

王少梅, 李策, 张佳颖, 等. 全氟辛酸的光催化降解研究进展: 机理、改性光催化剂及挑战[J]. 净水技术, 2026, 45(8): 36-44.

Wang S M, Li C, Zhang J Y, et al. Research progress of photocatalytic degradation for perfluorooctanoic acid: Mechanism, modified photocatalyst and challenges[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(8): 36-44.

全氟辛酸的光催化降解研究进展: 机理、改性光催化剂及挑战

王少梅^{1,2}, 李 策², 张佳颖², 刘玲玲², 李 崧^{1,2}, 赵红梅^{1,2,*}

(1. 云南农业大学水利学院, 云南昆明 650201; 2. 云南农业大学理学院, 云南昆明 650201)

摘 要 【目的】全氟辛酸(PFOA)作为一种新兴且应用广泛的有机污染物,因其具备极强的化学稳定性,在自然环境中极难发生降解反应,对生态环境和人类健康构成了严重威胁,其污染治理已成为亟待解决的重要问题。【方法】本文综述提升光催化效率的相关策略,详细讨论了各种有效方法,包括对光催化剂进行表面修饰(如掺杂处理)、构建金属有机骨架(MOFs)材料、运用缺陷工程手段及构建异质结结构等。【结果】通过金属或非金属元素的掺杂,能够显著改变催化剂的内部结构,进而增强其对光的吸收能力,同时提高载流子的分离效率,使光催化反应得以更高效地进行;金属有机骨架材料展现了其独特的性能优势,在光催化领域表现出色;缺陷工程通过优化材料的结构和性质,有效提升了催化活性;不同类型的异质结根据其电荷迁移机制,进一步提高了光催化性能。同时本文还深入介绍了 PFOA 的光催化降解机理,该过程是一个逐步反应的过程,最终会生成短链中间体,理想状态下产物为二氧化碳和氟离子。【结论】上述研究成果有望推动相关技术的进一步发展,并为解决 PFOA 污染问题提供有效的技术手段。

关键词 全氟辛酸; 光催化降解; 降解机理; 光催化性能; 效率提升策略

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)08-0036-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.08.004

Research Progress of Photocatalytic Degradation for Perfluorooctanoic Acid: Mechanism, Modified Photocatalyst and Challenges

Wang Shaomei^{1,2}, Li Ce², Zhang Jiaying², Liu Lingling², Li Song^{1,2}, Zhao Hongmei^{1,2,*}

(1. College of Water Conservancy, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China;

2. College of Science, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China)

Abstract [Objective] Perfluorooctanoic acid (PFOA) is an emerging and widely used organic pollutant that poses a serious threat to ecological environment and human health due to its strong chemical stability, making it extremely difficult to degrade in natural environments. The treatment of PFOA pollution has become an urgent issue that needs to be solved. [Methods] This paper reviews various modification strategies for improving the photocatalytic degradation efficiency of PFOA, discussing various effective method in detail, including surface modification of photocatalysts (such as doping treatment), the construction of metal-organic framework (MOFs) materials, the application of defect engineering techniques, and the creation of heterojunction structures. [Results] By doping with metal or non-metal elements, the internal structure of catalysts can be significantly altered. This, in turn, enhances their light-absorption capacity and improves the separation efficiency of charge carriers, enabling more efficient photocatalytic reactions. Metal-organic frameworks material have showcased their unique performance advantages and performed exceptionally well in the field of photocatalysis. Defect engineering effectively enhances the catalytic activity by optimizing the structure and properties of materials. Different types of heterojunctions, based on their charge-transfer mechanisms, further improve the photocatalytic performance. Meanwhile, this paper has also delved into the photocatalytic degradation mechanism of PFOA. The degradation process is a step-by-step reaction, ultimately generating short-chain intermediates. Under ideal conditions, the products are carbon dioxide and fluoride

[收稿日期] 2025-10-19

[基金项目] 云南省科技厅农业联合专项-面上项目(202501BD070001-057)

[作者简介] 王少梅(1994—),女,硕士研究生,研究方向为工程管理和污水处理,E-mail:244286984@qq.com。

[通信作者] 赵红梅(1983—),女,高级实验师,研究方向为功能材料和水污染物处理,E-mail:1048354649@qq.com。

ions. [**Conclusion**] The result above mentioned are expected to promote the further development of relevant technologies and offer effective technical means to address the issue of PFOA pollution.

Keywords perfluorooctanoic acid (PFOA); photocatalytic degradation; degradation mechanism; photocatalytic performance; efficiency upgrading solution

全氟辛酸(PFOA)作为一种典型的全氟烷基酸类(PFAAs)有机污染物,其分子结构中的碳氟键(C—F)键能高达 485 kJ/mol,赋予其卓越的疏水、疏油特性及极端化学稳定性^[1-2],其化学结构如图 1 所示。基于上述特性,PFOA 在工业生产中作为表面活性剂、防污剂和阻燃剂被广泛应用于造纸、皮革加工、食品包装、纺织品整理、化妆品配方及消防泡沫等领域^[3-5]。PFOA 化学性质极其稳定,在高温、强光及部分生物环境下都难以被降解^[6-7]。目前,PFOA 已在全球大气^[8]、水^[9]、土壤^[10]、生物^[11]、极地冰川^[12]乃至人体血清中均有检出^[13],对生态环境和人类健康形成严重危害态势。

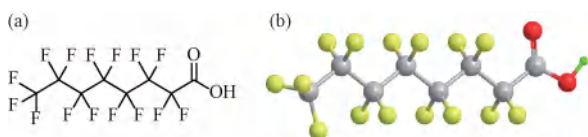


图 1 PFOA 的结构:(a) 化学结构式;(b) 分子结构

Fig. 1 Structure of PFOA: (a) Chemical Structure;
(b) Molecular Structure

在水体环境里,PFOA 所引发的污染状况格外显著,每年有大量 PFOA 排放到大气和陆地环境中,最终绝大部分汇聚于水体。鉴于 PFOA 的巨大危害,2009 年全氟辛烷磺酸(PFOS)及其盐被列入《斯德哥尔摩公约》新增持久性有机污染物名单,2019 年 PFOA 及相关化合物也被纳入其中^[14-15]。众多研究^[16-17]表明,长期暴露于 PFOA 环境下,人体患肾癌、睾丸癌、乳腺癌等恶性疾病的风险显著增加,还可能引发肝脏代谢紊乱、免疫系统抑制、甲状腺功能失调及生殖系统障碍等健康问题。

目前,PFOA 的降解方法主要有超声降解技术、光催化降解技术、电化学氧化法^[18]及生物处理,超声降解技术和电化学氧化法存在操作繁琐、试剂及装置费用高、反应条件较为苛刻、能耗大等缺点^[19],而生物处理只能破坏 C—C 键,很难破坏 C—F 键^[20],极大地限制了这些方法的实际应用。光催化降解技术是利用光直接作用于污染物使其发生降解的一种技术^[21],具有绿色环保、高效、低成本和环境

友好等优势^[22-23],在 PFOA 降解领域展现出巨大的潜力,成为研究热点。其借光照激发催化剂生成光生载流子,进而转化为强氧化活性物质以有效降解 PFOA。故而,提升光催化剂活性是高效去除 PFOA 的关键。近年来,科研人员采用掺杂元素、构建金属有机框架、引入缺陷工程及设计异质结等策略优化光催化剂,推动其性能提升,提高了 PFOA 降解效率。本文将对近年来光催化降解水中 PFOA 的效率提升策略及机理研究进行综述,系统总结相关研究成果,分析现有技术的优势与不足,为后续 PFOA 污染治理的研究提供参考。

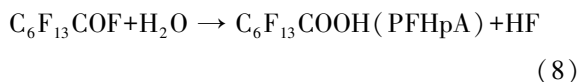
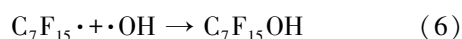
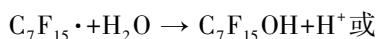
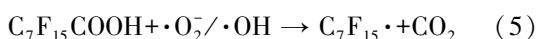
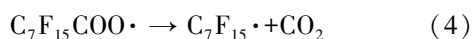
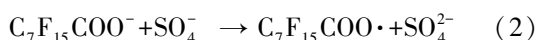
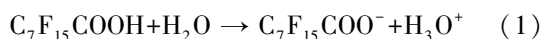
1 光催化降解 PFOA 的机理研究

PFOA 化学稳定性高、自然降解难,探究其降解机制对环境治理意义非凡。目前,PFOA 光催化降解主要有光催化氧化与光催化还原 2 种途径,其中光催化氧化降解依赖光生载流子产生的强氧化性自由基进攻 PFOA;光催化还原降解则包含氢元素/氟元素(H/F)交换路径与脱羧-羟基化-消除-水解(DHEH)路径,通过不同活性物种的作用逐步使 PFOA 脱氟、断链,最终转化为无害的氟离子(F⁻)、CO₂ 和 H₂O 等物质。

1.1 光催化氧化降解 PFOA 机理

在光催化氧化降解过程中,光生载流子可与体系中的 H₂O、O₂ 及硫酸盐等物质发生反应,进而生成羟基自由基(·OH)、超氧自由基(·O₂⁻)以及硫酸根自由基(SO₄^{·-})等具有强氧化性的自由基。这些自由基与光生空穴(h⁺)等活性物质协同作用,对吸附于催化剂表面的 PFOA 发起进攻。脱羧反应、羟基化消除反应及水解等一系列步骤,能够使 PFOA 被深度氧化,最终转化为短链碳氟烷基化合物、CO₂ 和 H₂O 等产物^[24-28]。PFOA 的降解过程:当 PFOA 受到 h⁺、·O₂⁻、·OH 及 SO₄^{·-}等活性物质的进攻后,首先会发生脱羧反应,生成 C₇F₁₅ 自由基(C₇F₁₅·)中间体^[29-32][式(1)~式(5)]。由于 C₇F₁₅·中间体化学性质不稳定,它会进一步与体系中的 H₂O、·OH 发生反应,生成 C₇F₁₅OH[式(6)]^[33]。随后,C₇F₁₅OH 会发生消除反

应,脱去 HF 分子,生成 $C_6F_{13}COF$ [式(7)]^[29]。 $C_6F_{13}COF$ 在一定条件下发生水解反应生成 $C_6F_{13}COOH$,即全氟庚酸(PFHpA) [式(8)],至此完成一个 CF_2 单元的消除过程。PFHpA 会继续经历脱羧、脱 HF 及水解等反应步骤,直至最终完全分解为 H_2O 和 CO_2 ^[29]。此外,光源波长对 PFOA 光催化降解具有关键调控作用。紫外光^[34](波长 $\lambda < 400$ nm)因光子能量高,可直接激发宽禁带催化剂生成 $\cdot OH$ 和 h^+ ,实现快速脱羧与深度氧化;可见光^[35]($\lambda = 400 \sim 760$ nm)需经掺杂或异质结调控能带,主要产生活性 $\cdot O_2$,选择性强且抗干扰性优;而全光谱光照^[36]($\lambda = 250 \sim 800$ nm)可同时激发多能级结构,实现 $\cdot OH$ 、 $\cdot O_2$ 协同氧化,从而兼顾降解速率与体系稳定性。



1.2 光催化还原降解 PFOA 机理

在 PFOA 的还原降解机制研究中,H/F 交换路径是关键降解途径之一。在该路径中,水合电子(e_{aq}^-)作为亲核性反应活性物种,在与有机物发生反应时表现出独特的亲核特性。当有机物分子中存在吸电子基团时,由于吸电子基团可降低与之相连碳原子的电子云密度,增强其正电性,使得该位点更易受到亲核试剂进攻,因此 e_{aq}^- 与这类有机物的反应活性会显著提升^[37]。 e_{aq}^- 会优先进攻与羧基($-COOH$)相连的 α 位碳原子。该 α 位碳原子受 $-COOH$ 吸电子效应影响,电子云密度相对较低,正电性增强,从而成为 e_{aq}^- 亲核进攻的理想位点^[38]。当 e_{aq}^- 进攻 α 位碳原子后,会引发一系列电子重排与化学键断裂等重组过程,导致C—F键发生断裂,氟原子以 F^- 形式释放出来,进而生成氟化程度相对较低的羧酸类中间产物。在持续光照条件下,该中间产物的化学键会进一步发生裂解反应[式(9)]。裂解后的产物会继续参与H/F交换过程,即再次受到 e_{aq}^- 的亲核进攻,重复上述C—F键断裂、氟原子释放及中间产物生成与转化的循环过程[式(10)]。随着该循环过程的持续,PFOA分子中的氟原子逐步被脱除,碳链长度也逐渐缩短,直至最终被完全降解为无害的小分子物质(F^- 和 CO_2),反应流程如图2所示。

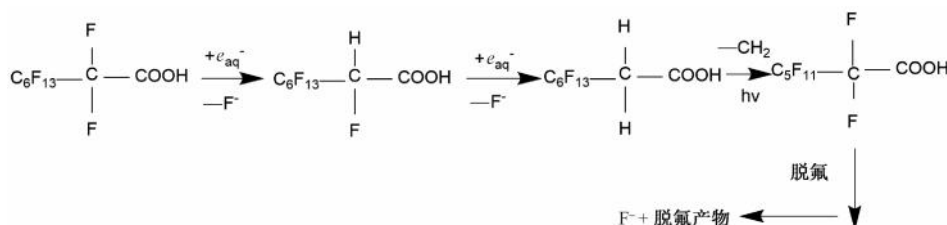
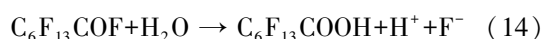
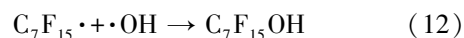
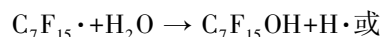
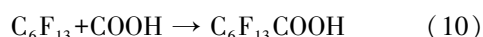
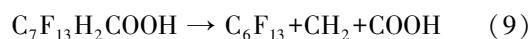


图2 PFOA 降解流程

Fig. 2 Degradation Process of PFOA

另一条降解路径为 DHEH 路径。在该路径中,PFOA 首先受到 e_{aq}^- 的进攻,进而发生脱羧反应,生成 $C_7F_{15}\cdot$ [式(11)]^[39]。接下来, $C_7F_{15}\cdot$ 与 H_2O 或 $\cdot OH$ 发生羟基化反应,生成 $C_7F_{15}OH$ [式(12)]。 $C_7F_{15}OH$ 发生消除反应,脱去氢原子和氟原子,形成 $C_6F_{13}COF$ [式(13)]。之后, $C_6F_{13}COF$ 进一步水解,生成全氟己酸($C_6F_{13}COOH$) [式(14)]^[40]。上述水解过程可重复进行,通过逐步消除 CF_2 单元,最终使 PFOA 完全降解为 F^- 和 CO_2 ,该降解机制的具体过

程如图3所示。



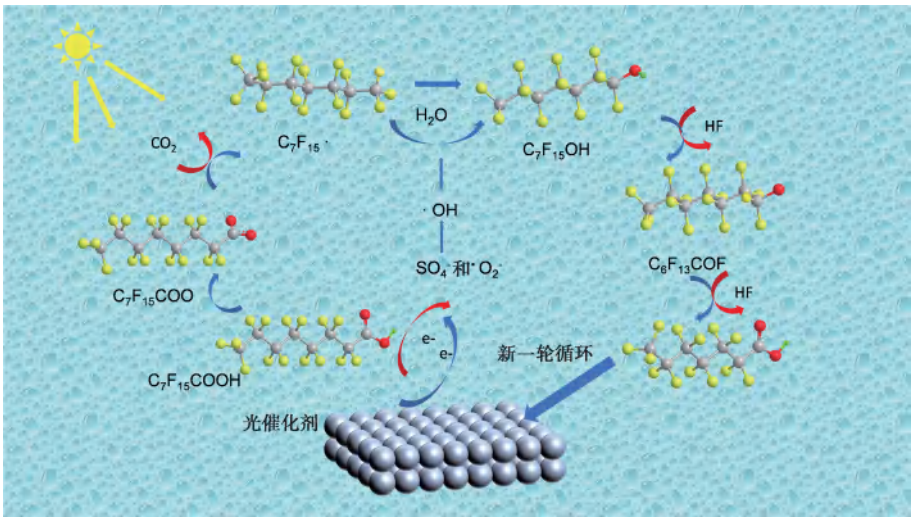


图 3 PFOA 在阳光及光催化剂系统中的降解机制

Fig. 3 Degradation Mechanism of PFOA in Sunlight and Photocatalyst System

针对全氟化合物光催化脱氟,现有体系可按 H/F 交换与 DHEH 机制划分。由表 1 可知,H/F 交换和 DHEH 路径催化效率高,但脱氟率差异大且受催化剂、pH 等影响;不同光催化剂[金属有机骨架(MOFs)基、金属氧化物基等]性能有别,可通过改

性优化;pH 影响催化性能,需依据水体特性适配;光源适配性影响催化效率,设计催化剂要考虑光响应范围。该降解是多因素协同过程,未来可从开发催化剂、解析机制、适配场景展开研究以实现高效治理。

表 1 不同反应路径的 PFOA 光催化脱氟体系性能对比

Tab. 1 Performance Comparison of Photocatalytic Defluorination Systems for PFOA under Different Reaction Pathways

路径类型	光催化剂	pH 值	光源	催化效率	脱氟率	参考文献
H/F 交换路径	SMIP@ N-CF	4.0	300 W 氙灯	94.3%	85%	[41]
H/F 交换路径	MIL-177-HT	6.3	450W 汞蒸气灯	83.4%	32%	[42]
H/F 交换路径	Fe/Co-MOF/CNF	3.0	自然太阳光	99%	59%	[36]
DHEH 路径	NH ₄ NO ₃ -In ₂ O ₃	5.0	350 W 氙灯	约为 100%	—	[43]
DHEH 路径	BiOI@ Bi ₅ O ₇ I _p -n	3.0	紫外-可见 (UV-Vis) 光	81%	82%	[29]
DHEH 路径	In/TNTs@ AC	7.0	紫外 (UV) 光	>99%	60%	[34]

注:“—”表示原文献未提及相关信息。

2 光催化剂的改性策略

在光催化降解全氟化合物领域,多种策略展现出了显著成效:光催化剂掺杂策略中,金属与非金属掺杂通过优化电子结构等提升 PFOA 降解效率,如 In/TNTs@ AC 复合材料及超分子印迹氮掺杂碳纤维等均表现出良好性能;搭建 MOFs 策略凭借其独特结构与性能优势,如 MOF/碳纳米纤维(CNF)复合膜材料及 MIL-177-HT 等,在 PFOA 降解中展现出高效率 and 稳定性;缺陷工程策略通过调控材料结构提升性能,表面缺陷型 BiOCl 及 Br 掺杂的 BiOI1-xBr_x 固溶体等,均有效促进了 PFOA 的降解;构建异质结结构策略则通过能带匹配与

界面调控提升电荷分离效率,如 CeO₂@ NiAl-LDHs 核壳异质结等,显著增强了光催化降解 PFOA 的效率与稳定性。

2.1 光催化剂掺杂策略

Cao 等^[44]详细阐述了金属掺杂、碳材料复合等改性策略对催化剂性能提升的作用机制。这些策略为全氟化合物的光催化降解提供了坚实的理论基础与技术支持。其中的掺杂调控作为一种行之有效的策略,能够通过优化光催化剂的电子结构、能带特性及表面性质,显著提升 PFOA 的降解效率。金属与非金属元素的掺杂可借助不同的作用机制,协同增强光催化剂对光的吸收能力、促进光生载流子的有

效分离,并引入活性位点,进而全面提升催化剂对 PFOA 的吸附与降解性能(表 2)。

表 2 掺杂技术在光催化降解 PFOA 中的应用

Tab. 2 Application of Doping Technology in Photocatalytic Degradation of PFOA

光催化剂	初始质量浓度/(mg·L ⁻¹)	光源	反应时间/h	降解率	脱氟率	参考文献
In/TNTs@ AC	0. 1	254 nm UV 汞灯	4	>99%	60%	[34]
Bi/TiO ₂	50	400 W 汞灯	0. 5	99. 3%	58. 6%	[45]
NH ₄ NO ₃ -In ₂ O ₃	0. 414	350 W 汞灯	18	约为 100%	—	[43]
SMIP@ N-CF	10	300 W 汞灯	3	94. 3%	85%	[41]

注:“—”表示原文献未提及相关信息。

金属掺杂优势显著。Arana Juve 等^[34]开发的 In/TNTs@ AC 复合材料,构建异质结结构,实现“富集—降解”协同,4 h 降解率超 99%,In 掺杂加速电子传递与脱氟。Wang 等^[45]用 Bi 纳米颗粒改性 TiO₂,借局域表面等离子体共振(LSPR)效应增强光捕获,30 min 汞灯照射下 PFOA 去除率达 99. 3%,密度泛函理论(DFT)计算揭示降解由 h^+ 氧化羧基启动。非金属掺杂也独具优势。Liu 等^[43]研究氮掺杂 In₂O₃,氮原子掺杂形成肩并肩 π 体系,降低带隙能,18 h PFOA 几乎完全降解。Wang 等^[41]用超分子印迹技术合成氮掺杂生物质碳纤维,结合过一硫酸盐(PMS)体系,降解率达 94. 3%,DFT 揭示吡啶氮与碳原子电荷转移激活 PMS。

机理上,掺杂改性通过调控能带结构等实现,金属掺杂提升 h^+ 产率,非金属掺杂降低激发能, h^+ 是主要活性物种,降解遵循“脱羧—逐步脱氟”路径。

2. 2 搭建 MOFs

近年来,MOFs 材料凭借其独特的结构与性

能优势,在全氟和多氟烷基物质污染物处理领域展现出令人瞩目的应用潜力(表 3)。Wang 等^[36]创新性地采用静电纺丝结合溶剂热法,成功制备出 Fe/Co 双金属 MOFs/碳纳米纤维复合膜材料。在太阳光驱动的光电-芬顿体系中,该材料通过两电子氧还原反应原位生成过氧化氢(H₂O₂),生成的 H₂O₂ 在光生电子的活化作用下,进一步分解产生具有强氧化性的·OH。在·OH 与光生电子的协同作用下,该复合膜材料在 120 min 内对 PFOA 的降解率超过 99%。Wen 等^[46]针对 MIL-125-NH₂ 材料在全氟化合物处理领域开展了深入研究。在汞灯照射下,该材料通过水合电子和·OH 的协同作用,对 PFOA 实现了高效降解。在 24 h 内,PFOA 的降解率达到 98. 9%。并且,经过 3 次循环使用试验后,该材料的晶体结构与微观形貌均未发生明显变化,依然保持了良好的稳定性,这为其在实际环境中的长期应用提供了有力保障。

表 3 金属有机骨架技术在光催化降解 PFOA 中的应用

Tab. 3 Application of Metal Organic Framework Technology in Photocatalytic Degradation of PFOA

光催化剂	初始质量浓度/(mg·L ⁻¹)	光源	反应时间/h	降解率	脱氟率	参考文献
MOFs/CNF	20. 0	自然太阳光	2	99. 0%	59. 0%	[36]
MIL-125-NH ₂	0. 1	汞灯	24	98. 9%	66. 7%	[46]
MIL-177-HT	0. 1	450 W 汞蒸气灯	24	83. 4%	32. 0%	[42]

维度工程与能带调控作为优化 MOFs 材料性能的重要策略,在提升全氟化合物处理效率方面发挥了关键作用。Wen 等^[42]发现,MIL-177-HT 材料凭借其一维通道结构和 2. 3 eV 的窄带隙,在 24 h 内,MIL-177-HT 对 PFOA 的降解率达到 83%。

从机理上来讲,大多数 MOFs 材料的 PFOA 降解机制依赖于光催化反应。在光催化过程中,MOFs 材料在光照下吸收光子,激发电子从价带跃迁到导

带,形成电子-空穴对。这些光生电子和空穴分别参与生成具有强氧化性的物质,如 H₂O₂ 和·OH,这些活性物质是降解 PFOA 的主要驱动因素。

2. 3 缺陷工程

缺陷工程通过精准调控材料表面及体相结构,已成为提升光催化剂对全氟污染物降解性能的有效策略(表 4)。Sun 等^[35]系统探究了表面缺陷型 BiOCl 光催化剂对 PFOA 的降解效能及脱氟机理。

通过微波溶剂热法 (c-BiOCl)、传统溶剂热法 (b-BiOCl) 及沉淀法 (a-BiOCl) 制备了具有差异化表面特性的 BiOCl 催化剂, 重点解析了表面氧空位对光催化活性的调控作用。在模拟太阳光条件下, 对初始摩尔浓度为 50.0 $\mu\text{mol/L}$ (20.7 mg/L) 的 PFOA 溶液进行光催化降解试验。结果表明, 富含表面氧空位的 c-BiOCl 展现出显著增强的催化活性: 8.5 h 光照后脱氟效率达 12.86%, 分别是 b-BiOCl (4.79%) 和 a-BiOCl (0.38%) 的 2.7 倍和 33.8 倍。降解动力学分析进一步揭示, c-BiOCl 在 6.5 h 内即

可实现 68.8% 的 PFOA 去除率, 而 b-BiOCl 和 a-BiOCl 在相同条件下的去除率仅为 23.2% 和 18.3%。研究证实, 表面氧空位工程通过优化光生载流子分离效率、增加表面活性位点暴露, 显著促进了 PFOA 的矿化降解及 C—F 键断裂。除了氧空位外, 还可以在光催化剂中引入其他空位来提高光催化剂对水中 PFOA 的催化活性。Chen 等^[47] 成功地将 F 掺杂到 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 中, 以增强 PFOA 的光催化臭氧化。N 空位可以捕获 PFOA 的 O 原子, 并吸引 $\alpha\text{-CF}_2$ 中的电子, 有利于氧化 PFOA。

表 4 缺陷工程技术在光催化降解 PFOA 中的应用

Tab. 4 Application of Defect Engineering Technology in Photocatalytic Degradation of PFOA

光催化剂	初始质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	光源	反应时间/h	降解率	脱氟率	参考文献
F-CN	10.0	可见光	4.0	74.3%	—	[47]
缺陷 BiOCl	20.7	300 W 汞灯	8.5	68.8%	12.86%	[35]
$\text{BiOI}_{1-x}\text{Br}_x$	20.0	300 W 汞灯	2.0	96.0%	65.00%	[48]

此外, 将元素掺杂与晶面工程相结合, 可进一步优化光催化剂的性能。Li 等^[48] 设计并制备了 Br 掺杂的 $\text{BiOI}_{1-x}\text{Br}_x$ 固溶体 (x 为 Br 原子数量) 光催化剂。通过精确调控制备条件, 实现了 (001) 晶面的高暴露 (占比 > 80%) 及 Br^- 的梯度掺杂。在实际的 PFOA 降解试验中, $\text{BiOI}_{0.95}\text{Br}_{0.05}$ 在 UV 照射下 120 min 内即可降解 96% 的 PFOA。

电子结构缺陷通过优化能带匹配增强光吸收与电荷分离, 表面缺陷通过强化吸附与活化 C—F 键加速降解进程, 界面缺陷则构建协同反应体系扩展降解路径, 最终实现脱氟率与矿化率的同步提升。

2.4 构建异质结结构

Dey 等^[49] 阐明了复合材料通过异质结工程实现全氟化合物高效降解的机制: 基于能带匹配与界面调控, 异质结显著提升电荷分离效率并强化氧化还原能力, 依据能带排列, 异质结主要可分为 I 型异质结 (Type I)、II 型异质结 (Type II)、 $p\text{-}n$ 结、Z 型及 S 型等多种类型。其中, Z 型异质结因其独特的电子转移机制, 能够在光催化反应过程中有

效保留高氧化还原电位, 从而备受科研人员的关注。

Tang 等^[50] 通过水热法成功构建了 $\text{CeO}_2 @ \text{NiAl-LDHs}$ 核壳异质结, 该催化剂 8 h 降解 PFOA 效率达 90.2%, 较单一组分提升 3.4 倍。高效液相色谱—串联质谱法 (HPLC-MS/MS) 分析表明, PFOA 降解遵循链缩短路径, 即 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ 逐步脱氟转化为 $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOH}$ 等短链产物。Wang 等^[29] 创新采用原位相变策略 (350~450 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧) 构建 $\text{BiOI} @ \text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ $p\text{-}n$ 异质结光催化剂 (T-390), 在模拟太阳光下实现 PFOA 高效降解与矿化。光催化试验表明, 6 h 内 T-390 对 15 mg/L PFOA 的降解率达 81%。同时, 优化条件为 pH 值 = 4.2、催化剂投加量为 0.5 g/L, 且 3 次循环后活性保持 92%, 证实其长期稳定性。Liu 等^[51] 则聚焦于能带协同调控, 精心设计了 $\text{BiO}_x/\text{TiO}_2$ ($x = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 异质结体系。在这种体系下, 当催化剂受到光照激发时, 8 h 内, 能够完全降解初始质量浓度为 50 mg/L 的 PFOA 溶液, 脱氟率高达 82% (表 5)。

表 5 异质结技术在光催化降解 PFOA 中的应用

Tab. 5 Application of Heterojunction Technology in Photocatalytic Degradation of PFOA

光催化剂	初始质量浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	光源	反应时间/h	降解效率	脱氟率	参考文献
$\text{BiOI} @ \text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ $p\text{-}n$	15	800 W 汞灯	6	81%	82%	[29]
$\text{CeO}_2 @ \text{NiAl-LDHS}$	0.1	可见光	8	90.2%	65%	[50]
$\text{BiOCl} (\text{Br}, \text{I}) / \text{TiO}_2$	50	254 nm UV 光	8	约为 100%	82%	[51]

异质结结构特性调控光吸收与载流子迁移,驱动 PFOA 高效降解,类型不同机制有别。BiOI@Bi₅O₇I *p-n* 异质结靠独特能带拓宽光吸收、加速载流子分离;BiOX/TiO₂ *p-n* 异质结借多重重力促载流子定向迁移;直接 Z 型 CeO₂@NiAl-LDHs 异质结以高载流子分离效率与强氧化还原能力推动降解。PFOA 逐步脱 CF₂ 降解,部分异质结耐用可复用。

总体来说,PFOA 光催化降解工程化面临多重挑战:实际水体成分抑制效率,催化剂对痕量 PFOA 降解能力待验,且再生稳定性与制备成本制约应用;MOFs 基技术存在低质量浓度 PFOA 降解、成本、回收及稳定性不足;缺陷工程受复杂基质干扰,高活性催化剂制备与规模化难;异质结技术则受实际水体干扰、成本高及回收难等问题限制。未来需解决水质干扰,设计多功能 MOFs,优化缺陷与异质结结构,推动技术实用化,进而推动技术从实验室走向实际应用。

3 总结和展望

本文基于近年国内外研究,综述了 PFOA 光催化降解的最新进展。通过元素掺杂、搭建金属框架、缺陷调控及构建异质结等策略,有效调控能带结构与载流子迁移,抑制电子—空穴复合,显著提升了光催化剂对水体中 PFOA 的降解性能。因 PFOA 固有的稳定性与刚性,实际水体中更高效去除 PFOA 仍面临诸多挑战。一是催化剂合成与性能优化,需探索绿色合成路径、建立结构-性能关系数据库、开发多功能复合催化剂体系;二是中间体检测与定量难题,当前分析技术(如液相色谱-串联质谱,LC-MS/MS)对超痕量中间体检测灵敏度不足且标准物质匮乏;三是催化剂回收与水质安全保障,纳米级催化剂流失风险大,出水纳米颗粒含量可能超标。

为突破困境,需多学科交叉融合,从催化剂设计、分析技术革新、回收工艺优化及生态风险评估等多维度协同发力。未来研究可聚焦绿色合成路径探索、结构-性能关系数据库建立、多功能复合催化剂开发;引入高分辨质谱等新技术,应用稳定同位素标记法,建立标准物质库与一体化分析平台;设计磁性核壳结构催化剂,构建膜催化反应器耦合系统等。同时,加强产学研合作,推动成果转化,开展中试验证,建立技术经济评估模型,助力光催化降解 PFOA 技术高效、环保、可持续发展,解决实际水体污染问题。

参考文献

- [1] Scheringer M. Innovate beyond pfas [J]. Science, 2023, 381 (6655): 251.
- [2] 陈从立. PFOA 对多孔介质中微生物的胁迫机制及风险阻控研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2025.
Chen C L. Study on the stress mechanism and risk deterrence of PFOA on microorganisms in porous media [D]. Changchun: Northeast Normal University, 2025.
- [3] Wang T Y, Wang P, Meng J, et al. A review of sources, multimedia distribution and health risks of perfluoroalkyl acids (PFAAs) in China [J]. Chemosphere, 2015, 129: 87–99. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.021.
- [4] 张艺耀. 混晶 TiO₂/BiOBr 复合光催化体系降解全氟辛酸的性能及机制研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2023.
Zhang Y Y. Study on the performance and mechanism of degradation of perfluorooctanoic acid by mixed crystal TiO₂/BiOBr composite photocatalytic system [D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2023.
- [5] 刘红. 紫外光降解技术对水源水中全氟烷基酸的去除性能及机制研究[D]. 济南: 济南大学, 2024.
Liu H. Study on the removal performance and mechanism of perfluoroalkyl acid in water sources by ultraviolet degradation technology [D]. Jinan: University of Jinan, 2024.
- [6] 苏畅, 姜晨, 张彩丽, 等. 全氟辛酸(PFOA)化学品污染的应对浅析——以电影《黑水》杜邦事件为例[J]. 世界环境, 2020(4): 60–63.
Su C, Jiang C, Zhang C L, et al. Brief analysis of response to PFOA chemical pollution [J]. World Environment, 2020(4): 60–63.
- [7] 宋杰玉, 徐婵, 李进, 等. 长江流域全氟化合物污染现状及环境基准探讨[J]. 环境科学与技术, 2022, 45(9): 219–229.
Song J Y, Xu C, Li J, et al. Preliminary discussion on the pollution status and environmental standards of perfluorinated compounds in the Yangtze River Basin [J]. Environmental Science & Technology, 2022, 45(9): 219–229.
- [8] Ge H, Yamazaki E, Yamashita N, et al. Particle size specific distribution of perfluoro alkyl substances in atmospheric particulate matter in Asian cities [J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2017, 19(4): 549–560.
- [9] Jovicic V, Khan M J, Zbogor-Rasic A, et al. Degradation of low concentrated perfluorinated compounds (PFCs) from water samples using non-thermal atmospheric plasma (NTAP) [J]. Energies, 2018, 11(5): 1290.
- [10] Chen S, Jiao X C, Gai N, et al. Perfluorinated compounds in soil, surface water, and groundwater from rural areas in Eastern China [J]. Environmental Pollution, 2016, 211: 124–131. DOI: 10.1016/j.envpol.2015.12.024.
- [11] Lam J C W, Lyu J L, Kwok K Y, et al. Perfluoroalkyl substances (PFASs) in marine mammals from the South China

- Sea and their temporal changes 2002—2014: Concern for alternatives of PFOS? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(13): 6728–6736.
- [12] MacInnis J J, French K, Muir D C G, et al. Emerging investigator series: A 14-year depositional ice record of perfluoroalkyl substances in the High Arctic[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2017, 19(1): 22–30.
- [13] Dourson M, Gadagbui B. The Dilemma of perfluorooctanoate (PFOA) human half-life [J]. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2021, 126: 105025. DOI: 10.1016/j.yrtph.2021.105025.
- [14] Liu B L, Zhang H, Yu Y, et al. Perfluorinated compounds (PFCs) in soil of the Pearl River Delta, China: Spatial distribution, sources, and ecological risk assessment [J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2020, 78(2): 182–189.
- [15] Brown J B, Conder J M, Arblaster J A, et al. Assessing human health risks from per- and polyfluoroalkyl substance (PFAS) – impacted vegetable consumption: A tiered modeling approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(23): 15202–15214.
- [16] 汤家喜, 朱永乐, 李玉, 等. 辽河流域及周边水体中全氟化化合物的污染状况及生态风险评价[J]. *生态环境学报*, 2021, 30(7): 1447–1454.
- Tang J X, Zhu Y L, Li Y, et al. Pollution status and ecological risk assessment of perfluorinated compounds in the Liao River Basin and surrounding [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2021, 30(7): 1447–1454.
- [17] Felizter S, Jüriling H, Kothhoff M, et al. Uptake of perfluorinated alkyl acids by crops: Results from a field study [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2021, 23(8): 1158–1170.
- [18] 卢丽娟, 唐敏康, 陈瑛, 等. 典型全氟化合物的去除技术研究进展[J]. *四川环境*, 2016, 35(5): 135–141.
- Lu L J, Tang M K, Chen Y, et al. Research progress on the removal technologies of typical perfluorinated compounds [J]. *Sichuan Environment*, 2016, 35(5): 135–141.
- [19] 王飞, 李晓明, 李建勇, 等. 水中全氟化合物的污染处理研究进展[J]. *水处理技术*, 2016, 42(11): 5–11.
- Wang F, Li X M, Li J Y, et al. Research progress on degradation of perfluorinated compounds in water [J]. *Water Treatment Technology*, 2016, 42(11): 5–11.
- [20] Dickman R A, Aga D S. A review of recent studies on toxicity, sequestration, and degradation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436: 129120. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.129120.
- [21] 许晨敏. 水中典型全氟化合物(PFCs)的吸附及光催化降解研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
- Xu C M. Removal of typical perfluorinated compounds(PFCs) by adsorption and photocatalysis [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2018.
- [22] Lu D N, Sha S, Luo J Y, et al. Treatment train approaches for the remediation of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS): A critical review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 386: 121963. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121963.
- [23] Liang J, Guo L L, Xiang B, et al. Research updates on the mechanism and influencing factors of the photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) in water environments [J]. *Molecules*, 2023, 28(11): 4489. DOI: 10.3390/MOLECULES28114489.
- [24] 徐斌, 李菊颖, 刘剑辉, 等. 基于半导体材料的光催化降解全氟辛酸研究进展[J]. *生态与农村环境学报*, 2022, 38(3): 273–280.
- Xu B, Li J Y, Liu J H, et al. Research progress of photocatalytic degradation of PFOA based on semiconductor materials [J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2022, 38(3): 273–280.
- [25] Liu G H, Feng M Y, Tayyab M, et al. Direct and efficient reduction of perfluorooctanoic acid using bimetallic catalyst supported on carbon [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412: 125224. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.125224.
- [26] 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. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119851.
- [27] 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.
- [28] Chen Y H, Ma H, Zhu J X, et al. New insights into ferric iron-facilitated UV₂₅₄ photolytic defluorination of perfluorooctanoic acid (PFOA): Combined experimental and theoretical study [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 434: 128865. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128865.
- [29] Wang J Z, Cao C S, Wang Y Y, et al. *In situ* preparation of p-n BiOI@Bi₅O₇I heterojunction for enhanced PFOA photocatalytic degradation under simulated solar light irradiation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123530. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123530.
- [30] Xu B T, Ahmed M B, Zhou J L, et al. Visible and UV photocatalysis of aqueous perfluorooctanoic acid by TiO₂ and peroxymonosulfate: Process kinetics and mechanistic insights [J]. *Chemosphere*, 2020, 243: 125366. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125366.
- [31] Norsham I N M, Sambasevam K P, Shahabuddin S, et al. Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) *via* MoS₂/rGO for water purification using indoor fluorescent irradiation [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(5): 108466.
- [32] Wang J Z, Wang Y N, Cao C S, et al. Decomposition of highly persistent perfluorooctanoic acid by hollow Bi/BiOI_{1-x}F_x:

- Synergistic effects of surface plasmon resonance and modified band structures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123459. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123459.
- [33] Zhang D, Li Y M, Chen X P, et al. Wide spectra-responsive Polypyrrole-Ag₃PO₄/BiPO₄ co-coupled TiO₂ nanotube arrays for intensified photoelectrocatalysis degradation of PFOA [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 287: 120521. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.120521.
- [34] Arana Juve J M, Li F, Zhu Y M, et al. Concentrate and degrade PFOA with a photo-regenerable composite of in-doped TNTs@ AC [J]. *Chemosphere*, 2022, 300: 134495. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.134495.
- [35] 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. DOI: 10.1016/j.jes.2019.04.012.
- [36] Wang Y, Zhao M Z, Hou C, et al. Efficient degradation of perfluorooctanoic acid by solar photo-electro-Fenton like system fabricated by MOFs/carbon nanofibers composite membrane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414: 128940. DOI: 10.1016/j.cej.2021.128940.
- [37] 顾玉蓉,董文艺,刘彤宙. 高效水处理还原剂水合电子的研究进展[J]. *工业水处理*, 2017, 37(8): 1–5.
Gu Y R, Dong W Y, Liu T Z. Research progress in the hydrated electron as a kind of efficient water treatment reductant [J]. *Industrial Water Treatment*, 2017, 37(8): 1–5.
- [38] 司翠青,张璐瑶,曾菲,等. 光催化去除水中全氟辛酸及其机理研究[J]. *环境科学与技术*, 2023, 46(5): 76–87.
Si C Q, Zhang L Y, Zeng F, et al. Removal and degradation mechanism study of perfluorooctanoic acid in water by photocatalysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 46(5): 76–87.
- [39] 詹宇航,秦雅鑫,陈博磊,等. 全氟辛酸和全氟辛基磺酸的光降解技术及机理研究进展[J]. *环境化学*, 2022, 41(1): 46–56.
Zhan Y H, Qin Y X, Chen B L, et al. Photodegradation technology and mechanism of perfluorooctanoic acid(PFOA) and perfluorooctane sulfonic acid (PFOS): A critical review [J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(1): 46–56.
- [40] Luo P R, Zhang Y Y, Peng Z F, et al. Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) from water: A mini review[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 343: 123212. DOI: 10.1016/j.envpol.2023.123212.
- [41] Wang Y, Chen Y B, Meng Q J, et al. Supramolecular imprinted cellulose-based N-doped biomass carbon fiber for visual detection and specific degradation of perfluorooctanoic acid[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 332: 125824. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.125824.
- [42] Wen Y H, Kirchon A, Day G S, et al. Photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by metal organic framework MIL-177-HT: New insights into the role of specific surface area, charge separation and dimensionality [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 354: 128877. DOI: 10.1016/j.seppur.2024.128877.
- [43] Liu J Q, Guo C J, Wu N N, et al. Efficient photocatalytic degradation of PFOA in N-doped In₂O₃/simulated sunlight irradiation system and its mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 435: 134627. DOI: 10.1016/j.cej.2022.134627.
- [44] Cao C S, Wang J Z, Yang L P, et al. A review on the advancement in photocatalytic degradation of poly/perfluoroalkyl substances in water: Insights into the mechanisms and structure-function relationship [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 946: 174137. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.174137.
- [45] Wang Z, Li M Y, Cao W, et al. Efficient photocatalytic degradation of perfluorooctanoic acid by bismuth nanoparticle modified titanium dioxide[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 927: 172028. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2024.172028.
- [46] Wen Y H, Rentería-Gómez Á, Day G S, et al. Integrated photocatalytic reduction and oxidation of perfluorooctanoic acid by metal-organic frameworks: Key insights into the degradation mechanisms[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(26): 11840–11850.
- [47] Chen Z S, Chen W R, Liao G Z, et al. Flexible construct of N vacancies and hydrophobic sites on g-C₃N₄ by F doping and their contribution to PFOA degradation in photocatalytic ozonation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 428: 128222. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2022.128222.
- [48] 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: Environment and Energy*, 2020, 268: 118442. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118442.
- [49] Dey D, Shafi T, Chowdhury S, et al. Progress and perspectives on carbon-based materials for adsorptive removal and photocatalytic degradation of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFAS) [J]. *Chemosphere*, 2024, 351: 141164. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.141164.
- [50] 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. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119851.
- [51] Liu X Q, Duan X G, Bao T, et al. High-performance photocatalytic decomposition of PFOA by BiOX/TiO₂ heterojunctions: Self-induced inner electric fields and band alignment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 430: 128195. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.128195.