

魏健, 徐晓月, 郭壮, 等. 全氟辛酸光催化材料应用及降解机理研究进展 [J]. 环境工程技术学报, 2023, 13(3): 1127-1138.

WEI J, XU X Y, GUO Z, et al. Research progress in the application and degradation mechanism of perfluorooctanoic acid photocatalytic materials [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2023, 13(3): 1127-1138.

全氟辛酸光催化材料应用及降解机理研究进展

魏健^{1,2}, 徐晓月^{1,2*}, 郭壮^{1,2}, 段丽杰³, 宋永会^{1,2,3*}

1. 环境基准与风险评估国家重点实验室, 中国环境科学研究院

2. 中国环境科学研究院水生态环境研究所

3. 清华大学环境学院

摘要 全氟辛酸(PFOA)是一种广泛存在于环境介质中的典型全氟化合物, 具有高毒性、难降解等特点, 严重威胁生态环境安全及人类遗传、免疫、神经和生殖健康, 其环境危害和风险控制引起广泛关注。光催化技术具有反应条件温和、处理效率高、应用成本低且无二次污染等优势, 在 PFOA 的降解处理方面具有广阔应用前景。为研发活性强、可见光吸收性能好、稳定性高的新型光催化材料, 实现水中 PFOA 的高效降解, 系统梳理了近 20 年来 PFOA 光催化降解材料制备的相关研究, 对不同光催化降解材料的降解特性及存在问题进行全面分析; 结合现有材料对 PFOA 的光催化降解, 总结光催化降解材料的反应机理及活性增强机制, 阐明 PFOA 的光催化降解路径。

关键词 全氟辛酸; 光催化; 高级氧化; 降解机理; 进展

中图分类号: X505 文章编号: 1674-991X(2023)03-1127-12 doi: 10.12153/j.issn.1674-991X.20220573

Research progress in the application and degradation mechanism of perfluorooctanoic acid photocatalytic materials

WEI Jian^{1,2}, XU Xiaoyue^{1,2*}, GUO Zhuang^{1,2}, DUAN Lijie³, SONG Yonghui^{1,2,3*}

1. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences

2. Institute of Water Ecology and Environment Research, Chinese Research Academy of Environmental Sciences

3. School of Environment, Tsinghua University

Abstract Perfluorooctanoic acid (PFOA) is a typical perfluorinated compound widely existing in the environment. It is highly toxic and difficult to degrade, which seriously threatens eco-environmental safety and human genetic, immune, neurological and reproductive health. Hence, considerable attention has been drawn to its environmental hazard and risk prevention and control. With mild conditions, high treatment efficiency, low application cost, free secondary pollution and other advantages, photocatalytic technology has a broad application prospect in the field of PFOA degradation. In order to develop new photocatalytic materials with strong activity, good visible light absorption performance, and high stability, and achieve efficient degradation of PFOA in water, research progress in the preparation of photocatalytic degradation materials of PFOA in the past twenty years was systematically reviewed. The degradation characteristics and existing problems of different photocatalytic degradation materials were comprehensively analyzed. The reaction mechanism and activity enhancement mechanism of photocatalytic degradation materials were summarized, combined with the existing materials of photocatalytic degradation of PFOA, and eventually the photocatalytic degradation pathway of PFOA was clarified.

Key words perfluorooctanoic acid; photocatalysis; advanced oxidation; degradation mechanism; progress

全氟辛酸(PFOA)是指烷烃分子链上所有氢原子均被氟原子取代的一种典型全氟化合物(PFCs), 分子式为 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$ ^[1]。20 世纪 50 年代以来,

PFOA 作为表面活性剂、表面处理剂、阻燃剂和不粘涂层等被广泛应用于工业生产和生活消费等领域^[2]。随着该类产品的广泛使用, PFOA 及其残留物在环境

收稿日期: 2022-06-06

基金项目: 国家重点研发计划重点专项(2021YFC3201505-04)

作者简介: 魏健(1983—), 男, 副研究员, 博士, 主要从事水污染控制技术研究, weijian0911@163.com

* 责任作者: 1. 徐晓月(1998—), 女, 硕士研究生, 主要从事水污染控制技术研究, xuxiaoyue0227@163.com

2. 宋永会(1967—), 男, 研究员, 博士, 主要从事水污染控制与流域治理技术研究, songyh@craes.org.cn

中不断累积,在水体、沉积物、灰尘、土壤、动物体和人体等多种环境介质中均被检出^[3]。PFOA 具有低表面张力且在水中容易被完全电离,进入环境后主要以水作为存在介质,导致在水环境中广泛存在,甚至在饮用水中也被频繁检出(浓度量级为 $\mu\text{g/L}$)^[4]。由于 PFOA 具有免疫毒性^[5]、遗传毒性^[6]、神经毒性^[7]、生殖毒性^[8]以及其他潜在的致癌性等危害,其在水环境存在会对水生态环境和人类健康造成威胁。近年来,关于水中 PFOA 的污染和环境风险控制引起了广泛关注。

PFOA 分子结构如图 1 所示,其中 C—F 键高度极化,键能极强(485 kJ/mol),致使其具有良好的热稳定性和化学稳定性,传统的污水处理技术难以将其彻底去除^[9]。膜分离、活性炭吸附等物理法虽然具有较好的分离效果,但存在二次污染、运行成本高等问题。生化处理技术对 PFOA 的去除效果十分有限,厌氧生物处理技术对 PFOA 的降解速率极低,而好氧生物处理技术对 PFOA 的降解基本没有效果^[10]。目前,常用的 PFOA 的降解技术主要有电化学氧化^[11]、超声降解^[12]、光催化^[13]、过硫酸盐氧化^[14]和电絮凝^[15]等,这些技术往往具有较高的氧化降解效率和优异的脱氟性能。其中,光催化法是一种绿色、低碳、高效的高级氧化技术,可以利用太阳能作为驱动力,具有反应条件温和、活性氧产量高、应用成本低且无二次污染等优点,能同时缓解高级氧化技术普遍存在的能耗过高的问题。PFOA 高效光催化材料制备和降解机理研究是当前该领域的研究热点。笔者系统梳理不同类型光催化材料对 PFOA 的降解特性,深入剖析 PFOA 的光催化降解机制,阐明 PFOA 光催化降解的主要路径,并对 PFOA 光催化降解材料的研究进行展望,以期对水中 PFOA 的高效去除和环境风险防控提供理论指导。

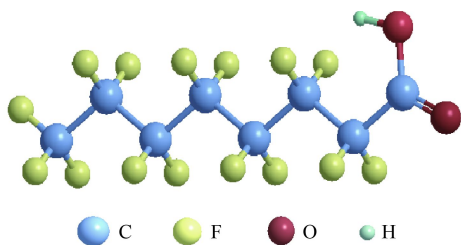


图 1 PFOA 分子结构

Fig.1 The molecular structure of PFOA

1 PFOA 光催化材料研究进展

光催化材料研发是光催化氧化技术发展的关键。目前光催化领域研究较多的半导体材料主要有二氧化钛(TiO_2)、氧化铟(In_2O_3)、氧化锌(ZnO)等金

属氧化物,硫化镉、硫化铜、硫化钼等过渡金属硫化物,以及石墨相氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)等^[16-19],研究重点主要集中在光催化材料的制备与改性等方面。目前,用于降解 PFOA 的光催化材料主要有 TiO_2 ^[20]、 In_2O_3 ^[18]、铋(Bi)系材料^[21]、氧化镓(Ga_2O_3)^[22]、磷钨杂多酸($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, HPW)^[23]及其复合材料等。

1.1 TiO_2 基光催化材料

TiO_2 催化剂因其成本低、化学稳定性高和近紫外光(UV)吸收性能好,成为最常用的光催化材料,但由于其光谱范围狭窄,禁带宽度大(锐钛矿型为 3.2 eV^[24],金红石型为 3.0 eV^[25]),光生 e^- - h^+ 分离效率低,吸附性能差,导致其光催化降解 PFOA 效率很低^[20]。因此,需要对 TiO_2 进行改性以提升其光催化活性,常用的改性方法有掺杂金属、负载碳材料和构建异质结构等, TiO_2 基改性材料光催化降解 PFOA 的性能见表 1。

目前,用于 TiO_2 掺杂改性的金属主要有 Fe^[26]、Cu^[26]、Pb^[13]、Pt、Pd、Ag^[27] 和 Fe、Nb 共掺杂^[28] 等。金属掺杂不仅需控制掺杂量,还要控制溶液 pH,避免在碱性条件下导致 OH 在催化剂表面的竞争吸附,影响 PFOA 处理效果^[29]。碳纳米管(CNT)^[30]、氧化石墨烯^[31]、还原氧化石墨烯(rGO)^[31-32]、磺化石墨烯^[33]、活性炭(AC)^[34] 负载改性 TiO_2 被广泛用于光催化降解 PFOA,其中三维磺化石墨烯能将 TiO_2 纳米粒子均匀分散到疏水表面,瞬时富集 PFOA 并进行光催化降解,具有二次污染风险小、稳定性好等优点。 TiO_2 与其他半导体结合构建异质结的方式能够增加光生 e^- - h^+ 分离效率,有助于提高光催化降解性能。如 Sb_2O_3 - TiO_2 异质结利用介孔 TiO_2 骨架中受限的 Sb_2O_3 纳米颗粒,在调整能带结构的同时增加 PFOA 降解活性位点的数量,增强 UV 吸收,提高光利用效率^[35]。通过构建三元异质结,能进一步提升光催化效率。唐力等^[24] 采用溶胶凝胶-超声混合法制备 $\text{Ce/TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 复合催化材料并用于 PFOA 的可见光催化降解,发现能有效提高催化剂分散性并扩大光吸收范围,光催化性能优于单独的 TiO_2 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 及 Ce/TiO_2 材料。基于钛酸纳米管(TNTs)的新型光催化复合材料,如 Fe/TNTs@AC 异质结,能作为吸附剂吸附 PFOA 并形成 TNT-PFOA 络合物,表现出较高的 PFOA 光催化活性和可再生性能^[34]。还有研究将非金属元素(C、S、N、F 等)掺杂于 TiO_2 的晶格中,通过改变导带(CB)、价带(VB)的位置降低 TiO_2 的禁带宽度,可显著增强可见光活性^[36]。

1.2 In_2O_3 基光催化材料

作为性能良好的半导体材料, In_2O_3 具有带隙

表 1 TiO₂ 基材料对 PFOA 的光催化降解效果
Table 1 Photocatalytic degradation effect of PFOA by TiO₂-based materials

降解材料	光类型	光波长/nm	光强度/W	反应条件	反应时间/h	降解率/%	脱氟率/%
TiO ₂ ^[20]	UV	310~400	75	<i>V</i> =50 mL, <i>C</i> ₀ =1.5 mmol/L, pH=1.0, <i>C</i> _{cat} =2 g/L	24	—	47
TNTs ^[37]	UV	254	400	<i>V</i> =2 L, <i>C</i> ₀ =50 mg/L, pH=4.0, <i>C</i> _{cat} =0.125 g/L	24	59	—
掺杂金属	Pb-TiO ₂ ^[13]	UV	254	<i>C</i> ₀ =50 mg/L, pH=5.0, <i>C</i> _{catalyst} =0.5 g/L	12	99.9	22.4
	Pt-TiO ₂ ^[38]	UV	365	<i>V</i> =120 mL, <i>C</i> ₀ =60 mg/L, pH=3.0, <i>C</i> _{cat} =0.5 g/L	7	100	34.8
	Cu-TiO ₂ ^[26]	UV	254	<i>C</i> ₀ =50 mg/L, pH=5.0, <i>C</i> _{cat} =0.5 g/L	12	91	19
负载碳材料	TiO ₂ -MWCNTs(10:1) ^[30]	UV	365	<i>V</i> =250 mL, <i>C</i> ₀ =30 mg/L, pH=2.0, <i>C</i> _{cat} =1.6 g/L	8	94	—
	rGO-TiO ₂ ^[32]	UV或可见光	200~600	<i>C</i> ₀ =0.24 mmol/L, pH=3.8, <i>C</i> _{cat} =0.1 g/L	12	93±7	62
构建异质结	Fe/TNTs@AC ^[34]	UV	254	<i>V</i> =40 mL, <i>C</i> ₀ =100 mg/L, pH=7.0, <i>C</i> _{cat} =1.0 g/L	4	>90	62
	Sb ₂ O ₃ -TiO ₂ ^[35]	UV	200~280	<i>C</i> ₀ =10 mg/L, pH=4.4, <i>C</i> _{cat} =0.25 g/L	2	81.7	—
	Ce/TiO ₂ /g-C ₃ N ₄ ^[24]	可见光	420~800	<i>C</i> ₀ =4 mg/L, pH=2.0, <i>C</i> _{cat} =1.0 g/L	3	94.4	38.6
	Ti ₃ C ₂ /TiO ₂ ^[39]	UV	254	<i>C</i> ₀ =20 μmol/L, <i>C</i> _{cat} =0.2 g/L	16	>99.9	49.0

注: —表示文献中未提及。*V*为反应体系容积;*C*₀为PFOA初始浓度;pH为反应最佳条件下pH;*C*_{cat}为反应最佳条件下催化剂用量。

(*E_g*)较窄(2.8 eV)、光催化活性好、电导率低以及可见光响应性等特点^[40-41]。研究发现,In₂O₃以双齿或桥联结构与PFOA紧密配合,并在UV激发下利用光生h⁺将其氧化降解,速率常数比TiO₂高约8.4倍^[18]。但In₂O₃由于比表面积较小和光生e⁻-h⁺易复合等问题限制其光催化活性。为进一步提高光催化性能,研究人员对In₂O₃材料开展了大量的改性研究,其对PFOA的光催化效果如表2所示。

增加氧空位缺陷是提升In₂O₃材料光催化性能的一种有效方式,引入纳米多孔微球^[42]、纳米片^[43]、多孔纳米片^[44]、纳米立方体^[43]等,通过提供PFOA

的吸附位点和分子末端羧基中氧原子的结合位点,可有效改善PFOA的光催化分解。近年来,g-C₃N₄-In₂O₃^[45]、In₂O₃-GR^[46]、CeO₂-In₂O₃^[47]、MnO_x-In₂O₃^[48]等复合材料也被陆续报道,其中,MnO_x的表面沉积为In₂O₃提供丰富的表面氧空位,促进活性物种的产生并增强太阳光吸收,是光催化材料未来的主要研究趋势。但该材料处理实际废水时,SO₄²⁻在催化剂表面的吸附会造成反应位点减少,因此在含硫废水的应用上受到限制^[48]。此外,Xu等^[49]利用Pt修饰In₂O₃纳米棒(Pt/IONRs)光催化剂以扩大对可见光的吸收范围,发现h⁺和超氧自由基(·O₂⁻)在降解中起主要作用。

表 2 In₂O₃ 基材料对 PFOA 的光催化降解效果
Table 2 Photocatalytic degradation effect of PFOA by In₂O₃-based materials

降解材料	光类型	光波长/nm	光强度/W	反应条件	反应时间/h	降解率/%	脱氟率/%
In ₂ O ₃ ^[18]	UV	254	23	<i>V</i> =400 mL, <i>C</i> ₀ =0.1 mmol/L, pH=3.8, <i>C</i> _{cat} =0.5 g/L	4	83.1	66.3
3%Pt/IONRs ^[49]	UV	254	500	<i>V</i> =200 mL, <i>C</i> ₀ =200 mg/L, pH=1.85, <i>C</i> _{cat} =0.4 g/L	1	98	—
g-C ₃ N ₄ -In ₂ O ₃ ^[45]	UV	254	500	<i>V</i> =50 mL, <i>C</i> ₀ =200 mg/L, <i>C</i> _{cat} =0.4 g/L	—	91(1 h)	96(3 h)
In ₂ O ₃ -GR ^[46]	UV	254	15	<i>V</i> =100 mL, <i>C</i> ₀ =30 mg/L, <i>C</i> _{cat} =0.4 g/L	3	100	60.9
0.86%CeO ₂ /In ₂ O ₃ ^[47]	UV	254	500	<i>V</i> =200 mL, pH=2.84, <i>C</i> ₀ =100 mg/L, <i>C</i> _{cat} =0.4 g/L	1	100	53.3
MnO _x -In ₂ O ₃ ^[50]	太阳光		500	<i>V</i> =50 mL, <i>C</i> ₀ =50 mg/L, pH=3.8, <i>C</i> _{cat} =0.5 g/L	3	99.8	17.4

注:同表1。

1.3 Bi 基光催化材料

Bi基化合物是备受关注的新型光催化材料,具有较好的光催化性能,常见的Bi基化合物的PFOA光催化材料有卤氧化铋[BiOX(X为Cl、Br、I)]、铁酸铋(BiFeO₃,BFO)、磷酸铋(BiPO₄)、羟基磷酸铋[Bi₃O(OH)(PO₄)₂,BiOHP]等,其对PFOA的光催化

降解效果如表3所示。

1.3.1 BiOX 基光催化材料

BiOX是一类高度各向异性的典型层状化合物,具有较高的光催化稳定性,其光催化性能随卤素原子序数的增大而增强^[51]。其中,碘氧化铋(BiOI)具有窄带隙(*E_g*为1.67~1.92 eV)和较高的可见光吸

收,应用潜力很大,但较窄的禁带宽度导致光生 e^-h^+ 易复合,影响其光催化活性^[51-52]。Li 等^[53]采用简单溶剂热法将 Br 掺杂到 BiOI($BiOI_{0.95}Br_{0.05}$)中用于光催化降解 PFOA,发现可以增加 PFOA 的吸附和 UV 的吸收范围,光催化活性得到显著改善。但由于非金属掺杂会影响半导体结构特性等,对 BiOI 的稳定性、重复性和负载性能及实际应用还需进一步深入研究。

氯氧化铋($BiOCl$)属于间接带隙半导体(E_g 为 $2.62\sim 3.46$ eV),表现出优越的电子和光学特性,近些年被广泛用作光催化材料^[54]。研究人员通过简单水解法^[55]和快速微波溶剂热法^[56]制备不同富氧空位的 $BiOCl$ 纳米片,分别通过单齿和双齿桥联配合方式与 PFOA 分子末端羧基紧密结合,可实现脱氟效果的显著提升,其中快速微波溶剂热法的脱氟率分别比常规溶剂热法和沉淀法高 2.7 倍和 33.8 倍。Yang 等^[57]通过一步水热法合成 $ZnAl-LDHs-BiOCl$ 光催化材料(B-BHZA),发现其具有较低的 $BiOCl$ 带隙能和丰富的表面缺陷,能够促进异质结中电荷的产生和分离,同时扩大光谱范围,增加 UV 范围内的光吸收,促进 PFOA 的直接 h^+ 氧化。

1.3.2 其他 Bi 基光催化材料

与 $BiPO_4$ 相比, $BiOHP$ 在波长为 $200\sim 275$ nm 的紫外线 UVC 下对水中 PFOA 显示出更高的催化活性,可能的原因是羟基化 $BiOHP$ 带正电荷的表面可吸附去质子化的 PFOA,而不依赖光生载流子的反应,但具体机理仍有待进一步研究^[58]。在含有碳酸盐和天然有机质(NOM)的地下水中, $BiOHP$ 仍能有效光催化降解较低浓度的 PFOA,但速率较慢^[58]。Xu 等^[59]将碳球(CS)与 $BiOHP$ 复合,发现可促进 PFOA 的侧向吸附,降低 e^- 转移所需能量进而增强光生

e^-h^+ 的分离,同时 CS 的加入可改变 C—F 键的 e^- 分布并促进 PFOA 的活化,抑制 $BiOHP$ 光腐蚀,显著增强 $BiOHP$ 的稳定性。

BFO 是一种典型的钙钛矿型混合氧化物,具有合适的带隙(E_g 为 2.2 eV)、优异的化学稳定性和高可见光吸收范围,可用于有机污染物的可见光降解,但 BFO 的光催化性能较差,对强稳定性污染物降解能力有限^[60-61]。掺杂金属可提升 BFO 光催化性能,研究发现 Pb 与 Bi^{3+} 配位并提供反应活性位点,对提高 BFO 催化活性有显著作用^[62]。基于相关理论,Shang 等^[63]将 Pb、rGO 与 BFO 结合延长 e^- 寿命以提高活性氧产生能力,发现可使水中 PFOA 降解效果进一步提升。

1.4 其他类型光催化材料

其他类型半导体材料也可用于 PFOA 的光催化降解,如宽带隙半导体 Ga_2O_3 (E_g 为 4.9 eV)^[67]和氢氧化铟($InOOH$)(E_g 为 3.7 eV)^[68]、 ZnO ^[19]等(表 4)。 Ga_2O_3 表现出优异的导电性能和可调的光学特性,是一种前景广阔的光催化材料^[67]。目前已研究合成的纳米颗粒、单斜棒状晶体、针状、片状等 Ga_2O_3 纳米结构材料,对 PFOA 均有显著的 UV 光催化活性。 $InOOH$ 能有效吸附电离形成的 $C_7F_{15}COO^-$,利用光生 h^+ 直接降解 PFOA,相同条件下表观速率常数是商业 TiO_2 的 27.6 倍,为降解全氟污染物提供了新思路^[68]。此外,利用 CeO_2 与 LDHs 构建具有核壳结构的 Z 型异质结光催化剂($CeO_2@NiAl-LDHs$),被用于 PFOA 的可见光降解,由于异质结构费米能级的差异在两相间发生 e^- 重排,在异质结内部形成电位差,能加速 e^- 转移,增加活性物质的产生,有效促进 PFOA 的氧化降解^[69]。

HPW 光催化剂具有多 e^- 氧化还原能力、高稳定性和超强紫外线吸收特性等优点,已成功应用于水

表 3 Bi 基材料对 PFOA 的光催化降解效果

Table 3 Photocatalytic degradation effect of PFOA by Bi-based materials

降解材料	光类型	光波长/nm	光强度/W	反应条件	反应时间/h	降解率/%	脱氟率/%
$0.95BiOI-0.05Br^{[53]}$	UV	254	300	$V=30$ mL, $C_0=20$ mg/L, $C_{cat}=0.4$ g/L	2	96	—
$BiOI/Bi_2O_3I^{[64]}$	模拟太阳光	400~760	800	$V=40$ mL, pH=3.0, $C_0=15$ mg/L, $C_{cat}=0.5$ g/L	6	80	60
$BiOCl^{[55]}$	UV	254	10	$V=200$ mL, pH=4.8, $C_0=0.02$ mmol/L, $C_{cat}=0.5$ g/L	24	59.3	52.5
$BiOCl_{0.2}I_{0.8}^{[65]}$	可见光	420~700	300	$V=100$ mL, $C_0=50$ μ mol/L, $C_{cat}=1$ g/L	6	65.56	—
$BiOCl/BiPO_4^{[66]}$	UV	254	2	$V=50$ mL, $C_0=20$ mg/L, $C_{cat}=0.5$ g/L	45	100	—
$Zn-AlLDHs-BiOCl^{[57]}$	UV	<350	50	$V=200$ mL, pH=2.0, $C_0=0.5$ mg/L, $C_{cat}=0.5$ g/L	6	90	—
BFO 0.5% rGO-Pb-BFO ^[63]	UV	254	5	$V=80$ mL, pH=2.0, $C_0=100$ mg/L, $C_{cat}=0.05\sim 0.4$ g/L	8	69.6	37.6
$BiOHP$ 9% $BiOHP/CS^{[59]}$	UV	254	18	$V=40$ mL, pH=7.0, $C_0=0.2$ mg/L, $C_{cat}=1.0$ g/L	—	>90(1 h)	32.5(4 h)

注:同表1。

中 PFOA 的光催化降解^[23]。在有氧条件下, 水溶性 HPW 在高效降解 PFOA 的同时, 能抑制短链全氟羧酸(PFCAs)在反应溶液中的积累, 保证废水处理连续运行的稳定性, 但由于 HPW 的比表面积较小, 因此可以通过调控比表面积实现增强污染物降解^[70]。You 等^[71]采用两步法合成 HPW/生物介孔二氧化硅(BMS)光催化剂, 其中 BMS 为 HPW 的分散提供足够的内、外界面, 可在真空紫外线 VUV 下实现对 PFOA 的光催化降解。

在均相体系中, PFCA 可与金属离子形成金属-PFCA 配合物, 并通过光氧化还原反应产生活性氧自由基对污染物进一步降解, 适用于短链 PFCAs 的分解^[72]。Qian 等^[73]提出一种在波长 320~420 nm 的紫外线 UVA 照射下通过 Fe-沸石吸附 PFOA, 并以分子氧作为末端氧化剂的非均相光催化降解机制。

与均相 Fe³⁺相比, Fe-沸石有更宽的光辐照范围, 能通过氧气(O₂)将 Fe²⁺氧化为 Fe³⁺, 产生活性物种促进 PFOA 的进一步矿化。Xu 等^[74]利用 FeO/CS 复合材料在模拟太阳光照射下增强 PFOA 预吸附并提高光催化活性, 发现 CS 促进水铁矿的形成, 并通过双核和双齿络合方式吸附 PFOA, 为在自然光条件下实现 PFOA 的光催化降解提供可能。

非金属材料用于光催化降解 PFOA 的报道相对较少, 主要以吸附去除为主, 如磁性介孔氮化碳^[75]、粉末状活性炭^[76]等。Duan 等^[77]首次发现宽带隙半导体氮化硼(BN)(E_g 为 6.0 eV)对 PFOA 的异相光催化降解活性, 在 UV 条件下, 市售 BN 在球磨后降解速率最高为商业 TiO₂ 的 4 倍。与 TiO₂ 相似, BN 对 PFOA 的光解以 h⁺氧化机制为主, 同时也存在·O₂⁻、羟基自由基(·OH)等降解过程。

表 4 其他类型材料对 PFOA 的光催化降解效果
Table 4 Photocatalytic degradation effect of PFOA by other types of materials

降解材料		光类型	光波长/nm	光强度/W	反应条件	反应时间/h	降解率/%	脱氟率/%
Ga ₂ O ₃	商业束状 ^[22]	UV	254	14	<i>V</i> ≐150 mL, <i>C</i> ₀ =500 μg/L, pH=4.8, <i>C</i> _{cat} =0.5 g/L	3	38	—
						—	100(45 min)	61(3 h)
	InOOH ^[68]	UV	254	18	<i>V</i> ≐200 mL, <i>C</i> ₀ =20 mg/L, <i>C</i> _{cat} =0.25 g/L	3	83.4	—
ZnO	ZnO ^[19]	UV	254	28	<i>V</i> ≐1 L, <i>C</i> ₀ =100 mg/L, pH=3.1, <i>C</i> _{cat} =0.2 g/L	4	18.2	—
	ZnO/rGO ^[78]	太阳光		—	<i>V</i> ≐100 mL, <i>C</i> ₀ =100 mg/L, <i>C</i> _{cat} =1 g/L	100	90.91	—
	Bi ₅ O ₇ I-ZnO ^[79]	可见光	420~700	500	<i>V</i> ≐50 mL, pH=4.0, <i>C</i> ₀ =1 mg/L, <i>C</i> _{cat} =0.5 g/L	6	91	52.2
HPW	HPW ^[23]	UV	254	200	<i>V</i> ≐22 mL, <i>C</i> ₀ =1.35 mmol/L, <i>C</i> _{cat} =6.68 mmol/L	24	100	88
	HPW-BPS ^[71]	UV	185	8	<i>V</i> ≐500 mL, pH=3.0-4.0, <i>C</i> ₀ =5 mg/L, <i>C</i> _{cat} =0.2 g/L	4	53	—
Fe基	Fe-沸石 ^[73]	UV	300~400	4	<i>V</i> ≐100 mL, pH=3.0, <i>C</i> ₀ =48 μmol/L, <i>C</i> _{cat} =1 g/L	6	>99	38
	FeO/CS ^[74]	太阳光		6	<i>V</i> ≐160 mL, pH=7.0, <i>C</i> ₀ =0.2 mg/L, <i>C</i> _{cat} =1.0 g/L	4	95.2	57.20
CeO ₂ @NiAl-LDHs ^[69]		可见光	400~600	500	<i>V</i> ≐50 mL, pH=9.0, <i>C</i> ₀ =50 mg/L, <i>C</i> _{cat} =0.5 g/L	5	90.2	—

注: 同表1。

2 光催化反应机理

2.1 光催化反应原理

在光催化反应过程中, 当太阳光的光能(hν)大于或等于半导体催化剂的 E_g 时, VB 中的 e⁻被激发跃迁至 CB, 相应地在 VB 上产生带正电荷的 h⁺, 形成光生 e⁻-h⁺, e⁻和 h⁺分别与 O₂ 和 H₂O 发生氧化还原反应生成高氧化性的·O₂⁻和·OH 等活性物种(图 2)。PFOA 在催化剂表面的光催化降解涉及吸附和催化降解 2 个过程, 其中在不同半导体表面上不同的配位模式可能会产生不同的催化机制。针对 PFOA 的光催化降解, In₂O₃^[18]、Ga₂O₃^[67]、BiOCl^[55] 等金属氧化物光催化剂通过与 PFOA 表面羧酸盐基团紧密结合, 利用 h⁺氧化机制进行降解; 而采用 FeO/CS^[74] 和

MnO_x-In₂O₃^[50] 材料的主要催化机制则分别为·OH 直接作用和·OH、h⁺协同作用。

当前, 光催化材料在应用中遇到的最大问题是光生 e⁻-h⁺的快速重组导致光催化效率低, 因而通过改性手段促进光生载流子在催化剂体内或表面的转移和分离, 进而提高材料的光催化活性, 是当前光催化材料制备与改性的研究热点。

2.2 光催化活性增强机制

2.2.1 构建异质结

将能带结构合适的 2 种或 2 种以上半导体通过交叠或耦合作用构筑成异质结, 不同能级的半导体之间的光生载流子会发生迁移与分离, 抑制光生 e⁻-h⁺复合, 提高光催化效率。目前应用比较广泛的有 II 型异质结、Z 型异质结、p-n 型异质结等。

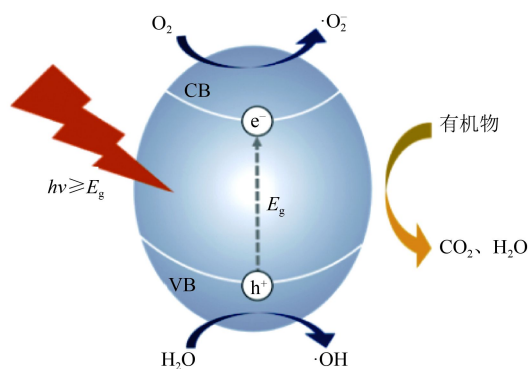


图 2 光催化一般机理

Fig.2 General mechanism of photocatalysis

2.2.1.1 II 型异质结

根据能带间的相互关系,传统异质结通常分为跨越型(I型)、交错型(II型)和断隙型(III型)^[80] 3种。理论上,相比I型和III型异质结,II型异质结由于具有合适的导价带位置,能在光激发下实现光生 e^-h^+ 的有效界面转移和空间分离,并扩大光响应范围,显著增强光催化活性[图3(a)]^[81]。但是其光生 e^- 和 h^+ 分别在2种半导体的CB和VB上积累,使得还原和氧化反应分别发生在还原电位和氧化电位较低的2个半导体上,导致整体氧化还原能力减弱,影响实际应用效果^[80]。

2.2.1.2 Z 型异质结

为了在保持高氧化还原能力的同时实现光生载流子的高效分离,Bard等^[82]提出了Z型异质结光催化剂结构,使光催化剂保持合适的导价带位置,最大

限度地提高异质结的氧化还原能力。但该反应体系受限于溶液相,且 e^- 传递介质的引入易发生副反应干扰电荷转移,这就对溶液pH和光利用效率提出了更高的要求^[83]。在此基础上,全固态Z型异质结^[84]和直接Z型异质结^[85]等新体系Z型异质结被研发。全固态Z型异质结可用于溶液、气体和固体介质,使光催化应用范围得到扩展。但由于 e^- 迁移所需介质昂贵且罕见,限制了其大规模应用。直接Z型异质结不需要中间介质,可以降低成本^[85],但该类异质结[图3(b)~(d)]与II型异质结的结构相似,在电荷迁移机理上仍需要进一步深入研究予以区分。

2.2.1.3 p-n 型异质结

根据2种材料不同的导电类型可以分为同型异质结(p-p型、n-n型)和异型异质结(p-n型)。p-n型异质结光催化剂的设计是改进复合光催化剂活性最常用的方法之一。当p型和n型半导体相互接触时,靠近p-n界面的n型半导体倾向于失去 e^- 带净正电荷,p型半导体倾向于接受 e^- 带净负电荷,电荷持续转移直至费米能级平衡,并在界面处形成内部电场,加速光生 e^-h^+ 的迁移与分离^[86]。同一材料也可通过掺杂的方式构建p-n型异质结,如将 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 等金属离子掺杂到p型 TiO_2 中。构建p-n异质结时,应尽量选择能带位置匹配较好,充分利用光能进行氧化还原反应的半导体进行复合,以发挥各自优势[图3(e)]。对于p-n异质结的研究应重点关注结构中间界面的稳定性,保证电荷载流子的快速有效

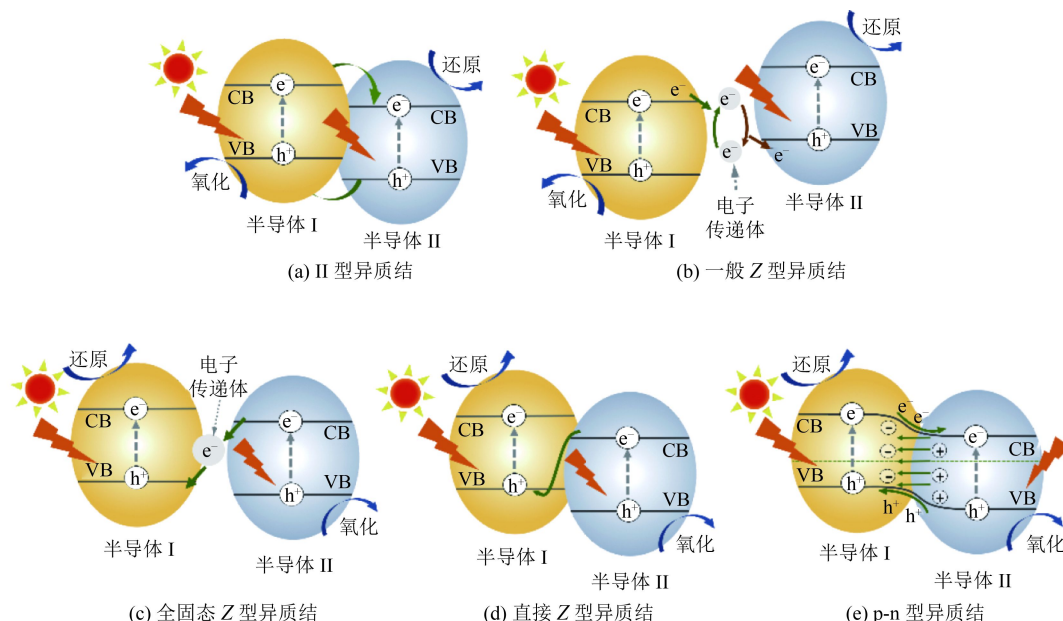


图 3 传统光响应异质结光催化剂下几种不同类型的电子-空穴对分离示意

Fig.3 Schematic diagram of separation of several different types of electron-hole pairs under conventional photoresponsive heterojunction photocatalysts

转移,同时减少电荷转移过程中的能量损失。

2.2.1.4 其他类型异质结

除上述常见异质结之外,其他类型异质结也陆续被报道,如表面异质结^[87]、半导体-石墨烯异质结(SC-GR)^[80]和S型异质结^[83],为先进光催化材料的设计和制造提供了新见解。表面异质结在单个半导体的2个晶体面间构建,与II型异质结结构相似,但因在同一种半导体表面,能降低氧化还原电位损失,同时大幅降低制造成本^[86-87]。利用二维GR纳米片制备的SC-GR异质结具有导电性高、比表面积大和光稳定性好等优点,可用于光催化产氢和CO₂还原。作为一种新结构,S型异质结能促进电荷转移的同时分别保留CB和VB的强氧化还原能力,但目前仅局限于粉末光催化剂,且主要由2种n型半导体构成,需要具有合适的能带结构和显著的费米能级差,在光催化选择性方面仍需进一步地拓展研究。

2.2.2 构筑缺陷位点

随着对光催化机理的研究深入,缺陷被证实能有效促进光生e⁻-h⁺的分离并限制光生e⁻转移,抑制其与光生h⁺复合,增强光催化活性。主要作用体现在2个方面:1)提供不饱和配位中心,其作为吸附位点和催化反应的高活性位点,促进催化剂与目标物质之间的相互作用;2)通过调控光催化剂的电子结构和能带结构以扩大光吸收范围,增强光吸收^[88-89]。目前光催化材料中常见的缺陷构筑途径有引入氧空位、元素掺杂等。其中,氧空位是光催化半导体材料普遍存在的缺陷,通过在材料制备过程中控制反应合成参数,或是调节不同温度和气氛条件(如O₂、Ar、H₂)等,实现氧空位的引入^[90]。元素掺杂通常分为金属掺杂和非金属掺杂,可分别通过在半导体禁带内构建杂质能级或直接改变半导体的能带位置来降低半导体光催化剂的禁带宽度,增强对可见光的吸收^[91]。由于单一掺杂往往改善效果有限,因此可采用2种或多种元素共混掺杂,以获得更好的催化性能。

2.2.3 碳基材料负载

碳基纳米材料具有化学和机械稳定性好、导电性高、比表面积大、成本低、环境友好等优点,常作为催化剂或催化剂载体广泛应用于非均相光催化领域,其中主要包括AC、炭黑、石墨等传统碳材料,以及富勒烯(C₆₀)、CNT、GR、纳米金刚石等新型碳材料^[92]。研究表明,将碳纳米材料与半导体复合可以促进电荷的界面转移,C₆₀、CNT、GR等碳材料能作为e⁻受体,从半导体中捕获并储存光生e⁻,可提高光生e⁻和h⁺的寿命,并通过调节半导体带隙或作为光

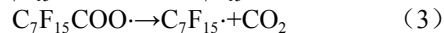
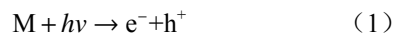
敏剂增强半导体可见光区域的吸收。碳纳米材料较大的比表面积和可调整的多孔结构,为催化剂提供大量的吸附活性位点,增加与反应物的接触面积,能避免光腐蚀以增强催化剂的结构稳定性。在此基础上,制备具有密度小、比表面积和孔隙结构高度发达的介孔碳材料可进一步提高催化性能^[93]。此外,掺杂O、N、S、B、P等元素,可增强碳材料的表面活性、选择性及光催化活性,例如O、P等能作为取代缺陷改变石墨烯的能带结构,提高带隙能,促进e⁻由VB激发至CB,从而产生光生e⁻和h⁺,使光催化效率得到明显提升,为开发低成本、高性能的无金属材料提供新策略。

2.2.4 调控材料结构

半导体光催化剂的结构(如晶体结构、电子结构等)能直接或间接影响光催化材料的光吸收、带隙和载流子分离效率等特征,对光催化性能起到重要作用。例如,锐钛矿相的TiO₂由于晶体和电子结构的不同,具有比金红石相TiO₂更优异的催化性能^[94]。此外,半导体表面发生光催化反应时,暴露的晶面作为晶体材料的基本特征,对光催化效率发挥关键作用。如锐钛矿型TiO₂主要由表面能较低但化学性质更稳定的(101)晶面构成,适度暴露具有高表面能和高反应活性的(001)晶面,有助于光生e⁻-h⁺的分离,增强光催化活性^[95]。因此,可选择合适的晶面调节剂(如有机聚合物、无机阳离子),控制目标晶面的生成速率,合成高活性晶面暴露的纳米晶体。值得一提的是,Zhou等^[96]通过将具有高功函数的(001)面暴露在Ta₃N₅立方体上,引起表面能带弯曲,驱动光生e⁻和h⁺分别沿(010)和(001)方向转移,可有效促进光生电荷的空间分离,为纳米晶体的晶面调控和定向晶体生长并应用于高效光催化降解提供了新的策略。

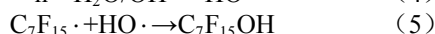
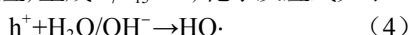
3 PFOA的光催化降解路径

PFOA的光催化降解过程主要通过逐级脱去CF₂产生一系列短链PFCAs并最终矿化为CO₂和F⁻。光催化剂(M)受UV或可见光激发,产生具有氧化能力的光生h⁺[式(1)],将水中游离的PFOA(C₇F₁₅COO⁻)氧化成不稳定的全氟羧酸自由基(C₇F₁₅COO·)[式(2)],发生类似Photo-Kolbe反应,脱去羧基生成全氟烷基自由基(C₇F₁₅·)[式(3)]^[97]。

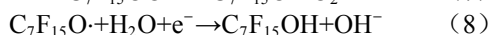
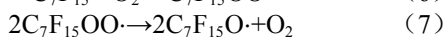
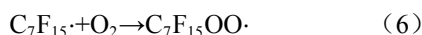


C₇F₁₅·将会通过2种不同途径产生全氟伯醇

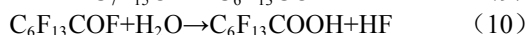
($C_7F_{15}OH$)。第一种途径是与光生 h^+ 和 H_2O/OH^- 反应产生的 $\cdot OH$ 反应, 生成 $C_7F_{15}OH$, 化学反应式如下^[98]:



第二种途径是在 O_2 存在的条件下, $C_7F_{15}\cdot$ 被氧化生成 $C_7F_{15}OO\cdot$ 过氧自由基, 并耦合生成 $C_7F_{15}O\cdot$, $C_7F_{15}O\cdot$ 在水和表面激发 e^- 的存在下生成 $C_7F_{15}OH$, 化学反应式如下^[98-99]:

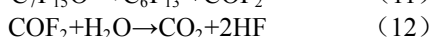


$C_7F_{15}OH$ 不稳定, 会消除氟化氢(HF), 分解生成活性酰基氟化物($C_6F_{13}COF$), 并进一步脱去一个 CF_2 基团水解生成全氟庚酸(PFHpA), 化学反应式如下^[98]:



通过重复以上步骤, 可以不断脱去 CF_2 基团, 将 PFOA 降解为其他短链中间产物全氟己酸(PFHxA)、全氟戊酸(PFPeA)、全氟丁酸(PFBA)、全氟丙酸(PFPA), 并最终矿化为 CO_2 和 H_2O , 达到降解 PFOA 的目的。

除此之外, 在降解过程中, 式(8)中生成 $C_7F_{15}O\cdot$ 的还有可能通过 β -断裂的方式分解成 $C_6F_{13}\cdot$ 自由基和羰基氟(COF_2), 促进 PFOA 的完全降解而不产生短链 PFCAs 中间体, COF_2 也会通过水解而完全分解[式(11)、式(12)]。通常情况下, $C_7F_{15}O\cdot$ 的双分子还原和 β -断裂生成 C_{n-1} 自由基 2 种竞争方式同时进行^[99]。



根据 PFOA 的光催化降解路径(图 4), 可以通过以下 2 种作用机制对现有的光催化材料进行改性, 以增强 PFOA 的光催化活性: 1) 避免 PFOA 降解过程中 h^+ 被降解中间产物消耗, 造成 e^- 的过度积累, 促进光生 e^-h^+ 的分离^[29]; 2) 加速 e^- 向 O_2 等电子受体的

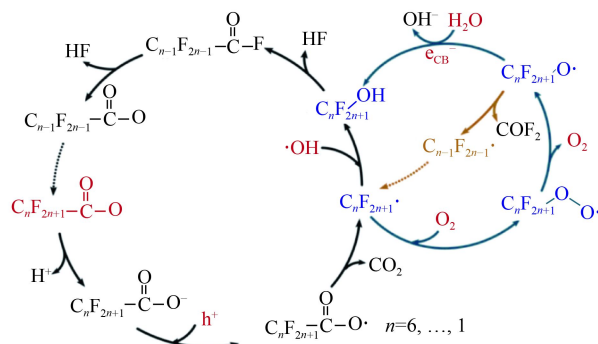


图 4 PFOA 的光催化降解机制

Fig.4 Photocatalytic degradation mechanism of PFOA

转移, 增加体系中 $\cdot O_2^-$ 、 $\cdot OH$ 等活性组分的浓度, 加速 PFOA 分解^[29,97]。

4 结语

目前用于 PFOA 非均相光催化氧化降解的纳米材料主要集中在金属氧化物(如 TiO_2 、 In_2O_3 、 $BiOX$ 、 Ga_2O_3 、 ZnO 等)、铋基盐类、HPW、金属(如 Fe)、非金属(如 BN)及相应改性复合材料, 其中具有窄带隙的可见光吸收材料是光催化材料研发的重点方向, 通过改性可改善宽带隙光催化材料的光催化性能, 为水中 PFOA 的氧化降解提供更多选择。具有高氧化性的 h^+ 和 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2^-$ 等自由基是光催化氧化反应的主要活性物种, 通过构建异质结构、引入缺陷、调整材料结构等强化手段, 能有效改善光生 e^-h^+ 快速重组的问题, 提高材料光催化活性。目前光催化降解 PFOA 的路径主要有光氧化还原和 β -断裂 2 种, 其中利用纳米光催化材料进行的非均相光氧化降解途径是当前研究热点, 通过逐级脱除 CF_2 生成短链中间产物, 并最终矿化为 CO_2 和 F^- , 可实现 PFOA 的完全降解。

未来光催化降解 PFOA 的研究重点集中在 2 个方面: 1) 增强光催化材料的吸附效果, 提高材料表面活性组分浓度和光利用效率, 促进光生电荷在光催化材料表面或空间的转移和有效分离, 抑制光生 e^-h^+ 的重组。2) 应考虑实际废水环境, 控制溶液 pH, 排除水中 NOM、阴离子(如 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等)与降解中间产物等在光催化剂表面的竞争吸附, 或者碱度离子与有机物 $\cdot OH$ 的竞争等对光催化的抑制作用, 以推动光催化降解 PFOA 技术的实际应用。

参考文献

- [1] OCHIAI T, IIZUKA Y, NAKATA K, et al. Efficient decomposition of perfluorocarboxylic acids in aqueous suspensions of a TiO_2 photocatalyst with medium-pressure ultraviolet lamp irradiation under atmospheric pressure[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(19): 10943-10947.
- [2] 吴晓妍, 廖佳. 全氟化合物的环境污染及检测方法[J]. 化学世界, 2021, 62(1): 8-13.
- [3] WU X Y, LIAO J. Environment pollution and detection of perfluorochemicals[J]. Chemical World, 2021, 62(1): 8-13.
- [4] 张杰, 赵璞君, 夏星辉. 河流不同分子量溶解性有机质对全氟化合物赋存形态的影响[J/OL]. 环境科学研究. DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2022.06.07.
- [5] ZHANG J, ZHAO P J, XIA X H. Effects of Dissolved organic matter with different molecular weights on the occurrence form of polyfluoroalkyl substances in river[J]. Research of

- Environmental Sciences. DOI: [10.13198/j.issn.1001-6929.2022.06.07](https://doi.org/10.13198/j.issn.1001-6929.2022.06.07).
- [4] RAHMAN M F, PELDSZUS S, ANDERSON W B. Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: a review[J]. *Water Research*, 2014, 50: 318-340.
- [5] BRIEGER A, BIENEFELD N, HASAN R, et al. Impact of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoic acid on human peripheral leukocytes[J]. *Toxicology in Vitro*, 2011, 25(4): 960-968.
- [6] FUKUHARA Y, HIRASAWA A, LI X K, et al. Gene expression profile in the regenerating rat liver after partial hepatectomy[J]. *Journal of Hepatology*, 2003, 38(6): 784-792.
- [7] HARADA K, XU F, ONO K, et al. Effects of PFOS and PFOA on L-type Ca^{2+} currents in Guinea-pig ventricular myocytes[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2005, 329(2): 487-494.
- [8] MORIKAWA A, KAMEI N Y, HARADA K, et al. The bioconcentration factor of perfluorooctane sulfonate is significantly larger than that of perfluorooctanoate in wild turtles (*Trachemys scripta elegans* and *Chinemys reevesii*): an Ai river ecological study in Japan[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2006, 65(1): 14-21.
- [9] WANG N, LV H Q, ZHOU Y Q, et al. Complete defluorination and mineralization of perfluorooctanoic acid by a mechanochemical method using alumina and persulfate[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(14): 8302-8313.
- [10] LIOU J S C, SZOSTEK B, DERITO C M, et al. Investigating the biodegradability of perfluorooctanoic acid[J]. *Chemosphere*, 2010, 80(2): 176-183.
- [11] ZHUO Q F, DENG S B, YANG B, et al. Efficient electrochemical oxidation of perfluorooctanoate using a Ti/SnO₂-Sb-Bi anode[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(7): 2973-2979.
- [12] 张泽. 全氟辛酸辐照降解过程与机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- [13] CHEN M J, LO S L, LEE Y C, et al. Decomposition of perfluorooctanoic acid by ultraviolet light irradiation with Pb-modified titanium dioxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 303: 111-118.
- [14] YANG L, HE L Y, XUE J M, et al. Persulfate-based degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in aqueous solution: review on influences, mechanisms and prospective[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122405.
- [15] YANG B, HAN Y N, DENG Y P, et al. Highly efficient removal of perfluorooctanoic acid from aqueous solution by H₂O₂-enhanced electrocoagulation-electroflotation technique[J]. *Emerging Contaminants*, 2016, 2(1): 49-55.
- [16] CHU J Y, HAN X J, YU Z, et al. Highly efficient visible-light-driven photocatalytic hydrogen production on CdS/Cu₇S₄/g-C₃N₄ ternary heterostructures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(24): 20404-20411.
- [17] RYDER C R, WOOD J D, WELLS S A, et al. Chemically tailoring semiconducting two-dimensional transition metal dichalcogenides and black phosphorus[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(4): 3900-3917.
- [18] LI X Y, ZHANG P Y, JIN L, et al. Efficient photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by indium oxide and its mechanism[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(10): 5528-5534.
- [19] 吴晓庆, 颜秉斐, 邓齐玉, 等. 二硫化钼基异质结催化剂可见光降解有机污染物的研究进展[J]. *环境工程技术学报*, 2022, 12(3): 776-786.
- WU X Q, YAN B F, DENG Q Y, et al. Research progress of the visible light degradation of organic pollutants over molybdenum disulfide-based heterojunction catalysts[J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2022, 12(3): 776-786.
- [20] 张旭, 崔娜欣, 周丽, 等. b-N-TiO₂/Ag₃PO₄复合光催化材料的制备及光催化降解有害藻的研究[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(11): 2645-2654.
- ZHANG X, CUI N X, ZHOU L, et al. Preparation of b-N-TiO₂/Ag₃PO₄ photocatalyst and its photocatalytic degradation of harmful algae[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(11): 2645-2654.
- [21] 张慧鸽, 张景繁, 郑宏祥, 等. 富氧型铋卤化物Bi₅O₇I光催化剂研究进展[J]. *能源研究与管理*, 2021(2): 47-53.
- ZHANG H G, ZHANG J F, ZHENG H X, et al. Research progress of oxygen enriched bismuth halide Bi₅O₇I photocatalyst[J]. *Energy Research and Management*, 2021(2): 47-53.
- [22] SHAO T, ZHANG P Y, JIN L, et al. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid in pure water and sewage water by nanostructured gallium oxide[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2013, 142/143: 654-661.
- [23] HORI H, HAYAKAWA E, EINAGA H, et al. Decomposition of environmentally persistent perfluorooctanoic acid in water by photochemical approaches[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(22): 6118-6124.
- [24] 唐力, 夏静芬, 杨国靖, 等. Ce/TiO₂/g-C₃N₄异质结的制备及光催化降解PFOA反应机制[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(3): 950-958.
- TANG L, XIA J F, YANG G J, et al. Fabrication of a Ce/TiO₂/g-C₃N₄ heterojunction and the photocatalytic decomposition mechanism of perfluorooctanoic acid with visible light[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(3): 950-958.
- [25] 曲长红, 付乌有, 杨海滨. 金红石型纳米TiO₂颗粒的制备及其光催化性质[J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2009, 47(4): 811-814.
- QU C H, FU W Y, YANG H B. Preparation and photocatalytic properties of rutile titanium dioxide nanoparticles[J]. *Journal of Jilin University (Science Edition)*, 2009, 47(4): 811-814.
- [26] CHEN M J, LO S L, LEE Y C, et al. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by transition-metal

- modified titanium dioxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 288: 168-175.
- [27] 李明洁. 二氧化钛和铂掺二氧化钛光催化降解全氟辛酸的机制研究[D]. 南宁: 广西大学, 2014.
- [28] ESTRELLAN C R, SALIM C, HINODE H. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by iron and niobium co-doped titanium dioxide[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179(1/2/3): 79-83.
- [29] 刘晴, 喻泽斌, 张睿涵, 等. 钼掺TiO₂光催化降解全氟辛酸[J]. *环境科学*, 2015, 36(6): 2138-2146.
- LIU Q, YU Z B, ZHANG R H, et al. Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid by Pd-TiO₂ photocatalyst[J]. *Environmental Science*, 2015, 36(6): 2138-2146.
- [30] SONG C, CHEN P, WANG C Y, et al. Photodegradation of perfluorooctanoic acid by synthesized TiO₂-MWCNT composites under 365 nm UV irradiation[J]. *Chemosphere*, 2012, 86(8): 853-859.
- [31] PANCHANGAM S C, YELLATUR C S, YANG J S, et al. Facile fabrication of TiO₂-graphene nanocomposites (TGNCs) for the efficient photocatalytic oxidation of perfluorooctanoic acid (PFOA)[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(5): 6359-6369.
- [32] GOMEZ-RUIZ B, RIBAO P, DIBAN N, et al. Photocatalytic degradation and mineralization of perfluorooctanoic acid (PFOA) using a composite TiO₂-rGO catalyst[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 950-957.
- [33] ZHU C, XU J L, SONG S, et al. TiO₂ quantum dots loaded sulfonated graphene aerogel for effective adsorption-photocatalysis of PFOA[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 698: 134275.
- [34] LI F, WEI Z S, HE K, et al. A concentrate-and-destroy technique for degradation of perfluorooctanoic acid in water using a new adsorptive photocatalyst[J]. *Water Research*, 2020, 185: 116219.
- [35] YAO X Y, ZUO J Q, WANG Y J, et al. Enhanced photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid by mesoporous Sb₂O₃/TiO₂ heterojunctions[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 9: 690520.
- [36] 芦琼, 翟莉慧, 肖寒, 等. TiO₂掺杂改性提高光催化剂有机物降解能力技术研究进展[J]. *广东化工*, 2021, 48(1): 37-39.
- LU Q, ZHAI L H, XIAO H, et al. Research progress of doping modification of TiO₂ to improve photocatalyst organic degradation[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2021, 48(1): 37-39.
- [37] CHEN Y C, LO S L, KUO J. Effects of titanate nanotubes synthesized by a microwave hydrothermal method on photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid[J]. *Water Research*, 2011, 45(14): 4131-4140.
- [38] LI M J, YU Z B, LIU Q, et al. Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid by noble metallic nanoparticles modified TiO₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286: 232-238.
- [39] SONG H R, WANG Y W, LING Z, et al. Enhanced photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid by Ti₃C₂ MXene-derived heterojunction photocatalyst: application of intercalation strategy in DESs[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 746: 141009.
- [40] 梁婷婷. 氧化铜基复合光催化剂的设计、合成及其光催化性能研究[D]. 南昌: 江西科技师范大学, 2021.
- [41] LAI H Y, CHEN T H, CHEN C H. Architecture controlled synthesis of flower-like In₂O₃ nanobundles with significantly enhanced ultraviolet scattering and ethanol sensing[J]. *CrystEngComm*, 2012, 14(17): 5589.
- [42] LI Z M, ZHANG P Y, SHAO T, et al. In₂O₃ nanoporous nanosphere: a highly efficient photocatalyst for decomposition of perfluorooctanoic acid[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2012, 125: 350-357.
- [43] LI Z M, ZHANG P Y, SHAO T, et al. Different nanostructured In₂O₃ for photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 260: 40-46.
- [44] LI Z M, ZHANG P Y, LI J G, et al. Synthesis of In₂O₃ porous nanoplates for photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA)[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 43: 42-46.
- [45] XU C M, QIU P X, CHEN H, et al. Fabrication of two-dimensional indium oxide nanosheets with graphitic carbon nitride nanosheets as sacrificial templates[J]. *Materials Letters*, 2019, 242: 24-27.
- [46] LI Z M, ZHANG P Y, LI J G, et al. Synthesis of In₂O₃-graphene composites and their photocatalytic performance towards perfluorooctanoic acid decomposition[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, 2013, 271: 111-116.
- [47] JIANG F, ZHAO H T, CHEN H, et al. Enhancement of photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid on CeO₂/In₂O₃[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(76): 72015-72021.
- [48] WANG W J, CHEN Y, LI G Y, et al. Photocatalytic reductive defluorination of perfluorooctanoic acid in water under visible light irradiation: the role of electron donor[J]. *Environmental Science:Water Research & Technology*, 2020, 6(6): 1638-1648.
- [49] XU C M, QIU P X, CHEN H, et al. Platinum modified indium oxide nanorods with enhanced photocatalytic activity on degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA)[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 80: 761-768.
- [50] WU Y Y, LI Y Q, FANG C, et al. Highly efficient degradation of perfluorooctanoic acid over a MnO_x-modified oxygen-vacancy-rich In₂O₃ photocatalyst[J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(9): 2297-2303.
- [51] 张慧, 刘海津, 陈敏, 等. BiOAc/BiOX(X=Cl, Br)复合材料的制备及其对混合染料去除[J]. *环境科学研究*, 2021, 34(7): 1687-1699.
- ZHANG H, LIU H J, CHEN M, et al. Synthesis of BiOAc/BiOX (X=Cl, Br) composites for removal of mixed dyes[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2021, 34(7): 1687-1699.
- [52] LI Y Y, WANG J S, YAO H C, et al. Efficient decomposition of organic compounds and reaction mechanism with BiOI photocatalyst under visible light irradiation[J]. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*, 2011, 334(1/2): 116-122.

- [53] LI T F, WANG C S, WANG T C, et al. Highly efficient photocatalytic degradation toward perfluorooctanoic acid by bromine doped BiOI with high exposure of (001) facet[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2020, 268: 118442.
- [54] ZHANG K L, LIU C M, HUANG F Q, et al. Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2006, 68(3/4): 125-129.
- [55] SONG Z, DONG X L, WANG N, et al. Efficient photocatalytic defluorination of perfluorooctanoic acid over BiOCl nanosheets via a hole direct oxidation mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 317: 925-934.
- [56] SUN Y Y, LI G Y, WANG W J, et al. Photocatalytic defluorination of perfluorooctanoic acid by surface defective BiOCl: fast microwave solvothermal synthesis and photocatalytic mechanisms[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 84: 69-79.
- [57] YANG Y Q, ZHENG Z H, YANG M H, et al. *In-situ* fabrication of a spherical-shaped Zn-Al hydrotalcite with BiOCl and study on its enhanced photocatalytic mechanism for perfluorooctanoic acid removal performed with a response surface methodology[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399: 123070.
- [58] SAHU S P, QANBARZADEH M, ATEIA M, et al. Rapid degradation and mineralization of perfluorooctanoic acid by a new petitjeanite $\text{Bi}_3\text{O}(\text{OH})(\text{PO}_4)_2$ microparticle ultraviolet photocatalyst[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, 5(8): 533-538.
- [59] XU T Y, ZHU Y M, DUAN J, et al. Enhanced photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid using carbon-modified bismuth phosphate composite: effectiveness, material synergy and roles of carbon[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395: 124991.
- [60] LI S, LIN Y H, ZHANG B P, et al. Controlled fabrication of BiFeO_3 uniform microcrystals and their magnetic and photocatalytic behaviors[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(7): 2903-2908.
- [61] LI Z X, SHEN Y, YANG C, et al. Significant enhancement in the visible light photocatalytic properties of BiFeO_3 -graphene nanohybrids[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(3): 823-829.
- [62] LI S, ZHANG G S, ZHANG W, et al. Microwave enhanced Fenton-like process for degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) using $\text{Pb-BiFeO}_3/\text{rGO}$ as heterogeneous catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 326: 756-764.
- [63] SHANG E X, LI Y, NIU J F, et al. Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid over $\text{Pb-BiFeO}_3/\text{rGO}$ catalyst: kinetics and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2018, 211: 34-43.
- [64] WANG J Z, CAO C S, WANG Y Y, et al. *In situ* preparation of p-n $\text{BiOI}@\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ heterojunction for enhanced PFOA photocatalytic degradation under simulated solar light irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123530.
- [65] 孙媛媛. 铋系催化剂对全氟辛酸的降解机制研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2019.
- [66] BACHA A U R, NABI I, FU Z Y, et al. A comparative study of bismuth-based photocatalysts with titanium dioxide for perfluorooctanoic acid degradation[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(12): 2225-2230.
- [67] KIM N H, KIM H W. Gallium oxide nanomaterials produced on SiO_2 substrates via thermal evaporation[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 242(1/2): 29-34.
- [68] XU J J, WU M M, YANG J W, et al. Efficient photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid by a wide band gap p-block metal oxyhydroxide InOOH [J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416: 587-592.
- [69] TANG H D, ZHANG W J, MENG Y, et al. A direct Z-scheme heterojunction with boosted transportation of photogenerated charge carriers for highly efficient photodegradation of PFOA: reaction kinetics and mechanism[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2021, 285: 119851.
- [70] FRATTINI L, ISAACS M A, PARLETT C M A, et al. Support enhanced α -pinene isomerization over HPW/SBA-15[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2017, 200: 10-18.
- [71] YOU X, YU L L, XIAO F F, et al. Synthesis of phosphotungstic acid-supported bimodal mesoporous silica-based catalyst for defluorination of aqueous perfluorooctanoic acid under vacuum UV irradiation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 335: 812-821.
- [72] HORI H, YAMAMOTO A, KOIKE K, et al. Photochemical decomposition of environmentally persistent short-chain perfluorocarboxylic acids in water mediated by iron(II)/(III) redox reactions[J]. *Chemosphere*, 2007, 68(3): 572-578.
- [73] QIAN L, GEORGI A, GONZALEZ-OLMOS R, et al. Degradation of perfluorooctanoic acid adsorbed on Fe-zeolites with molecular oxygen as oxidant under UV-A irradiation[J]. *Applied Catalysis B:Environmental*, 2020, 278: 119283.
- [74] XU T Y, JI H D, GU Y, 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.
- [75] YAN T T, CHEN H, JIANG F, et al. Adsorption of perfluorooctane sulfonate and perfluorooctanoic acid on magnetic mesoporous carbon nitride[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2014, 59(2): 508-515.
- [76] QU Y, ZHANG C J, LI F, et al. Equilibrium and kinetics study on the adsorption of perfluorooctanoic acid from aqueous solution onto powdered activated carbon[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169(1/2/3): 146-152.
- [77] DUAN L J, WANG B, HECK K, et al. Efficient photocatalytic PFOA degradation over boron nitride[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2020, 7(8): 613-619.
- [78] ONG C B, MOHAMMAD A W, NG L Y, et al. Solar photocatalytic and surface enhancement of ZnO/rGO nanocomposite: degradation of perfluorooctanoic acid and dye[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, 112: 298-307.

- [79] YANG Y Q, JI W Q, LI X Y, et al. Insights into the degradation mechanism of perfluorooctanoic acid under visible-light irradiation through fabricating flower-shaped $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{ZnO}$ n-n heterojunction microspheres[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129934.
- [80] LOW J, YU J G, JARONIEC M, et al. Heterojunction photocatalysts[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(20): 1601694.
- [81] 王丹丹, 王梦琳, 蒋宗瑜, 等. 可见光响应 $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ II 型异质结的调控制备及其光催化活性研究[J]. 吉林师范大学学报(自然科学版), 2021, 42(2): 106-114.
- WANG D D, WANG M L, JIANG Z Y, et al. Preparation of visible-light-driven $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{PO}_4$ type II heterojunction and research of their photocatalytic properties[J]. *Journal of Jilin Normal University (Natural Science Edition)*, 2021, 42(2): 106-114.
- [82] BARD A J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photocatalysis at semiconductors[J]. *Journal of Photochemistry*, 1979, 10(1): 59-75.
- [83] XU Q L, ZHANG L Y, CHENG B, et al. S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. *Chem*, 2020, 6(7): 1543-1559.
- [84] TADA H, MITSUI T, KIYONAGA T, et al. All-solid-state Z-scheme in CdS-Au-TiO_2 three-component nanojunction system[J]. *Nature Materials*, 2006, 5(10): 782-786.
- [85] YU J G, WANG S H, LOW J, et al. Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-TiO}_2$ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 2013, 15(39): 16883-16890.
- [86] LI L, SALVADOR P A, ROHRER G S. Photocatalysts with internal electric fields[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(1): 24-42.
- [87] YU J G, LOW J, XIAO W, et al. Enhanced photocatalytic CO_2 -reduction activity of anatase TiO_2 by coexposed {001} and {101} facets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(25): 8839-8842.
- [88] POLARZ S, STRUNK J, ISCHENKO V, et al. On the role of oxygen defects in the catalytic performance of zinc oxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(18): 2965-2969.
- [89] 刘丹丹, 丁文杰, 刘佳佳, 等. 纳米氧化物光催化剂的缺陷调控研究进展[J]. 稀有金属, 2021, 45(5): 583-610.
- LIU D D, DING W J, LIU J J, et al. Recent advances in defect chemistry of oxides for photocatalysis applications[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2021, 45(5): 583-610.
- [90] PAN X Y, YANG M Q, FU X Z, et al. Defective TiO_2 with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(9): 3601-3614.
- [91] 刘景景, 张泽兰, 李诗, 等. 钒酸铋可见光催化材料的改性研究进展[J]. 材料导报, 2021, 35(17): 17163-17177.
- LIU J J, ZHANG Z L, LI S, et al. Research progress on modification of bismuth vanadate visible light photocatalytic materials[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(17): 17163-17177.
- [92] LEARY R, WESTWOOD A. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO_2 photocatalysis[J]. *Carbon*, 2011, 49(3): 741-772.
- [93] LIANG C D, LI Z J, DAI S. Mesoporous carbon materials: synthesis and modification[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(20): 3696-3717.
- [94] 吴文惠. 改性二氧化钛基纳米材料的构筑、结构调控和光催化性能研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2017.
- [95] MAITANI M M, TANAKA K, MOCHIZUKI D, et al. Enhancement of photoexcited charge transfer by {001} facet-dominating TiO_2 nanoparticles[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(20): 2655-2659.
- [96] ZHOU C G, ZHOU J K, LU L, et al. Surface electric field driven directional charge separation on Ta_3N_5 cuboids enhancing photocatalytic solar energy conversion[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 237: 742-752.
- [97] PANCHANGAM S C, LIN A Y C, SHAIK K L, et al. Decomposition of perfluorocarboxylic acids (PFCAs) by heterogeneous photocatalysis in acidic aqueous medium[J]. *Chemosphere*, 2009, 77(2): 242-248.
- [98] SANSOTERA M, PERSICO F, RIZZI V, et al. The effect of oxygen in the photocatalytic oxidation pathways of perfluorooctanoic acid[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2015, 179: 159-168.
- [99] HORI H, YAMAMOTO A, KOIKE K, et al. Photocatalytic decomposition of a perfluoroether carboxylic acid by tungstic heteropolyacids in water[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 82(1/2): 58-66. ⊗