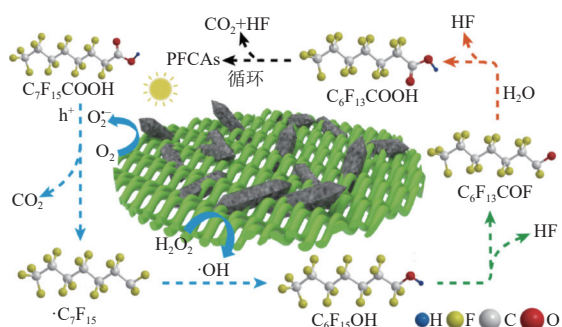


图 3 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/纤维素复合膜体系中 PFOA 降解途径<sup>[63]</sup>

Fig. 3 Degradation pathways of PFOA in the Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cellulose composite membrane system<sup>[63]</sup>

电-芬顿体系可通过原位产生 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，进一步提升了效率。HAN 等<sup>[73]</sup> 构建了一种基于 Co-CN<sub>2</sub> 单原子催化剂/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的电-芬顿体系。Co-CN<sub>2</sub> 选择性电催化 O<sub>2</sub> 还原原位生成 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，同时吸附并活化 PFOA，启动其还原性脱羧，生成全氟烷基自由基；负载的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒作为芬顿反应催化剂，利用原位生成的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，通过 Fe(III)/Fe(II) 循环产生·OH，·OH 与全氟烷基自由基迅速结合，触发羟基化、脱氟、水解等系列反应，驱动碳链逐步缩短。该体系在 -0.06 V、pH=2 条件下实现了对 PFOA 96.1% 的降解率与 95.9% 的脱氟率，并展现出优异的循环稳定性。LIU 等<sup>[74]</sup> 开发的周期性倒极电絮凝体系，通过铁基电极驱动的“电-芬顿-絮凝-矿化”4 步协同高效降解 PFBS、PFBA 等 PFAS。Fe-Fe 阳极在 pH=3 下持续溶出 Fe<sup>2+</sup>，与外加 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 构成原位电-芬顿，释放·OH。·OH 优先攻击 PFBS 磺酸头基，引发脱磺酸-脱羧-逐级脱除 CF<sub>2</sub>O 或 CO<sub>2</sub> 单元循环，生成全氟醇、酰氟及羧酸等短链中间体，最终将 PFAS 矿化为 CO<sub>2</sub> 与 HF。同时，Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> 水解形成高正电荷 Fe(OH)<sub>3</sub>-FeOOH 絮体，通过静电吸引与表面络合将母体及中间体共沉淀。此外，体系可以通过倒极周期剥离电极钝化层，维持铁溶出 PFAS 再氧化闭环，将 PFBS、PFBA 等短链 PFAS 的去除率提升至 81%~97%。

### 2.2.2 铁基材料活化过硫酸盐(PS)氧化降解机制

铁基材料活化 PS 氧化是最新的高级氧化技术之一，通过铁基材料增强 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> 的还原性，生成 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 破坏 PFOA 的 C—C 键与 C—F 键，实现碳链缩短<sup>[17]</sup>。与芬顿体系产生的·OH 相比，SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 的寿命更长、氧化反应更具针对性，且活化方式多样，环境耐受性更好。相较于热活化、超声或紫外等传统 PS 活化方式，铁基材料不需要外加热源或高功率设备，具有操作简单、能耗低等优势，近年来备受环境修复领域的关注。

TRAN 等<sup>[17]</sup> 深入探究了 Fe<sup>2+</sup> 活化 PS 体系在环境温度下降解 PFOA 的机制。Fe<sup>2+</sup> 通过单电子转移快速活化 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>，生成具有强氧化性的 SO<sub>4</sub><sup>-</sup>，SO<sub>4</sub><sup>-</sup> 随后攻击并断裂 PFOA 分子的 C—F 键，引发其逐步脱氟和碳链缩短，生成三氟乙酸(TFA)等短链含氟羧酸。在光照和厌氧条件下，研究获得了最高 64% 的 PFOA 降解率，这主要是因为光照能促进生成的 Fe<sup>3+</sup> 还原再生为 Fe<sup>2+</sup>，维持了高效的催化循环。LI 等<sup>[75]</sup> 开发了一种氮掺杂碳泡沫锚定纳米零价铁复合材料 nZVI@NCF，用于活化过

—硫酸盐(PMS), 在 120 min 内即可实现 84.4% 的 PFOA 降解率。复合材料中的  $\text{Fe}^0$ (110)晶面和氮掺杂碳骨架中的石墨氮是体系的关键活性位点。 $n\text{ZVI}$  作为强电子供体, 通过直接电子转移将电子传递给吸附在其表面的 PFOA 和 PMS。向 PMS 的电子转移促进了 PMS 的分解, 通过  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$  循环及氮掺杂碳的催化主导生成了  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  和  $^1\text{O}_2$ 。对 PFOA 的直接电子攻击引发其脱羧生成  $\text{C}_7\text{F}_{15}\cdot$ ,  $\text{C}_7\text{F}_{15}\cdot$  在  $^1\text{O}_2$  与  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  协同下发生  $\text{CF}_2$  逐步断裂, 生成短链 PFCA 并最终转化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{F}^-$ 。此外,  $n\text{ZVI}$  在反应中被氧化为  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 形成了  $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的氧化还原循环, 持续提供电子并维持催化活性。

### 2.2.3 基于配体-金属电荷转移(LMCT)的氧化降解机制

LMCT 机制是一种光诱导的电子跃迁过程, 广泛存在于过渡金属配合物中, 是光催化和光化学的重要机制之一, 是指当金属配合物吸收光子后, 配体上的电子跃迁到金属中心的空 d 轨道中, 形成电荷转移激发态的过程。LMCT 光催化技术已发展成为一种强有力的工具, 能够从丰富且廉价的金属配合物中轻松获得具有多样反应活性的亲电自由基。LMCT 能带的光吸收会诱导金属-配体键发生均裂, 最终形成还原态金属配合物和氧化态配体自由基<sup>[76]</sup>。LMCT 机制广泛存在于铁基材料光降解 PFAS 的过程中。QIAN 等<sup>[77]</sup> 构建了一种基于铁沸石 Fe-BEA35 的非均相光催化体系, PFOS 的磺酸根基团首先通过静电作用与沸石中负载的  $\text{Fe}^{3+}$  位点形成表面络合物  $[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3^--\text{Fe}]^{2+}$ -zeolite, 随后 UV 激发 LMCT 机制, 使  $\text{Fe}^{3+}$  接受配体电子转变为  $\text{Fe}^{2+}$ , 同时生成  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\cdot$ , 引发 C—S 键断裂脱硫, 并释放  $\text{C}_8\text{F}_{17}\cdot$  与  $\text{SO}_4^{2-}$ 。随后  $\text{C}_8\text{F}_{17}\cdot$  在  $\text{O}_2$

与  $\cdot\text{OH}$  作用下经历逐步脱除  $\text{CF}_2$ , 依次转化为短链 PFCA 并被最终矿化为  $\text{F}^-$ 、 $\text{CO}_2$ 。体系中的  $\text{Fe}^{2+}$  可在  $\text{O}_2$  或  $\cdot\text{OH}$  作用下重新氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 实现铁活性位点的光催化循环。

近年来, 本课题组一直致力于开发基于铁基材料的 LMCT 光催化降解 PFAS 技术。ZHANG 等<sup>[78]</sup> 构建了 UV/ $\text{Fe(III)}$ -饱和蒙脱石(Fe-MMT)体系, 在反应 48 h 内实现 87% PFOA 降解与 38% 脱氟。如图 4(a)所示, PFOA 的羧酸根插入黏土夹层后与  $\text{Fe}^{3+}$  形成  $[\text{PFOA-Fe}]^{2+}$  内层配合物, UV 触发 LMCT 机制,  $\text{Fe}^{3+}$  接受配体电子转为  $\text{Fe}^{2+}$  并同步释放  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}\cdot$ , 后者迅速脱羧生成  $\text{C}_7\text{F}_{15}\cdot$ ; 随后  $\text{Fe}^{2+}$  驱动  $\text{O}_2$  还原链( $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH}$ ),  $\text{C}_7\text{F}_{15}\cdot$  与  $\cdot\text{OH}$  结合形成  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{OH}$ , 再经  $\beta$ -氟消除和水解逐级失去  $\text{CF}_2$  单元, 最终矿化为短链 PFCA、HF 与  $\text{CO}_2$ 。该材料利用层状结构起到限域富集 PFOA 和抑制铁溶出的作用, 并通过  $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$  循环维持  $\cdot\text{OH}$  持续产出。此外 DFT 计算表明, LMCT 使  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-$  转化为  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}\cdot$  的活化自由能从 163 kJ/mol 降至 59 kJ/mol, 表明铁基界面为反应提供了低能通道。CHEN 等<sup>[79]</sup> 以铁沸石前驱体烧结制备可再生铁基陶瓷膜(FCM), 实现了对 PFOA 的高效吸附与材料自身的光驱动再生。如图 4(b)所示, 膜内负载的  $\text{Fe}^{3+}$  与 PFOA 羧酸根形成  $[\text{PFOA-Fe}]^{2+}$  内层配合物, 该络合物在 UV 激发下发生 LMCT 过程,  $\text{Fe}^{3+}$  接受配体电子转为  $\text{Fe}^{2+}$  并同时释放  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}\cdot$ , 后者快速脱羧生成  $\text{C}_7\text{F}_{15}\cdot$ 。  $\text{C}_7\text{F}_{15}\cdot$  在膜表面受限的孔道环境中与  $\text{O}_2$  或  $\cdot\text{OH}$  反应, 生成  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{OH}$ , 再经  $\beta$ -氟消除、水解逐  $\text{CF}_2$  断链, 最终矿化为短链 PFCA、HF、 $\text{CO}_2$  与  $\text{F}^-$ 。  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  光循环使膜在 5 次再生后仍保持 89%

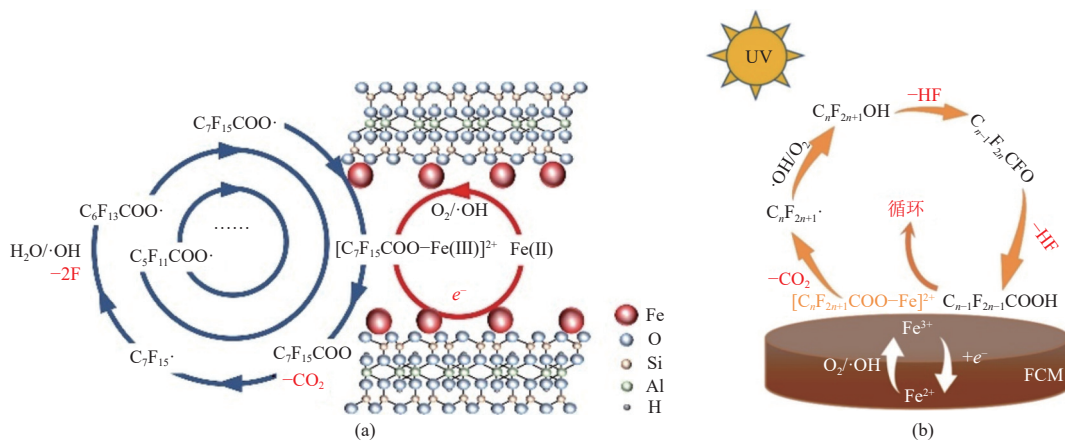


图 4 (a)UV/Fe-MMT 体系和 (b)UV/FCM 体系中 PFOA 光分解的反应机制<sup>[78-79]</sup>

Fig. 4 Proposed photodecomposition mechanisms of PFOA in (a) the UV/Fe-MMT system and (b) the UV/FCM system<sup>[78-79]</sup>

的 PFOA 降解活性,且几乎无铁离子溶出。

### 2.3 还原-氧化协同降解

除了单一的氧化或还原路径,铁基材料还能通过还原-氧化协同机制驱动 PFAS 的矿化。这种机制的核心是在同一个体系中,分步或同步引发电子转移与自由基反应,从而发挥双重降解作用。TENG 等<sup>[80]</sup>合成了一种海藻酸钠包覆钙-铁双金属复合生物炭微球复合材料(CA/Ca-Fe/BC),通过吸附和降解途径去除短链 PFAS。材料表面具有丰富的羧基、羟基等官能团与阳离子  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ,能够通过静电相互作用、离子交换以及表面络合等方式有效捕获 PFHxA、PFBS 和 PFBA 等短链 PFAS。 $\text{Fe}^0$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 与  $\text{Fe}^{3+}$ 等铁基组分通过多价态循环机制提供电子,诱导 C—F 键还原断裂,实现链长逐级缩减的还原脱氟。 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 通过类芬顿反应产生  $\cdot\text{OH}$  与  $\text{O}_2^-$ ,通过高级氧化进一步切断  $\text{CF}_2$  单元并释放  $\text{F}^-$ ,依次生成全氟戊酸(PFPeA)、PFBA、全氟丙酸(PFPrA)和 TFA 等更短链的全氟羧酸,最终实现部分矿化。通过引入光照等外部能量场,可以进一步强化铁基材料的还原-氧化协同路径的转化效率。XIA 等<sup>[35]</sup>利用 UV/nZVI 体系降解 PFAS,在该体系中,nZVI 兼具光电子源与芬顿试剂的双重功能。UV 激发 nZVI 表面等离子共振,释放  $\text{Fe}^{2+}$ 与  $e_{\text{aq}}^-$ ,后者直接攻击 PFAS 的 C—F 键引发还原脱氟; $\text{Fe}^{2+}$ 与水中  $\text{O}_2$  经单电子转移生成  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,随后在  $\text{Fe}^{2+}$ 催化下通过芬顿反应形成  $\cdot\text{OH}$ ,对 PFAS 碳链进行氧化剪切。此外,酸性条件( $\text{pH}=3$ )强化了 nZVI 腐蚀与  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  循环,材料表面暴露提供更多活性位点,使 PFNA、PFOS、PFOA 在反应 2 h 后的去除率分别达到 90%、88%、46%。

### 2.4 铁基材料-生物协同降解

铁矿物具有良好的吸附能力和生物可利用性,其氧化还原过程能显著增强微生物对污染物的降解效果<sup>[45]</sup>。一类被定义为铁还原菌(FeRB)的微生物能够以铁矿物为电子受体,并通过降解污染物获取能量。已有研究证实,铁还原菌驱动的 Fe(III) 生化还原过程,是 PFAS 去除的重要驱动力<sup>[81]</sup>。MA 等<sup>[82]</sup>研究发现,在直流耦合铁基人工湿地(EC-CW)中,铁基材料直接参与电子传递链,还通过调控微生物群落功能,共同驱动 PFOA 和 PFOS 的还原脱氟与转化。以磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  为核心的铁基材料作为吸附共沉淀载体,通过表面 Fe(II)/Fe(III) 位点与 PFOA 和 PFOS 的羧酸或磺酸基团

形成双齿-桥接络合物,实现初步富集。同时, $\text{Fe}_3\text{O}_4$  通过 Fe(III)/Fe(II) 循环增强了系统的电子传递能力。直流电场的引入进一步克服了电子传递能垒,加速了胞外电子向 PFOA 和 PFOS 的转移。此外 Fe(II) 进一步激活  $\text{O}_2$  生成  $\cdot\text{OH}$ ,氧化 Fe(II) 再生 Fe(III),维持氧化还原循环,为 *Geobacter*、*Thiobacillus* 等铁还原菌提供呼吸基质,提高其丰度。铁基材料与直流电场协同刺激了细胞色素 C 以及类富里酸和类腐殖酸物质等电子穿梭体的富集,将电子从阴极或 *Geobacter* 等铁还原菌传递至 PFOA 和 PFOS,引发其还原脱氟。FAN 等<sup>[83]</sup>构建的微生物-铁硫矿物协同修复系统同样通过微生物与矿物的动态相互作用驱动 PFOA 的高效链式循环降解。 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{S}_4$  等多组分铁硫矿物在体系中持续释放  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{S}_2^{2-}$  和  $\text{S}^{2-}$ ,其中 S 物种作为电子供体促进  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  氧化还原循环,而释放的  $\text{Fe}^{2+}$  可作为还原剂直接参与 PFOA 的还原脱氟,并生成  $\text{F}^-$ ;同时,体系中生成的  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  等次生铁氧化物显著增强了 PFOA 的吸附截留能力,通过界面富集为降解反应提供有利微环境。随后 *Pseudomonas* 和 *Delftia* 等细菌分泌脱羧酶、脱卤酶等催化 PFOA 逐步脱氟,沿脱羧-羟基化-消除-水解(DHEH)路径转化为 PFHxA、PFBA 等较短链的全氟羧酸,同时 *Pseudomonas* 还可作为电子供体参与  $\text{Fe}^{3+}$  还原,维持  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  循环,从而形成矿物释铁-微生物催化-铁循环驱动的自持链式反应体系,体现了铁基材料在提供反应界面、电子传递与循环催化中的关键作用。

### 2.5 其他创新降解机制

除了常规的化学氧化还原路径与微生物协同降解路径外,近年来的研究发现铁基材料还能通过内建电场诱导、特定中间体转化及络合诱导电子重排等非典型机制实现对 PFAS 的高效转化。在近期的一项研究中,WANG 等<sup>[84]</sup>构建了一种基于铁修饰的类石墨烯催化剂 Fe(II)/Fe(III)-GL@ $\text{Fe}^0$  的阳离子- $\pi$  系统,对包含 PFOA、PFNA、PFOS 和全氟己烷磺酸(PFHxS)在内的 PFAS 物质实现了将近 100% 的降解和脱氟,对于全氟乙烷磺酸(PFEtS)和三氟甲磺酸(TfOH)这类超短链的难降解中间产物也能在 150 min 内实现完全去除和脱氟。该机制的核心在于材料表面形成的内建强电场。如图 5 所示,反应过程无需外加能量,其中 Fe 物种在  $\text{Fe}^0$ 、Fe(II)、Fe(III) 间循环,既作为电子源又作为电场极板,驱动 PFAS 逐步断 C—F、

C—C 键, 最终将 PFAS 矿化为  $F^-$ 、 $CO_2$ 、 $HCOOH$ 。该材料表面通过  $Fe-\pi$  静电作用形成 150~300 mV 的内建强电场, 使 Fe 物种区富电子, 类石墨烯区缺电子。 $Fe^0$  被封装于  $Fe(II)/Fe(III)$  配位的氮掺杂类石墨烯结构中, 形成  $Fe-N-C$  与  $Fe-O-C$  桥接结构, 吸附  $O_2$  并接收电子, 生成  $O_2^-$ 。同时类石墨烯区通过 F-2p 与 C-2p 轨道杂化吸附 PFAS 二聚体, 在电场拉伸下发生 C—F 键与相邻 C—C 键的断裂, 逐步生成短链全氟烷基自由基及  $\cdot CF(OH)_2$  和  $\cdot COOH$  等中间产物。此外, 在整个过程中生成的有机自由基持续向催化剂表面回馈电子, 将  $Fe(III)$  还原为  $Fe^0$ , 完成电场自充电, 实现 20 次循环内 100% 脱氟且 TOC 去除 >65%。

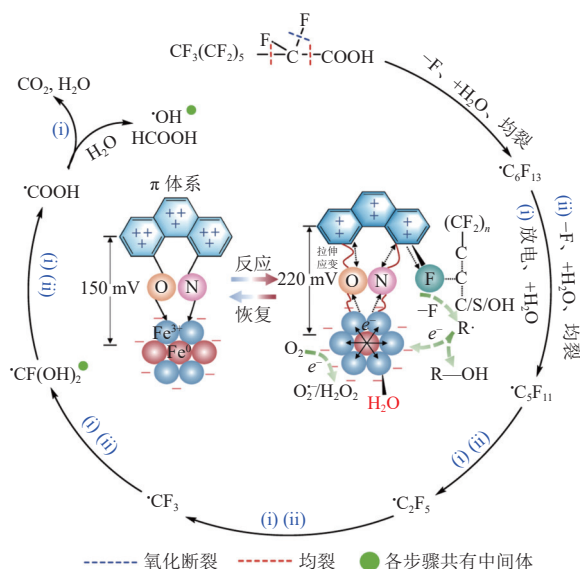


图 5 PFOA 在  $Fe(II)/Fe(III)-GL@Fe^0$  表面电场作用下的转化路径<sup>[84]</sup>

Fig. 5 Transformation pathways of PFOA on the surface electric field of  $Fe(II)/Fe(III)-GL@Fe^0$ <sup>[84]</sup>

CHEN 等<sup>[85]</sup> 提出一种 nZVI 驱动下 Cl-PFAS 经由碳负离子中间体的  $\beta$ -消除脱氟路径, 突破了

nZVI 无法直接断裂 C—F 键的限制。nZVI 在此过程中作为高效的电子供体, 其表面提供的电子驱动了初始脱氟步骤, 其还原电位与 Cl-PFAS 匹配, 能够优先攻击位于碳链中部 (如  $\beta$ -、 $\delta$ -位) 活化能较低的 C—Cl 键, 生成碳负离子中间体。随后, 生成的碳负离子中间体发生  $\beta$ -氟消除反应, 脱去相邻碳上的  $F^-$ , 形成烯烃结构, 实现间接脱氟, 从而避免了直接断裂 C—F 键的高能垒障碍。在 120 h 内,  $Cl_3$ -PFHxA 和  $Cl_4$ -PFOA 的脱氟率分别达到 17.4% 和 25.3%。

CHEN 等<sup>[86]</sup> 在  $UV/Fe^{3+}$  协同降解 PFOA 的过程中观察到过量脱氟现象, 认为体系中除了经典的 LMCT 机制外, 还存在一种新的全氟碳链断裂机制。已知在 LMCT 路径中, PFOA 阴离子与  $Fe^{3+}$  形成  $[PFOA-Fe]^{2+}$  配合物,  $Fe^{3+}$  通过 LMCT 从羧基获取电子生成  $Fe^{2+}$  和  $C_7F_{15}COO^-$ , 后者经 DHEH 过程逐级缩短碳链并释放  $F^-$ 。然而研究发现,  $Fe^{3+}$  的络合作用显著扰动了 PFOA 全氟碳链的电子密度分布, 削弱了氟原子对碳链的屏蔽效应, 导致 C—C 键解离能降低, 最高降幅达 53%, 从而在高通量 UV 光子攻击下引发碳链中部断裂, 生成更短链的全氟羧酸中间体, 并通过后续水解实现进一步脱氟。 $Fe^{3+}$  在此过程中不仅作为 LMCT 的电子受体驱动自由基链式降解, 还通过络合诱导的电子密度重排直接弱化碳链结构, 在这两种机制的协同作用下最终出现过量脱氟的情况。

目前, 铁基材料降解转化 PFAS 的作用机制主要包括上述还原、氧化、还原-氧化协同、铁基材料-生物协同以及其他创新机制, 因为反应机理和条件存在差异, 所以铁基材料对 PFAS 的去除效果也不同。不同反应机制的代表性铁基材料的目标 PFAS、反应条件、反应时间、反应活性物种和降解/脱氟率汇总见表 1。

表 1 典型铁基材料催化转化 PFAS 的性能及机理参数

Table 1 Performance and mechanistic parameters of typical iron-based materials for the catalytic transformation of PFAS

反应体系	反应机制	代表性材料	目标PFAS	反应条件	反应时间/h	主要活性物种	降解/脱氟率/%	材料成本	参考文献
还原体系	直接还原	ZVI	PFOS	350 °C亚临界水, 23.3 MPa, Ar气氛	6~15	直接电子转移	>99/61	12.2元/g	[67]
		$Fe^{2+}$ -NTA	PFOS	pH 8.0, 254 nm UV, 厌氧	10	分子内电子转移	60/29.5	1.0元/L	[15]
间接还原		nZVI/rGO	PFOA/PFOS	pH约7.0, 254 nm UV, 厌氧, 暗反应预吸附3 h	72	$e_{aq}^-$	PFOA: —/64.2 PFOS: —/57.8	4.5元/g	[70]

续表

反应体系	反应机制	代表性材料	目标PFAS	反应条件	反应时间/h	主要活性物种	降解/脱氟率/%	材料成本	参考文献
还原体系	间接还原	磁铁矿-NTA	PFOS	pH 3.0, 254 nm UV, 厌氧	12	$e_{aq}^-$	90/42.6	2.5元/g	[57]
		Ni/Fe双金属纳米颗粒/活性炭	PFOS	150 °C, 密闭反应器	2~4	H·	>99/54	19.1元/g	[31]
氧化体系	芬顿与类芬顿	层状FeOCl	PFOA	pH 4.0, 30 °C, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	·OH, O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	98.4/82.2	0.4元/g	[71]
		Fe <sup>2+</sup>	PFOA	pH 3.0, 254 nm UV, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5	·OH	95.2/53.6	0.4元/L	[72]
		Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /纤维素复合膜	PFOA	pH 3.0, Vis, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3	·OH, O <sub>2</sub> <sup>-</sup> , 空穴	约94.5/约47	27.0元/g	[63]
		Co-CN <sub>2</sub> 单原子催化剂/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 复合材料	PFOA	电催化, 0.05 mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , -0.06~-0.46 V <sub>RHE</sub>	2	·OH, O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	96.1/95.9	11.7元/g	[73]
铁基材料活化PS氧化	铁基材料活化PS氧化	Fe <sup>2+</sup>	PFOA	pH约2.4, 光照, 厌氧, PS	4	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	64/—	0.9元/L	[17]
		氮掺杂碳泡沫锚定纳米零价铁	PFOA	pH 7, PMS	2	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , <sup>1</sup> O <sub>2</sub>	89/5.9	4.4元/g	[75]
	LMCT机制	铁沸石	PFOS	pH 3.0, 254 nm UV	96	电子转移	99/69	0.75元/g	[77]
		Fe(III)-饱和蒙脱石	PFOA	pH 3.0, 254 nm UV	48	·OH, O <sub>2</sub> <sup>-</sup> , 电子转移	87.4/38.4	0.5元/g	[78]
还原-氧化体系	还原-氧化协同降解机制	海藻酸钠包覆钙-铁双金属复合生物炭微球	PFOS/PFOA/PFHxA/PFBA/PFBS	pH 6.5, PMS	2	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ·OH, O <sub>2</sub> <sup>-</sup> , e <sup>-</sup>	70~99/—	3.6元/g	[80]
		nZVI	PFNA/PFOS/PFOA	pH 3.0, 254 nm UV	2	·OH, e <sup>-</sup> <sub>aq</sub>	PFNA: 90/— PFOS: 88/— PFOA: 46/—	18.0元/g	[35]
		含磁铁矿的直流耦合铁基人工湿地	PFOA/PFOS合成废水	直流电(0.3 V和0.8 V), 连续流进水	2 640	细胞色素C, 铁还原菌, 腐殖酸和富里酸类电子穿梭体, Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> 循环	PFOA: 66.0/— PFOS: 61.0/—	—	[82]
其他体系	内建电场诱导机制	微生物-铁硫矿物协同修复系统	PFOA	批实验, 厌氧	240	脱羧/脱卤酶, Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup> 循环	47/—	—	[83]
		铁修饰的类石墨烯催化剂	PFOA/PFNA/PFOS/PFHxS	空气饱和, 室温, 无外加能量	2.5	Fe-π相互作用、DOC-PFAS-H <sub>2</sub> O-O <sub>2</sub> 协同配位产生电场	约100/100	1.6元/g	[84]
	络合诱导电子重排	Fe <sup>3+</sup>	PFOA	pH 4.2, 254 nm UV	4	电子转移, Fe <sup>3+</sup> -PFOA络合导致电子密度扰动	73.6/61.1	0.1元/L	[86]

### 3 总结与展望

本文综述了利用铁基材料转化 PFAS 的机理研究进展。通过对比分析不同铁基材料的理化特性和反应路径,揭示了铁基体系在转化 PFAS 时的复杂性与协同性。铁基材料具有多价态循环的特点,在驱动 C—F 键断裂方面展现出显著优势。在化学还原中,铁基材料主要通过直接电子转移或产生还原性自由基引发脱氟;在化学氧化中,铁基材料催化产生·OH、SO<sub>4</sub><sup>·-</sup>等强氧化性自由基,通过攻击头部基团和 C—F 键,引发碳链剪切,其中 LMCT 机制在化学氧化体系中表现出独特的优势。为了解决单一体系脱氟不彻底的问题,研究者进一步开发了协同降解机制:还原-氧化协同利用双重路径加速碳链降解,而铁基材料-微生物协同机制则结合了化学预处理与生物降解的优势,显著提升了矿化效率。近年来,研究者发现了内建电场驱动、碳负离子介导的消除脱氟及络合诱导电子密度重排等创新机制,在更温和的条件下实现了对 PFAS 的有效脱氟。这些研究明确了铁基材料在诱导 C—F 键断裂、传递电子以及降低反应能垒中的核心作用,为构建高效、低耗的 PFAS 修复技术体系奠定了理论基础。

这些成果充分证明了铁基材料在降解 PFAS 方面具有巨大的潜力。然而,现有的技术距离实现高效、彻底的脱氟矿化仍有一定差距。在实际应用中,仍面临不少挑战,比如材料难以大批量生产、实验室环境无法模拟真实废水的复杂情况、容易生成有害的中间产物,以及反应装置难以扩大规模等。为了缩小实验室研究与工程应用之间的差距,未来的研究可以重点关注以下几个方向:开发更绿色高效的制备方法,争取实现高性能铁基材料的大规模和标准化生产;在实验中引入真实的废水样本,深入了解复杂离子和有机物对反应的影响,提高技术在实际环境中的稳定性;优化材料改性和预处理工艺,并与后续降解步骤深度结合,尽可能减少有毒副产物和挥发性中间体的排放;设计可放大的降解系统和装置,评估这些技术在实际水处理工程中的可行性。通过将研究重点转向实际领域,有望加速铁基材料从“实验室研究”向“实际治理方案”的转化,让 PFAS 治理变得更高效率、更可持续。

### 参考文献 (References):

- [1] WANG Zhanyun, BUSER A M, COUSINS I T, et al. A new OECD definition for per- and polyfluoroalkyl substances[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(23): 15575–15578.
- [2] STOIBER T, EVANS S, NAIDENKO O V. Disposal of products and materials containing per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A cyclical problem[J]. *Chemosphere*, 2020, 260: 127659.
- [3] GUAN Yunqiao, LIU Zekun, YANG Nanyang, et al. Near-complete destruction of PFAS in aqueous film-forming foam by integrated photo-electrochemical processes[J]. *Nature Water*, 2024, 2(5): 443–452.
- [4] WANG Lixi, YANG Tong, LIU Xinglu, et al. Critical evaluation and meta-analysis of ecotoxicological data on per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in freshwater species[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(40): 17555–17566.
- [5] SKINNER J P, RADERSTORF A, RITTMANN B E, et al. Biotransforming the "forever chemicals": Trends and insights from microbiological studies on PFAS[J]. *Environmental Science & Technology*, 2025, 59(11): 5417–5430.
- [6] TANG K H D. Hidden contaminants: The presence of per- and polyfluoroalkyl substances in remote regions[J]. *Environments*, 2025, 12(3): 88.
- [7] WEE S Y, ARIS A Z. Revisiting the "forever chemicals", PFOA and PFOS exposure in drinking water[J]. *npj Clean Water*, 2023, 6: 57.
- [8] MAN J H K, ZHENG Zexiao, WANG Xiaoying, et al. Unraveling the adsorptive/catalytic roles of carbonaceous materials in per- and polyfluoroalkyl substance (PFAS) degradation: Current status and perspectives[J]. *Environmental Science & Technology*, 2025, 59(40): 21401–21420.
- [9] SASI P C, ALINEZHAD A, YAO Bin, et al. Effect of granular activated carbon and other porous materials on thermal decomposition of per- and polyfluoroalkyl substances: Mechanisms and implications for water purification[J]. *Water Research*, 2021, 200: 117271.
- [10] RUAN Yang, KONG Lingjun, ZHONG Yiwen, et al. Review on the synthesis and activity of iron-based catalyst in catalytic oxidation of refractory organic pollutants in wastewater[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 321: 128924.
- [11] ZHU Ying, FAN Wenhong, FENG Weiyang, et al. A critical review on metal complexes removal from water using methods based on Fenton-like reactions: Analysis and comparison of methods and mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 414: 125517.
- [12] HUANG Zhicong, HUANG Xi, LIU Kang, et al. Degradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) by Fenton reactions[J]. *Environmental Science: Advances*,

- 2026, 5(1): 9–42.
- [13] SAHA D, STEGER S E, MCCULLOUGH C, et al. Photolytic decomposition of PFOS by electrospun nanofiber composites of Fe( III )/PVDF under UV-C light[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 52: 104990.
- [14] WU Jun, JIN Pengliang, MIAO Lingzhan, et al. Coordination regulation for enhanced production of reactive oxygen species in iron-based Fenton-like reactions: A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2026, 398: 128410.
- [15] SUN Zhuyu, ZHANG Chaojie, JIANG Jinchu, et al. UV/Fe<sup>II</sup>/NTA as a novel photoreductive system for the degradation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) via a photoinduced intramolecular electron transfer mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 130923.
- [16] ZHANG Mengjie, LI Yiyi, TIAN Xia, et al. A review of iron-based catalysts for persulfate activation to remove PFAS in water: Catalytic effects of various iron species, influencing factors and reaction pathways[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2024, 236(1): 42.
- [17] TRAN T, ABRELL L, BRUSSEAU M L, et al. Iron-activated persulfate oxidation degrades aqueous Perfluorooctanoic acid (PFOA) at ambient temperature[J]. *Chemosphere*, 2021, 281: 130824.
- [18] WANG Mingran, WANG Qianyu, CAI Yanping, et al. Efficient degradation and defluorination of perfluorobutyric acid under UV irradiation in the presence of persulfate[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 327: 129472.
- [19] PAVELKOVÁ A, CENCEROVÁ V, ZEMAN J, et al. Reduction of chlorinated hydrocarbons using nano zero-valent iron supported with an electric field. Characterization of electrochemical processes and thermodynamic stability[J]. *Chemosphere*, 2021, 265: 128764.
- [20] CAI Shichao, CHEN Bo, QIU Xiaojiang, et al. Sulfidation of zero-valent iron by direct reaction with elemental sulfur in water: Efficiencies, mechanism, and dechlorination of trichloroethylene[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(1): 645–654.
- [21] LI Rui, WANG Xiaozhi, SUN Xiuyun, et al. Sulfide-modified nanozerovalent iron for rapid decontamination of Cu( II ) complexes in high-salinity wastewater[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 338: 122710.
- [22] SUN Shiwen, XU Xueran, JIANG Xiaofei, et al. Unveiling the neglected roles of chloride and sulfate in the removal of nitro compounds by sulfidated zero-valent iron/ferrous iron systems[J]. *ACS ES&T Water*, 2023, 3(4): 1212–1222.
- [23] LIU Jing, LIU Airong, LI Ji, et al. Probing the performance and mechanisms of Congo red wastewater decolorization with nanoscale zero-valent iron in the continuing flow reactor[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 346: 131201.
- [24] YANG Xingchen, YU Guoce, XU Lejin, et al. Degradation of the mixed organic solvents of tributyl phosphate and n-dodecane by heterogeneous Fenton-like oxidation using nanoscale zero-valent iron as the catalyst[J]. *Chemosphere*, 2022, 292: 133449.
- [25] LI Yurui, ZHOU Shijie, MENG Yuan, et al. Advances in modified zero-valent iron materials: Synthesis methods, field studies, practical applications and challenges[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 502: 157832.
- [26] LITTER M I. Use of materials containing zerovalent iron nanoparticles for PFAS removal from water: A critical review[J]. *Environmental Science:Water Research & Technology*, 2026, 12(2): 371–396.
- [27] ALI M A, THAPA U, ANTLE J, et al. Influence of water chemistry and operating parameters on PFOS/PFOA removal using rGO-nZVI nanohybrid[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 469: 133912.
- [28] LI Yaru, ZHAO Heping, ZHU Lizhong. Remediation of soil contaminated with organic compounds by nanoscale zero-valent iron: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 760: 143413.
- [29] YANG Weichun, XI Dongdong, LI Chaofang, et al. "In-situ synthesized" iron-based bimetal promotes efficient removal of Cr(VI) in by zero-valent iron-loaded hydroxyapatite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126540.
- [30] DING Dahai, ZHAO Yuanyuan, CHEN Yan, et al. Recent advances in bimetallic nanoscale zero-valent iron composite for water decontamination: Synthesis, modification and mechanisms[J]. *Journal of Environmental Management*, 2024, 353: 120187.
- [31] ZENOBIO J E, MODIRI GHAREHVERAN M, DE PERRE C, et al. Reductive transformation of perfluorooctanesulfonate by nNiFe0-Activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 397: 122782.
- [32] WU Jinhua, YAN Mingjia, LYU Sihao, et al. Preparation of highly dispersive and antioxidative nano zero-valent iron for the removal of hexavalent chromium[J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 127733.
- [33] CHEN Bo, WU Zhongkuan, SHI Shasha, et al. Dual role of soil in dechlorination of soil-sorbed trichloroethene by CMC stabilized and sulfidated nanoscale zero-valent iron[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140220.
- [34] TIAN Huifang, LIANG Ying, YANG Dongmei, et al. Characteristics of PVP-stabilised nZVI and application to dechlorination of soil-sorbed TCE with ionic surfactant[J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124807.
- [35] XIA Chunjie, QU Shuo, BHATTACHARJEE L, et al. Degradation of perfluoroalkyl substances using UV/Fe<sup>0</sup> system with and without the presence of oxygen[J]. *Environmental Technology*, 2023, 44(18): 2725–2736.
- [36] LAI Leiduo, HE Yongli, ZHOU Hongyu, et al. Critical review of natural iron-based minerals used as heterogeneous

- catalysts in peroxide activation processes: Characteristics, applications and mechanisms[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 125809.
- [37] XU Tianyuan, ZHU Runliang, SHANG Huan, et al. Photochemical behavior of ferrihydrite-oxalate system: Interfacial reaction mechanism and charge transfer process[J]. *Water Research*, 2019, 159: 10–19.
- [38] LUO Hongwei, ZENG Yifeng, HE Dongqin, et al. Application of iron-based materials in heterogeneous advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 407: 127191.
- [39] MOHAMAD N D, ZAKI Z M, AMIR A. Mechanisms of enhanced oxidative degradation of tetrachloroethene by nano-magnetite catalysed with glutathione[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393: 124760.
- [40] HSU H L, ROSELIN L S, SAVIDHA R, et al. Enhanced photocatalytic performance of magnetite/TS-1 thin film for phenol degradation[J]. *Journal of Saudi Chemical Society*, 2022, 26(6): 101538.
- [41] WANG Wenmin, LI Xinzhen, DU Xin, et al. A feasible approach for azo dye degradation using natural magnetite in heterogeneous Fenton oxidation[J]. *Water Cycle*, 2022, 3: 100–105.
- [42] SCHLESINGER D R, MCDERMOTT C, LE N Q, et al. Destruction of per/poly-fluorinated alkyl substances by magnetite nanoparticle-catalyzed UV-Fenton reaction[J]. *Environmental Science:Water Research & Technology*, 2022, 8(11): 2732–2743.
- [43] OLUSEGUN S J, SOUZA T G F, DE O SOUZA G, et al. Iron-based materials for the adsorption and photocatalytic degradation of pharmaceutical drugs: A comprehensive review of the mechanism pathway[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 51: 103457.
- [44] GAO Xiaodong, CHOROVER J. Adsorption of perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid to iron oxide surfaces as studied by flow-through ATR-FTIR spectroscopy[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 9(2): 148–157.
- [45] MA Haoqin, ZHANG Liwei, WANG Yuqi, et al. Strengthening effect of different iron minerals for perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulphonic acid removal in constructed wetlands: Mechanisms of electron transfer and microbial effect[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 486: 150199.
- [46] BOMPOTI N M, CRUZ HERNÁNDEZ Y, CHRYSOCHOOU M, et al. Interfacial properties of Al-ferrihydrites: Surface complexation modeling as a probe of surface structure[J]. *ACS Earth and Space Chemistry*, 2022, 6(7): 1717–1724.
- [47] BOILY J F, SONG Xiaowei. Direct identification of reaction sites on ferrihydrite[J]. *Communications Chemistry*, 2020, 3: 79.
- [48] ZHOU Ziyang, WU Dingding, WU Hao, et al. Effect of common low-molecular-weight organic acid on the photodegradation of sertraline by ferrihydrite[J]. *Chemosphere*, 2023, 341: 139926.
- [49] LI Guangyu, LIU Weijian, WANG Chenhao, et al. Mechanistic insights into ornidazole degradation during the sulfidation and reoxidation cycling of ferrihydrite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 524: 169322.
- [50] XU Tianyuan, JI Haodong, GU Yu, et al. Enhanced adsorption and photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid in water using iron (hydr)oxides/carbon sphere composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124230.
- [51] CHOUDHARY A, DARBHA G K. Impact of minerals (ferrihydrite and goethite) and their organo-mineral complexes on fate and transport of nanoplastics in the riverine and terrestrial environments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2025, 59(22): 11205–11215.
- [52] POWELL S, BAN Hongyi, SANG Yi, et al. Sorption and desorption of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) on unmodified iron oxide and silica clay minerals[J]. *Environmental Science:Processes & Impacts*, 2026, 28(1): 330–342.
- [53] COGORNO J, ROLLE M. Multicomponent and surface charge effects on PFOS sorption and transport in goethite-coated porous media under variable hydrochemical conditions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(31): 13866–13878.
- [54] CHAUDHARY A, USMAN M, CHENG Wei, et al. Heavy-metal ions control on PFAS adsorption on goethite in aquatic systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(45): 20235–20244.
- [55] YOON H, DIXIT F, UHLER J J, et al. Effects of organic matter, iron (hydr)oxides, and iron reductive dissolution on per- and polyfluoroalkyl substances sorption to aqueous film-forming foam-impacted solids[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2026, 13(1): 130–136.
- [56] BUGSEL B, SCHÜBLER M, ZWEIGLE J, et al. Photocatalytic transformation of fluorotelomer- and perfluorosulfonamide-based PFAS on mineral surfaces and soils in aqueous suspensions[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 894: 164907.
- [57] ZHAI Zhenyu, ZHANG Chaojie, GU Pengfei, et al. Iron-based minerals-mediated photocatalytic reduction of perfluorooctane sulfonate: Pivotal role of nascent surface-bound Fe(II)[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2026, 384: 126180.
- [58] WANG Wenbing, ZHANG Meng, FAN Qifeng, et al. Dual role of microbe-Fe<sub>2</sub>Sy interaction to drive perfluorooctanoic acid multipath chain reaction decay cycles and secondary minerals-ions (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>) transformation cycles[J]. *ACS ES&T Water*, 2024, 4(5): 2123–2134.

- [59] EHSANI BESHELI M, HEIDARI GOLAFZANI M, MOHAMMADI T, et al. Using an economic method to prepare TiO<sub>2</sub> from natural ilmenite for photodegradable dye removal[J]. *Results in Chemistry*, 2024, 7: 101297.
- [60] MUZENDA C, NKWACHUKWU O V, AROTIBA O A. Synthetic ilmenite (FeTiO<sub>3</sub>) nanoparticles as a heterogeneous electro-Fenton catalyst for the degradation of tetracycline in wastewater[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(31): 11417–11428.
- [61] FERNANDO E Y, SARKAR D, RODWIHOK C, et al. Unrefined and milled ilmenite as a cost-effective photocatalyst for UV-assisted destruction and mineralization of PFAS[J]. *Materials*, 2024, 17(15): 3801.
- [62] VERMA S, MEZGEBE B, SAHLE DEMESSIE E, et al. Photooxidative decomposition and defluorination of perfluorooctanoic acid (PFOA) using an innovative technology of UV-vis/Zn<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/oxalic acid[J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130660.
- [63] GAO Jinhao, CHEN Wenqiang, SHI Huaqiang, et al. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/cellulose blend membranes for efficient degradation of perfluorooctanoic acid in the visible light-driven photo-Fenton system[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2022, 34: 102302.
- [64] JI Pengfei, ZHU Feng, ZHOU Jiamin, et al. Synthesis of superparamagnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/mSiO<sub>2</sub> nanomaterial for degradation of perfluorooctanoic acid by activated persulfate[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(24): 37071–37083.
- [65] TENG Binglu, ZHAO Zhenhua, XIA Liling, et al. Progress on the removal of PFAS contamination in water by different forms of iron-modified biochar[J]. *Chemosphere*, 2024, 369: 143844.
- [66] TENG Binglu, ZHAO Zhenhua, WU Jiangxuan, et al. Study on PFAS removal by different forms of iron-modified biochar: Adsorption effects and catalytic activity[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(6): 120333.
- [67] HORI H, NAGAOKA Y, YAMAMOTO A, et al. Efficient decomposition of environmentally persistent perfluorooctanesulfonate and related fluorochemicals using zerovalent iron in subcritical water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(3): 1049–1054.
- [68] MOHAMED M S, CHAPLIN B P, ABOKIFA A A. PFOA catalytic reaction mechanisms on zerovalent iron (Fe<sup>0</sup>): A DFT investigation[J]. *Journal of Catalysis*, 2026, 454: 116604.
- [69] XIONG X, LUO Zirui, LUO Shuang, et al. Sustained hydrated electron production for enhanced reductive defluorination of PFAS in groundwater[J]. *Water Research*, 2025, 279: 123401.
- [70] REGMI S, SARKER M S, OGLESBY A K, et al. Fabrication of nZVI/rGO via an innovative thermal co-reduction method for enhanced PFAS removal through sequential adsorption and photocatalytic degradation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2025, 497: 139586.
- [71] ZHENG Jianfeng, ZHANG Shuo. Subnanoscale spatially confined heterogeneous Fenton reaction enables mineralization of perfluorooctanoic acid[J]. *Water Research*, 2023, 246: 120696.
- [72] TANG Heqing, XIANG Qingqing, LEI Min, et al. Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by UV-Fenton process[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 184: 156–162.
- [73] HAN Jianyu, ZHAO Mingxuan, WU Kaiqing, et al. A bifunctional single-atom catalyst assisted by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for efficiently electrocatalytic perfluorooctanoic acid degradation by integrating reductive and oxidative processes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 470: 144270.
- [74] LIU Yang, LU Mengyuan, BAO Jia, et al. Periodically reversing electrocoagulation technique for efficient removal of short-chain perfluoroalkyl substances from contaminated groundwater around a fluorochemical facility[J]. *Chemosphere*, 2023, 334: 138953.
- [75] LI Changyu, SHEN Cong, GAO Bin, et al. Degradation and mechanism of PFOA by peroxymonosulfate activated by nitrogen-doped carbon foam-anchored nZVI in aqueous solutions[J]. *Chemosphere*, 2024, 351: 141209.
- [76] BIRNTHALER D, NAROBÉ R, LOPEZ BERGUNO E, et al. Synthetic application of bismuth LMCT photocatalysis in radical coupling reactions[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(2): 1125–1132.
- [77] QIAN Lin, KOPINKE F D, GEORGI A. Photodegradation of perfluorooctanesulfonic acid on Fe-zeolites in water[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(1): 614–622.
- [78] ZHANG Yutong, WANG Xinhao, XU Yichen, et al. Photochemical degradation of perfluorooctanoic acid under UV irradiation in the presence of Fe(III)-saturated montmorillonite[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 876: 162760.
- [79] CHEN Sen, QIU Longlong, YU Xueru, et al. Renewable Fe-based ceramic membrane for efficient per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) removal with light-driven regenerative ability[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 379: 134948.
- [80] TENG Binglu, ZHAO Zhenhua, WU Jiangxuan, et al. Study on the effect of alginate coated Ca-Fe bimetallic composite biochar microspheres on the removal of short-chain PFAS[J]. *Environmental Research*, 2025, 285: 122395.
- [81] HUANG Shan, JAFFÉ P R. Defluorination of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) by *Acidimicrobium* sp. strain A6[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(19): 11410–11419.

- [82] MA Haoqin, KONG Guorui, CHEN Chen, et al. Enhanced removal of perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulphonic acid by direct current in iron-based constructed wetlands[J]. [Water Research](#), 2025, 277: 123302.
- [83] FAN Qifeng, ZHANG Meng, LIU Yiming, et al. Perfluorooctanoic acid efficient chain reaction degradation in multi-functional iron-sulfur mineral augmentation geobiochemical remediation system[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2024, 498: 155091.
- [84] WANG Yumeng, ZHANG Peng, LIAO Weixiang, et al. Efficient mineralization of PFAS by electric energy from multicomponent coordination on cation- $\pi$  systems in waters[J]. [Water Research](#), 2025, 284: 123955.
- [85] CHEN Zhenhuan, WEI Zhangting, YANG Zilin, et al. Dechlorination triggers defluorination: Novel defluorination pathways of chlorinated polyfluoroalkyl substances (Cl-PFAS) by nanoscale zerovalent iron[J]. [Environmental Science & Technology](#), 2025, 59(35): 18990–19001.
- [86] CHEN Yihua, MA Hang, ZHU Jiabin, et al. New insights into ferric iron-facilitated UV<sub>254</sub> photolytic defluorination of perfluorooctanoic acid (PFOA): Combined experimental and theoretical study[J]. [Journal of Hazardous Materials](#), 2022, 434: 128865.