

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2023.05.007

## 水滑石及其衍生物处理水中污染物的研究进展

王紫薇<sup>1</sup> 衡辉<sup>1</sup> 李金燕<sup>1</sup> 靳海波<sup>1</sup> 何广湘<sup>1</sup> 谷庆阳<sup>1\*</sup> 马磊<sup>1,2\*</sup>

(1. 北京石油化工学院 新材料与化工学院, 燃料清洁化及高效催化  
减排技术北京市重点实验室, 北京 102617;

2. 北京石油化工学院 新材料与化工学院, 油田应用化学与化工技术研究所, 北京 102617)

**摘要** 水滑石(LDH)由于具有记忆效应、内部结构可调性、层间阴离子可交换性等优良性质,而在水处理领域具有广阔应用前景。综述了水滑石及其衍生物处理水中污染物的最新研究进展。介绍了LDH处理重金属废水和有机废水,利用催化氧化性能或通过与不同材料复合处理废水。此外,还简述了LDH的规模化生产现状及存在问题,对LDH材料在水处理领域的未来发展方向进行了展望。

**关键词** 水滑石;水处理;复合材料;吸附;催化氧化;废水

**中图分类号**:O65 X52 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2023)05-0448-07

## Research Progress in the Treatment of Water Pollutants by Layered Double Hydroxides and Its Derivatives

WANG Ziwei<sup>1</sup>, HENG Hui<sup>1</sup>, LI Jinyan<sup>1</sup>, JIN Haibo<sup>1</sup>, HE Guangxiang<sup>1</sup>, GU Qingyang<sup>1\*</sup>, MA Lei<sup>1,2\*</sup>

(1. Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology,

College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

2. Oilfield Applied Chemistry and Chemical Technology Research Institute, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

**Abstract** Layered double hydroxides (LDH) have a broad application in the field of water treatment because of their excellent properties such as memory effect, internal structure tunability and interlayer anion exchange. The latest research progress of LDH and its derivatives in the treatment of water pollutants is reviewed in this paper. The treatment of heavy metal wastewater and organic wastewater by LDH is introduced. In addition, the scale production status and problems of LDH are briefly described, and the future development direction of LDH materials in the field of water treatment has prospected.

**Keywords** layered double hydroxides; water treatment; composite material; adsorption; catalytic oxidation; waste water

**收稿日期**:2022-07-25 **修回日期**:2022-10-15

**基金项目**:北京市教委科技一般项目(KM202110017008);北京市自然科学基金青年基金资助项目(8214056);北京市教委科技一般项目(KM202010017006)

**作者简介**:王紫薇,女,硕士研究生,主要从事无机材料化学研究。E-mail:1187163746@qq.com

\* **通信作者**:谷庆阳,女,副教授,主要从事无机材料化学研究。E-mail:guqingyang@bipt.edu.cn

马磊,男,副教授,主要从事水污染治理研究。E-mail:malei@bipt.edu.cn

**引用格式**:王紫薇,衡辉,李金燕,等.水滑石及其衍生物处理水中污染物的研究进展[J].中国无机分析化学,2023,13(5):448-454.

WANG Ziwei, HENG Hui, LI Jinyan, et al. Research Progress in the Treatment of Water Pollutants by Layered Double Hydroxides and Its Derivatives [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(5): 448-454.

当前我国仍处在经济快速发展的阶段,工业化水平日益提升,对水资源的需求也日益增长,我国的水污染问题逐渐突出。当大量的工业污水未经任何处置,直接进入水环境中,不仅会对水质造成严重的污染,而且还会造成水资源的紧缺。针对各种工业污水治理,国内外已有许多研究成果(如:吸附、催化氧化、还原、膜工艺等)用来进行工艺处理<sup>[1-4]</sup>。开发高效、低成本的新型废水处理剂是目前国内外研究的热点之一。

层状双金属氢氧化物,又称为水滑石,简称 LDH,可用 $[M_1^{2+}_x M_2^{3+}_y (\text{OH})_z]^{x+y} (A_m^{n-}) \cdot n \text{H}_2\text{O}$ 表示。 $A_m^{n-}$ 表示以 $\text{CO}_3^{2-}$ 为主可交换的层间阴离子,还有 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 等<sup>[5]</sup>。在此基础上,层间的阴离子与层板的正电荷达到平衡状态,从而令 LDH 呈电中性。 $M^{2+}$ 代表 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Zn}^{2+}$ 等的 2 价阳离子, $M^{3+}$ 表示如 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 等 3 价阳离子。比较典型的 $M^{2+}$ 、 $M^{3+}$ 摩尔比为 2.0~4.0, $x$ 为 0.20~0.33<sup>[6]</sup>。LDH 由于其层板化学成分的可变调性,能够在一定程度上形成不同种类的化合物。

LDH 作为一种具有记忆效应、内部结构可调性、层间阴离子的可交换性等性质的材料,其在水处理领域的应用越来越引起研究者的重视<sup>[7-9]</sup>。一方面,可以通过调节化学组成,制备出具有各种不同有效成份的 LDH。另一方面,由于 LDH 具有独特的记忆作用,它的煅烧产物易于在水环境中重建原来的层状结构,从而实现层间阴离子的交换,同时,由于煅烧产物具有较高的比表面积和孔隙率,使得煅烧后的 LDH 吸附性能变得更好<sup>[10]</sup>。而且 LDH 的催化活性位点一般是固定于固体表面的金属离子,可以防止反应中金属离子的浸出<sup>[11]</sup>,从而减少对反应系统 pH 值的需求,所以 LDH 在中性、碱性条件下作为水处理催化剂有着良好的适用性。本文在综述国内外 LDH 及其衍生物在污水处理方向的研究结果基础上,总结了水滑石在吸附和催化氧化方式上处理不同类型污水的应用前景,以期水滑石投产于工业中处理废水的应用提供参考。

## 1 LDH 吸附处理废水的应用

### 1.1 LDH 及其衍生物吸附处理废水

目前对重金属离子去除机理的研究主要是基于记忆效应、孔隙结构的吸附与络合、层板间阴离子的螯合作用。由于 LDH 的层间离子可以进行交换,所以可作为一种吸附剂去除水溶液中的重金属阳离子;还可以利用有机阴离子和重金属阳离子之间的

螯合作用,配合水滑石的吸附性,有效去除水中的重金属离子<sup>[12-14]</sup>。

LDH 经 500 °C 煅烧后,一般会转化为双金属复合氧化物(LDO),在特定的环境中,它可以再吸附水分和阴离子,从而将其结构还原为原有的有序分层,即所谓的“记忆效应”。煅烧温度低于 500 °C 时,材料的结构可以复原,当超过 600 °C 后,LDH 就会形成尖晶石的结构,使其结构不可能复原。CHEN 等<sup>[15]</sup>将镁锰-层状双金属氢氧化物(MgMn-LDH)进行焙烧得到镁锰层状双金属氧化物(MgMn-LDO),进行吸附镉金属离子( $\text{Cd}^{2+}$ )实验。因为形成了 $\text{CdCO}_3$ 和 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,使得对 $\text{Cd}^{2+}$ 的最大固定量 10 min 即可达到 8.234 mmol/g,从而表现出对镉离子优异的固定能力。

常见的废水包括人类生活排放的污水、食品加工污水和造纸废水等,都可以检测出蛋白质、油脂、木质素等类型的有机物质。这些污染物会导致水体的溶氧量下降,有机物会发生厌氧分解,导致硫化氢等这类物质产生并伴有难闻气味,从而导致水体质量下降。

像印染废水具有成分复杂、毒性大的特点,在通用的水处理程序下表现得更不易控制和处理<sup>[16-17]</sup>。SANTOS 等<sup>[18]</sup>通过对煅烧前后的 MgAl- $\text{CO}_3$ -LDH/CLDH 吸附偶氮染料酸性黄 42(AY)来研究其吸附性能。煅烧后的 LDH 吸附效果几乎是煅烧前 LDH 的 4 倍,分别是 1 266 和 330.0 mg/g。DJEZAR 等<sup>[19]</sup>,通过共沉淀法制备出摩尔比 2 : 1 的锌铝层状双金属氢氧化物并加以煅烧(ZnAl-CLDH),并采用煅烧所得产物(ZnAl-CLDH)对刚果红和甲基橙染料进行了脱色处理,结果表明,ZnAl-CLDH 对这两种染料最大吸附量分别为 584.56 和 451.21 mg/g。煅烧后的材料孔隙面积和体积约为 79.52  $\text{m}^2/\text{g}$  和 0.31  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,其孔隙大小和体积都高于 LDH,吸附能力明显增强。由此可见,水滑石在煅烧后变得更疏松多孔,比表面积倍数增加,从而有效提高了它对染料大分子的吸附,从而起到对印染废水绿色环保的处理效果。

此外水滑石及其衍生物可以用来解决一些抗生素污染问题。四环素是一种很难被肠道所消化的药物,大约 75% 会被作为一种母体化合物排放到废水中。但目前采用的方法仅能对四环素进行一定程度的脱除,造成大量有效成分依旧会流入到自然界中。ZHANG 等<sup>[20]</sup>研究了有无 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 干扰离子存在的情况下,镁铝层状双金属氧化物(MgAl-LDO)对低、高四环素浓度的吸附。结果表明,不存在干扰离

子,四环素浓度低于 125 mg/L 时,最大吸附量达到 83.56 mg/L,此外,低浓度时的相互作用机理主要是在四环素单体系中 LDO 重构成 LDH 的表面吸附。值得一提的是  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{NO}_3^-$  通过 LDO 的再水化作用促进了 LDH 的形成,增强了 LDO 的表面吸附,所以有离子存在时吸附效果更好。

## 1.2 LDH 插层复合处理废水

### 1.2.1 处理重金属废水

BEHBAHANI 等<sup>[21]</sup>对磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeMoS}_4^{2-}$  和镁铝层状双金属氢氧化物(MgAl-LDH)两种元素的协同配合作用进行研究,将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  上负载  $\text{FeMoS}_4^{2-}$  并粘附在 MgAl-LDH 表面形成复合物  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeMoS}_4/\text{MgAl-LDH}$ 。在 M—S 键的作用下捕获金属离子使复合物产生表面化学吸附,结果表明,材料对三种重金属的吸附效率高达  $\text{Pb}^{2+}$  为 190.75 mg/g、 $\text{Cd}^{2+}$  为 140.50 mg/g 和  $\text{Cu}^{2+}$  为 110.25 mg/g。CHEN 等<sup>[22]</sup>使用聚丙烯酸钠(PAAS)插层 LDH 制备复合材料(PAAS/LDH),PAAS/LDH 对  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  吸附效果很好。水滑石对重金属离子吸附的原因可能是层板上丰富的羧基、负电荷和超亲水性;也可能是两种重金属离子与羧基形成配合物,两种可能性的共同作用可以更好地处理重金属废水。

与其他材料的复合可能会产生更好的吸附重金属离子效果,如生物炭是一种多孔的、稳定的碳主导材料,以植物为基础的废弃物料,其吸收能力高、具有较高的比表面积和孔体积,种种研究表明生物炭是一种优良的吸附剂。生物炭作为一种优异的吸附剂,若与 LDH 复合到一起将会加大复合物的吸附效果,研究者基于此对其进行功能化和改性,不仅提高了 LDH 的吸附效果,还会扩大生物炭技术在环境中的应用<sup>[23-24]</sup>。SHAFIQ 等<sup>[25]</sup>在间歇式吸附系统中,用单壁碳纳米管(CNTs)和香蕉生物炭(Bb)两种不同材料复合 LDH,并研究了复合材料对  $\text{Cu}^{2+}$  的吸附性能。在初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为 20 mg/L 时,LDH/Bb 在 30 min 后的去除效率最高(95%)。发现其中 LDH/Bb 比纯 NiZnFe-LDH 和复合 LDH/CNTs 具有更高的去除率和  $\text{Cu}^{2+}$  吸收量。

目前,在光催化、光化学等方面,LDH 纳米材料也具有很好的发展潜力。由于半导体材料表面的光生载流子复合率高会限制其光催化性能,这成为影响其光催化性能发展的重要因素之一<sup>[26-28]</sup>。由此,LDH 与诸如  $\text{TiO}_2$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{g-C}_3\text{N}_4$  等的半导体的物质制成复合材料,具有重要意义<sup>[29]</sup>。YANG 等<sup>[30]</sup>制备了  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZnAl-LDH}$  和  $\text{TiO}_2$

复合材料(FLT)。FLT 复合材料对 Cr(VI) 的去除率与  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-LDH}/\text{TiO}_2$  质量比的变化有关,发现最佳配比为 20%(FLT-2)。100 mg FLT-2 对 20 mg/L 和 50 mg/L Cr(VI) 溶液的纯吸附产生的效果分别为 74% 和 64%,紫外照射后 Cr(VI) 总去除率均在 97% 以上。

### 1.2.2 处理有机废水

为了有效去除腐殖酸(HA),通过磁铁矿与锌铝层状双金属氢氧化物( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Zn/Al-LDH}$ )的复合吸附腐殖酸,SANTOSA 等<sup>[31]</sup>发现在最佳 pH 值 4.0,吸附去除能力为  $1.21 \times 10^{-4}$  mmol/g,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Zn/Al-LDH}$  上 HA 的去除机理主要是依赖静电作用在表面进行吸附。

碳纳米管、碳纳米纤维(CNFs)等碳纳米材料是当前世界的重要先进材料之一,它的特殊物理和化学性能是通过  $\text{sp}^2$  共价键连接,组成碳网格结构形成的<sup>[32]</sup>。LDH/碳复合材料具有价格低廉、尺寸均匀、具有较多吸附位点等优势,选择不同的有机配体或生物质作为碳源,通过对其碳化处理,可以获得具有特定功能性的 LDH/碳纳米材料,在水处理方面表现出良好的性能<sup>[33]</sup>。

ZHANG 等<sup>[34]</sup>用氧化石墨烯 GO 作为基底,将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒负载到其表面制得材料 MGO 上,然后利用静电引力驱动将 LDH 与 MGO 结合,得到 MGO/LDH。当 LDH : MGO 质量比为 1 : 1 时, MGO/LDH 对原油水包油乳液分离效果最佳;当 LDH : MGO 质量比 1 : 3 时,对白油和癸烷的水包油乳液油水分离效果最佳,这也提供了一种新型处理水油分离问题的办法。SUN 等<sup>[35]</sup>采用生物模板法和热水法相结合合成了多级多孔 MgAl-LDH/碳纤维(CF)复合材料,对刚果红(CR)有良好的吸附性能。Mg/Al 摩尔比为 4 的 MgAl-LDH 纳米片均匀地附着在棉花煅烧空心碳纤维表面,具有较高的结晶和比表面积。MgAl-LDH/CF 的最大吸附量为 271.0 mg/g,显著高于未使用生物模板合成的 MgAl-LDH。可以看到,与碳材料的复合确实很大程度地提高了对污染物的处理效果。

## 2 LDH 及其衍生物利用催化氧化机制处理废水

LDH 作为催化剂、催化剂前体或催化剂载体,广泛应用于高级氧化工艺(AOPs)降解水中有机污染物领域,在较短的时间内近 100% 去除污染物,表现出显著的催化性能。多相体系的催化臭氧氧化中

比较常用的催化剂主要包括金属氧化物或者是负载型的金属氧化物等固态材料。宋可可等<sup>[36]</sup>制备了一种煅烧态锌镁铝类水滑石材料(ZnMgAl-LDO),将该材料作为多相催化剂,利用催化臭氧氧化技术来降解吡啶废水,在吡啶废水初始浓度 300 mg/L,催化剂用量 0.6 g/L和初始 pH 值为 10 的条件下,40 min 吡啶降解率可达到 96.9%,而出水化学需氧量(COD)为 71.7 mg/L。并且证明了 HO·在 ZnMgAl-LDO 催化臭氧氧化降解吡啶中起重要作用。

众多研究表明核壳结构使得催化剂具有较大比表面积,并在较大的范围内露出较多的表面活性位点;同时,通过壳体机构特殊的梯度性质,外壳粒子拥有独特的光学性能和催化性能,使得内核粒子也具有相应的性能<sup>[37-38]</sup>。因此,如果通过这种方式,典型的阴离子型 LDH 也可以作为光催化剂使用。张连阳等<sup>[39]</sup>制备了 Z 型异质结 CeO<sub>2</sub>@NiAl-LDH 光催化剂,用于可见光降解罗丹明 B(RhB)和光解水制氢,并且去除效率可达 92.2%,对应活性为 36.91 mg/(g·h)。CeO<sub>2</sub>@NiAl-LDH 制氢活性高达 14.08 mmol/(g·h),表明 CeO<sub>2</sub>@NiAl-LDH 可大幅提升 CeO<sub>2</sub>和 NiAl-LDH 的光催化性能。

SHEN 等<sup>[40]</sup>将 Ag<sub>2</sub>O/Ag 纳米粒子装饰在 ZnAl-LDO 载体上,制备了一种简便、低成本的新型 Ag<sub>2</sub>O-Ag/LDO 光催化剂。通过在不同温度下煅烧 ZnAl-LDH 得到 LDO 载体。在可见光照射下,Ag<sub>2</sub>O-Ag/LDO 比纯 Ag<sub>2</sub>O-Ag 具有更高的降解四环素光活性和稳定性。其中,500 °C 焙烧后具有最优的光催化活性,90 min 后四环素去除率为 92%,总有机碳(TOC)去除率为 90%。ORTIZ 等<sup>[41]</sup>采用共沉淀法在合成过程中加入十二烷基硫酸钠(SDS)得到功能化 ZnAl 层状双金属氢氧化基光催化剂。合成的材料在紫外光照射下,在 40 μg/mL 水溶液(4.25×10<sup>-4</sup> mol/L 的苯酚)中对苯酚进行光降解。与未改性的 ZnAl-LDH 相比,SDS 功能化 ZnAl-LDH 对苯酚的降解率从 62%提高到 95%,对苯酚的矿化率从 62%提高到 82%。

纳米材料活化的过氧一硫酸盐(PMS)是有机污染物污染水体修复中最有前途的活性物种之一<sup>[42-44]</sup>。ZHU 等<sup>[4]</sup>研究发现了 CoAl-CLDH 与 CoAl-LDH 相比具有较好的催化活性,煅烧会提高孔隙面积、体积,增加吸附面积。单态氧(<sup>1</sup>O<sub>2</sub>)是 CoAl-CLDH/PMS 体系的主要反应,在催化氧化过程中起着至关重要的作用。研究证明了

CoAl-CLDH 是一种高活性和稳定的非均相催化剂,通过激活 PMS 可以有效催化氧化有机污染物。SUN 等<sup>[45]</sup>研究合成了一种稳定的层状双金属氧化物(Co<sub>2</sub>FeAl-LDO),并用于激活 PMS 降解卡马西平(CBZ)。Co<sub>2</sub>FeAl-LDO/PMS 能在 30 min 内高效去除 CBZ(>99%),反应速率常数为 0.210 3 min<sup>-1</sup>。Co<sub>2</sub>FeAl-LDO 的高活性是由于 LDO 的特定结构和 Co、Fe、Al 对催化剂的协同作用造成的。

水滑石因其层状结构的特殊性,可以暴露更多的活性位点,并且可携带像过渡金属或其他功能型离子等催化物质,用来处理废水有着广阔的应用前景。

### 3 结论与展望

水滑石材料由于其优异的结构性能,在水污染处理领域具有广阔的应用前景。本文综述了 LDH 及其衍生物处理重金属废水和有机废水,利用催化氧化性能或通过与不同材料复合进行水处理的应用。但在材料设计的合成、优化和应用过程等方面仍存在一些问题和改进。

1)水滑石类材料通过吸附或螯合等能够去除水环境中的重金属离子,以及去除高分子有机物等,并且可以达到相对优异的处理效果,可目前还停留在实验室阶段,尚未有大批量工业化使用。未来需要改进合成方法,使生成的 LDH 纳米结构具有可重复性,晶粒尺寸、厚度和几何形状尽量高度均一,形成规范成熟的适宜工业化生产的工艺,得到高性价比的产品。

2)LDH 层板带正电荷,可能与生物环境中带负电的生物分子相互作用,进而丧失表面电荷导致聚集。

3)通过与其他材料复合寻求多功能性利用,需要研究耗费成本较高。为了解决该问题,还需逐步开发制备简便、使用上更加经济高效的 LDH 纳米片。

4)现在对水滑石处理机制、降解机理方面探究还不够,未来需要深入了解关于 LDH 对水中污染物的降解机理以及清除回收的方法。

5)LDH 纳米复合材料复合的多元性是 LDH 非常重要的优势,因此可以尝试将研究重点放在与何种材料复合,复合材料可以选择与水滑石具有优势互补性能的材料,避免 LDH 纳米结构本身的局限性,还可以增强和拓展其更多功能。

对于 LDH 而言,将该材料处理重金属废水和

一些有机废水问题已相对成熟,如何让 LDH 应用于水处理其他技术如催化还原、电化学氧化或芬顿工艺等,以及可以应用在实际废水复杂的水体环境中,都是未来留给我们继续开发 LDH 需要探究解决的问题。

#### 参考文献

- [1] XIE Z H, ZHOU H Y, HE C S, et al. Synthesis, application and catalytic performance of layered double hydroxide based catalysts in advanced oxidation processes for wastewater decontamination; a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 414: 2-25.
- [2] 许雅如, 江禹燕, 陈星仪, 等.  $\text{TiO}_2/\text{CuS}$  异质结的制备及光催化降解染料废水的研究[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(5): 31-35.
- XU Yaru, JIANG Yuyan, CHEN Xingyi, et al. Preparation of  $\text{TiO}_2/\text{CuS}$  heterojunction and photocatalytic degradation of dye wastewater[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(5): 31-35.
- [3] 加列西·马那甫, 王建华, 万越, 等. 响应面法优化巴旦木壳对废水 Pb、Cu 和 Cd 的吸附及同时测定[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(1): 13-19.
- JIALIEXI Manafu, WANG Jianhua, WAN Yue, et al. Response surface method to optimize the adsorption and simultaneous determination of Pb, Cu and Cd in wastewater[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(1): 13-19.
- [4] ZHU J Y, ZHU Z L, ZHANG H, et al. Calcined CoAl-layered double hydroxide as a heterogeneous catalyst for the degradation of acetaminophen and rhodamine B: activity, stability, and mechanism[J]. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2019, 26(32): 33329-33340.
- [5] DAUD M, KAMAL M S, SHEHZAD F, et al. Graphene/layered double hydroxides nanocomposites; a review of recent progress in synthesis and applications[J]. *Carbon*, 2016, 104: 241-252.
- [6] GU Z, ATHERTON J J, XU Z P. Hierarchical layered double hydroxide nanocomposites: structure, synthesis and applications[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(15): 3024-3036.
- [7] CHEN D, MA X L, ZHOU J Z, et al. Sulfate radical-induced degradation of acid orange 7 by a new magnetic composite catalyzed peroxymonosulfate oxidation process[J]. *J Hazard Mater*, 2014, 279: 476-84.
- [8] DJEZAR H, RIDA K, SALHI M. Efficient adsorbent for the removal of methyl orange and Congo red by calcined Zn-Al layered double hydroxide[J]. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 2022, 52(2): 161-172.
- [9] MA R, YAN X Q, MI X H, et al. Enhanced catalytic degradation of aqueous doxycycline (DOX) in Mg-Fe-LDH@biochar composite-activated peroxymonosulfate system; Performances, degradation pathways, mechanisms and environmental implications[J/OL]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131457>
- [10] 李佳欣, 李蓓, 王纪康, 等. 水滑石(LDHs)及其衍生物在生物医药领域的研究进展[J]. *化学学报*, 2021, 79(3): 238-256.
- LI Jiaxin, LI Bei, WANG Jikang, et al. Research progress of Layered Double Hydroxide(LDHs) and its derivatives in the field of biomedicine[J]. *Journal of Chemistry*, 2021, 79(3): 238-256.
- [11] HOU L H, LI X M, YANG Q, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate using Mn-Fe layered double hydroxide: performance and mechanism for organic pollutant degradation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 663: 453-464.
- [12] WANG L J, WANG M X, LI Z J, et al. Enhanced removal of trace mercury from surface water using a novel  $\text{Mg}_2\text{Al}$  layered double hydroxide supported iron sulfide composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 393(2): 2-12.
- [13] ZHANG X, SHAN R R, LI X G, et al. Effective removal of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) by sodium alginate intercalated MgAl-layered double hydroxide; adsorption properties and mechanistic studies[J]. *Water Sci Technol*, 2021, 83(4): 975-984.
- [14] ZHOU H G, TAN Y L, GAO W, et al. Removal of copper ions from aqueous solution by a hydrotalcite-like absorbent FeMnMg-LDH[J]. *Water, Air & Soil Pollution*, 2020, 231(7): 1-12.
- [15] CHEN M Q, WU P X, HUANG Z Y, et al. Environmental application of MgMn-layered double oxide for simultaneous efficient removal of tetracycline and Cd pollution: performance and mechanism[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 246: 164-173.
- [16] 熊锋, 顾龙勤, 王建强. 石墨炉原子吸收法快速测定工业生产芳腈催化剂废水中钒的含量[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(4): 121-125.
- XIONG Feng, GU Longqin, WANG Jianqiang. Rapid Determination of vanadium in industrial wastewater produced during synthesis of aromatic nitriles by graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(4): 121-125.
- [17] 崔玉民, 殷榕灿. 染料废水处理方法研究进展[J]. *科技*

- 导报,2021,39(18):79-87.
- CUI Yumin, YIN Rongcan. Research progress on dye wastewater treatment methods[J]. Science and Technology Report,2021,39(18):79-87.
- [18] SANTOS R M M D, GONÇALVES R G L, CONSTANTINO V R L, et al. Adsorption of acid yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide; effect of time, concentration, pH and temperature[J]. Applied Clay Science,2017,140:132-139.
- [19] DJEZAR H, RIDA K, SALHI M. Efficient adsorbent for the removal of methyl orange and congo red by calcined Zn-Al layered double hydroxide[J]. Inorganic and Nano-Metal Chemistry,2022,52(2):161-172.
- [20] ZHANG P, HE T, CHEN H, et al. The tetracyclines removal by MgAl layered double oxide in the presence of phosphate or nitrate; Behaviors and mechanism exploration [J]. Journal of Colloid and Interface Science,2020,578:124-134.
- [21] BEHBAHANI E S, DASHTIAN K, GHAEDI M.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{FeMoS}_4$ : Promise magnetite LDH-based adsorbent for simultaneous removal of Pb(II), Cd(II), and Cu(II) heavy metal ions [J]. J Hazard Mater, 2021, 410: 124560.1-124560.11.
- [22] CHEN M, BI R, ZHANG R, et al. Tunable surface charge and hydrophilicity of sodium polyacrylate intercalated layered double hydroxide for efficient removal of dyes and heavy metal ions[J]. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2021,617:126384.
- [23] ZHAO Z D, WU Q Q, NIE T T, et al. Quantitative evaluation of relationships between adsorption and partition of atrazine in biochar-amended soils with biochar characteristics[J]. RSC Advances, 2019, 9(8): 4162-4171.
- [24] TONG Y R, MCNAMARA P J, MAYER B K. Adsorption of organic micropollutants onto biochar; a review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium[J]. Environmental Science-Water Research & Technology, 2019,5(5):821-838.
- [25] SHAFIQ M, ALAZBA A A, AMIN M T. Adsorption of divalent copper ions from synthetic wastewater using layered double hydroxides(NiZnFe) and its composites with banana biochar and carbon nanotubes[J]. Water Air and Soil Pollution,2020,231(7):1-16.
- [26] ANDRADE K N, ARIZAGA G G C, BAUTISTA E, et al. Dysprosium doped double layered hydroxide as an efficient catalyst for photooxidation of pharmaceutical pollutants [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2020,113:293-301.
- [27] ABDERRAZEK K, NAJOUA F S, SRASRA E. Synthesis and characterization of Zn-Al-LDH; study of the effect of calcination on the photocatalytic activity [J]. Applied Clay Science,2016,119:229-235.
- [28] JU L T, WU P X, YANG Q L, et al. Synthesis of ZnAlTi-LDO supported C-60@AgCl nanoparticles and their photocatalytic activity for photo-degradation of bisphenol A [J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2018,224:159-174.
- [29] PRASAD C, TANG H, LIU Q Q, et al. An overview of semiconductors/layered double hydroxides composites; properties, synthesis, photocatalytic and photoelectrochemical applications [J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 289:111114-111140.
- [30] YANG Y T, LI J, YAN T, et al. Adsorption and photocatalytic reduction of aqueous Cr(VI) by  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -ZnAl-layered double hydroxide/ $\text{TiO}_2$  composites [J]. Journal of Colloid and Interface Science,2020,562:493-501.
- [31] SANTOSA S J, KRISBIANTORO P A, HA T T M, et al. Composite of magnetite and Zn/Al layered double hydroxide as a magnetically separable adsorbent for effective removal of humic acid [J]. Colloids and Surfaces, A. Physicochemical and Engineering Aspects, 2021,614:126159.
- [32] GEORGAKILAS V, PERMAN J A, TUCEK J, et al. Broad family of carbon nanoallotropes; classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures[J]. Chemical Reviews,2015,115(11): 4744-4822.
- [33] 丁中振,李天,李长明,等.水滑石基催化剂催化合成碳纳米材料的研究进展[J].高等学校化学学报,2021,42(6):1622-1647.
- DING Zhongzhen, LI Tian, LI Changming, et al. Progress in synthesis of carbon nanomaterials by Layered Double Hydroxide[J]. Journal of Chemistry of Colleges and Universities,2021,42(6):1622-1647.
- [34] ZHANG B, HU R T, SUN D J, et al. Fabrication of magnetite-graphene oxide/MgAl-Layered Double Hydroxide composites for efficient removal of emulsified oils from various oil-in-water emulsions[J]. Journal of Chemical and Engineering Data,2018,63(12): 4689-4702.
- [35] SUN Q L, CHEN B. Biotemplated fabrication of 3D hierarchically porous MgAl-LDH/CF composites with effective adsorption of organic dyes from wastewater[J].

- Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(38):16838-16850.
- [36] 宋可可, 陈建铭, 宋云华. 锌镁铝类水滑石催化臭氧氧化降解吡啶废水的工艺研究[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2021, 48(2):8-15.  
SONG Keke, CHEN Jianming, SONG Yunhua. Study on degradation of pyridine wastewater by ozonation catalyzed by Zn-Mg-Al Layered Double Hydroxide[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science Edition), 2021, 48(2):8-15.
- [37] ZHANG G H, ZHANG X Q, MENG Y, et al. Layered double hydroxides-based photocatalysts and visible-light driven photodegradation of organic pollutants: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 392:123684-123711.
- [38] WU Y R, SUN X J, YANG Y, et al. Enriching silver nanocrystals with a second noble metal[J]. Accounts of Chemical Research, 2017, 50(7):1774-1784.
- [39] 张连阳, 吴俊杰, 孟跃, 等. 用于光降解罗丹明 B 及光解水制氢的直接 Z 型异质结 CeO<sub>2</sub>@NiAl-LDHs: 性能及机理[J]. 无机化学学报, 2021, 37(2):316-326.  
ZHANG Lianyang, WU Junjie, MENG Yue, et al. Direct Z-type heterojunction for photodegradation of Rhodamine B and photohydrolysis of water for hydrogen production CeO<sub>2</sub>@NiAl-LDHs: properties and mechanism[J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2021, 37(2):316-326.
- [40] SHEN J C, ZENG H Y, CHEN C R, et al. A facile fabrication of Ag<sub>2</sub>O-Ag/ZnAl-oxides with enhanced visible-light photocatalytic performance for tetracycline degradation[J]. Applied Clay Science, 2020, 185:105413-105423.
- [41] ORTIZ G R, LARTUNDO-ROJAS L, SAMANIEGO-BENITEZ J E, et al. Photocatalytic behavior for the phenol degradation of ZnAl layered double hydroxide functionalized with SDS[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 277:111399-111407.
- [42] GONG C, CHEN F, YANG Q, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by Fe-Co layered double hydroxide for efficient catalytic degradation of Rhodamine B[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 321:222-232.
- [43] HONG Y C, PENG J L, ZHAO X G, et al. Efficient degradation of atrazine by CoMgAl layered double oxides catalyzed peroxymonosulfate: optimization, degradation pathways and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370:354-363.
- [44] LING S K, WANG S B, PENG Y L. Oxidative degradation of dyes in water using Co<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Co<sup>2+</sup>/peroxymonosulfate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1/2/3):385-389.
- [45] SUN Q T, XU B D, YANG J, et al. Layered oxides supported Co-Fe bimetal catalyst for carbamazepine degradation via the catalytic activation of peroxymonosulfate[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 400:125899-125910.