

综述

层状复合氢氧化物的结构调控及其
吸附重金属离子的研究进展程志杰¹, 马建中^{1*}, 杨娜¹, 张文博², 范倩倩¹

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院 国家轻工化学实验工程示范中心, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂化学与技术协同创新中心, 陕西 西安 710021)

摘要: 层状复合氢氧化物 (LDHs) 是具有特殊层状结构的阴离子黏土, 具有化学组成可调、比表面积大及结构记忆效应独特等性质, 在废水处理方面备受关注。调控 LDHs 自身结构, 是进一步扩大其应用范围、提高其吸附性能的有效途径。该文介绍了 LDHs 特殊的层状结构及其自身性质; 总结了 LDHs 最常用的制备方法, 即共沉淀法、离子交换法、尿素水解法、煅烧复原法和溶胶-凝胶法等, 分别介绍了各种制备方法的原理和特点; 综述了 LDHs 的结构调控对其吸附重金属离子性能的影响, 并总结了 LDHs 对重金属离子的吸附机理; 最后, 指出了目前 LDHs 在处理含有重金属离子废水研究中面临的挑战, 并对该材料未来的研究方向和发展趋势进行了展望。

关键词: 层状复合氢氧化物; 结构调控; 吸附; 重金属离子; 废水处理

中图分类号: X703 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 03-0509-11

Research progress on structural tuning and heavy metal
ion adsorption of layered double hydroxidesCHENG Zhijie¹, MA Jianzhong^{1*}, YANG Na¹, ZHANG Wenbo², FAN Qianqian¹

(1. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Collaborative Innovation Center of Industrial Auxiliary Chemistry and Technology, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Layered double hydroxides (LDHs) are anionic clays with special layered structure and have attracted much attention in wastewater treatment due to their adjustable chemical composition, large specific surface area and unique structural memory effect. Structure tuning of LDH, is an effective way to further expand their application range and improve their adsorption performance. In this review, the special layered structure of LDHs and their own properties were introduced, followed by summarization on the five most commonly used LDH preparation methods, namely co-precipitation, ion exchange, urea hydrolysis, calcination recovery and sol-gel method, and the principles and characteristics of each preparation method. The influence of LDH structural tuning on their adsorption performance for heavy metal ions were then reviewed, and the adsorption mechanism on heavy metal ions was further summarized. Finally, the current challenges of LDH for the removal of heavy metal ion from wastewater were discussed, and the future research directions and development trends were prospected.

Key words: layered double hydroxides; structural tuning; adsorption; heavy metal ions; wastewater treatment

收稿日期: 2023-05-09; 定用日期: 2023-07-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230378

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (21838007); 陕西省创新能力支撑计划项目 (2021TD-16)

作者简介: 程志杰 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 2276670963@qq.com。联系人: 马建中 (1960—), 男, 教授, E-mail: majz@sust.edu.cn。

重金属与人类的生产生活密切相关,在制革、电镀、造纸、有色金属的开采与冶炼及电子等领域应用广泛,如果处理不当,不仅会对环境造成污染,而且会对人类的身体健康带来严重的危害^[1]。目前,去除重金属离子的方法主要有化学沉淀^[2]、离子交换^[3]、膜分离^[4]、吸附^[5]等。化学沉淀法主要是向水中加入氢氧化物、硫化物、碳酸盐等,使其与重金属离子发生反应生成沉淀。但是水中重金属离子浓度达不到排放要求,需要对其进行进一步处理。离子交换法是利用离子交换剂中的交换基团对水中的重金属离子进行置换,然而,该法成本过高,难以推广应用。膜分离法需要选取合适的膜,该膜会阻碍重金属离子的通过,但是膜的强度较差且易堵塞,很难达到使用要求。吸附法因具有操作简单、效率高、成本低、环境友好以及吸附剂可再生使用等优点被广泛关注^[6-8]。

LDHs 具有合成方法简单、易于分离、成本低廉及可重复利用的优点。作为一种新型廉价环保的吸附剂,广泛用于重金属污染水体的治理。利用 LDHs 主体层板可调及层间阴离子可交换性的特点,通过调控层板金属阳离子和层间阴离子,从而改变 LDHs 的结构性质,不仅能够提高 LDHs 对重金属离子的吸附性能,而且可以拓宽 LDHs 在吸附领域的应用范围。因此,LDHs 在重金属废水处理中具有广阔的应用前景。

1 LDHs 的结构与性质

LDHs 是一种阴离子黏土,广泛存在于自然界中,其合成方法简单多样,并且其成本低廉、比表面积大且对环境友好,因此在重金属离子处理方面受到了广泛的关注。

1.1 LDHs 的结构

LDHs 是由带正电荷的主体金属阳离子层板和带负电荷的客体层间平衡阴离子通过非共价键相互作用堆叠而成的层状复合氢氧化合物^[9-11],其结构如图 1 所示。LDHs 的结构通式为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 其中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别为主体层板上的二价金属阳离子和三价金属阳离子(常见二价金属阳离子: Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等,常见三价金属阳离子: Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 等)。 A^{n-} 是客体层间平衡阴离子(常见阴离子: CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等), m 是层间水的数量, x 是三价金属阳离子的摩尔分数^[12]。层板上的部分二价金属阳离子 M^{2+} 被离子半径相近的三价金属阳离子 M^{3+} 同晶取代,形成了带正电荷的层板。层间存在的阴离子 A^{n-} 使 LDHs 整体结构呈现电中性,从而稳定了 LDHs 的结构。并且因为层

板上存在表面张力以及氢键等作用力,层间阴离子的空隙中含有部分结晶水。金属阳离子层板与层间阴离子的结合力较差,阴离子容易被其他阴离子或者分子所取代。吸附重金属离子时,可以根据需要调整层间阴离子的种类与数量。

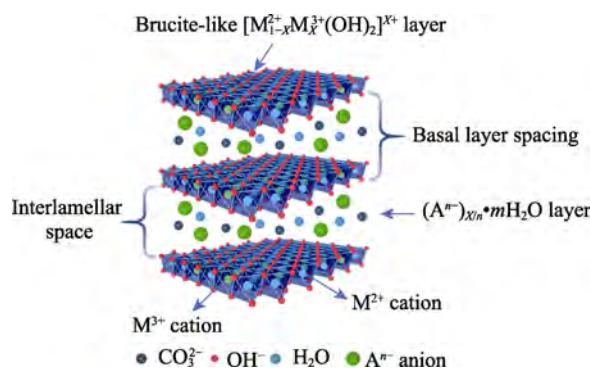


图 1 LDHs 的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of structure of LDHs

1.2 LDHs 的性质

1.2.1 酸碱性

由于 LDHs 的层板含有大量羟基,使 LDHs 显碱性。此外,当层间阴离子是弱酸根时,由于弱酸根的水解,LDHs 也会表现出碱性。而其碱性的强弱则与层板上的二价金属氢氧化物的碱性相一致。研究发现,LDHs 煅烧后的产物(LDO)二价碱性金属充分暴露,所以相较于 LDHs 而言,其碱性往往更强^[13]。

LDHs 的酸性主要是与主体层板上的金属阳离子以及层间阴离子有关,而其酸性的强弱则是与层板上的三价金属氢氧化物的酸性及二价金属氢氧化物的碱性强弱有关。

1.2.2 层间阴离子的可交换性

LDHs 的结构使其层间阴离子能够与许多的阴离子进行离子交换,主要包括无机阴离子(CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 PO_4^{3-} 等)^[14-15]、有机阴离子(丁二酸根、对苯二甲酸根、十二烷基磺酸根等)^[16-19]、配合物阴离子 [$\text{Zn}(\text{BPS})_3^{4-}$, 其中 BPS 代表双吡啶基苯磺酸]^[20]、杂多酸阴离子($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 、 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ 等)^[21-23] 等。一般来说,当层间阴离子所带的电荷越多,LDHs 的层间结合力就越大,其离子交换的能力也就越强。因此,电荷密度越高、结合能力越强的阴离子也就越容易进入 LDHs 的层间。根据 LDHs 的层间阴离子可交换性,可通过对 LDHs 层间阴离子的种类及数量进行调控,根据所需目标制备具有特定结构及性能的新型纳米材料。

1.2.3 热稳定性

由于 LDHs 的层状结构特点和其层间具有共价键、氢键及范德华力等,使得 LDHs 具有良好的热

稳定性^[24]。将 LDHs 在一定温度下煅烧,随着温度的升高,LDHs 会依次经过以下过程:脱除层间水、脱除层间阴离子、脱除表面羟基、脱除结构水,形成稳定金属氧化物。当温度低于 200 °C 时,LDHs 会发生一定程度上的层间水脱除,但是层状的主体结构没有发生明显改变;当温度为 200~450 °C 时,层间水进一步脱除,层间阴离子以及层板及棱边上的羟基开始以水蒸气和 CO₂ 的形式脱除;当温度高于 450 °C 时,层间阴离子已完全脱除,开始脱除部分的结构水并形成较稳定的金属氧化物。

1.2.4 记忆效应

LDHs 的记忆效应是指将经过高温(500 °C 内)煅烧的 LDHs 产物放入到含有一种或多种阴离子的溶液中,煅烧产物(LDO)能够吸收溶液中的阴离子以及水分子,从而恢复到原有的层状结构^[25]。通过 LDHs 的记忆效应,可将 LDHs 作为前驱体,煅烧后得到产物 LDO,放入特定的阴离子溶液中合成所需的目标产物。但当煅烧温度高于 550 °C 后,LDHs 的层状结构被完全破坏,生成稳定的金属氧化物尖晶石,无法通过 LDHs 的记忆效应来实现结构重新复原。

2 LDHs 的合成方法

LDHs 主要是二价和三价金属阳离子与不同的层间阴离子组合而成的。因此,LDHs 的合成需要考虑诸多因素,如 M²⁺和 M³⁺的物质的量比、金属阳离子和层间阴离子的性质、pH 以及合成气氛等。常见的 LDHs 合成方法主要有共沉淀法、离子交换法、尿素水解法、煅烧复原法和溶胶-凝胶法等^[26]。

2.1 共沉淀法

共沉淀法通常是将二价金属盐和三价金属盐按一定比例溶解在水中形成水溶液,在剧烈搅拌下将碱性溶液缓慢加入金属盐溶液中以提高 pH,从而使金属盐发生共沉淀。为了获得结晶度良好且易重现的 LDHs 结构,需将所得混合物陈化较长时间,并且将 pH 保持在较高水平,以便于同时发生 2 种金属盐的沉淀,但是过高的 pH 可能会形成金属氢氧化物杂质。因此,需将溶液的 pH 维持在合适的水平^[27]。而 2 种金属阳离子以上的 LDHs 的沉淀,其合成过程必须在过饱和的条件下进行,可通过控制溶液的 pH 来获得合适的过饱和度,从而形成沉淀^[28]。

在众多的阴离子中,碳酸根离子与 LDHs 的结合能力最强,因而在离子交换过程中很难与其他阴离子交换。通常在制备其他层间阴离子的 LDHs 时,为了防止碳酸根离子的进入,反应应该严格控制在无 CO₂ 的环境或者惰性条件下进行。ABDELLAOUI

等^[29]采用共沉淀法制备 LDHs,通过将 NaOH 滴加到金属离子物质的量比为 2:1 的硝酸镁和硝酸铝混合水溶液中,合成了层间为硝酸根离子的 Mg/Al-LDH,合成 pH 控制在 10.0±0.3。其合成方法简单,但 LDHs 粒径不均匀,尺寸分布较宽。反应过程通入 N₂,减少来自大气中的 CO₂,以防止碳酸根离子的进入。也可由此推测,当 LDHs 的层间为弱离子键合时,其吸附性能会有所提高。

共沉淀法的优点在于其应用范围广、操作简便、生产效率高、成本低廉,可在恒定或可变的 pH 下进行,常被用于实验室或者大规模的合成制备^[30-31]。但整个制备过程中,晶粒没有办法同步生长成核,使得晶粒大小不均匀、粒径分布较宽。

2.2 离子交换法

基于 LDHs 独特的二维层状结构,阴离子在其层间可保持正向堆叠,有利于阴离子的扩散。在离子交换法中,LDHs 可通过主体与客体阴离子之间的交换反应来制备,为了防止碳酸根离子的进入,该过程通常会在惰性气氛下进行^[32-33]。静电作用在离子交换过程中发挥重要作用,主体和客体阴离子之间的交换通常取决于带正电荷的金属阳离子层板和交换阴离子之间的静电力^[34]。使用离子交换法需要考虑的影响因素较多,如:阴离子交换能力的强弱、阴离子粒径的大小、反应液 pH 的高低等。通常进入层间的阴离子的电荷越大、半径越小,其交换能力就越强;交换介质的 pH 越小,越有利于离子交换过程的进行。但为了避免在较低 pH 下羟基被破坏,该过程应在高温和 pH≥4 的条件下进行^[35]。

当层间阴离子与金属阳离子之间存在相互作用以及阳离子和阴离子在碱性溶液中溶解度较高时,离子交换法相比于共沉淀法是更好的选择。MALLAKPOUR 等^[36]采用手性二羧酸根阴离子与 MgAl-CO₃-LDH 通过离子交换法制备了有机手性二酸插层 LDH。但该法合成气氛难以控制,易引入杂质阴离子。TAHER 等^[37]首先在碱性条件下通过共沉淀法制备了 MgAl-LDH,然后采用离子交换法将多金属氧酸盐 α-PW₁₂O₄₀ (POM) 插入 LDH 层间,得到 α-PW₁₂O₄₀ 插层 MgAl-LDH (MgAl-POM)。采用 α-PW₁₂O₄₀ 对 LDHs 层间阴离子进行调控,合成的 LDHs 原有结构未发生改变。

离子交换法的优点在于能够通过改变反应条件,在保持 LDHs 原有结构的条件下,对 LDHs 的层间阴离子的种类和数量进行调控,获得不同结构和性能的阴离子插层 LDHs。但是该法反应条件难以控制,容易引入杂质阴离子。

2.3 尿素水解法

尿素水解法又被称为水热合成法,尿素作为沉

淀剂易水解,通过控制反应温度可轻松控制其水解速率,从而缓慢地分解,保持溶液 pH 稳步升高。尿素水解法是按需要配制一定比例的金属盐溶液和尿素,再将二者混合,然后将上述得到的混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中,然后将其加热到合适的温度并保持一定的时间,在高温、高压的条件下合成 LDHs^[38]。

LEI 等^[39]使用物质的量比为 1:1:1:6 的 NiSO₄、MgSO₄、Al(NO₃)₃ 和尿素,合成了多级空心三元 Ni/Mg/Al 层状复合氢氧化物(NMA-LDHs)微球,然后采用煅烧处理制备 Ni/Mg/Al 层状复合氧化物(NMA-LDOs),并保持了多级花状空心结构。所制备的分级空心 NMA-LDOs 微球具有独特的多级孔结构,且能够通过调控晶化温度和时间等因素控制其结构和尺寸,具有结晶度好、形态粒径可控的优点。GROVER 等^[40]采用尿素水解法,制备金属物质的量比为 2:1 的 ZnAl-LDHs,然后通过离子交换将十二烷基硫酸钠(SDS)插入到 LDHs 层间,制备 SDS-ZnAl-LDHs。

尿素水解法的优点在于能够通过控制晶化温度和时间,有效调控 LDHs 的晶相结构和尺寸。该法制得的 LDHs 结晶度好,不易团聚,形态粒径可控。

2.4 煅烧复原法

基于 LDHs 特有的结构记忆效应,将 LDHs 进行煅烧处理,使其层间水、阴离子和羟基分离,形成混合金属氧化物,即 LDO。煅烧使 LDHs 具有更大的比表面积、更多的活性位点和更好的化学稳定性。为了保护 LDHs 的原始结构,保持其结晶度,应以 1 °C/min 的升温速率进行加热。将煅烧产物 LDO 置于阴离子溶液中,使阴离子进入 LDHs 层间,这些混合金属氧化物又会重新形成含有目标阴离子的 LDHs。

该法中煅烧温度、煅烧时间和加热速率是主要的影响因素,当煅烧温度较高时,LDHs 的记忆效应会降低^[41]。XU 等^[42]采用煅烧复原法合成了 P₃O₁₀⁵⁻插层的 MgAl-LDHs(LDHs-P)。AŞÇI 等^[43]使用共沉淀法制备 MgAl-Cl-LDHs,并对其进行煅烧处理,将 LDO 置于 SDS 溶液中陈化 2 d,获得了 SDS 插层的 MgAl-LDHs。该法能够有效消除原有层间阴离子的影响。但是由于合成条件简单,合成的 LDHs 结晶度较低、晶粒尺寸也难以控制。XU 等^[44]制备了 Mg/Al 物质的量比为 3:1 的 LDHs,随后采用煅烧复原法制备海藻酸钠(SA)插层 LDHs。

该法优点在于能够定向获得所需的阴离子 LDHs,合成过程中消除了金属盐无机阴离子的影响,常用于制备柱撑 LDHs。但该法影响因素较多,并且合成的 LDHs 结晶度较低,晶粒尺寸不可控。

2.5 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是一种简单、低成本且环境友好的制备方法,是通过缩合和水解从金属前体制备高纯度 LDHs 的化学技术^[45-46]。该法首先通过金属前体水解形成溶胶,然后进行金属前体的部分缩合,通过内部交联而形成凝胶^[47]。

AHMED 等^[48]将硝酸镁和硝酸铁溶解在蒸馏水中,向上述溶液中加入刚好高于临界胶束浓度(CMC)的十六烷基三甲基溴化铵,然后,加入氢氧化钠溶液产生棕色沉淀,将溶胶放置 2 d 形成凝胶,干燥后所得产物即为溶胶-凝胶法制备的 MgFe-LDHs。该法合成的 LDHs 热稳定性好、结晶度高,但合成周期较长。CHUBAR 等^[49]使用溶胶-凝胶法制备 MgAl-CO₃²⁻-LDHs,结果表明,其具有较大的比表面积,并且表面含有大量的羟基和可交换的层间离子,在去除有毒阴离子(砷酸盐、亚砷酸盐的酸根离子)和回收利用亚硒酸盐方面具有广阔前景。

溶胶-凝胶法的优点在于制备的 LDHs 分散性好、比表面积大、热稳定性好和结晶度高^[50]。但是该法所需时间较长,并且在干燥过程中易产生大量的气体和有机物。

2.6 其他合成方法

除上述常用的合成方法外,还有盐-氧化物法、电合成法、机械研磨法等。关键是根据所需 LDHs 的结构特性来选择合适的合成方法和条件。

盐-氧化物法是一种固液反应,通过向含有二价金属氧化物的悬浮液中缓慢加入三价金属氯化物溶液,在恒温下剧烈搅拌,使其完全反应合成 LDHs。在合成过程中需要控制反应溶液的 pH。每次滴加金属盐溶液时,溶液的 pH 会暂时下降,但由于金属氧化物的缓冲作用,溶液会恢复到原来的 pH,所以要慢慢加入金属盐溶液。最后,离心洗涤获得 LDHs。盐-氧化物法步骤简单,制备条件温和。但合成的 LDHs 类型有限,且所制备的 LDHs 稳定性差^[51]。

电合成法是一种原位合成 LDHs 的方法,通过将金属电极(Mg、Al)放置在氯化钠溶液中进行搅拌,并将电极连接到电源上。将所得溶液放入烘箱中保温一定时间,过滤并干燥,获得 LDHs。电合成法不需要固液分离,所需时间较少。而且不需要 pH 调节剂和其他化学试剂^[52]。

机械研磨法是一种简单快速合成 LDHs 的方法,通过将金属盐与氢氧化钠颗粒混合研磨,形成糊状。然后洗涤并进行真空干燥,获得 LDHs。机械研磨法与共沉淀法合成的 LDHs 具有相似的特性。通过该法可将磁性氧化铁研入其中用于合成磁性 LDHs,且不需要任何加热或回流装置,也不需要其他化学试剂^[53]。

3 LDHs 的组成结构对吸附性能的影响

LDHs 所具有的独特层状结构及层板层间多因素可调变性, 使其在吸附重金属离子领域展现出显著的优势: (1) 基于 LDHs 层板元素的可调变性, 可以改变 LDHs 层板金属元素组成、物质的量比和价态, 通过构筑与目标重金属离子之间有强相互作用的金属离子层板, 能够有效提高 LDHs 对重金属离子的去除能力; (2) 由于 LDHs 具有层间阴离子的可交换性, 因此, 可通过控制合成条件, 将主客体作用力较弱的阴离子引入层间, 通过层间离子交换的形式, 将以络合阴离子形式存在的重金属离子固定在 LDHs 的层间, 实现重金属离子的去除; (3) 利用 LDHs 独特的结构记忆效应, 通过对 LDHs 进行煅烧处理后获得 LDO, LDO 在复原过程中能够将重金属离子捕获到层间, 实现对重金属离子的吸附; (4) 基于 LDHs 组成结构可调, 对 LDHs 进行功能化修饰, 通过引入与重金属离子反应的基团或结构组分, 提高 LDHs 对重金属离子的吸附性能。

因此, LDHs 在重金属废水的治理方面具有较大潜力。以下主要讨论 LDHs 层板金属阳离子、层间阴离子、煅烧处理以及功能化对其吸附重金属离子性能的影响。

3.1 层板阳离子对 LDHs 吸附重金属离子性能的影响

一般来说, LDHs 的层板上含有二价金属阳离子 (M^{2+}) 和三价金属阳离子 (M^{3+})。LDHs 主体层板中金属阳离子的类型、物质的量比和价态直接影响了其对重金属离子的去除性能。当吸附材料扩散路径的孔径比吸附分子的尺寸大 3 倍时, 吸附效率较好^[54]。在 LDHs 的制备中, M^{2+} 和 M^{3+} 的物质的量比 (即金属阳离子物质的量比值) 也可调控。当层板中金属阳离子物质的量比值为 1~4 时, LDHs 的比表面积及孔径较大, 对重金属离子的吸附效果更好^[55]。LING 等^[56]采用共沉淀法合成了不同 Co/Fe 物质的量比 ($x=2:1$ 、 $3:1$ 和 $4:1$) 的 $Co_xFe-LDHs$ 。结果表明, 制备的 $Co_xFe-LDHs$ 对甲基橙 (MO) 染料和 $Cr(VI)$ 具有较高的吸附能力。如表 1 所示, $Co_4Fe-LDH$ 具有最高的平均孔径, 其最大吸附量为 27.62 mg/g, 并且初始吸附率高于其他比例的 LDHs。

LU 等^[57]采用共沉淀法制备了不同 Ni/Fe 物质的量比 ($4:1$ 、 $3:1$ 、 $7:3$ 和 $1:1$) 的 $NiFe-LDHs$ 。结果表明, Ni/Fe 物质的量比为 $4:1$ 时, LDHs 对 MO 和 $Cr(VI)$ 的吸附效果最好。ZHAO 等^[58]制备了不同 Mg/Al 物质的量比 ($2:1$ 、 $3:1$ 和 $4:1$) 的 $MgAl-LDHs$, 并将其原位生长在废弃纺织品 (WT) 上, 用于从土壤样品中分离有毒金属离子 As(V) 和 $Cr(VI)$ 。结果表明, Mg/Al 物质的量比为 $2:1$ 时,

吸附效果最好。HUANG 等^[59]通过将 L-抗坏血酸引入溶液中, 合成了 $Ni^{2+}-Fe^{2+}-LDH$ 。其在水和其他物质的共同作用下发生拓扑结构转变, 获得了 $Ni^{2+}-Fe^{3+}-LDH$ (如图 2 所示)。通过改变 Ni-Fe-LDHs 的价态来调节其表面电荷密度和层间距, 从而提高其对 $Cr(VI)$ 的吸附性能。结果表明, $Ni^{2+}-Fe^{3+}-LDH$ 对 $Cr(VI)$ 的最大吸附量为 35.86 mg/g, 相较于 $Ni^{2+}-Fe^{2+}-LDH$ 提高了 150%。

表 1 $Co_xFe-LDH$ 的比表面积和孔隙特征^[56]
Table 1 Specific surface area and pore characteristics of $Co_xFe-LDH$ ^[56]

Samples	Average pore diameter/nm	Pore volume/(cm^3/g)	Surface area/(m^2/g)
$Co_2Fe-LDH$	3.16	0.070	168.82
$Co_3Fe-LDH$	3.60	0.048	159.25
$Co_4Fe-LDH$	8.40	0.047	108.84

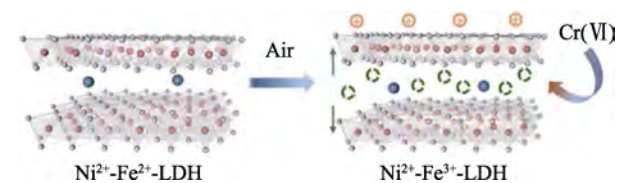


图 2 Ni-Fe-LDH 的制备及去除 $Cr(VI)$ 示意图^[59]
Fig. 2 Preparation of Ni-Fe-LDH and schematic diagram of $Cr(VI)$ removal^[59]

综上所述, 层板阳离子对 LDHs 吸附性能的影响主要体现在以下方面: (1) 可通过调控 LDHs 层板金属阳离子物质的量比, 改变 LDHs 的比表面积和孔径大小, 提高 LDHs 对重金属离子的吸附性能; (2) 可调控 LDHs 层板金属阳离子的组成和价态, 调节 LDHs 表面电荷及层间距, 构筑与目标重金属离子之间有强相互作用的金属离子层板, 有效地提高 LDHs 对重金属离子的吸附性能。

3.2 层间阴离子对 LDHs 吸附重金属离子性能的影响

LDHs 层间含有大量可交换的阴离子, 可以在溶液中通过层间阴离子交换吸附目标阴离子^[60-61]。对于金属阳离子相同、层间阴离子不同的 LDHs, 层间阴离子的种类直接影响了 LDHs 的阴离子交换能力^[62]。多价阴离子容易插入 LDHs 层间, 而低价阴离子则容易交换。KHITOUS 等^[61]合成了不同层间阴离子 (NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 Cl^-) 的 LDHs, 研究不同层间阴离子对 $MgAl-LDHs$ 去除水中 $Cr(VI)$ 的影响。结果表明, 层间阴离子为 NO_3^- 的 $MgAl-LDHs$ 仅 30 min 就达到了吸附平衡, 最大吸附量为 71.91 mg/g。这可能是由于 NO_3^- 与层板中的金属之间的弱相互作用, 导致含有 NO_3^- 的 LDHs 具有大的层间间距, 客体阴离子易与 NO_3^- 进行离子交换。KIM 等^[63]制备了两种不同层间阴离子的 $MgAl-LDHs$, 并研究了不同层间

阴离子对铬酸盐的去除效果。根据吸附等温线,层间阴离子为 Cl^- 的 LDHs 符合 Langmuir 等温线模型,并且其吸附容量 ($60\sim 70\text{ mg/g}$) 远大于层间阴离子为 CO_3^{2-} 的 LDHs。TIPLOOK 等^[64]采用一步拓扑化学合成法制备了 NiFe-LDH,氧化后的前驱体在超纯水中发生了构型转变,层间 CO_3^{2-} 被 Cl^- 替换,获得拓扑转变 NiFe- Cl^- -LDH 吸附剂 (NiFe-LDH-Con@Cl) (如图 3 所示),其吸附性能得到了明显提升。结果表明, NiFe-LDH-Con@Cl 对磷酸盐、氟化物和硝酸盐的最大吸附量分别为 194.92 、 176.15 和 146.28 mg/g 。

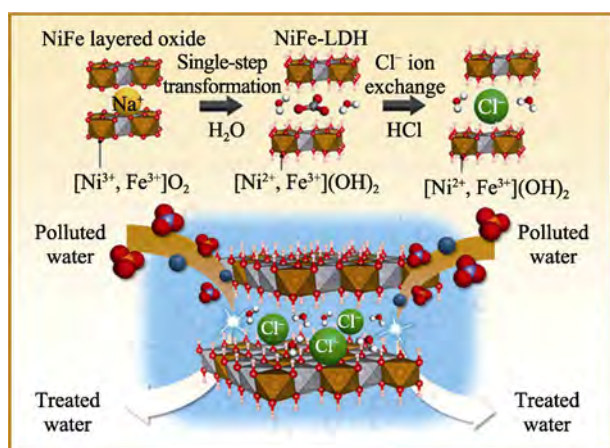


图 3 NiFe-LDH-Con@Cl 的合成及其吸附示意图^[64]

Fig. 3 Preparation and adsorption schematic diagram of NiFe-LDH-Con@Cl^[64]

3.3 煅烧处理对 LDHs 吸附重金属离子性能的影响

由于 LDHs 所具有的独特的记忆效应, LDHs

在一定温度下经过煅烧处理后,仍可在一定条件下恢复到原来的结构。利用 LDHs 的记忆效应,可有效吸附以络合阴离子形式存在的重金属离子。煅烧处理不仅提高了 LDHs 的比表面积,而且增加了 LDHs 的活性位点,从而提高了 LDHs 的吸附性能。ZHANG 等^[65]采用共沉淀法合成 Mg/Al 物质的量比为 1 的 MgAl-LDHs (LDH),并在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 下对其进行煅烧处理获得煅烧产物 (CLDH)。研究了 LDH 和 CLDH 对溶液中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附,发现 LDH 和 CLDH 都表现出良好的吸附能力,并且 CLDH 的吸附效果更好。YUAN 等^[66]通过尿素水解法制备了石墨烯/MgAl-LDH (G-MgAl-LDH) 纳米复合材料,并对其进行高温煅烧,将其用于去除水溶液中的 $\text{Cr}(\text{VI})$ 。与纯 MgAl-LDH 相比, G-MgAl-LDO 的吸附效率更高、用量更低,最大吸附容量约为 172.55 mg/g 。PUZYRNAYA 等^[67]通过共沉淀法制备了不同 Mg/Fe 物质的量比 ($2:1$ 、 $3:1$ 和 $4:1$) 的 MgFe-LDHs,对其进行煅烧处理后获得了 MgFe-LDO,分别将 MgFe-LDHs 和 MgFe-LDO 用于吸附水溶液中的重金属离子 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 。结果表明,不同的金属物质的量比对 LDHs 的吸附性能影响较小,而相较于 MgFe-LDHs, MgFe-LDO 对重金属离子的吸附效果更好。LI 等^[68]采用水热法合成 MgAlFe-LDH,并对其进行煅烧处理得到 Mg/Al/Fe-CLDH,所制备的 Mg/Al/Fe-CLDH 具有较大的比表面积和更多的活性位点 (如图 4 所示)。Mg/Al/Fe-CLDH 对 $\text{As}(\text{V})$ 的最大吸附量为 70.7 mg/g 。

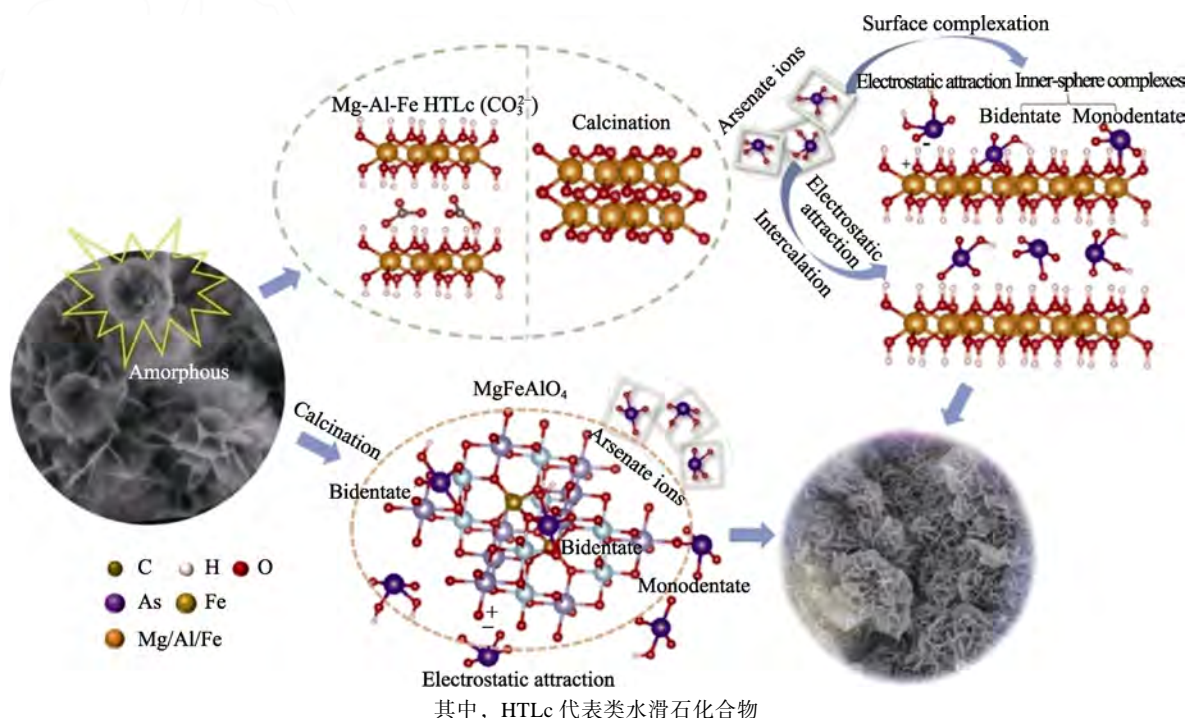


图 4 Mg/Al/Fe-CLDH 去除 $\text{As}(\text{V})$ 示意图^[68]

Fig. 4 Schematic diagram of $\text{As}(\text{V})$ removal by Mg/Al/Fe-CLDH^[68]

综上所述,煅烧处理能明显地提高 LDHs 对重金属离子的吸附性能。一方面,煅烧处理能够提高 LDHs 的比表面积,增加表面的活性位点,从而提高其对重金属离子的吸附性能;另一方面,利用 LDHs 的记忆效应,对 LDHs 进行煅烧处理后获得 LDO, LDO 在复原过程中将以阴离子形式存在的重金属离子捕获到层间,实现对重金属离子的吸附。

3.4 功能化对 LDHs 吸附重金属离子性能的影响

由于 LDHs 自身缺乏官能团和结构组分,限制了 LDHs 的吸附性能及其进一步应用。通过引入官能团或结构组分来制备功能化 LDHs,是解决这个问题的重要途径。基于 LDHs 特殊的层状结构,其带正电荷的层板以及表面存在羟基,使 LDHs 可与官能团或结构组分发生静电和化学作用,从而制备功能化的 LDHs。功能化 LDHs 的制备主要有插层法和表面改性法,插层法主要用尺寸较小的有机或无机分子,而表面改性法则用于尺寸较大的有机分子。在 LDH 中插层一些分子,使其与重金属离子发生络合,能够显著提高对重金属离子的吸附能力。CHEN 等^[69]采用离子交换法制备硫化物 $[\text{SnS}_4]^{4-}$ 插层 MgAl-LDH 复合材料 ($[\text{SnS}_4]^{4-}/\text{MgAl-LDH}$) 用于去除废水中的 Hg^{2+} 。 $[\text{SnS}_4]^{4-}$ 已被证明对 Hg^{2+} 和 HgSO_4 有很强的相互作用,结果表明, $[\text{SnS}_4]^{4-}/\text{MgAl-LDH}$ 在低 pH 下对 Hg^{2+} 去除率达到了 99%,最大吸附量为 360.6 mg/g。由于流体力学半径、电荷密度等原因,一些分子难以进入 LDHs 层间,因此,选择表面改性法制备功能化 LDHs 复合材料。表面改性可提高 LDH 基复合材料对重金属离子的吸附性能,消除其他吸附材料在吸附重金属离子过程中的限制。例如:可降解的生物吸附材料的吸收性能容易受到溶液环境的影响。将生物吸附材料和具有良好稳定性的 LDH 结合起来,可制备出对重金属离子具有良好吸附能力的 LDHs 复合材料。OLIVERA 等^[70]从黄瓜或紫菜油粕中提取蛋白质,并采用共沉淀法将其与 MgAl-LDH 复合,制备 MgAl-LDH 基复合材料用于去除污水中的 Pb^{2+} 。复合材料对 Pb^{2+} 去除率高达 90%,最大吸附量为 625 mg/g。

综上所述,功能化能够显著提高 LDHs 对重金属离子的吸附性能。一方面,在 LDHs 中插层含有官能团的有机或无机分子,使其与目标重金属离子发生络合,提高 LDHs 对重金属离子的吸附性能;另一方面,采用其他吸附材料对 LDHs 进行表面改性,结合 LDHs 和其他吸收材料的优点。在增加其阳离子吸附性能的同时,其阴离子吸附性能仍然存在。因此,表面改性 LDHs 可以同时吸附以不同离子形式存在的重金属。

4 LDHs 对重金属离子的吸附机理

深入了解 LDHs 吸附剂对重金属离子的去除机理,对实际应用具有至关重要的意义。常见的吸附机制主要有静电相互作用、物理吸附、氢氧化物沉淀、阴离子-金属络合物、离子交换等。一般来说,在吸附重金属离子的过程中,通常会有多种机制共同作用。LDHs 吸附重金属离子的机理主要有表面络合、同晶取代,沉淀作用和离子交换作用。

4.1 表面络合、同晶取代

在去除重金属离子方面,表面络合是一种常见的吸附机理。在吸附过程中,重金属离子与 LDHs 层板上的 M-O 、 $-\text{OH}$ 等配体结合,形成稳定的络合物,从而将重金属离子锚定在层板上。除了通过表面络合使得重金属离子被吸附之外,重金属离子可以通过同晶取代作用进入到 LDHs 的层板上,从而达到去除重金属离子的目的。WANG 等^[71]采用尿素水解法制备了三维硫化物插层 NiFe-LDH (NFL-S) 用于选择性去除重金属离子,其对二价金属离子具有较好的选择性 ($\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \geq \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$)。吸附实验结果表明, NFL-S 对 Pb^{2+} ($\sim 106 \text{ mL/g}$) 和 Cu^{2+} ($\sim 105 \text{ mL/g}$) 去除能力较强。XPS 结果表明, NFL-S 和 M^{2+} ($\text{M}=\text{Pb}$ 、 Cu) 之间吸附机理主要是表面络合,包括 HO-M(II) 、 O-M(II) 、 $\text{SO}_4\text{-M(II)}$ 和 $\text{MoS}_4\text{-M(II)}$,从而实现对重金属离子的有效去除。LYU 等^[72]制备壳聚糖 MgAl-LDH (CS-LDH) 复合材料用于去除重金属离子 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} , XPS 结果表明, Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 与 CS-LDH 表面形成阴离子-金属络合物 HO-Pb^{2+} 、 COO-Pb^{2+} 、 O-Pb^{2+} 、 Cd-O 和 Cd-OH ,表明吸附机理主要是表面络合。LUO 等^[73]通过将 L-半胱氨酸阴离子引入 LDHs 层间,合成了 L-半胱氨酸/LDHs。在将其用于去除 Cu^{2+} 的实验中发现, LDHs 层板上的 Mg^{2+} 可以被 Cu^{2+} 取代,实现了对 Cu^{2+} 的去除。通过 XRD 和 XPS 分析证实,对 Cu^{2+} 的吸附机理主要是络合物配位和同晶取代。POUDEL 等^[74]在 MnFe_2O_3 锚定的三维多孔碳纳米纤维 ($\text{MnFe}_2\text{O}_3@3\text{DNF}$) 表面合成了铁锰层状氢氧化物 (MnFe-LDH),获得了 $\text{MnFe-LDH}/\text{MnFe}_2\text{O}_3@3\text{DNF}$,用于处理 Cr(VI) 、 Pb(II) 和 As(III) 等重金属离子。XPS、FE-SEM、EDX 和 FTIR 结果表明, LDH 的吸附机理主要是同晶取代和表面络合(如图 5 所示)。

综上所述,表面络合主要是重金属离子与 LDHs 表面的 M-O 、 $-\text{OH}$ 等官能团形成阴离子-金属络合物,从而达到去除重金属离子的目的。同晶取代则是重金属离子占据 LDHs 层板上空位或性质相近的金属位置,将目标重金属离子固定在层板上,形

成新的稳定的 LDHs 结构, 从而实现对重金属离子的选择性吸附。

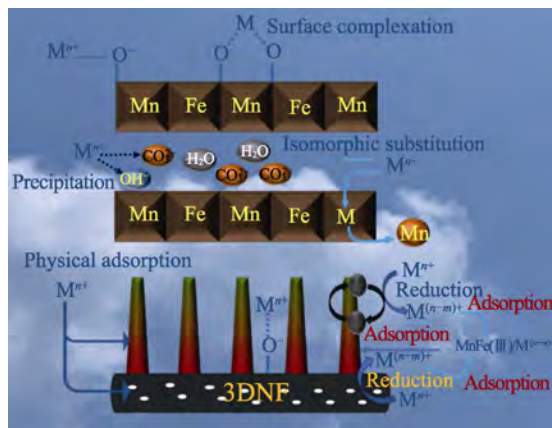


图 5 MnFe-LDH/MnFe₂O₃@3DNF 的吸附机理示意图^[74]
Fig. 5 Schematic diagram of adsorption mechanism of MnFe-LDH/MnFe₂O₃@3DNF^[74]

4.2 沉淀作用

LDHs 表面具有丰富的羟基, 表现出一定的碱

性, 而层板元素组成不同, LDHs 的碱性强弱也存在差异, 因此, 可通过调控层板元素组成来调节 LDHs 碱性的强弱。在去除重金属离子的过程中, 将 LDHs 加入溶液中, 溶液的 pH 会有不同程度的增加, 随着溶液 pH 的增加, 部分重金属离子形成相应的碳酸盐沉淀或氢氧化物沉淀, 从而达到去除重金属离子的目的^[75]。SUN 等^[76]采用共沉淀法制备 MgAlHTs (即 MgAl-LDHs), 对其进行煅烧处理获得 MgAlCHTs (即 MgAl-LDO), 研究了 MgAlCHTs 从水溶液中去除 Cu²⁺、Zn²⁺和 Ni²⁺的吸附性能。经过多种结构分析证明, 形成氢氧化物沉淀是 MgAlHTs 吸附 Cu²⁺、Zn²⁺和 Ni²⁺的主要机理 (如图 6 所示)。MURESEANU 等^[77]通过调控合成温度和陈化时间等参数, 采用共沉淀法制备了 MgAl-LDH, 用于去除溶液中的 Pb²⁺。实验结果表明, 当采用 MgAl-LDH 去除 Pb²⁺时, Pb²⁺则会形成 Pb(OH)₂、PbCO₃ 或 Pb₃(CO₃)₂(OH)₃ 沉淀, 其吸附机理主要是沉淀作用。

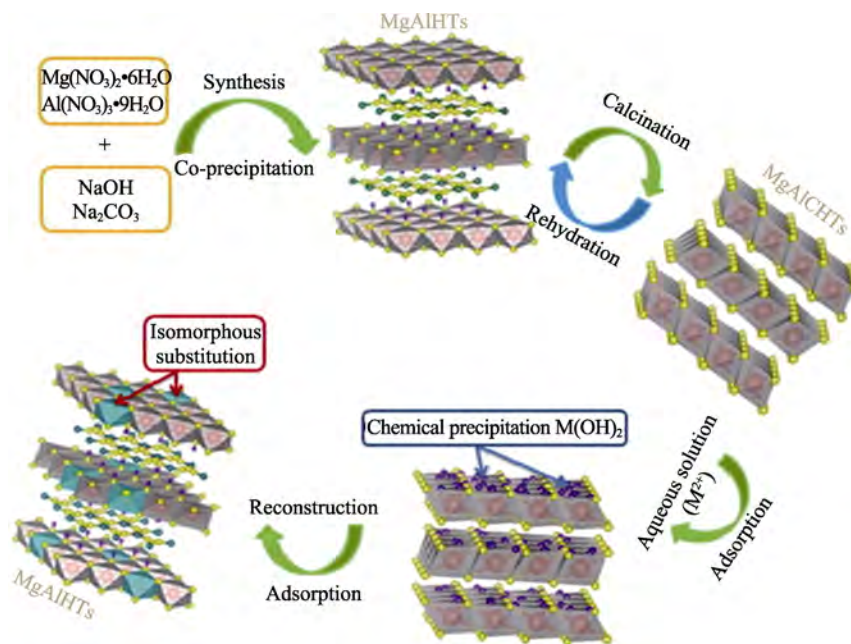


图 6 煅烧 MgAlHTs 对重金属离子 (Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺) 的吸附机理图^[76]

Fig. 6 Schematic representation of probable adsorption mechanism of calcined MgAlHTs for heavy metal ions (Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺)^[76]

综上所述, 沉淀作用是通过调控 LDHs 层板金属元素组成及物质的量比以调整自身的碱性, 从而提高 pH, 使 LDHs 表面活性位点暴露, 重金属离子与 LDHs 层板上—OH 或者游离—OH、CO₃²⁻结合形成稳定的碳酸盐沉淀或氢氧化物沉淀, 实现对重金属离子的去除。

4.3 离子交换作用

基于 LDHs 的层间阴离子可交换性和结构记忆效应, 可以将主客体作用力较弱的阴离子或与重金

属离子结合力强的有机分子引入层间, 通过层间离子交换的形式, 将以阴离子形式存在的重金属离子锚定在 LDHs 的层间, 从而实现对重金属离子的去除。LI 等^[78]采用水热法制备了 NO₃插层的 MgAl-LDHs 纳米片用于去除溶液中的 Cr(VI), 如图 7 所示。结果表明, Cr(VI)主要通过离子交换的方式与层间的 NO₃发生了置换, 进入了 LDHs 层间。此外, 由于 LDHs 表面具有丰富的—OH, 使其在不同的 pH 条件下容易发生质子化 (—OH₂⁺) 和去质子化 (—O⁻)

反应,在去除 Cr(VI) 的过程中,LDHs 表面的一 OH_2 和 CrO_4^{2-} 形成表面配合物,增大了 LDHs 对 Cr(VI) 的去除量。ZHU 等^[79]采用离子交换法制备了负载磷酸盐的 LDHs(E-LDH),并将其用于去除废水中 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 。结果表明,负载的磷酸盐对 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 具有较好的螯合作用,从而实现对 Zn^{2+} 和 Fe^{3+} 的有效去除。

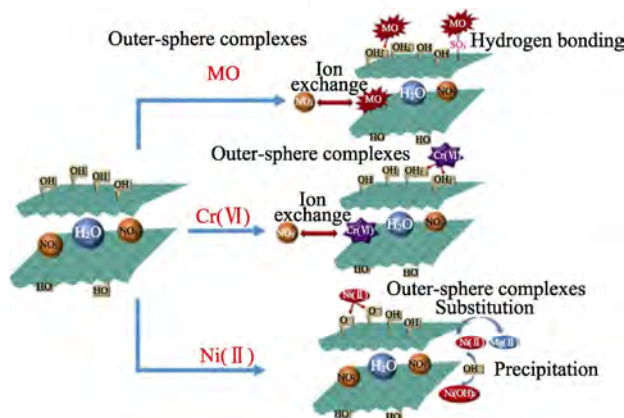


图7 MgAl-LDHs 纳米片对污染物的吸附示意图^[78]

Fig. 7 Schematic diagram of MgAl-LDHs nanosheets for adsorption of pollutants^[78]

综上所述,离子交换是基于 LDHs 的层间离子可交换性及结构记忆效应。一方面通过将重金属离子结合力强的有机分子引入层间,使重金属离子与有机分子结合,实现对重金属离子的去除;另一方面,对于以阴离子形式存在的重金属离子,可以通过与 LDHs 层间的 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 等进行离子交换,从而实现重金属离子的去除。

5 结束语与展望

本文从 LDHs 自身结构出发,总结了层板阳离子、层间阴离子以及煅烧处理对 LDHs 吸附性能的影响。无论是调控阳离子、层间阴离子,还是煅烧处理,其性能均可得到一定程度的提升。尽管 LDHs 在吸附领域具有广阔的应用前景,也取得了许多进展,但仍存在较多的问题亟需解决,未来可从以下几方面开展研究。

(1) LDHs 作为吸附剂得到了广泛的应用,那么如何减少 LDHs 的合成成本和产生的环境影响?这是值得思考和研究的问题。制备 LDHs 需要金属阳离子,而这些金属阳离子常见于废水和固体废弃物中。因此,一方面可通过使用含有金属离子的废液进行原位合成 LDHs,另一方面可将固体废弃物采用机械研磨法制备 LDHs。既降低了生产成本也解决了环境污染问题,但这 2 种方法制备的 LDHs 纯度较低,如何提高其纯度需要进一步的研究。

(2) 在 LDHs 吸附重金属离子的过程中,可能会产生一些离子、杂质组分,对环境造成二次污染。现有的研究主要是集中在改善 LDHs 吸附重金属离子的性能方面,很少有人重视和研究如何减少 LDHs 在吸附过程中产生的有害物质。例如:LDHs 通过沉淀作用去除水中的重金属离子,不可避免地产生金属沉淀。此外,当 LDHs 通过同晶取代去除重金属离子,也会导致一些离子的析出。这些吸附产物对环境的影响应该做系统评估。因此,吸附过程中的二次污染问题应该作为评估 LDHs 吸附性能的一个重要指标。

(3) 现如今大量的研究都只针对 LDHs 与污染物之间的相互作用,对于吸附产物的回收处理研究较少。可根据吸附污染物的性质对其进行重复再利用。例如:采用 LDHs 对磷酸盐进行吸附后,所得产物可作为肥料使用。也可对具有鞣性的金属废水进行吸附,并将所得产物用于皮革鞣制。这样不仅对吸附产物进行二次利用,而且降低对环境造成的危害。因此,通过研究吸附产物的性质和结构,将会为吸附领域的循环再利用提供新的思路。

(4) 目前,LDHs 处理废水大多停留在实验室阶段,实际应用很少,实际废水中存在各种各样的干扰因素,对吸附性能的影响较大。此外,尽管 LDHs 单次处理废水的性能较好,但其多次循环后的吸附效果不尽如人意。而且,规模化去除污染物的研究很少。LDHs 吸附剂大规模处理重金属废水效率不明,缺乏对实际问题的研究。因此,LDHs 吸附材料的工业化应用任重而道远。

(5) 作为一种吸附剂,LDHs 具有特殊的层状结构、高比表面积、层间离子可交换以及独特的结构记忆效应,对重金属离子、阴离子污染物、有机物等多种污染物都有很好的吸附能力,在吸附领域应用范围广。对其进行结构调控及功能化改性后,其吸附性能和吸附范围能够进一步提高。其独特的记忆效应也赋予了 LDHs 循环利用的可能性。因此,LDHs 在吸附领域有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] HE B, YUN Z J, SHI J B, *et al.* Research progress of heavy metal pollution in China: Sources, analytical methods, status, and toxicity[J]. Chinese Science Bulletin, 2013, 58: 134-140.
- [2] YU S J, WANG X X, YAO W, *et al.* Macroscopic, spectroscopic, and theoretical investigation for the interaction of phenol and naphthol on reduced graphene oxide[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(6): 3278-3286.
- [3] RADCHENKO V, ENGLE J W, WILSON J J, *et al.* Application of ion exchange and extraction chromatography to the separation of actinium from proton-irradiated thorium metal for analytical purposes[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1380: 55-63.
- [4] MIKUSOVA V, LUKACOVICOVA O, HAVRANEK E, *et al.*

- Radionuclide X-ray fluorescence analysis of selected elements in drug samples with 8-hydroxyquinoline preconcentration[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014, 299: 1645-1652.
- [5] SONG S, ZHANG S, HUANG S Y, *et al.* A novel multi-shelled $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_x$ hollow microspheres for immobilizing U(VI) and Eu(III)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 697-709.
- [6] ZHAO G X, HUANG X B, TANG Z W, *et al.* Polymer-based nanocomposites for heavy metal ions removal from aqueous solution: A review[J]. *Polymer Chemistry*, 2018, 9(26): 3562-3582.
- [7] WANG X X, YU S Q, WU Y H, *et al.* The synergistic elimination of uranium(VI) species from aqueous solution using bi-functional nanocomposite of carbon sphere and layered double hydroxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 342: 321-330.
- [8] LU Y, JIANG B, FANG L, *et al.* High performance NiFe layered double hydroxide for methyl orange dye and Cr(VI) adsorption[J]. *Chemosphere*, 2016, 152: 415-422.
- [9] CAVANI F, TRIFIRO F, VACCARI A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications[J]. *Catalysis Today*, 1991, 11(2): 173-301.
- [10] ABDELKADER N B H, BENTOUAMI A, DERRICHE Z, *et al.* Synthesis and characterization of Mg-Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 169(1/2/3): 231-238.
- [11] JIA L (贾璐), MA J Z (马建中), GAO D G (高党鸽), *et al.* Layered double hydroxides/polymer nanocomposites[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2018, 30(2/3): 295.
- [12] LI Y J, GAO B Y, WU T, *et al.* Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on aluminum magnesium mixed hydroxide[J]. *Water Research*, 2009, 43(12): 3067-3075.
- [13] WANG X, HAN G R. Fabrication and characterization of anodic aluminum oxide template[J]. *Microelectronic Engineering*, 2003, 66(1/2/3/4): 166-170.
- [14] MASCOLO G, MARINO O. A new synthesis and characterization of magnesium-aluminium hydroxides I[J]. *Mineralogical Magazine*, 1980, 43(329): 619-621.
- [15] HOU X Q, KALINICHEV A G, KIRKPATRICK R J. Interlayer structure and dynamics of Cl^- - LiAl_2 -layered double hydroxide: ^{35}Cl NMR observations and molecular dynamics modeling[J]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14(5): 2078-2085.
- [16] YANG K J, LIU W Y, ZHANG S T, *et al.* Influence of the aggregated structures of layered double hydroxide nanoparticles on the degradation behavior of poly(butyleneadipate-co-terephthalate) composites[J]. *Applied Clay Science*, 2022, 230: 106713.
- [17] CHEN H, QIAN G R, RUAN X X, *et al.* Removal process of nickel (II) by using dodecyl sulfate intercalated calcium aluminum layered double hydroxide[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 132: 419-424.
- [18] CHAKRABORTY A, ACHARYA H. Selective removal of anionic dyes by metal-organic framework-anchored CoAl-layered double hydroxide nanosheets[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(11): 12561-12575.
- [19] AGARWALLA U S. Mo- and W-containing layered double hydroxides: Mild and selective oxidation of alkenes with H_2O_2 [J]. *Indian Journal of Chemistry-Section A*, 2021, 60(5): 656-662.
- [20] HASANNIA S, YADOLLAHI B. Zn-Al LDH nanostructures pillared by Fe substituted Keggin type polyoxometalate: Synthesis, characterization and catalytic effect in green oxidation of alcohols[J]. *Polyhedron*, 2015, 99: 260-265.
- [21] ULIBARRI M A, LABAJOS F M, RIVES V, *et al.* Comparative study of the synthesis and properties of vanadate-exchanged layered double hydroxides[J]. *Inorganic Chemistry*, 1994, 33(12): 2592-2599.
- [22] KWON T, PINNAVAIA T J. Pillaring of a layered double hydroxide by polyoxometalates with Keggin-ion structures[J]. *Chemistry of Materials*, 1989, 1(4): 381-383.
- [23] ITAYA K, CHANG H C, UCHIDA I. Anion-exchanged clay (hydrotalcite-like compounds) modified electrodes[J]. *Inorganic Chemistry*, 1987, 26(4): 624-626.
- [24] GAO L, JIN D D, LU Y H, *et al.* Synthesis and application of TiO_2 -loaded ZnAlSn-layered double hydroxide compounds as multifunctional nanofillers for polyvinyl chloride[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2022, 28(4): 726-738.
- [25] YE H Y, LIU S Y, YU D Y, *et al.* Regeneration mechanism, modification strategy, and environment application of layered double hydroxides: Insights based on memory effect[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 450: 214253.
- [26] SABA J, AFAAF R A, SHANZA R K, *et al.* Layered double hydroxides (LDHs): Synthesis & applications[J]. *Progress in Chemistry*, 2019, 31(2/3): 394.
- [27] THEISS F L, AYOKO G A, FROST R L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods-A review[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 383: 200-213.
- [28] MISHRA G, DASH B, PANDEY S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 153: 172-186.
- [29] ABDELLAOUI K, PAVLOVIC I, BOUHENT M, *et al.* A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides[J]. *Applied Clay Science*, 2017, 143: 142-150.
- [30] SUN X D, NEUPERGER E, DEY S K. Insights into the synthesis of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles: Part 1. Optimization and controlled synthesis of chloride-intercalated LDH[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 459: 264-272.
- [31] MALLAKPOUR S, HATAMI M, HUSSAIN C M. Recent innovations in functionalized layered double hydroxides: Fabrication, characterization, and industrial applications[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 283: 102216.
- [32] YE T, HUANG W M, ZENG L M, *et al.* CeO_{2-x} platelet from monometallic cerium layered double hydroxides and its photocatalytic reduction of CO_2 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 210: 141-148.
- [33] BENÍCIO L P F, SILVA R A, LOPES J A, *et al.* Layered double hydroxides: Nanomaterials for applications in agriculture[J]. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 2015, 39: 1-13.
- [34] DAUD M, HAI A, BANAT F, *et al.* A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH)-containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 288: 110989.
- [35] XING Y (邢颖), LI D Q (李殿卿), REN L L (任玲玲), *et al.* Assembly and structural characteristics of supramolecular salicylate-pillared hydrotalcites[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2003, 61(2): 267.
- [36] MALLAKPOUR S, DINARI M. Facile synthesis of nanocomposite materials by intercalating an optically active poly(amide-imide) enclosing (L)-isoleucine moieties and azobenzene side groups into a chiral layered double hydroxide[J]. *Polymer*, 2013, 54(12): 2907-2916.
- [37] TAHER T, HUDA N, PALAPA N R, *et al.* Preparation of MgAl LDH intercalated by $\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ for adsorptive removal of direct violet dye from aqueous solution[C]//AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC, 2019, 2194(1): 020125.
- [38] CHEAH L A, MANOHARA G V, MAROTO-VALER M M, *et al.* Impact of synthesis method and metal salt precursors on the CO_2 adsorption performance of layered double hydroxides derived mixed metal oxides[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2022, 10: 882182.
- [39] LEI C S, ZHU X F, ZHU B C, *et al.* Superb adsorption capacity of

- hierarchical calcined Ni/Mg/Al layered double hydroxides for Congo Red and Cr(VI) ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321: 801-811.
- [40] GROVER A, MOHIUDDIN I, MALIK A K, *et al.* Zn-Al layered double hydroxides intercalated with surfactant: Synthesis and applications for efficient removal of organic dyes[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 240: 118090.
- [41] GAO Z S, SASAKI K, QIU X H. Structural memory effect of Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides in the presence of different natural humic acids: Process and mechanism[J]. *Langmuir*, 2018, 34(19): 5386-5395.
- [42] XU S, ZHANG M, LI S Y, *et al.* Surface modification of phosphorus-containing hydrotalcite using rare-earth coupling agent and its application in polypropylene[J]. *Powder Technology*, 2019, 342: 555-561.
- [43] AŞÇI Y S. Removal of textile dye mixtures by using modified Mg-Al-Cl layered double hydroxide (LDH)[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2017, 38(7): 923-929.
- [44] XU S, LI S Y, ZHANG M, *et al.* Fabrication of green alginate-based and layered double hydroxides flame retardant for enhancing the fire retardancy properties of polypropylene[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 234: 115891.
- [45] MOHAPI M, SEFADI J S, MOCHANE M J, *et al.* Effect of LDHs and other clays on polymer composite in adsorptive removal of contaminants: A review[J]. *Crystals*, 2020, 10(11): 957.
- [46] DANKS A E, HALL S R, SCHNEPP Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis[J]. *Materials Horizons*, 2016, 3(2): 91-112.
- [47] SIEBECKER M G, LI W, SPARKS D L. The important role of layered double hydroxides in soil chemical processes and remediation: What we have learned over the past 20 years[J]. *Advances in Agronomy*, 2018, 147: 1-59.
- [48] AHMED M A, MOHAMED A A. An efficient adsorption of indigo carmine dye from aqueous solution on mesoporous Mg/Fe layered double hydroxide nanoparticles prepared by controlled sol-gel route[J]. *Chemosphere*, 2017, 174: 280-288.
- [49] CHUBAR N, GERDA V, MEGANTARI O, *et al.* Applications versus properties of Mg-Al layered double hydroxides provided by their syntheses methods: Alkoxide and alkoxide-free sol-gel syntheses and hydrothermal precipitation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234: 284-299.
- [50] LI C (李聪), YANG B (杨斌), YANG J H (杨金辉), *et al.* Application progress of layered double hydroxide in dye wastewater[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(2): 226-233.
- [51] LI J X, SHEN T Y, WANG H J, *et al.* Insights into the superstable mineralization of chromium (III) from wastewater by CuO[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(33): 37823-37832.
- [52] MUSELLA E, GUALANDI I, GIORGETTI M, *et al.* Electrosynthesis and characterization of layered double hydroxides on different supports[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 202: 105949.
- [53] KHUSNUTDINOV V R, ISUPOV V P. Mechanochemical synthesis of nanocomposites based on Fe₃O₄ and layered double hydroxides[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 12: 48-51.
- [54] PELEKANI C, SNOEYINK V L. Competitive adsorption between atrazine and methylene blue on activated carbon: The importance of pore size distribution[J]. *Carbon*, 2000, 38(10): 1423-1436.
- [55] HE X, QIU X H, HU C Y, *et al.* Treatment of heavy metal ions in wastewater using layered double hydroxides: A review[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2018, 39(6): 792-801.
- [56] LING F L, FANG L, LU Y, *et al.* A novel CoFe layered double hydroxides adsorbent: High adsorption amount for Methyl Orange dye and fast removal of Cr(VI)[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, 234: 230-238.
- [57] LU Y, JIANG B, FANG L, *et al.* High performance NiFe layered double hydroxide for Methyl Orange dye and Cr(VI) adsorption[J]. *Chemosphere*, 2016, 152: 415-422.
- [58] ZHAO S F, LI Z S, WANG H Y, *et al.* Effective removal and expedient recovery of As(V) and Cr(VI) from soil by layered double hydroxides coated waste textile[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 263: 118419.
- [59] HUANG S Q, OUYANG T, CHEN J Y, *et al.* Synthesis of nickel-iron layered double hydroxide via topochemical approach: Enhanced surface charge density for rapid hexavalent chromium removal[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 605: 602-612.
- [60] QIU X H, SASAKI K. Removal mechanism of polymeric borate by calcined layered double hydroxides containing different divalent metals[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 482: 702-709.
- [61] KHITOUS M, SALEM Z, HALLICHE D. Effect of interlayer anions on chromium removal using Mg-Al layered double hydroxides: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2016, 24(4): 433-445.
- [62] SHIMAMURA A, JONES M I, METSON J B. Anionic surfactant enhanced phosphate desorption from Mg/Al-layered double hydroxides by micelle formation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 411: 1-7.
- [63] KIM Y, SON Y, BAE S, *et al.* Particle size and interlayer anion effect on chromate adsorption by MgAl-layered double hydroxide[J]. *Applied Clay Science*, 2022, 225: 106552.
- [64] TIPPLOOK M, SUDARE T, SHIIBA H, *et al.* Single-step topochemical synthesis of NiFe layered double hydroxides for superior anion removal from aquatic systems[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(43): 51186-51197.
- [65] ZHANG S Q, HOU W G. Sorption removal of Pb(II) from solution by uncalcined and calcined MgAl-layered double hydroxides[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2007, 25(10): 1455-1460.
- [66] YUAN X Y, WANG Y F, WANG J, *et al.* Calcined graphene/MgAl-layered double hydroxides for enhanced Cr(VI) removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 221: 204-213.
- [67] PUZYRNAYA L N, PSHINKO G N, ZUB V Y, *et al.* Removal of Cu(II), Co(II) and Cd(II) from water solutions by layered-double hydroxides with different [Mg(II)]/[Fe(III)] molar ratios[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2020, 43: 1-6.
- [68] LI R Y, ZHAN W, SONG Y Q, *et al.* Template-free synthesis of an eco-friendly flower-like Mg/Al/Fe-CLDH for efficient arsenate removal from aqueous solutions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 282: 120011.
- [69] CHEN L H, XU H M, XIE J K, *et al.* [SnS₄]⁴⁻ clusters modified MgAl-LDH composites for mercury ions removal from acid wastewater[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 247: 146-154.
- [70] OLIVERA S, HU C, NAGANANDA G S, *et al.* Multipurpose composite for heavy metal sorption, antimicrobial, and antioxidant applications[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, 16: 2017-2030.
- [71] WANG J, ZHANG L, ZHANG T S, *et al.* Selective removal of heavy metal ions in aqueous solutions by sulfide-selector intercalated layered double hydroxide adsorbent[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2019, 35(9): 1809-1816.
- [72] LYU F Y, YU H Q, HOU T L, *et al.* Efficient and fast removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from an aqueous solution using a chitosan/Mg-Al-layered double hydroxide nanocomposite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 539: 184-193.

3 结论

(1) 通过自由基聚合接枝 TE-6, 制备含氟有机硅聚合物 FSI-F, 引入长链烷基硅烷偶联剂 Dynasylan 9116 作为相容剂, 改善高极性 FSI-F 与 PP 之间的相容性, 制备得到高性能疏水聚丙烯材料, 为高性能疏水工程塑料的开发提供新思路 and 有益借鉴。

(2) 采用正交实验法, 研究了 Dynasylan 9116 质量分数、 $n(\text{D}_4\text{Vi}) : n(\text{TE-6})$ 及 FSI-F 质量分数对 FSI-F/PP 综合性能的影响规律, 优化得到三因素的最佳工艺条件, 即 $n(\text{D}_4\text{Vi}) : n(\text{TE-6}) = 1 : 2$ 、FSI-F 质量分数为 6%、Dynasylan 9116 质量分数为 2%。FSI-F/PP 复合材料疏水角达到 130.4° , 疏油角达到 52.8° , 断裂伸长率达到 1125.67%, 相比于纯 PP 分别提高 47.68%、164.00%、1169.22%。

参考文献:

- [1] NEINHUIS C, BARTHOLTT W. Characterization and distribution of water-repellent, self-cleaning plant surfaces[J]. *Annals of Botany*, 1997, 79(6): 667-677.
- [2] FENG L, LI S, LI Y, *et al.* Super-hydrophobic surfaces: From natural to artificial[J]. *Advanced Materials*, 2002, 14(24): 1857-1860.
- [3] LIU Z J, ZHANG C Y, ZHANG X G, *et al.* Durable superhydrophobic PVDF/FEVE/GO@TiO₂ composite coating with excellent anti-scaling and UV resistance properties[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128632.
- [4] HE H, HUANG W, GUO Z. Superhydrophobic and photothermal SiC/TiN durable composite coatings for passive anti-icing/active de-icing and de-frosting[J]. *Materials Today Physics*, 2023, 30: 100927.
- [5] WU J C, ZHANG X B, YAN C H, *et al.* A bioinspired strategy to construct dual-superlyophobic PPMB membrane for switchable oil/water separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 665: 121128.
- [6] LIAO K, WANG W J, MEI X S, *et al.* Stable and drag-reducing superhydrophobic silica glass microchannel prepared by femtosecond laser processing: Design, fabrication, and properties[J]. *Materials & Design*, 2023, 225: 111501.
- [7] KOTA A K, KWON G, TUTEJA A. The design and applications of superomniphobic surfaces[J]. *NPG Asia Materials*, 2014, 6(7): e109-e109.
- [8] MENG Y F (孟艳芳), XU M (徐明), HE W M (贺文明). A novel anti-permeable superhydrophobic paint based on silane nanoparticles/poly(lactic acid)[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(7): 1493-1500.
- [9] WANG D H, SUN Q Q, HOKKANEN M J, *et al.* Design of robust superhydrophobic surfaces[J]. *Nature*, 2020, 582(7810): 55-59.
- [10] YANG J K (杨敬葵), ZHANG K Z (张凯舟), SHAO H J (邵会菊). Research progress on preparation of super-hydrophobic polypropylene [J]. *Plastics (塑料)*, 2014, 43(6): 24-26.
- [11] GUO C G (郭朝光). Study on hydrophobic polypropylene with high toughness[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University (郑州大学), 2019.
- [12] FEI W C (费望春). High hydrophobic modified PP material and its preparation method, dishwasher: CN201510437696.9[P]. 2015-10-14.
- [13] XU W, AN Q F, HAO L F, *et al.* Synthesis characterization and film morphology of multifunctional group co-modified polymethyltrifluoropropylsiloxane[J]. *Polymer Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2011, 27(7): 13-16.
- [14] JIN Z, ZHOU S S, ZHOU C L, *et al.* Preparation and properties of interpenetrating network fluoropolysiloxane/polypropylene hydrophobic materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(4): 712-718.
- [15] YANG X, ZHU L Q, ZHANG Y, *et al.* Surface properties and self-cleaning ability of the fluorinated acrylate coatings modified with dodecafluoroheptyl methacrylate through two adding ways[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 295: 44-49.
- [16] VESCO S, AVERSA C, PUPOLO M, *et al.* Advances in design and manufacturing of environmentally friendly and biocide-free antifouling/foul-release coatings: Replacement of fluorinate species[J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2019, 16: 661-680.
- [17] ZHOU H (周鸿). The water/oil-repellent and protein-resistant properties of amphiphilic fluorosilicone copolymer coatings[D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University (浙江理工大学), 2016.
- [18] ZHU X T, ZHANG Z Z, XU X H, *et al.* Facile fabrication of a superamphiphobic surface on the copper substrate[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 367(1): 443-449.
- [19] SHI H X (史鸿鑫), MO C H (莫春欢), ZHONG J Q (钟佳琪), *et al.* Preparation and surface activity of fluorosilicon surfactant[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2015, 32(12): 1364-1368.
- [20] ZHANG J L (张静丽), WU D M (吴冬梅), ZHANG Q Q (张勤勤), *et al.* Preparation and properties of interpenetrating polymer networks from PU/BA-HEMA[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2009, 28(9): 1609-1612.
- [73] LUO B B, CHEN M, CHEN F F, *et al.* L-cysteine/hydrotalcite hybrid for collaborative removal of Cu(II), Hg(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions: Different metal ions require different mechanisms[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(16): 4932-4942.
- [74] POUDEL M B, SHIN M, KIM H J. Interface engineering of MIL-88 derived MnFe-LDH and MnFe₂O₃ on three-dimensional carbon nanofibers for the efficient adsorption of Cr(VI), Pb(II), and As(III) ions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 287: 120463.
- [75] MAO F Q, HAO P P, ZHU Y Q, *et al.* Layered double hydroxides: Scale production and application in soil remediation as super-stable mineralizer[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2022, 41: 42-48.
- [76] SUN M M, XIAO Y X, ZHANG L, *et al.* High uptake of Cu²⁺, Zn²⁺ or Ni²⁺ on calcined MgAl hydroxides from aqueous solutions: Changing adsorbent structures[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 272: 17-27.
- [77] MURESEANU M, ELIESCU A, IGNAT E C, *et al.* Different routes of MgAl-LDH synthesis for tailoring the adsorption of Pb(II) pollutant from water[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2022, 25(S3): 1-12.
- [78] LI J, CUI H Z, SONG X J, *et al.* Adsorption and intercalation of organic pollutants and heavy metal ions into MgAl-LDHs nanosheets with high capacity[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(95): 92402-92410.
- [79] ZHU S D, CHEN Y X, KHAN M A, *et al.* In-depth study of heavy metal removal by an etidronic acid-functionalized layered double hydroxide[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(5): 7450-7463.

(上接第 519 页)