

综述

# 层状双金属氢氧化物吸附剂的功能化改性策略

蒋柱武<sup>1</sup>, 吴梦帆<sup>1</sup>, 李登胜<sup>2</sup>, 史安童<sup>1</sup>, 姚宁<sup>1</sup>, 李妍<sup>1\*</sup>

(1. 福建工程学院 生态环境与城市建设学院, 福建 福州 350118; 2. 福建省东升鸿工程建设有限公司, 福建 龙岩 364102)

**摘要:** 层状双金属氢氧化物 (LDHs) 是一类阴离子交换能力强、可调性好、热稳定性高、活性位点丰富的纳米吸附材料, 在水中污染物的吸附去除方面呈现出巨大潜力。然而, 官能团和结构组分的缺陷严重限制了原始 LDHs 的吸附性能和应用范围。利用不同改性策略对 LDHs 进行功能化处理, 能显著增强 LDHs 的污染物吸附容量、选择性、稳定性、可回收性以及适用范围。该文从 LDHs 吸附水中污染物性能的优化出发, 重点综述了当前常用的插层、表面修饰、煅烧、复合组装、包埋、制膜等 LDHs 功能化改性策略, 总结了其与水中各种污染物 (无机非金属阴离子、重金属离子、染料以及抗生素) 之间的作用机理。此外, 还阐述了相应的再生手段。最后, 提出了功能化 LDHs 吸附剂的优势以及未来研究可能面临的障碍, 并对其广阔的应用前景进行了展望。

**关键词:** 层状双金属氢氧化物; 吸附; 改性策略; 作用机理; 再生手段

中图分类号: TQ424; X52 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 06-1239-14

## Functional modification strategies of layered double-metal hydroxide adsorbents

JIANG Zhuwu<sup>1</sup>, WU Mengfan<sup>1</sup>, LI Dengsheng<sup>2</sup>, SHI Antong<sup>1</sup>, YAO Ning<sup>1</sup>, LI Yan<sup>1\*</sup>

(1. School of Ecological Environment and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, Fujian, China; 2. Fujian Dongsheng Hong Engineering Construction Co., Ltd., Longyan 364102, Fujian, China)

**Abstract:** Layered double hydroxides (LDHs), a kind of anionic adsorption materials with strong anion exchange capacity, good adaptability, high thermal stability, and rich active sites, show great potential in the adsorption and removal of pollutants in water. However, the defects in functional groups and structural components severely limit the adsorption performance and application range of pristine LDHs. Functionalization of LDHs with different modification strategies can significantly enhance the pollutant adsorption capacity and selectivity, stability, recyclability, as well as application scope. Herein, based on the performance optimization of LDHs for the treatment of pollutants in wastewater, the commonly used functional modification strategies of LDHs, such as intercalation, surface modification, calcination, composite assembly, entrapment, and membrane preparation were specifically discussed. Furthermore, the interaction mechanism between functionalized LDHs and various pollutants (inorganic non-metallic anions, heavy metal ions, organic dyes, and antibiotic) in wastewater was summarized, and the regeneration methods of functionalized LDHs were described. Finally, the advantages and possible problems of functionalized LDHs adsorbents were pointed out and their broad application potential was prospected.

**Key words:** layered double-metal hydroxides; adsorption; modification strategies; interaction mechanism; regeneration methods

水是一切生命赖以生存的基本需求, 但随着城市化建设规模的不断扩大以及工农业的迅猛发展, 频繁的生产活动导致大量污染物进入自然水体, 各

种有机和无机污染物的出现不仅破坏了现有的水生生态环境, 而且还引发了大量危害人体健康的问题<sup>[1]</sup>。近几十年来, 开发出来各种物理、化学和生物方法

收稿日期: 2022-09-13; 定用日期: 2022-12-08; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220846

基金项目: 国家自然科学基金 (51878171、52070043); 福建省自然科学基金 (2021J05215)

作者简介: 蒋柱武 (1974—), 男, 教授, E-mail: jiangzhuwu@126.com。联系人: 李妍 (1987—), 女, 副教授, E-mail: yanli\_amy@fjut.edu.cn。

以去除水中存在的污染物，包括吸附<sup>[2]</sup>、光催化<sup>[3]</sup>、反渗透<sup>[4]</sup>、化学沉淀<sup>[5]</sup>、电催化<sup>[6]</sup>以及生物降解<sup>[7]</sup>等。其中，吸附法因操作简单、成本低、污染物去除效率高和实用性强等优点，成为污染物去除的首选方案之一<sup>[8]</sup>。

较为理想的吸附剂通常应具备以下特征：(1) 高度分散的活性中心，以期最大限度地发挥材料的吸附潜力；(2) 结构的可调性，以提高对特定污染物的选择性吸附；(3) 良好的可塑性，以增加其适用范围；(4) 较强的可重用性；(5) 可接受的生产成本。对于特定污染物的分离，通常难以找到满足上述所有特征的吸附剂，但应努力探寻一种较为适中的处理方案，以实现目标污染物的最大去除。与传统吸附剂（活性炭、高岭土、壳聚糖等）相比，新兴的二维纳米吸附材料在孔隙率、比表面积以及吸附位点数量等方面更具优势，因而近年来备受瞩目<sup>[9-10]</sup>。

层状双金属氢氧化物（LDHs）是一类环境友好的二维纳米吸附材料，由金属主体层板和层间阴离子以及水分子组成（图 1）。其化学式可用  $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$  表示，M(II) 和 M(III) 分别表示构成主体层板的二价（例如：镁、钴、铜等）和三价（例如：铝、镧、铁等）金属阳离子； $x$  代表二价金属离子物质的量与金属离子总物质的量的比； $m$  和  $A^{n-}$  分别代表存在于层间廊道的水分子数量和层间阴离子，用以中和金属主体层板上的正电荷<sup>[11]</sup>。LDHs 独特的组成和结构使其具有多重可调性，包括主体层板的金属阳离子可调性、层间阴离子可交换性、层间距可控性、晶体大小和分布可调性等<sup>[12]</sup>。此外，LDHs 还具有热稳定性、酸性以及记忆效应等特性<sup>[13-14]</sup>。LDHs 独特的结构和性质使其在吸附去除水中各种污染物方面表现出巨大的研究潜力<sup>[13]</sup>。然而，原始 LDHs 存在的一些缺陷（如易团聚、难分离、吸附选择性差等）使其较难对目标污染物产生足够的去除效果。

对此，研究人员引入各种改性手段对 LDHs 的

结构和官能团进行活化处理，赋予了 LDHs 吸附剂更加优异的性能并扩大了其应用范围。例如：(1) 在短时间内获得大的污染物吸附容量<sup>[15]</sup>；(2) 将低浓度污染物降低到痕量水平<sup>[16]</sup>；(3) 高的污染物吸附选择性和吸附速率常数<sup>[17]</sup>。此外，LDHs 复合材料固定床吸附柱的研究还表明<sup>[18-19]</sup>，改性 LDHs 在连续净化废水方面具有巨大的应用前景。尽管关于 LDHs 改性吸附剂的研究工作已经取得了较大的进展，但目前鲜有关于 LDHs 功能化改性处理策略的详细报道。鉴于此，本文聚焦于其在水处理吸附剂领域内的研究，系统性地综述了各种 LDHs 功能化改性策略，并总结了相应的污染物吸附机理和再生手段，最后提出了功能化 LDHs 吸附剂在水环境修复中的应用前景和挑战，以期改善传统 LDHs 吸附材料物化特性的研究提供理论参考依据。

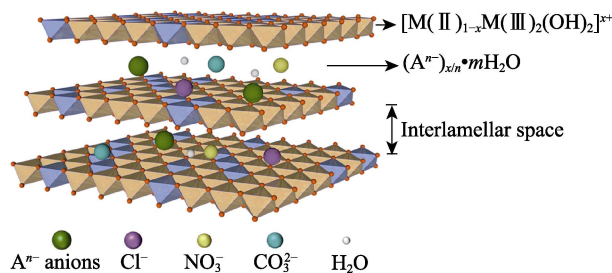


图 1 LDHs 的结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of LDHs structure

### 1 LDHs 吸附剂的功能化改性策略

LDHs 功能化吸附剂去除水中污染物的研究(表 1)表明，其有望成为一种用于高效净化各类污染水体的候选吸附剂。对传统的 LDHs 进行功能化改性，最主要的目的是增加其活性中心，提高其稳定性、可重用性和功能性。常用的功能化改性策略主要分为 6 大类，包括插层、表面修饰、煅烧、复合组装、包埋、制膜。

表 1 各种污染物在功能化 LDHs 上的吸附  
Table 1 Adsorption of various pollutants on functionalized LDHs

改性方法	污染物	吸附剂	$S_{BET}/(m^2/g)$	吸附容量/ (mg/g)	吸附机理	再生方法	参考文献
插层	Cu <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup> /Pd <sup>2+</sup>	MgAl-Cys-LDH	—	58.1/93.1/186.2	表面沉淀、络合作用、类晶取代	EDTA	[32]
	刚果红/靛红/日落黄	MgAl-His-LDH	169.0	1112/625/400	离子交换、静电引力、 $\pi-\pi$ 键、氢键	NaNO <sub>3</sub> +乙醇	[25]
表面修饰	Hg <sup>2+</sup> /Ag <sup>+</sup> /Pb <sup>2+</sup>	MnMgAl-MoS <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -LDH	—	594/564/357	配位络合	—	[34]
	Hg <sup>2+</sup> /As <sup>3+</sup>	MgFe-SnS <sub>4</sub> <sup>2-</sup> -LDH	124.2	342.5/49.0	表面络合、配位络合	煅烧	[22]
	Pb <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup>	CS-MgAl-LDH	80.6	333.3/140.8	表面沉淀、表面络合、类晶取代	—	[35]
	Pb <sup>2+</sup> /Cu <sup>2+</sup> /Ni <sup>2+</sup> /Cd <sup>2+</sup> /橙黄 II	FA-MgAl-LDH	67.2	661.5/116.3/117.3/235.2/230.0	离子交换、表面络合、表面沉淀	—	[36]
	Pb <sup>2+</sup>	PANI-CaFe-LDH	—	109.7	表面络合	—	[37]

续表 1

改性方法	污染物	吸附剂	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2/\text{g})$	吸附容量/ (mg/g)	吸附机理	再生方法	参考文献
	$\text{Ti}^+$	Zr-MOF/NiCo-LDH	402.0	711.8	静电引力、氢键、 $\pi$ - $\pi$ 键、表面络合	$\text{HNO}_3$	[38]
煅烧	腐殖酸	磁性 ZnAl-LDO	80.0	173.6	静电引力	煅烧	[39]
	酸性蓝	ZnAl-LDO	169.2	1587.0	结构重建、静电引力	煅烧	[40]
	$\Gamma$	MgFe-LDO	44.3	317.2	结构重建、静电引力	—	[41]
复合 组装	甲基橙/刚果红	碳纤维/NiFe-LDH	232.0	323.6/448.4	静电引力	NaOH	[42]
	$\text{Se}^{2+}/\text{SeO}_4^{2-}$	GO/MgAl-LDH	62.5	2.4/0.8	离子交换、配位络合、静电引力	$\text{NaNO}_3 + \text{HNO}_3$	[43]
包埋	$\text{Cr}^{4+}$	沸石/ZnAl-LDH	—	0.3	静电引力、离子交换	NaCl	[44]
	亚甲基蓝	Alg/MgAl-Su-LDH	11.1	653.5	静电引力、 $\pi$ - $\pi$ 键	HCl	[45]
	甲基橙	PAM-CoAl-LDH	—	25.1	静电引力	—	[46]
镀膜	$\text{Cu}^{2+}$ /亚甲基蓝	GO/PVDF/MgAl-LDH	—	—	静电引力、表面络合、氢键	乙醇	[47]
	双氯芬酸钠/四环素	CA/MgAl-SDS-LDH	—	—	静电引力、氢键	—	[48]

注: CS: 壳聚糖; FA: 富里酸; PANI: 聚苯胺; GO: 氧化石墨烯; Alg: 海藻酸钠凝胶; Su: 杯[4]芳烃磺酸钠; PAM: 聚丙烯酰胺; PVDF: 聚偏二氟乙烯; CA: 醋酸纤维素; SDS: 十二烷基硫酸钠; MOF 为金属有机框架; LDO 为混合金属氧化物;  $S_{\text{BET}}$ : 比表面积。

### 1.1 插层

作为一种由主体(金属氢氧化物)和客体(层间阴离子和水分子)共同构成的层状结构吸附材料, LDHs 表现出相对较弱的层间结合, 因此其层状结构具有优异的膨胀性能。利用该特性的优势, 以层状金属层板作为主体结构, 向 LDHs 层间引入外来物种, 引发材料结构上的变化, 即可提高 LDHs 的吸附性能、选择性、使用寿命以及热稳定性, 并降低其分离或提纯的难度<sup>[19-21]</sup>。调节插层阴离子的种类, 可改变 LDHs 的形貌特性, 提供更多孔隙和活性吸附位点<sup>[22]</sup>; 调节插层阴离子的数量, 则可控制 LDHs 的层间距, 增加 LDHs 的选择性吸附能力<sup>[23]</sup>。LDHs 的阴离子交换能力取决于层间阴离子的类型, 随着阴离子直径的减小, 离子交换平衡常数逐渐增大, 多价阴离子更容易插入层间, 而低价阴离子则很容易发生交换。通常 LDHs 的层间阴离子交换强弱顺序遵循:  $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > >$  有机阴离子<sup>[24]</sup>。相对分子质量较小的有机阴离子〔氨基酸<sup>[25]</sup>、柠檬酸<sup>[26]</sup>、乙二胺四乙酸(EDTA)<sup>[27]</sup>、十二烷基磺酸盐<sup>[28]</sup>等〕和无机阴离子(各种硫化

物<sup>[2,22]</sup>、钼酸盐<sup>[29]</sup>、三聚磷酸盐<sup>[30]</sup>等)常利用此方式与 LDHs 结合。

#### 1.1.1 有机阴离子插层

有机阴离子含有丰富的官能团, 通过共沉淀或离子交换等过程将其引入 LDHs 层间能够显著增强 LDHs 对目标污染物的吸附能力<sup>[26,31-32]</sup>。此外, 有机阴离子的引入还能显著扩大 LDHs 的层间距, 阻碍 LDHs 纳米片的堆积, 从而增加了 LDHs 的比表面积和活性吸附位点数量, 促进更快的污染物吸附动力学和更大的吸附容量<sup>[25,33]</sup>。氨基酸是一类较常见的插层有机分子, ZHANG 等<sup>[32]</sup>通过共沉淀法将含有丰富官能团(氨基、羧基和巯基等)的 L-半胱氨酸(Cys)插入 MgAl-LDH 层间制得了 MgAl-Cys-LDH 吸附剂, 并将该吸附剂用于重金属离子的去除(如图 2 所示), MgAl-Cys-LDH 与  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$  之间的吸附过程除了涉及重金属离子与金属层板之间的表面沉淀、表面络合和类晶取代作用以外, 大量官能团的引入还导致了金属络合物和硫化物的析出, 从而有效地促进了重金属离子的去除。

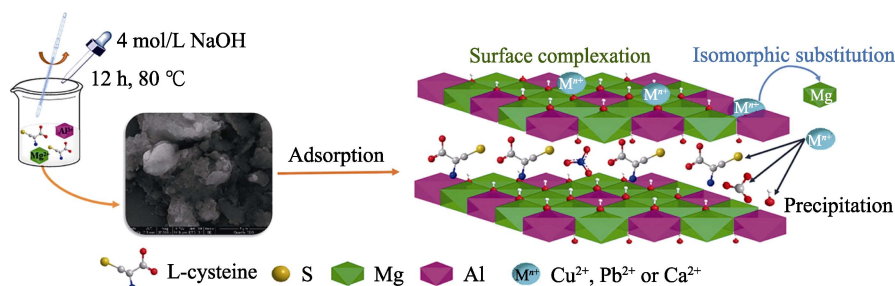


图 2 MgAl-Cys-LDH 的合成路线及其对重金属离子的吸附机制示意图<sup>[32]</sup>

Fig. 2 Synthesis route of MgAl-Cys-LDH and its adsorption mechanism for heavy metal ions<sup>[32]</sup>

SHAMSAYEI 等<sup>[25]</sup>向 MgAl-LDH 层间插入组氨酸 (His) 后, 制得的 MgAl-His-LDH 的层间距和比表面积 (1.358 nm, 169 m<sup>2</sup>/g) 较原始 MgAl-LDH (0.769 nm, 51 m<sup>2</sup>/g) 均有了显著提升。MgAl-His-LDH 与染料间的作用方式除了 MgAl-LDH 所具备的离子交换和静电吸附以外, 还增加了  $\pi$ - $\pi$  键和氢键相互作用, 这些结合方式共同促进了 MgAl-His-LDH 对刚果红、靛红和日落黄快速且高效吸附。

### 1.1.1.2 无机阴离子插层

无机阴离子插层技术普遍应用于功能化 LDHs 对金属离子的吸附研究。其改性过程与有机阴离子插层法相似, 同样是利用共沉淀或离子交换等技术将一些含氧<sup>[49]</sup>、含氮<sup>[50]</sup>、含硫<sup>[34]</sup>官能团的无机阴离子引入到 LDHs 层间廊道, 由于这些官能团容易与金属离子发生络合作用, 从而促进了对重金属离子的吸附。以引入含硫官能团的无机阴离子插层 LDHs 为例, 根据软硬酸碱理论, 硫基阴离子是一类软碱, 而重金属离子多属于软酸<sup>[32]</sup>, 由于软碱-软酸配位效应, 硫基阴离子插层 LDHs 能够快速与水中的重金属离子形成络合物, 实现了对水中重金属离子的选择性去除。然而, 由于硫基官能团极为敏感, 稳定性较差, 单独存在时易被氧化而失去选择性。为弥补硫基官能团易氧化的缺陷, ALI 等<sup>[34]</sup>将 MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup>引入 MnMgAl-LDH 层间制备了 MnMgAl-MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup>-LDH, 经证实该材料不仅为 MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup>提供了防止氧化的保护空间, 还是一种具有高度稳定性和选择性的重金属离子吸附剂, 超高的分配系数 (1.0 × 10<sup>7</sup>~1.0 × 10<sup>8</sup> mL/g) 和巨大的吸附容量 [Hg<sup>2+</sup> (594 mg/g)、Ag<sup>+</sup> (564 mg/g) 和 Pb<sup>2+</sup> (357 mg/g)] 使其成为去除上述金属离子的有效吸附剂。此外, LI 等<sup>[22]</sup>称 SnS<sub>4</sub><sup>4-</sup>的引入使 MgFe-LDH 形成了层次化的孔道, 增大了材料的比表面积, 且在较宽的 pH 范围内, Hg<sup>2+</sup> 和 As<sup>3+</sup> 的去除效率均可达 99% 以上。Hg<sup>2+</sup> 主要与 MgFe-SnS<sub>4</sub><sup>4-</sup>-LDH 层间的 SnS<sub>4</sub><sup>4-</sup> 团簇结合被去除, 而 As<sup>3+</sup> 的去除则依赖于与主体层板中 Fe<sup>3+</sup> 的络合作用。

此外, 部分络合离子<sup>[28,51]</sup>和多金属氧酸盐<sup>[52-53]</sup>也可通过插层法进入 LDHs 层间, 从而达到 LDHs 功能化改性的效果。根据研究对象具有的特殊性质, 向 LDHs 层间目的地引入某些特定的官能团或离子, 以增强污染物吸附性能是 LDHs 功能化改性策略中较为简便、常用且高效的策略之一。LDHs 与插层材料组合的多样性使得插层法成为一种具有巨大前景的 LDHs 功能化手段。

## 1.2 表面修饰

由于传统 LDHs 在层间距、电荷密度以及层间

阴离子亲和力等因素上的限制, 一些大分子物质难以进入其层间廊道。此时, 采用表面修饰的方法对 LDHs 进行功能化, 以引入各种官能团 (酚羟基、醇羟基、羧基、环氧化物以及二硫键等) 或其他材料, 使得原始 LDHs 的物化性质得到显著改善, 也是一种可行之策。通常分子以直接交联或间接交联的方式与 LDHs 表面相结合。

### 1.2.1 直接交联

直接交联指的是外来分子与 LDHs 之间直接以化学键的方式连接, 一般是通过氢键作用和 LDHs 金属层板上的羟基结合。壳聚糖<sup>[35]</sup>、腐殖酸<sup>[23]</sup>和木质素<sup>[54]</sup>等天然有机聚合物富含氨基、羟基、羧基和酰胺基等官能团, 是一类优良的 LDHs 表面修饰材料。如图 3a 所示, 壳聚糖 (CS) 中的氨基和羟基可以与 LDHs 表面的羟基直接脱水进行交联<sup>[35]</sup>。相比于 CS 和 MgAl-LDH, 具有更大比表面积和多种不同官能团的 CS-MgAl-LDH 对水溶液中的 Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 具有更高的去除能力和更快的吸附速率, 且当 pH>3 时, CS-MgAl-LDH 的吸附过程几乎不受 pH 的影响。相关的去除机制主要包括金属离子与 CS-MgAl-LDH 金属层板间的表面沉淀和类晶取代作用以及与壳聚糖官能团之间的络合作用。腐殖酸的平均流体力学半径为 50 nm<sup>[39]</sup>, 这使其很难进入 LDHs 的层间廊道 (通常 <1 nm)。CHENG 等<sup>[36]</sup>通过凝聚过程将富里酸 (FA) 稳定地固定在 MgAl-LDH 表面而不占据其层间廊道, 不仅保留了原始 MgAl-LDH 的强大阴离子交换能力, 而且 FA 中大量的官能团增强了材料对重金属的吸附能力。更重要的是, FA-MgAl-LDH 可以同时吸附复合污染废水中的橙黄 II 和重金属, 且由于 MgAl-LDH 和 FA 之间的协同吸附作用, 其对各种污染物的吸附能力均高于在单一污染物中的表现。

### 1.2.2 间接交联

当外来分子与 LDHs 之间无法直接形成化学键, 而需要以其他物质 (硅烷偶联剂<sup>[55]</sup>、酚类物质<sup>[37]</sup>和氨基酸<sup>[56]</sup>) 作为交联剂才能与 LDHs 进行结合时, 这种结合方式称为间接交联。如图 3b 所示 (Cit-LDH 为柠檬酸插层的 CaFe-LDH; APTES 为 3-氨基丙基三乙氧基硅烷), 为克服聚苯胺 (PANI) 不能与 CaFe-LDH 表面直接交联的缺陷, DINARI 等<sup>[37]</sup>引入 3-氨基丙基三乙氧基硅烷作为交联剂, 对 CaFe-LDH 表面进行改性, 交联剂一端的硅羟基和 CaFe-LDH 的羟基发生脱水键合, 然后另一端的氨基则以 N-H 键的形式与 PANI 相连, 从而成功将 PANI 固定在 CaFe-LDH 表面。

间接交联不仅可用于结合大分子物质, 而且还能够将一些粒径相对更小的超细纳米颗粒固定在

LDHs 表面, 此时, 粒径较大的 LDHs 被当作基底材料, 以增强这些超细纳米颗粒的可分离性。例如, MOFs 材料在水中具有优异的稳定性以及对重金属和有机污染物具有良好的吸附能力, 然而以这种超细纳米颗粒作为吸附剂来修复污染水体时, 面临的最大的挑战便是在吸附过程后如何将其有效分离, 以便再生和重复使用<sup>[57]</sup>。CAO 等<sup>[38]</sup>通过将 Zr-MOF 与接枝到 NiCo-LDH 表面的 3-氯丙基三乙氧基硅烷建立强烈的化学键, 促使 Zr-MOF 纳米晶体均匀地生长在

NiCo-LDH 表面, 以增强 Zr-MOF 材料的可分离性。Zr-MOF/NiCo-LDH 具备较大的比表面积 ( $402 \text{ m}^2/\text{g}$ )、丰富的吸附位点 ( $-\text{NH}_2$ 、 $\text{M}-\text{OH}$  和芳香环) 以及层次化的 3D 骨架。此外, 通过改变 MOFs 材料结构中带有官能团的芳香族连接物 (例如  $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$  和  $-\text{COOH}$  等), 还可以目的性地增加这些吸附剂的吸附容量和选择性, 这种层次化多孔 MOFs/LDHs 纳米复合材料具有巨大的吸附应用潜力。

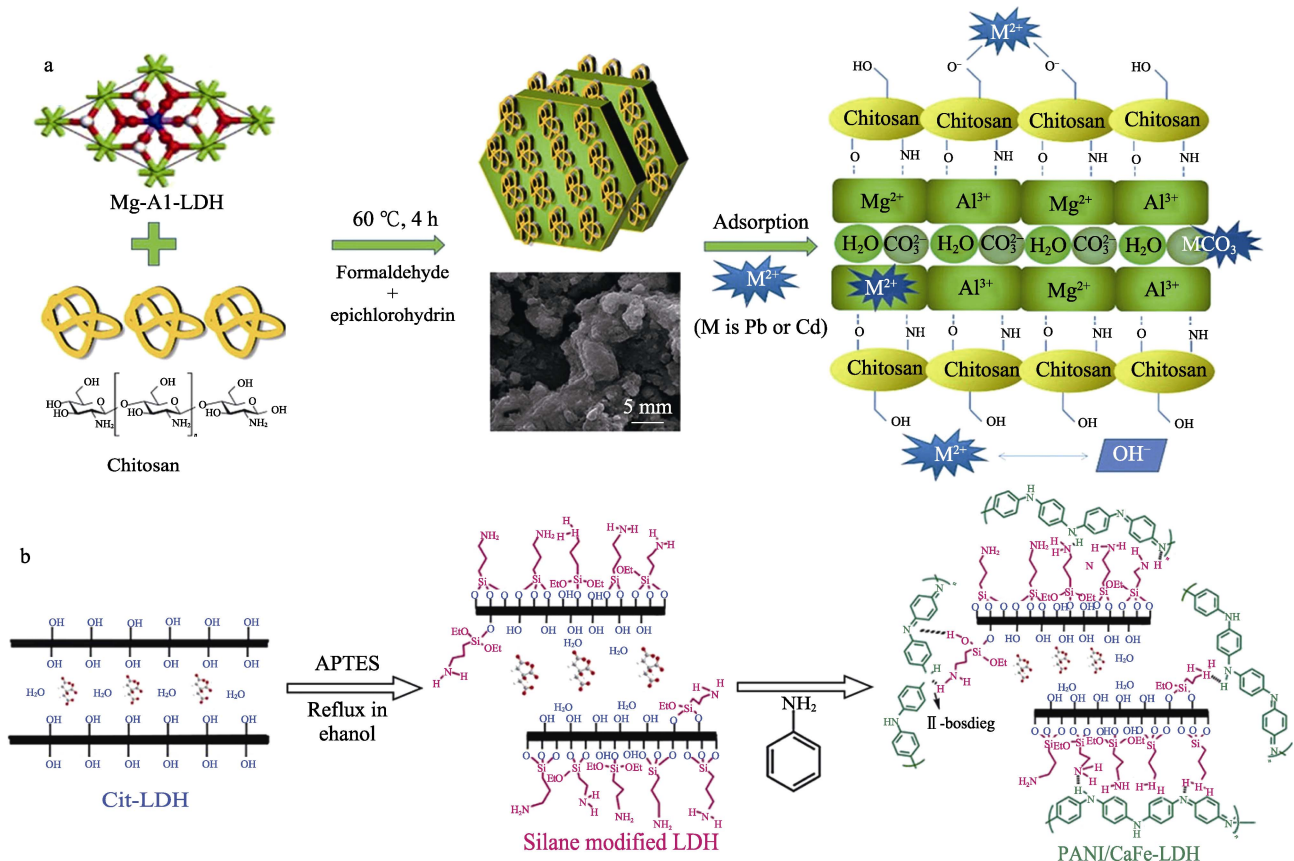


图 3 壳聚糖修饰 MgAl-LDH<sup>[35]</sup> (a) 和聚苯胺修饰 CaFe-LDH<sup>[37]</sup> (b) 的合成路线

Fig. 3 Synthesis routes of chitosan crosslinking MgAl-LDH<sup>[35]</sup> (a) and polyaniline modified CaFe-LDH<sup>[37]</sup> (b)

### 1.3 煅烧

对原始 LDHs 进行煅烧功能化改性的目的通常在于吸附各种阴离子污染物。如图 4 所示, 将 LDHs 置于适当温度 (低于  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 下煅烧时, 其层状结构逐渐发生坍塌, 形成混合金属氧化物 (LDOs), 若将 LDOs 重新投入至含有能够构成 LDHs 的阴离子溶液中时, 可恢复至其原始的有序层状结构, 这种现象也被称作 LDHs 的记忆效应<sup>[58]</sup>。当 LDOs 被应用于各种阴离子污染物的吸附研究时, 除了静电作用以及 LDHs 表面和孔结构中的各种吸附位点以外, 由于重建需要大量阴离子进入层间, 具有记忆效应的 LDOs 展现出更加显著的阴离子吸附能力<sup>[59]</sup>, 从理论上讲, 所有种类的阴离子都能通过记忆效应被吸附。LI 等<sup>[39]</sup>采用磁性 ZnAl-LDO 作为吸附剂

吸附腐殖酸 (HA), 在较宽的 pH ( $4\sim 8$ ) 范围内, 30 min 内可达到 97% 的去除效率。在整个吸附过程中, 由记忆效应引发的层状结构重建促使 HA 中的羧基插入到重建的 ZnAl-LDH 的层状廊道中。此外, 静电吸附在 HA 的去除过程中依然起一定作用。但 HA 等复杂的大分子有机阴离子可能会阻碍 LDOs 的回收过程。因此, 大多数 LDHs 的煅烧功能化研究都集中在相对分子质量相对较小的阴离子上。SANTOS 等<sup>[40]</sup>采用 ZnAl-LDO 去除水中的偶氮染料酸性蓝, 在静电吸附和记忆效应的协同作用下, ZnAl-LDO 对酸性蓝的吸附容量 ( $1587.0 \text{ mg/g}$ ) 远高于 ZnAl-LDH ( $261.8 \text{ mg/g}$ )。KANG 等<sup>[41]</sup>称由于记忆效应引发的 MgFe-LDO 结构重建显著增强了其对  $\Gamma^-$  的吸附效率, 但研究表明, 煅烧处理并不能提

高 MgFe-LDO 对 I<sup>-</sup> 的吸附选择性，且煅烧过程导致了尖晶石结构的形成，从而不可逆转地丧失了部分 MgFe-LDO 的层状结构和吸收 I<sup>-</sup> 的能力。因此，尽管煅烧功能化处理有效提高了 LDHs 的吸附容量，特别是通过 LDHs 层状结构的水化重建对阴离子污染物的吸附能力，但针对不同污染物的去除还应考虑污染物自身的特性并结合实际水质状况选择合适的 LDHs 功能化改性方案。

上述 LDHs 的吸附应用都是基于记忆效应对污染物的直接去除。然而，利用记忆效应对 LDHs 进行目标阴离子的插层改性也是可行的<sup>[60]</sup>，并且该方法还简化了分离 LDHs 层间存在的部分碳酸盐污染的问题，这意味着采用具有记忆效应的 LDOs 进行插层改性能够赋予 LDHs 更大目标阴离子的负载量，从而提高 LDHs 插层材料对重金属或其他离子的去除能力。

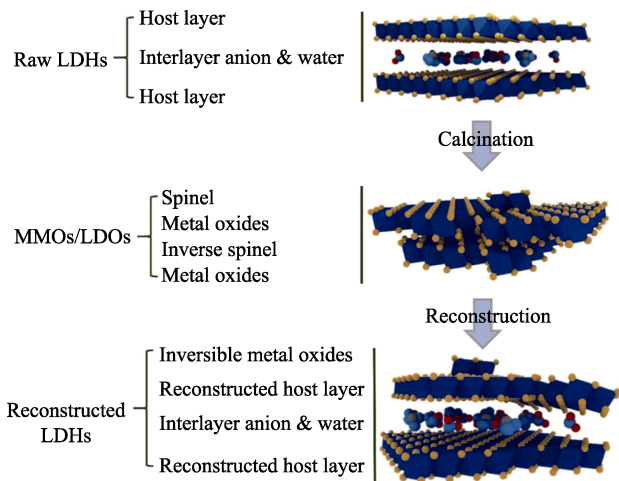


图 4 LDHs 记忆效应的基本过程<sup>[58]</sup>

Fig. 4 Basic process of memory effect for LDHs<sup>[58]</sup>

### 1.4 复合组装

除了插层、表面修饰和煅烧外，将 LDHs 原位负载到其他基底材料上，构建出基于 LDHs 的复合材料也是一种较为常见的改性手段。复合材料不仅结合了不同组分之间的特性，而且彼此之间可能还存在协同作用<sup>[61-63]</sup>。其中，碳基材料（碳纤维<sup>[42]</sup>、石墨烯<sup>[43]</sup>和生物炭<sup>[64]</sup>等）因比表面积大、官能团丰富、亲水性良好以及机械稳定性高被广泛应用于 LDHs 复合材料中。如图 5a 所示，HU 等<sup>[42]</sup>通过水热法将 NiFe-LDH 成功负载在碳纤维表面。材料的 FESEM 图像（图 5b、c）显示，碳纤维巨大的表面为 NiFe-LDH 的生长提供了大量附着位点，一定程度上阻碍了 NiFe-LDH 纳米片的大量团聚。层次化的多孔结构、大的比表面积以及带正电的表面使得复合材料在阴离子染料去除方面表现出优异的性能，并且碳纤维可以通过制成布或毡的形式进行回

收利用。氧化石墨烯（GO）具有极大的比表面积、大的离域  $\pi$  电子和可调的化学性质，已被广泛应用于各种污染物的吸附研究中<sup>[65]</sup>。表面带负电的 GO 和带正电的 LDHs 具有很多互补的性质，且都具有独特的层板结构。此外，在静电引力的作用下还能够实现层层自组装<sup>[66]</sup>。两者除了均能提供一定的污染物吸附性能以外，GO 还为复合材料提供高的机械强度，LDHs 则为复合材料提供更加优异的可分离性，并且复合过程还能够有效避免材料团聚造成的不利影响<sup>[61]</sup>。在 KOILRAJ 等<sup>[43]</sup>的研究中，GO/MgAl-LDH 复合材料的比表面积和对放射性粒子的吸附容量均远高于母体 GO 和 MgAl-LDH，说明复合过程有效改善了纳米材料的分散度。机理分析表明，Sr<sup>2+</sup> 在复合材料上的吸附是通过与 GO 的羧基/醇氧配位实现的，而 SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的吸附则完全是通过与 MgAl-LDH 层间 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 交换实现的，这不仅证实了两种材料之间的协同作用，而且为解决当前大多数吸附剂由于吸附位点单一难以实现阴、阳离子同时去除的不足指出了一条可行的改性策略。

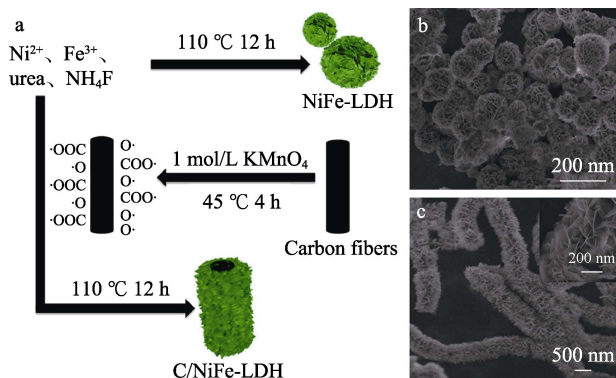


图 5 碳纤维/NiFe-LDH 的合成路线(a)及 NiFe-LDH (b)、碳纤维/NiFe-LDH 复合材料 (c) 的 FESEM 图<sup>[42]</sup>

Fig. 5 Synthesis routes of carbon fibers/NiFe-LDH (a) and FESEM images of NiFe-LDH (b) and carbon fiber/NiFe-LDH composites (c)<sup>[42]</sup>

当然，除碳基材料以外，LDHs 也常被负载在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>[67]</sup>、沸石<sup>[44]</sup>以及麦饭石<sup>[68]</sup>等可提供附着位点不多但易分离的基底材料上，复合材料在外加磁场或自身粒径及密度差的作用下，可快速从水中分离。此外，部分基底材料同样能促进 LDHs 对污染物的吸附性能。例如，吸附了对苯二酚的核壳磁性鼠李糖脂层状双氢氧化物在外加磁场的作用下能在 20 s 内从水中分离<sup>[67]</sup>。将 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固定在 MgAl-LDH 表面，不仅有利于复合材料的磁分离，而且还提高了材料对 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>/HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 的吸附选择性和效率<sup>[62]</sup>。在天然沸石表面负载 ZnAl-LDH 后，复合材料对 Cr<sup>4+</sup> 的最大吸附容量增加了 3.3 倍，材料 2~4 mm 的粒径同样使得其很容易从水中分离<sup>[44]</sup>。

### 1.5 包埋

吸附饱和后的 LDHs 如何从水中高效分离是实现其大规模实际应用必不可少的一步, 常规解决手段 (如磁改性或以大粒径和高密度材料为基底改性等) 制备的 LDHs 复合材料常常稳定性不足, 且不可避免地削弱了 LDHs 对单一污染物的吸附选择性<sup>[69]</sup>。此外, 在某些情况下这些改性材料的高效再生也是一个巨大的难题<sup>[43]</sup>。由于水凝胶具有良好的亲水性和可变性<sup>[70]</sup>, 近年来, 各种水凝胶包埋 LDHs 技术在去除水介质中有害污染物方面得到了广泛的研究。水凝胶包埋 LDHs 材料对污染物分子通常表现出更高的吸附容量和更快的吸附速率, 当水凝胶与含有污染物分子的水溶液接触时, 其会在溶液中迅速膨胀, 从而在凝胶-水界面形成浓度梯度, 促进污染物分子从溶液快速扩散到水凝胶中。水凝胶和 LDHs 的接触不仅能克服 LDHs 粉末导水率低、液/固分离困难、堵塞滤池等问题, 而且可以显著增强包埋体系的机械性能。此外, 通常只需在水凝胶基质中添加少量的 LDHs 填料, 即可以获得较高的污染物去除效率。因此, 利用水凝胶生产颗粒状 LDHs 可能是 LDHs 在实际废水处理应用中的有效途径。

按照图 6 的制备流程, MOHAMMADI 等<sup>[45]</sup>制备了包埋着杯[4]芳烃磺酸盐 (Su) 插层 MgAl-LDH 的海藻酸钠 (Alg) 凝珠, 并将该凝珠 (Alg/MgAl-Su-LDH) 用于对阳离子染料亚甲基蓝 (MB) 的吸

附研究中。与纯海藻酸盐钠凝珠相比, Alg/MgAl-Su-LDH 表现出更高的吸附速率和吸附容量, 这些吸附性能上的提升主要归因于: (1) MgAl-Su-LDH 的引入使得海藻酸钠凝珠具有更高的分散性能、更大的比表面积和溶胀比; (2) MB 与 Su 结构中 4 个磺酸基之间的静电引力; (3) MB 与 Su 结构中大环之间的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用。此外, 具有较大粒径和密度的凝珠还表现出良好的分离和再生性能, 在 5 次循环后仍保持了 72.5% 的初始吸附活性。ZHANG 等<sup>[71]</sup>发现, 与传统的异丙基丙烯酰胺交联水凝胶相比, 包埋了 MgAl-LDH 纳米片的异丙基丙烯酰胺水凝胶表现出显著的变形性、延伸性以及热响应溶胀/脱胀特性, 当水凝胶中包埋 MgAl-LDH 的质量分数为 2.0% 时, 即可获得较高的断裂强度 (37.2 kPa) 和抗压强度 (0.57 MPa)。与此同时, YANG 等<sup>[46]</sup>发现, 尽管聚丙烯酰胺 (PAM)/CoAl-LDH 凝珠的弹性模量、黏性模量、复黏数以及对甲基橙的去除性能均随 CoAl-LDH 含量的增加而增加, 但只有在适当的 CoAl-LDH 含量 (质量分数处于 0.21%~0.84% 之间) 下, 才能形成结构较好的 PAM/CoAl-LDH 凝胶颗粒。当 CoAl-LDH 含量太低时, 其与 PAM 之间的相互作用较弱, 而当 CoAl-LDH 含量太高时, 又可能导致 CoAl-LDH 纳米片分散度降低。因此, LDHs 的投加量是 LDHs 包埋改性过程中不容忽视的一个制备参数。

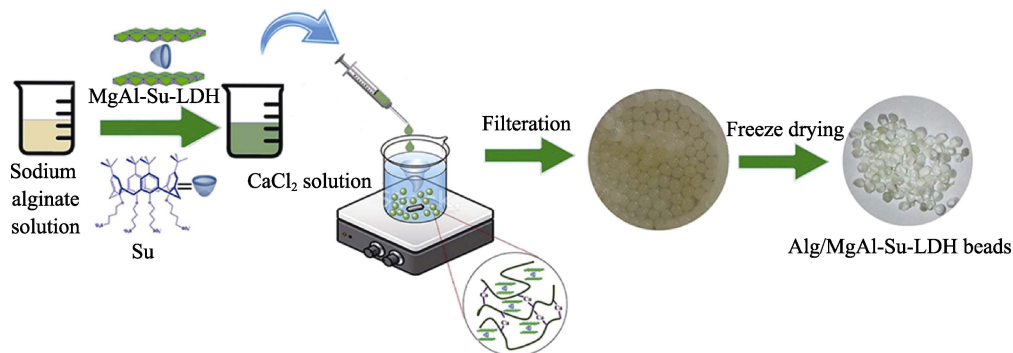


图 6 Alg/MgAl-Su-LDH 纳米复合微珠的合成路线<sup>[45]</sup>

Fig. 6 Synthesis route of Alg/MgAl-Su-LDH nanocomposite beads<sup>[45]</sup>

### 1.6 制膜

近年来, 可定制的结构单元和层间功能使得 LDHs 成为一种诱人的膜分离材料。通过控制选用的金属离子可以改变 LDHs 金属主体层板的化学成分, 并对复合膜的性质进行较为精确的控制。而根据目标污染物的分子大小和其他参数对 LDHs 的层间阴离子进行适当的微调以控制层间廊道的高度, 则可实现某些污染物的精确分离。此外, 由于改性膜的亲水性增强, LDHs 基膜表现出更加优异的抗污染能力和水通量<sup>[72]</sup>。根据制备工艺上的区别, LDHs 基膜可分为以下两种: 一种是 LDHs 复合膜,

将 LDHs 负载在膜表面, 便于分离, 提高了 LDHs 吸附材料的稳定性<sup>[47]</sup>; 另一种是 LDHs 纳米混合基质膜, LDHs 纳米颗粒被嵌入到聚合物基质中, 与未改性的聚合物膜相比, 改性后的膜材料在渗透性、截留率和机械强度方面有了明显改善<sup>[73]</sup>。ZENG 等<sup>[47]</sup>以真空抽滤的形式将事先合成的 GO/MgAl-LDH 复合材料负载到聚偏二氟乙烯 (PVDF) 膜上 (图 7a), MgAl-LDH 与 GO 的复合不仅能够扩大 MgAl-LDH 的层间距, 而且增加了 GO/MgAl-LDH 复合材料的亲水性。因此, GO/MgAl-LDH 的引入降低了污水的接触角, 显著提高了复合膜的纯水通量。复合膜在较

长时间内展现出稳定和高效的  $\text{Cu}^{2+}$  和亚甲基蓝去除性能，且由于 MgAl-LDH 和 GO 之间存在静电引力、络合和氢键作用，在超声条件下，GO/PVDF/MgAl-LDH 复合膜比 GO/PVDF 复合膜具有更好的稳定性。图 7b 中，RAICOPOL 等<sup>[48]</sup>将醋酸纤维素 (CA)/十二烷基硫酸钠 (SDS) 插层 MgAl-LDH 混合基质膜 (CA/MgAl-SDS-LDH) 用于吸附去除水中的双氯芬

酸钠和四环素。随着聚合物基质中 MgAl-SDS-LDH 负载量的增加，膜的孔径向小而规则的趋势发展。与纯 CA 膜 [36 L/(m<sup>2</sup>·h)] 相比，质量分数 4.0% MgAl-SDS-LDH 负载量制备的混合基质膜具备超高的水通量 [529 L/(m<sup>2</sup>·h)]。由于双氯芬酸钠与 MgAl-SDS-LDH 层板之间存在静电引力作用，混合基质膜的吸附容量较纯净的 CA 膜增加了 10 倍。

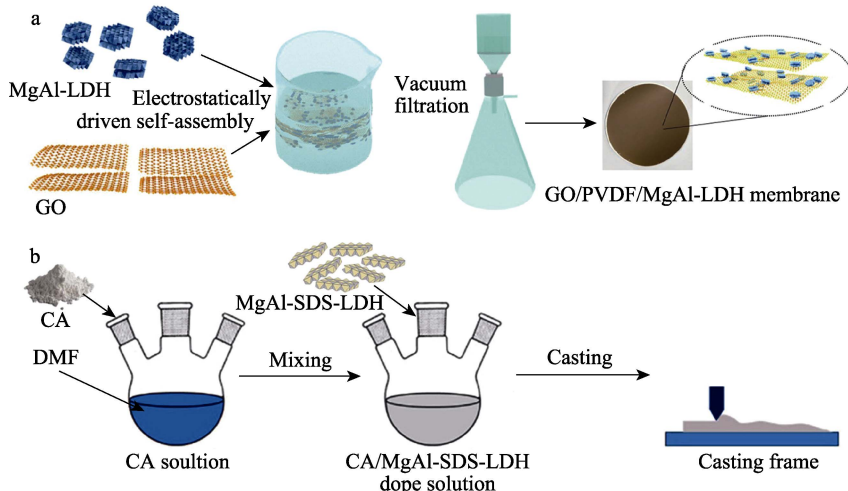


图 7 GO/PVDF/MgAl-LDH 复合膜<sup>[47]</sup> (a) 和 CA/MgAl-SDS-LDH 混合基质膜<sup>[48]</sup> (b) 的合成路线

Fig. 7 Synthesis routes of GO/PVDF/MgAl-LDH composite membrane<sup>[47]</sup> (a) and CA/MgAl-SDS-LDH mixed matrix membrane<sup>[48]</sup> (b)

## 2 主要吸附机理

研究污染物与功能化 LDHs 之间的吸附机理将有助于了解吸附质与吸附剂之间的潜在相互作用，便于实验参数设计的优化以及吸附材料的后续处理。在功能化 LDHs 改性吸附剂净化水质的研究报告中，经常涉及到的吸附机理有静电吸附、离子交换、表面络合、表面沉淀、结构重组、类晶取代、氢键和  $\pi$ - $\pi$  相互作用<sup>[25,32,40]</sup>，如图 8 所示。

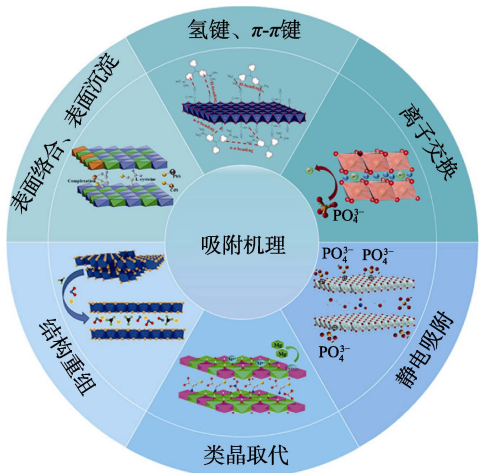


图 8 LDHs 基材料对污染物的吸附机制

Fig. 8 Adsorption mechanism of pollutants on LDHs-based materials

### 2.1 阴离子污染物的去除机制

LDHs 对无机阴离子的强大去除能力主要归因于目标阴离子与带正电荷的主体层板之间的静电引力作用以及与层板间众多可交换的阴离子之间的阴离子交换作用<sup>[36,41,43]</sup>。此外， $\text{PO}_4^{3-}$  和大部分以阴离子形式存在的重金属还可以通过化学键与 LDHs 层板中的金属离子以及羟基结合，然后以络合物和氢氧化物沉淀的方式去除<sup>[17,43,74]</sup>。FENG 等<sup>[17]</sup>将 MgAl-LDH 包埋在海藻酸钠水凝胶 (PS-La, PS 为聚乙烯醇-海藻酸钠) 中，制得了一种磷酸盐吸附颗粒 (PS-La-LDH)。PS-La-LDH 的零电荷点对应的溶液 pH ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) 为 10.45 (图 9a)，当 pH 低于 10.45 时，PS-La-LDH 表面发生质子化作用显正电性，从而能够通过静电引力作用吸附磷酸盐；吸附磷酸盐后的 XRD 图谱 (图 9b) 显示，PS-La-LDH 的 (003) 晶面峰值从  $2\theta=11.3^\circ$  移动到  $10.5^\circ$ ，说明 PS-La-LDH 的层板间距与吸附前相比扩大了 0.06 nm，这间接表明磷酸盐和 PS-La-LDH 的层间氯离子发生了离子交换；XPS 光谱 (图 9c、d) 显示，吸附后 M—OH 的相对摩尔分数从 93.6% 下降到 41.4%，且 La 的结合能增加了 0.6 eV，表明磷酸盐通过络合作用取代了 PS-La-LDH 的羟基基团，形成单齿或双齿配合物。ZHANG 等<sup>[75]</sup>分析得出，二乙基二硫代氨基甲酸酯改性 MgAl-LDH 对 Cr(VI) 的去除包含四个阶段：



(1) 具有较高的正电荷密度的改性 MgAl-LDH 与 Cr(VI) 之间的静电吸引; (2) 由于 Lewis 软碱-软酸相互作用, 改性 MgAl-LDH 层间阴离子基团 (C—S 和 C=S) 中的硫原子 (软碱) 与 Cr(VI) (软酸) 之间的强亲和力促使 Cr(VI) 快速进入层间; (3) 层间硫基官能团将 Cr(VI) 还原为 Cr(III), 同时形成新的 C—SO<sub>x</sub> 基团; (4) 由于 Lewis 硬碱-硬酸相互作用, C—SO<sub>x</sub> (硬碱) 能快速与 Cr(III) (硬酸) 发生络合。

至于阴离子染料和药物污染物, 其结构中的氮和氧原子在极化后可通过氢键或范德华力促进其与 LDHs 表面羟基进行相互作用<sup>[47-48,69]</sup>。通过对界面吸附的热力学参数进行测定, LI 等<sup>[69]</sup>发现, 吸附过程中的反应热 ( $\Delta H$ ) 小于 25.73 kJ/mol, 推断出 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MgAl-LDH 对亚甲基蓝/甲基橙的主要吸附机理涉及疏水相互作用和范德华力。生物炭/MgAl-LDO 复合材料在吸附四环素后, O—H 和 C—O 弯曲振动产生的红外吸收峰发生显著偏移, 表明其与四环素上的羟基和氨基之间形成了氢键<sup>[76]</sup>。

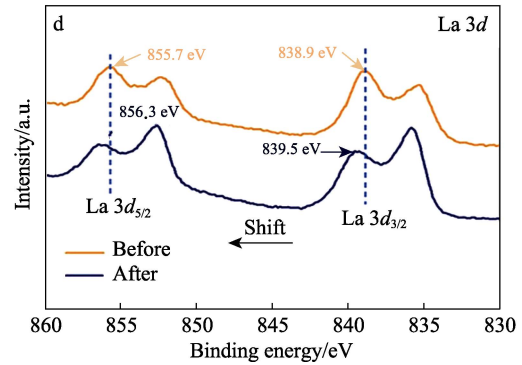
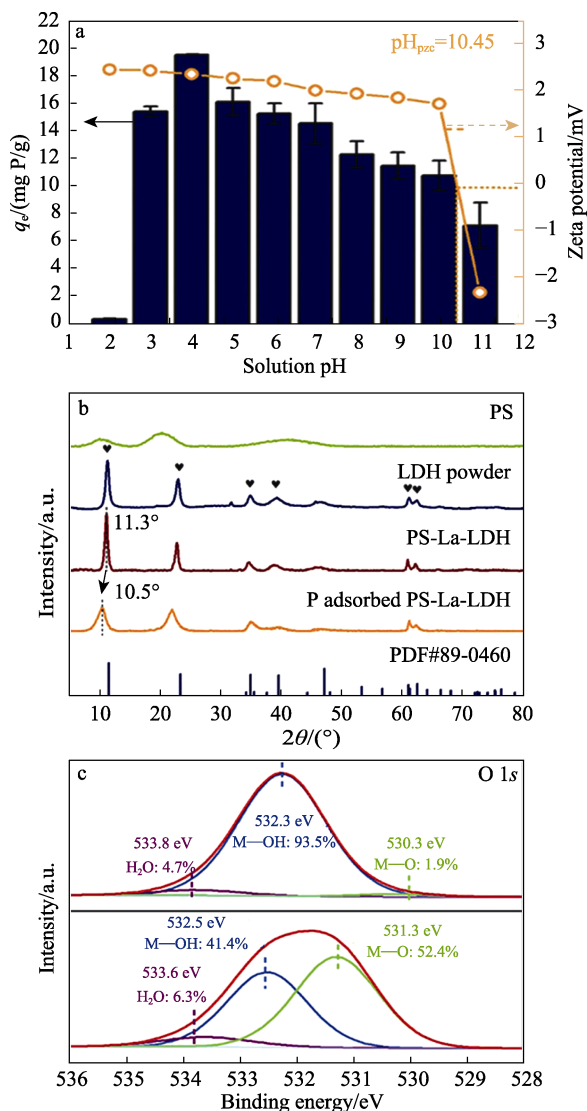


图 9 PS-La-LDH 凝胶珠的 Zeta 电位 (a) 及 XRD (b)、XPS [O 1s (c)、La 3d (d)] 谱图<sup>[17]</sup>

Fig. 9 Zeta potential (a), XRD patterns (b) and XPS spectra [O 1s (c) and La 3d (d)] of PS-La-LDH hydrogel<sup>[17]</sup>

此外, 当采用煅烧后的 LDOs 进行阴离子污染物去除时, 由于 LDHs 的记忆效应会将具有负电荷密度的物种重新捕获到层间区域, 其涉及到的吸附机理还包含结构重建作用。IFTEKHAR 等<sup>[74]</sup>揭示了 ZnAl-LDO 对磷酸盐的吸附与 4 种机制有关, 包括层状结构的水化重建、静电引力、磷酸盐与插层阴离子之间的阴离子交换以及磷酸盐与层板金属离子之间的配位络合作用。

## 2.2 阳离子污染物的去除机制

对于锌、镍、铅、镉、铜和一些含氧金属阳离子, 相应的吸附机理主要包括其与功能化 LDHs 材料表面或层间阴离子上官能团的络合、物理吸附、表面沉淀和类晶取代作用<sup>[22,33-34,36]</sup>。如图 10a 所示, 在 MgAl-Cys-LDH 吸附重金属离子的实验中, Cu 2p 峰值出现在 934.3、943.4、954.3 和 962.7 eV 处, 意味着 Cu(OH)<sub>2</sub> 或 CuO 的产生, 在 952.3 和 932.4 eV 处的两个强峰则表示 CuS 的形成; Cd 3d 在 404.7 和 411.5 eV 处有两个峰值, 表明 CdS 或 Cd(OH)<sub>2</sub> 的形成; 在 143.0 和 138.1 eV 的结合能下也观察到属于 Pb 4f 的两个峰, 证实了 PbS 和 Pb<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> 的形成。此外, 从 XPS 全谱 (图 10b) 来看, 在吸附 Cu<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 后, Mg<sup>2+</sup> 在 MgAl-Cys-LDH 上的原子物质的量比 (Mg/Al) 从 1.68 下降到 0.44、1.54 和 1.24, 这说明金属离子在吸附过程中还发生了类晶取代作用。然而, LDHs 以此方式去除金属离子的能力很大程度上取决于外来金属离子的特性和浓度, 涉及交换作用的两种金属离子的带电量必须相同, 且两者的离子半径也应大致相等。通常, 外来金属离子半径越接近 LDHs 主体层板中金属离子半径, 则越容易发生类晶取代。在吸附过程中, 由于 Cu<sup>2+</sup> 的离子半径 (0.073 nm) 接近于 MgAl-Cys-LDH 主体层板中的 Mg<sup>2+</sup> (0.072 nm), 因此, MgAl-Cys-LDH 对 Cu<sup>2+</sup> 表现出较好的吸附效果。相

比之下,  $\text{Pb}^{2+}$  的离子半径为 0.119 nm, 容易增大空间位阻效应, 从而降低  $\text{Pb}^{2+}$  的去除率。

除此之外, 若使用 LDHs 复合材料去除重金属离子, 由于复合材料兼具不同组分材料的特性, 因而具备额外的污染物吸附性能。例如, LAIPAN 等<sup>[77]</sup> 揭示了静电引力、离子交换以及碳纳米片表面丰富的官能团(氨基、羧基、磺酸基、巯基等)与阳离子之间的络合作用是碳纳米片/MgAl-LDH 复合材料去除  $\text{Cd}^{2+}$  的主要机制。

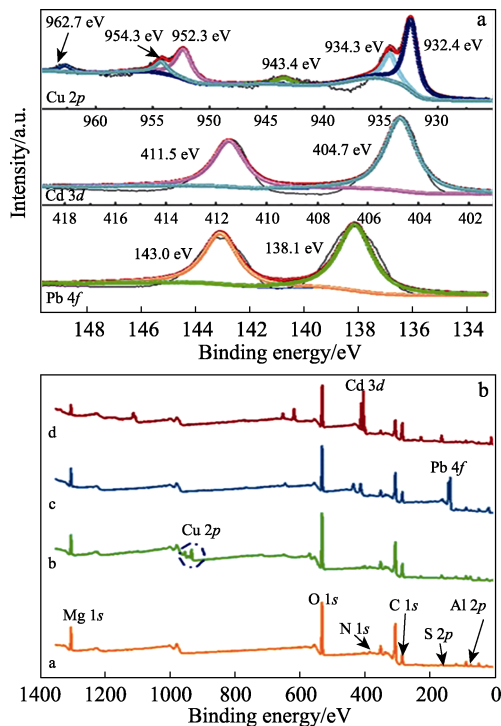


图 10 MgAl-Cys-LDH 吸附前后的 XPS 谱图: Pb 4f, Cd 3d, Cu 2p (a) 和全谱 (b)<sup>[32]</sup>

Fig. 10 XPS spectra of MgAl-Cys-LDH before and after adsorption: Pb 4f, Cd 3d, Cu 2p (a) and survey scan (b)<sup>[32]</sup>

关于阳离子染料和抗生素的去除, 表面通常显正电性的功能化 LDHs 材料对这些污染物的吸附机制往往涉及一些非静电相互作用, 如表面络合、氢键和  $\pi$ - $\pi$  相互作用等<sup>[45,69]</sup>。例如, GEORGE 等<sup>[78]</sup> 对比了炭/ZnAl-LDH 复合材料吸附染料前后的官能团变化。在吸附结晶紫 (CV) 和孔雀石绿 (MG) 后, O—H 红外吸收峰向更高的波数移动, 说明吸附过程中吸附剂表面的 H 供体 (—OH 和 —COOH) 与 CV 和 MG 中的 H 受体 (氮原子或芳香环) 之间发生了氢键作用; 同时 C—O 红外吸收峰不仅强度显著降低, 而且其波数从  $1028.06 \text{ cm}^{-1}$  分别移至  $1083.99$  和  $1055.06 \text{ cm}^{-1}$ , 这一现象则揭示了  $n$ - $\pi$  相互作用的发生; 此外, 在吸附 MG 后, C=C 红外吸收峰强度和位置也发生显著变化, 证明在 MG 的去除过程中还存在  $\pi$ - $\pi$  相互作用。与此类似, 生物炭

/MgAl-LDH 复合材料对亚甲基蓝的吸附同样归因于其与亚甲基蓝之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用<sup>[79]</sup>。由于官能团之间的相似性, 阳离子抗生素的去除往往也遵循相似的机制。例如, MgFe-MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup>-LDH 对氟喹诺酮的吸附主要归因于其与氟喹诺酮之间的氢键作用 ( $\text{Mo}-\text{S}\cdots\text{NH}_2^+$  和  $\text{Mo}-\text{S}\cdots\text{OH}$ )<sup>[80]</sup>。诺氟沙星的高效去除则主要依赖于其与 MgFe-LDH 之间形成的 Fe—O 配位键和氢键作用<sup>[81]</sup>。

### 3 功能化 LDHs 吸附剂的再生潜力

从经济和环保角度来看, 功能化 LDHs 吸附材料的经济可行性很大程度上依赖于其再生潜力。吸附后的材料通过特殊手段进行解吸再生, 能够最大限度地降低处理成本, 并减少有毒有害废物的产生。功能化 LDHs 吸附剂常用的再生工艺通常分为两种, 即化学处理和热处理。

#### 3.1 化学处理

在化学处理的过程中, 饱和吸附剂经特定化学试剂处理数小时后, 对吸附剂进行分离洗涤, 则可得再生后的吸附材料。功能化 LDHs 吸附饱和后的再生效率通常取决于解吸剂的类型、浓度和解吸时间。饱和吸附剂在不同解吸溶液中的解吸效率存在巨大差异。例如, 1 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 对磷酸盐的解吸效率比 1 mol/L NaCl 高 73%<sup>[82]</sup>。在相同浓度的解吸液中, NaOH 对污染物的解吸速率远高于 NaCl<sup>[83]</sup>。对于大多数阴离子污染物, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 NaOH 是最常用的两种解吸试剂, 这归因于 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与 LDHs 之间的高亲和力, 以及碱性环境可以减弱污染物与 LDHs 表面的静电引力, 使污染物能够更容易从吸附剂中解吸出来。例如, 以 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液为解吸液, ZnAl-LDO 对磺胺甲噁唑的去除率在 6 个循环后仅下降了 22%<sup>[84]</sup>。利用 NaOH 溶液进行 5 次再生循环后的碳纤维/NiFe-LDH 样品对刚果红的去除率依旧高达 86.8%<sup>[42]</sup>。与此同时, 适当增加解吸液的浓度也有利于饱和吸附剂的再生。JUNG 等<sup>[85]</sup> 发现, 在 NaOH 浓度低于 1 mol/L 时, 增加其浓度能够有效促进磷酸盐的解吸。当然, 饱和吸附剂在解吸溶液中的解吸时间也是值得关注的参数。例如, ZrO<sub>2</sub>/MgFe-LDH 复合材料的最适解吸时长为 24 h, 超过这一时间并不能进一步改善吸附剂的解吸效率<sup>[86]</sup>。

除此之外, 一些研究还尝试引入其他试剂 (如乙醇、甲醇、丙酮、盐酸和硝酸等) 或者采用组合工艺来分离饱和吸附剂中的污染物。LYU 等<sup>[2]</sup> 用乙醇对吸附饱和的功能化 MgAl-LDH 进行 5 次循环再生, 由于染料与有机溶剂之间的高亲和力, 材料依然保持了 90% 的刚果红吸附容量。功能化 MgFe-

LDH 在 HCl 中再生 3 次后对染料去除率依然大于 93%<sup>[87]</sup>。然而, 与其他解吸剂的解吸原理不同, 在酸性解吸剂中, LDHs 材料吸附性能的恢复归结于解吸液中的  $H^+$  对 LDHs 自身结构的破坏。因此, 其难以在酸性解吸剂中获得较长周期的循环再生<sup>[88]</sup>。值得注意的是, 另外一些研究表明, 引入组合工艺或许能够获得更高的解吸效率。例如, 在 0.1 mol/L NaOH 解吸溶液中加入 0.1 mol/L NaCl, 可使饱和 CuAl-LDH 的解吸效率提高 10%<sup>[89]</sup>。SHAMSAYEI 等<sup>[25]</sup>采用  $NaNO_3$  和乙醇的混合溶液对 MgAl-His-LDH 进行了连续 12 次循环再生, 在前 7 个循环中, MgAl-His-LDH 对染料去除效率均能达到 95% 以上。

### 3.2 热处理

当污染物与吸附剂之间的相互作用非常强烈, 且采用化学处理的方法难以达到预期效果时, 还可以考虑热处理再生的方法。吸附饱和的 LDHs 经高温煅烧后, 材料中吸附的污染物几乎可以完全去除, 并且功能化 LDHs 自身由于具备记忆效应, 可以再次应用在水处理中。为再生吸附酸性蓝的饱和 ZnAl-LDO, SANTOS 等<sup>[40]</sup>将材料再次置于 450 °C 的高温环境下煅烧 30 min, 材料中的酸性蓝基本上完全被分解, 经历 5 个再生循环后, 材料的吸附容量仅降低了 9%。但是, 再生时需要注意 LDHs 的煅烧温度, ELHALIL 等<sup>[90]</sup>对比了不同煅烧温度 (300、400、500 和 600 °C) 下 ZnAl-LDH 吸附性能的恢复情况, 发现在 300 °C 下煅烧能更好保留 ZnAl-LDH 的水杨酸吸附性能。

功能化 LDHs 借助上述方法能够实现其高效的循环再生, 但再生吸附剂对污染物的去除率在每个吸附解吸循环中会不可避免地降低, 这可归因于材料的不完全解吸导致污染物的吸附位点不断减少, 或者材料结晶度的逐渐下降以及循环再生过程中部分吸附材料的损失<sup>[41,91]</sup>。如图 11a 所示, 与原始的 NiFe-LDH@Cl 相比, 经 5 次循环吸附再生测试后的 NiFe-LDH@Cl 对磷酸盐、氟离子和硝酸盐的吸附容量分别下降了 6.84%、8.46% 和 7.18%, 这可能归因于 NiFe-LDH@Cl 部分结构的破坏, 相应的 XRD 衍射峰强度在 5 次再生过程中不断地降低 (图 11b) 能够很好地证实这一猜想。

然而, 以上均为实验室规模的实验, 当 LDHs 材料大规模应用在真实水体中时, 目前可能还难以实现如此高的目标污染物去除效率和循环能力。例如, 磁性 MgFe-LDH 复合材料在中试工艺中 5 次循环后只能达到 46% 的吸附效率和 32% 的解吸效率, 但是在实验室小试实验中, 该材料即使经历了 14 次

循环再生, 其吸附和解吸效率也依然高达 88% 和 95%<sup>[92]</sup>。因此, 未来的研究应更加关注 LDHs 在实际水样中的性能表现和其中涉及的污染物作用机制。

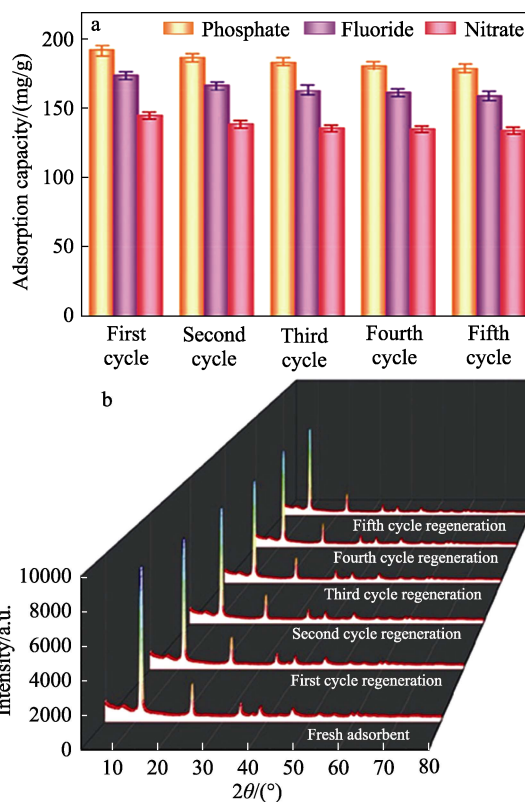


图 11 NiFe-LDH@Cl 的 5 次循环再生前后的可重用性 (a) 和 XRD 谱图 (b)<sup>[91]</sup>

Fig. 11 Reusability (a) and XRD patterns (b) before and after five cycle regenerations of NiFe-LDH@Cl<sup>[91]</sup>

## 4 结束语与展望

本文重点围绕功能化 LDHs 吸附剂的制备策略展开, 并结合功能化 LDHs 与各种污染物之间的吸附机理及再生性能, 综述了当前功能化 LDHs 吸附剂的研究进展, 以期改善传统 LDHs 吸附材料物化性能的研究提供参考。通过目的性调整 LDHs 的比表面积、孔体积、层间距、官能团数量以及组成成分, 功能化改性后的 LDHs 具有更高的稳定性、可控性、可重用性以及污染物吸附性能。插层和表面修饰改性处理增加了特殊官能团的数量, 促进了 LDHs 对目标污染物的选择性吸附; 煅烧处理诱发了 LDHs 的记忆效应, 增加了 LDHs 对阴离子污染物的吸附容量; 而通过复合组装、包埋以及制膜处理将 LDHs 固定在其他材料中, 则能快速且高效地实现 LDHs 吸附剂的分离回收。静电吸附、离子交换、表面络合、表面沉淀、结构重组、类晶取代、氢键和  $\pi-\pi$  键等作用机理诠释了功能化 LDHs 吸附

材料高效去除水中各种无机非金属阴离子、重金属离子、有机染料以及药物污染物的原因。此外, 功能化处理还显著增强了 LDHs 材料的可再生性能。因此, 对 LDHs 吸附剂进行功能化改性以优化其吸附性能可能是增强其实际应用潜力的关键。

虽然功能化 LDHs 吸附剂在水中污染物去除方面表现出优异的性能, 但对以下 4 方面的研究也是必不可少的: (1) LDHs 材料在真实水体中的吸附研究报道较少, 实现其在大规模废水处理中的应用仍存在诸多疑问; (2) 由于离子交换和类晶取代作用的存在, LDHs 自身的大量金属离子和插层阴离子势必会在污染物吸附过程中释放到溶液中, 因此有必要对吸附后水样的毒性进行研究; (3) LDHs 材料的高效回收是其实现大规模应用的一个主要难题, 目前, 对于改善 LDHs 材料的可回收性方法较为单一, 应更加重视 LDHs 纳米材料的回收技术; (4) 研究已达到吸附饱和且无法实现再生的 LDHs 材料的无害化处理办法, 如作为填料添加到聚合物中, 增强聚合物的机械性能。对于吸附有机物的饱和 LDHs 材料, 由于部分有机物含有大量能与重金属发生络合作用的官能团, 或许可以将其应用于金属离子污染水体。吸附金属离子的饱和 LDHs 又可以通过煅烧或高级氧化技术应用于其他污染物的去除或实现原位再生, 形成一个吸附-再生的高效循环。尽管目前在 LDHs 材料的真实水样吸附特性、生物毒性以及高效回收和无害化处理办法等方面仍存在诸多难题, 但相信经过更加深入的改性研究, 功能化 LDHs 吸附剂的大规模实际应用将会有广阔的前景。

#### 参考文献:

- [1] WOODWARD J, LI J, ROTHWELL J, *et al.* Acute riverine microplastic contamination due to avoidable releases of untreated wastewater[J]. *Nature Sustainability*, 2021, 4(9): 793-802.
- [2] LYU H X, LING Y X F, FAN J S, *et al.* Preparation of ionic liquid-functionalized layered double hydroxide via thiol-ene click chemistry for highly efficient removal of azo dyes during broad pH range[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 211: 1026-1033.
- [3] DAI H, YUAN X Z, JIANG L B, *et al.* Recent advances on ZIF-8 composites for adsorption and photocatalytic wastewater pollutant removal: Fabrication, applications and perspective[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, 441: 213985.
- [4] WU B D, LI J B, GAN Y H, *et al.* Titanium xerogel as a potential alternative for polymeric ferric sulfate in coagulation removal of antimony from reverse osmosis concentrate[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 291: 120863.
- [5] XU R, LI Q, YANG Y B, *et al.* Removal of heavy metal (loid) s from aqueous solution by biogenic FeS-kaolin composite: Behaviors and mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2022, 299: 134382.
- [6] LI S P, LIU C L, LV W Y, *et al.* Incorporating oxygen atoms in a SnS<sub>2</sub> atomic layer to simultaneously stabilize atomic hydrogen and accelerate the generation of hydroxyl radicals for water decontamination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(8): 4980-4987.
- [7] HUFF C A L, EUM K, TSAPATSI S M, *et al.* Enhanced nitrogen removal and anammox bacteria retention with zeolite-coated membrane in simulated mainstream wastewater[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2021, 8(6): 468-473.
- [8] BASKAR A V, BOLAN N, HOANG S A, *et al.* Recovery, regeneration and sustainable management of spent adsorbents from wastewater treatment streams: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 822: 153555.
- [9] ZENG M, CHEN M, HUANG D, *et al.* Engineered two-dimensional nanomaterials: An emerging paradigm for water purification and monitoring[J]. *Materials Horizons*, 2021, 8(3): 758-802.
- [10] ZHAO Y (赵悦), ZHAO C L (赵春雷), WANG R (王锐), *et al.* Research progress on adsorbents for the adsorption and separation of uranium from aqueous solution[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(4): 549-555.
- [11] ZHOU D, LI P, LIN X, *et al.* Layered double hydroxide-based electrocatalysts for the oxygen evolution reaction: Identification and tailoring of active sites, and superhydrophobic nanoarray electrode assembly[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(15): 8790-8817.
- [12] YU J, WANG Q, O'HARE D, *et al.* Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(19): 5950-5974.
- [13] JIJOE P S, YASHAS S R, SHIVARAJU H P. Fundamentals, synthesis, characterization and environmental applications of layered double hydroxides: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(3): 2643-2661.
- [14] LI C (李聪), YANG B (杨斌), YANG J H (杨金辉), *et al.* Progress of the application of layered double hydroxide materials in dye wastewater[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(2): 226-233.
- [15] LI Y, WU M, WU J, *et al.* Mechanistic insight and rapid co-adsorption of nitrogen pollution from micro-polluted water over MgAl-layered double hydroxide composite based on zeolite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 297: 121484.
- [16] LIN J, ZHANG Y D, ZHANG Q, *et al.* Enhanced adsorption properties of organic ZnCr-LDH synthesized by soft template method for anionic dyes[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28(35): 48236-48252.
- [17] FENG L H, ZHANG Q, JI F Y, *et al.* Phosphate removal performances of layered double hydroxides (LDH) embedded polyvinyl alcohol/lanthanum alginate hydrogels[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132754.
- [18] RAVURU S S, JANA A, DE S. Cyanide removal from blast furnace effluent using layered double hydroxide based mixed matrix beads: Batch and fixed bed study[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 371: 133634.
- [19] FENG C, WANG F, LIU Z, *et al.* A self-healing catalyst for electrocatalytic and photoelectrochemical oxygen evolution in highly alkaline conditions[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1-10.
- [20] TIAN C, TU J, QIU P, *et al.* Ultrastrong anion affinity of anionic clay induced by its inherent nanoconfinement[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(2): 930-940.
- [21] ZHANG L X, HE F X, GUAN Y T. Immobilization of hexavalent chromium in contaminated soil by nano-sized layered double hydroxide intercalated with diethylthiocarbamate: Fraction distribution, plant growth, and microbial evolution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 430: 128382.
- [22] LI S T, XU H M, WANG L L, *et al.* Dual-functional sites for selective adsorption of mercury and arsenic ions in [SnS<sub>4</sub>]<sup>4-</sup>/MgFe-LDH from wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123940.
- [23] LI L, YUAN C, WANG B D, *et al.* Abiotic humification of phenolic pollutant to form a hybrid adsorbent for toxic metals by LDH based composite[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 175: 139-149.
- [24] 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.
- [25] SHAMSAYEI M, YAMINI Y, ASIABI H. Fabrication of zwitterionic histidine/layered double hydroxide hybrid nanosheets for highly efficient and fast removal of anionic dyes[J]. *Journal of Colloid and*

- Interface Science, 2018, 529: 255-264.
- [26] CHEN W Q, XING J L, LU Z H, *et al.* Citrate-modified Mg-Al layered double hydroxides for efficient removal of lead from water[J]. Environmental Chemistry Letters, 2018, 16(2): 561-567.
- [27] JANA A, ROY O, RAVURU S S, *et al.* Tuning of graphene oxide intercalation in magnesium aluminium layered double hydroxide and their immobilization in polyacrylonitrile beads by single step mussel inspired phase inversion: A super adsorbent for lead[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 391: 123587.
- [28] ZONG P F, WANG S F, LIANG G H, *et al.* Eco-friendly approach for effective removal for Congo Red dye from wastewater using reusable Zn-Al layered double hydroxide anchored on multiwalled carbon nanotubes supported sodium dodecyl sulfonate composites[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 349: 118468.
- [29] MA B, FERNANDEZ M A, GRANGEON S, *et al.* Selenite uptake by Ca-Al LDH: A description of intercalated anion coordination geometries[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(3): 1624-1632.
- [30] WANG N, GAO H Y, ZHANG J, *et al.* Anticorrosive waterborne epoxy (EP) coatings based on sodium tripolyphosphate-pillared layered double hydroxides (STPP-LDHs)[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 135: 74-81.
- [31] YU S J, WANG X X, CHEN Z S, *et al.* Layered double hydroxide intercalated with aromatic acid anions for the efficient capture of aniline from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 321: 111-120.
- [32] ZHANG X, YAN L, LI J, *et al.* Adsorption of heavy metals by L-cysteine intercalated layered double hydroxide: Kinetic, isothermal and mechanistic studies[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 562: 149-158.
- [33] ASIABI H, YAMINI Y, SHAMSAYEI M, *et al.* Highly selective and efficient removal and extraction of heavy metals by layered double hydroxides intercalated with the diphenylamine-4-sulfonate: A comparative study[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 323: 212-223.
- [34] ALI J, WANG H B, IFTHIKAR J, *et al.* Efficient, stable and selective adsorption of heavy metals by thio-functionalized layered double hydroxide in diverse types of water[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332: 387-397.
- [35] LYU F Y, YU H Q, HOU T L, *et al.* Efficient and fast removal of  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  from an aqueous solution using a chitosan/Mg-Al-layered double hydroxide nanocomposite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 539: 184-193.
- [36] CHENG Z Y, YANG J, LI L, *et al.* Flocculation inspired combination of layered double hydroxides and fulvic acid to form a novel composite adsorbent for the simultaneous adsorption of anionic dye and heavy metals[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 618: 386-398.
- [37] DINARI M, NEAMATI S. Surface modified layered double hydroxide/polyaniline nanocomposites: Synthesis, characterization and  $Pb^{2+}$  removal[J]. Colloids and Surfaces A, 2020, 589: 124438.
- [38] CAO Y, KHAN A, KURNIAWAN T A, *et al.* Synthesis of hierarchical micro-mesoporous LDH/MOF nanocomposite with in situ growth of  $UiO-66-(NH_2)_2$  MOF on the functionalized NiCo-LDH ultrathin sheets and its application for thallium (I) removal[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 336: 116189.
- [39] LI S X, YANG Y H, HUANG S, *et al.* Adsorption of humic acid from aqueous solution by magnetic Zn/Al calcined layered double hydroxides[J]. Applied Clay Science, 2020, 188: 105414.
- [40] SANTOS R M M, TRONTO J, BRIOIS V, *et al.* Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide for anionic dye adsorption: Insight into the aggregative nucleation and growth mechanism of the LDH memory effect[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(20): 9998-10009.
- [41] KANG J, LEVITSKAIA T G, PARK S, *et al.* Nanostructured MgFe and CoCr layered double hydroxides for removal and sequestration of iodine anions[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122408.
- [42] HU H J, WAGEH S, AL-GHAMDI A A, *et al.* NiFe-LDH nanosheet/carbon fiber nanocomposite with enhanced anionic dye adsorption performance[J]. Applied Surface Science, 2020, 511: 145570.
- [43] KOILRAJ P, KAMURA Y, SASAKI K. Cosorption characteristics of  $SeO_4^{2-}$  and  $Sr^{2+}$  radioactive surrogates using 2D/2D graphene oxide-layered double hydroxide nanocomposites[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(11): 13854-13866.
- [44] ZHANG X L, SONG Z, DOU Y K, *et al.* Removal difference of Cr(VI) by modified zeolites coated with MgAl and ZnAl-layered double hydroxides: Efficiency, factors and mechanism[J]. Colloids and Surfaces A, 2021, 621: 126583.
- [45] MOHAMMADI A, ABDOLVAND H, ISFAHANI A P. Alginate beads impregnated with sulfonate containing calix[4]arene-intercalated layered double hydroxides: *In situ* preparation, characterization and methylene blue adsorption studies[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 146: 89-98.
- [46] YANG X J, ZHANG P, LI P, *et al.* Layered double hydroxide/polyacrylamide nanocomposite hydrogels: Green preparation, rheology and application in Methyl Orange removal from aqueous solution[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 280: 128-134.
- [47] ZENG H J, YU Z X, PENG Y X, *et al.* Environmentally friendly electrostatically driven self-assembled LDH/GO/PVDF composite membrane for water treatment[J]. Applied Clay Science, 2019, 183: 105322.
- [48] RAICOPOL M D, ANDRONESCU C, VOICU S I, *et al.* Cellulose acetate/layered double hydroxide adsorptive membranes for efficient removal of pharmaceutical environmental contaminants[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 214: 204-212.
- [49] BI R, YIN D, LEI B, *et al.* Mercaptocarboxylic acid intercalated MgAl layered double hydroxide adsorbents for removal of heavy metal ions and recycling of spent adsorbents for photocatalytic degradation of organic dyes[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 289: 120741.
- [50] ZHU S D, KHAN M A, WANG F Y, *et al.* Rapid removal of toxic metals  $Cu^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  by amino trimethylene phosphonic acid intercalated layered double hydroxide: A combined experimental and DFT study[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392: 123711.
- [51] KIM J, KANG J, UM W. Simultaneous removal of cesium and iodate using prussian blue functionalized CoCr layered double hydroxide (PB-LDH)[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107477.
- [52] WANG R Y, SU S N, REN X H, *et al.* Polyoxometalate intercalated La-doped NiFe-LDH for efficient removal of tetracycline *via* peroxymonosulfate activation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 119113.
- [53] XU M, BI B, XU B B, *et al.* Polyoxometalate-intercalated ZnAlFe-layered double hydroxides for adsorbing removal and photocatalytic degradation of cationic dye[J]. Applied Clay Science, 2018, 157: 86-91.
- [54] ORTIZ C R, DOUMER M E, CARBAJAL A G G, *et al.* Spectroscopic study of copper adsorption by chitosan and lignin composites containing layered double hydroxides[J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 2018, 226: 1-8.
- [55] MA P F, HOU Y X, CHEN Z Y, *et al.* Enhanced stability of CsPbBr<sub>3</sub> quantum dots by anchoring on the hierarchical three-dimensional layered double hydroxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 425: 130471.
- [56] SZYMONIAK P, LI Z, WANG D Y, *et al.* Dielectric and flash DSC investigations on an epoxy based nanocomposite system with MgAl layered double hydroxide as nanofiller[J]. Thermochimica Acta, 2019, 677: 151-161.
- [57] ZHANG J W, LI P, ZHANG X N, *et al.* Water adsorption properties and applications of stable metal-organic frameworks[J]. Acta Chimica Sinica, 2020, 78(7): 597-612.
- [58] 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.
- [59] FANG Q Z, YE S J, YANG H L, *et al.* Application of layered double hydroxide-biochar composites in wastewater treatment: Recent

- trends, modification strategies, and outlook[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420: 126569.
- [60] KO S J, JUNG J S, GWAK G H, *et al.* Sustained antibacterial effect of levofloxacin drug in a polymer matrix by hybridization with a layered double hydroxide[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2021, 69(4): 443-452.
- [61] PENG G, XIANG M, WANG W, *et al.* Engineering 3D graphene-like carbon-assembled layered double oxide for efficient microplastic removal in a wide pH range[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 433: 128672.
- [62] MAZIARZ P, MATUSIK J, STRACZEK T, *et al.* Highly effective magnet-responsive LDH-Fe oxide composite adsorbents for As(V) removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 207-216.
- [63] WEI X L (卫学玲), ZOU X Y (邹祥宇), BAO W W (包维维), *et al.* FeOOH@CoNi-LDH@NF prepared by fast interface engineering for efficient oxygen evolution reaction[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 577-583.
- [64] HU Y Y, ZHENG X H, LIU S S, *et al.* Prediction and optimization of adsorption performance of MC@MgAl-LDH for the removal of humic acid from aqueous solution: BBD model and mechanism[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2021, 302: 122377.
- [65] GAUTAM R K, SINGH A K, TIWARI I. Nanoscale layered double hydroxide modified hybrid nanomaterials for wastewater treatment: A review[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 350: 118505.
- [66] SADAVAR S V, PADALKAR N S, SHINDE R B, *et al.* Lattice engineering exfoliation-restacking route for 2D layered double hydroxide hybridized with 0D polyoxotungstate anions: Cathode for hybrid asymmetric supercapacitors[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 48: 101-113.
- [67] LI Y, BI H Y, MAO X M, *et al.* Adsorption behavior and mechanism of core-shell magnetic rhamnolipid-layered double hydroxide nanohybrid for phenolic compounds from heavy metal-phenolic pollutants[J]. *Applied Clay Science*, 2018, 162: 230-238.
- [68] GAO J T, ZHANG X L, YU J, *et al.* Cr(VI) removal performance and the characteristics of microbial communities influenced by the core-shell maifanite/ZnAl-layered double hydroxides (LDHs) substrates for chromium-containing surface water[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2020, 160: 107625.
- [69] LI Y, BI H Y, LIANG Y Q, *et al.* A magnetic core-shell dodecyl sulfate intercalated layered double hydroxide nanocomposite for the adsorption of cationic and anionic organic dyes[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 183: 105309.
- [70] YANG Y Y, WANG X, WU D C. Chitosan-based high-mechanical double-network hydrogels: Construction, modulation and applications[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2021, 79(1): 1-9.
- [71] ZHANG Y P, JI J W, LI H P, *et al.* Synthesis of layered double hydroxide/poly(*N*-isopropylacrylamide) nanocomposite hydrogels with excellent mechanical and thermoresponsive performances[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(10): 1789-1798.
- [72] HUANG Z, WANG N X, LI X T, *et al.* Calcination of layered double hydroxide membrane with enhanced nanofiltration performance[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 89: 368-374.
- [73] LY Q V, MATINDI C N, KUVAREGA A T, *et al.* Organic fouling assessment of novel PES/SPS/double layered hydroxide mixed matrix membrane for water treatment application[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101526.
- [74] IFTEKHAR S, KUCUK M E, SRIVASTAVA V, *et al.* Application of zinc-aluminium layered double hydroxides for adsorptive removal of phosphate and sulfate: Equilibrium, kinetic and thermodynamic[J]. *Chemosphere*, 2018, 209: 470-479.
- [75] ZHANG L, HE F, MAO W, *et al.* Fast and efficient removal of Cr(VI) to ppb level together with Cr(III) sequestration in water using layered double hydroxide intercalated with diethyldithiocarbamate[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 727: 138701.
- [76] TAN X, LIU S, LIU Y, *et al.* One-pot synthesis of carbon supported calcined-Mg/Al layered double hydroxides for antibiotic removal by slow pyrolysis of biomass waste[J]. *Science Reports*, 2016, 6: 39691.
- [77] LAIPAN M W, ZHU J X, XU Y, *et al.* Fabrication of layered double hydroxide/carbon nanomaterial for heavy metals removal[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 199: 105867.
- [78] GEORGE G, SARAVANAKUMAR M P. Facile synthesis of carbon-coated layered double hydroxide and its comparative characterisation with Zn-Al LDH: Application on crystal violet and malachite green dye adsorption-isotherm, kinetics and Box-Behnken design[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(30): 30236-30254.
- [79] ZUBAIR M, MANZAR M S, MU'AZU N D, *et al.* Functionalized MgAl-layered hydroxide intercalated date-palm biochar for enhanced uptake of cationic dye: Kinetics, isotherm and thermodynamic studies[J]. *Applied Clay Science*, 2020, 190: 105587.
- [80] GUPTA K, HUO J B, YANG J C E, *et al.* (MoS<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> intercalated CAMoS<sub>4</sub>•LDH material for the efficient and facile sequestration of antibiotics from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 637-649.
- [81] QIU Z, LIN Q, LIN J, *et al.* Regenerable Mg/Fe bimetallic hydroxide for remarkable removal of low-concentration norfloxacin from aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 644: 128825.
- [82] ASHEKUZZAMAN S M, JIANG J Q. Study on the sorption-desorption-regeneration performance of Ca-, Mg- and CaMg-based layered double hydroxides for removing phosphate from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 246: 97-105.
- [83] EVERAERT M, SLENDERS K, DOX K, *et al.* The isotopic exchangeability of phosphate in Mg-Al layered double hydroxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 520: 25-32.
- [84] MOURID E H, LAKRAIMI M, BENAZIZ L, *et al.* Wastewater treatment test by removal of the sulfamethoxazole antibiotic by a calcined layered double hydroxide[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 168: 87-95.
- [85] JUNG K W, LEE S Y, CHOI J W, *et al.* Synthesis of Mg-Al layered double hydroxides-functionalized hydrochar composite via an *in situ* one-pot hydrothermal method for arsenate and phosphate removal: Structural characterization and adsorption performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129775.
- [86] NURYADIN A, IMAI T, KANNO A, *et al.* Phosphate adsorption and desorption on two-stage synthesized amorphous-ZrO<sub>2</sub>/Mg-Fe layered double hydroxide composite[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 266: 124559.
- [87] FAISAL A A H, RAMADHAN Z K, AL-ANSARI N, *et al.* Precipitation of (Mg/Fe-CTAB)-layered double hydroxide nanoparticles onto sewage sludge for producing novel sorbent to remove Congo Red and Methylene Blue dyes from aqueous environment[J]. *Chemosphere*, 2022, 291(Part 1): 132693.
- [88] LI R, WANG J J, ZHOU B, *et al.* Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios[J]. *Science of The Total Environment*, 2016, 559: 121-129.
- [89] HU F, WANG M, PENG X, *et al.* High-efficient adsorption of phosphates from water by hierarchical CuAl/biomass carbon fiber layered double hydroxide[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 555: 314-323.
- [90] ELHALIL A, FARNANE M, MACHROUHI A, *et al.* Effects of molar ratio and calcination temperature on the adsorption performance of Zn/Al layered double hydroxide nanoparticles in the removal of pharmaceutical pollutants[J]. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 2018, 3(2): 188-195.
- [91] TIPLOOK 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.
- [92] RAHMAN S, NAVARATHNA C M, KRISHNA D N, *et al.* High capacity aqueous phosphate reclamation using Fe/Mg-layered double hydroxide (LDH) dispersed on biochar[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 597: 182-195.