双金属复合氢氧化物在重金属污染土壤/水修复方面的研究进展

毛方琪, 郝培培, 孔祥贵*, 雷晓东, 段雪

化工资源有效利用国家重点实验室, 北京化工大学, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: kongxg@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2020-07-06; 接受日期: 2020-11-04; 网络版发表日期: 2021-04-02

国家自然科学基金(编号: 21978023)

摘要 重金属污染土壤/水形势严峻, 修复工作迫在眉睫. 开发高效率、低成本、易操作的重金属污染土壤/水修复材料及技术极具重要现实意义. 类水滑石(又称双金属复合氢氧化物, LDHs)是一类典型的无机层状结构材料. 独特的组成及结构特点使得LDHs在重金属离子去除领域表现出良好的应用前景, 特别是在原位修复重金属污染土壤领域已实现应用, 表现出超稳矿化性能, 修复效果显著, 同时为重金属污染水修复工作提供了新的思路. 本文总结了近年来LDHs作为修复材料在重金属污染土壤/水修复方面的工作, 阐述了LDHs材料的结构与性能间的内在关联和作用机理, 并对该材料在去除重金属离子方面存在的问题及应用前景进行了汇总和展望.

关键词 双金属复合氢氧化物, 重金属离子, 选择性去除, 超稳矿化, 土壤/水修复

1 引言

土, 吐生万物; 水, 万物之源. 然而, 人为因素、环境变化及地质本身等原因导致土壤/水污染严重^[1~3]. 其中, 重金属污染土壤/水问题日益突出, 特别是重金属污染土壤状况尤为严峻, 2014年环保部公布的土壤调查公报数据显示全国受污染的土壤占比为16.1%, 其中重金属污染占比82.4%^[4]. 近年来发生的血铅超标事件、砷中毒事件、镉大米事件等造成的危害触目惊心, 重金属污染已严重影响到了国家的粮食安全和人民的身体健康, 修复工作迫在眉睫.

在修复方面, 由于重金属污染物具有不可生物降解、流动性及隐蔽性强、潜伏期长等特点, 加大了修

复的难度, 使得重金属污染土壤/水修复成为了世界性难题^[5~7]. 此外, 与欧美等发达国家相比, 我国重金属污染土壤/水修复起步较晚, 在理论和实践方面都处于落后地位. 例如, 原位修复技术已经成为重金属污染土壤修复的首选^[8,9], 而该类材料及技术主要掌握在欧美少数国家手中, 不对我国开放, 成为“卡脖子技术”. 因而, 开发高效率、低成本、易操作的重金属污染土壤/水修复材料及技术极具重要现实意义.

双金属复合氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)是由主体层板及层间客体通过插层组装而形成的阴离子型层状材料^[10~12]. 基于主体层板及层间客体的组成、种类的可调变性, LDHs具有极大的结构和组成设计空间, 衍生并构成了庞大的插层材料家族, 在环

引用格式: Mao F, Hao P, Kong X, Lei X, Duan X. Layered double hydroxides as amendment for remediation of heavy metal ions in water and soil. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 493–508, doi: 10.1360/SSC-2020-0123

环境保护^[13~15]、光电催化^[16~19]、生物医药^[20~22]等领域已表现出良好的应用前景,部分产品已商品化.在污染物去除领域,LDHs材料也有不俗表现,颇受科研工作者青睐.特别是在重金属污染土壤原位修复方面,基于同晶取代可将重金属离子锚定在LDHs层板的晶格中,显著抑制重金属离子的生物有效性和移动性,表现出对重金属离子的超稳矿化性能^[23],有望解决目前重金属污染土壤修复领域所面临的成本高,选择性差、易游离等关键问题.同时,基于LDHs的超稳矿化性能,为重金属污染水修复提供了新的思路 and 材料.

本工作系统归纳了LDHs材料在重金属污染土壤/水治理方面的工作,阐述了LDHs材料的结构与重金属去除性能间的内在关联和作用机理,总结了应用过程中所面临的问题,并对应用前景进行了展望.

2 LDHs结构

LDHs具有与水镁石类似的结构(图1(a))^[24],层板由六配位的金属氢氧化物共用棱边构成.其中,主体层板中的二价金属阳离子可在一定比例范围内被三价金属阳离子取代使得层板带正电荷;层间客体阴离子所带的负电荷与层板所带的正电荷平衡,使得LDHs材料整体呈电中性.LDHs的结构式可简写为: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$.随着制备技术的进步,LDHs主体层板中的金属元素种类已拓展到三种、四种甚至更多种,层板中所含金属离子的价态也由常

见的正二价、正三价组合发展到多重价态的组合^[25].

与其它材料相比,LDHs独特的结构使其在重金属离子去除方面具有明显优势(图1(b)).例如,LDHs层间阴离子的可交换性及结构记忆效应可将以酸根形式存在的重金属离子锁定在LDHs层间;通过LDHs层间客体分子的可调变性将功能性客体引入层间,通过客体中的特殊官能团与重金属配位实现污染物去除;LDHs的碱性可促使部分重金属离子形成稳定碱性沉淀物而得以去除;LDHs结构中的缺陷位及同晶取代作用可选择性地将重金属离子锚定在层板中.因此,相比与其它材料,LDHs具有更多作用方式实现对重金属污染物的去除.

3 LDHs原位修复重金属污染土壤

土壤中不仅存在大量矿物质、多种有机质和微生物,还存在着一定量的空气和水分,是由固、液、气三相物质组成的复杂多相系统,导致常见的重金属污染治理技术如反渗透、膜过滤、离子交换等难以应用于重金属污染土壤治理,使得重金属污染土壤治理更为棘手.研究表明,在土壤中并非所有的重金属都能进入到农作物,只有处于游离态的重金属离子可通过植物根系迁移至农作物,进而通过食物链威胁到人身健康.而当重金属离子处于沉淀状态或被吸附剂固定时,重金属离子难以被农作物吸收,切断了重金属在农作物中的富集途径^[27~29].因此,土壤重金属污染的修

图1 (a) LDHs材料的结构^[24], (b) LDHs吸附金属阳离子(M^{n+})的机理^[26] (网络版彩图)

Figure 1 (a) General crystal structure of LDH compounds^[24] Copyright 2018, John Wiley and Sons. (b) the mechanisms of metal cation (M^{n+}) sorption on LDHs^[26]. Copyright 2017, Royal Society of Chemistry (color online).

修复策略从本质上可分为两种, 第一种修复策略是将重金属与土壤环境完全分离开来; 第二种修复策略即重金属原位钝化, 与彻底将重金属从土壤中清除不同, 重金属原位钝化是向重金属污染土壤中添加钝化剂, 通过对重金属离子的吸附、矿化、氧化还原或沉淀作用, 使重金属在土壤中的赋存形态发生变化, 由生物有效性高的活性态向生物有效性低的稳定态转化, 从而降低重金属在环境中的迁移性和生物有效性^[30,31]. 在实际应用过程中, 第一种途径治理彻底但工程量极大, 修复处理成本高, 极易破坏原土壤结构造成营养损失; 第二种途径工程量小、成本低、见效快且不破坏土壤结构, 但存在二次污染的情况, 因此, 发展具有多重作用方式、去除量大、选择性好、能够形成稳定矿化结构、经济环保的原位修复材料是原位修复重金属污染土壤的关键.

由于LDHs的层间可插层性、层板组成的可调变等特点, LDHs具有多重作用方式实现对重金属离子的去除, 近年来研究人员开始探索使用适合的LDHs用于土壤重金属污染原位修复, 部分产品已应用于实际土壤修复工程中, 修复效果显著.

3.1 吸附-沉淀实现重金属离子矿化

Qian^[32]通过共沉淀法制备了CaMgFe-LDH并将其作为原位修复剂用于稻田中As(III)污染修复. 在含有0.048 mg/L As(III)的水溶液中, 实验结果表明CaMgFe-LDH对As(III)的去除量为16 mg/g. 通过对所得产物分析可知CaMgFe-LDH是以多种形式实现As(III)的去除: 层间离子交换使得部分As(III)进入LDHs层间, 部分As(III)与Ca²⁺发生反应形成Ca(H₂AsO₃)₂; 同时由于CO₃²⁻的存在, 部分Ca²⁺形成CaCO₃, 进一步与As(III)反应生成CaHAsO₄沉淀. 在As污染土壤修复实验中发现加入CaMgFe-LDH 40天后, As的固定效率达到了47%, 表现出非常好的应用前景. Barbora^[33]合成了Mg/Fe摩尔比为4的MgFe-LDH, 在450和550°C下煅烧得到复合金属氧化物CLDH-450和CLDH-550. 结果表明MgFe-LDH、CLDH-450和CLDH-550对As(V)、Pb(II)和Zn(II)均表现出良好的固定效果. 由于污染物种类不同, 去除机理也不尽相同: 对As的去除主要通过吸附和层间插层; 对Pb的去除主要是通过吸附和表面诱导沉淀; 对Zn的去除主要通过吸附, 表面诱导沉淀及同晶取代. 在土壤修复的实验过程中,

LDHs和CLDH的差距比较明显, 以As为例, 以LDHs为修复剂时, 10周时间内对As的有效固定达到了50%, 而CLDH在相同条件下对As的有效固定仅有14%, 性能差别较大, 表明在土壤修复中LDHs具有优势.

在重金属离子去除过程中, 修复剂的比表面积越大, 暴露的活性位点越多, 越有利于提升其去除性能. Qiu^[34]利用甲酰胺剥层获得了单层的S-MgAl/LDH和S-CaAl/LDH, 对Cr(VI)的去除结果表明, 在相同条件下, S-MgAl/LDH对Cr(VI)的固定率达到了64.32%, 而MgAl/LDH仅有8.09%, 其原因在于S-MgAl/LDH的表面能为73.42 mN/m, 而普通MgAl/LDH的表面能为70.35 mN/m, 表明剥层后的LDHs亲水性更好, 比表面积更大, 有利于重金属离子的去除. 但在考察酸性条件下Cr的溶出性能时, MgAl/LDH修复后Cr的溶出性在10分钟内快速降低了87.8%, 而S-MgAl/LDH修复后Cr的溶出性降低了81.7%, 并没有表现出更为显著的效果.

土壤系统组分复杂, 干扰因素众多. 例如土壤中大量存在的CO₃²⁻和SO₄²⁻可能会对LDHs去除重金属离子的性能造成干扰. Bagherifam^[35]以ZnAl-LDH为例, 研究了CO₃²⁻和SO₄²⁻的存在对As(III)和As(V)固定性能的影响. 土壤吸附实验结果表明CO₃²⁻和SO₄²⁻的存在使得ZnAl-LDH对As的固定效率略有下降, CO₃²⁻的影响更大一些, 如对As(III)的固定率由69%降低到了54%. 作者将其归因于分子尺寸的原因: CO₃²⁻和SO₄²⁻比As(III)更容易进入LDHs的层间. 但无论是CO₃²⁻还是SO₄²⁻的存在对As(V)的固定并没有显著影响, 可能与As(V)的结构有关. 上述结论与其他研究者的实验现象并不一致, 如Ardau^[36]研究发现CO₃²⁻的存在明显影响了ZnAl-LDH对As的固定, 其固定率由90%降低到了60%. 因此, 共存离子对LDHs作用的影响因素是多方面的.

3.2 氧化还原-沉淀实现重金属离子矿化

污染物如As、Cr在土壤中通常存在多种价态, 其毒性和移动性因所处的价态不同而显示出明显的差异. 在处理该类重金属污染物时可利用氧化-还原反应降低污染物的毒性, 抑制其植物可利用性和移动性. LDHs层板组分的可调变性为这一修复策略提供了可能. Qiu^[37]通过控制合成条件制备了FeAl-LDH, 并应用于Cr污染土壤的修复. 实验结果表明当Cr的初始浓度

较低时其固定率达到99%以上. 机理研究表明当Cr(VI)被吸附到FeAl-LDH表面时, FeAl-LDH中的 Fe^{2+} 可与Cr(VI)发生氧化还原反应, 形成Cr(III)和 Fe^{3+} . 所形成的 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 在 OH^- 的作用下发生化学反应生成了 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 Fe_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 Al_2O_3 . 处于低价态的Cr(III)在上述物相转化的过程中以沉淀的形式被固定, 其植物可利用性明显降低, 达到了修复的目的.

3.3 同晶取代实现重金属离子的超稳矿化

由于土壤中重金属污染物的毒性主要取决于重金属的赋存状态, 当重金属处于沉淀状态时其生物有效性明显降低. 因此, 通过选用合适的矿化剂使重金属离子形成具有极低溶解度的矿化形式, 其溶出性和生物有效性则会明显下降, 实现治理的长效性. 研究表明当重金属离子处于碳酸盐时, 重金属的生物有效性已开始受到抑制^[38,39], 由于LDHs的特殊结构, 其溶度积常数(K_{sp})远低于相应金属的碳酸盐或氢氧化物^[40].

基于此, Duan^[41]等首次提出了“超稳矿化结构(SSMS)”的思想: 基于原位矿化策略将重金属离子锚定在LDHs的晶格中, 形成具有极低溶解度的M-LDH(M: 重金属元素), 以抑制重金属污染物的溶解性和移动性, 实现对重金属离子的长效矿化. 以此为核心的原位修复技术应具有两大优势: 1) LDHs具有超低的 K_{sp} (比相应的碳酸盐或氢氧化物小数十个数量级), 被锚定在LDHs晶格中的重金属离子难以游离出来, 可有

效解决重金属离子易脱附再次形成污染的难题, 使原位修复具有长效性; 2) 重金属离子矿化成LDHs的过程中主要依靠配位不饱和位点, 提高了抗干扰能力, 解决了常规修复选择性差的难题. 经基础研究和应用实践, 所研制的LDHs修复材料已实现绿色化、规模化生产^[42](图2(a, b)), 并制定了相应的行业标准(《合成水滑石吸附剂》, HG/T 5549-2019).

以CaAl-LDH修复剂为例^[23], 在水体系中, CaAl-LDH通过同晶取代及溶解-重构的方式能够迅速将溶液中的 Cd^{2+} 矿化成CdAl-LDH($t < 2 \text{ min}$)(图3(a)), 当 Cd^{2+} 的初始浓度为480 mg/L时, 最大去除量达到592 mg/g, 远超目前所报道的绝大部分材料对 Cd^{2+} 的去除能力. 在土壤体系中, 采用CaAl-LDH修复剂原位修复7天后, 土壤中Cd的有效态含量由0.482 mg/kg降至0.023 mg/kg, 下降幅度达95.2%; 修复14天后土壤中Cd的有效态含量由0.467 mg/kg降至0.018 mg/kg, 降幅为96.1%; 28天后, Cd的有效态含量由0.473 mg/kg降至0.015 mg/kg, 降低了96.8%. 以上数据表明, CaAl-LDH能够在短时间内大幅降低土壤中Cd的有效态含量, 7天基本达到平衡状态, 表现出优异的矿化性能(图3(b)).

在实际应用过程中, 已在江苏、云南、甘肃等地开展了2000余亩重金属污染土地修复工程(图4). 如与江苏隆昌化工合作承担的江苏省重点研发项目(项目编号BE2016812, 示范田30亩), 修复结果表明土壤中

图2 山东临沂年产3000吨LDHs土壤修复剂生产线(a, b)(网络版彩图)

Figure 2 Photos of production line for LDHs (a, b) (color online)

图 3 (a) CaAl-LDH超稳矿化Cd²⁺机理示意图; (b) 不同时间内CaAl-LDH对土壤中Cd²⁺的固定率; (c) 污染耕地采用CaAl-LDH修复后连续3年所生产粮食中Cd的含量^[23] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Schematic of the proposal mechanism formation of CaAl-LDH; (b) The immobilization of Cd²⁺ ions in soil after remediation by CaAl-LDH, quicklime and hydroxyapatite; (c) The content of Cd in wheat grain obtained in different years after the remediation with CaAl-LDH as stabilizer [23]. Copyright 2020, Elsevier (color online)

Cd的有效含量降低了30%，修复示范田所生产的小麦和稻谷中的Cd含量明显低于国家相关标准，经过一次修复，已连续三年满足相关要求，修复效果显著。该项目于2019年6月16日通过了江苏省科技厅的项目验收；在云南怒江矿区所修复的150亩示范田所生产的玉米中重金属Cd的含量仅有0.007mg/kg，而未修复的对照田中重金属Cd的含量为0.017mg/kg，可明显看出采用LDHs修复后能有效阻断重金属在粮食中的富集；与隆昌化工联合生产的LDHs重金属修复剂经生态环境部(原环保部)南京环境科学研究所检测评估(评估报告编号：2015-101)，检测结果为“对土壤中砷、镉、锌等重金属的稳定固定化率分别达到56.24%、82.94%、97.59%；对废水中的铜、镍、铬，均具有显著的去除效果，经过处理后，废水中铜、镍、铬去除率均达到99%以上”。以上实践结果表明具有“超稳矿化结构”的LDHs基重金属修复剂能有效降低土壤中重金属的有效浓度，明显降低重金属在粮食中的富集且表现出优

异的长效性，为下一步更大规模的应用提供了重要的科学依据。

4 LDHs用于水中重金属污染修复

据文献报道，每天约有2百万吨废弃物进入水体，造成严重的水污染；在污染物种类方面，As、Cd、Cr、Pb等重金属污染物占比最大，达到了30%以上^[43]。水体系中去除重金属离子的方法较为成熟，如吸附法、反渗透、纳滤膜、离子交换、电化学等。在这些方法中，材料是其核心，如吸附法中的吸附剂，电化学法中的电极材料，交换法中的交换膜等。与其它重金属去除材料相比，LDHs能够以多种作用方式实现对重金属离子的去除，在重金属污染水修复领域已表现出良好的应用前景，特别是对重金属离子所表现出的超稳矿化性能，更为重金属污染水修复提供了新的思路 and 选择。以下分别从层间阴离子交换、焙烧复原插层、

图4 LDHs超稳矿化剂用于大田修复示范. (a)江苏太仓小麦示范田; (b)云南怒江玉米示范田; (c)甘肃白银荞麦/小麦示范田; (d)昆山花桥水稻示范田(网络版彩图)

Figure 4 Photos of demonstration pilot project in different sites: (a) Taicang; (b) Nujiang; (c) Gansu and (d) Kunshan (color online)

层间客体络合、同晶取代等方面阐述LDHs去除重金属离子的效果及作用机理.

4.1 层间离子交换去除水中重金属离子

LDHs层间阴离子具有可交换性, 基于该特点可通过离子交换的形式将重金属离子配合物阴离子引入LDHs层间, 实现对重金属离子的去除. 由于不同阴离子所带电荷、结构尺寸、元素组成等差异使得不同种类的阴离子进入层间时存在优先顺序. 在常见无机阴离子中, CO_3^{2-} 与层板的结合力较强, 不易被其它阴离子交换; 而当LDHs层间阴离子为 NO_3^- 和 Cl^- 时, 这些阴离子与LDHs层板的结合力较弱, 可通过层间离子交换的方式将重金属离子配合物阴离子引入LDHs层间实现重金属离子的去除^[44,45].

如Li^[46]采用水热法制备了 NO_3^- 插层的 MgAl-LDH 用于去除溶液中的 Cr(VI) (CrO_4^{2-})和 Ni(II) . 在去除 Cr

(VI)的过程中, XRD分析结果表明 MgAl-LDH 的层间距在重金属离子去除后明显变大, 结合XPS及FT-IR等分析手段, 证明 Cr(VI) 离子主要通过离子交换的方式与层间的 NO_3^- 发生了置换, 进入了LDHs层间. 此外, 由于LDHs表面具有丰富的 $-\text{OH}$, 使其在不同的pH条件下容易发生质子化($-\text{OH}_2^+$)和去质子化($-\text{O}^-$)反应, 在去除 Cr(VI) 的过程中, LDHs表面的 $-\text{OH}_2^+$ 和 CrO_4^{2-} 形成表面配合物, 增大了LDHs对 Cr(VI) 的去除量; 对于 Ni(II) , 与处于酸根状态的 CrO_4^{2-} 不同的是 Ni(II) 为带正电荷的金属离子, 不可能通过离子交换进入LDHs层间, 实验结果表明 Ni(II) 主要通过形成表面配合物、同晶取代层板中的 Mg 及形成 Ni(OH)_2 沉淀等形式实现对 Ni(II) 的去除, 相关机理如图5(a)所示.

与其它吸附材料类似, LDHs对重金属离子的去除能力与其所暴露的活性位点的数量呈正比, 为了增加LDHs吸附材料的活性位点, 提高吸附量, Song^[47]采用

图 5 (a) LDHs 去除 Cr(VI) 及 Ni(II) 机理示意图^[39]; (b) MgFe-S₂O₈/LDH 吸附 As(III) 和 As(V) 的机理示意图^[50] (网络版彩图)

Figure 5 A schematic diagram of the proposed mechanism for (a) Cr(VI)^[46] and (b) As(III) and As(V)^[50] adsorption on the LDH. Copyright 2018, Royal Society of Chemistry (color online)

水热合成方法在不添加任何结构诱导剂的情况下制备了具有 3D 结构的花球状 MgAl-Cl/LDHs, 在溶液 pH 接近中性的条件下, 通过层间离子交换的方式实现了对 HAsO₄⁻ 的高效去除, 其吸附量为 125.8 mg/g. 由于在吸附过程中空气中的 CO₂ 会进入溶液形成 CO₃²⁻, 而 CO₃²⁻ 更容易进入 LDHs 层间, 因此, 单纯依靠离子交换的方式去除重金属离子方法虽可行, 但去除效率并不高.

为进一步提升 LDHs 的去除性能, Kameda^[48] 充分利用 LDHs 组成的可调性, 将具有还原性的 Fe²⁺ 引入层板, 在层间引入 Cl⁻, 利用 Fe²⁺ 与 Cr(VI) 间的氧化还原反应促使更多的 Cr₂O₇²⁻ 通过与 Cl⁻ 间的离子交换进入层间. 此外, 在吸附过程中形成的无定型 FeO(OH) 通过化学吸附也能够吸附部分 Cr₂O₇²⁻. 与此同时, 由于 LDHs 的碱性特点, 使得溶液 pH 升高, 导致有少量 Cr(OH)₃ 形成. 在多种吸附方式的共同作用下, 该 Fe(II)-LDH 对 Cr(VI) 最大吸附量可达到 649.8 mg/g, 表现出了优异的吸附性能.

与在层板中引入还原性元素不同, Lu^[49] 通过焙烧复原的方法将具有氧化性的过硫酸根引入 MgFe-LDH 层间 (MgFe-S₂O₈/LDH), 研究发现该材料在处理含 As(III) 废液的过程中可将 As(III) 完全转变成 As(V). 当 MgFe-S₂O₈/LDH 的用量为 0.5 g/L 时, 废液中 As 的浓度由 1 mg/L 快速降低至 10 μg/L 以下, 达到了世界卫生组织 (WHO) 对饮用水中 As 含量的要求. 该吸附剂的吸附

机理包含两个方面^[50] (图 5(b)): 首先, MgFe-S₂O₈/LDH 在溶液中原位将 As(III) 氧化为低毒性、易吸附的 As(V); 随后通过层间离子交换将 As(V) 固定在 LDHs 层间, 达到吸附 As 的目的.

LDHs 吸附剂在去除重金属离子的过程中, 其性能不仅受层间阴离子种类的影响, LDHs 层板组成及层板中各元素比值也同样会影响吸附性能. 主要原因在于 LDHs 层板中元素组成及比例的不同会导致层板中电荷密度有所差异, 进而引起层间距及层间阴离子的取向差异. 而层板电荷密度、层间距大小、层间阴离子取向等均会影响 LDHs 的吸附性能.

Grover^[51,52] 通过固定 LDHs 层板组成, 详细研究了不同客体阴离子插层的 LDHs 吸附材料对 As(III) 的吸附性能. 实验结果表明 MgAl-NO₃/LDH 对 As(III) 的吸附效果最好, MgAl-Cl/LDH 的效果次之, MgAl-CO₃/LDH 的吸附效果最差; 改变 LDHs 层板组成也有类似规律, 如 CaAl-NO₃/LDH > CaAl-Cl/LDH. 其解释为由于 NO₃⁻ 的尺寸大于 Cl⁻ 和 CO₃²⁻ 的尺寸, NO₃⁻ 插层后所形成的层间距更适合 As(III) 通过离子交换进入层间.

当层板元素与层间阴离子种类均保持不变的情况下, 层板中元素的组成比例对重金属离子吸附量也有比较明显的影响. 以 MgAl-NO₃/LDH 吸附 As(V) 为例 (图 6), Wang 等人^[53] 研究发现当 Mg/Al=2 时对 As(V) 吸附量为 117 mg/g, 明显大于 Mg/Al=3 (81 mg/g), Mg/

图 6 (a) 不同比例组分LDHs对As(V)吸附机理示意图; (b, c) LDHs吸附前后的XANES光谱表征^[53] (网络版彩图)

Figure 6 (a) A schematic representation of the As(V) adsorption mechanisms for the 2:1, 3:1 and 4:1 LDHs; (b, c) the K-edge XANES spectra of As in LDHs before and after adsorption process^[53]. Copyright 2018, Royal Society of Chemistry (color online)

Al=4 (27 mg/g)的吸附量。推测其原因在于当LDH层板中Mg/Al=2时, 层板电荷密度最大, NO_3^- 在层间垂直排列造成层间距变大(0.88 nm)。当Mg/Al=4时, NO_3^- 在层间以平行于层板的方向排列, 层间距减小到0.79 nm, 而较大的层间距更有利于As(V)进入层间。因此, Mg/Al=2的MgAl- NO_3 /LDH对As(V)的吸附性能最佳。为进一步探究As(V)与LDHs的作用机理, 作者通过X射线近边吸收(XANES)和扩展X射线精细结构谱(EXAFS)对吸附后As的结构进行了研究。结果发现吸附后As的结构与 $HAsO_4^{2-}$ 中As的结构一致, 表明吸附后As依然是以+5价的形式存在, 且与MgAl- NO_3 /LDH中的Mg和Al的量之比无关。此外, As与第二壳层间的原子距离为 $2.92 \pm 0.07 \text{ \AA}$, 既不等于As-Mg间的距离也不同于As-Al间的距离, 而与As-O间的距离非常符合, 表明MgAl- NO_3 /LDH在吸附As(V)时, As与层板中的Mg或Al间并不存在直接的化学键, 而是通过层板表面上OH中的O在LDHs层间或外表面形成As-O外层复合物。

Mandal^[54]通过制备系列不同组分及比例的ZnAl-LDH, MgAl-LDH 和 ZnFe-LDH探究其对 SeO_3^{2-} 的吸附性能, 实验结果表明组成及组分比例的不同对其吸

附性能有着显著影响, 主要原因在于不同组成及组分对LDH的结构形貌、层板电荷密度、比表面积及孔分布都有着明显影响, 而这些因素与吸附性能又紧密相关。因此, 在设计LDH吸附剂时需要综合考虑各因素间的相互影响。

综上, 基于LDHs具有层间阴离子可交换性的特点, 一些以阴离子团形式存在的重金属离子(如 $H_2AsO_4^-$, CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$ 等)可通过层间阴离子交换的方式进入到LDHs层间, 实现重金属离子的去除。影响去除效果的主要因素概括如下:

(1) LDHs原有的层间阴离子的种类。由于不同的阴离子与LDHs层板的结合力存在明显差别, 导致通过层间阴离子交换去除重金属离子的能力相差较大, 如 CO_3^{2-} 与LDHs的结合力很强, 很难通过层间阴离子交换的方式实现重金属离子的去除, 而 NO_3^- 则较为容易的从层间脱离实现层间阴离子交换。因而在重金属离子去除的过程中对LDHs层间阴离子的种类需要予以关注, 可通过调控合成方法制备含有容易脱离层间的阴离子插层LDHs来实现对带有负电荷的重金属离子的去除;

(2) LDHs层板元素组成. 由于LDHs层板元素具有丰富的可调变性, 通过构筑与待去除重金属离子有强相互作用的金属离子层板, 可有效提高LDHs对重金属离子的去除能力, 如Fe(II), Zn(II)对Cr(VI), Fe(III)对As(III)等. 此外, LDHs层板中各元素的比值对其去除重金属的能力也有明显影响, 主要原因在于不同组成比例的LDHs层板所具有的电荷密度不同, 使得层间阴离子排列方式发生变化, 进而导致层间距不同, 影响了对重金属离子进入层间的能力;

(3) LDHs的结构. LDHs作为一种荷电性层状材料, 容易在 c 轴方向堆叠导致其表面位点利用率降低, 因而在合成过程中可通过合成方法或引入适当表面活性剂减少LDHs在 c 轴方向的团聚, 增大活性位点的暴露, 提高对重金属离子的去除能力.

4.2 焙烧复原去除水中重金属离子

与其它吸附材料相比, LDHs具有独特的结构记忆效应, 即以制备的LDHs为前驱体, 通过控制焙烧温度获得相应的层状复合金属氧化物(LDO), 而LDO在含有阴离子的水溶液中能够恢复至原有的LDHs结构. 在结构恢复过程中, 由于层板荷正电荷, 需要带负电荷的阴离子进入层间使得LDHs整体呈电中性^[55,56]. 因此, 基于LDHs的结构记忆效应, 可通过焙烧复原的方法制备系列LDO实现对重金属离子的去除. 如Du^[57]以ZnAl-LDH为前驱体, 通过焙烧获得了ZnAl-LDO用于去除溶液中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 实验结果表明ZnAl-LDO在结构恢复过程中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子进入层间, 大大提升了对重金属离子的去除能力. 此外, Kim^[58]利用MgAl-LDO的结构记忆效应实现了对 HAsO_4^{2-} 和 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 的高效去除(最大去除量分别为102.9 mg/g和303.3 mg/g). 然而, 机理研究发现: 除了通过焙烧复原将重金属阴离子团引入层间外, MgAl-LDO中的Al元素通过与As形成双齿-双核内层配合物实现了对As(V)的捕获; 对Sb(V)的去除则是层板中的Mg通过氢键与Sb(V)形成外层配合物.

在LDO的制备过程中, 焙烧温度是一关键因素, 对LDO的结构和重金属去除性能有较大影响: 焙烧温度过高容易形成尖晶石(>600°C), 导致无法复原成LDHs; 焙烧温度过低导致复合氧化物转化不完全, 也会影响重金属离子的去除性能. 例如, Lv等^[59]以NiAl-LDH为前驱体, 考察了不同焙烧温度下所得NiAl-LDO对

HAsO_4^{2-} 的去除能力. 在相同的实验条件下, LDO对 HAsO_4^{2-} 的去除能力大小依次为 LDO_{500} (198.1 mg/g) > LDO_{400} (180.9 mg/g) > LDO_{300} (160.2 mg/g) > LDO_{600} (121.4 mg/g). 且所制备的LDO对 HAsO_4^{2-} 的去除能力均高于LDHs对 HAsO_4^{2-} 的去除能力(60.7 mg/g). 主要原因在于:

(1) 焙烧后所得LDO的比表面积及孔体积都明显增大(500°C条件下焙烧所得LDO的比表面积和孔体积最大), 在重金属离子去除过程中暴露出更多的活性位点, 增大了接触面积;

(2) 结构复原时 HAsO_4^{2-} 进入层间的阻力较小;

(3) 焙烧过程中形成的丰富金属空位在共价键作用下能够促进对 HAsO_4^{2-} 的去除.

Wang等^[60]以不同焙烧温度所得CaMgAl-LDO为修复剂, 探究焙烧温度对其吸附性能的影响时也发现了类似的现象: 以U(VI)为去除对象, 所得CaMgAl-LDO的去除能力顺序如下: CaMgAl-LDO_{500} (486.8 mg/g) > CaMgAl-LDO_{600} (373.4 mg/g) > CaMgAl-LDO_{400} (292.5 mg/g) > CaMgAl-LDO_{300} (260.0 mg/g) > CaMgAl-LDO_{200} (223.5 mg/g), 同样所得的LDO的去除能力均大于LDHs的去除能力(132.5 mg/g). 其原因不仅在于不同焙烧温度所得CaMgAl-LDO的比表面积不同, 而且随着焙烧温度的升高, CaMgAl-LDO中的Ca-O键及Al-O键的数量增加, 而U(VI)易与Ca-O键及Al-O形成表面配合物, 进而提升了去除能力.

与焙烧复原时将重金属配合物阴离子引入层间不同, Qian^[61]研究发现MgAl-LDO在结构复原时可将溶液中的 Zn^{2+} 或 Ni^{2+} 引入到LDHs层板晶格中形成MgZnAl-LDH或MgNiAl-LDH. 进一步研究发现进入层板中的 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的量与溶液中 Mg^{2+} 的量相同, 且在吸附 $\text{Zn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 时, Mg^{2+} 的溶出与 $\text{Zn}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 的析出同步进行. 推测其原因在于在焙烧过程中LDHs中部分Al由八配位变为四配位, 导致在LDO中部分 Mg^{2+} 处于不稳定的无序排列状态, 在结构复原时由于 Zn^{2+} 或 Ni^{2+} 与 Mg^{2+} 的离子半径非常接近, 很容易取代LDO中处于不稳定状态的 Mg^{2+} , 进而形成MgZnAl-LDH或MgNiAl-LDH. Su^[62]研究团队在以MgAl-LDO去除 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的过程中也发现了类似的现象, 即溶液中的 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 在MgAl-LDO结构复原时进入了LDHs层板的晶格中.

综上, 因其特有的结构记忆效应, LDO在去除重金

属离子方面有着明显的优势, 主要表现为: (I)与层间阴离子交换相比, 结构复原过程中不受原来LDHs中层间阴离子种类的限制, 无需合成含有特定阴离子的LDHs; (II)与LDHs相比, LDO具有更大的比表面积和丰富的孔道结构, 有利于提高其去除性能; (III)LDO的表面带有正电荷且其等电点较高, 使得LDO在较大pH范围内荷正电, 更有利于去除带有负电荷的重金属阴离子团。需要注意的是, 在设计LDO时, 需要重点关注焙烧温度, 一般来讲当焙烧温度超过600℃时会有尖晶石形成导致难以复原成相应的LDHs。

4.3 层间客体配位作用去除重金属离子

重金属离子通常可与一些有机分子形成配合物且结合力较强, 如乙二胺四乙酸(EDTA)^[63,64]、二乙基三胺五乙酸(DTPA)^[65]、次氮基三乙酸酯(NTA)^[66,67]等。利用LDHs层间客体可调变的特性将这些功能性有机分子引入层间, 借助功能性有机分子中特殊的官能团或化学键与重金属离子键合, 可提高选择性和去除量。如磺化螯合剂铬变酸(CTA)对Cr有特异性, 可用于去除溶液中的Cr(VI)。然而, CTA只有在pH低于5时才能更好的发挥其配位作用^[68], 在较高pH值时容易团聚导致其与Cr的配位能力下降, 限制了在实际中的应用。Song^[69]采用成核晶化隔离法将CTA引入ZnAl-LDH层间, 由于LDHs的层间限域作用使得CTA分子以一定的角度有序排列在LDH的层间 ($\theta=47.9^\circ$)。插层后所得ZnAl-CTA/LDH复合材料在中性条件下对Cr(VI)依然表现出优异的去除性能: 最大去除量达到了782 mg/g, 且Co、Mg、Ni、Cd等离子对其选择性去除Cr(VI)性能无明显影响。

除有机配合物外, 多硫化物中的S也能够与多种金属离子形成稳定的M-S键, 因此, 多硫化物也常用于重金属离子的去除^[70,71]。Kanatzidis^[72]通过离子交换的方法将 MoS_4^{2-} 引入MgAl-LDH层间, LDHs的层间限域作用使得 MoS_4^{2-} 在层间有序排列, 避免了聚集, 提高了反应活性。在对As的去除过程中, 利用S-As键的形成实现对 HAsO_3^{2-} 和 HAsO_4^{2-} 的高效去除: 当As(V)的初始浓度为10 ppm时, 在5分钟内对As(V)的去除率即可达到99%, 若将其浓度降至10 ppb, 去除效果可达到饮用水的要求。值得注意的是, 在As(V)的去除过程中, 当As(V)初始浓度为10 ppm时, As(V)与S反应并未引起LDHs层间距的变化, 而当初始浓度为>50 ppm时, 层间

距由初始的1.07 nm减小到0.87 nm, 在去除As(III)时也有类似的现象出现。其原因在于重金属离子As(V)/As(III)初始浓度较高时, LDHs层间的 MoS_4^{2-} 与As(V)形成了新的阴离子配合物 $[(\text{HAsO}_4) \cdot (\text{MoS}_4) \cdot (\text{HAsO}_4)]_6^-$, 而并非是层间的 MoS_4^{2-} 与As(V)发生离子交换反应(图7)。该材料除了对As表现出高效的去除能力之外, 对 CrO_4^{2-} 也表现出优异的去除性能, 但去除机理不同: 在去除Cr(VI)过程中, MoS_4^{2-} 与Cr(VI)发生氧化还原反应生成了Cr(III), 进而通过Cr-S配位键与 MoS_4^{2-} 相结合, 部分 S^{2-} 被氧化成 SO_4^{2-} 。除了对重金属阴离子配合物有高效的去除能力外, MoS_4 -LDH还可以通过M-S键直接去除重金属离子, 如MgAl- MoS_4 /LDH对 Hg^{2+} 的去除量达到了500 mg/g^[73]。与重金属阴离子配合物类似的是当重金属离子的浓度较低时, 重金属离子与 MoS_4^{2-} 在层间形成 $[\text{M}(\text{MoS}_4)_2]^{2-}$, 当重金属离子浓度较高时, 则会形成无定型的 $\text{M}(\text{MoS}_4)$ 沉淀。

当LDHs层间引入不同的功能性有机分子时, 其对重金属离子的去除机理也不尽相同。Zhu^[74]采用恒定pH值共沉淀的方式分别将天冬氨酸、苯及丙氨酸、谷氨酸和脯氨酸引入MgZnFe-LDH层间, 在去除 HAsO_4^{2-} 和 AsO_2^- 过程中发现去除前后LDHs的层间距几乎无变化, 且其中各元素及As污染物的化合价在吸附前后也未发现明显变化, 推测该类材料对As污染物的去除主要是表面吸附及层间的外边缘部分吸附。虽然主要依靠表面吸附, 该类材料对As污染物的吸附效果却非常显著, 其中天冬氨酸插层的MgZnFe-LDH对毒性更强的As(III)的最大吸附量达到94.8 mg/g。柱体实验表明1.0 g的吸附剂即可将2.6 L的含As(III)废水处理达标(浓度由2 mg/L将至10 $\mu\text{g/L}$ 以下)。

综上, 与层间离子交换作用相比, 基于层间阴离子与重金属离子间的配位作用显著提升了LDHs去除重金属污染物的性能, 其原因总结如下: 首先, 相比于层间离子交换, 在该去除方式中与重金属离子具有配位作用的功能性有机分子捕捉重金属离子的能力更强; 其次, 由于LDHs的层间限域作用, 功能性有机分子在LDHs层间呈现出有序排列, 避免了团聚, 提高了捕捉重金属离子的效率。构筑该类材料的关键在于通过仔细分析待去除污染物的化学性质及特点, 进而设计或筛选更有针对性的有机功能分子通过插层作用获得功能性无机/有机杂化材料, 提高去除污染物的能力。然而, 对于该类材料虽然其去除目标污染物的能力有明

图 7 针对不同浓度的污染物, $\text{MoS}_4\text{-LDH}$ 的离子交换和反应机制^[72] (网络版彩图)

Figure 7 Ion exchange and reaction scheme of $\text{MoS}_4\text{-LDH}$ and the binding modes of $[\text{MoS}_4]^{2-}$ with M^{2+} at different concentration regimes and proposed arrangements of interlayer species in LDH gallery^[72]. Copyright 2016, American Chemical Society (color online)

显提升,但是在构筑功能有机分子插层LDHs时,由于制备过程较为复杂,条件比较苛刻,限制了其在实际中的应用.此外,一些有机功能分子其本身也是环境污染物,而在插层材料的合成过程中通常需要加入高于理论插层量的有机分子,造成一定量的功能有机分子流失,不仅增加了制备成本也存在污染环境的风险.因此,如何设计高效的制备策略实现该类材料的低成本、绿色化合成是需要重点关注的问题.

4.4 形成难溶物去除水中重金属离子

作为双金属复合氢氧化物,LDHs层板表面拥有丰富的羟基,表现出一定的碱性,而层板元素组成不同,其碱性大小存在差异.因此,将LDHs加入到水溶液中时,溶液的pH值会有不同程度的增高.在去除重金属离子的过程中,由于溶液的pH升高使得部分重金属离子以沉淀的形式析出.例如当采用 $\text{MgAl-CO}_3\text{/LDHs}$ 处理 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 时^[75], Cu^{2+} 会形成碱式氯化铜沉淀($\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10}\cdot\text{H}_2\text{O}$)并伴随部分LDHs的分解,而 Pb^{2+} 则会形成 PbCO_3 、 PbCl_2 和 $\text{Pb}(\text{OH})\text{Cl}$ 沉淀.当用 ZnAl-LDHs 处理 Pb^{2+} 时则会形成 PbCO_3 .

LDHs在沉淀重金属离子的过程中,除了通过提高溶液的pH使得重金属离子形成相应的沉淀物之外,部分重金属离子还可通过同晶取代作用进入LDHs层板

形成含有重金属的LDHs. Rojas^[76]通过成核晶化隔离法制备了不同粒径大小的 $\text{MgAl-CO}_3\text{/LDH}$,在 Cu^{2+} 去除实验中发现 $\text{MgAl-CO}_3\text{/LDH}$ 层板中的 Mg^{2+} 可被 Cu^{2+} 取代,形成Cu基LDHs.其原因在于 Cu^{2+} 的离子半径(0.87 nm)和 Mg^{2+} 的离子半径非常接近(0.86 nm),且 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数($K_{\text{sp}}=2.2\times 10^{-20}$)远小于 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶度积常数($K_{\text{sp}}=1.8\times 10^{-11}$).因此, Cu^{2+} 在 $\text{MgAl-CO}_3\text{/LDH}$ 的边缘部位可以与LDHs层板中的 Mg^{2+} 发生同晶取代反应.此外,由于LDHs的边缘部分活性比较高, Mg^{2+} 易于脱出,所以同晶取代优先从边缘部位开始.在探究LDHs粒径大小对去除性能的影响的实验中,发现LDHs的粒径越大, Cu^{2+} 取代 Mg^{2+} 的速率越慢,原因在于LDHs粒径越小,其活性越高, Mg^{2+} 从LDHs层板中脱出受到的阻碍越小.以LDHs去除 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Zn^{2+} 等金属离子的过程中也发现了同晶取代现象^[77-80],即在去除过程中分别形成了 CoAl-LDH 、 NiAl-LDH 和 ZnAl-LDH .

由上述结果可以看出,该类去除重金属离子的方式并非传统意义的吸附,而是将重金属离子通过化学反应形成沉淀或者通过同晶取代将重金属离子锚定在LDHs层板的晶格中.与金属离子的碳酸盐或氢氧化物相比,LDHs的溶度积常数(K_{sp})更小(数十个数量级的差别),因而,基于该方法可迅速将溶液中的重金属离

子的浓度降至极低,且当重金属离子被锚定在LDHs层板中时其析出能力受到极大限制,能够稳定存在。此外,对于同晶取代来说,由于重金属离子进入到LDHs层板晶格中,而层板中各元素间主要为共价键作用,因此进入层板中的金属离子需要满足一定条件才可能发生该类反应,如所带电荷、离子半径、配位结构等,因而该类方法的选择性得到极大提升。但是,由于进入LDHs层板中的必须是金属离子,因而一些以阴离子团存在的重金属离子(如 AsO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 等)就难以通过该方法去除。同时,在设计该类LDHs时需要考虑同晶取代前后LDHs的 K_{sp} :如 $K_{\text{sp}}\text{反应前} > K_{\text{sp}}\text{反应后}$,则同晶取代难以发生;若 $K_{\text{sp}}\text{反应前} < K_{\text{sp}}\text{反应后}$,从热力学角度该过程可以发生,其反应速率受待去除金属离子的粒径尺寸、配位结构、反应体系的酸碱度等因素制约。

表1列出了近年来LDHs在重金属离子污染修复方面的应用结果,可以看出LDHs能够快速、有效地实现对重金属离子的矿化,在重金属污染去除方面有着良好的应用前景。在重金属离子去除过程中,其去除机理并非唯一的,通常情况下呈现出多方式共同作用,进而展现出良好的性能。

5 总结

综合上述LDHs在去除土壤/水中重金属离子方面的研究工作,LDHs去除重金属离子的优势简要概括如下:

(1) 基于LDHs层板元素的同晶取代特点,部分重金属离子如 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等,由于其离子半径与 Mg^{2+} 的半径非常接近,根据形成LDHs的经验判断,上述重金属离子均可形成相应的LDHs。由于不同LDHs间具有不同的 K_{sp} 、尺寸大小、配位结构等,通过设计合适的LDHs,可将重金属离子锚定在LDHs层板的晶格中,形成热力学更为稳定的LDHs,实现重金属离子的超稳矿化。该类去除重金属离子的方式比吸附和常规的化学沉淀法有更为明显的优势:重金属离子被锚定在层板中,在强共价键、主客体间的氢键、范德华力及静电的共同作用下,使得LDHs表现出极小的 K_{sp} 。因而,被锚定在层板中的重金属离子难以游离出来。此外,在同晶取代过程中,晶格匹配使得其选择性有了明显提升。上述优势使得LDHs更适合作为重金属离子超稳矿化剂作用于土壤重金属污染的原位修复

领域;与一般化学沉淀法相比,LDHs作为矿化剂同时可作为晶种,促使重金属离子更快的沉淀,提高了去除效率,其极小的 K_{sp} 也使得溶液中的重金属离子平衡浓度更低,在降低使用量的同时能够更好的达到重金属离子去除的目的。

(2) 基于LDHs可插层的特点,对于以阴离子团形式存在的重金属离子,LDHs主要通过层间阴离子交换、焙烧复原插层及与层间功能有机分子发生配位作用等方式实现对这类重金属离子污染物的去除。其中,层间阴离子交换过程中的驱动力主要为主体层板与客体阴离子间的静电作用,同时还存在氢键作用和范德华力。在焙烧复原过程中,层板内存在强烈的共价键作用,溶液中的阴离子进入层间以平衡层板所带的正电荷。在离子交换和焙烧复原过程中,阴离子进入层间的优先顺序主要与阴离子所带电荷的数量、分子尺寸、阴离子与层板元素间的键合强弱相关,通常负电荷数量越多、尺寸越小的离子更易进入层间,与层板间键合作用强的阴离子较难被置换。层间功能有机分子配位作用主要依靠有机功能分子与重金属离子间的配位键将所需去除的重金属离子捕获。具有配位作用的有机功能分子通过插层作用与LDHs复合形成无机-有机杂化材料,通过LDHs层板的限域作用使得有机功能分子在层间有序排列,暴露更多的活性位点,有利于配位作用。与层间功能有机分子配位相比,层间阴离子交换和焙烧复原两种方式在去除重金属离子的过程中容易受溶液中 CO_3^{2-} 的干扰,为减少 CO_3^{2-} 的干扰,在重金属离子去除过程中可通过降低溶液的pH值来减少溶液中的 CO_3^{2-} ,但需注意溶液的酸性不能过低(通常认为LDHs在 $\text{pH} > 4$ 的溶液中可稳定存在)。层间阴离子交换与焙烧复原相比,后者在去除重金属离子方面的优势在于其比表面积大,具有丰富的孔道结构且无需关注LDHs前驱体中的层间阴离子种类,使得其合成更为便捷,易于绿色化规模制备,缺点在于其焙烧过程需要耗能,增加了成本。

6 展望

近年来,随着制备方法的不断发展与进步,LDHs的制备工艺也取得了突破性进展,特定组成和性能的LDHs产品已经规模化生产,为LDHs在重金属污染治理领域的实际应用奠定了基础,但该领域的发展仍然

表 1 LDHs去除重金属离子结果

Table 1 The performance of LDHs in heavy metal removal

LDHs用于水中重金属离子去除				
水滑石材料	目标金属	最大去除量(mg/g)	作用机理	文献
Fe基-MoS ₄ -LDH	Pb(II)	345	离子交换	[81]
MgAl-MoS ₄ -LDH	Pb(II)	290	络合作用, 化学吸附	[73]
Fe基-MoS ₄ -LDH	Hg(II)	582	离子交换	[81]
MgAl-MoS ₄ -LDH	Hg(II)	500	络合作用, 化学吸附	[73]
Fe基-MoS ₄ -LDH	Cu(II)	117	离子交换作用	[81]
MgAl-MoS ₄ -LDH	Cu(II)	181	络合作用, 化学吸附	[73]
MgAl-MoS ₄ -LDH	Cr(VI)	130	离子交换	[72]
MgAl-MoS ₄ -LDH	As(III)	99	离子交换	[72]
MgAl LDH	As(III)	32.6	离子交换, 表面络合	[82]
MgFe-S ₂ O ₈ -LDHs	As(III)	75	离子交换作用	[49]
天冬氨酸MgZnFe-LDH	As(III)	94.8	表面吸附	[74]
MgAl-LDH (450°C)	Cr(VI)	117.7	记忆效应	[83]
ZnAl-Cl-LDH	Cr(VI)	23.3	离子交换, 表面络合	[84]
MgAl-LDH(商业)	Cr(VI)	160	离子交换, 表面络合	[85]
Fe(II)-Cl-LDHs	Cr(VI)	649.8	离子交换, 沉淀作用	[48]
ZnAl-CTA-LDHs	Cr(VI)	782	络合作用, 化学吸附	[69]
3D MgAl-Cl-LDHs	As(V)	125.8	离子交换作用	[47]
MgAl-NO ₃ -LDH	As(V)	117	表面吸附, 离子交换	[53]
MgAl-LDO	As(V)	102.9	记忆效应, 表面络合	[58]
NiAl-LDO-500	As(V)	198.1	记忆效应, 化学吸附	[59]
MgAl-LDO	Sb(V)	303.3	氢键, 表面络合	[58]
MgAl-CO ₃ -LDH	Cd(II)	70.2	表面吸附, 离子交换	[86]
ZnFe-LDH纳米片	Cd(II)	99	化学吸附	[87]
LDHs用于土壤中重金属离子污染修复				
水滑石材料	目标金属	最大去除/固定量(mg/g)	作用机理	文献
CaMgFe-LDHs	As(III)	16	离子交换, 沉淀作用	[32]
Mg ₂ Al-DTPA-LDH	Pb(II)	170	化学吸附, 表面络合	[44]
MgFe-LDH-450	Pb(II)	140.1	表面吸附, 沉淀作用	[33]
MgFe-LDH-450	As(V)	150.5	表面吸附, 离子交换	[33]
MgFe-LDH-450	Zn(II)	88.4	表面吸附, 沉淀, 同晶取代	[33]
CaAl-LDHs	Cd(II)	548	同晶取代	[23]

面临着诸多问题及挑战: (1) LDHs的绿色化制备技术, 虽然基于原子经济法已实现了MgAl-LDH及ZnAl-LDH的清洁制备工艺, 但其它组成的LDHs在制备过程中依然会产生大量的钠盐废水, 环保压力较大; (2)在含重金属离子的废水处理过程中如何高效的实现LDHs的回收处理及可再生利用也是规模化推广应用

中需要解决的问题; (3)由于受重金属污染的土壤/水体量巨大, 在保证修复效果的同时进一步降低成本是需要考虑的问题。

因此, 进一步发展LDHs重金属污染修复材料, 应重点考虑如下研究策略: (1)深入研究LDHs结构和组成与形成机理的本质关系, 探索更具组成普适性的清

洁工艺路线; (2)探究LDHs材料的成型与结构化制备工艺, 实现材料与器件的集成; (3)进一步厘清LDHs与重金属污染物之间的相互作用机制及精确构建

LDHs修复剂的活性位点, 在此基础上设计选择性更高、吸附能力更强、去除量更大的LDHs超稳矿化修复材料.

致谢 感谢清华大学段昊泓教授在文章撰写方面提出的宝贵意见和建议, 感谢山东万新威纳材料科技有限公司和江苏隆昌化工有限公司的工作人员在产品批量化生产及实地修复方面的辛勤付出.

参考文献

- 1 Zhang Y, Niu Q, Gu X, Yang N, Zhao G. *Nanoscale*, 2019, 11: 11992–12014
- 2 Joseph L, Jun BM, Flora JRV, Park CM, Yoon Y. *Chemosphere*, 2019, 229: 142–159
- 3 Zou Y, Wang X, Khan A, Wang P, Liu Y, Alsaedi A, Hayat T, Wang X. *Environ Sci Technol*, 2016, 50: 7290–7304
- 4 全国土壤污染状况调查公报, 环境保护部, 国土资源部, 2014, 4, 17
- 5 Zhao Y, Tian G, Duan X, Liang X, Meng J, Liang J. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 11638–11652
- 6 Pu S, Hou Y, Yan C, Ma H, Huang H, Shi Q, Mandal S, Diao Z, Chu W. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 16754–16765
- 7 Otunola BO, Ololade OO. *Environ Tech Innovation*, 2020, 18: 100692
- 8 Kumpiene J, Lagerkvist A, Maurice C. *Waste Manage*, 2008, 28: 215–225
- 9 U.S. EPA. Solidification/Stabilization use at superfund sites. United States Environmental Protection Agency, Office of Solid waste and Emergency Response Wastewater Management: Washington, DC, 2000, (703) 603–9903
- 10 Li F, Duan X. Applications of Layered Double Hydroxides. In: *Layered Double Hydroxides*. Duan X, Evans DG, eds. *Structure and Bonding*. 2006, 119: 193–223. Springer, Berlin
- 11 Fan G, Li F, Evans DG, Duan X. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7040–7066
- 12 Wang Q, O'Hare D. *Chem Rev*, 2012, 112: 4124–4155
- 13 Zhao Y, He S, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Commun*, 2010, 46: 3031–3033
- 14 Lv L, He J, Wei M, Duan X. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 8623–8628
- 15 Zhao Y, Wei M, Lu J, Wang ZL, Duan X. *ACS Nano*, 2009, 3: 4009–4016
- 16 Yan D, Lu J, Ma J, Qin S, Wei M, Evans DG, Duan X. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 7037–7040
- 17 Li Z, Shao M, Zhou L, Zhang R, Zhang C, Wei M, Evans DG, Duan X. *Adv Mater*, 2016, 28: 2337–2344
- 18 He S, An Z, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Commun*, 2013, 49: 5912–5920
- 19 Chen H, He S, Xu M, Wei M, Evans DG, Duan X. *ACS Catal*, 2017, 7: 2735–2743
- 20 Wei M, Pu M, Guo J, Han J, Li F, He J, Evans DG, Duan X. *Chem Mater*, 2008, 20: 5169–5180
- 21 Shao M, Ning F, Zhao J, Wei M, Evans DG, Duan X. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 1071–1077
- 22 Kong X, Jin L, Wei M, Duan X. *Appl Clay Sci*, 2010, 49: 324–329
- 23 Kong X, Ge R, Liu T, Xu S, Hao P, Zhao X, Li Z, Lei X, Duan H. *Chem Eng J*, 2021, 407: 127178
- 24 Richetta M, Varone A, Mattoccia A, Medaglia PG, Kaciulis S, Mezzi A, Soltani P, Pizzoferrato R. *Surf Interface Anal*, 2018, 50: 1094–1098
- 25 Liu HM, Zhao XJ, Zhu YQ, Yan H. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22: 2521–2529
- 26 He W, Ai K, Ren X, Wang S, Lu L. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 19593–19606
- 27 Wu C, Shi L, Xue S, Li W, Jiang X, Rajendran M, Qian Z. *Sci Total Environ*, 2019, 647: 1158–1168
- 28 Chen J, Shi Y, Hou H, Pan H, Yao D, Yang J, Wang L, Crittenden JC. *Environ Sci Technol*, 2018, 52: 12624–12632
- 29 Palansooriya KN, Shaheen SM, Chen SS, Tsang DCW, Hashimoto Y, Hou D, Bolan NS, Rinklebe J, Ok YS. *Environ Int*, 2020, 134: 105046
- 30 Bian R, Li L, Bao D, Zheng J, Zhang X, Zheng J, Liu X, Cheng K, Pan G. *Environ Sci Pollut Res*, 2016, 23: 10028–10036
- 31 Lim JE, Ahmad M, Usman ARA, Lee SS, Jeon WT, Oh SE, Yang JE, Ok YS. *Environ Earth Sci*, 2013, 69: 11–20
- 32 Zhou J, Shu W, Gao Y, Cao Z, Zhang J, Hou H, Zhao J, Chen X, Pan Y, Qian G. *RSC Adv*, 2017, 7: 20320–20326
- 33 Hudcová B, Vítková M, Ouředníček P, Komárek M. *Sci Total Environ*, 2019, 648: 1511–1519
- 34 Xu S, Zhang L, Zhao J, Cheng J, Yu Q, Zhang S, Zhao J, Qiu X. *Chemosphere*, 2020, 254: 126879

- 35 Bagherifam S, Komarneni S, Lakzian A, Fotovat A, Khorasani R, Huang W, Ma J, Wang Y. *Appl Clay Sci*, 2014, 95: 119–125
- 36 Arda C, Frau F, Lattanzi P. *Appl Clay Sci*, 2013, 80–81: 1–9
- 37 He X, Zhong P, Qiu X. *Chemosphere*, 2018, 210: 1157–1166
- 38 (a)Liu, Y; (b)Tang, Y; (c) Liu Y, Tang Y, Wang P, Zeng H. *Environ Sci-Nano*, 2019, 6: 2420–2428
- 39 Mahar A, Wang P, Li R, Zhang Z. *Pedosphere*, 2015, 25: 555–568
- 40 Bocclair JW, Braterman PS. *Chem Mater*, 1999, 11: 298–302
- 41 Lei XD, Zhang YD, Kong XG. China Patent, CN201811219922 6, 2018-10-19 [雷晓东, 张亦达, 孔祥贵. 中国专利, CN201811219922 6, 2018-10-19]
- 42 Kong XG, Duan HH, Hao PP, Li ZH, Duan X. China Patent, 202010538366 X, 2020-06-13 [孔祥贵, 段昊泓, 郝培培, 栗振华, 段雪. 中国专利, 202010538366 X, 2020-06-13]
- 43 Bolisetty S, Peydayesh M, Mezzenga R. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 463–487
- 44 Goh KH, Lim TT, Dong Z. *Water Res*, 2008, 42: 1343–1368
- 45 Hsu LC, Wang SL, Tzou YM, Lin CF, Chen JH. *J Hazard Mater*, 2007, 142: 242–249
- 46 Li J, Cui H, Song X, Zhang G, Wang X, Song Q, Wei N, Tian J. *RSC Adv*, 2016, 6: 92402–92410
- 47 Huang PP, Cao CY, Wei F, Sun YB, Song WG. *RSC Adv*, 2015, 5: 10412–10417
- 48 Kameda T, Kondo E, Yoshioka T. *Separation Purification Tech*, 2014, 122: 12–16
- 49 Lu H, Zhu Z, Zhang H, Qiu Y. *Water Air Soil Pollut*, 2016, 227: 125
- 50 Wang J, Zhang T, Li M, Yang Y, Lu P, Ning P, Wang Q. *RSC Adv*, 2018, 8: 22694–22709
- 51 Grover K, Komarneni S, Katsuki H. *Water Res*, 2009, 43: 3884–3890
- 52 Grover K, Komarneni S, Katsuki H. *Appl Clay Sci*, 2010, 48: 631–637
- 53 Wang S, Liu C, Wang M, Chuang Y, Chiang P. *Appl Clay Sci*, 2009, 43: 79–85
- 54 Mandal S, Mayadevi S, Kulkarni BD. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 7893–7898
- 55 Evans DG, Slade RCT. Structural aspects of layered double hydroxides. In: *Layered Double Hydroxides*. Duan X, Evans DG, eds. *Structure and Bonding*. 2006, 119: 1–87. Springer, Berlin.
- 56 He, J, Wei M, Li B, Kang Y, Evans DG, Duan X. Preparation of layered double hydroxides. In: *Layered Double Hydroxides*. Duan X, Evans DG, eds. *Structure and Bonding*. 2006, 119: 89–119. Springer, Berlin
- 57 Yan L, Yang K, Shan R, Yu H, Du B. *RSC Adv*, 2015, 5: 96495–96503
- 58 Lee SH, Tanaka M, Takahashi Y, Kim KW. *Chemosphere*, 2018, 211: 903–911
- 59 Lv Z, Yang S, Zhu H, Chen L, Alharbi NS, Wakeel M, Wahid A, Chen C. *Appl Surf Sci*, 2018, 448: 599–608
- 60 Zou Y, Wang X, Wu F, Yu S, Hu Y, Song W, Liu Y, Wang H, Hayat T, Wang X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 1173–1185
- 61 Wu M, Zhang J, Peng Y, Zhou J, Ruan X, Liu J, Liu Q, Xi Y, Frost R, Qian G. *Microporous Mesoporous Mater*, 2017, 242: 182–189
- 62 Xiao Y, Sun M, Zhang L, Gao X, Su J, Zhu H. *RSC Adv*, 2015, 5: 28369–28378
- 63 Chen H, Lin J, Zhang N, Chen L, Zhong S, Wang Y, Zhang W, Ling Q. *J Hazard Mater*, 2018, 345: 1–9
- 64 Deng L, Shi Z, Wang L, Zhou S. *J Phys Chem Solids*, 2017, 104: 79–90
- 65 Liang X, Hou W, Xu Y, Sun G, Wang L, Sun Y, Qin X. *Colloids Surfs A-Physicochem Eng Aspects*, 2010, 366: 50–57
- 66 Gutmann NH, Spiccia L, Turney TW. *J Mater Chem*, 2000, 10: 1219–1224
- 67 Kaneyoshi M, Jones W. *J Mater Chem*, 1999, 9: 805–811
- 68 Lee KS, Lee W, Lee DW. *Anal Chem*, 1978, 50: 255–258
- 69 Chen Y, Song YF. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 4436–4442
- 70 Ma S, Chen Q, Li H, Wang P, Islam SM, Gu Q, Yang X, Kanatzidis MG. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 10280–10289
- 71 Ma S, Huang L, Ma L, Shim Y, Islam SM, Wang P, Zhao LD, Wang S, Sun G, Yang X, Kanatzidis MG. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 3670–3677
- 72 Ma L, Islam SM, Liu H, Zhao J, Sun G, Li H, Ma S, Kanatzidis MG. *Chem Mater*, 2017, 29: 3274–3284
- 73 Ma L, Wang Q, Islam SM, Liu Y, Ma S, Kanatzidis MG. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2858–2866
- 74 Lu H, Lu T, Zhang H, Qiu Y, Yin D, Zhu Z. *Dalton Trans*, 2018, 47: 4994–5004
- 75 Park M, Choi CL, Seo YJ, Yeo SK, Choi J, Komarneni S, Lee JH. *Appl Clay Sci*, 2007, 37: 143–148
- 76 Rojas R. *Chem Eng J*, 2016, 303: 331–337

- 77 Richardson MC, Braterman PS. *J Mater Chem*, 2009, 19: 7965–7975
- 78 Pavlovic I, Perez M, Barriga C, Ulibarri M. *Appl Clay Sci*, 2009, 43: 125–129
- 79 Chen H, Qian G, Ruan X, Frost RL. *Appl Clay Sci*, 2016, 132–133: 419–424
- 80 Liu Q, Li Y, Zhang J, Chi Y, Ruan X, Liu J, Qian G. *Chem Eng J*, 2011, 175: 33–38
- 81 Jawad A, Liao Z, Zhou Z, Khan A, Wang T, Ifthikar J, Shahzad A, Chen Z, Chen Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 28451–28463
- 82 Lazaridis NK, Hourzemanoglou A, Matis KA. *Chemosphere*, 2002, 47: 319–324
- 83 Goswamee RL, Sengupta P, Bhattacharyya KG, Dutta DK. *Appl Clay Sci*, 1998, 13: 21–34
- 84 Houri B, Legroui A, Barroug A, Forano C, Besse JP. *Collect Czech Chem Commun*, 1998, 63: 732–740
- 85 Lehmann M, Zouboulis AI, Matis KA. *Chemosphere*, 1999, 39: 881–892
- 86 Shan R, Yan L, Yang K, Hao Y, Du B. *J Hazard Mater*, 2015, 299: 42–49
- 87 Moaty SAA, Farghali AA, Khaled R. *Mater Sci Eng-C*, 2016, 68: 184–193

Layered double hydroxides as amendment for remediation of heavy metal ions in water and soil

Fangqi Mao, Peipei Hao, Xianggui Kong^{*}, Xiaodong Lei, Xue Duan

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

^{*}Corresponding author (E-mail: kongxg@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Contaminated water/soil by heavy metal ions has become a critical global issue, and caused severe health risk to humans. As comparison with nanofiltration, ion exchange and reverse osmosis, adsorption strategy is more appropriate application in large-scale with advantages of convenient, affordable and efficient. Therefore, it is urgent to explore the excellent adsorbents with high-performance, low cost and long-term stability. Layered double hydroxides (LDHs), also known as anionic clays, have attracted extensively attention in the field of adsorption due to its special chemical and physical properties. Especially as amendment for *in-situ* remediation soil, LDHs have displayed excellent performance to immobilize the heavy metal ions through anchoring those contaminants into the framework of LDHs. Here we review the development of LDHs as amendment for the water and soil contaminated by heavy metal ions, analyzing the removal mechanism in adsorption process, and proposed some options, which is expected to provide useful suggestions in the fabrication of adsorbent contained-LDHs with excellent performance for removal of heavy metal ions.

Keywords: layered double hydroxides, heavy metal ions, adsorption/mineralization, water/soil remediation

doi: [10.1360/SSC-2020-0123](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0123)