

综述

# 生物炭基层状双金属氢氧化物复合材料 去除环境污染物的研究进展

王 博, 李婧雯, 费 超, 李 辰, 范志平

(辽宁石油化工大学 环境与安全工程学院, 辽宁 抚顺 113001)

**摘要:** 层状双金属氢氧化物 (LDHs) 是一类具有层状结构的无机功能材料, 将 LDHs 负载到生物炭 (BC) 上, 形成的生物炭基层状双金属氢氧化物 (BC/LDHs) 复合材料结合了 BC 和 LDHs 的优点, 在去除环境污染物方面展现出巨大的潜力。该文全面探讨了 BC/LDHs 复合材料在环境污染物去除领域的研究进展。讨论了 BC/LDHs 复合材料的制备方法, 包括共沉淀法、共热解法和水热合成法; 介绍了其性能调控策略, 如异质原子掺杂、化学浸渍和赋磁强化等; 总结了 BC/LDHs 复合材料在去除染料、重金属、营养盐和抗生素等方面的应用效果, 分析归纳了其对环境污染物去除的关键机制; 最后, 指出了 BC/LDHs 复合材料在环境应用中存在的局限性, 如对特定污染物的去除率、在复杂环境条件下的适应能力以及材料的长期稳定性等问题, 并提出了相应的解决策略。

**关键词:** 生物炭; 层状双金属氢氧化物; 环境污染物; 去除; 性能调控

**中图分类号:** X505; TQ127.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 06-1240-10

## Advances in environmental pollutants removal by biochar-base bimetallic hydroxide composites

WANG Bo, LI Jingwen, FEI Chao, LI Chen, FAN Zhiping

(School of Environmental & Safety Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China)

**Abstract:** The biochar-based layered double hydroxides (BC/LDHs) composites, prepared from loading LDHs, a class of inorganic functional materials with layered structure, onto biochar (BC), combine the advantages of biochar and LDHs and show great potential in removing environmental pollutants. The research progress in BC/LDHs composites for environmental pollutant removal was comprehensively discussed in this review. The preparation methods of BC/LDHs composites, including co-precipitation, co-pyrolysis and hydrothermal synthesis, were introduced. The regulation strategies for BC/LDHs composites, such as heterogeneous atom doping, chemical impregnation and fugitive magnetization enhancement, were then discussed in detail. The removal performance of BC/LDHs composites for dyes, heavy metals, nutrient salts and antibiotics was further summarized, with the key mechanisms analyzed. Finally, the limitations of BC/LDHs composites in environmental applications were pointed out, including the removal efficiency of specific pollutants, the adaptability under complex environmental conditions as well as the long-term stability of the material, and the corresponding solution strategies were proposed.

**Key words:** biochar; layered double hydroxides; environmental pollutants; remove; properties regulation

收稿日期: 2024-08-26; 定用日期: 2024-09-30; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240657

基金项目: 辽宁省科技计划项目 (2021JH2/10300005)

作者简介: 王 博 (1983—), 男, 教授, E-mail: wangbo1@lnpu.edu.cn。

层状双金属氢氧化物(LDHs)是一类具有层状结构的无机功能材料,由带正电荷的金属氢氧化物层板和层间带负电荷的阴离子及水分子组成<sup>[1]</sup>。此结构使得LDHs在催化、电化学和环境保护等领域展现出巨大的应用潜力。在环境污染治理方面,LDHs可通过层间阴离子的可交换性,有效地去除各种污染物<sup>[2]</sup>。YANG等<sup>[3]</sup>以纤维素微球为材料,磷酸化后,在 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ 和磷酸基团之间原位纳米组装制备了Mg/Al-LDHs,并测试其吸附性能,结果发现,在298 K下其对盐酸四环素的最大吸附容量为25.107 mg/g。杨溢等<sup>[4]</sup>用共沉淀法制备了Mg/Al/Fe-LDHs,发现其对苯酚的最大吸附量达17.41 mg/g。

层状双金属材料在去除污染物的过程中,由于缺乏载体支撑,可能会遇到层间结构塌陷和团聚结块的问题<sup>[5-6]</sup>。为解决这一问题,可使用生物炭(BC)作为载体。BC因其显著的孔隙特性、较高的比表面积、丰富的表面官能团以及较强的吸附能力,被认为是一种理想的载体材料<sup>[7]</sup>。将LDHs负载到BC上形成的生物炭基层状双金属氢氧化物(BC/LDHs)复合材料在稳定性和吸附性能上都显著提升<sup>[8]</sup>。这种复合材料结合了BC和LDHs的优点,可有效提高对污染物的吸附效率<sup>[9]</sup>。ZHANG等<sup>[10]</sup>以棉木BC为原料,用共沉淀法制备了BC/MgAl-LDHs材料,发现材料表面的官能团增加,反应1 h后对磷酸盐的最大吸附容量为410 mg/g。HOANG等<sup>[11]</sup>采用 $ZnCl_2$ 、 $AlCl_3$ 直接浸渍甘蔗渣热解制得BC/ZnAl-LDHs,发现其比表面积大幅提高,增强了对四环素的吸附作用,最大吸附容量为41.98 mg/g,5次循环利用后,对四环素仍有显著的吸附能力,吸附容量平均值为33.97 mg/g。尽管BC/LDHs材料在去除环境污染物方面展现出巨大的潜力,是国内外研究的热点,但目前缺乏BC/LDHs材料在环境污染物去除领域中的系统性介绍。

本文旨在介绍BC/LDHs材料的最新研究进展,涵盖其制备技术与性能调控方法。详细阐述BC/LDHs在环境污染物去除中的应用现状,探讨其去除污染物的效率和作用机制,并对BC/LDHs材料在未来环境污染控制领域的潜在应用进行前瞻性分析。

## 1 BC/LDHs 复合材料的制备方法

### 1.1 共沉淀法

共沉淀法是将BC与2种金属盐混合,通过调节pH使溶液保持在碱性条件下,搅拌并干燥后获得BC/LDHs材料(图1a)。在制备过程中,pH的

调节是共沉淀法的关键步骤。LI等<sup>[12]</sup>将一定量的BC加入到Mg/Al盐溶液中搅拌混合均匀,在pH为10的条件下,通过共沉淀法制备了BC/MgAl-LDHs,该材料对磷有高效的吸附作用。这是由于,BC作为载体对分离LDHs有重要作用,增加了该材料对磷的吸附位点。XUE等<sup>[13]</sup>将BC缓慢加入到氯化镁和氯化铁的混合溶液中,用NaOH溶液调节混合溶液的pH为10,并进行老化干燥,制得BC/MgFe-LDHs材料,该材料对硝酸盐具有较强的吸附能力,最大吸附容量为24.8 mg/g。KONG等<sup>[14]</sup>用共沉淀法制备了BC/AlFe-LDHs材料,并用于去除 $H_2S$ ,对 $H_2S$ 的去除率达到80%。ZUBAIR等<sup>[15]</sup>使用共沉淀法制备的BC/LDHs材料具有良好的循环性,循环使用5次后对阴离子偶氮染料铬黑T(EBT)的去除率仅下降了11%。

### 1.2 共热解法

共热解法是将BC与2种金属盐溶液搅拌混合后烘干,在 $N_2$ 环境中进行热解,得到BC/LDHs材料(图1b)。BIAN等<sup>[16]</sup>在500 °C下用共热解法制备了BC/MgFe-LDHs材料,磷吸附实验表明,该材料对磷的选择性强、吸附效率高,最大吸附容量为379.4 mg/g。HUDCOVÁ等<sup>[17]</sup>用共热解法制备的BC/MgFe-LDHs材料对Zn(II)和As(V)有良好的去除效果,去除率可达60%和70%。在制备过程中,热解温度是共热解法的关键因素,不同热解温度影响材料对污染物的去除率,LEE等<sup>[18]</sup>将金属盐与BC混合,洗涤干燥后在管式炉中用不同的温度进行热解,获得了不同热解温度的BC/MgAl-LDHs材料。发现不同热解温度制备的材料表面电荷密度、表面官能团和孔隙率不同,当热解温度为500 °C、Mg和Al物质的量之比为2:1时,制备的BC/MgAl-LDHs材料对磷酸盐的去除率可达97.6%。该材料也具有较好的循环性,循环使用5次后对磷酸盐的去除率仍保持在80%左右。

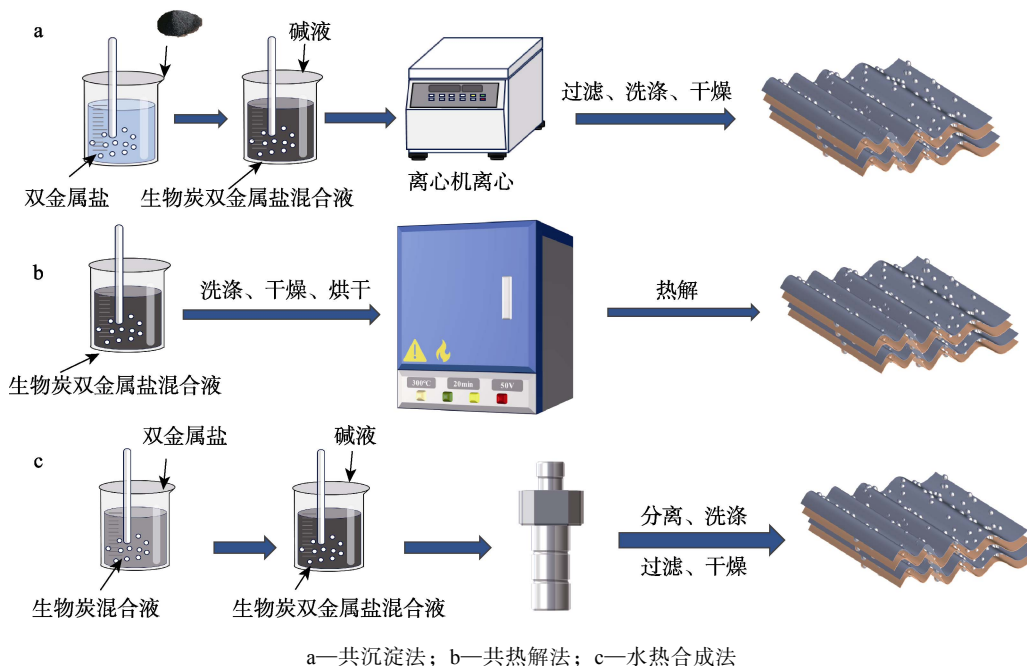
### 1.3 水热合成法

水热合成法是将BC分散在一定量的去离子水中,加入金属盐溶液并快速搅拌混合,然后转移至高压釜中,在高温下加热若干小时,之后进行洗涤、干燥、研磨,得到BC/LDHs材料(图1c)。GHOLAMI等<sup>[19]</sup>发现,用水热合成法制备的BC/CuFe-LDHs材料对头孢唑啉钠的去除率可达97.6%。为进一步提高水热合成法制备的BC/LDHs材料对污染物的去除性能,XU等<sup>[20]</sup>以玉米秸秆BC为原料通过水热合成法制备了BC/MnFe-LDHs材料,将其用作阴极材料,采用电芬顿法对四环素进

行去除处理，其对四环素展现出高效的去除效果，去除率可达 94.2%，这是因为，LDHs 自身的纳米结构促进了 BC 的电子转移，不断产生各种自由基和非自由基，提高了对四环素的去除效果。

BC/LDHs 材料的制备方法与条件以及对污染物的吸附效果如表 1 所示。由表 1 可以看出，所制

备的 BC/LDHs 材料都有良好的去除效果，但 3 种制备方法都有一定的局限性。共沉淀法控制难度大；共热解法制备的材料容易发生团聚，影响了材料的性能；水热合成法需要使用反应釜，生产周期较长<sup>[18,21]</sup>。因此，在制备材料时，应根据所需的材料特性、成本效益和生产效率，选择合适的制备方法。



a—共沉淀法；b—共热解法；c—水热合成法

图 1 BC/LDHs 材料的制备方法

Fig. 1 Preparation method of BC/LDHs materials

表 1 BC/LDHs 材料的制备及参数  
Table 1 Preparation and parameters of BC/LDHs materials

制备方法	BC/LDHs	BC 原料	金属盐种类	制备参数			去除性能		参考文献
				温度/°C	pH	金属盐物质的量之比	污染物	去除率/%	
共沉淀法	BC/MgAl-LDHs	甘蔗叶	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 和 Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	105	10	3 : 1	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	80	[12]
共沉淀法	BC/CuFe-LDHs	枣椰	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 和 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	60	9.5	2 : 1	EBT 染料	80	[15]
共热解法	BC/MgAl-LDHs	稻壳	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 和 Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	300~700	10	2 : 1	NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	97.6	[18]
共热解法	BC/MgFe-LDHs	玉米秸秆	Mg(OH) <sub>2</sub> 和 FeCl <sub>3</sub>	300~600	10	2 : 1	磷	99.7	[16]
水热合成法	BC/CuFe-LDHs	—	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 和 Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	90	—	2 : 1	头孢唑林钠	97.6	[19]
水热合成法	BC/MnFe-LDHs	玉米秸秆	MnCl <sub>2</sub> 和 FeCl <sub>3</sub>	80	—	3 : 1	四环素	94.2	[20]

注：“—”代表文献未给出数据。下同。

## 2 BC/LDHs 复合材料的性能调控

### 2.1 异质原子掺杂

异质原子掺杂是在 BC 和 LDHs 上引入氮、硫、硼等原子，可有效提升 BC/LDHs 复合材料的物理化学属性和对环境污染物的去除效能。LU 等<sup>[22]</sup>用氨水改性桉树 BC，并用于去除 Cr(VI)。结果发现，氮原子的引入可以引起 BC 表面的孔径和形态变化，与原始 BC 相比，引入氮的 BC 比表面积和总孔体积

分别增大了 1.31 和 1.41 倍，平均孔径增大 1.05 倍，更有利于材料对 Cr(VI) 的去除，去除率为 85.67%。李聪等<sup>[23]</sup>向 LDHs 表面掺杂镍，增加了 LDHs 的可塑性和层间结合阴离子的可交换性。ZHU 等<sup>[24]</sup>向 CuMgFe-LDHs 掺杂镍，可有效增强材料对苯并三唑的去除性能，去除率最高为 88.9%。

### 2.2 化学浸渍

化学浸渍是用酸或碱对 BC 进行改性，改善其表面的官能团和表面电荷，进而提高材料对污染物的去

除性能。ZENG 等<sup>[25]</sup>用磷酸浸渍后的 BC 去除 Cr(VI), 结果发现, 浸渍后 BC 的孔隙密度增大, 比表面积增加 (1265.56 m<sup>2</sup>/g, 未活化的 BC 比表面积为 253.25 m<sup>2</sup>/g), 提高了与 LDHs 的接触面积和对 Cr(VI) 的去除率, 去除率为 99.76%。LIANG 等<sup>[26]</sup>将 NaOH 浸渍后的 BC 与 LDHs 结合, 发现 BC 表面的羟基含量增多, 与 LDHs 的结合形成了更多的吸附点位, 增强了材料对四环素的去除性能, 去除率可达 97.9%。

### 2.3 赋磁强化

赋磁强化是指在 BC/LDHs 中引入磁性物质以增加材料的磁性, 进而提高材料的吸附性、回收率和稳定性<sup>[27]</sup>。YOU 等<sup>[28]</sup>以玉米 BC 为原料, 用共沉淀法制备了 BC/CuFeNi-LDHs, 并用于对恩诺沙星的去 除, 结果发现, 该材料具有良好的吸附能力、优异的可回收性和循环稳定性, 其对恩诺沙星的去 除率为 93.1%, 通过 10 次循环使用后, 去除率只降 低了 6.5%。CUI 等<sup>[29]</sup>用两步电辅助法制备了易分离 的磁性(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 柠条 BC/MgAl-LDHs 材料(FBC/MgAl-LDHs), 并用于去除磷酸盐。结果表明, FBC/MgAl-LDHs 对磷酸盐的最大吸附容量为 252.88 mg/g, 经过 5 次吸附-解吸循环后, FBC/MgAl-LDHs 材料对磷酸 盐的吸附容量为 25.71 mg/g, 去除率高达 51.43%, 可 回收性高。LI 等<sup>[30]</sup>用共沉淀法制备了可磁性回收的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoFeCu-LDHs, 其在 20 min 后可完全去除初始 质量浓度为 50 mg/L 的罗丹明, 反应后利用外磁场进 行回收, 无需任何处理即可直接重复使用, 经过 10 次循环后, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CoFeCu-LDHs 材料的回收率>91%, 对罗丹明的去除率仍保持在 98.95%。WANG 等<sup>[31]</sup>以 莲菜 BC 为原料, 用水热合成法制备了 BC/MgFe-LDHs 材料, 改性后材料的表面官能团含量增加, 提高了对 铀的去除效果, 去除率为 545.35 mg/g。

### 2.4 其他调控方式

除上述方法外, 可通过 LDHs 插层<sup>[32]</sup>和微波辅助化学<sup>[33]</sup>等调控方法增强 BC/LDHs 材料的性能。表 2 总结了 BC/LDHs 材料的性能调控方法。值得注意的是, 每种调控方法都有一定的局限性, 异质原子掺杂法对精确控制的要求较高, 且在掺杂过程中可能面临晶体结构受损或掺杂不均的问题, 化学浸渍可能导致部分材料的溶解和性能下降, 赋磁调控虽可增强 BC/LDHs 材料的长期稳定性和回收利用性, 但操作上具有一定的复杂性和危险性, 这些因素均可能对材料的综合性能及其长期稳定性造成不利影响。因此, 在对 BC/LDHs 材料的性能调控时, 应根据材料的性能指标、污染物的性质以及技术可行性等多方面提高复合材料的去除性能。

表 2 BC/LDHs 材料的性能调控

调控方式	目标 污染物		最大吸附容量 / (mg/g)		参考 文献
			调控前	调控后	
异质原子 掺杂	氮原子	铜	25.6	104.3	[34]
		铬	47.04	197.8	
化学浸渍	氮原子	四环素	—	97.1 <sup>①</sup>	[35]
		氢氧化钾	四环素	25.66	1477.67
赋磁强化	铁	砷	51.02	265.3	[37]
		镉	22.91	320.7	
		四氧化三铁	镉	14.5	54.14
LDH 插层	乙二胺四乙酸	铬	—	47.62	[39]

①单位是%。

## 3 BC/LDHs 复合材料去除环境污染物

大量的环境污染物排放到环境中, 对水体和土壤环境造成了显著的负面影响, 由于环境污染物的多样性和复杂性, 严重威胁到人体的生命安全。因此, 有效修复受污染的水体和土壤是一项紧迫的挑战。

### 3.1 染料的去 除

在处理染料废水的技术中, BC/LDHs 材料已经被广泛研究<sup>[39]</sup>。ANTHONY SAMY 等<sup>[40]</sup>将 MgAl-LDHs 负载在橡胶种子壳生物炭 (RSSB) 上, 得到 RSSB/MgAl-LDHs 材料, 发现其对活性紫 5 有良好的吸附能力, 最大吸附容量为 125.88 mg/g, 远高于原始 BC 的吸附容量 (58.69 mg/g)。LI 等<sup>[41]</sup>以核桃 BC 为原料, 采用水热合成法制备了 BC/NiCr-LDHs 材料, 发现与纯 LDHs 和 BC 相比, BC/NiCr-LDHs 材料对甲基橙的去除效果显著提高, 60 min 内对甲基橙的去除率可达 100%。不同方法制备的 BC/LDHs 材料对染料的去 除效果有一定的差异, 蒋以晨等<sup>[42]</sup>用尿素水解法 (Urea)、恒定 pH 共沉淀法 (CC-H)、超声共沉淀法 (U-H) 制备的 BC/NiCoCr-LDHs 有明显不同的比表面积和表面结构, 它们的比表面积分别为 112.8272、11.4561 和 33.6076 m<sup>2</sup>/g, 导致在吸附过程中, 对甲基橙的最大吸附容量表现出差异性, 用恒定 pH 共沉淀法制备的 CC-H 材料对甲基橙的吸附能力最强, 最大吸附容量为 390 mg/g, Urea、U-H 制备材料的最大吸附容量分别为 355 和 278 mg/g。

表 3 为不同方法制备的 BC/LDHs 材料对染料的去 除效果和作用机制。由表 3 可以看出, BC/LDHs 材料对染料的去 除机制有静电吸附、物理和化学吸附、离子交换和  $\pi$ - $\pi$  作用等, 改性后的材料对染料都有良好的去 除效果。MUNONDE 等<sup>[48]</sup>用水热合成法制备了 BC/NiFe-LDHs, 发现改性后材料的比表面积增大, 表面存在大量的金属氧键和官能团, 提高

了对活性红 120 的吸附效果,最大吸附容量为 118.2 mg/g。ZUBAIR 等<sup>[49]</sup>以壳聚糖为原料,用共沉淀法制备了 BC/CuFe-LDHs 材料,其具有丰富的表面官

能团(C—O、•OH、和•NO<sub>3</sub>),能够增强 BC/CuFe-LDH 材料对阴离子偶氮染料铬黑 T 的最大吸附容量(806.4 mg/g),明显优于原始 BC(476.19 mg/g)。

表 3 BC/LDHs 材料对染料去除  
Table 3 Removal of dyes by BC/LDHs materials

BC 来源	LDHs	制备方法	材料的特点	污染物	最大吸附容量/(mg/g)		去除机制	参考文献
					未改性	改性后		
竹屑	Mg/Al	共沉淀法	改性后的 BC 比表面积降低,材料表面带正电荷,具有较小的孔径结构	甲基橙	436.28	727.04	静电吸附	[43]
松木屑	Mg/Al	共沉淀法	改性后的 BC 比表面积降低,H/C、O/C 元素含量比和总孔体积提高,亲水性和疏水性提高,O—H 和 C—C 键增加,表面存在大量的 Mg—Al—O 和 Mg—O 键	甲基橙	2.2	21.8	静电吸附	[44]
				日落黄	1.6	23.6		
稻壳	Cu/Al	共沉淀法	具有较小的孔径结构和较大的比表面积	Procion Red	20.886	175.439	物理、化学吸附	[45]
竹子	Ni/Fe	共沉淀法	相对较大的比表面积和孔体积,有丰富的活性位点	活性红 120	23.49	103.4	离子交换、表面吸附	[46]
菠萝皮	Zn/Al	共热解法	有较大的比表面积和孔隙率,有大量的吸附位	亚甲基蓝	25	56.09	静电吸附、 $\pi$ - $\pi$ 作用	[47]

### 3.2 重金属的去除

BC/LDHs 材料可有效去除土壤和水体中的重金属<sup>[50]</sup>。GAO 等<sup>[51]</sup>以玉米秸秆 BC 为原料,用共沉淀法制备了 BC/ZnAl-LDHs 材料。与原始 BC 相比,BC/ZnAl-LDHs 材料有丰富的表面官能团,提高了对砷的吸附能力,最大吸附容量为 16.7 mg/g,有效阻止了砷的迁移。YIN 等<sup>[52]</sup>以竹子 BC 为原料,用共热解法制备了 BC/MgAl-LDHs 材料,该材料可有效去除土壤中的铀和铅,比 BC 对铀和铅的去除率(16.33%和 3.42%)分别高 55.9%和 40.6%,这是因为,材料中的官能团可与铀和铅发生络合、沉淀和还原,进而降低了有毒重金属在土壤中迁移的风险。

BC/LDHs 材料也可有效去除水体中的重金属。SU 等<sup>[53]</sup>将 MgAl-LDHs 负载在椰壳 BC 上,制备了 BC/MgAl-LDHs 材料,该材料对水体中的铅和铜的吸附能力(294.0 和 38.6 mg/g)高于 BC(13.3 和 11.4 mg/g)和 MgAl-LDHs(126.0 和 22.7 mg/g)。在制备 BC/LDHs 材料时,不同条件制备的材料对重金属的吸附效果有很大的差异。LYU 等<sup>[54]</sup>研究了不同 LDHs 负载率的 BC 以及不同热解温度下制备的 BC/LDHs 材料对砷和镉去除能力的影响。结果表明,在 LDHs 与磁性 BC 质量比为 2:1、热解温度为 800 °C 条件下制备的材料,其对砷和镉的最大吸附容量是 LDHs 与磁性 BC 质量比为 1:2、热解温度为 400 °C 制备材料的 2 倍以上,这是由

于,较高的金属负载率和热解温度增加了 BC 的比表面积和官能团含量,更好地增强了材料对砷和镉的去除能力。林伟雄等<sup>[55]</sup>通过比较不同镁铁物质的量之比制备的 BC/MgFe-LDHs 材料对铅和镉的吸附能力,结果发现,当镁与铁物质的量之比为 3:1,且焙烧温度为 500 °C 时,所制备的材料对铅和镉的吸附容量达到最高,分别为 183.69 和 149.72 mg/g。除了材料的制备条件外,BC 的类型也会影响材料对污染物的去除效果。有研究表明,以竹炭为载体制备的 BC/LDHs 材料对砷和镉的去除能力优于以污泥炭和大蒜 BC 为载体所制备的 BC/LDHs 材料<sup>[54]</sup>。

表 4 总结了 BC/LDHs 材料对水体中重金属的去除效果和机制。由表 4 可以看出,BC/LDHs 材料对重金属的去除机理主要分为 5 种,具体为表面沉淀、静电吸引、阴离子交换、表面络合和  $\pi$ - $\pi$  键共轭作用(如图 2 所示)。BC/LDHs 材料因其独特的层状结构拥有丰富的层间阴离子,这些阴离子能够与溶液中的重金属离子进行有效交换,实现重金属的去除和固定<sup>[59]</sup>;此外,BC/LDHs 材料表面具有特殊的电荷,能够通过吸附带相反电荷的重金属离子来去除重金属<sup>[60]</sup>;同时,BC/LDHs 材料也可通过  $\pi$ - $\pi$  键相互作用来去除重金属<sup>[63]</sup>。除了这些机制,BC/LDHs 材料表面还含有丰富的官能团和金属氧化物,可与重金属离子形成稳定的络合物,并通过沉淀作用去除重金属<sup>[64]</sup>。

表 4 BC/LDHs 材料对重金属的去除  
Table 4 Removal of heavy metals by BC/LDHs materials

制备方法	BC 来源	LDHs	材料特点	污染物及其初始质量浓度/(mg/L)	最大吸附容量/(mg/g)		去除机制	参考文献
					未改性	改性后		
共沉淀法	椰子纤维	Zn/Al	具有更致密的片状结构	Ni(II) 10~250	—	106.95	以多层吸附为主, 表面络合作用	[56]
共沉淀法	柚子皮	Mg/Al	负载后比表面积增大, 表面氧和碳元素含量比接近 1.8, 有丰富的含氧官能团	U(VI) 10	87	96	以多层吸附为主, 表面羟基和层间碳酸根发生络合	[57]
共沉淀法	玉米秸秆	Mg/Al	表面有粗糙的 Mg、Al 颗粒状, 比表面积增大, 表面有丰富的官能团	Cd(II) 50 Pb(II) 50	38.05 39.19	98.34 93.59	表面络合作用、静电吸引作用	[58]
共沉淀法	油茶壳	Ni/Al	C、P、Ni 和 Al 元素在整个材料中均匀分布, 比表面积增大	Cr(VI) 10~250	221.5	271.5	静电吸引、同晶型取代	[59]
共沉淀法	污泥	Zn/Al	具有褶皱表面的致密片状结构, 比表面积增大	Pb(II) 100	32.02	109.40	静电吸引和与表面官能团的化学键合	[60]
共热解法	污泥	Mg/Fe	表面粗糙, 含有大量的细纹隧道, 同时 Mg 和 Fe 元素的含量和•OH 含氧官能团大大增加	Cd(II) 50 Pb(II) 50	97.67 166.17	157.50 188.06	矿物沉淀、离子交换、含氧官能团络合和金属 $\pi$ 键结合	[61]
水热合成法	丝瓜络	Fe/Mn	大量颗粒负载在 BC 表面, 且粒径<50 nm, 在 BC 的束状孔隙内部有纳米颗粒	Sb(III) 10	77.39	183.49	离子交换、板间阳离子的表面络合和静电吸附作用层	[62]
水热合成法	油茶渣	Mn/Al	表面覆盖着片状结构	Cu(II) 100	10.14	74.07	同晶型取代、表面共沉淀、阴离子交换	[63]
水热合成法	污泥	Mg/Al	片层结构更薄, 具有层状结构, 含有大量的基团	Pb(II) 100	12.000	62.441	表面共沉淀和静电作用	[64]

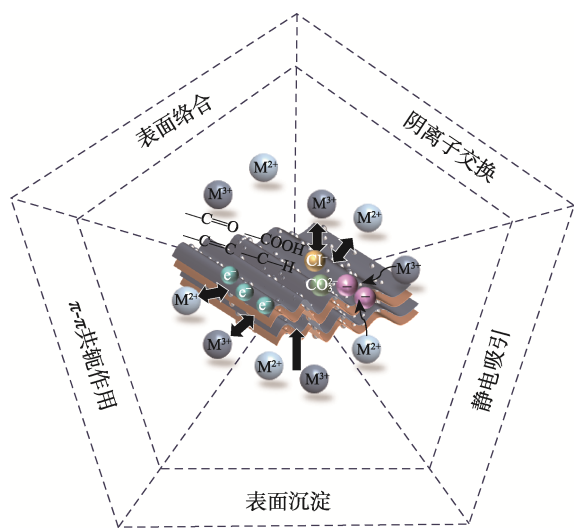


图 2 BC/LDHs 材料对重金属的去除机制

Fig. 2 Removal mechanism of heavy metal by BC/LDHs materials

### 3.3 营养盐的去除

目前, BC/LDHs 材料已被广泛用于去除水体中过量的氮、磷<sup>[65]</sup>。WANG 等<sup>[66]</sup>发现, 用 MgAl-LDHs 改性的苹果木质生物炭 (AMB) 对 NO<sub>3</sub> 的吸附容量是未改性 BC 的 7.43 倍, 最大吸附容量为 156.84 mg/g。WAN 等<sup>[67]</sup>发现, MgAl-LDHs 和 MgFe-LDHs 改性的竹子 BC 可有效吸附水体磷酸盐, BC/MgFe-LDHs

材料对磷的最大吸附容量为 7.58 mg/g, BC/MgAl-LDHs 材料对磷的最大吸附容量是 13.11 mg/g。

BC/LDHs 材料也可用于同时去除水体硝酸盐和磷酸盐。LI 等<sup>[68]</sup>研究发现, 当 Mg 和 Al 质量比为 3 : 1 时, 用共沉淀法制备的 BC/MgAl-LDHs 对磷酸盐和硝酸盐的去除率分别为 47.5%和 27.7%, 大于原始 BC 的去除能力 (7.0%和 10.7%)。并且 BC/LDHs 材料对营养盐的吸附具有 pH 高度相关性。YANG 等<sup>[69]</sup>以玉米秸秆 BC 为原料, 用共热解法制备 BC/NiFe-LDHs 和 BC/MgAl-LDHs 材料, 当 pH 从 3 增加到 5 时, BC/NiFe-LDHs 和 BC/MgAl-LDHs 材料对磷酸盐的去除率逐渐上升, 当 pH 增加到 9 时, 去除率逐渐降低。

图 3 展示了 BC/MgAl-LDHs 对硝酸盐 (a) 和磷酸盐 (b) 的去除机制<sup>[66,69]</sup>。通过将低结晶度的 MgAl-LDHs 层状结构引入到 BC 表面, 不仅增加了材料的比表面积和总孔体积, 还丰富了材料表面的金属氧键和官能团; 此外, MgAl-LDHs 产生的静电相互作用使得 BC/MgAl-LDHs 表面带正电荷, 从而增强了对阴离子的静电吸附能力。这些研究表明, 通过层状双金属材料改性的 BC 不仅丰富了表面官能团, 还增大了比表面积, 并使其表面带正电, 有效增强了对营养盐的去除效果。

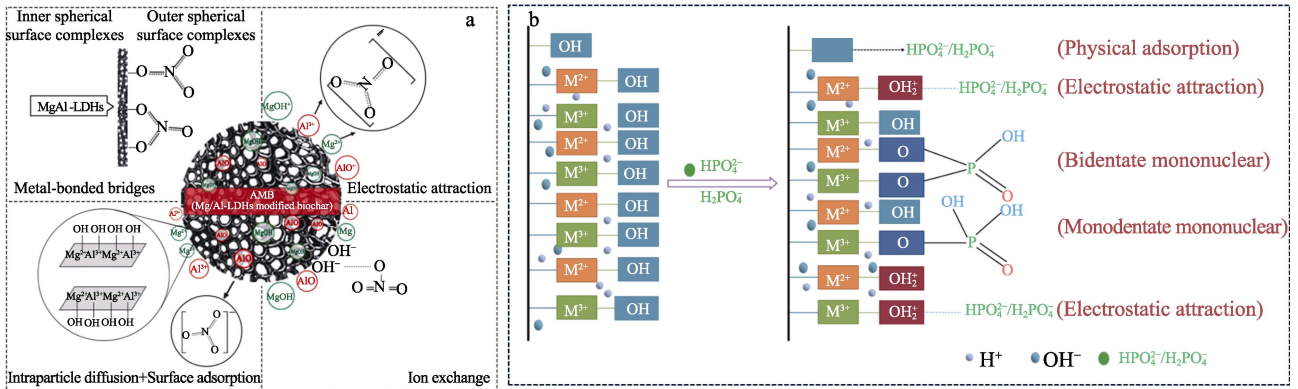


图 3 BC/MgAl-LDHs 对硝酸盐 (a)<sup>[66]</sup>和磷酸盐 (b)<sup>[69]</sup>的去除机制

Fig. 3 Mechanism of nitrate (a)<sup>[66]</sup> and phosphate (b)<sup>[69]</sup> removal by BC/MgAl-LDHs

### 3.4 抗生素的去除

近年来,BC/LDHs 材料在抗生素去除方面的应用受到了人们的广泛关注,相关研究成果汇总于表 5。由表 5 可知,用不同方法制备的 BC/LDHs 材料比表面积和孔体积有一定的增大,且不同的 BC/LDHs 材料对抗生素都具有良好的去除效果。林冠超<sup>[75]</sup>以核桃

壳为原材料,用共沉淀法制备了 BC/MnFe-LDHs 材料,发现该材料对四环素、诺氟沙星、左氧氟沙星均有较好的吸附效果,最大吸附容量分别为 18.72、10.66、16.84 mg/g。LUO 等<sup>[76]</sup>发现,用共沉淀法制备的 BC/NiAl-LDHs 对四环素的吸附容量可达 124.2 mg/g,明显优于 NiAl-LDHs 和原始 BC。

表 5 BC/LDHs 材料对抗生素的去除  
Table 5 Removal of antibiotics by BC/LDHs materials

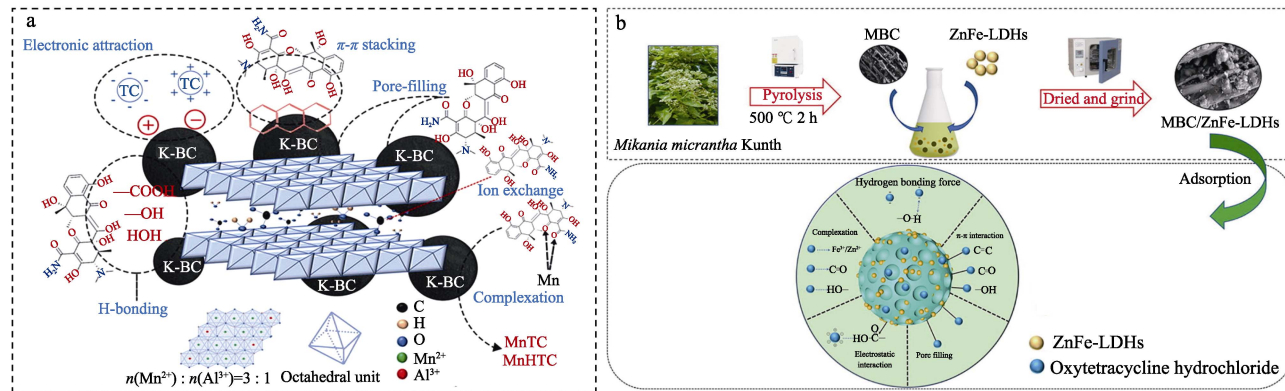
制备方法	BC 来源	LDHs	材料特点	污染物及其初始质量浓度/(mg/L)	最大吸附容量/(mg/g)		去除机制	参考文献
					未改性	改性后		
共沉淀法	污泥	Co/Fe	改性后 BC 的比表面积,总孔体积和孔径均有所增大,吸附点位增加	环丙沙星 10	47	71	静电吸附、界面电子相互作用、离子交换、氢键和 $\pi-\pi$ 键吸附	[70]
共沉淀法	羟乙基纤维素	Co/Zn/Al	形成高度致密的花状形状,表面带负电荷	克拉霉素 50	—	61.5	静电吸引、氢键作用、配位作用、表面扩散和粒子内扩散	[71]
共沉淀法	板栗壳	Mg/Mn/Fe/Al	表面粗糙且多孔	土霉素 50	9.51	56.70	静电吸附、羟基自由基和脱羧基作用	[72]
共沉淀法	薇甘菊	Zn/Fe	具有更粗糙的表面,比表面积和孔体积增大,有新的 C—O—C 基团	盐酸土霉素 10~300	58.85	426.61	孔隙填充、氢键力、静电相互作用、 $\pi-\pi$ 相互作用	[73]
共热解法	甘蔗渣	Co/Fe	内部存在不规则孔洞,具有较大的比表面积和多级多孔结构	四环素 20	36.90	92.49	矿物沉淀、表面羟基络合作用	[74]
水热合成法	玉米秸秆	Cu/Fe	改性后 BC 的孔体积和比表面积增大,表面有 Cu—O 和 Fe—O 官能团	头孢唑林钠 400	46.1	97.6	羟基自由基发生络合作用	[19]

图 4 为 BC/LDHs 材料对水体中四环素的去除机制,不同的 BC/LDHs 材料对四环素的去除机制存在一定的差异。HOANG 等<sup>[11]</sup>以甘蔗渣为原料,用共沉淀法制备了 BC/ZnAl-LDHs,该材料有较大的比表面积 (456.39  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 和孔体积 (0.2478  $\text{cm}^3/\text{g}$ ),表面含有大量的官能团,可通过孔隙填充过程和静电吸引作用去除四环素。FAN 等<sup>[36]</sup>用共沉淀法制备

的 BC/MnAl-LDHs 材料具有更大的比表面积 (453  $\text{m}^2/\text{g}$ )、更发达的孔隙结构 (0.618  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) 和更粗糙的表面,这些特性为抗生素的吸附提供了更多的活性位点。此外,LI 等<sup>[73]</sup>用共沉淀法制备了 MBC/ZnFe-LDHs (MBC 为薇甘菊 BC) 材料,发现材料表面官能团增多,芳香结构扩展,提供了更多的  $\pi-\pi$  键作用位点,增强了材料对盐酸土霉素的吸

附效能, 最大吸附容量为 426.61 mg/g。综合以上研究, BC/LDHs 材料可通过静电吸附、孔隙填充以及

$\pi$ - $\pi$  电子供体-受体相互作用等机制有效去除水体中的抗生素。



K-BC 为 KOH 活化生物炭; TC 为四环素

图 4 BC/MnAl-LDHs、MBC/ZnFe-LDHs 对水体中四环素的去除机制<sup>[36,73]</sup>

Fig. 4 Removal mechanism of tetracycline from aqueous solutions by BC/MnAl-LDHs and MBC/ZnFe-LDHs<sup>[36,73]</sup>

### 3.5 其他污染物的去除

除了针对上述污染物的研究, BC/LDHs 材料在其他污染物的去除方面也显示出一定的效果。研究表明, BC/CuCoFe-LDHs 材料对菲醌具有很好的去除效果, 在 15 min 内可去除 96.5% 的菲醌, 这归因于其较宽的 pH 适应范围和低离子浸出量<sup>[77]</sup>。LARTEY-YOUNG 等<sup>[78]</sup>将 CuZnFe-LDHs 分散在竹 BC 上, 发现材料表面具有大量的微-介孔结构, 且由于金属的引入, 表面呈负电荷, 增强了对阿特拉津的吸附性能。此外, FAN 等<sup>[79]</sup>以煤焦 BC 为载体制备了 BC/FeAl-LDHs 材料, 其对苯酚的去除率达到 85.28%, 并具有良好的循环性。这些研究进一步证实了 BC/LDHs 材料在去除环境污染物方面具有应用潜力。

## 4 结束语与展望

本文全面梳理了 BC/LDHs 复合材料在环境污染物去除领域的最新研究进展, 并且深入探讨了这些材料的制备方法、性能调控策略以及应用效果。同时, 总结了 BC/LDHs 复合材料去除环境污染物的机理, 为材料在污染物去除中的应用提供坚实的理论基础。在 BC/LDHs 复合材料的研究和应用领域上, 虽然已取得一定的进展, 但仍存在一些关键问题亟需解决。主要包括提高材料对特定污染物的去除效率, 增强其在复杂环境条件下的适应性, 如面对多种污染物共存、温度和湿度变化、pH 波动, 以及提升材料的长期稳定性和可再生性等。这些问题的进一步研究和改进将对材料性能的调控和提升有重要作用; 此外, BC 的产业化已经取得了一些成果, 全球市场规模在 2023 年超过了 21.96 亿美元。层状

双金属材料也因其其在催化、电化学和环境治理等领域的应用潜力受到特别关注。然而, 中国作为亚太地区的主要 BC 生产国, 与国际市场的先进水平相比, 相关产业仍有较大的提升空间, 在推动产业化进程中仍面临诸多挑战。为了应对上述问题与挑战, 本文提出以下几点建议: (1) 在材料创新方面, 应致力于开发具有高度专一性和特异性的 BC/LDHs 复合材料, 通过功能性调控提高其对特定污染物的吸附性能和去除效率; (2) 在复杂环境适应性方面, 应通过模拟不同环境条件, 提高材料在复杂环境中的长期稳定性, 并深入研究其实际应用性能; (3) 通过表面修饰和掺杂等技术, 增强 BC/LDHs 复合材料的长期稳定性, 并改进焙烧等方法, 优化其再生过程; (4) 通过技术优化和系统集成, 降低材料制备成本, 改进生产工艺, 推动 BC/LDHs 复合材料的产业化发展, 实现材料的规模化生产。采取这些措施, 有望显著提升 BC/LDHs 复合材料在环境污染物去除领域的应用效率和市场竞争力。

### 参考文献:

- [1] ZHAO X N (赵晓楠), GAO J P (高建平). Preparation and modification of layered bimetal hydroxides and their research progress in wastewater treatment[J]. Tianjin Paper Making (天津造纸), 2023, 45(2): 21-26, 34.
- [2] JIANG Z W (蒋柱武), WU M F (吴梦帆), LI D S (李登胜), et al. Functional modification strategies of layered double-metal hydroxide adsorbents[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(6): 1239-1252.
- [3] YANG C, YUAN J, GUO Y, et al. In situ nano-assembly of Mg/Al LDH embedded on phosphorylated cellulose microspheres for tetracycline hydrochloride removal[J]. Cellulose, 2020, 28(1): 301-316.
- [4] YANG Y (杨溢), GAO Y J (高艳娟), ZHAO X X (赵杏雪), et al. Adsorption performance of phenol by Mg/Al/Fe-layered double metal hydroxides (LDHs) and potential mechanism[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2023, 43(6): 183-187.
- [5] ZHANG S R (张思睿). Study on structure and properties of layered

- composite metal hydroxides[J]. Liaoning Chemical Industry (辽宁化工), 2023, 52(7): 1039-1042.
- [6] LU D Q (逯登琴), CAO Y W (曹雨微), SONG L (宋磊), *et al.* Synthesis and morphology control of layered double metallic hydroxides[J]. Journal of Salt and Chemical Industry (盐科学与化工), 2023, 52(12): 17-21.
- [7] YU Z P, JI L C, ZUO Y H, *et al.* Removal of tetracycline hydrochloride by ball-milled mulberry biochar[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2023, 234(4): 211.
- [8] VITHANAGE M, ASHIQ A, RAMANAYAKA S, *et al.* Implications of layered double hydroxides assembled biochar composite in adsorptive removal of contaminants: Current status and future perspectives[J]. Sci Total Environ, 2020, 737: 139718.
- [9] ZUBAIR M, IHSANULLAH I, ABDUL A H, *et al.* Sustainable wastewater treatment by biochar/layered double hydroxide composites: Progress, challenges, and outlook[J]. Bioresour Technol, 2021, 319: 124128.
- [10] ZHANG M, GAO B, YAO Y, *et al.* Phosphate removal ability of biochar/MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition[J]. Chemosphere, 2013, 92(8): 1042-1047.
- [11] HOANG L P, NGUYEN T M P, VAN H T, *et al.* Removal of tetracycline from aqueous solution using composite adsorbent of ZnAl layered double hydroxide and bagasse biochar[J]. Environmental Technology & Innovation, 2022, 28: 102914.
- [12] LI R H, WANG J J, ZHOU B Y, *et al.* Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios[J]. Sci Total Environ, 2016, 559: 121-129.
- [13] XUE L H, GAO B, WAN Y S, *et al.* High efficiency and selectivity of MgFe-LDH modified wheat-straw biochar in the removal of nitrate from aqueous solutions[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 63: 312-317.
- [14] KONG F P, XIE Y, XIA C F, *et al.* Removal of hydrogen sulfide by layered double hydroxide loaded biochar in dynamic adsorption experiment[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 36: 102487.
- [15] ZUBAIR M, AZIZ H A, IHSANULLAH I, *et al.* Biochar supported CuFe layered double hydroxide composite as a sustainable adsorbent for efficient removal of anionic azo dye from water[J]. Environmental Technology & Innovation, 2021, 23: 101614.
- [16] BIAN H H, SHEN C, LIU W P, *et al.* An improved method of MgFe-layered double hydroxide/biochar composite synthesis[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 393: 136186.
- [17] HUDCOVÁ B, FEIN J B, TSANG D C W, *et al.* Mg-Fe LDH-coated biochars for metal (loid) removal: Surface complexation modeling and structural change investigations[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 432: 134360.
- [18] LEE S Y, CHOI J W, SONG K G, *et al.* Adsorption and mechanistic study for phosphate removal by rice husk-derived biochar functionalized with Mg/Al-calcined layered double hydroxides via co-pyrolysis[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 176: 107209.
- [19] GHOLAMI P, DINPAZHOH L, KHATAEE A, *et al.* Facile hydrothermal synthesis of novel Fe-Cu layered double hydroxide/biochar nanocomposite with enhanced sonocatalytic activity for degradation of cefazolin sodium[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 381: 120742.
- [20] XU M D, WEI J, CHEN X J, *et al.* Satisfactory degradation of tetracycline by a pH-universal MnFe-LDH@BC cathode in electric Fenton process: Performances, mechanisms and toxicity assessments[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5): 108409.
- [21] LYU P F (吕鹏飞), CHEN Q (陈恣), WANG J C (王佳程), *et al.* Application of layered double hydroxide-biochar composite in wastewater treatment[J]. Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报), 2024, 41(7): 3467-3478.
- [22] LU Z, ZHANG H, SHAHAB A, *et al.* Comparative study on characterization and adsorption properties of phosphoric acid activated biochar and nitrogen-containing modified biochar employing Eucalyptus as a precursor[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 303: 127046.
- [23] LI C (李聪), YANG J H (杨金辉). Application progress of layered double hydroxide in dye wastewater[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(2): 226-233.
- [24] ZHU J Y, LI T, WANG S H, *et al.* Lattice-distortion active sites of Ni-doped CuMgFe LDH for benzotriazole degradation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107903.
- [25] ZENG H T, ZENG H H, ZHANG H, *et al.* Efficient adsorption of Cr(VI) from aqueous environments by phosphoric acid activated eucalyptus biochar[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 286: 124964.
- [26] LIANG F W, LIU Z, JIANG X D, *et al.* NaOH-modified biochar supported Fe/Mn bimetallic composites as efficient peroxymonosulfate activator for enhance tetracycline removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 454: 139949.
- [27] JIA Y, ZHANG Y S, FU J G, *et al.* A novel magnetic biochar/MgFe-layered double hydroxides composite removing Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution: Isotherms, kinetics and thermodynamics[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 567: 278-287.
- [28] YOU Y, XU G H, YANG X Q, *et al.* Cu-Fe-Ni layered hydroxides/magnetic biochar composite as peroxymonosulfate activator for removal of enrofloxacin[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 683: 133082.
- [29] CUI Q L, JIAO G J, ZHENG J Y, *et al.* Synthesis of a novel magnetic *Caragana korshinskii* biochar/Mg-Al layered double hydroxide composite and its strong adsorption of phosphate in aqueous solutions[J]. RSC Advances, 2019, 9(32): 18641-18651.
- [30] LI T, DU X G, DENG J Q, *et al.* Efficient degradation of rhodamine B by magnetically recoverable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> modified ternary CoFeCu-layered double hydroxides via activating peroxymonosulfate[J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 108: 188-200.
- [31] WANG Y, REN Q, FENG Z H, *et al.* Construction of magnetically separable Mg/Fe bimetallic oxide-loaded biochar/sodium alginate aerogel beads for enhanced uranium(VI) capture[J]. Surfaces and Interfaces, 2024, 52: 104961.
- [32] WANG C Q, WANG H. Pb(II) sorption from aqueous solution by novel biochar loaded with nano-particles[J]. Chemosphere, 2018, 192: 1-4.
- [33] ZHANG P, LIU S B, TAN X F, *et al.* Microwave-assisted chemical modification method for surface regulation of biochar and its application for estrogen removal[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 128: 329-341.
- [34] YU W C, LIAN F, CUI G N, *et al.* N-doping effectively enhances the adsorption capacity of biochar for heavy metal ions from aqueous solution[J]. Chemosphere, 2018, 193: 8-16.
- [35] YANG J F, LI Z Q, NIU X R, *et al.* Hierarchical porous N-doped carbon encapsulated CoFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CoO nanoparticles derived from layered double hydroxide/chitosan biocomposite for the enhanced degradation of tetracycline[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 295: 121291.
- [36] FAN S S, WANG S, ZHANG W Y, *et al.* KOH activated biochar loaded with MnAl-layered double hydroxides for superior adsorption of tetracycline from the aquatic environment[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 134: 474-483.
- [37] LYU P, LI L F, HUANG X Y, *et al.* Pre-magnetic bamboo biochar cross-linked CaMgAl layered double-hydroxide composite: High-efficiency removal of As(III) and Cd(II) from aqueous solutions and insight into the mechanism of simultaneous purification[J]. Science of the Total Environment, 2022, 823: 153743.
- [38] LYU Q, WANG H X, ZHANG M L, *et al.* Synthesis of magnetic biochar/carbonate intercalated Mg-Al layered double hydroxides for enhanced Cd(II) removal from aqueous solution[J]. Desalination and Water Treatment, 2020, 207: 258-269.

- [39] LI J, YAN L, YANG Y, *et al.* Insight into the adsorption mechanisms of aqueous hexavalent chromium by EDTA intercalated layered double hydroxides: XRD, FTIR, XPS, and zeta potential studies[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(40): 15915-15923.
- [40] ANTHONYSAMY S I, AHMAD M A, YAHAYA N K E M. Insight the mechanism of MgAl/layered double hydroxide supported on rubber seed shell biochar for Remazol Brilliant Violet 5R removal[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2023, 16(4): 104643.
- [41] LI X F, LI R X, WANG K X, *et al.* Highly synergic adsorption and photocatalytic degradation of walnut shell biochar/NiCr-layered double hydroxides composite for methyl orange[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 126: 270-282.
- [42] JIANG Y C (蒋以晨), TIAN H Y (田慧媛), XIA M Y (夏梦岩), *et al.* Study on the adsorption performance of NiCoCr-LDHs prepared by three methods for MO[J]. *Chemical Reagents (化学试剂)*, 2024, 46(1): 59-68.
- [43] LIU C H (刘彩红). BC@LDH-EDTA adsorption removal of methyl orange and Cr(VI) in aqueous solutions[D]. Changsha: Hunan University (湖南大学), 2019.
- [44] KIM J, BAK G H, YOO D Y, *et al.* Functionalization of pine sawdust biochars with Mg/Al layered double hydroxides to enhance adsorption capacity of synthetic azo dyes: Adsorption mechanisms and reusability[J]. *Heliyon*, 2023, 9(3): e14142.
- [45] PALAPA N R, JULEANTI N, NORMAH, *et al.* Copper aluminum layered double hydroxide modified by biochar and its application as an adsorbent for procion red[J]. *Journal of Water and Environment Technology*, 2020, 18(6): 359-371.
- [46] LUO Y D, WANG Y H, HUA F, *et al.* Adsorption and photodegradation of reactive red 120 with nickel-iron-layered double hydroxide/biochar composites[J]. *J Hazard Mater*, 2023, 443(B): 130300.
- [47] WANG H, LIU R X, YUE J S, *et al.* Removal of methylene blue by Zn-Al layered double oxide/magnetic biochar derived from waste pineapple peel[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022, 14(6): 7903-7913.
- [48] MUNONDE T S, SEPTEMBER N P, MPUPA A, *et al.* Two agitation routes for the adsorption of reactive red 120 dye on NiFe LDH/AC nanosheets from wastewater and river water[J]. *Applied Clay Science*, 2022, 219: 106438.
- [49] ZUBAIR M, AZIZ H A, IHSANULLAH I, *et al.* Enhanced removal of Eriochrome Black T from water using biochar/layered double hydroxide/chitosan hybrid composite: Performance evaluation and optimization using BBD-RSM approach[J]. *Environ Res*, 2022, 209: 112861.
- [50] WANG G (王刚). Preparation and performance of polyethyleneimine-sodium xanthogenate used as heavy metal flocculant[D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University (兰州交通大学), 2013.
- [51] GAO X, PENG Y T, GUO L L, *et al.* Arsenic adsorption on layered double hydroxides biochars and their amended red and calcareous soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 271: 111045.
- [52] YIN Q L, LYU P, WANG G H, *et al.* Phosphorus-modified biochar cross-linked Mg-Al layered double-hydroxide stabilizer reduced U and Pb uptake by Indian mustard (*Brassica juncea* L.) in uranium contaminated soil[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 234: 113363.
- [53] SU X Y, CHEN Y, LI Y F, *et al.* Enhanced adsorption of aqueous Pb(II) and Cu(II) by biochar loaded with layered double hydroxide: Crucial role of mineral precipitation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 357: 119083.
- [54] LYU P, LI L F, HUANG J L, *et al.* Enhancing sorption of layered double hydroxide-based magnetic biochar for arsenic and cadmium through optimized preparation protocols[J]. *Bioresour Technol*, 2023, 388: 129756.
- [55] LIN W X (林伟雄), ZHOU J L (周佳丽), SUN S Y (孙水裕). Influence of bimetallic oxide loading on Cd(II) and Pb(II) adsorption capacity of sludge biochar[J]. *Environmental Chemistry (环境化学)*, 2024, 43(4): 1244-1253.
- [56] AWANG N A, SALLEH W N W, AZIZ F, *et al.* Effect of pyrolysis temperature of coconut fibre biochar incorporated in Zn/Al layered double hydroxide for the removal of Ni(II)[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2023, 1216(1): 12042.
- [57] WANG L Z (王灵智). Experimental study on the removal of U(VI) in wastewater by loading Mg/Al-LDH on pomelo peel biochar[D]. Hengyang: University of South China (南华大学), 2022.
- [58] WU D (吴迪). Preparation of Mg/Al-LDH modified biochar and its removal of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> from aqueous solution[D]. Harbin: Northeast Agricultural University (东北农业大学), 2023.
- [59] CHEN S X, HUANG Y F, HAN X X, *et al.* Simultaneous and efficient removal of Cr(VI) and methyl orange on LDHs decorated porous carbons[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 352: 306-315.
- [60] CHENG X J (程晓娟). Study on benzotriazole and Pb(II) adsorption by ZnAl-layered double hydroxide loaded biochar[D]. Changsha: Hunan University (湖南大学), 2021.
- [61] ZHOU J L (周佳丽). Study on the adsorption of Cd(II) and Pb(II) by Mg-Fe/LDO loaded sludge biochar[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology (广东工业大学), 2022.
- [62] LI C (李聪). Preparation of magnetic iron-manganese layered double hydroxides/biochar and its adsorption performance for Sb(III) in water[D]. Hengyang: University of South China (南华大学), 2022.
- [63] WANG T, LI C, WANG C Q, *et al.* Biochar/MnAl-LDH composites for Cu(II) removal from aqueous solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 538: 443-450.
- [64] LUO X W, HUANG Z J, LIN J Y, *et al.* Hydrothermal carbonization of sewage sludge and *in-situ* preparation of hydrochar/MgAl-layered double hydroxides composites for adsorption of Pb(II)[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 258: 120991.
- [65] BIAN H H, WANG M Y, HAN J L, *et al.* MgFe-LDH@biochars for removing ammonia nitrogen and phosphorus from biogas slurry: Synthesis routes, composite performance, and adsorption mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2023, 324: 138333.
- [66] WANG T T, ZHANG D, FANG K K, *et al.* Enhanced nitrate removal by physical activation and Mg/Al layered double hydroxide modified biochar derived from wood waste: Adsorption characteristics and mechanisms[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105184.
- [67] WAN S F, WANG S S, LI Y C, *et al.* Functionalizing biochar with Mg-Al and Mg-Fe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 47: 246-253.
- [68] LI S Q, MA X L, MA Z C, *et al.* Mg/Al-layered double hydroxide modified biochar for simultaneous removal phosphate and nitrate from aqueous solution[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 23: 101771.
- [69] YANG F, ZHANG S S, SUN Y Q, *et al.* Assembling biochar with various layered double hydroxides for enhancement of phosphorus recovery[J]. *J Hazard Mater*, 2019, 365: 665-673.
- [70] ZHENG D Y, WU M, ZHENG E Y, *et al.* Adsorption and oxidation of ciprofloxacin by a novel layered double hydroxides modified sludge biochar[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 625: 596-605.
- [71] MAHGOUB S M, SHEHATA M R, ZAHER A, *et al.* Cellulose-based activated carbon/layered double hydroxide for efficient removal of clarithromycin residues and efficient role in the treatment of stomach ulcers and acidity problems[J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 215: 705-728.
- [72] WANG X Q (王新泉), WANG J (王进), DENG R (邓锐), *et al.* Degradation of oxytetracycline by biochar-modified LDHs based on AMD recovery[J]. *Chemical Reagents (化学试剂)*, 2023, 45(5): 77-84.
- [73] LI X Y, GAN T, ZHANG J E, *et al.* High-capacity removal of oxytetracycline hydrochloride from wastewater via *Mikania micrantha* Kunth-derived biochar modified by Zn/Fe-layered double hydroxide[J]. *Bioresour Technol*, 2022, 361: 127646.