水滑石作为芬顿反应催化剂的研究进展

邵适衡, 韩爱娟, 李亚平*, 刘军枫*

北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: liyp@mail.buct.edu.cn; ljf@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2020-10-04; 接受日期: 2020-11-17; 网络版发表日期: 2021-01-21

国家自然科学基金(编号: 21975013, U1707603)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目

摘要 芬顿反应(Fenton reaction)利用 H_2O_2 与 Fe^{2+} 的催化反应可快速生成高活性的 $\cdot\text{OH}$ 自由基用于有机物的降解等过程, 因其无副产物的二次污染被广泛应用于环境保护和污水处理领域. 但传统的均相芬顿反应中, 低价金属再生效率较低, 导致整体的反应效率受到限制. 同时, 传统均相芬顿反应因为酸性的反应条件以及铁离子的引入, 从环保角度来看也不是一个理想的反应体系. 近年来, 水滑石(layered double hydroxides, LDHs)作为一种特殊的层状结构材料, 在芬顿反应中表现出优异的催化性能, 引起了人们的广泛关注. LDHs的催化活性位点通常为固定于固体表面的金属离子, 可避免反应中金属离子的浸出, 降低反应体系对pH的要求. 同时由于水滑石层板中多元金属的可调控性, 可设计制备具有多种过渡金属的协同氧化还原循环的水滑石材料, 促进低价金属再生的循环反应, 提高芬顿反应效率. 本文主要介绍了近年来水滑石类材料作为芬顿反应催化剂的研究成果和进展, 并对该领域目前面临的挑战和发展前景进行了展望.

关键词 水滑石, 芬顿反应, 羟基自由基, 多相催化剂

1 引言

近年来, 随着工业的迅速发展, 在生产过程中伴随着大量污染物进入环境, 来自纺织印刷、制革、涂料、食品技术、农业研究及相关工业的含有染料及其他有机污染物的污水正成为环境污染的主要来源^[1]. 这些有机污染物由于其毒性和非生物降解性, 对人体健康造成严重威胁, 必须去除或降解到可接受的水平, 才能排放到自然水域^[2]. 因此如何有效降解废水中的染料等有机物成为化学工作者研究的热点. 高级氧化技术(advanced oxidation process, AOPs)是一种简单、高效、环保、有前景的分解有机化合物的方法, 利用

高活性的羟基自由基($\cdot\text{OH}$), 能够在不产生二次废物的条件下将染料等有机分子氧化成 CO_2 和 H_2O ^[3]. 其中, 芬顿反应(Fenton reaction)作为一种常见的去除废水中有机污染物的高级氧化技术, 得到了越来越多的应用^[2]. 芬顿反应是由 Fe^{2+} 与 H_2O_2 在一定的酸性条件下反应生成高活性的 $\cdot\text{OH}$ 的过程^[4]. 随着研究的深入, 人们发现大多数可变价的过渡金属如铜、钴等离子均可替代铁离子进行芬顿反应^[5,6]. 芬顿反应的特征机理是在单电子从 Fe^{2+} 转移至 H_2O_2 的过程中产生了 $\cdot\text{OH}$ 和氢氧根离子 OH^- , 即式(1). 与芬顿反应同时发生的, 还有一些其他的后续过程, 如式(2)~(6)所示^[7,8].

引用格式: Shao S, Han A, Li Y, Liu J. Research progress of LDHs as Fenton reaction catalysts. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 509–520, doi: 10.1360/SSC-2020-0201

这些平行过程通常是不受欢迎的,因为它们消耗了 H_2O_2 而不生成羟基自由基,造成了 H_2O_2 的浪费,或本身消耗了羟基自由基。羟基自由基是反应性最强的活性氧物种(reactive oxygen species, ROS),氧化性仅弱于氟原子,具有非常高的氧化反应速率常数和氧化电位(在pH为0和14时,分别为+2.8和+2.0 V)^[9]。由于氧氢键(O-H)的键能高于绝大多数碳氢键键能,所以从热力学上预测,羟基自由基可以从大多数有机物的碳氢键中夺取氢原子^[10,11]。此外,羟基自由基还可以表现出强亲电性,进攻烯烃、芳香族化合物等多种不饱和有机物^[8,12]。但是由于羟基自由基较强的反应活性,其反应选择性相对较差,所以羟基自由基不常用于有机反应中。

目前,芬顿反应主要被应用于环境保护中的污水处理领域,这就意味着需要用尽量少的剂量和不造成二次污染的原料,达到最好的处理效果。 H_2O_2 易分解,其分解产物是 H_2O 和 O_2 ,是一种理想的试剂。铁离子本身对环境没有太大的负面影响,但需要过渡金属的事实却限制了芬顿体系的广泛应用。此外,酸碱性是污水处理中的一个重要指标,芬顿反应所需的酸性环境也会给污水处理过程带来更多的困难。综上所述,开发新型的芬顿反应催化剂有着迫切的需求和广阔的前景。其研究方向和目标是使反应活性更高,不消耗Fe以及其他过渡金属,反应条件接近室温和中性pH条件。

在众多可引发芬顿反应的过渡金属中,Fe是最早被发现的,同时也是反应活性最高的。而在均相催化过程中,本身不稳定的 Fe^{2+} 很容易被氧化或与氢氧根离子结合形成沉淀,造成浪费甚至导致反应无法继续进行。这也是芬顿反应需在酸性体系中进行的原因。而多相催化剂则可以避免溶液中 Fe^{2+} 沉淀的问题,使得芬顿反应在中性条件下也可顺利进行。同时多相催化剂在反应之后易于分离去除,可极大程度地减少对环境的影响。

水滑石是一种主客体结构超分子插层组装材料,又称层状复合双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)^[13]。它的主体是由二价金属和三价金属与羟基形成的八面体单元有序排列形成的层板,客体

是层板之间的阴离子,包括无机、有机和生物质等阴离子。LDHs的发展已有100多年的历史,21世纪以来,随着研究技术和表征方法的进步,人们对LDHs的研究也逐渐深入。LDHs层板金属的种类和比例以及层间阴离子的种类和性质,均可以在一定程度上进行调控,从而制备得到具有多种结构和功能的LDHs,广泛应用于催化、阻隔、吸附、阻燃、抗老化以及生物医学等多个领域^[14-25]。

近年来,人们发现水滑石作为芬顿反应催化剂也具有出色的效果和良好的前景。作为一种多相催化剂,水滑石在芬顿反应过程中,层板金属离子浸出较少,无需考虑均相催化中 Fe^{2+} 的氧化和沉淀问题,从而降低了对体系pH的要求。同时,多相催化剂本身便于回收,对环境的影响可降至最低。本文总结了目前水滑石类材料作为芬顿反应催化剂的研究成果。根据其活性位点和制备方法的不同,将水滑石类芬顿反应催化剂材料分为三类,分别是:LDHs层板的过渡金属离子直接作活性位点、LDHs作载体负载具有催化活性的物质、LDHs作前驱体制备复合金属氧化物,如图1所示。

2 LDHs层板过渡金属离子作活性位点

由于芬顿反应的机理涉及金属离子的氧化还原反应,因此可采用水滑石替代传统均相芬顿反应催化剂构成多相催化体系,水滑石层板选择可以变价的过渡金属离子,除Fe之外还可以选择Cu、Ni、Co等。

对于理想的芬顿反应来说, Fe^{2+} 作为催化剂,催化 H_2O_2 生成 $\cdot\text{OH}$ 后自身转化为 Fe^{3+} (式(1)), Fe^{3+} 再与 H_2O_2 反应生成 $\text{HOO}\cdot$ 和 Fe^{2+} (式(2)),实现 Fe^{2+} 的再生。但实际上,大多数已报道的均相芬顿反应并不是真正的催化反应,而是一个局限于式(1)的氧化还原反应。这是因为在式(1)中, Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 之后,难以重新被还原成 Fe^{2+} ,从而达到循环利用的效果,这也是限制芬顿反应速率的主要因素。因此,提高芬顿反应效率的一个重要思路是促进二/三价Fe离子的循环,使 Fe^{3+} 能快速还原回 Fe^{2+} 。水滑石层板直接作为芬顿反应催化活性位点时,除了前文提到过的多相催化剂的优势之外,层板因为通常含有2~3种金属,如果采用可变价的过渡金属,则有机会在水滑石层板形成协同作用的氧化还原循环,促进低价金属的再生。

LDHs层板的过渡金属离子作为芬顿反应的催化

图 1 根据活性位点和制备方法的不同划分的三类水滑石类芬顿反应催化剂(网络版彩图)

Figure 1 Three categories of LDHs-based Fenton reaction catalysts according to the differences of active sites and preparation methods (color online).

活性位点, 对于大多数有机染料有较好的降解效率. 例如, Wang等^[26]采用水热法和共沉淀法合成了镍铁水滑石(NiFe-LDH), 并对比研究了两种方法制备的镍铁水滑石催化芬顿反应降解亚甲基蓝(MB)的性能. 结果显示, 由共沉淀法合成的产物(NiFe-LDH CP)相比水热法的产物(NiFe-LDH HT)更加稳定, 但水热法合成的产

物催化性能优于共沉淀法获得的产物. 在双氧水浓度为0.88 mmol/L, 催化剂用量为0.15 g/L, pH 2的条件下, NiFe-LDH CP的羟基自由基的最大生成效率为46.21%, 化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)清除率为58.96%, 而NiFe-LDH HT的自由基最大生成效率为49.24%, COD清除率则高达67.87%. 他们认为其原因是, 在酸性条件下, LDHs层间的 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 会竞争芬顿体系中的 $\cdot\text{OH}$, 抑制MB的降解. 共沉淀法合成的NiFe-LDH CP具有更多的碳酸根插层, 所以其催化性能较差.

Li等^[27]运用一步溶剂法, 制备了三维分层铜铝水滑石(CuAl-LDH)催化芬顿反应降解甲基橙(MO). 他们采用二甲基亚砷和水的混合溶剂作为溶剂热溶剂, 这不仅使溶液保持一定的极性, 还为LDH的形成提供了合适的压力和pH值. 产物CuAl-LDH纳米片自组装形成规则的花状结构, 与传统的铜基LDHs相比, 具有更高的纯度和结晶度. 这可能是由于二甲基亚砷具有较强的吸水性, 减弱了尿素的水解. 所获得的花状结构CuAl-LDH具有良好的催化性能(图2). 在50 mL的

图 2 三维分层铜铝水滑石(CuAl-LDH)催化芬顿反应降解MO的性能研究. H_2O_2 用量(a), CuAl-LDH用量(b), 温度(c), 水滑石种类(d)对MO降解效率的影响^[27] (网络版彩图)

Figure 2 Degradation of MO by CuAl-LDH catalyzed Fenton reaction. Effects of hydrogen peroxide dosages (a), catalyst CuAl-LDH dosages (b), temperature (c) and types of layered double hydroxides (d) on MO degradation ^[27] (color online).

MO溶液中加入20 mg CuAl-LDH与0.5 mL H_2O_2 进行芬顿反应, 90 min内MO的降解率高达93%, 当水滑石的用量提高到40 mg时, 30 min内MO的降解率可达到100%。此外, 对比实验结果显示, 不含Cu的MgAl-LDH几乎没有催化性能, 而三元CuMgAl-LDH的芬顿催化反应性能也明显低于CuAl-LDH, 说明了Cu是芬顿反应的催化活性位点。

Jawad等^[28]采用CoMgAl水滑石催化分解经碳酸氢盐活化的 H_2O_2 产生羟基自由基和超氧自由基两种活性氧降解MB和MO。碳酸氢盐对 H_2O_2 具有一定的活化作用, 可促进其分解产生活性氧分子, 同时还能与多相催化剂协同作用, 提高自由基的生成效率。Co的加入对MgAl-LDH的催化性能有巨大的提升。其中, Co含量为2.1%的CoMgAl水滑石作为催化剂时, 具有良好的COD去除率, 脱色率接近100%。反应300 h以上时, 仍表现出良好的稳定性, 没有出现钴的浸出现象。此外, 他们通过自由基清除剂的加入对反应机理进行了研究。当加入丁醇($\cdot\text{OH}$ 清除剂)后脱色率稍微下降, 而加入苯醌(超氧自由基 $\cdot\text{O}_2^-$ 清除剂)脱色率明显下降, 表明碳酸氢盐活化 H_2O_2 后生成了 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 。其中 $\cdot\text{O}_2^-$ 在染料降解的过程中起主要作用。该课题组^[29]在CoMgAl水滑石的基础上进一步掺杂Cu, 制备了针对芬顿反应的双金属催化剂。铜的加入在催化剂中形成了Cu-Co的协同活性位点, 不仅提高了催化活性, 还增强了催化剂稳定性。40 min内, 掺杂CuCo的水滑石对于COD和总有机碳(total organic carbon, TOC)的清除效率分别是84%和78%, 远高于单掺杂Co的30%、18%和单掺杂Cu的19%、12%。他们认为原因是金属Cu的加入, 有利于界面电子的转移, 进而加速了催化剂的再生。

除染料降解外, 芬顿反应还可以用来降解一些工业废弃物中常见的有机反应原料或反应中间体, 如硝基苯、苯酚等。Bai等^[30]采用钴铁水滑石(CoFe-LDH)催化芬顿反应降解硝基苯(NB)。文章探究了多个因素对降解效率的影响, 包括 H_2O_2 用量、催化剂用量、硝基苯用量以及pH等。在pH 2.7, H_2O_2 初始浓度为500 mg/L, 硝基苯初始浓度为50 mg/L, 催化剂用量为1 g/L的最佳条件下, 硝基苯去除率在120 min内可达到100%。他们综合分析了反应过程中的铁离子浓度, 结果显示, 在反应10 min内, 溶液中的 Fe^{3+} 浓度大幅提高, 证明水滑石层板的 Fe^{3+} 浸出到溶液中, 通过与 H_2O_2 反

应, 转化为 Fe^{2+} , Fe^{2+} 再与 H_2O_2 进行芬顿反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。此外, 当催化剂从1 g/L提升为2 g/L时催化效率不再增加, 原因是过量的 Fe^{2+} 会发生副反应(式(3)), 消耗部分生成的 $\cdot\text{OH}$ 。加入叔丁醇(*t*-butanol)作为自由基清除剂后, 硝基苯的清除率明显降低, 证明 $\cdot\text{OH}$ 是硝基苯降解的主要原因。

Wang等^[31]制备了三元CuNiFe-LDH催化芬顿反应降解苯酚。CuNiFe-LDH表面存在多种可变价金属离子, 包括 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 和 Fe^{3+} , 这是由于水滑石层板中的金属-氧-金属桥和高度分散的金属氧八面体允许电子从 Ni^{2+} 转移至 Cu^{2+} , 生成 Ni^{3+} 和 Cu^+ 。他们通过TOC清除率研究了材料的催化活性。相比于NiFe、CuFe、CuNiAl水滑石, CuNiFe水滑石具有更好的催化性能。其中, 当Cu:Ni=1:5时, 即分子式为 $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}_{2.5}\text{Fe}$ 的水滑石效果最佳, 在pH 5, $M_{\text{H}_2\text{O}_2}/M_{\text{phenol}}=75$, 催化剂为1 g/L的条件下, 1 h内TOC去除率可达到100%。对其芬顿反应机理的研究表明, CuNiFe-LDH表面发生了多组芬顿反应, 除了水滑石层板的 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} 后再氧化成+3价的传统芬顿反应外, 层板中的 Cu^+ 也可被氧化为 Cu^{2+} 催化芬顿反应(图3)。同时, 根据X射线光电子能谱(XPS)结果推断, 在水滑石表面, 电子可从 Ni^{2+} 转移至 Cu^{2+} , 即 $\text{Ni}^{2+}+\text{Cu}^{2+}\rightarrow\text{Ni}^{3+}+\text{Cu}^+$, 促进了 Cu^{2+} 和 Cu^+ 的循环, 提高了催化剂的整体催化效率。

水滑石催化芬顿反应在降解一些药物有机大分子, 如氟洛芬、乙酰氨基酚等方面也有较好的性能表现。Wang等^[32]合成了铜铁水滑石(CuFe-LDH)催化芬顿反应降解氟洛芬(Florfenicol)。CuFe-LDH在30 min之内降解氟洛芬效率高达50%, 在 H_2O_2 浓度为10 mmol/L时, 清除率可达到近100%。相比之下, MgFe、CeFe水滑石都没有明显的降解效果。同时, 实验结果表明, 当 H_2O_2 浓度从0增加至10 mmol/L时, 催化效率显著提高, 但超过10 mmol/L后提升不明显。其原因主要在于: (1) 双氧水浓度过大会加速其分解反应, 降低芬顿反应产生 $\cdot\text{OH}$ 的反应转化率; (2) 较高浓度的双氧水增强了消耗 $\cdot\text{OH}$ 的副反应。此外, 水滑石的用量对催化效果影响不大。他们还考察了CuFe-LDH在较低 H_2O_2 浓度下的循环使用性能。结果表明, 在10 mmol/L H_2O_2 下重复反应3次后, 氟洛芬清除率接近100%, 而直接加入30 mmol/L的 H_2O_2 反应的氟洛芬清除率仅为75%。

Lu等^[33]合成了铜锌铁三元水滑石(CuZnFe-LDH)

图3 CuNiFe-LDH催化芬顿反应降解苯酚的反应机理^[31] (网络版彩图)

Figure 3 Possible reaction mechanism for the degradation of phenol over CuNiFe-LDHs^[31] (color online).

作为芬顿催化剂, 处理污水中的对乙酰氨基酚(PR)和砷离子, 整个实验的机理如图4(a)所示. 他们将双氧水用量(图4(b))、催化剂用量(图4(c))、PR用量(图4(d))以及pH(图4(e))等条件对PR降解率的影响进行了对照探究. 实验结果显示, 水滑石层板中的 Cu^{2+} 可以显著提升材料的催化性能. 当催化剂的用量为0.5 g/L、 H_2O_2 为30 mmol/L时, 对乙酰氨基酚的降解率可达到99%. 此外, CuZnFe-LDH也是一种高效吸附剂, 可吸附去除水中的砷离子, 吸附容量为126.13 mg g^{-1} . 芬顿反应生成的羟基自由基一方面可以降解对乙酰氨基酚, 另一方面可以将污水中+3价的砷氧化成+5价, +5价的砷可以通过离子交换进入CuZnFe-LDH层间, 进一步达到净水的目的.

除了降解有害的废弃有机物外, 水滑石催化芬顿反应也可用来进行一些羟基化有机反应. 例如, Dubey等^[34]选择铜镍铝三元水滑石(CuNiAl-LDH)作芬顿催化剂, 生成羟基自由基进行苯酚羟基化反应. 其中, $(\text{Cu}+\text{Ni})/\text{Al}=3.0$ 、 $\text{Cu}/\text{Ni}=5.0$ 的水滑石CuNiAl3-5的活性最高, 在底物和氧化剂比例为1:2、65℃、pH 5.0的条件下, 2 h的苯酚转化率可以达到61%. 对照实验显示, NiAl-LDH无催化活性, 证明CuNiAl-LDH的催化活性位点为层板上的Cu离子. 此外, 他们利用乙醇的自由基清除性能, 设计了自由基清除实验, 反应体系中加入乙醇时, 其催化活性下降, 证明羟基自由基参与了苯酚羟基化反应.

Wang等^[35]合成了铜镍锡三元水滑石(CuNiSn-LDH)催化芬顿反应生成 $\cdot\text{OH}$ 进行苯酚羟基化反应. 研究发现, 二价金属与三价金属的比例 $((\text{Cu}+\text{Ni})/\text{Sn})$ 和两

种二价金属的比例 (Cu/Ni) 都会对材料的催化性能产生影响. 当 $(\text{Cu}+\text{Ni})/\text{Sn}$ 的比从2提高到4时, 其催化性能提升; 而达到5时有所下降. 当Sn的量固定, CuNiSn-LDH的催化活性随着 Cu/Ni 比的降低而增加, $\text{Cu}/\text{Ni}=0.5$ 时, 即 $\text{Cu}_1\text{Ni}_2\text{Sn}_{0.75}$ 具有最高的催化活性, 其TOC去除率高达95.6%. CuNiSn-LDH中, 低价金属(Cu^+)的再生是整个催化反应效率的决定因素. 在水滑石层板中, 存在 $\text{Cu}^{2+}+\text{Ni}^{2+}\rightarrow\text{Cu}^++\text{Ni}^{3+}$ 的氧化还原循环, 可以促进 Cu^+ 的重新生成. 这个循环所需要的还原剂 Ni^{2+} , 又可以通过 $\text{Ni}^{3+}+\text{Sn}^{2+}\rightarrow\text{Ni}^{2+}+\text{Sn}^{4+}$ 循环实现再生. 此外, 研究表明, SnO和 SnO_2 作芬顿反应催化剂时均没有活性, 说明金属Sn在催化剂中并不直接作活性位点与 H_2O_2 反应, 而是与其他金属进行氧化还原反应, 促进电子的转移.

此外, Zhang等^[36]制备了在 Fe_3O_4 核上定向生长的核壳结构CuMgAl-LDH, 催化芬顿反应进而实现苯酚羟基化. 他们采用传统的共沉淀合成法中的单滴法和双滴法分别合成样品, 即将碱溶液与盐溶液同时或先后滴入 Fe_3O_4 悬浮液中. 结果显示, 双滴法产物的催化性能(转化率47.2%)远高于单滴法产物(17.0%)和普通CuMgAl-LDH (29.8%). 在CuMgAl-LDH中, 水滑石层板上的 $\text{HO}-\text{Cu}^{2+}-\text{OH}$ 通常被认为是苯酚羟基化的催化活性中心, 羟基化所需要的 $\cdot\text{OH}$ 也是在 $\text{HO}-\text{Cu}^{2+}-\text{OH}$ 上生成的. 而在CuMgAl-LDH/ Fe_3O_4 的核壳结构中, 他们推测在LDH与 Fe_3O_4 之间形成了 $\text{HO}-\text{Cu}^{2+}-\text{O}-\text{Fe}^{2+}-\text{O}-$, 即金属-氧-金属桥. 而 $\cdot\text{OH}$ 是在金属-氧-金属桥上生成的. 具体反应式为

与芬顿反应生成 $\cdot\text{OH}$ 的机理类似, 过氧单硫酸盐(PMS)可在低价金属离子的催化作用下分解, 转移一个电子产生自由基. Gong等^[37]利用CoFe-LDH催化过氧单硫酸盐分解生成羟基自由基和硫酸根自由基($\text{SO}_4^{\cdot-}$), 而生成的 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 也可进一步转化成 $\cdot\text{OH}$, 促进罗丹明B(Rhodamine B, RhB)的降解, 如图5(a)所示. 实验结果表明, LDH对PMS的分解反应具有良好的催化效果, 5 min以内即可将罗丹明B降解完毕(图5(b)). 他

图4 CuZnFe-LDH作为芬顿催化剂分解双氧水的作用机理示意图(a)以及双氧水用量(b, c)、催化剂用量(d)和pH (e)对降解效率的影响^[33] (网络版彩图)

Figure 4 Schematic representation of the mechanism of CuZnFe-LDH as a Fenton catalyst for decomposing H₂O₂ (a) and effects of H₂O₂ dosages (b, c), catalyst dosages (d) and pH (e) on degradation efficiency ^[33] (color online).

们采用叔丁醇(TBA)和乙醇作为自由基清除剂研究了催化反应机理。其中, TBA可以清除·OH, 乙醇可以清除·OH和SO₄·⁻。结果显示, 加入TBA后罗丹明B降解速率无显著改变, 而加入乙醇后罗丹明B降解速率明显减慢, 证明对于罗丹明B起主要降解作用的是SO₄·⁻。

Zhao等^[38]将CoMn-LDH用于催化PMS生成·OH和SO₄·⁻降解染料, 反应机理与上述Gong等的工作类似。研究表明, CoMn-LDH对多种染料均有降解效果, 包括罗丹明B、甲基橙、亚甲基蓝、酸性橙、龙胆紫。其中, CoMn-LDH对酸性橙的降解效果优于其他染料。

当溶液为不进行调控的自然pH (6.87)时效率最高。用TOC测定AOG矿化程度, TOC去除率为52.2%。

Zeng等^[39]合成了CoNiFe-LDH催化PMS分解生成·OH和SO₄·⁻降解刚果红(CR)和罗丹明B。CoFeNi-LDH对PMS具有优异的催化分解性能, 可以在几分钟内完成对CR和RhB的降解。对催化前后CoFeNi-LDH的XPS表征结果表明, Co在催化剂中呈现Co(II)高自旋态, 在催化过程中CoFeNi-LDH表面产生Co(III)。Fe 2p和Ni 2p光谱的峰位置在整个催化过程中保持不变, 说明Fe和Ni没有参与染料的降解过程。机理研究表

图 5 (a) CoFe-LDH活化PMS的机理示意图; (b) 不同体系下罗丹明B的降解速率; (c) 不同时间降解的罗丹明B紫外光谱^[37] (网络版彩图)

Figure 5 (a) The scheme of PMS activation by heterogeneous catalyst CoFe-LDH; (b) RhB removal in different system; (c) UV-vis spectra changes of RhB in CoFe-LDH(1:2)/PMS system at different times ^[37] (color online).

明, PMS的分解生成自由基的过程是通过Co(II)-Co(III)-Co(II)的循环完成的。

将具有芬顿反应催化性能的水滑石与光敏剂相结合, 可实现光照下的光芬顿反应, 进一步提高其催化转化率和反应效率。Liu等^[40]将铜铁水滑石(CuFe-LDH)与纳米金刚石(ND)混合形成异质结ND/CuFe-LDH, 并将作为光芬顿催化剂降解MB。XPS结果表明在CuFe-LDH中, Cu以+2价、Fe以+3价形式存在。在黑暗或光照

条件下, 纯LDH均可以加速 H_2O_2 分解产生 $\cdot\text{OH}$; 在光照条件下, ND/LDH材料对MB的降解效果相比纯LDH有明显提升, 120 min内降解率超过90%, 证明ND/LDH材料具有优异的光催化活性(图6)。在芬顿反应过程中, 包含 $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的多组过渡金属的氧化还原循环。这些循环相互促进, 加快了总反应效率。

水滑石类材料层板直接作芬顿反应的催化活性位点, 有效地避免了均相催化中 Fe^{2+} 的浸出和氧化等问

图 6 ND/LDH对MB的降解性能. (a) 黑暗; (b) 光照^[40] (网络版彩图)

Figure 6 Degradation of MB with ND/LDH in darkness (a) and under visible-light irradiation (b) ^[40] (color online).

题, 提高了催化效率, 并且易于回收, 对体系影响较小. 而且水滑石层板的多种金属, 为不同价态过渡金属的氧化还原循环提供了可能.

3 水滑石作载体负载活性物质

水滑石层板结构和层间插层离子均有良好的可调控性, 这使得水滑石成为良好的载体, 可以负载一些具有芬顿催化活性的客体物质进行催化反应. 最常见的客体材料是铁的配合物, 其中的铁离子作为芬顿反应的催化活性位点.

Tang等^[41]通过离子交换法制备了Fe(III)-乙二胺四乙酸络合物(Fe(III)-EDTA)插层的锌铝水滑石(ZnAl-LDH), 并将其作为多相催化剂, 催化光芬顿反应降解染料偶氮胭脂红B (ACB). 在初始pH为6.54, ACB浓度为100 mg/L, H_2O_2 浓度为11.5 mmol/L的最佳降解条件下, ACB的最大脱色率可达97.27%, TOC的最大去除率可达90.36%. 催化活性位点为层间的Fe(III)-EDTA, 在可见光的照射下, Fe(III)-EDTA与 H_2O_2 反应生成Fe(II)-EDTA和 H^+ , Fe(II)-EDTA进一步与 H_2O_2 反应生成Fe(III)-EDTA和 $\cdot\text{OH}$.

Barbosa等^[42]在MgAl-LDH上负载四磺化酞菁铁(FePcTs), 催化芬顿反应生成羟基自由基氧化邻苯二酚. 他们采用原位紫外/可见光谱法研究了FePcTs在水滑石外表面的吸附, 得出: (1) 吸附FePcTs的共轭环相对于水滑石层板为平面取向, (2) 最初的吸附过程导致水滑石表面生成单层FePcTs (图7). 催化实验结果表明, 活性物质FePcTs或载体水滑石单独作为催化剂进行反应时的催化活性均不佳, 而水滑石负载FePcTs后活性大大提高. 当MgAl-LDH镁铝比为2:1、3:1、4:1时, 转化率分别为88%、73%、63%. 这是由于层板上的 Al^{3+} 多, 层板上电荷密度高, 氧化活性高. 同时, 活性物质FePcTs与MgAl-LDH层板的吸附方式与层板电荷密度有关. 在 Mg_2Al 和 Mg_3Al -LDH上, FePcTs以 $\mu\text{-oxo}$ 形式吸附(FePcTs-O-FePcTs); 在 Mg_4Al -LDH上, 则主要是以非氧桥二聚体的方式(FePcTs-FePcTs)存在.

Huang等^[43]通过阴离子交换法将铁的草酸配合物($[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$)和柠檬酸配合物($[\text{Fe}(\text{Cit})_2]^{3-}$)插层负载在MgAl水滑石上, 用于催化光芬顿反应降解染料MB. 在2 h时, 水滑石负载 $[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{Cit})_2]^{3-}$ 催化光芬顿反应, 对于MB的降解率分别达到80%和95%以上. 光

图7 铁四磺化酞菁负载在LDH上的结构示意图^[42]

Figure 7 Schematic representation of the idealized adsorption of FePcTs on the surface of LDHs ^[42].

照条件下, LDH/Fe-复合物中的三价铁首先被还原为二价铁, 二价铁作为芬顿反应催化中心催化 H_2O_2 分解生成 $\cdot\text{OH}$. 此外, 由于MB在 $\text{pH} < 12$ 时带正电荷, $[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$ 和 $[\text{Fe}(\text{Cit})_2]^{3-}$ 带负电荷, MgAl-LDH与铁配合物的复合物对MB具有良好的吸附作用, 也增强了对染料的降解效率, 这也为其他带正电的染料分子的降解提供了思路.

除了铁的配合物外, 铁的氧化物、硫化物等同样可以提供芬顿反应催化活性位点. Gonçalves等^[44]合成了钴铬水滑石(CoCr-LDH)与 Fe_3O_4 的复合材料催化芬顿反应和光芬顿反应降解MB和活性黑(RB). 结果表明, Fe_3O_4 /LDH复合材料相比于纯的CoCr水滑石芬顿反应催化活性有所提升. 由于LDH在 Fe_3O_4 纳米颗粒表面形成, 增加了孔隙的数量和大小, 复合物的比表面积大幅增加, 促进了染料在催化剂表面的吸附和氧化反应.

Huang等^[45]在FeS、 Fe_3O_4 纳米颗粒上合成MgAl-LDH, 得到了FeS@LDHs和 Fe_3O_4 @LDHs复合材料, 可催化芬顿反应降解甲氧氯(图8(a)). 最佳降解条件为 pH 2~4, FeS@LDHs和 Fe_3O_4 @LDHs各0.05 g, 甲氧氯浓度为50~80 mg/L, H_2O_2 剂量为80 mmol/L, 在318 K温度下降解120 min, 甲氧氯最大去除率为57.54%. 不同芬顿体系的降解性能对比如图8(b)所示. 在 Fe_3O_4 @LDH的催化降解过程中, 甲氧氯发生还原脱氯、裂解和氧化反应; 而采用FeS@LDHs和 Fe_3O_4 @LDHs混合催化剂, 甲氧氯发生的是氢解作用和裂解反应.

还有一些其他具有芬顿反应催化活性的物质, 如碳单质等, 也可以负载在LDHs上, 构成稳定良好的芬顿催化剂. Zhang等^[46]通过离子交换法制备了十二烷基磺酸根(DBS)插层的MgAl-DBS-LDH, 并在其上负载碳点作为芬顿反应催化活性物质. 其机理如图9(a)所示, 水滑石表面上的碳点为酸化后的 H_2O_2 提供一个

图 8 (a) FeS@LDHs和Fe₃O₄@LDHs催化芬顿反应示意图. (b) 不同体系下甲氧氯降解效率对比: ① Fe₃O₄, ② H₂O₂+Fe₃O₄@LDHs, ③ H₂O₂+Fe₃O₄@LDHs+FeS@LDHs, ④ LDHs, ⑤ Fe₃O₄@LDHs, ⑥ H₂O₂+FeS@LDHs, ⑦ H₂O₂ [45] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Schematic representation of Fenton reaction catalyzed by FeS@LDHs and Fe₃O₄@LDHs. (b) Effect of different Fenton systems on degradation of methoxychlor: ① Fe₃O₄, ② H₂O₂+Fe₃O₄@LDHs, ③ H₂O₂+Fe₃O₄@LDHs+FeS@LDHs, ④ LDHs, ⑤ Fe₃O₄@LDHs, ⑥ H₂O₂+FeS@LDHs, ⑦ H₂O₂ [45] (color online).

电子, 生成大量羟基自由基. 羟基自由基攻击LDHs表面的DBS分子, 生成SO₄²⁻离子, 并伴随激发的SO₂*的化学发光释放能量. 同时, 激发的SO₂*可以将其能量转移到相邻的碳点, 生成激发的碳点. 最后, 受激发的碳点以强烈的化学发光辐射回到基态. 用电子顺磁共振(EPR)检测·OH的生成(图9(b)), 谱图显示为标准的DMPO-OH的1:2:2:1分裂峰, 负载在LDH的碳点催化剂生成·OH的信号明显强于未负载的碳点. 碳点-DBS-LDHs的纳米结构可以大大缩短碳点与DBS之间的距离, 促进碳点与DBS反应的发生. 除此之外, DBS的双分子层结构形成的疏水环境一定程度上有助于·OH的稳定.

水滑石作为一种良好的载体, 负载具有芬顿反应

催化活性的物质, 使活性物质相比于均相催化中更加稳定. 基于水滑石特殊的层状结构, 活性物质可通过层板掺杂、层间插层两种不同的方式负载在水滑石上, 合成方法也相对简单. 此外, 可以对水滑石的组成和结构进行调控, 达到更好的负载效果.

4 水滑石作前驱体制备复合金属氧化物作为催化剂

LDHs作为一种特殊的氢氧化物, 在高温条件下经过煅烧可转化成相应的氧化物. 尤其是铁基水滑石, 煅烧形成的氧化物通常带有磁性, 更易于反应后的回收.

Laipan等[47]用NiFe-LDH作前驱体, 进行煅烧, 所

图 9 (a) LDH负载碳点催化芬顿反应机理示意图; (b) 产生的·OH的EPR谱 [46] (网络版彩图)

Figure 9 (a) Possible mechanism of carbon dot-DBS-LDH nanocatalyst for the Fenton reaction. (b) EPR spectra of ·OH radicals from carbon dot-acidified H₂O₂ system and carbon dot-DBS-LDH-acidified H₂O₂ system via their reactions with DMPO [46] (color online).

得的磁性产物催化 H_2O_2 降解染料橙黄II (Orange II, OII)具有良好的性能. 水滑石对OII的吸附几乎为零, 可以证明水滑石在体系中作为催化剂生成自由基来降解染料. 在pH 4的条件下, 60 min时, 800°C 煅烧后的LDH对OII的降解率达到70%, 而未煅烧的LDH降解率仅有30%. 催化剂在pH 3~6时均有一定的催化活性. 他们发现, 在NiFe-LDH煅烧前, 采用有机染料先进行还原处理, 将 Fe^{3+} 和 Ni^{2+} 还原回更低的价态, 有利于最后产物的性能提升. 同时经过还原处理再煅烧的材料具有更强的磁性.

Oladipo等^[48]将CoNiFe-LDH煅烧成磁性复合物 $\text{CoO-NiFe}_2\text{O}_4$, 并研究了CoO-NiFe₂O₄在光芬顿、超声芬顿以及化学芬顿反应中催化降解废水中的染料铬黑T(EB)的性能, 分别获得了97%、92%、87%的降解效率. 他们探究的最佳条件为0.05 g催化剂, 5 mmol/L H_2O_2 , pH 2.0, 反应时间120 min. 在化学芬顿反应过程中, Fe^{3+} 先被 H_2O_2 还原成 Fe^{2+} , 由 Fe^{2+} 再进行传统的芬顿反应第一步. 超声芬顿反应中的超声辐射激发CoO-NiFe₂O₄产生电子空穴对, 然后 H_2O_2 捕获了激发态CoO-NiFe₂O₄中的电子生成 $\cdot\text{OH}$. 光芬顿反应中 $\cdot\text{OH}$ 来源于光激发CoO-NiFe₂O₄产生的电子空穴对, H_2O_2 捕

获光生电子生成 $\cdot\text{OH}$.

水滑石作前驱体煅烧成氧化物作催化剂的情况相对较少, 但煅烧产物相比于煅烧前, 具有更好的稳定性, 此外磁性氧化物较其氢氧化物前体具有更高的磁性, 其优良的磁回收性能使得这种材料具有更广泛的应用前景.

5 总结与展望

水滑石在作为芬顿反应的多相催化剂方面已取得了显著的研究进展, 并具有非常广阔的应用前景. 水滑石基的芬顿反应催化剂可催化 H_2O_2 分解产生羟基自由基, 用于工业废水中有害的染料、有机大分子和药物大分子的降解, 同时也可用于羟基化的有机合成反应中, 其中用于染料降解的研究最为广泛. 本文根据水滑石作芬顿反应催化剂的活性位点和制备方法的不同, 将其相关的研究成果分成三类进行了总结, 重点总结了水滑石催化芬顿反应降解染料的研究进展, 并汇总于表1中. 事实上, 这三类水滑石材料的作用机理实质上都是固体中的金属离子作为催化活性位点的多相催化过程. 无论是作为催化剂的性能、稳定性、生产

表1 水滑石作芬顿催化剂降解染料

Table 1 LDHs used as Fenton catalyst for the degradation of dyes

类别	催化剂	染料	脱色率 (%)	反应条件
LDH层板金属作活性位点	NiFe-LDH CP ^[26]	MB	92.0	催化剂: 0.15 g/L, MB: 10 mg/L, H_2O_2 : 0.88 mM, pH 2, 60 min
	NiFe-LDH HT ^[26]	MB	100.0	催化剂: 0.15 g/L, MB: 10 mg/L, H_2O_2 : 0.88 mM, pH 2, 60 min
	CuAl-LDH ^[27]	MO	100.0	催化剂: 0.8 g/L, MO: 20 mg/L, H_2O_2 : 0.5 mL, 自然pH, 30 min
	CoMgAl-LDH ^[28]	MO	100.0	催化剂: 0.03 g, MO: 50 ppm, NaHCO_3 : 25 mM, H_2O_2 : 50 mM, 60 min
	CuMgAl-LDH ^[28]	MO	75.0	催化剂: 0.03 g, MO: 50 ppm, NaHCO_3 : 25 mM, H_2O_2 : 50 mM, 60 min
	CoMgAl-LDH ^[28]	MB	100.0	催化剂: 0.03 g, MB: 50 ppm, NaHCO_3 : 25 mM, H_2O_2 : 50 mM, 60 min
	ND/CuFe-LDH ^[40]	MB	93.5	催化剂: 0.0667 g/L, MB: 10 mg/L, H_2O_2 : 19.6 mM, 120 min, 光照
	CuFe-LDH ^[40]	MB	78.3	催化剂: 0.0667 g/L, MB: 10 mg/L, H_2O_2 : 19.6 mM, 120 min, 光照
LDH负载活性物质形成复合材料	EDTA-Fe-LDH ^[41]	ACB	97.27	催化剂: 0.2 g/L, ACB: 100 mg/L, H_2O_2 11.5 mM, pH 6.54, 180 min
	MgAl-FeOx ^[43]	MB	~84	催化剂: 0.1 g/L, MB: H_2O_2 =1:50, pH 5, 120 min
	MgAl-FeCit ^[43]	MB	~94	催化剂: 0.1 g/L, MB: H_2O_2 =1:50, pH 5, 120 min
	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoCr-LDH}$ ^[44]	MB	~82	催化剂 1.0 g/L, MB 50 ppm, H_2O_2 0.10 M, pH 7.0, 60 min
LDH煅烧成氧化物	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoCr-LDH}$ ^[44]	RB	~88	催化剂 1.0 g/L, RB 50 ppm, H_2O_2 0.10 M, pH 7.0, 60 min
	$\text{Ni}_3\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ^[47]	OII	~70	催化剂0.2 g/L, OII 100 mg/L, H_2O_2 5 mM, pH 4.0, 60 min
	CoO-NiFe ₂ O ₄ ^[48]	EB	~87	催化剂 0.05 g, EB 50 mg/L, H_2O_2 5 mM, pH 2.0, 120 min
	CoO-NiFe ₂ O ₄ ^[48]	EB	~97	催化剂 0.05 g, EB 50 mg/L, H_2O_2 5 mM, pH 2.0, 120 min, 光照

成本还是环境友好性,水滑石都表现出了独特的优势。然而,目前水滑石催化芬顿反应还面临着一定的问题:(1)作为多相催化剂,水滑石的确降低了芬顿反应对体系酸性的要求,但在实际运用中处理强酸性废水时,水滑石在低pH下的不稳定性可能限制其发挥作用;(2)由于目前芬顿反应研究的各种条件并不固定,需考虑到反应物浓度、温度、pH、反应时间、催化剂量、

稳定性以及浸出等多方面参数对催化效果的影响,所以尚无法对不同文献中多种催化剂的性能进行直接的横向比较。

在未来,对于高性能催化剂的开发有待于更严谨更深入的研究。具有多变价离子的多元水滑石以及水滑石与其他高性能催化材料的复合可能是获得高性能催化剂的研究方向之一。

参考文献

- 1 Kuo WG. *Water Res*, 1992, 26: 881–886
- 2 Feng Y, Han K, Jiang T, Bian Z, Liang X, Cao X, Li H, Wang ZL. *Nano Res*, 2019, 12: 2729–2735
- 3 Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. *Catal Today*, 1999, 53: 51–59
- 4 Winterbourn CC. *Toxicol Lett*, 1995, 82–83: 969–974
- 5 Nerud F, Baldrian P, Gabriel J, Ogbeifun D. *Chemosphere*, 2001, 44: 957–961
- 6 Zhong Y, Liang X, He Z, Tan W, Zhu J, Yuan P, Zhu R, He H. *Appl Catal B-Environ*, 2014, 150–151: 612–618
- 7 Buxton GV, Greenstock CL, Phillips Helman W, Ross AB, Tsang W. *J Phys Chem Ref Data*, 1988, 17: 513–886
- 8 Rigg T, Taylor W, Weiss J. *J Chem Phys*, 1954, 22: 575–577
- 9 Navalón S, Alvaro M, García H. *Appl Catal B-Environ*, 2010, 99: 1–26
- 10 Walling C. *Acc Chem Res*, 1975, 8: 125–131
- 11 Pignatello JJ, Oliveros E, MacKay A. *Crit Rev Environ Sci Tech*, 2006, 36: 1–84
- 12 Walling C, Goosen A. *J Am Chem Soc*, 1973, 95: 2987–2991
- 13 Guo X, Zhang F, Evans DG, Duan X. *Chem Commun*, 2010, 46: 5197–5210
- 14 Qin Y, Wang F, Shang J, Iqbal M, Han A, Sun X, Xu H, Liu J. *J Energy Chem*, 2020, 43: 104–107
- 15 Meng G, Liu J, Sun X, Duan X. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 408–419
- 16 Fan G, Li F, Evans DG, Duan X. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7040–7066
- 17 Zhou D, Cai Z, Bi Y, Tian W, Luo M, Zhang Q, Zhang Q, Xie Q, Wang J, Li Y, Kuang Y, Duan X, Bajdich M, Siahrostami S, Sun X. *Nano Res*, 2018, 11: 1358–1368
- 18 Li P, Wang M, Duan X, Zheng L, Cheng X, Zhang Y, Kuang Y, Li Y, Ma Q, Feng Z, Liu W, Sun X. *Nat Commun*, 2019, 10: 1711
- 19 Wang B, Shang J, Guo C, Zhang J, Zhu F, Han A, Liu J. *Small*, 2019, 15: 1804761
- 20 Abushrenta N, Wu X, Wang J, Liu J, Sun X. *Sci Rep*, 2015, 5: 13082
- 21 Yang Q, Li T, Lu Z, Sun X, Liu J. *Nanoscale*, 2014, 6: 11789–11794
- 22 Xie Q, Zhou D, Li P, Cai Z, Xie T, Gao T, Chen R, Kuang Y, Sun X. *Nano Res*, 2019, 12: 2302–2306
- 23 Yan D, Lu J, Duan X. *Sci Sin Chim*, 2013, 43: 1–14
- 24 Arif M, Yasin G, Luo L, Ye W, Mushtaq MA, Fang X, Xiang X, Ji S, Yan D. *Appl Catal B-Environ*, 2020, 265: 118559
- 25 Luo L, Wang Z, Xiang X, Yan D, Ye J. *ACS Catal*, 2020, 10: 4906–4913
- 26 Wang Q, Wang X, Tian B. *Water Sci Technol*, 2018, 77: 2772–2780
- 27 Li J, Zhang S, Chen Y, Liu T, Liu C, Zhang X, Yi M, Chu Z, Han X. *RSC Adv*, 2017, 7: 29051–29057
- 28 Jawad A, Li Y, Lu X, Chen Z, Liu W, Yin G. *J Hazard Mater*, 2015, 289: 165–173
- 29 Jawad A, Li Y, Guo L, Khan A, Chen Z, Wang J, Yang J, Liu W, Yin G. *RSC Adv*, 2016, 6: 72643–72653
- 30 Bai J, Liu Y, Yin X, Duan H, Ma J. *Appl Surf Sci*, 2017, 416: 45–50
- 31 Wang H, Jing M, Wu Y, Chen W, Ran Y. *J Hazard Mater*, 2018, 353: 53–61
- 32 Wang R, Zhu Z, Zhang H, Lu H, Zhang W, Qiu Y. *Destech Trans Environ, Energy Earth Sci*, 2017: 138–141
- 33 Lu H, Zhu Z, Zhang H, Zhu J, Qiu Y, Zhu L, Küppers S. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 25343–25352
- 34 Dubey A, Rives V, Kannan S. *J Mol Catal A-Chem*, 2002, 181: 151–160

- 35 Wang H, Zhang Z, Jing M, Tang S, Wu Y, Liu W. *Appl Clay Sci*, 2020, 186: 105433
- 36 Zhang H, Zhang G, Bi X, Chen X. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 5934–5942
- 37 Gong C, Chen F, Yang Q, Luo K, Yao F, Wang S, Wang X, Wu J, Li X, Wang D, Zeng G. *Chem Eng J*, 2017, 321: 222–232
- 38 Zhao X, Niu C, Zhang L, Guo H, Wen X, Liang C, Zeng G. *Chemosphere*, 2018, 204: 11–21
- 39 Zeng H, Zhang W, Deng L, Luo J, Zhou S, Liu X, Pei Y, Shi Z, Crittenden J. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 515: 92–100
- 40 Liu L, Li S, An Y, Sun X, Wu H, Li J, Chen X, Li H. *Catalysts*, 2019, 9: 118
- 41 Tang X, Liu Y, Li S. *RSC Adv*, 2016, 6: 80501–80510
- 42 Barbosa CAS, Dias PM, Ferreira AMC, Constantino VRL. *Appl Clay Sci*, 2005, 28: 147–158
- 43 Huang Z, Wu P, Gong B, Lu Y, Zhu N, Hu Z. *Appl Surf Sci*, 2013, 286: 371–378
- 44 Gonçalves RGL, Lopes PA, Resende JA, Pinto FG, Tronto J, Guerreiro MC, de Oliveira LCA, de Castro Nunes W, Neto JL. *Appl Clay Sci*, 2019, 179: 105152
- 45 Huang Y, Yang Y, Wang X, Yuan X, Pi N, Yuan H, Liu X, Ni C. *Chem Eng J*, 2018, 342: 142–154
- 46 Zhang M, Yao Q, Guan W, Lu C, Lin JM. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 10441–10447
- 47 Laipan M, Zhu R, Zhu J, He H. *J Mol Catal A-Chem*, 2016, 415: 9–16
- 48 Oladipo AA, Ifebajo AO, Gazi M. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 243: 243–252

Research progress of LDHs as Fenton reaction catalysts

Shiheng Shao, Aijuan Han, Yaping Li^{*}, Junfeng Liu^{*}

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

^{*}Corresponding authors (email: liyp@mail.buct.edu.cn; ljf@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Fenton reaction utilizes the catalytic reaction of H_2O_2 and Fe^{2+} to generate highly active hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}$) quickly to degrade organic compounds without the secondary pollution of by-products, which is widely used in the fields of environmental protection and sewage treatment. However, the difficulty of the regeneration of low-valence metals in the ordinary homogeneous Fenton reaction limits the efficiency of the overall reaction. In addition, the acidic requirements of the reaction system and the introduction of iron ions are not ideal from an environmental perspective. In recent years, layered double hydroxides (LDHs), as a unique layered material, have shown excellent catalytic performance in Fenton reaction and have attracted widespread attention. The active sites of LDHs are usually the metal ions fixed on the solid surface, which can avoid the leaching of metal ions and reduce the pH requirements of the reaction system. Besides, by adjusting the structure of the LDHs layers, a redox cycle of multiple metals can be formed, which promotes the regeneration of the low-valence metals effectively and thus improves the efficiency of the Fenton reaction. This review mainly summarizes the recent progress of LDHs materials as Fenton reaction catalysts. The challenge and prospective trends of LDHs materials as Fenton reaction catalysts are also discussed.

Keywords: LDHs, Fenton reaction, hydroxyl radical, heterogeneous catalysis

doi: [10.1360/SSC-2020-0201](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0201)