



铁锰基纳米材料在土壤-地下水污染修复中的应用

刘雅琪, 张展华, 常青, 张彤*, 陈威

南开大学环境科学与工程学院, 天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 天津 300350

*通讯作者, E-mail: zhangtong@nankai.edu.cn

收稿日期: 2022-12-07; 接受日期: 2023-02-07; 网络版发表日期: 2023-05-19

国家杰出青年科学基金(编号: 22125603)、国家自然科学基金重点国际(地区)合作研究项目(编号: 22020102004)、天津市杰出青年科学基金(编号: 21JCJQJC00060)和天津市自然科学基金重点项目(编号: 20JCZDJC00690)资助

摘要 近年来, 土壤-地下水介质中的重金属与有机污染状况日趋严重, 存在治理难度大、修复效率低等问题. 铁锰基纳米材料是一类环境友好、反应活性高、理化性质易调控的理想修复剂, 在土壤-地下水污染治理领域受到越来越广泛的关注. 发展和推广铁锰基纳米材料, 阐明其与污染物间的作用机制和构效关系, 有助于突破土壤-地下水污染修复技术瓶颈, 实现污染原位绿色低碳修复. 本文介绍了可用于污染修复的铁锰基纳米材料的种类与性质, 分析了材料对多种污染物吸附、沉淀、氧化还原和催化降解等作用机制, 针对铁锰基纳米材料在真实污染场地的应用现状与瓶颈, 总结了异质原子掺杂、表界面修饰、晶面调控、缺陷调控与复合材料构建等材料优化合成策略, 并对真实场地研究、绿色合成路线、提升传质效率与反应选择性等重要研究方向进行了展望.

关键词 铁锰基纳米材料, 理化特征, 优化合成策略, 土壤-地下水污染修复

1 引言

随着全球工业化、城市化的快速推进, 众多重金属、有机污染物以及放射性核素在多种人为活动(如农业生产中对农药和化肥的不当使用、工业生产中排放的工业废渣和废水等)的影响下, 被大量排放到土壤和地下水中. 目前, 全世界已有超过1000万个土地板块受到了不同程度的重金属/有机物污染, 我国也约有十分之一以上的耕地面积受到了固体废弃物与污水的污染^[1]. 根据《2021年中国生态环境状况公报》, 在我国监测的1900个国家地下水环境质量考核点位, 依然有20.6%的点位为V类. 当土壤和地下水中有毒物质增多, 超出其自净能力时, 会引起土壤-地下水结构功能

等变化, 进而影响该环境介质中生物的正常生命活动. 同时, 土壤-地下水中的有害物质可能通过食物链/食物网进入人体, 严重威胁人类健康. 因此, 如何高效、安全地修复土壤-地下水污染是亟需解决的关键问题.

土壤-地下水污染涉及行业众多、土壤与水体类型复杂、污染物种类多且浓度范围宽, 导致污染治理难度较大. 据美国环保署发布的第16版《超级基金修复报告》统计, 相对于泵处理与自然衰减技术, 近些年原位修复技术的占比大大提升, 主要修复技术包括生物修复、电化学修复与物理化学修复三大类^[2]. 生物修复对环境危害较小、无二次污染, 有利于恢复受污染场地的生态系统, 但修复效率差、修复周期长且难以实现对多种污染物的高效、快速去除. 电化学修

引用格式: Liu Y, Zhang Z, Chang Q, Zhang T, Chen W. Application of Fe/Mn-based nanomaterials in soil and groundwater remediation. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 895–920, doi: 10.1360/SSC-2022-0241

复是一种经济高效的技术,但其对植物生长、微生物的活性和丰度具有较大影响^[3]。物理化学修复是通过抽提、过滤、反渗透与阻隔填埋等物理方式,以及吸附、沉淀、离子交换与氧化还原等化学方式,将污染物进行固化、降解与分离,相比于上述两类修复方式,更易于实现高效、绿色、经济、可持续的污染修复^[4~7]。然而,物理化学修复的实现通常需借助具有吸附、催化、氧化还原等性质的修复剂协同完成,因此,开发、设计与合成高效、稳定、环境兼容性优异的环境修复剂是未来实现土壤-地下水污染修复的重要途径之一。

纳米材料具有较高的吸附能力与反应活性,可通过多种物理化学方式快速去除环境中多种污染物,是潜力巨大的一类环境修复剂。铁、锰作为地壳含量排名位居前三(我国土壤中平均含量分别高达297和75 mg/kg)^[8]的过渡金属元素,具有易于获得、价格低廉、兼容性优异等优势。研究表明,地壳中赋存的铁锰单质、氧化物、硫化物等多种污染物具有良好的吸附、氧化还原以及催化作用,可进一步将污染物转化为无毒无害形态,降低环境风险。此外,铁锰基纳米材料丰富可调的晶体结构与电子分布,使其具有多种形貌、价态、组分,进而可通过改变其理化性质,使其适应土壤-地下水的复杂性,并高效应对多种污染物。为了进一步提高铁锰基纳米材料的迁移能力、修复效率与适应性,降低经济成本,前期研究已从表面修饰、结构重排、多功能材料复合等角度出发,设计并研发了可用于不同污染物与污染场地的纳米修复剂^[9~15]。

本文介绍了铁锰基纳米材料的种类与理化性质,总结了其与多种环境污染物之间的相互作用机制,分析了调控铁锰基纳米材料表面性质与晶体结构的优化合成策略,探讨了铁锰基纳米材料在环境修复中的应用与挑战,并对其未来的研究方向提出了展望。铁锰基纳米材料作为常见的吸附载体与氧化还原主体,充分认知其理化性质、识别与调控表界面活性位点有利于推进其在土壤-地下水污染修复等环境治理领域的应用进程。

2 铁锰基纳米材料的种类与性质

铁、锰作为过渡金属元素,具有局域性很强的d轨

道,铁的最外层电子排布为 $3d^64s^2$,锰的最外层电子排布为 $3d^54s^2$,呈现半充满状态,故而其可通过提供电子或空位的方式,与多种副族元素(氧、硫、磷等)形成无机化合物,或与有机分子形成配合物。此外,d轨道的电子填充情况会影响所形成纳米材料的理化性质(导电性、磁性、氧化还原活性、稳定性等),通过分析材料与污染物d轨道间的电子跃迁情况也可以判断化学反应的发生路径与难易程度。d轨道有以下5种分轨道,即 d_{z^2} 、 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{xy} 、 d_{xz} 和 d_{yz} (图1a),当铁、锰与副族元素或有机分子进行配位时,五重简并的d轨道便会失去简并性,在配体静电场作用下,d轨道分裂为两组或更多组能级。当三重简并(t_2 : d_{xy} 、 d_{xz} 和 d_{yz})轨道的能量低于二重简并(e : d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$)轨道时,便会形成八面体 $[MX_6]$ 晶体场,反之则形成四面体 $[MX_4]$ 晶体场(图1b)。当配体相同时,四面体晶体场的分裂能仅为八面体晶体场的4/9倍,由于四面体晶体场的d轨道未直接指向配体,与配体之间的相互作用不强烈,故而八面体晶体场的稳定性要高于四面体晶体场。此外,d轨道电子的填充情况也会影响所形成化合物的自旋性与电子分布。以 $[MO_6]$ 晶体场为例,前3个d电子优先填充在 t_{2g} 轨道,而对于第4~7个d电子,当分裂能大于配对能时,第4~6个电子会优先填充在 t_{2g} 轨道,此时电子排布为低自旋状态;而分裂能小于配对能时,第4~5个电子会优先占据在能量更高的 e_g 轨道,此时为高自旋状态(图1c)。自旋态的高低与化合物的稳定性、氧化性和还原性均高度相关。因此,由 $[MX_6]$ 、 $[MX_4]$ 晶体场通过共享边或角形成的铁锰基纳米材料具有多种晶相,且具有不同的自旋度、电子分布与原子排布等,进而呈现出不同的物理化学性质。

2.1 零价金属单质

通过物理(球磨)、化学(气相、液相还原)、生物(微生物矿化与植物提取)等方式可制得直径小于100 nm的纳米零价铁(nZVI)与纳米零价锰(nZVM)^[16~21],其标准氧化还原电势分别为-0.44与-1.18 V,故而理论上nZVM比nZVI具有更高的还原能力^[1,22],但在实际污染修复过程中,当污染物的氧化还原电势接近零价铁锰金属的氧化还原电势时,其反应速度很慢,进而无法实现有效修复。此外,较高的还原活性使nZVM和nZVI选择性较差,易与多种环境介质

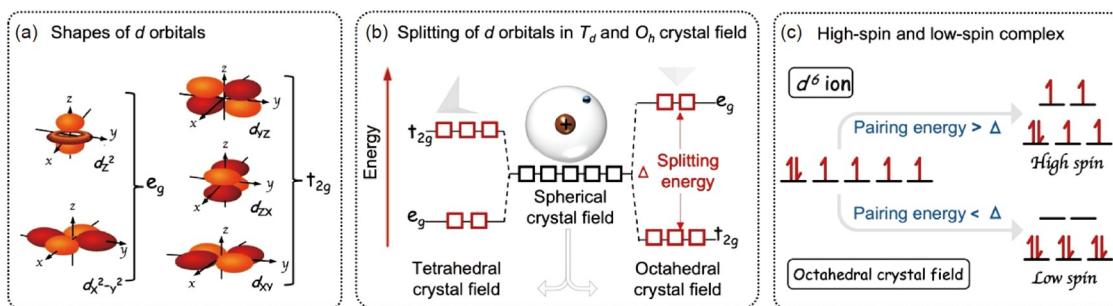


图1 过渡金属元素d轨道的形状及不同晶体场与自旋度配合物的轨道分布. (a) d原子轨道的形状; (b) 四面体与八面体晶体场d轨道的分裂情况; (c) 以八面体晶体场为例, 高自旋与低自旋态的轨道分布(网络版彩图)

Figure 1 Shapes of d orbitals of transition metal elements and the orbital distribution of different crystal fields and spin-state complex. (a) Shape of d orbitals; (b) splitting of d orbitals in the tetrahedral and octahedral crystal field; (c) orbital distribution of high-spin and low-spin state in octahedral crystal field (color online).

(水、氧气和阴阳离子等)发生相互作用, 形成铁锰氧化物、氢氧化物^[23,24], 进而影响nZVI或nZVM与污染物之间的静电作用或络合机制, 改变其对污染物的吸附能力. 例如, nZVI与水反应后生成的大量 H_2 与 OH^- , 使材料表面的酸碱性质发生剧烈改变, 形成具有絮凝作用的络合离子, 如 $Fe(OH)_2^+$ 、 $Fe(OH)^+$ 等, 进而通过共沉淀作用可将重金属去除. 另外, 表面形成的氢氧化物或氧化物壳层会提高nZVI或nZVM的稳定性, 亦或抑制材料内部的电子向污染物传递, 进而影响其整体修复效率. 由于 $Mn(OH)_2$ 的溶解度常数(2.0×10^{-13})高于 $Fe(OH)_2$ (1.8×10^{-15}), 因此, 由氢氧化物引起的表面钝化反应在nZVM表面相对不易发生, 进而其稳定性高于nZVI^[22,25].

2.2 金属氧化物

铁、锰氧化物是地球上最常见的金属氧化物, 在实验室中易于合成, 有利于实现大规模生产. 磁铁矿(Fe_3O_4)和赤铁矿($\gamma-Fe_2O_3$ 、 $\alpha-Fe_2O_3$)是环境领域中最常见的三种铁氧化物. Fe_3O_4 是一种具有混合价态(Fe^{2+} 和 Fe^{3+})、反向尖晶石结构的氧化物. O^{2-} 沿[111]方向以立方紧密堆积方式排列, Fe^{3+} 均匀分布在八面体和四面体间隙中, 而 Fe^{2+} 被放置在剩余的八面体间隙中, 共同构成了面心立方(fcc)单元. 由于八面体位点中的 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 之间存在快速的电子跳跃, 进而使整个晶体具有良好的导电性^[26], 有利于 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的氧化还原循环, 是一种适宜的类芬顿催化剂. 前期研究还发现, $Fe(II)$ 与 $Fe(III)$ 的比值会显著影响 Fe_3O_4 对污染物

的还原效率, 当比值降低时可加速对硝基苯的还原速率, 但对于U(VI)的还原却只能在比值大于0.4时发生^[27]. $\alpha-Fe_2O_3$ 与 $\gamma-Fe_2O_3$ 属于不同晶相, $\gamma-Fe_2O_3$ 是尖晶石结构, 由于八面体单元中存在 Fe^{3+} 空位, 故而部分 Fe^{2+} 会被氧化为 Fe^{3+} 进行补偿, 最终形成了以32个 O^{2-} 、64/3个 Fe^{3+} 与8/3个 Fe 空位为单晶胞的铁氧化物, 其中8个 Fe^{3+} 占据在四面体位点上, 其余的 Fe^{3+} 和 Fe 空位均匀分布在八面体位点上. Fe^{2+} 是非均相芬顿反应中活性更高的催化位点, 故而 $\gamma-Fe_2O_3$ 的催化性能低于 Fe_3O_4 ^[28]. $\alpha-Fe_2O_3$ 是环境条件下热力学最稳定的铁氧化物, O^{2-} 沿[001]方向呈六方紧密堆积(hcp)排列, 由于 Fe^{3+} 规则地占据可用八面体单元空腔的三分之二, 降低了其电阻率. 在酸性和氧气受限的水生环境中, $\alpha-Fe_2O_3$ 表层通过还原溶解形成 Fe^{2+} , 这些 Fe^{2+} 吸附在表面通过驱动表面 Fe^{3+} 的还原, 促进铁氧化还原循环, 增强了催化活性^[29].

常见的锰氧化物主要有 Mn_3O_4 、 Mn_2O_3 和 MnO_2 . Mn_3O_4 是一种尖晶石结构的混合价态氧化物, Mn^{2+} 与 Mn^{3+} 分别占据在 $[MnO_4]$ 单元和 $[MnO_6]$ 单元的空隙, Mn^{3+} 具有的Jahn-Teller效应使其发生四方畸变^[30-32], 在实际应用过程中 Mn^{3+} 易于发生歧化反应, Mn^{2+} 因Jahn-Teller效应也会发生溶解, 进而导致其结构稳定性较差. 研究发现, 通过掺杂来调控Mn-O键的电子态, 可有效抑制Jahn-Teller效应提高纳米材料的稳定性^[33]. Mn_2O_3 是体心立方结构, 属于两性氧化物, 每个单晶胞由32个 Mn^{3+} 与48个 O^{2-} 构成, Mn-O键因Jahn-Teller效应而变长. $[MnO_6]$ 单元中的 Mn^{3+} 其 e_g 轨道仅占据一个

电子, 因此 Mn^{3+} 的电子更加离域, 有利于电子的快速传导, 提高对污染物的催化氧化活性^[34~36]。此外, 有研究表明, 锰氧化物的反应活性取决于Mn的氧化态, 在活化过二硫酸盐时 Mn_2O_3 与 Mn_3O_4 因锰离子的价态多以低价态形式存在, 导致活化能力弱于 MnO_2 ^[37], 但也有研究证明其催化氧化活性为 $\text{Mn}_3\text{O}_4 > \text{Mn}_2\text{O}_3 > \text{MnO}_2$ ^[38]。通常而言, 纳米材料的氧化性随价态的升高而逐渐增强, 因此 MnO_2 的氧化性高于上述两者。因 $[\text{MnO}_6]$ 单元的连接方式以及内部隧道结构的空间排布不同, MnO_2 晶体呈现出不同的隧道或层状结构。例如, $\alpha\text{-MnO}_2$ 、 $\beta\text{-MnO}_2$ 和 $\gamma\text{-MnO}_2$ 分别为 $(1 \times 1)(2 \times 2)$ 、 (1×1) 和 $(1 \times 1)(1 \times 2)$ 的一维隧道结构, 而 $\delta\text{-MnO}_2$ 是二维层状结构, 具有最大的层间距(7 Å)。相比之下, $\alpha\text{-MnO}_2$ 的层间距为1.89和4.60 Å, $\gamma\text{-MnO}_2$ 的层间距为1.89和2.30 Å, 而 $\beta\text{-MnO}_2$ 具有最小的空间间隙, 仅为1.89 Å。研究发现, 较大的层间距可锚定大多数金属阳离子(K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 或 Pb^{2+})^[39]。除 $\delta\text{-MnO}_2$ 中存在部分 Mn^{3+} , 其他晶型二氧化锰中理论上只有 Mn^{4+} , 不同价态Mn离子与O离子的键合方式不同, 会影响到其对污染物的吸附与氧化能力, 并有研究证明锰氧化物中 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的含量对氧化还原与催化性能具有重要影响^[40]。此外, 不同晶型纳米材料中的晶胞个数、中心离子的配位数也存在一定的差异, 进而导致Mn—O键的键长、键角以及键能均存在差异, 从而改变锰氧化物的反应活性。研究发现, MnO_2 催化降解苯酚的能力为: $\alpha\text{-MnO}_2 > \gamma\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2$ ^[8], 但在活化过硫酸盐去除环丙沙星、阿奇霉素等有机污染物时, 由于 $\epsilon\text{-MnO}_2$ 具有最高的羟基官能团含量与最大的比表面积, 其可产生更多的活性氧自由基, 进而具有更高的催化降解效率^[41]。值得注意的是, 锰化合物的毒性随着价态的增高而降低, 因此, 高价态的 MnO_2 毒性要低于其余两者锰氧化物, 更适用于大规模的土壤-地下水污染原位修复。

2.3 金属氢氧化物

在土壤-地下水系统的好氧区以及水位波动区, 铁、锰氢氧化物也是重要的组成成分, 较高的反应活性与较大的比表面积使其通过吸附作用或催化氧化作用影响了众多重金属以及有机污染物的形态与迁移转化。有研究表明, 位于植物根系附近的铁、锰氢氧化物, 除了提供植物生长所需要的微量元素以外, 还可

有效消除多种痕量重金属, 保护生态环境的健康^[10,42]。区别于铁、锰氧化物, FeOOH 与 MnOOH 均只由 $\text{Fe}(\text{O},\text{H})_6$ 或 $\text{Mn}(\text{O},\text{H})_6$ 八面体以共享边或者角的方式进行排列, 从而形成了层状或网状结构, 具有更大的比表面积与吸附能力。羟基氧化铁主要包括针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)、四方针铁矿($\beta\text{-FeOOH}$)、纤铁矿($\gamma\text{-FeOOH}$)和六方纤铁矿($\delta\text{-FeOOH}$), 四者的稳定性排序为网状结构的 $\alpha\text{-FeOOH} >$ 亚稳定相的 $\beta\text{-FeOOH} >$ 层状结构的 $\gamma\text{-FeOOH} >$ 无定型的 $\delta\text{-FeOOH}$, 而 $\delta\text{-FeOOH}$ 是四种羟基氧化铁中唯一具有磁性的晶相^[43~45]。与之类似, 羟基氧化锰常见的晶型也有四种, 即斜方水锰矿($\alpha\text{-MnOOH}$)、六方水锰矿($\beta\text{-MnOOH}$)、水锰矿($\gamma\text{-MnOOH}$)和 $\delta\text{-MnOOH}$ ^[46,47]。因羟基氧化锰中Mn离子均以三价形式存在, Mn^{3+} 的d轨道具有不对称性, 电子更为活跃, 因此, 一维羟基氧化锰的电导率高于 MnO_2 。研究发现, 铁(锰)氢氧化物表面羟基的活性以及羟基密度是决定污染物去除效率的关键因素。表面羟基的形成不仅与金属阳离子的配位相关, 还与构成羟基的活性氧物种相关。例如, 在催化臭氧高效去除水中五氯硝基苯($p\text{CNB}$)的研究中, 材料表面以化学吸附氧为主的羟基氧化铁去除能力远高于以晶格氧为主的羟基氧化锰, 这是由于化学吸附氧上的结构羟基与表面吸附水中的氢离子形成的吸附羟基是活性更高的表面羟基, 有利于臭氧分解形成羟基自由基, 进而提高对 $p\text{CNB}$ 的去除^[48]。

2.4 金属硫化物

S与O属于同一主族元素, 因此金属硫化物与氧化物在多种理化性质方面具有一定的相似性。S原子较强的电负性使其对电子的吸引能力更强, 故由S原子的2p轨道与过渡金属原子的3d轨道形成的物质带隙小于过渡金属氧化物, 使其具有优异的电子传导能力、氧化还原活性与催化活性^[49,50]。相比于金属氧化物, 金属硫化物的强还原活性可进一步降低污染物的危害。在厌氧区、地下含水层以及垃圾废弃池等均已发现了铁锰硫化物的存在。目前分布较为广泛的铁硫化物主要有四方硫铁矿(FeS , mackinawite)、硫复铁矿(Fe_3S_4 , greigite)和黄铁矿(FeS_2 , pyrite), 他们的形成与分布区域、环境温度和pH密切相关。以硫化物产生的主要地点海洋热液系统为例, 在高温、深层区会率先生成 FeS , 而后随着温度的降低逐渐转变为中间产物 Fe_3S_4 ,

最后演变为存在于低温、浅层区的 FeS_2 , 若铁硫化物的成矿区呈现较强的酸性, Fe_3S_4 倾向于形成黄铁矿的同分异构体白铁矿(FeS_2 , *marcasite*), 白铁矿因形成条件较为苛刻在环境中丰度相对较低^[51,52].

FeS 是由四面体单元以边共享构成的层状结构, 层与层之间存在着较弱的氢键^[53], 表面的S缺陷使其呈现亚稳态, 故而稳定性差; 而离域的 $\text{Fe } 3d$ 电子使其具有较强的还原性, 独特的层状结构进一步增强了其还原活性. 过渡态 Fe_3S_4 由八面体和四面体单元共同组成, 晶体结构与 Fe_3O_4 具有一定相似性, 均为反向尖晶石结构, 其中位于四面体位点的 Fe^{2+} 的 d_{z^2} 轨道在 Fe-S 成键中具有很高的贡献, 与 $\text{S } 2p$ 轨道有很强的相互作用, 而八面体位点的 Fe^{2+} 既没有较高的正电荷, 也没有与周围 S^{2-} 形成键合轨道, 故而过量的 Fe^{2+} 会补偿到八面体单元中^[54], 稳定性较差. 黄铁矿(FeS_2)仅由八面体单元构成, 其中低自旋 Fe^{2+} 位于八面体的面中心和角顶, 以共价键合的 S_2^{2-} 二聚体位于立方体的中心和立方体边缘的中点, S^{2-} 的 sp^3 杂化轨道与 Fe^{2+} 的 $d^2\text{sp}^3$ 杂化轨道重叠, 形成了 Fe-S 的成键轨道与反键轨道, 其中2个电子占据在 S-S 键的 σ 轨道, 12个电子占据在 Fe-S 键的 σ 轨道, 反键轨道 σ^* 中没有电子占据^[55]. 由于 Fe^{2+} 的 t_{2g} 轨道与 S^{2-} 的 $3d$ 空轨道重叠, 进而形成了离域的 π 轨道, 具有良好的导电性与还原性^[56].

过渡金属硫化物的带隙主要取决于金属原子的原子层数, 一般原子层数越大, 带隙越小, 进而影响所形成硫化物的化学反应活性. 研究发现锰硫化物比铁硫化物具有更大的还原潜力^[57,58], 其在环境中主要存在三种晶型, 其中, 绿色粉末状的立方岩石型 $\alpha\text{-MnS}$ 晶格内的 Mn^{2+} 全部位于八面体位点, 稳定性较高; 而粉红色的立方闪锌矿型 $\beta\text{-MnS}$ 与六方纤维锌矿 $\gamma\text{-MnS}$ 同属于亚稳态相, 仅在低温范围内稳定存在, 在高压、高温($100\sim 400^\circ\text{C}$)情况下, 便会转变为八面体配位的 $\alpha\text{-MnS}$ ^[59]. $\beta\text{-MnS}$ 与 $\gamma\text{-MnS}$ 均是四面体配位, Mn^{2+} 占据在四面体位点的二分之一处, 四面体单元的存在使晶体表面能更高, 更不稳定, 故而 $\gamma\text{-MnS}$ 的氧化还原电势低于 $\alpha\text{-MnS}$ (-1.618 V vs. 标准氢电极(SHE)与 -1.707 V vs. SHE)^[59-61]. 相比于铁硫化物, MnS 具有一定的毒性, 并不适合大规模用于土壤-地下水系统的原位修复, 但作为一种带隙较大的磁性半导体, 其在电子器件领域有着潜在的应用价值.

2.5 纳米复合材料

2.5.1 原位修饰/负载型纳米复合材料

原位修饰/负载型纳米复合材料中的表面修饰剂与载体等, 可通过降低表面能、调节电子能级结构等方式, 有效提高铁锰基纳米材料的吸附、催化、氧化还原以及选择性. 在无氧与低pH条件下, 溶解态的 Fe(II) 、 Mn(II) 本身具有较强的还原性, 可将多种污染物还原去除. 但随着pH的增加, 六聚体形态的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 会水解形成 FeOH^+ 、 MnOH^+ , 最终生成 Fe(OH)_2 与 Mn(OH)_2 , 导致还原活性有所下降^[62]. 研究发现, 相比于磷酸盐、硫酸盐、碳酸盐、氯化盐等无机盐形式的铁、锰化合物, 通过与有机配体中含氧、含氮、含硫官能团等共享电子形成的金属络合物具有更强氧化还原特性与稳定性, 如草酸盐、焦磷酸盐、柠檬酸盐、羟基羧酸以及天然有机质等^[63-65]. 例如, 由羧酸盐与酚酸盐络合的 Fe(II) , 通过形成 Fe(II)-配体-Cr(VI) 三元复合物有效增强了内圈与外圈络合物的电子转移速率, 进而增强对 Cr(VI) 的还原^[66]; 此外, 有机配体还可通过降低 Fe(II) 的氧化还原电势, 增强对多种污染物的还原能力, 当 Fe(II) 与有机配体的络合作用越强, 所形成络合物的还原活性越强, 主要原因为 Fe(II) 与配体结合后, 配体通过向 Fe(II) 传递电子, 增加了 $\text{Fe } 3d$ 轨道的能量, 进而增加了电子转移的热力学驱动力^[67-70]. 对于 Mn(III) 而言, Mn(IV) 与 Mn(II) 的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的空间不对称性使其具有强氧化性^[71]. 较小的原子半径与较高的电荷使其与有机配体形成的络合物稳定性更高, 同时改变其氧化、催化能力^[72-74]. 例如, 焦磷酸盐(PP)通过取代游离态 Mn(III) 的水合基团, 提高了 $\text{Mn } e_g$ 轨道的相对能量, 使得 Mn(III)-PP 的氧化还原电势有所下降^[72]; 但同时 Mn(III)-PP 通过活化亚硫酸盐产生活性氧自由基, 也可实现对氨基酚、阿特拉津与对氯苯酚等有机污染物的快速降解^[73].

而针对铁锰基纳米材料易于团聚、活性位点利用率不高等问题, 将其负载在其他多功能材料上是解决上述问题的有效措施. 目前常用的载体有碳基材料(石墨烯、碳纳米管、富勒烯等)、稀土氧化物、金属有机框架(MOFs)、共价有机框架(COFs)、分子筛、生物物质大分子(羧甲基纤维素、丝胶蛋白等)^[75-80]. 上述载体均具有较大的比表面积, 可提高活性位点的利

用率, 此外碳基材料与稀土氧化物本身良好的电子传导能力, 在限制纳米颗粒生长、防止团聚的同时, 可提供活性中心的电子转移框架, 载体与铁锰基纳米材料间的电负性差异能够引起金属电子云的偏移, 进而提高导电性、氧化还原与催化性能。MOFs与COFs具备可控的孔道与孔径, 一方面通过尺寸效应可选择性地使目标污染物快速输运到活性位点; 另一方面, 丰富可调的孔隙通过纳米限域效应, 在增强反应活性的同时降低了污染物的生物有效性。分子筛良好的离子交换性与丰富的酸性位点使铁锰基纳米材料除了具备金属催化功能外, 还增加了酸催化功能, 大大增强了其对有机污染物的降解效率^[81-84]。此外, 生物质大分子中丰富的官能团通过调控与污染物的吸附机制、改变纳米复合材料的亲疏水性等提高了其对污染物的去除率与选择性。

2.5.2 原位衍生型纳米复合材料

负载型纳米复合材料虽能有效分散铁锰基纳米颗粒, 提高活性组分的利用率, 降低使用成本, 但是载体本身的水和热稳定性、机械稳定性与力学性能等也会影响其在环境应用中的性能。例如, 生物质大分子在实际应用过程中可能会被微生物摄食, 碳基材料因本身与纳米颗粒间的相互作用较弱, 简单的复合也容易导致纳米颗粒发生聚集, 同时纳米颗粒在实际应用过程中可能因环境基质中较高的离子强度而发生脱落; 而大部分MOFs与COFs稳定性较差, 尤其是在水溶液中或紫外光照射下, 导致其无法大规模用于环境污染修复。原位衍生制备的纳米材料可进一步提高负载型纳米材料的化学活性, 并解决稳定性差这一重要问题, 前期研究发现通过热转化与化学转化两种方式, MOFs可转化为兼备高稳定性、高孔隙率与高电导率的衍生材料, 如金属氧化物、硫化物、氮化物、磷化物以及多组分复合材料等^[85-88]。此外, 将多巴胺、葡萄糖、环糊精等有机大分子与过渡金属离子通过室温搅拌、离心收集后, 再进行热解/煅烧反应, 可生成单原子型纳米复合材料, 当纳米晶体的尺寸降低到原子尺度时, 其能级结构与电子结构会发生根本性变化, 原子表面具有更多活性更高的悬键, 纳米材料具有更高的反应活性与选择性。此外, 单原子与其他金属或非金属元素的较强配位作用, 也使其稳定性大大提升^[89-91]。

3 铁锰基纳米材料与环境污染物间的相互作用

由于农业、工业等人类活动的影响, 土壤-地下水系统普遍受到多种污染物的污染, 包括重金属、类金属、放射性核素、有机污染物以及新污染物等, 这些污染物通常具有生物蓄积性、持久性、毒性和致死性, 对生态平衡与生命体的正常生长造成了严峻的威胁。铁锰基纳米材料具有丰富可调的理化性质、广泛赋存于多种土壤-地下水体系, 通过吸附、沉淀、氧化、还原以及催化等方式可有效去除多种环境污染物, 在原位/异位修复中被广泛使用(图2)。本节将从不同种类污染物出发, 归纳、总结其目前常用的修复技术与铁锰基纳米材料, 并揭示材料的理化特性与污染物去除性能间的内在联系。

3.1 重金属

沉积物是重金属最大的储存空间, 通过扰乱河流和湖泊的正常功能, 引发水化学条件的变化, 进而使重金属迁移到上覆水中并被生物体利用。目前被广泛关注的重金属主要有铅(Pb)、汞(Hg)、铜(Cu)、锌(Zn)、镍(Ni)和镉(Cd)。研究表明, 铁锰基纳米材料去除重金属的主要机制有静电作用、阳离子- π 作用、离子交换、表面沉淀与化学络合(图3)。静电作用是指通过分子间作用力(静电力、诱导力和色散力)使重金属吸附在表面, 或扩散到纳米材料的孔隙中, 其去除效率通常与纳米材料的比表面积、孔隙体积和表面带电性相关。当将铁锰基纳米材料负载在具有芳香性体系的材料(碳基材料、天然有机质或其他有机大分子等)上时, 阳离子(Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+})可通过与共轭 π 电子云之间相互作用被大量富集在材料表面^[92-95], 这种作用方式称为阳离子- π 作用, 常常发生于纳米复合材料中。由于 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 等都属于软路易斯酸, 表面富含路易斯碱配体(巯基或氨基等)的铁锰硫化物、氧化物等通过化学络合作用可将其去除^[95-98]。铁锰氧化物的表面通常富含含氧官能团(如羟基), 通过与重金属的孤对电子形成配位键而完成吸附, 依据表面铁或锰原子的配位情况, 可形成不同配位的羟基(单配位、双配位和三配位), 进而调节对重金属的吸附能力^[99,100]。在用四方硫铁矿(FeS)去除 Ni^{2+} 或 Cu^{2+} 时, Ni^{2+} 或 Cu^{2+} 与 Fe^{2+} 通过离子交换作用, 最终以 $[\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x]\text{S}$

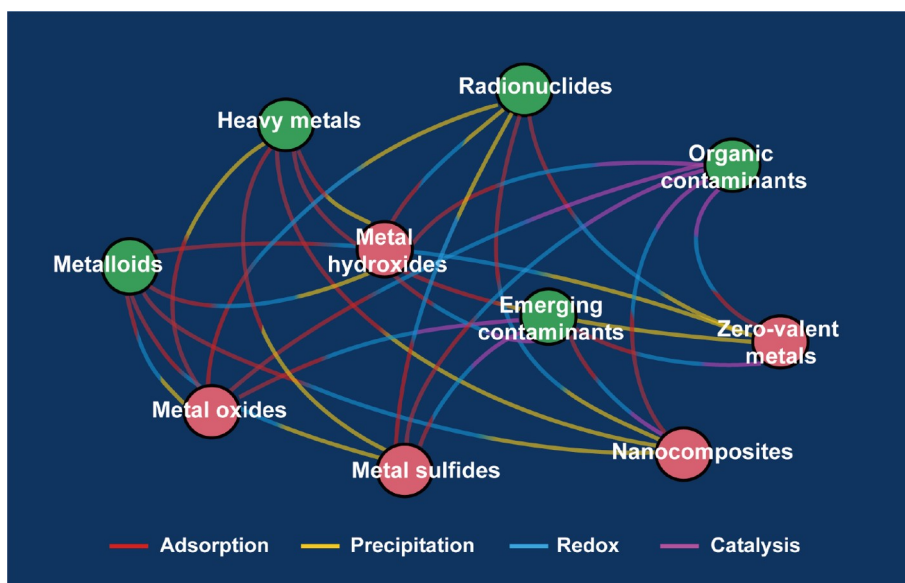


图 2 铁锰基纳米材料通过吸附、沉淀、氧化还原与催化去除重金属、类金属、放射性核素、有机污染物、新污染物等环境污染物的示意图(网络版彩图)

Figure 2 A schematic diagram for the removal of environmental contaminants (*i.e.*, heavy metals, metalloids, radionuclides, organic contaminants, and emerging contaminants) by adsorption, precipitation, redox and catalysis on Fe/Mn-based nanomaterials (color online).

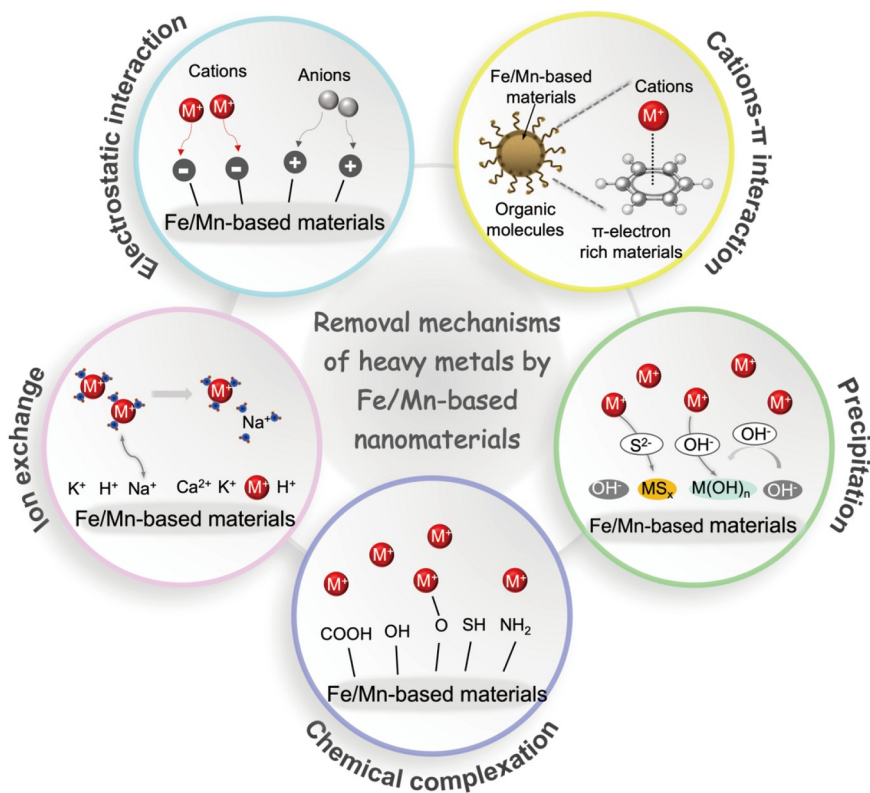


图 3 铁锰基纳米材料去除重金属的主要机制: 静电作用、阳离子- π 作用、离子交换、表面沉淀和化学络合(网络版彩图)

Figure 3 Removal mechanisms of heavy metals by Fe/Mn-based nanomaterials: electrostatic interaction, cations- π interaction, ion exchange, precipitation, and chemical complexation (color online).

固溶体的形式而被固定^[101~103]。与此同时, Ni^{2+} 或 Cu^{2+} 也可以与溶解出的 S^{2-} 发生相互作用, 而后以共沉淀的形式被去除。因此, 铁锰基纳米材料对重金属的去除方式与能力, 与纳米材料的表面官能团种类、原子配位、电子结构以及重金属自身的带电性、水解反应等均密切相关。

3.2 类金属

随着工业和农业活动的急剧增加, 在自然矿物中存在的砷(As)、硒(Se)、铬(Cr)和锑(Sb)等有毒类金属被重新释放到环境中。类金属具有多种氧化还原态, 其迁移性与毒性高度依赖自身的价态。例如, As(III)与Sb(III)的毒性远高于As(V)与Sb(V), 而对于Se与Cr来说, 高价态Se(VI)、Cr(VI)相比于低价态的存在形式, 不仅毒性高, 溶解性、迁移性更加优异。因此, 仅通过吸附作用将其固存于纳米材料中并不能降低环境风险。在常见的环境介质中, 类金属表面通常带有大量负电荷, 故而表面带正电荷的铁锰基纳米材料可通过静电作用对其完成吸附。除此之外, 以往的研究发现铁锰基纳米材料表面含有大量的羟基, 与类金属可发生强化学络合作用, 进而增强吸附。但同时值得注意的是, 高价态的类金属可以当做“配体”促进纳米颗粒的溶解, 降低纳米材料的稳定性, 进而促进了载带污染物的铁锰基纳米材料的迁移和转化, 引发污染范围的进一步扩大^[104]。因此, 在进行污染修复时, 纳米材料的稳定性与反应活性均是重要考量指标。

类金属的价态是影响其毒性的主要因素, 因此选用具有适宜氧化还原活性的纳米修复剂至关重要。As(V)在有氧条件下可稳定存在, 但高毒性的As(III)仅存在于缺氧或厌氧条件下, 故而通过吸附-氧化两步法去除As是降低其环境风险的最佳途径。铁锰基纳米材料表面丰富的羟基可有效完成对As的吸附, 而后利用自身的氧化性或在光照、水或氧化剂等协同作用下产生活性氧物种(羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ 、超氧自由基 $\cdot\text{O}_2$ 、硫酸根自由基 $\cdot\text{SO}_4$ 和单线态氧 $^1\text{O}_2$ 等), 将As(III)氧化成低毒的As(V)并固定在纳米材料表面。目前常用的铁锰基纳米材料包括二氧化锰、含有Fe(II)/Fe(III)或Mn(II)/Mn(III)氧化还原对的铁锰基氧化物、硫化物等, 此去除方式同样适用于Sb^[105~107]。除此之外, 由于 As_2S_3 的溶解度很低, 也可通过还原固定的方式降低As的环境风险, 因此前期也有大量研究证明铁硫化物是去除As污

染的优异修复剂。与As、Sb相反, Se与Cr需通过吸附-还原-沉淀三步法降低其环境毒性^[108,109]。纳米零价铁、硫化纳米零价铁、铁锰硫化物等已被证实在实验室水平对上述类金属具有良好的还原效率。铁锰基硫化物虽具有较强的还原效率, 但其表面通常因含有丰富的巯基而带有大量负电荷, 故而静电斥力会抑制类金属吸附在材料表面, 进而影响整体的去除效率, 因此如何提升其对类金属的吸附、解决限速步骤是攻克关键。除了类金属, 放射性核素、有机污染物与新污染物等也难以仅通过吸附被去除, 催化、氧化还原等反应是降低其环境风险的关键手段, 以下将逐一详细介绍每类污染物的主要修复方式。

3.3 放射性核素

随着核科学技术的不断发展, 核电站产生的放射性废水和固体废弃物被排放到环境中, 与类金属相似, 放射性元素铀(U)、镎(Np)、钚(Pu)、镅(Am)和锿(Er)等的流动性和毒性与其价态高度相关, 严重危害生态安全和人体健康^[110,111]。以U与Tc为例, 高价态的U(VI)和Tc(VII)与相应低价态的相比在碱性条件下具有更高的流动性和溶解性, 常见的反应渗透墙中的纳米材料对其吸附亲和力很低^[112,113]。因此, 放射性核素的去除需要环境修复剂同时满足优异的吸附性能与还原性能。研究发现具有强还原性的纳米零价铁、硫化纳米零价铁以及铁硫化物, 可通过将U(VI)或Tc(VII)还原为U(IV)或Tc(IV), 抑制U(IV)或Tc(IV)的再氧化, 并将还原产物U(IV)或Tc(IV)固定在纳米材料表面等多步反应, 大大降低其环境风险, 相似的研究结果在铁硫化物对Re(VII)的固定中亦得到了证实^[114,115]。与其他还原性铁锰基纳米材料相比, 铁锰硫化物因S(-II)的存在, 与放射性核素可形成溶解度更低的硫化产物, 进而降低了其迁移性。此外, 由于铁硫化物可作为牺牲剂捕获介质中的氧化性物质, 以及所形成的硫化产物的再次氧化必须先经历相应的氧化物晶相, 故而显著降低了再氧化的发生率^[116]。

3.4 有机污染物

工业化的飞速发展使多种有机污染物, 包括卤代烃、染料、石油烃、多环芳烃、酚类化合物和硝基化合物等, 扩散到土壤-地下水中。因其生物蓄积性、持久性、致癌性和毒性, 生态平衡和人体健康受到了威

胁. 区别于无机污染物的去除, 有机污染物通过氧化、还原或催化驱动的降解过程更为复杂. 对于酚类化合物、多环芳烃和部分染料(如亚甲基蓝)等污染物多采用氧化降解方式, 主要有以下三种途径: 一是污染物直接将电子传递给纳米材料而发生的氧化过程(图4a); 二是非自由基氧化, 即纳米材料作为电子穿梭体, 介导污染物将电子传递给过硫酸盐(PS), 通过产生单线态氧($^1\text{O}_2$)来实现对污染物的氧化降解和PS的分解(图4b); 三是自由基氧化, 即纳米材料通过催化 H_2O_2 、 O_2 、 O_3 和PS等, 产生活性自由基(如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2$ 和 $\cdot\text{SO}_4$)对污染物进行降解(图4c). 在众多铁锰基纳米材料中, MnO_2 具有较高的氧化还原电位($E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = 1.224 \text{ V}$), 接近 $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 的标准电极电位(1.229 V), 因此对环境广泛存在的无机污染物(如Cr(III)、As(III)、Se(IV)等)和部分有机污染物(酚类和苯胺类等)具有良好的氧化性^[117], 可通过直接的电子转移将污染物去除. 但对于化学组成较为复杂的有机污染物, 仅通过两者之间的电子传递无法有效将其降解. 芬顿反应与过硫酸盐活化反应是目前常用的高级氧化技术, 可通过产生具有强氧化性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)与硫酸根自由基($\cdot\text{SO}_4$)等, 将绝大多数有机污染物氧化降解为 CO_2 和 H_2O (图4c). 但 $\cdot\text{OH}$ 与 $\cdot\text{SO}_4$ 选择性较差, 常与土壤-地下水体系中的氯离子、磷酸根离子和天然有机质等发生相互作用, 进而抑制了对污染物的修复. 此外, 在土壤-地下水的修复中, 氧化剂和修复剂往往需要在环境介质中进行传输, 故而两者的稳定性也是重要考虑指标, 相比较而言, PS的半衰期更长, 更适用于土壤、地下含水层中难溶性有机污染物的溶解-降解-再溶解修复过程, 因此, 目前更为推荐的氧化剂为PS. 前期研究还发现, 不同的PS与铁锰基纳米材料能够以电子转移介导的非自由基氧化作用降解多种污染物(图4b), 进一步提高其对污染物的选择性氧化与降解效率. 例如, 利用不同晶型的二氧化锰($\alpha\text{-MnO}_2$ 与 $\beta\text{-MnO}_2$)活化过二硫酸盐(PDS)降解有机污染物时, $\cdot\text{SO}_4$ 和 $\cdot\text{OH}$ 是 $\alpha\text{-MnO}_2$ 的主要活化产物, 而 $\beta\text{-MnO}_2$ 活化PDS仅能产生 $^1\text{O}_2$ ^[118,119]. Huang等和Zhang等^[120,121]发现Fe掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 催化过一硫酸盐(PMS)降解双酚A时主要以电子转移方式完成, 但 MnFe_2O_4 与 $\text{Mn}_{1.8}\text{Fe}_{1.2}\text{O}_4$ 活化PMS降解双酚A时, 其降解过程主要由自由基($\cdot\text{SO}_4$ 和 $\cdot\text{OH}$)控制. 因此, 铁锰基纳米材料降解有机污染物的反应路径与材料和有机污染物间的氧化还原电势差以及电子转移活性等性质均

相关. 近期, 高价态的金属配合物如 $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ 和 $\text{Co}^{\text{IV}}=\text{O}$ 等也被证明对多种污染物具有良好的氧化效果^[122,123].

对于高卤代烃、石油烃和硝基化合物而言, 由于C-Cl、C- NO_2 的氧化断裂需要很高的氧化电位(>2 V), 而还原断裂却容易很多, 因此对于此类污染物多采用还原降解方式. 前期研究发现, 强还原性的铁锰基纳米材料(如纳米零价铁、硫化纳米零价铁、铁硫化物等)可通过污染物与材料间的电子转移, 以还原脱氯、脱硝、脱溴等方式高效降解有机污染物(图5a). 除此之外, 在土壤-地下水污染修复过程中, 当 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$ 与纳米材料的亲和力高于污染物时, 纳米材料会优先将电子传递给 $\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$, 通过产生还原性更强的原子氢($\cdot\text{H}$)或水合电子(e_{aq}^-)将污染物降解. 在铁锰基纳米材料的实际修复应用中, 上述两种途径通常是共同发生的. 例如, 对卤代烃的还原降解通常包含以下两个路径: 氢解反应(直接电子转移)与 $\alpha/\beta\text{-H}$ 消除反应($\cdot\text{H}$ 等自由基作为亲核试剂, 发生消除反应). 与PS的活化类似, 纳米材料的理化性质与污染物的化学结构特性各不相同, 导致在降解同一种污染物时, 其反应机制、反应路径与反应产物也存在明显不同. 例如, nZVI降解三氯乙烯(TCE)生成乙烯时, 其还原路径有以下三种: (1) TCE通过 $\beta\text{-H}$ 消除生成乙烯(三氯乙烯 $\rightarrow$ 氯乙烯 $\rightarrow$ 乙炔 $\rightarrow$ 乙烯); (2) TCE通过氢解作用生成乙烯(三氯乙烯 $\rightarrow$ 顺式二氯乙烯 $\rightarrow$ 氯乙烯 $\rightarrow$ 乙烯); (3) 乙炔通过氢解作用形成乙烯. 但nZVI与水极易发生析氢反应, 导致 $\cdot\text{H}$ 的利用率不高, 消耗了材料内部的大量电子, 使得电子利用率仅占3%~5%^[124,125]. 由于铁硫化物与 $\cdot\text{H}$ 具有很强的结合力, 有效抑制了 $\cdot\text{H}$ 重组形成 H_2 , 进而大大提高了电子利用率, 因此, 铁硫化物或S-nZVI去除有机污染物的主导机制为 $\beta\text{-H}$ 消除^[126,127], 其对有机污染物的还原降解效率更高. 此外, Farrell等^[128]还发现, 利用nZVI还原TCE和四氯乙烯(PCE)时, 在PCE降解中氢解作用占主导, 而在TCE的脱氯过程中氢解作用和 $\beta\text{-H}$ 消除反应贡献度相当. 类似地, 硝基化合物(硝基苯和硝基芳香族化合物等)也已被证实可在nZVI表面可实现有效的降解, 其还原途径可能有以下三种: (1) 硝基还原(转化为氨基); (2) 羟乙基裂解; (3) NO_2 基团脱硝^[125]. 因此, 铁锰基纳米材料对有机污染物的还原降解主要受三个指标控制, 分别为: (1) 目标污染物与材料表面的传质与结合能力; (2) 纳米材料的电子转移能力; (3) 目标污染物的化学结构特性^[129].

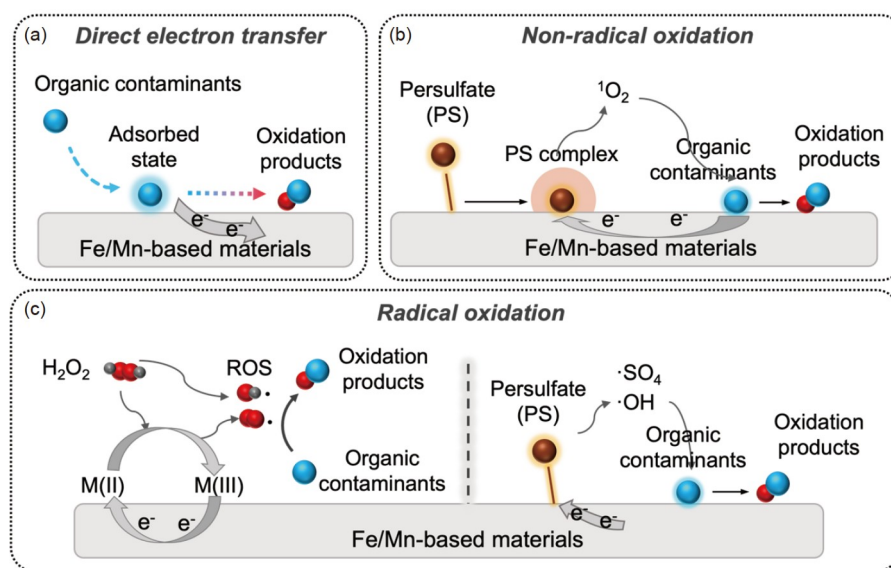


图4 铁锰基纳米材料氧化降解有机污染物的机制示意图。(a) 污染物将电子传递给纳米材料实现污染物氧化降解; (b) 过硫酸盐/铁锰基纳米材料体系通过非自由基路径氧化降解污染物; (c) 通过芬顿反应与过硫酸盐活性反应产生活性氧自由基氧化降解污染物(网络版彩图)

Figure 4 Schematic diagram of oxidative degradation mechanism of organic contaminants by Fe/Mn-based nanomaterials. (a) Direct electron transfer from contaminants to nanomaterials; (b) contaminant oxidation by non-radical oxidation pathway in a PS/nanomaterials system; (c) contaminant oxidation by reactive oxygen radicals (ROS) originated from Fenton reaction and persulfate (PS) activation reaction (color online).

除了电子转移驱动的化学还原, 在土壤-地下水的厌氧环境中, 也会存在自由基还原驱动的降解过程。例如, 自然水体在光照或者宇宙射线的作用下可产生水合电子(e_{aq}^-)。在溶解性无机及有机化合物(如 Fe^{2+} 、有机色素与酚类等)的作用下, 每克海水每分钟便能产生130~1500个 e_{aq}^- [130,131]。而且 e_{aq}^- 较低的还原电位(-2.9 V)以及较长的半衰期, 使其对水体中的多种有机污染物具有良好的降解作用。但在实际土壤-地下水污染的原位修复中, 由于光辐射需要消耗较高的能量且难以实现紫外光的持续照射等, 由此种方式产生 e_{aq}^- 的还原降解技术目前多用于污水与废水处理中。此外, 当电子束辐照水体时, 还会产生另一种强还原性自由基—— $\cdot H$, 其稳态产额比 e_{aq}^- 低2.1, 仅为0.6, 但 $\cdot H$ 可以在铁锰基纳米材料的活化下产生, 进而更适合原位污染修复。研究发现, 通过活化过氧化氢、硫酸盐、羧酸盐、醇类等, 也可以产生具有强还原性的自由基——三氧化硫阴离子自由基($SO_3\cdot^-$)、羧基阴离子自由基($CO_2\cdot^-$)、超氧阴离子自由基($O_2\cdot^-$)和醇自由基等, 可高效降解多种有机污染物 [132~135] (图5b)。目前常用的活化技术有紫外、微波、电子束和超声波等, 但此类技术在土壤-地下水修复中可能会对生态系统

造成一定影响。为了实现绿色、安全的高级还原修复技术, 铁锰基纳米材料是非均相体系下的理想活化剂, 不仅可以持续地提供金属离子, 也具有更久的半衰期, 可以长期稳定地降解污染物。前期有部分研究发现在厌氧环境中, 无定形态的 MnO_2 可以活化 H_2O_2 产生 $O_2\cdot^-$ 、 $HO_2\cdot^-$ 与 $\cdot H$, 并对四氯化碳(CT)具有良好的降解效率 [136]。Gao等 [137] 也发现在热活化PS过程中加入乙醇, 无氧条件下可产生醇自由基, 进而高效还原降解三氯乙酸(TCA)与CT。目前, 对于高级还原技术的开发尚不健全, 很多技术存在需要引入光、热、电等, 而这些活化手段并不能大规模用于土壤-地下水修复。因此, 后续需在活化剂与活化方式两方面开展进一步研究。

3.5 新污染物

新污染物虽在环境中含量不高, 但其迁移转化路径复杂, 可通过多种暴露途径, 如空气、皮肤和饮食等对人体健康产生影响。目前, 在国际上可被归属为新污染物的有: 内分泌干扰物(EDCs)、药品与个人护理用品(PPCPs)、全氟化合物(PFCs)、溴代阻燃剂(BFRs)和微塑料等 [125], 其中全氟化合物和微塑料是目

前的研究难点与热点。由于全氟化合物主链中的高电负性F原子降低了官能团的电子密度(即全氟辛酸磺酸的 $-\text{SO}_3$ 和PFOA中的 $-\text{CO}_2$)，保护了官能团免受氧化攻击，进而使其化学稳定性极高难以降解^[138]，典型的芬顿反应已不能将其有效降解。前期研究曾利用Fe/AC催化活化PS产生 $\cdot\text{SO}_4$ ，成功将去除PFOA的活化能由66.8降低至13.2 kJ/mol，但降解率仅达到了61.7%^[139]。而后通过将NiFe合金与AC进行复合，在加热的条件下(50℃)将PFOS的去除率提高到了94%，但加热体系并不适用于土壤-地下水体系的原位修复^[140]。相比较而言，通过改变纳米材料的活性组分，同时触发氧化与

还原过程相结合，可大大提高对PFCs的降解(图6a)。例如，Mitchell等^[141]开发了一种基于催化 H_2O_2 的改性芬顿反应，利用可溶性铁、铁螯合物与铁矿物催化 H_2O_2 分解产生了多种活性氧物质($\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{HO}_2$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 与 $\text{HO}_2^{\cdot-}$)，其中 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 与 $\text{HO}_2^{\cdot-}$ 作为还原剂，通过氧化-还原耦合作用对PFOA实现了高达94%的去除率。

随着塑料制品的大量使用与丢弃，包括纳米塑料在内的塑料颗粒在环境因素下被不断释放。微纳塑料可与多种重金属或有机污染物发生相互作用，从而作为载体载带污染物进入生物群落，引发二次污染与毒性^[142]。环境中广泛存在的铁锰基纳米材料对微纳塑料

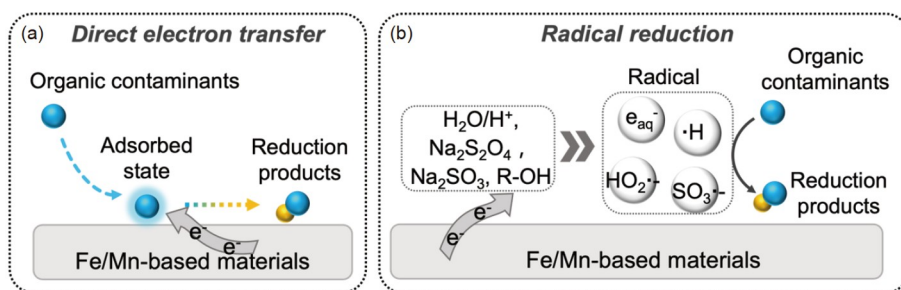


图5 铁锰基纳米材料还原降解有机污染物的机制示意图。(a) 纳米材料将电子传递给污染物实现污染物还原降解；(b) 通过活化还原剂产生还原性自由基还原降解污染物(网络版彩图)

Figure 5 Schematic diagram of reductive degradation mechanism of organic contaminants by Fe/Mn-based nanomaterials. (a) Direct electron transfer from nanomaterials to contaminants; (b) contaminant reduction by reductive free radicals through the activation of reducing agents (color online).

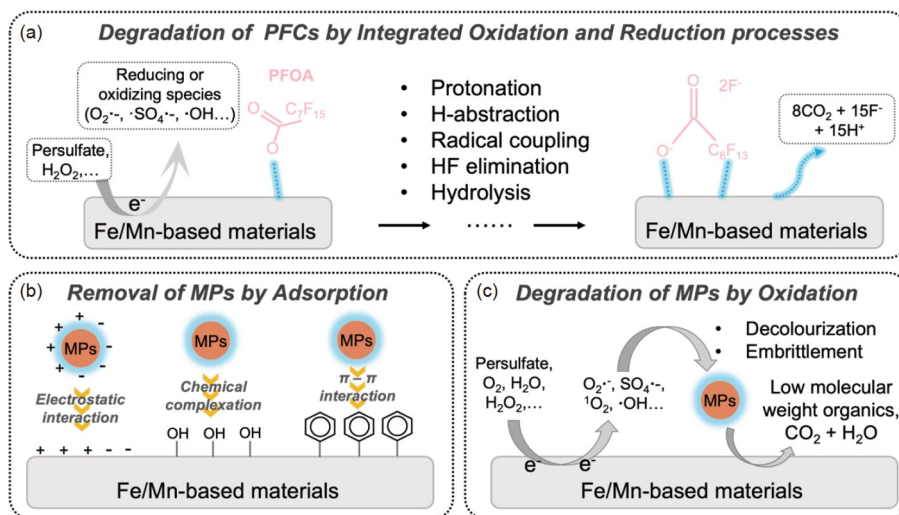


图6 铁锰基纳米材料在新污染物治理中的应用。(a) 通过氧化与还原过程相结合降解全氟化合物；(b) 通过吸附作用去除微塑料；(c) 通过氧化作用降解微塑料(网络版彩图)

Figure 6 Application of Fe/Mn-based nanomaterials in emerging contaminant treatment. (a) Degradation of perfluorinated compounds (PFCs) by integrated oxidation and reduction processes; (b) removal of microplastics (MPs) by adsorption; (c) degradation of MPs by oxidation (color online).

具有一定的吸附与老化作用^[143]。例如, 赋存于湖口和河口沉积物中的黄铁矿在频繁的水位波动以及光照作用下, 可通过产生活性氧自由基形成典型的光老化环境, 从而使微纳塑料发生老化氧化, 显著改变其理化性质, 如表面粗糙度、含氧官能团与表面负电荷等的增加^[144]。此外, 针铁矿、磁铁矿、高岭石与蒙脱石等通过静电吸引和配体交换等作用对老化微塑料具有较高的吸附能力。目前, 对于微塑料的去除机制主要包括吸附和氧化降解(图6b, c), 但单纯的吸附捕获或将其进行转移并不能降低其环境风险。研究发现, 利用光催化、臭氧基或芬顿基等高级氧化技术是有效降解和消除水性介质中微塑料的途径之一。此技术可导致聚合物破裂、支化和交联, 从而发生永久性的化学变化, 如脱色和脆化^[100,145,146]。综上所述, 对于毒性大、难降解、可生化性差的新污染物, 借助高级氧化/还原技术是将其转化为毒性更低或简单分子的有效手段, 未来应多关注通过调控铁锰基纳米材料的电子结构、改变其光电性质的优化合成策略, 以实现强反应活性自由基的大量产生。

4 铁锰基纳米材料在环境污染修复中的应用与问题

真实污染场地通常具有分布范围广、占地面积大、污染情况复杂等特点, 相比实验室研究具有更多的不确定性以及实施难度。因此, 对于真实污染场地修复的考察同等重要。铁锰基纳米材料因其对多种污染物的去除具有高效而廉价的应用价值, 自20世纪初开始被广泛使用。本部分以铁锰基纳米材料为环境修复剂, 归纳、整理了2017~2022年内公开性文档中记录的污染场地修复案例^[147~177]。此外, 详细分析了抑制铁锰基纳米材料广泛用于实际污染场地修复的三大主要问题(迁移、老化与回收)。

4.1 铁锰基纳米材料在环境中的应用

由于nZVI与活性炭(AC)具备无毒、反应活性高、比表面积大等优势, 是目前用于土壤与地下水污染修复的主要材料, 已在全球范围内进行了多项现场研究。为了使修复工艺更加高效、绿色、经济, 近几年也逐渐开展了其他铁锰基纳米材料的现场演示研究, 如硫化零价铁(S-nZVI)、铁锰(氢)氧化物、二元金

属氧化物等(表1)。前期修复工程借助羧甲基纤维素、淀粉、壳聚糖等稳定剂, 有效解决了nZVI选择性低、迁移性差等瓶颈, 但依然面临由析氢反应导致的电子利用率低、寿命差等问题。疏水性的S-nZVI通过抑制·H重组形成H₂, 大大提高了nZVI的寿命与反应活性, 并在加拿大萨尼亚地区的氯化溶剂污染场地呈现出良好的修复效果。针铁矿纳米颗粒因良好的迁移性与优异的吸附能力在重金属、放射性核素、有机污染物等场地也实现了良好的修复效果。此外, 将Fe-Mn二元氧化物作为纳米修复剂投入到重金属与类金属污染场地时, 也得到了比采用单相金属氧化物更好的修复效率。对于PFAS与微塑料等新污染物, 目前现有的修复技术主要是吸附作用。因为大多数铁锰基纳米材料在环境中表面带负电, PFAS也以阴离子形态存在, 进而使得未经改性的铁锰基纳米材料对PFAS亲和性很低。而对于土壤与地下水中微塑料的去除, 修复技术主要为膜过滤与吸附。

4.2 铁锰基纳米材料在环境污染修复中的问题

4.2.1 铁锰基纳米材料在环境中的迁移

高反应活性的铁锰基纳米材料在多种环境介质的干扰下, 易于团聚或被截留在含水层介质表面, 无法到达目标污染区域, 进而降低了对污染物的修复效率。研究发现, 迁移性主要受自身理化性质(尺寸、化学组成、表面特性)、环境介质水化学条件(pH、离子强度、溶解性有机质等)、水力学条件(流速、流向和水分含量)和环境基质的组成与结构异质性等影响^[178]。铁锰基纳米材料除了因较大的比表面积与高表面能易于导致颗粒间发生团聚, 类似nZVI一类的磁性纳米材料, 较强的磁吸力也会增加其聚集程度^[163]。此外, 铁锰基纳米材料表面官能团的亲疏水性也会影响纳米颗粒的迁移性。例如, 铁(锰)氧化物与氢氧化物表面富含具有强亲水性的羟基, 进而增强了其在水环境中的分散与稳定^[179]。另外, 环境中广泛存在的氧化因子与硫化因子, 通过化学转化作用, 在原始材料表面形成的金属氧化物或硫化物壳层也会影响纳米材料的聚集性。地下含水层介质通常呈负电, 因此表面带正电荷的金属氧化物因静电作用会被固定在介质表面, 进而降低其迁移性^[180]。环境中大量存在的阳离子与有机物等也会影响纳米颗粒的迁移性^[181,182]。例如, HA通过空间位阻效应与静电斥力增强了MnO₂、 α -FeOOH与Fe₂O₃的迁

表 1 2017~2022年内以铁锰基纳米材料用于实际污染场地修复的工程案例

Table 1 Engineering cases of contaminated site remediations by Fe/Mn-based nanomaterials during 2017–2022

场地位置及年份	修复规模	污染介质	污染源	纳米材料的种类
Spolchemie 1, 捷克, 2017 ^[147]	中试规模	地下水	四氯乙烯、三氯乙烯、二氯乙烷	纳米零价铁
Spolchemie 2, 捷克, 2017 ^[148]	中试规模	地下水	苯系物, 主要是甲苯	纳米针铁矿
工业园区, 瑞士, 2017 ^[149]	中试规模	地下水	四氯乙烯、三氯乙烯、六氯乙烷	纳米零价铁(FerMEG12)
Bakassagyrmát, 匈牙利, 2017 ^[150]	中试规模	地下水	四氯乙烯、三氯乙烯、二氯乙烷	羧甲基纤维素-纳米零价铁
Nirastur, 西班牙, 2017 ^[151]	中试规模	地下水	砷	纳米零价铁(NANOFE STAR)
废弃电镀厂, 中国, 2017 ^[152]	场地规模	土壤	铬、锌	草酸、硫酸亚铁
17-02污染区, 中国, 2018 ^[153]	场地规模	土壤	多环芳烃	硫酸亚铁、柠檬酸
露天矿井, 美国, 2019 ^[154]	场地规模	地下水	砷	硫酸亚铁
铀尾矿区, 中国, 2019 ^[155]	中试规模	土壤	铀	柠檬酸、氯化铁
煤气厂附近, 中国, 2019 ^[156]	中试规模	土壤	多环芳烃	纳米零价铁、过硫酸盐
矿区干洗厂, 德国, 2020 ^[157]	中试规模	地下水	四氯乙烯	纳米零价铁
帕特里空军基地, 美国, 2020 ^[158]	场地规模	地下水	三氯乙烯	乳化的纳米零价铁
氯化溶剂厂, 加拿大, 2020 ^[159]	场地规模	地下水	三氯乙烯、四氯化碳、氯仿	羧甲基纤维素-硫化纳米零价铁
车辆维修厂, 中国, 2020 ^[160]	场地规模	地下水	三氯乙烯、三氯乙烷	生物炭-纳米零价铁
Freeman site, 美国, 2020 ^[161]	场地规模	土壤、地下水	苯系物	纳米零价铁、高锰酸盐
电镀厂场地, 中国, 2020 ^[162]	场地规模	地下水	铬	铁/铝合金双金属
污染场地, 西班牙, 2020 ^[163]	中试规模	土壤	砷、多环芳烃	四氧化三铁
Gunnar矿区, 加拿大, 2020 ^[164]	中试规模	地下水	铀、镭、砷、硒	水合氧化铁
矿区下游农田, 中国, 2020 ^[165]	场地规模	稻田土壤	砷、镉	铁锰二元氧化物
电镀车间, 中国, 2021 ^[166]	场地规模	土壤	铬	硫酸亚铁、硫化钠
垃圾场, 阿根廷, 2021 ^[167]	场地规模	土壤	六氯环己烷	柠檬酸-Fe(II)
Nitrastur site, 西班牙, 2021 ^[168]	场地规模	地下水	锌、铅、铜	纳米针铁矿、腐殖酸
陕西潼关县矿区, 中国, 2021 ^[169]	中试规模	土壤	铅、铜	Fe/Mn-Al-WTR复合物
Hanford site, 美国, 2021 ^[170]	场地规模	地下水、底泥	镉、铀	纳米零价铁、硫化纳米零价铁
Spolchemie I, 捷克, 2021 ^[171]	场地规模	地下水	四氯乙烯、三氯乙烯、六氯乙烷	乙二醇-纳米零价铁
Woosan工业区, 韩国, 2021 ^[172]	场地规模	地下水	三氯乙烯	纳米零价铁
废弃铬盐工厂, 中国, 2022 ^[173]	场地规模	土壤	铬	纳米零价铁
多瑙河下游, 奥地利, 2022 ^[174]	场地规模	地下水	多环芳烃与苯系物	活性炭-纳米零价铁
砷-锑-金矿区, 伊朗, 2022 ^[175]	场地规模	地下水	砷	铁氧化物
农药化工厂附近, 中国, 2022 ^[176]	中试规模	土壤	芳香烃	生物炭-纳米零价铁
废弃化工厂, 中国, 2022 ^[177]	场地规模	土壤	砷、铅	Fe-Mn-Mg(OH) ₂ 复合物

移能力^[181], 而Ca²⁺、Ba²⁺、Sr²⁺等阳离子一方面可通过压缩带相反电荷胶体的双电层, 减少颗粒间的静电排斥作用, 促使纳米颗粒团聚和沉淀; 另一方面通过与有机分子作用后, 借助桥联作用也可增强或抑制纳米颗粒的聚集, 从而影响迁移能力^[182]。除上述影响因素外, 在进行场地污染修复时, 纳米材料的浓度也会影响其迁移性, 颗粒浓度的增加会导致颗粒间的碰撞作用增强, 进而形成粒径更大的聚集体影响迁移^[183]。

4.2.2 铁锰基纳米材料在环境中的老化

纳米材料的环境老化包括生物与非生物两种途径, 非生物途径是基于物理、化学转化而发生的聚集、溶解、氧化、硫化等作用, 这些转化过程会显著影响纳米材料的生物有效性和对污染物的修复效率。如上所述, 环境介质的水化学条件与基质组成等, 通过增加颗粒间的碰撞使其发生聚集, 降低纳米材料的尺

寸效应优势, 进而影响其对污染物的修复效率与迁移性. 与此同时, 较低的环境pH与多种配体也会引发纳米颗粒的溶解进而改变其理化性质. 研究发现由质子酸所介导的溶解一般不发生价态的转变, 而配体溶解与还原溶解一般会伴随氧化还原反应的发生, 且对pH具有很强的依赖性^[184]. 天然有机质、小分子酸与具有强氧化还原性的污染物都会引发纳米颗粒的溶解^[185~187]. 对于未固定的污染物, 溶解作用可通过释放活性组分或移除钝化层增强对污染物的去除^[188,189], 而对于修复后的纳米材料, 溶解作用会造成污染物的二次释放^[115]. 环境中大量存在的氧化剂(如 O_2 、 H_2O_2 、氧化性矿物与活性氧自由基等)通过氧化作用使铁锰基纳米材料的晶相组成发生变化. 例如, nZVI会氧化形成磁铁矿或其他形式的氧化铁^[190], 而高还原性的铁(锰)硫化物即使在痕量氧化剂或较短的氧化时间内, 也会观测到铁(锰)氢氧化物的生成, 进一步延长氧化时间, 最终会转化为铁(锰)氧化物^[108,191]. 除了氧化作用, 环境中富含的 S^{2-} 与 HS^- 等, 通过硫化作用使零价金属或氧化型矿物转变为硫化物, 从而具有更强的疏水性^[124,192]. 生物老化主要有两种途径, 一是纳米材料作为电子供体被微生物摄食, 进而导致纳米材料的分解^[193,194]; 二是植物、动物、微生物产生的NOM、蛋白质、多肽和多糖等, 包覆在纳米材料表面, 形成生物膜或蛋白冠等. 研究发现生物膜与蛋白冠可增大纳米材料的比表面积, 改变其亲疏水性, 进而影响对污染物的吸附性能^[195,196].

4.2.3 铁锰基纳米材料在环境中的回收

铁锰基纳米材料虽具有低毒无害特性, 但目前用于场地污染修复的纳米材料浓度(2.9 mg/L~1.5 g/L)远高于美国环保署最新建立的饮用水标准(Fe: 0.3 mg/L; Mn: 0.05 mg/L), 可能对生态安全与人类健康造成严重威胁, 而且不断地向环境中投入纳米材料也会造成严重的资源浪费. 因此, 利用回收技术将纳米材料从环境中分离, 进行循环利用是进一步降低环境污染、保护生态安全、实现绿色可持续发展的重要环节. 纳米材料因尺寸较小、在环境基质作用下易发生流失等问题, 导致其难以回收. 目前在场地污染修复中最常用的回收技术是通过外加磁场将具有磁性的纳米颗粒分离出来^[197]. 考虑到回收难度与成本, 现有大部分修复工程均未进行纳米材料的回收. 但为了降低纳米材料向

环境中的排放量, 多种处理技术已应用于废水、电子垃圾、纳米污泥中贵金属、稀土元素与纳米颗粒的回收^[198,199]. 例如, 通过水热处理在中试规模研究中快速改变原有纳米材料的晶相, 有效实现了纳米材料与污染物的分离与回收^[200,201]. 此外, 利用生物电化学系统通过产生新附加值化学品或材料实现了对废水中纳米废物的再回收利用^[202]. 基于纳米污泥与废水中纳米颗粒的回收研究, 未来土壤-地下水体系中铁锰基纳米材料的回收利用, 也可从生成新活性组分角度出发, 进而降低其环境风险.

5 铁锰基纳米材料的优化合成策略

铁锰基纳米材料与污染物之间的作用机制、反应过程中的限速步骤等因素导致其在中应用中产生诸多瓶颈, 例如: (1) 纳米材料对环境污染物的吸附能力较弱, 抑制了界面电子传递过程; (2) 纳米材料易受共存环境因子的影响, 导致对污染物的选择性降低; (3) 纳米材料易于团聚, 抑制了材料的迁移性与修复效率. 上述反应瓶颈与纳米材料的稳定性、表面性质与电子结构密切相关, 可以通过对纳米材料进行优化设计, 突破反应瓶颈, 进而有效提升对环境污染物的修复效率. 因此, 本节综述了可有效提高铁锰基纳米材料对污染物修复效率的策略, 包括异质原子掺杂、表界面修饰和复合材料构建.

5.1 异质原子掺杂

掺杂是调节电子结构最直接有效的手段之一, 其通过将外源金属离子或轻质原子引入到铁锰基纳米材料, 使主客材料的电子发生离域或局域, 改变费米能级, 进而调节纳米材料的氧化还原电势、电子传导能力以及表面官能团的种类与数量等^[203](图7a). 当将贵金属(Pt、Pb)或过渡金属(Cu、Ni、Ag)等掺杂到nZVI中时, 其表面形成的功能化超薄层, 有效解决了nZVI易于团聚和氧化的问题, 并大大提高了电子利用率. 掺杂Pt、Pb、Ni后, 此类掺杂元素通过加快内部零价铁的电子向表面转移, 同时抑制表面·H的重组反应, 有效介导了·H的大量产生, 进而利用氢转移机制高效降解有机污染物; 掺杂Ag通过提高电子转移能力加强了对有机物的还原降解; 而掺杂Cu同时促进了氢转移和电子转移的发生^[204,205]. 铁(锰)氧化物或氢氧化物均

是以四面体或八面体单元通过不同的排列方式构成的化合物, 过渡金属(Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等)、稀土元素(Ce^{4+} 、 La^{3+})以及碱性金属(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+})等可掺入铁(锰)(氢)氧化物中的空隙或置换掉原始的金属阳离子^[206~208], 进而引发晶格膨胀或紧缩, 调节空穴浓度、导电性、晶格表面活性、比表面积、电荷转移和电子-空穴的解离以及金属-配位元素的键长等^[11,209], 而掺杂非金属离子(如N、B等)可以降低氧空位形成的能量和带隙, 促进氧空位的形成与电子传输, 进而增强对污染物的去除^[210,211].

5.2 表界面修饰

吸附、催化与氧化还原等反应主要发生在固液界面, 其对污染物的去除不仅与溶液的理化性质有关, 还将受到纳米材料表面特性如活性位点的种类与数量、原子配位、缺陷等的显著影响. 一般来说, 表面修饰、晶面调控和缺陷调控是改变纳米材料表界面性质的主要策略(图7b).

5.2.1 表面修饰

新鲜制备的铁锰基纳米材料通常存在活性位点匮乏、易于团聚或被环境介质所钝化等问题, 无法实现效率最大化. 研究发现, 氧化、硫化或附加其他无机盐离子和功能性有机大分子等可有效改变其表面性质. 纳米零价铁与铁硫化物是很强的电子供体, 可有效

还原大多数环境污染物, 但对重金属和放射性核素较弱的吸附能力, 大大降低了其修复效率^[212,213]. 研究发现, 对高还原性的纳米材料进行氧化, 使其表面形成适宜的氧化物修饰层, 不仅可以抑制氧气对材料的钝化程度, 降低团聚性, 而且结构疏松的氧化物壳层, 可提供更多的有利吸附位点, 进而提升修复效率^[214~216]. 此外, 通过调节氧化时间, 可得到不同形貌、组分比例的复合材料, 进而实现对不同污染物选择性与活性的调控.

当S(-II)、 HS^- 、 H_2S 等与纳米零价铁、铁锰氧化物或氢氧化物共存时, 材料表面将形成相应的硫化物(MeS_x , $x \geq 1$)或完全转化为硫化物^[217~220]. 硫化物较高的还原能力, 可有效提升对Cr(VI)的还原固定以及对四氯化碳(CT)、对硝基苯酚(*p*-NP)等有机污染物的脱氯效率^[221~224]. 此外, 硫化还提升了原始纳米材料的导电性能, 促进内核电子向外转移至污染物; 对于nZVI来说, 硫化所形成的硫化物通过抑制·H在表面发生重组, 有效提升了电子利用率. Lowry等^[127,225]还发现, S的引入扩展了nZVI的晶格参数, 通过降低Fe的局部空位加快了电子转移速率; 另一方面, 表面形成的铁硫化物具有优异的疏水性, 可显著增强对有机污染物的吸附, 提高nZVI的电子选择性和利用率. 目前常用的硫化方式主要有两种, 分别是一步合成法与两步合成法, 一步合成法的颗粒以球形为主, 表面会出现针状及片状结构, 颗粒间较为分散; 而两步合成法能够保

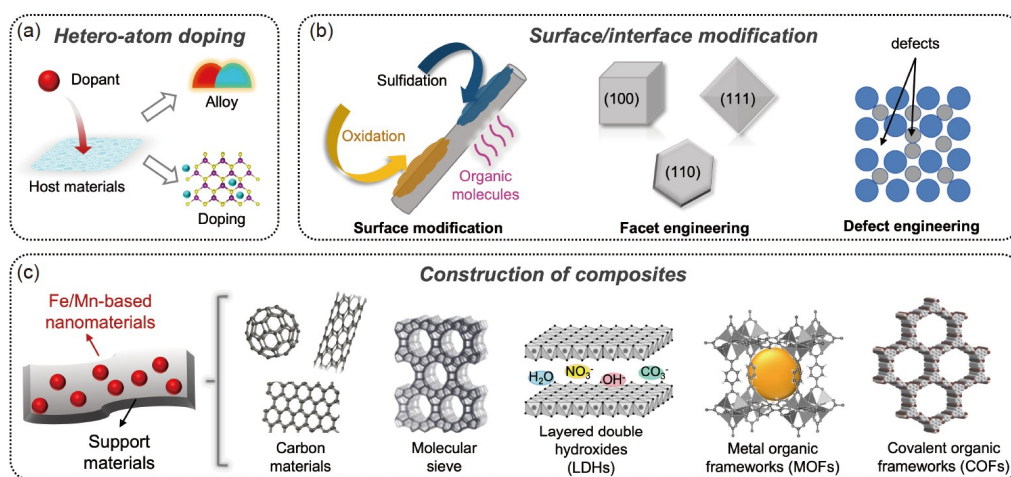


图7 提升铁锰基纳米材料修复效率的策略. (a) 异质原子掺杂; (b) 表界面修饰; (c) 复合材料构建(网络版彩图)

Figure 7 Strategies for enhancing the remediation efficiency of Fe/Mn-based nanomaterials. (a) Hetero-atom doping; (b) surface/interface modification; (c) construction of composites (color online).

留较好的壳核结构, 进而硫化后nZVI依然为链状结构。此外, 硫化剂的选择也会影响硫化产物的组分与形貌^[226]。

通过氧化或硫化作用在表界面形成的修饰层种类有限, 难以满足复杂的环境基质。具有不同理化性质的有机大分子, 如表面活性剂、天然有机质和常见的食品添加剂等为进一步调整纳米材料与污染物之间的相互作用提供了更多可能。常见的修饰剂如淀粉、酵母、聚丙烯酸、壳聚糖等作为可溶性大分子链, 通过改变纳米颗粒表面的电荷分布, 可控制纳米颗粒的粒径, 防止其团聚, 进而提高反应活性并提供新的吸附位点; 采用曲拉通X-100、CTAB、聚丙烯腈等表面活性剂以及天然有机质作为活性官能团类修饰剂, 不仅是无毒、低成本、生物可降解的, 而且其丰富的含氧官能团(如烷氧基、羟基、羧基等)可通过化学络合作用将纳米颗粒分散在表面, 进而显著提高对污染物的吸附能力与反应活性^[125,227~229]。除了有机修饰涂层, 具有优异电子传导能力的碳层也是优良修饰剂, 可同时促进吸附与氧化还原反应的发生^[85,230]。此外, 环境中广泛存在的溶解态 Fe^{2+} 与 Mn^{2+} 吸附在铁锰纳米矿物表面后, 通过调节氧化还原电位、电子传导能力与表界面组分等也会显著影响其与污染物的相互作用。例如, 当 Fe^{2+} 吸附在绿锈矿物、 Fe(III) 氧化物与氢氧化物表面以及其他氧化物表面时, Fe^{2+} 作为电子供体增加了对污染物的还原速率, 且吸附态 Fe(II) 越多, 还原能力越强^[231~233]。在酸性条件下, Mn^{2+} 吸附在 MnO_2 胶体上时也可诱导产生更多的 Mn(III) 活性组分, 进而增强对污染物的催化氧化能力^[234]。

5.2.2 晶面调控

暴露晶面可显著影响无机纳米材料的表面自由能、原子排布和电子结构等, 使其呈现出不同的理化性质与化学活性, 相比于无特定晶面的纳米材料, 特定晶面可能会显著提高对污染物的选择性与去除效率。以赤铁矿常见的{100}、{110}与{214}三种低指数晶面为研究对象, 研究发现不同晶面的不饱和和配位铁原子的差异导致了不同强度的路易斯酸位点, 进而影响了其与Cr、As、Pb、U和磷酸酯等的络合方式, 最终吸附容量差异较大, 且吸附能力的强弱顺序在上述几种污染物中保持一致, 均指明了热力学最稳定的{001}晶面化学活性最低^[235~239]。这一发现符合对晶面

效应的传统认识——吸附-活化机理, 高表面能晶面的金属原子配位数低, 更容易吸附反应物分子或者活化反应物分子, 进而反应活化能低, 有利于反应的发生。但后期研究发现, 表面能最低的暴露晶面也可以具有很高的化学活性。例如, 在利用光催化技术降解污染物时, 因其反应实质为光生电子和空穴的生成、传输与参与反应, 因此, 不同晶面对于光生电子与空穴传输速率的不同, 也会导致不同晶面光氧化与还原能力的不同^[240]。此外, 不同暴露晶面对复杂环境基质中污染物的选择性高低也会严重影响对污染物的修复效率^[241]。除了 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 与 FeOOH 的不同暴露晶面对重金属与有机污染物的研究也有涉及, 并具有不同的影响机制^[239,242]。

锰氧化物是众多环境污染物的的重要捕获剂, 通过催化氧化反应可有效降解多种污染物。研究发现, $\alpha\text{-MnO}_2$ {100}因其表面 Mn(III) 物种的丰度更高, 比 Mn(IV) 更具有接受电子的能力, 故而对污染物的吸附能显著低于{110}与{310}两种晶面, 有效增强了其对As和双酚A等污染物的去除效率, 再次说明了晶面通过影响吸附与电子转移过程可改变纳米材料的化学活性^[243,244]。此外, 暴露晶面也会影响与小分子酸的结合能力以及电子传递效率, 进而改变溶解释放 Mn^{2+} 的活性^[187]。铁(锰)硫化物暴露特定晶面的控制合成起步较晚, 目前还未达到成熟、稳定阶段, 因此, 对于不同暴露晶面铁(锰)硫化物与环境污染物之间相互作用的研究还鲜有报道。

5.2.3 缺陷调控

研究发现, 在自然纳米矿物以及人工纳米材料的表面或晶格中, 通常存在因金属离子或配位离子的缺失或移位而造成的晶格扰乱, 由此形成的空位称为缺陷。缺陷通过改变原子轨道的重叠程度与方式, 可有效调节几何、电子结构以及多种化学性质^[245,246]。火山喷发、森林火灾以及地壳下厌氧区的高温层, 人为合成中的高温煅烧、外源离子的加入等, 都可形成具有氧空位或金属离子空位的缺陷型纳米材料^[247~249]。目前, 常用的缺陷引入技术主要为高温煅烧和掺杂离子半径相近的外源离子。Shi等^[250]通过煅烧工艺构筑了具有大量氧空位的OD- MnO_2 -RM复合材料, 由于氧空位含有丰富的局域电子, 对亲电分子(如 O_2 和 H_2O_2)以及双酚A具有很强的亲和力, 通过活化亲电分子产

生活性氧自由基实现了对双酚A的高效降解. 将外源金属阳离子引入到铁锰氧化物的表面原子层、次表层以及本体层中, 可实现表面或体相空位的构筑. 三元氧化物 $\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.1}\text{Ce}_{0.05}$ 中的氧空位使得表面氧物种、 Mn^{4+} 和 Ce^{4+} 的数量大大增加, 有效提高了对甲苯的高效催化氧化^[251]. 此外, 外源金属离子的引入也会引发材料表面的无序缺陷, 使晶体的周期对称性降低, 进而增强对Cr(VI)、As(V)、As(III)和刚果红的吸附能力^[252]. 氧缺陷形成能更低, 因此其比金属阳离子缺陷更容易形成, 同时值得注意的是, 体缺陷与表面缺陷的密度、位置和相对浓度以及缺陷的稳定性也会影响纳米材料的化学活性.

5.3 复合材料构建

尽管由铁、锰构成的金属单质、氧化物、硫化物等已具有良好的修复效果, 但依然难以适应土壤-地下水复杂多变的特性. 载体材料通常对纳米材料的尺寸、形貌与表面特性具有重大影响, 利用两者之间的杂化效应, 可有效调节铁锰基纳米材料的化学价态与电子结构, 进而触发协同效应增强对污染物的去除效果(图7c). 目前, 常用的载体材料可分为以下三类: 碳基材料、黏土材料及其衍生物、新型多孔材料.

5.3.1 碳基材料

碳基材料具有比表面积大、导电性高、稳定性好等特性, 在土壤-地下水污染修复领域表现优异, 其在维度空间可划分为: 零维纳米材料碳点、富勒烯、金刚石; 一维纳米材料碳纳米管; 二维纳米材料石墨烯及其氧化物; 三维纳米材料活性炭、碳纳米笼等^[253~259]. 其中, 碳点与金刚石主要是由 sp^3 杂化碳原子组成, 而碳纳米管、石墨烯、石墨烯量子点、富勒烯主要由 sp^2 杂化碳原子组成. 通常而言, 由 sp^2 杂化碳原子组成的碳基材料具有较好的结晶性. 尺寸、形貌、横向维度、组分差异与表面官能团等均可调控碳基材料的亲疏水性、吸附、氧化还原与生物毒性. 例如, 较小尺寸的碳点通过进一步降低粒径大小, 调节带隙与电子能级, 改变纳米材料的内部电子传输路径, 可实现其不同光电学性质的调控. 纳米金刚石表面的非晶碳层具有大量不饱和配位键, 进而有助于表面功能化实现较高的反应活性与选择性. 富勒烯与碳纳米管是最早应用于工业、商业与医疗等领域的碳基材

料, 但较强的疏水性使其在污染场地修复时迁移性较差, 而后发现的石墨烯及其衍生物表面具有多种含氧官能团, 如羟基、羧基、环氧基等, 进而使其在水环境中具有较好的稳定性与分散性, 但其对人体与水生生物的较大毒性抑制了其在环境污染修复领域的大规模应用. 因此, 利用碳基材料对铁锰基纳米颗粒进行表面修饰时, 迁移性与生物毒性值得关注. 前期研究发现, 将铁锰基纳米材料与生物炭、羧甲基纤维素等环境相容性良好的碳基材料进行复合, 可有效提高其对重金属及放射性核素的吸附容量^[260~262]. 此外, $\text{MnO}@\text{CNs}$ 中的碳壳和网络结构对MnO还起到了双层保护的作用, 因此, 多种环境影响因素对其催化降解双酚F的效率无明显影响^[263].

5.3.2 黏土材料及其衍生物

黏土是一种重要的矿物材料, 主要类型有高岭土、硅藻土、膨润土和水滑石等. 水滑石具有典型的层状结构, 由带负电荷的层间阴离子与带正电荷的层状金属离子组成, 基于层间阴离子以及金属离子的替代性和记忆性, 使其具有多种可调和理化性质, 应用十分广泛. 将铁锰基纳米材料(Fe^0 、 FeS 与 NiCo_2Mn 等)负载在水滑石上, 不仅有效提升了其对苯酚、Hg、As等污染物的去除, 同时其在选择性与稳定性方面也有所提升^[264~266]. 此外, 以高岭土、膨润土和硅藻土作为载体, 支撑铁氧化物或FeNi合金等通过促进对PS的活化, 进一步增强了对罗丹明B与TCE的氧化降解^[267~269]. 黏土矿物具有无毒无害、在环境中广泛存在等特点, 但相较于碳基材料而言, 其导电性与氧化还原活性还需进一步提升, 以进一步实现对多种污染物的高效修复.

5.3.3 新型多孔材料

金属有机框架(MOFs)、共价有机骨架(COFs)与分子筛等均具有高比表面积、孔道尺寸与表面官能团可调节等优势. 分子筛表面丰富的酸性位点, 对多种有机污染物具有良好的吸附能力和催化活性. 当将 Fe_2O_3 、Fe/Cu、Mn等负载在SBA-15、MCM-41等分子筛上时, 可大大提高其对有机污染物和重金属的降解与固定^[270~272]. MOFs可通过提供更多的活性位点以增强对污染物的吸附, 同时作为电子穿梭体提高电子利用率, 进而提升对污染物的选择性与去除率^[273~276].

由于COFs可改变构筑单体的大小和形状, 进而通过引入特殊官能团, 构筑适宜活性位点可进一步加强与污染物之间的相互作用. 将 Fe_3O_4 与 β -酮烯胺进行键合, 形成的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{COF}(\text{TaPa-1})$ 对 $\text{Cr}(\text{VI})$ (245.45 mg/g)和双酚A (1220.97 mg/g)表现出强大的吸附能力和优异的循环性能^[277]. 此外, 将 MnO_2 与COF (TaPa-1)构筑形成 $\text{MnO}_2@\text{COF}$ 纳米复合材料时, 通过形成U-O与Mn-O-U共价键大大提升了其对 UO_2^{2+} 的吸附^[278].

6 总结与展望

铁锰基纳米材料因结构性性质多变、易于合成、成本较低、环境友好等优势, 被广泛用于土壤-地下水中各类污染物的高效去除. 铁锰基纳米材料的表面性质、晶体结构、原子排布与电子分布差异等是影响其修复效率的重要因素. 表界面调控技术与过程研究是目前环境修复领域的研究热点, 可从以下四方面提高纳米材料的修复能力与应用价值: (1) 改变纳米材料的亲疏水性、带电性、表面官能团种类与丰度等, 提高对目标污染物的吸附能力; (2) 降低纳米材料的表面自由能, 抑制颗粒团聚, 形成功能化表层进而适应不同类型的土壤-地下水系统, 提高传质效率; (3) 构筑反应活性中心、导向调节电子能级, 提高其氧化、还原、催化活性与选择性; (4) 利用阻控技术并开发低毒、无害、温和的制备工艺, 降低生态毒性, 推进绿色可持续目标的实现. 尽管近年来铁锰基纳米材料用于污染物修复的研究日益增多, 对新污染物亦呈现出较好的应用前景, 但距离大规模应用于土壤-地下水污染修复, 还有以下问题亟待思考与改进.

(1) 以往的研究工作多集中在实验室水平或混合良好的间歇反应器中, 而直接用于真实污染土壤-地下水原位修复的信息仍非常有限. 因此, 亟待开展中试规模的实验或污染场地原位研究来准确刻画地下含水层的污染特征, 分析pH、离子强度、有机质等实际水化学参数和土壤理化性质对纳米材料的迁移能力与修复效率的影响.

(2) 在复杂、多变的土壤-地下水环境中, 铁锰基纳米材料因表面自由能高、易于团聚等问题, 导致纳米材料的传质效率低下, 严重制约了其对环境污染物的修复效率. 鉴于此, 在污染场地原位生成纳米活性

颗粒层, 有助于消除传质限制, 提升土壤-地下水污染的修复效果. 未来亟待开展活性纳米材料的原位合成技术研发, 以推动原位修复的应用进程.

(3) 高反应活性的纳米材料极易发生老化, 进而影响其对目标污染物的修复效率. 纳米材料在环境中通常会发生氧化、硫化或生物老化, 不仅会改变纳米材料的表面性质、破坏晶体结构, 还可能引发晶型转变. 因此, 需查明老化过程对纳米材料性能的影响机制, 通过调控表面原子配位或功能化官能团, 提高纳米材料的反应选择性, 降低其在实际应用过程中老化发生的概率. 此外, 低成本、高性能的纳米复合材料(如具有可控释放特性或限域效应的多功能纳米复合材料)的设计开发也是解决纳米材料实际应用瓶颈的重要策略.

(4) 天然存在的铁锰基纳米矿物及其颗粒在土壤-地下水系统中广泛存在, 可能会被环境基质中的多种无机盐离子、天然配体、微生物等活化, 进而用于污染修复. 例如, 前期研究发现, 草酸盐、磷酸盐、铁还原菌^[279~281]等可通过促进溶解或修饰表面活性位点等方式, 增强铁基纳米材料对污染物的修复效率. 因此, 未来可通过关注环境中已有基质对天然矿物与纳米材料表界面性质的修饰, 从而实现低成本、取材自然的材料优化设计.

(5) 目前修复效果优异的铁锰基纳米材料, 制备工艺过程存在经济成本高、可能引入二次污染等问题, 建议从反应溶剂、温度、压力、修饰剂(无机离子或有机分子)等主要影响因素出发, 尝试在绿色溶剂中, 利用环境兼容性优异的物质(NOM或微生物等)调控纳米材料的晶体生长、形貌与表界面性质等, 进而使纳米材料的合成路线绿色、低碳.

(6) 纳米材料进入土壤-地下水系统无法回收, 因此需要对可能引发的生态效应和健康风险进行系统研判. 过度使用纳米材料可能会危害植物、动物、微生物群落的健康, 并通过影响地球化学循环, 引发生态环境演变, 因此, 在大量使用纳米材料前应系统查明其环境与生态风险. 此外, 为进一步推动2060年前实现碳中和的目标, 土壤-地下水污染修复技术的发展和确立也需以低碳发展为目标导向. 因此, 未来还应该关注利用铁锰基纳米材料进行污染治理过程中的碳足迹, 以实现绿色、可持续的高效修复.

参考文献

- 1 Sherameti I, Varma A. *Heavy Metal Contamination of Soils. Volume 44: Soil Biology*. Berlin: Springer, 2015
- 2 Wei KH, Ma J, Xi BD, Yu MD, Cui J, Chen BL, Li Y, Gu QB, He XS. *J Hazard Mater*, 2022, 432: 128738
- 3 Lin H, Wang Z, Liu C, Dong Y. *Chemosphere*, 2022, 305: 135457
- 4 Albarano L, Lofrano G, Costantini M, Zupo V, Carraturo F, Guida M, Libralato G. *Environ Pollut*, 2021, 272: 115995
- 5 Zhang H, Yuan X, Xiong T, Wang H, Jiang L. *Chem Eng J*, 2020, 398: 125657
- 6 Lee KY, Yoon IH, Lee BT, Kim SO, Kim KW. *Environ Sci Technol*, 2009, 43: 9354–9360
- 7 Wang Y, Li A, Cui C. *Chemosphere*, 2021, 265: 129071
- 8 Husnain SM, Asim U, Yaqub A, Shahzad F, Abbas N. *New J Chem*, 2020, 44: 6096–6120
- 9 He CS, Ding RR, Chen JQ, Zhou GN, Mu Y. *Sci Total Environ*, 2022, 802: 149812
- 10 Xi Y, Xie T, Liu Y, Wu Y, Liu H, Su Z, Huang Y, Yuan X, Zhang C, Li X. *J Hazard Mater*, 2022, 425: 127837
- 11 Panimalar S, Subash M, Chandrasekar M, Uthrakumar R, Inmozhi C, Al-Onazi WA, Al-Mohaimed AM, Chen TW, Kennedy J, Maaza M, Kaviyarasu K. *Chemosphere*, 2022, 293: 133646
- 12 Panimalar S, Logambal S, Thambidurai R, Inmozhi C, Uthrakumar R, Muthukumaran A, Rasheed RA, Gatasheh MK, Raja A, Kennedy J, Kaviyarasu K. *Environ Res*, 2022, 205: 112560
- 13 Deng X, Hui W, Guan Y, Zhang Y, Zhao T, Guo C, Xin B, Yang Y, Yao T, Wu J. *Chem Eng J*, 2022, 450: 138221
- 14 Yang S, Wang Q, Zhao H, Liu D. *Chem Eng J*, 2022, 448: 137627
- 15 Qu W, Wen H, Qu X, Guo Y, Hu L, Liu W, Tian S, He C, Shu D. *Chemosphere*, 2022, 303: 135301
- 16 Yan C, Tong J, Xiong D, Liu Y, Pan Z. *Chin J Anal Chem*, 2006, 34: 796–800
- 17 Li S, Yan W, Zhang W. *Green Chem*, 2009, 11: 1618–1626
- 18 Hoch LB, Mack EJ, Hydutsky BW, Hershtman JM, Skluzacek JM, Mallouk TE. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 2600–2605
- 19 Kozma G, Rónavári A, Kónya Z, Kukovecz Á. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 291–297
- 20 Crespo KA, Baronetti JL, Quinteros MA, Páez PL, Paraje MG. *Pharm Res*, 2017, 34: 591–598
- 21 Dada AO, Adekola FA, Odeunmi EO. *Environ Nanotechnol Monit Manag*, 2017, 8: 63–72
- 22 Li Y, Li H, Liu F, Zhang G, Xu Y, Xiao T, Long J, Chen Z, Liao D, Zhang J, Lin L, Zhang P. *J Hazard Mater*, 2020, 386: 121900
- 23 O'Hannesin SF, Gillham RW. *Ground Water*, 1998, 36: 164–170
- 24 Wang CM, Baer DR, Thomas LE, Amonette JE, Antony J, Qiang Y, Duscher G. *J Appl Phys*, 2005, 98: 094308
- 25 Shah NS, Ali Khan J, Sayed M, Ul Haq Khan Z, Sajid Ali H, Murtaza B, Khan HM, Imran M, Muhammad N. *Chem Eng J*, 2019, 356: 199–209
- 26 Laha SS, Thorat ND, Singh G, Sathish CI, Yi J, Dixit A, Vinu A. *Small*, 2021, 18: 2104855
- 27 Latta DE, Pearce CI, Rosso KM, Kemner KM, Boyanov MI. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 4121–4130
- 28 Cao Y, Yuan X, Zhao Y, Wang H. *Chem Eng J*, 2022, 431: 133833
- 29 Ahmad M, Teel AL, Watts RJ. *J Contam Hydrol*, 2010, 115: 34–45
- 30 Eaborn C. *J Organomet Chem*, 1985, 282: C27–C28
- 31 Gorbenko OY, Graboy IE, Amelichev VA, Bosak AA, Kaul AR, Güttler B, Svetchnikov VL, Zandbergen HW. *Solid State Commun*, 2002, 124: 15–20
- 32 Zhang W, Yang Z, Liu Y, Tang S, Han X, Chen M. *J Cryst Growth*, 2004, 263: 394–399
- 33 Ji J, Wan H, Zhang B, Wang C, Gan Y, Tan Q, Wang N, Yao J, Zheng Z, Liang P, Zhang J, Wang H, Tao L, Wang Y, Chao D, Wang H. *Adv Energy Mater*, 2020, 11: 2003203
- 34 Regulski M, Przeniosło R, Sosnowska I, Hohlwein D, Schneider R. *J Alloys Compd*, 2004, 362: 236–240
- 35 Mokkath JH, Jahan M, Tanaka M, Tominaka S, Henzie J. *Sci Tech Adv Mater*, 2021, 22: 141–149
- 36 Zhao J, Zhao Z, Li N, Nan J, Yu R, Du J. *Chem Eng J*, 2018, 353: 805–813
- 37 Kim C, Ahn JY, Kim TY, Shin WS, Hwang I. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 3625–3633
- 38 Kim SC, Shim WG. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 98: 180–185
- 39 Saputra E, Muhammad S, Sun H, Ang HM, Tadé MO, Wang S. *Appl Catal B-Environ*, 2013, 142–143: 729–735
- 40 Liu Z, Gao Z, Wu Q. *Chem Eng J*, 2021, 423: 130283

- 41 Saputra E, Muhammad S, Sun H, Ang HM, Tadé MO, Wang S. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 5882–5887
- 42 Zhang C, Yu Z, Zeng G, Jiang M, Yang Z, Cui F, Zhu M, Shen L, Hu L. *Environ Int*, 2014, 73: 270–281
- 43 Fernandes L, Nayak GN, Ilangoan D, Borole DV. *Estuar Coast Shelf Sci*, 2011, 91: 388–399
- 44 Cornell RM, Schwertmann U. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2nd Ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2004
- 45 Ishikawa T, Takeuchi K, Kandori K, Nakayama T. *Colloids Surfs A*, 2005, 266: 155–159
- 46 Jia D, Hanna K, Mailhot G, Brigante M. *Molecules*, 2021, 26: 5748
- 47 Post JE. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1999, 96: 3447–3454
- 48 Xu ZZ. Investigation of catalyzed ozonation of *p*-chloronitrobenzene in water by transitional metal hydroxides (in Chinese). *Dissertation for the Doctoral Degree*. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2009 [徐贞贞. 过渡金属羟基氧化物催化臭氧氧化水中痕量pCNB的研究. 博士学位论文. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009]
- 49 Yuan Y, Wang L, Gao L. *Front Chem*, 2020, 8: 818
- 50 Lan Y, Butler EC. *Appl GeoChem*, 2014, 50: 1–6
- 51 Spietz RL, Payne D, Szilagyi R, Boyd ES. *Trends Microbiol*, 2022, 30: 1072–1083
- 52 Sano Y, Kyono A. *J Miner Petrol Sci*, 2021, 116: 235–244
- 53 Findlay AJ, Estes ER, Gartman A, Yücel M, Kamysny Jr. A, Luther Iii GW. *Nat Commun*, 2019, 10: 1597
- 54 Csákkberényi-Malasics D, Rodriguez-Blanco JD, Kis VK, Rečnik A, Benning LG, Pósfai M. *Chem Geol*, 2012, 294–295: 249–258
- 55 Sano Y, Kyono A, Yoneda Y, Isaka N, Takagi S, Yamamoto G. *J Miner Petrol Sci*, 2020, 115: 261–275
- 56 Bither TA, Bouchard RJ, Cloud WH, Donohue PC, Siemons WJ. *Inorg Chem*, 1968, 7: 2208–2220
- 57 Burns RG, Vaughan DJ. *J Earth Planetary Mater*, 1970, 55: 1576–1586
- 58 Pan J, Liu L, Pan H, Yang L, Su M, Wei C. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127491
- 59 Zhang Y, Zhang Z, Wang S, Ma X, Qian Y. *Mater Chem Phys*, 2006, 97: 365–370
- 60 Lu J, Qi P, Peng Y, Meng Z, Yang Z, Yu W, Qian Y. *Chem Mater*, 2001, 13: 2169–2172
- 61 Zheng Y, Cheng Y, Wang Y, Zhou L, Bao F, Jia C. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 8284–8288
- 62 Rosso KM, Morgan JJ. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: 4223–4233
- 63 Strathmann TJ, Stone AT. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 653–661
- 64 Naka D, Kim D, Carbonaro RF, Strathmann TJ. *Environ Toxicol Chem*, 2008, 27: 1257
- 65 Strathmann TJ, Stone AT. *Environ Sci Technol*, 2002, 36: 5172–5183
- 66 Buerge IJ, Hug SJ. *Environ Sci Technol*, 1998, 32: 2092–2099
- 67 Chen Y, Zhang H. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 11023–11031
- 68 Chen Y, Dong H, Zhang H. *Environ Sci Technol*, 2015, 50: 249–258
- 69 Chen Y, Dong H, Zhang H. *Chem Eng J*, 2018, 352: 501–509
- 70 Li X, Chen Y, Zhang H. *Chem Eng J*, 2019, 370: 782–791
- 71 Qian A, Zhang W, Shi C, Pan C, Giammar DE, Yuan S, Zhang H, Wang Z. *Environ Sci Technol*, 2019, 53: 5768–5777
- 72 Hu E, Zhang Y, Wu S, Wu J, Liang L, He F. *Water Res*, 2017, 111: 234–243
- 73 Guo Q, Qi X, Zhang J, Sun B. *Int J Environ Res Public Health*, 2022, 19: 9437
- 74 Gao Y, Jiang J, Zhou Y, Pang SY, Jiang C, Guo Q, Duan JB. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 4785–4793
- 75 Xue C, Cai W, Weng X, Owens G, Chen Z. *Chemosphere*, 2021, 284: 131369
- 76 Ma Y, Jiang J, Zhu A, Tan P, Bian Y, Zeng W, Cui H, Pan J. *Inorg Chem Front*, 2018, 5: 2579–2586
- 77 Shen H, Chen L, Zhou C, Du J, Lu C, Yang H, Tan L, Zeng X, Dong L. *SSRN Electronic J*, 2022, 290: 120883
- 78 da Silva Bezerra D, França RJ, da Costa Marques MR. *Catal Lett*, 2020, 151: 1477–1487
- 79 Tong J, Chen L, Cao J, Yang Z, Xiong W, Jia M, Xiang Y, Peng H. *Sep Purif Technol*, 2022, 294: 121064
- 80 Taherzade SD, Abbaschaleshtori M, Soleimannejad J. *RSC Adv*, 2022, 12: 9023–9035
- 81 Luo S, Duan L, Sun B, Wei M, Li X, Xu A. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 164: 92–99
- 82 Duan L, Sun B, Wei M, Luo S, Pan F, Xu A, Li X. *J Hazard Mater*, 2015, 285: 356–365
- 83 Tepe O. *J Environ Eng*, 2018, 144: 04018087
- 84 Carrillo AI, Serrano E, Luque R, García-Martínez J. *Appl Catal A-Gen*, 2013, 453: 383–390

- 85 Liu D, Gu W, Zhou L, Wang L, Zhang J, Liu Y, Lei J. *Chem Eng J*, 2022, 427: 131503
- 86 Wang H, Qian XK, Wu H, Zhang R, Wu R. *Appl Surf Sci*, 2019, 481: 33–39
- 87 Liang X, Wang C, Yu M, Yao Z, Zhang Y. *J Alloys Compd*, 2022, 910: 164844
- 88 Yang M, Xie JY, Lin ZY, Dong B, Chen Y, Ma X, Wen ML, Zhou YN, Wang L, Chai YM. *Appl Surf Sci*, 2020, 507: 145096
- 89 Du N, Liu Y, Li Q, Miao W, Wang D, Mao S. *Chem Eng J*, 2021, 413: 127545
- 90 Li B, Cheng X, Zou R, Yong X, Pang C, Su Y, Zhang Y. *Appl Catal B-Environ*, 2022, 304: 121009
- 91 Li X, Hu K, Huang Y, Gu Q, Chen Y, Yang B, Qiu R, Luo W, Weckhuysen BM, Yan K. *J Energy Chem*, 2022, 69: 282–291
- 92 Shaheen SM, Natasha SM, Mosa A, El-Naggar A, Faysal Hossain M, Abdelrahman H, Khan Niazi N, Shahid M, Zhang T, Fai Tsang Y, Trakal L, Wang S, Rinklebe J. *Bioresource Tech*, 2022, 346: 126581
- 93 Liu J, Yang X, Liu H, Cheng W, Bao Y. *Colloids Surfs A*, 2020, 601: 124960
- 94 Fan Z, Zhang Q, Li M, Niu D, Sang W, Verpoort F. *Environ Sci Pollut Res*, 2018, 25: 8330–8339
- 95 Faheem YH, Yu H, Liu J, Shen J, Sun X, Li J, Wang L. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2016, 66: 313–320
- 96 Zhou L, Huang Y, Qiu W, Sun Z, Liu Z, Song Z. *Molecules*, 2017, 22: 173
- 97 Sun C, Chen T, Huang Q, Wang J, Lu S, Yan J. *Environ Sci Pollut Res*, 2019, 26: 8902–8913
- 98 Bone SE, Bargar JR, Sposito G. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 10681–10689
- 99 Qiu C, Chen W, Schmidt M, Majs F, Douglas TA, Trainor TP. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 6651–6660
- 100 Hristovski KD, Markovski J. *Sci Total Environ*, 2017, 598: 258–271
- 101 Gong Y, Liu Y, Xiong Z, Zhao D. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 3986–3994
- 102 Sun M, Cheng G, Ge X, Chen M, Wang C, Lou L, Xu X. *Sci Total Environ*, 2018, 621: 1074–1083
- 103 Sun Y, Lou Z, Yu J, Zhou X, Lv D, Zhou J, Baig SA, Xu X. *Chem Eng J*, 2017, 323: 483–491
- 104 Niazi NK, Burton ED. *Environ Pollut*, 2016, 218: 111–117
- 105 Bai Y, Tang X, Sun L, Yin W, Hu G, Liu M, Gong Y. *Chem Eng J*, 2022, 431: 134143
- 106 Luong VT, Cañas Kurz EE, Hellriegel U, Luu TL, Hoinkis J, Bundschuh J. *Water Res*, 2018, 133: 110–122
- 107 Hu H, Zhang Q, Wang C, Chen M, Chen M. *J Hazard Mater*, 2022, 424: 127708
- 108 Liu Y, Gan H, Tian L, Liu Z, Ji Y, Zhang T, Alvarez PJJ, Chen W. *Environ Sci Technol*, 2022, 56: 13954–13963
- 109 Dullies F, Lutze W, Gong W, Nuttall HE. *Sci Total Environ*, 2010, 408: 6260–6271
- 110 Livens FR, Jones MJ, Hynes AJ, Charnock JM, Mosselmans JFW, Hennig C, Steele H, Collison D, Vaughan DJ, Patrick RAD, Reed WA, Moyes LN. *J Environ Radioact*, 2004, 74: 211–219
- 111 Hua B, Deng B. *Environ Sci Technol*, 2008, 42: 8703–8708
- 112 Peretyazhko TS, Zachara JM, Kukkadapu RK, Heald SM, Kutnyakov IV, Resch CT, Arey BW, Wang CM, Kovarik L, Phillips JL, Moore DA. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 92: 48–66
- 113 Xiao J, Pang Z, Zhou S, Chu L, Rong L, Liu Y, Li J, Tian L. *Sep Purif Technol*, 2020, 244: 116667
- 114 Wang L, Li Z, Wu Q, Huang Z, Yuan L, Chai Z, Shi W. *Environ Sci-Nano*, 2020, 7: 724–752
- 115 Bi Y, Stylo M, Bernier-Latmani R, Hayes KF. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 1403–1411
- 116 Fan D, Anitori R, Tebo BM, Filip J, Pacheco JM, Kukkadapu RK, Kovarik L, Engelhad MH, Bowden ME. *Environ Sci Technol*, 2014, 48: 7409–7417
- 117 Yang R, Fan Y, Ye R, Tang Y, Cao X, Yin Z, Zeng Z. *Adv Mater*, 2021, 33: 2004862
- 118 Liu J, An F, Zhu C, Zhou D. *Sci Total Environ*, 2021, 759: 142864
- 119 Zhu S, Li X, Kang J, Duan X, Wang S. *Environ Sci Technol*, 2018, 53: 307–315
- 120 Huang KZ, Zhang H. *Environ Sci Technol*, 2018, 53: 12610–12620
- 121 Huang GX, Wang CY, Yang CW, Guo PC, Yu HQ. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 12611–12618
- 122 Li H, Shan C, Pan B. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 2197–2205
- 123 Zong Y, Guan X, Xu J, Feng Y, Mao Y, Xu L, Chu H, Wu D. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 16231–16239
- 124 Garcia AN, Zhang Y, Ghoshal S, He F, O'Carroll DM. *Environ Sci Technol*, 2021, 55: 8464–8483
- 125 Li Q, Chen Z, Wang H, Yang H, Wen T, Wang S, Hu B, Wang X. *Sci Total Environ*, 2021, 792: 148546
- 126 Han Y, Yan W. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 12992–13001

- 127 Xu J, Avellan A, Li H, Liu X, Noël V, Lou Z, Wang Y, Kaegi R, Henkelman G, Lowry GV. *Adv Mater*, 2020, 32: 1906910
- 128 Farrell J, Melitas N, Kason M, Li T. *Environ Sci Technol*, 2000, 34: 2549–2556
- 129 Gong Y, Tang J, Zhao D. *Water Res*, 2016, 89: 309–320
- 130 Kumamoto Y, Wang J, Fujiwara K. *BCSJ*, 1994, 67: 720–727
- 131 Zafriou OC, Jousset-Dubien J, Zepp R, Zika RG. *Environ Sci Technol*, 1985, 19: 292–292
- 132 Yang SY, Zhang YT, Zheng D. *Prog Chem*, 2016, 28: 934–941 (in Chinese) [杨世迎, 张宜涛, 郑迪. 化学进展, 2016, 28: 934–941]
- 133 Vellanki BP, Batchelor B, Abdel-Wahab A. *Environ Eng Sci*, 2013, 30: 264–271
- 134 Yoon S, Han DS, Liu X, Batchelor B, Abdel-Wahab A. *J Environ Chem Eng*, 2014, 2: 731–737
- 135 Liu X, Yoon S, Batchelor B, Abdel-Wahab A. *Sci Total Environ*, 2013, 454–455: 578–583
- 136 Watts RJ, Sarasa J, Loge FJ, Teel AL. *J Environ Eng*, 2005, 131: 158–164
- 137 Zhu C, Zhu F, Dionysiou DD, Zhou D, Fang G, Gao J. *Water Res*, 2018, 139: 66–73
- 138 Sunderland EM, Hu XC, Dassuncao C, Tokranov AK, Wagner CC, Allen JG. *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 2019, 29: 131–147
- 139 Lee YC, Li Y, Chen MJ, Chen YC, Kuo J, Lo SL. *Water Res*, 2020, 174: 115618
- 140 Zenobio JE, Modiri-Gharehveran M, de Perre C, Vecitis CD, Lee LS. *J Hazard Mater*, 2020, 397: 122782
- 141 Mitchell SM, Ahmad M, Teel AL, Watts RJ. *Environ Sci Technol Lett*, 2014, 1: 117–121
- 142 Goh PS, Kang HS, Ismail AF, Khor WH, Quen LK, Higgins D. *Chemosphere*, 2022, 299: 134418
- 143 Zhang Y, Luo Y, Yu X, Huang D, Guo X, Zhu L. *Water Res*, 2022, 219: 118544
- 144 Bai X, Ma W, Zhang Q, Zhang L, Zhong S, Shu X. *Sci Total Environ*, 2022, 829: 154441
- 145 Cai Y, Yang T, Mitrano DM, Heuberger M, Hufenus R, Nowack B. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 4847–4855
- 146 Cai L, Wang J, Peng J, Wu Z, Tan X. *Sci Total Environ*, 2018, 628–629: 740–747
- 147 NanoRem. NanoRem pilot site—Spolchemie I, Czech Republic: Nanoscale zero-valent iron remediation of chlorinated hydrocarbons. *NanoRem Bulletin*, 2017, 7. Retrieved from www.nanorem.eu/Displaynews.aspx?ID=938
- 148 NanoRem. NanoRem pilot site—Spolchemie II, Czech Republic: Remediation of BTEX compounds using nano-goethite. *NanoRem Bulletin*, 2017, 8. Retrieved from www.nanorem.eu/Displaynews.aspx?ID=938
- 149 NanoRem. NanoRem pilot site—Solvay, Switzerland: Nanoscale zero-valent iron remediation of chlorinated solvents. *NanoRem Bulletin*, 2017, 9. Retrieved from www.nanorem.eu/Displaynews.aspx?ID=938
- 150 NanoRem. NanoRem pilot site—Balassagyarmat, Hungary: In situ groundwater remediation using Carbo-IronR nanoparticles. *NanoRem Bulletin*, 2017, 10. Retrieved from www.nanorem.eu/Displaynews.aspx?ID=938
- 151 NanoRem. NanoRem pilot site—Nitrastur, Spain: Remediation of arsenic in groundwater using nanoscale zero-valent iron. *NanoRem Bulletin*, 2017, 12. Retrieved from www.nanorem.eu/Displaynews.aspx?ID=938
- 152 Zhao L, Ding Z, Sima J, Xu X, Cao X. *Chemosphere*, 2017, 182: 15–21
- 153 Qi HM. *Chinese J Environ Eng*, 2018, 12: 3261–3268 (in Chinese) [戚惠民. 环境工程学报, 2018, 12: 3261–3268]
- 154 Barabash SJ, Nicholson RVR. In-pit batch treatment of arsenic. Report. Canada, 2019
- 155 Xiao J, Zhou S, Chu L, Liu Y, Li J, Zhang J, Tian L. *Environ Sci Pollut Res*, 2019, 27: 4478–4488
- 156 Song Y, Fang G, Zhu C, Zhu F, Wu S, Chen N, Wu T, Wang Y, Gao J, Zhou D. *Chem Eng J*, 2019, 355: 65–75
- 157 Rubin, 2020. <http://www.rubin-online.de/>
- 158 Galdames A, Ruiz-Rubio L, Orueta M, Sánchez-Arzalluz M, Vilas-Vilela JL. *Int J Environ Res Public Health*, 2020, 17: 5817
- 159 Nunez Garcia A, Boparai HK, de Boer CV, Chowdhury AIA, Kocur CMD, Austrins LM, Herrera J, O’Carroll DM. *Water Res*, 2020, 170: 115319
- 160 Qian L, Chen Y, Ouyang D, Zhang W, Han L, Yan J, Kvapil P, Chen M. *Sci Total Environ*, 2020, 698: 134215
- 161 Reece J, Christenson M, Kambhu A, Li Y, Harris CE, Comfort S. *Water*, 2020, 12: 3383
- 162 Ou JH, Sheu YT, Tsang DCW, Sun YJ, Kao CM. *Chemosphere*, 2020, 256: 127158
- 163 Baragaño D, Alonso J, Gallego JR, Lobo MC, Gil-Díaz M. *Chem Eng J*, 2020, 399: 125809
- 164 Kong D, McGilp L, Klyashtorin A, Wilson I, Wilson LD. *J Geosci Environ Protec*, 2020, 08: 155–176
- 165 Lin L, Li J, Yang X, Yan X, Feng T, Liu Z, Deng Y, Zhou H. *Elementa-Sci Anthropocene*, 2020, 8: 094
- 166 Yang Z, Zhang X, Jiang Z, Li Q, Huang P, Zheng C, Liao Q, Yang W. *Sci Total Environ*, 2021, 773: 145654

- 167 Gotelli MJ, Lo Balbo A, Caballero GM, Gotelli CA. *Environ Tech*, 2023, 44: 562–569
- 168 Mohammadian S, Krok B, Fritzsche A, Bianco C, Tosco T, Cagigal E, Mata B, Gonzalez V, Diez-Ortiz M, Ramos V, Montalvo D, Smolders E, Sethi R, Meckenstock RU. *J Contam Hydrol*, 2021, 237: 103741
- 169 Wang Q, Shaheen SM, Jiang Y, Li R, Slaný M, Abdelrahman H, Kwon E, Bolan N, Rinklebe J, Zhang Z. *J Hazard Mater*, 2021, 403: 123628
- 170 Gartman B, Arnold E, Szecsody J, Bagwell C, Brown C, Saslow S, Pearce C, Freedman V, Qafoku N. Combined technologies for *in situ* remediation of Tc-99 and U in subsurface sediments. Richland: Pacific Northwest National Lab., 2021
- 171 Zafar AM, Javed MA, Hassan AA, Mohamed MM. *Groundwater Sustain Dev*, 2021, 15: 100694
- 172 Ahn JY, Kim C, Jun SC, Hwang I. *Water Res*, 2021, 202: 117402
- 173 Wang Q, Song X, Wei C, Jin P, Chen X, Tang Z, Li K, Ding X, Fu H. *Sci Total Environ*, 2022, 805: 150260
- 174 Singh R, Chakma S, Birke V. *Sci Total Environ*, 2023, 858: 158838
- 175 Mohammadian S, Tabani H, Boosalik Z, Asadi Rad A, Krok B, Fritzsche A, Khodaei K, Meckenstock RU. *Water*, 2022, 14: 1998
- 176 Zeng Y, Li T, Ding Y, Fang G, Wang X, Ye B, Ge L, Gao J, Wang Y, Zhou D. *Biochar*, 2022, 4: 64
- 177 Tu Y, Zhao D, Gong Y, Li Z, Deng H, Liu X. *J Hazard Mater*, 2022, 426: 127791
- 178 Mondal A, Dubey BK, Arora M, Mumford K. *J Hazard Mater*, 2021, 403: 123443
- 179 Lin J, Dang H, Xie J, Li M, Zhou G, Zhang J, Zhang H, Yi X. *J Contam Hydrol*, 2014, 164: 251–258
- 180 Huangfu X, Jiang J, Ma J, Liu Y, Yang J. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 10285–10292
- 181 Wang M, Lu T, Chen W, Zhang H, Qi W, Song Y, Qi Z. *Colloids Surfs A*, 2020, 607: 125486
- 182 Chen KL, Mylon SE, Elimelech M. *Langmuir*, 2007, 23: 5920–5928
- 183 Raychoudhury T, Naja G, Ghoshal S. *J Contam Hydrol*, 2010, 118: 143–151
- 184 Wiederhold JG, Kraemer SM, Teutsch N, Borer PM, Halliday AN, Kretzschmar R. *Environ Sci Technol*, 2006, 40: 3787–3793
- 185 Mejia J, He S, Yang Y, Ginder-Vogel M, Roden EE. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 13174–13183
- 186 Liu W, Jin L, Xu J, Liu J, Li Y, Zhou P, Wang C, Dahlgren RA, Wang X. *Chem Eng J*, 2019, 359: 564–571
- 187 Fu D, Duan L, Li X, Jiang C, Zhang T, Chen W. *J Environ Sci*, 2023, 125: 492–498
- 188 Li J, Zhonglin C, Jimin S, Binyuan W, Leitao F. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2017, 80: 269–275
- 189 Dai Y, Duan L, Dong Y, Zhao W, Zhao S. *J Hazard Mater*, 2022, 436: 129256
- 190 Liu J, Li R, Yao Y, Liu A. *ACS Earth Space Chem*, 2019, 3: 1288–1295
- 191 Wadhawan AR, Livi KJ, Stone AT, Bouwer EJ. *Environ Sci Technol*, 2015, 49: 3523–3531
- 192 Gao F, Ahmad S, Tang J, Zhang C, Li S, Yu C, Liu Q, Sun H. *Sci Total Environ*, 2022, 826: 153960
- 193 Huynh D, Norambuena J, Boldt C, Kaschabek SR, Levcán G, Schlömann M. *Front Microbiol*, 2020, 11: 2102
- 194 Korehi H, Blöthe M, Sitnikova MA, Dold B, Schippers A. *Environ Sci Technol*, 2013, 47: 2189–2196
- 195 Magro M, Cozza G, Molinari S, Venerando A, Baratella D, Miotto G, Zennaro L, Rossetto M, Frömmel J, Kopečná M, Šebela M, Salviulo G, Vianello F. *Int J Biol Macromolecules*, 2020, 164: 1715–1728
- 196 Sjöberg S, Stairs CW, Allard B, Homa F, Martin T, Sjöberg V, Ettema TJG, Dupraz C. *FEMS Microbiol Ecol*, 2020, 96: 1–22
- 197 Powell CD, Atkinson AJ, Ma Y, Marcos-Hernandez M, Villagran D, Westerhoff P, Wong MS. *J Nanopart Res*, 2020, 22: 1
- 198 Ambaye TG, Vaccari M, Castro FD, Prasad S, Rtimi S. *Environ Sci Pollut Res*, 2020, 27: 36052–36074
- 199 Kegl T, Košak A, Lobnik A, Novak Z, Kralj AK, Ban I. *J Hazard Mater*, 2020, 386: 121632
- 200 Liu W, Zheng J, Ou X, Liu X, Song Y, Tian C, Rong W, Shi Z, Dang Z, Lin Z. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 13336–13342
- 201 Liu W, Weng C, Zheng J, Peng X, Zhang J, Lin Z. *Environ Sci-Nano*, 2019, 6: 1657–1673
- 202 Pat-Espadas AM, Cervantes FJ. *J Chem Technol Biotechnol*, 2018, 93: 3091–3112
- 203 Zhao W, Ding J, Zou Y, Di C, Zhu D. *Chem Soc Rev*, 2020, 49: 7210–7228
- 204 Wen Z, Ke J, Xu J, Guo S, Zhang Y, Chen R. *Chem Eng J*, 2018, 343: 416–426
- 205 Gilbert JM, Jefferson JL, Constantine PG, Maxwell RM. *Adv Water Resources*, 2016, 92: 30–42
- 206 Yan B, Liang T, Yang X, Gadgil AJ. *J Hazard Mater*, 2021, 418: 126347
- 207 Xie X, Lu C, Xu R, Yang X, Yan L, Su C. *Sci Total Environ*, 2022, 806: 150615
- 208 Wang G, Kim D-S, Olszta MJ, Bowden ME, Schreiber DK, Saslow SA, Um W, Riley BJ, Wang J, Kruger AA. *J Hazard Mater*, 2022, 425: 127779

- 209 Xu A, Wu D, Zhang R, Fan S, Lebedev AT, Zhang Y. *Chem Eng J*, 2022, 435: 134695
- 210 He T, Zeng X, Rong S. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 8383–8396
- 211 Chu K, Liu Y, Cheng Y, Li Q. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 5200–5208
- 212 Loreggian L, Sorwat J, Byrne JM, Kappler A, Bernier-Latmani R. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 4840–4846
- 213 Qin H, Li J, Yang H, Pan B, Zhang W, Guan X. *Environ Sci Technol*, 2017, 51: 5090–5097
- 214 Sun F, Dempsey BA, Osseo-Asare KA. *J Colloid Interface Sci*, 2012, 388: 170–175
- 215 Park JH, Kim SJ, Ahn JS, Lim DH, Han YS. *Chemosphere*, 2018, 197: 344–352
- 216 Liu S, Feng H, Tang L, Dong H, Wang J, Yu J, Feng C, Liu Y, Luo T, Ni T. *Sci Total Environ*, 2020, 736: 139629
- 217 Townsend LT, Shaw S, Ofili NER, Kaltsoyannis N, Walton AS, Mosselmans JFW, Neill TS, Lloyd JR, Heath S, Hibberd R, Morris K. *Environ Sci Technol*, 2019, 54: 129–136
- 218 Zhang S, Peiffer S, Liao X, Yang Z, Ma X, He D. *Sci Total Environ*, 2022, 816: 151574
- 219 Rickard D, Luther GW. *Chem Rev*, 2007, 107: 514–562
- 220 Hellige K, Pollok K, Larese-Casanova P, Behrends T, Peiffer S. *Geochim Cosmochim Acta*, 2012, 81: 69–81
- 221 Wang T, Wang W, Liu Y, Li W, Li Y, Liu B. *Sep Purif Technol*, 2020, 237: 116350
- 222 Alexandratos VG, Behrends T, Van Cappellen P. *Geochim Cosmochim Acta*, 2014, 142: 570–586
- 223 Butler EC, Dong Y, Krumholz LR, Liang X, Shao H, Tan Y. *Aquatic Redox Chemistry*, 2011, 1071: 519–538
- 224 Wu J, Zhao J, Hou J, Xing B. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 9427–9436
- 225 Xu J, Li H, Lowry GV. *Acc Mater Res*, 2021, 2: 420–431
- 226 Gu KL, Li HZ, Zhang JH, Li JX. *Prog Chem*, 2021, 33: 1812–1822 (in Chinese) [顾凯丽, 李浩贞, 张晋华, 李锦祥. 化学进展, 2021, 33: 1812–1822]
- 227 Liang D, Yang Y, Xu W, Peng S, Lu S, Xiang Y. *J Hazard Mater*, 2014, 278: 592–596
- 228 Liu C, Li X, Ma B, Qin A, He C. *Appl Surf Sci*, 2014, 321: 158–165
- 229 Xue D, Sethi R. *J Nanopart Res*, 2012, 14: 1239
- 230 Qu Y, Qin L, Liu X, Yang Y. *Sep Purif Technol*, 2022, 294: 121169
- 231 Latta D, Boyanov M, Kemner K, O'Loughlin E, Scherer M. *Current Inorg Chem*, 2015, 5: 156–168
- 232 Gorski CA, Edwards R, Sander M, Hofstetter TB, Stewart SM. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 8538–8547
- 233 Stewart SM, Hofstetter TB, Joshi P, Gorski CA. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 5600–5609
- 234 Ouyang H, Wu C, Qiu X, Tanaka K, Ohnuki T, Yu Q. *Environ Res*, 2023, 217: 114874
- 235 Yan L, Chan T, Jing C. *Environ Sci-Nano*, 2020, 7: 3927–3939
- 236 Shen Z, Zhang Z, Li T, Yao Q, Zhang T, Chen W. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 8622–8631
- 237 Huang X, Hou X, Song F, Zhao J, Zhang L. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 1964–1972
- 238 Noerpel MR, Lee SS, Lenhart JJ. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 12283–12291
- 239 Li T, Zhong W, Jing C, Li X, Zhang T, Jiang C, Chen W. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 8658–8667
- 240 Pan J, Liu G, Lu GQM, Cheng HM. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 2133–2137
- 241 Yuan Q, Li P, Liu J, Lin Y, Cai Y, Ye Y, Liang C. *Chem Mater*, 2017, 29: 10198–10205
- 242 Yao XZ, Guo Z, Yuan QH, Liu ZG, Liu JH, Huang XJ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 12203–12213
- 243 Luo J, Meng X, Crittenden J, Qu J, Hu C, Liu H, Peng P. *Chem Eng J*, 2018, 331: 492–500
- 244 Fu D, Duan L, Jiang C, Zhang T, Chen W. *Environ Sci-Nano*, 2020, 7: 3840–3848
- 245 Kudo A, Miseki Y. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 253–278
- 246 Townsend TK, Browning ND, Osterloh FE. *ACS Nano*, 2012, 6: 7420–7426
- 247 Ohe T, Watanabe T, Wakabayashi K. *Mutat Res Rev Mutat Res*, 2004, 567: 109–149
- 248 Wu Z, Cao S, Zhang C, Piao L. *Nanotechnology*, 2017, 28: 275706
- 249 Xing M, Zhang J, Chen F, Tian B. *Chem Commun*, 2011, 47: 4947–4949
- 250 Yu J, Zeng T, Wang H, Zhang H, Sun Y, Chen L, Song S, Li L, Shi H. *Chem Eng J*, 2020, 394: 124458
- 251 Soltan WB, Sun J, Wang W, Song Z, Zhao X, Mao Y, Zhang Z. *Sci Total Environ*, 2022, 819: 152844
- 252 Qian B, Liu C, Lu J, Jian M, Hu X, Zhou S, Hosseini T, Etschmann B, Zhang X, Wang H, Zhang L. *J Hazard Mater*, 2020, 395: 122696

- 253 Zhong M, Zhang M, Li X. *Carbon Energy*, 2022, 4: 950–985
- 254 Islam N, Saikia BK. *Chemosphere*, 2022, 303: 135027
- 255 Eivazzadeh-Keihan R, Bahojb Noruzi E, Chidar E, Jafari M, Davoodi F, Kashtiaray A, Ghafori Gorab M, Masoud Hashemi S, Javanshir S, Ahangari Cohan R, Maleki A, Mahdavi M. *Chem Eng J*, 2022, 442: 136183
- 256 Cui F, Li T, Wang D, Yi S, Li J, Li X. *J Hazard Mater*, 2022, 431: 128597
- 257 Amaral SI, Costa-Almeida R, Gonçalves IC, Magalhães FD, Pinto AM. *Carbon*, 2022, 190: 194–244
- 258 Liu Z, Ling Q, Cai Y, Xu L, Su J, Yu K, Wu X, Xu J, Hu B, Wang X. *Nanoscale Adv*, 2022, 4: 1246–1262
- 259 Hu X, You S, Li F, Liu Y. *Front Environ Sci Eng*, 2022, 16: 48
- 260 Lyu H, Zhao H, Tang J, Gong Y, Huang Y, Wu Q, Gao B. *Chemosphere*, 2018, 194: 360–369
- 261 Yang H, Hong M, Chen S. *Environ Tech*, 2020, 41: 2935–2945
- 262 Wu J, Wang XB, Zeng RJ. *J Hazard Mater*, 2017, 333: 275–284
- 263 Liu L, Liu Z, Chen Y, Zhou X, Kong W, Lv L, Xu Q, Gao B, Li Q. *Sci Total Environ*, 2021, 772: 144953
- 264 Wang L, Wang M, Li Z, Gong Y. *Chem Eng J*, 2020, 393: 124635
- 265 Li K, Li S, Li Q, Liu H, Yao W, Wang Q, Chai L. *J Hazard Mater*, 2022, 427: 127865
- 266 Shahzad A, Jawad A, Iftikhar J, Chen Z, Chen Z. *Carbon*, 2019, 155: 740–755
- 267 Gao Y, Zhang Z, Li S, Liu J, Yao L, Li Y, Zhang H. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 185: 22–30
- 268 Li Z, Luo S, Yang Y, Chen J. *Chemosphere*, 2019, 216: 499–506
- 269 da Silva-Rackov CKO, Lawal WA, Nfodzo PA, Vianna MMGR, do Nascimento CAO, Choi H. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 192: 253–259
- 270 Lin H, Zhong X, Ciotonea C, Fan X, Mao X, Li Y, Deng B, Zhang H, Royer S. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 230: 1–10
- 271 Shao Y, Wang X, Kang Y, Shu Y, Sun Q, Li L. *J Colloid Interface Sci*, 2014, 429: 25–33
- 272 Guo Y, Zhao Y, Yang T, Gong B, Chen B. *J Hazard Mater*, 2021, 418: 126344
- 273 He H, Wang Y, Li J, Jiang S, Sidra S, Gong W, Tang Y, Hu Y, Wei R, Yang D, Li X, Zhao Z. *Chem Eng J*, 2022, 427: 131962
- 274 Pan Y, Hu X, Bao M, Li F, Li Y, Lu J. *Sep Purif Technol*, 2021, 279: 119661
- 275 Ren Y, Yin Y, Zhang J, Lv L, Zhang W. *Chem Eng J*, 2021, 420: 129583
- 276 Zhao Y, Zhan X, Wang H, Yu J, Sun Y, Chen L, He M, Liu J, Shi H. *Chem Eng J*, 2022, 433: 133806
- 277 Zhong X, Lu Z, Liang W, Hu B. *J Hazard Mater*, 2020, 393: 122353
- 278 Zhong X, Lu Z, Liang W, Guo X, Hu B. *Environ Sci-Nano*, 2020, 7: 3303–3317
- 279 Zhan G, Fang Y, Zhang M, Cao S, Xu T, Ling C, Gu H, Liu X, Zhang L. *Environ Sci-Nano*, 2022, 9: 1770–1779
- 280 Shi Z, Shen W, Yang K, Zheng N, Jiang X, Liu L, Yang D, Zhang L, Ai Z, Xie B. *Chem Eng J*, 2019, 362: 63–70
- 281 Li M, Mu Y, Shang H, Mao C, Cao S, Ai Z, Zhang L. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 263: 118364

Application of Fe/Mn-based nanomaterials in soil and groundwater remediation

Yaqi Liu, Zhanhua Zhang, Qing Chang, Tong Zhang^{*}, Wei Chen

Tianjin Key Laboratory of Environmental Remediation and Pollution Control, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China

^{*}Corresponding author (email: zhangtong@nankai.edu.cn)

Abstract: In recent years, soil-groundwater system has been severely polluted by inorganic and organic contaminants, while the remediation processes remain challenging and inefficient. Iron/manganese (Fe/Mn)-based nanomaterials are environmentally friendly with high reactivity and tunable physicochemical properties, and thus have attracted increasing attention as an ideal type of agent for soil-groundwater remediation. In-depth understanding of the interfacial mechanism and structure-property relationship that govern the nanomaterial-contaminant reactions will help enable efficient *in situ* remediation of soil-groundwater contamination with minimal ecological cost and carbon footprint. This paper reviews the types and properties of the Fe/Mn-based nanomaterials, and the possible reaction mechanisms, including adsorption, precipitation, oxidation, reduction, and catalysis, between the Fe/Mn-based nanomaterials and environmental contaminants. Moreover, according to the current application status and bottlenecks of Fe/Mn-based nanomaterials in contaminated sites, the optimized strategies (*e.g.*, hetero-atom doping, surface/interface modification, facet engineering, defect engineering, and construction of composites) to improve the functionality of the Fe/Mn-based nanomaterials are also summarized. In the end, key research directions are pointed out to further the research in this field, such as site implementation and green synthesis of the Fe/Mn-based nanomaterials, and strategies for enhancing the mobility and selectivity of nanomaterials for *in situ* application in complex environment.

Keywords: Fe/Mn-based nanomaterials, physicochemical properties, optimized strategies, soil-groundwater remediation

doi: [10.1360/SSC-2022-0241](https://doi.org/10.1360/SSC-2022-0241)