

双金属与多金属复合吸附剂去除水体氟化物的研究进展

李云飞¹, 孙同飞¹, 曾思恬²

¹武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

²武汉工程大学兴发矿业学院资源与安全工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2026年3月16日; 录用日期: 2026年4月9日; 发布日期: 2026年4月21日

摘要

氟化物作为水体常见污染物, 过量排放导致严重环境与健康问题, 如氟斑牙和骨氟中毒。本文综述了双金属及多金属复合吸附剂在水体氟去除中的研究进展, 聚焦吸附法作为高效、低成本处理技术的优势。常见的双金属体系包括Fe-Al、Fe-Zr、Mg-Al等氧化物/氢氧化物, 以及LDH层状结构; 多金属组合如Mg-La-Fe、Mg-Ce-Mn等通过协同效应提升吸附容量和选择性; 此外, 金属-非金属复合(如Al-Zr改性生物炭)和MOF-on-MOF异质结构(如Ce/Zr-MOF)展现出高比表面积和抗干扰能力。吸附机理主要涉及离子交换、静电吸引、内球络合和表面沉淀, 多金属位点互补显著提高性能, 这些材料均表现出良好的选择性和较好的吸附性能, 克服单一金属的pH敏感性, 适用于复杂水体。未来研究应注重绿色合成、低成本原料和工业应用, 推动氟资源回收与可持续治理。

关键词

多金属吸附剂, 层状双氢氧化物, 金属有机框架, 氟

Research Progress on Bimetallic and Multimetallic Composite Adsorbents for Fluoride Removal from Aqueous Solutions

Yunfei Li¹, Tongfei Sun¹, Sitian Zen²

¹School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

²School of Resources and Safety Engineering, Xingfa School of Mining, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: March 16, 2026; accepted: April 9, 2026; published: April 21, 2026

Abstract

Fluoride, as a common pollutant in water bodies, poses severe environmental and health risks due to excessive discharge, such as dental fluorosis and skeletal fluorosis. This review summarizes the research progress on bimetallic and multimetallic composite adsorbents for fluoride removal from water, focusing on the advantages of adsorption as an efficient and low-cost treatment technology. Common bimetallic systems include Fe-Al, Fe-Zr, and Mg-Al oxides/hydroxides, as well as LDH layered structures; multimetallic combinations, such as Mg-La-Fe and Mg-Ce-Mn, enhance adsorption capacity and selectivity through synergistic effects; additionally, metal-nonmetal composites (e.g., Al-Zr modified biochar) and MOF-on-MOF heterostructures (e.g., Ce/Zr-MOF) exhibit high specific surface areas and strong anti-interference capabilities. The adsorption mechanisms primarily involve ion exchange, electrostatic attraction, inner-sphere complexation, and surface precipitation. The complementarity of multimetallic sites significantly improves performance, demonstrating good selectivity and adsorption efficiency, overcoming the pH sensitivity of single-metal materials, and suitability for complex water matrices. Future research should prioritize green synthesis, low-cost raw materials, and industrial applications to promote fluoride resource recovery and sustainable management.

Keywords

Multimetallic Adsorbents, Layered Double Hydroxides, Metal-Organic Frameworks, Fluoride

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氟是水体中常见污染物,存在范围广,威胁人数众多,其化学活性强、极易与金属形成稳定配合物,氟多以氟离子形式(F^-)存在于自然水体中,其溶解度和存在形式易受 pH、离子强度和共存阳离子(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})影响,其过量排放会造成严重的环境问题[1],且过量摄入会对人体健康造成严重危害;长期摄入超标氟会导致牙齿氟斑和骨骼氟中毒(导致骨质硬化、关节疼痛、骨折风险增加),并可能影响儿童智力发育与内分泌系统[2];高浓度氟对水生生态系统也有毒性影响,影响生物多样性与食物链安全,不过氟既是环境污染物,也是重要的工业资源,氟的主要来源包括含氟矿石(如萤石)、磷肥生产副产物、铝电解和氟化工过程[3]。与此同时,相关工业和矿产开采活动造成的排放,以及含氟工业制品的使用也成为了氟污染的重要来源。因此,多年来,科研工作者们不断在寻求在复杂水体中保持高选择性与稳定性、降低处理成本、实现工业废水中氟的资源化回收。

针对饮用水和废水中的氟,目前主要的处理方法是沉淀法[4],吸附法,膜分离[5],离子交换法和生物法[6][7],其中,吸附法因设备简单、成本可控且易于本地化实施而被广泛研究,吸附法的关键就是吸附剂,金属基吸附剂对比其它碳基吸附剂,生物质吸附剂,矿物类吸附剂往往有着吸附速率更快吸附容量更大的优势[8],近年来研究热点包括金属氧化物吸附剂、层状双氢氧化物(LDH)、双金属或多金属复合材料以及生物炭/碳基负载金属氢氧化物的复合吸附剂[9],通过多重吸附机制配合以提高吸附容量、选择性和抗干扰能力[10]。双金属或多金属复合材料相较于单一金属元素吸附剂,通常有更高的吸附容量,也可通过协同位点提高吸附选择性,这是因为双/多金属体系能在同一材料表面同时提供不同类型的活性位

点(例如金属羟基、氧空位、配位位点)[10],使得氟既可通过配位吸附,也可通过离子交换或表面沉淀被去除[11],从而提高总体去除效率。在含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 等共存干扰离子的复杂水体中,单一金属位点可能被竞争吸附或钙镁沉淀影响,而使用不同金属元素,合理设计后能通过不同吸附位点互补作用,提升抗干能力,维持对氟的选择性和吸附容量,此外,不同金属元素协同的吸附材料也可以通过构筑更多不同形貌结构提升吸附能力。本文将对不同种金属元素复合吸附剂吸附氟进行综述,分析概括不同种类的吸附机理和除氟效果,为后续其他研究提供总结和指导。

2. 双金属及多金属复合吸附剂

针对氟污染的治理,研究者们开发了多种双金属及多金属复合吸附剂,这些材料通过不同金属元素的协同作用显著提升了吸附性能[12]。常见的双金属体系包括铁-铝(Fe-Al)、铁-锆(Fe-Zr)、镧-锰(La-Mn)、镁-铝(Mg-Al)、锆-铝(Zr-Al)、铁-铈(Fe-Ce) [13] [14]等,它们通常以氧化物或氢氧化物复合物的形式出现,能够提供丰富的表面羟基与配位位点,从而增强氟离子的结合能力。还发展了多种层状双氢氧化物(LDH),利用其层状结构和阴离子交换特性实现高效除氟。部分稀土元素(如 La、Ce、Zr)与较廉价的金属元素铁或铝结合形成的复合氧化物,在低浓度氟去除方面表现出优异的选择性[15]。近年来,金属有机框架(MOF)材料,凭借高比表面积和可调控孔道结构,展现出极高的吸附容量,也引起了[16]。除了双金属体系,三金属组合的复合材料也广受关注,例如 Fe-Al-Mg、Fe-Zr-La、Ce-Fe-Al 等组合,它们通过多重活性位点和复杂的表面化学环境进一步增强了吸附容量与抗干扰能力[17]。综述将选择一些常见金属元素组合的材料进行介绍,通过介绍不同的材料类型全面呈现当前研究的格局与发展趋势。

2.1. 金属氧化物/氢氧化物

铁铝复合吸附剂在酸性至中性条件下(pH 3~7)均保持稳定性能,克服了单一铁或铝材料对 pH 敏感的限制,材料结构稳定,经简单处理(如碱洗)可多次重复使用,铁和铝来源广泛、价格低廉,复合材料制备简单,二次污染风险小。

Piyal 等制备了一种新型的绿色合成的铁铝纳米复合材料[18],使用丁香提取液作为还原剂和表面修饰剂与 0.025 M 的氯化铁和氯化铝溶液混合后 70℃加热搅拌,生成黑色沉淀即为表面修饰的铁铝的氢氧化物和氧化物的复合材料,在最佳 pH=4.5 时,25℃下,接触时间为 120 min,初始氟浓度为 25 mg/L 投加量 0.25 g/L,最大吸附容量为 42.95 mg/g,去除率达到 80.4%。其吸附机理为表面羟基与氟离子的交换,以及与丁香提取物提供的羟基,羧基,酮等有机官能团进行配位。

Fe-Zr 复合材料主要以氧化物/氢氧化物复合物和磁性纳米颗粒的形式出现,Fe-Zr 体系因锆对氟的强亲和力与铁的表面羟基协同作用,表现出优异的吸附性能,铁可以作为额外活性位点。Israel 等人通过碱性条件下的共沉淀的方法合成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ 磁性纳米颗粒[19],通过调控铁和锆的摩尔比改善颗粒的吸附效果,通过表征测试发现铁和锆在球形或椭球形的颗粒上均匀分布,而随着锆的增加材料会趋于无定形,其吸附机理主要为电荷吸引和表面羟基交换形成 M-F 键。在酸性 pH 1~7 范围内都保持吸附能力,最佳条件下去除率接近 99%,在 pH=3,室温约 25℃,初始氟浓度为 50 mg/L,吸附在 2 小时内达到平衡,理论最大吸附量为 70.4 mg/L,实验测得的为 69.1 mg/L,共存离子 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 对其吸附影响较小,但 CO_3^{2-} 和 PO_4^{3-} 影响较大。

孔德松等人使用水热法尝试制备了几种不同的二元类水滑石材料 Ca/Al-LDHs (CAL)、Mg/Al-LDHs (MAL)、Mg/Fe-LDHs (MFL)、Ca/Fe-LDHs (CFL),除 Ca/Fe-LDHs 难以稳定形成水滑石结构外,其余三种材料均成功合成[20]。并系统比较了它们的氟吸附性能。合成过程中以硝酸盐为原料,调控 pH 条件(7~13)实现不同阳离子组合的层状结构,通过表征结果显示,呈现片状堆叠形貌和硝酸根插层特征。在氟吸附实验中,Ca/Al-LDHs 表现最优,在初始氟浓度 10 g/L、20℃~40℃条件下仍能保持约 95%的去除率,

最大吸附量达到 240.35 mg/g。动力学分析表明三种材料的吸附过程均符合准二级动力学模型, 说明化学吸附和层间离子交换为主要机制; 等温线拟合显示 Ca/Al-LDHs 符合 Langmuir 模型, 为单分子层均匀吸附, 而 Mg/Al-LDHs 与 Mg/Fe-LDHs 更符合 Freundlich 模型, 体现为多分子层不均匀吸附。类水滑石的主要吸附机制是通过层间插层的 NO_3^- 与水溶液中的 F^- 发生离子交换作用, 同时 OH^- 与 F^- 之间也存在一定程度的交换。其次, 其吸附作用还体现在络合沉淀反应上, 即类水滑石中的阳离子(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+})与 F^- 结合, 生成难溶的沉淀络合物, 从而实现氟离子的有效去除。热力学参数进一步表明 Ca/Al-LDHs 与 Mg/Al-LDHs 的吸附过程为自发进行且吸热, 温度升高有利于反应进行。

王星天等人制备了 Mg-La-Fe 三元金属氢氧化物纳米复合材料。具体方法是以硝酸镁、硝酸镧和硝酸铁为前驱体, 在 90°C 下加碱反应 24 h, 经洗涤、干燥后于 350°C 煅烧得到材料[21]。图 1 和表 1 分别为制备的多种材料的 SEM 图和制备条件与比表面积变化。表征显示, 随着铁含量的增加, 比表面积显著提升, 从 $50.16\text{ m}^2/\text{g}$ (MLF-1) 增至 $203.46\text{ m}^2/\text{g}$ (MLF-3), 随后因颗粒团聚而下降, 分析表明材料中存在氢氧化镁、羟基碳酸镧及部分无定形铁氧化物, SEM 显示其呈块状并被无定形颗粒包围。吸附性能方面, MLF-3 在 pH 7、 25°C 条件下对氟表现出极高容量, 最大吸附量达到 2934.13 mg/g , 远高于传统吸附剂。动力学拟合表明氟的吸附过程符合准二级动力学模型($R^2 > 0.968$), 说明化学吸附和离子交换为主要机制。等温线分析显示氟的吸附数据与 Langmuir 模型($R^2 = 0.9997$)拟合最佳, 表明其为单分子层均匀吸附。机理探讨指出, 镧表面的羟基与氟离子具有强亲和力, 氟通过内球络合机制与材料活性位点形成稳定配位键, 从而实现高效固定。材料再生性良好, 经 5 次循环后氟的去除率仍保持在 89.48%, 显示出较高的循环利用潜力。

Table 1. Preparation conditions, names, and specific surface areas of Mg-La-Fe(O_xH_y) nanocomposite samples [21]

表 1. Mg-La-Fe(O_xH_y) 纳米复合材料样品的制备条件和名称及比表面积[21]

原材料	摩尔比	尿素投加量(g)	样品名称	比表面积(m^2/g)
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{La}(\text{NO}_3)_3$	2:1	10	ML	20.01
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	2:1	10	MF	61.01
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	4:1:1	10	MLF-1	50.16
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	8:1:3	10	MLF-2	70.67
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	12:1:5	10	MLF-3	203.46
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	16:1:7	10	MLF-4	132.58
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2/\text{La}(\text{NO}_3)_3/\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	20:1:9	10	MLF-5	32.46

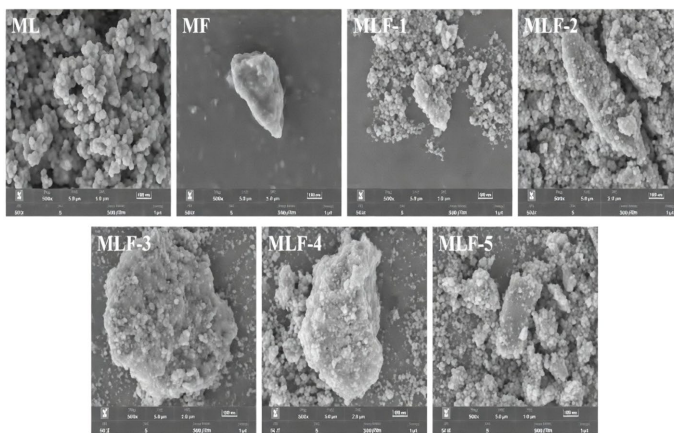


Figure 1. SEM images of MgLaFe(O_xH_y) nanocomposites with different proportions [21]

图 1. 不同比例的 MgLaFe(O_xH_y) 纳米复合材料 SEM [21]

2.2. 金属-非金属复合材料

刘艳芳等人通过对高孔隙菌渣生物炭(HBC)进行金属共沉淀负载制备得到铝锆改性生物炭(AZBC), Al^{3+} 和 Zr^{4+} 在强碱条件下沉积于炭表面[22],使材料由微孔向介孔结构转变(BET由 991.39 降至 $643.90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),其中铝是以 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 形态存在,Zr则以无定形水合氧化物存在,两种金属在炭表面均匀分布,Al-OH与Zr-O振动峰增强.AZBC的除氟主要依赖于表面正电荷驱动的静电吸附以及Al-OH/Zr-OH与 F^- 的离子交换或内球络合作用。实验结果显示该材料对低浓度氟离子具有快速吸附能力,约20 min达到平衡,在初始 $\text{F}^- = 10 \text{ mg/L}$ 、投加 30 g/L 时去除率达90.7%, 25°C 、 35°C 、 45°C 下最大吸附量分别为8.91、11.40、13.76 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,动力学符合拟二级模型,吸附为吸热过程,适用pH范围为3.2~8.9。共存阴离子中 CO_3^{2-} 竞争最强,而 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 干扰较弱。材料用NaOH再生,5次循环后吸附量仅下降约15.9%。

Wilson等人也是通过在碱性条件下使 Mg^{2+} 、 Ce^{3+} 与 Mn^{2+} 同步沉淀并负载于预处理硅藻土表面制得三金属氧化物改性硅藻土(Mg/Ce/Mn-DE)[23],随后经空气氧化、洗涤与 110°C 干燥得到稳定的三金属复合吸附剂。表征结果显示,改性后硅藻土表面孔隙被金属氧化物覆盖,证实Mg、Ce、Mn均成功负载,BET比表面积由 31.89 增至 $35.91 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,有利于提供更多活性位点。该材料在 $0.6 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 投加量、60 min接触时间下对 $10\sim 60 \text{ mg/L}$ 氟溶液的去除率均超过93%,在初始浓度 100 mg/L 时最大吸附量为 12.63 mg/g ,吸附在 $\text{pH} \approx 4\sim 11$ 范围内均保持着 $>91\%$ 的去除效果,动力学符合拟二级模型,等温线以Langmuir拟合最佳。共存阴离子中仅 CO_3^{2-} 对吸附有显著抑制,而 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等影响较小;研究发现 K_2SO_4 是最适宜的再生剂,可有效解吸氟并保持材料性能。三金属氧化物的协同效应显著增强了材料的除氟能力,当pH大于pH等电点($\text{pH} = 5.45$)时,吸附主要通过表面羟基与 F^- 的离子交换实现,而在较低pH下则伴随静电吸附作用。

Mei, Wei等人使用壳聚糖(CS)与聚乙烯醇(PVA)交联成膜,并在碱性条件下引入 La^{3+} 与 Zr^{4+} 形成La-Zr共改性CS/PVA复合吸附剂,具有稳定的金属-聚合物复合结构[24]。双金属的协同负载显著改变了材料的微观形貌,使膜表面由原本的平整结构转变为粗糙多孔形态,FTIR中-OH、- NH_2 与金属离子发生配位,XPS进一步证实了La-O与Zr-O键的形成。在 $\text{pH} 3\sim 7$ 范围内保持稳定性能;等温线符合Langmuir模型,说明其吸附过程以单层化学吸附为主,最大吸附量可达 30 mg/g 。图2展示了CS/PVA-La-Zr的吸附机理,分析表明La-Zr的双金属协同作用显著增强了材料表面的可交换金属-OH位点,吸附主要通过金属-OH/ F^- 的离子交换与金属中心的内球络合共同完成,并辅以壳聚糖质子化 $-\text{NH}_3^+$ 的静电吸附,从而实现快速而高效的除氟。

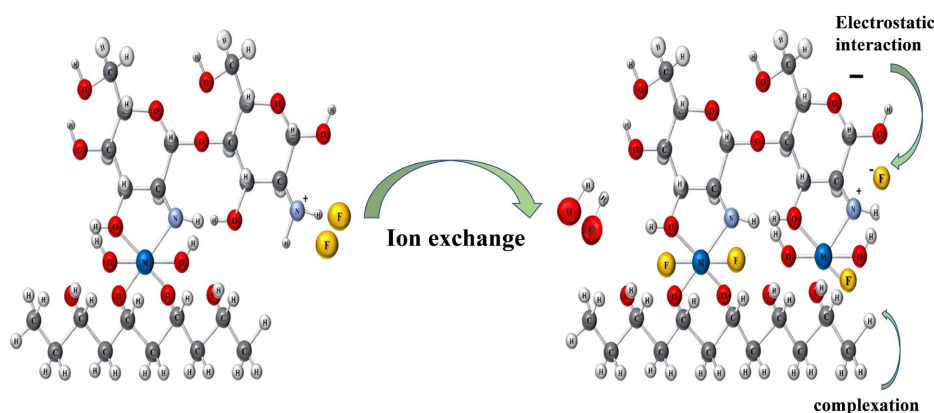


Figure 2. The adsorption mechanism of fluorides by CS/PVA-La-Zr may involve ion exchange, electrostatic attraction, and coordination [10]

图 2. CS/PVA-La-Zr 的对氟化物吸附机制可能为离子交换、静电吸引和配位作用[10]

2.3. 金属有机框架复合材料(MOF on MOF)

MOF 材料自发现以来, 就因其种类丰富, 具有众多的孔隙结构和超高的比表面积, 以及易于功能化的表面, 成为一种热门的吸附材料, 吸引了众多研究者的目光。

Song 和 Yu 等人通过一锅法在 Ce-MOF 表面外延生长 Zr-MOF 构筑异质 MOF-on-MOF 结构[25], 使 Zr^{4+} 与 Ce^{3+} 的金属节点在同一框架中协同分布, 从而显著提升材料的结构稳定性与活性位点密度, 制备流程如图 3 所示。XRD 同时出现 Ce-MOF 与 Zr-MOF 的特征峰, 证明了外层 Zr-MOF 成功生长; BET 测得比表面积达 $386 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、孔径约 2.06 nm, 属于微孔材料, TGA 结果表明其具有良好的热稳定性。该材料在 $\text{pH} = 4$ 条件下表现出快速而高效的除氟能力, Langmuir 最大吸附量高达 164.47 mg/g , 并在 $\text{pH} 4\sim 9$ 范围内保持优异性能, ζ 电位分析 pH 等电点为 4.4; 共存阴离子中仅 PO_4^{3-} 产生显著竞争, 而 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 影响较弱, 显示出良好的选择性。XPS 显示 Ce 与 Zr 的结合能在吸附后发生偏移, 并出现 F1s 峰, 表明吸附过程中形成 Zr-F 与 Ce-F 络合物; 结合热力学与 FTIR 分析, 材料的除氟机理主要包括金属-OH/F 的离子交换、表面静电吸附以及 Zr/Ce 中心的内球络合, 两种 MOF 材料复合后三机制协同赋予其优异的除氟性能。

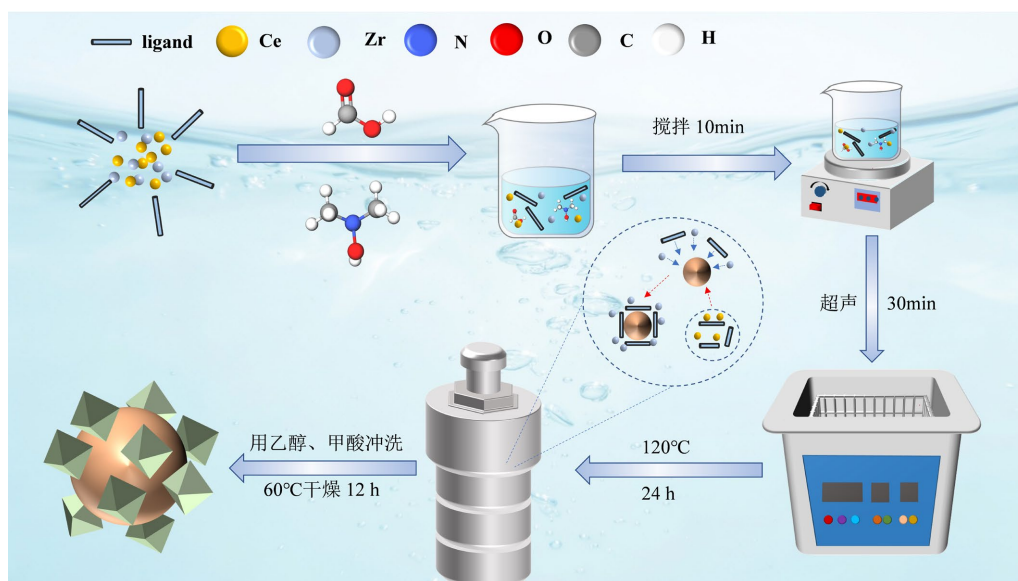


Figure 3. Schematic diagram of MOF(Zr) preparation on MOF(Ce) [25]

图 3. MOF(Zr)在 MOF(Ce)上的制备示意图[25]

类似的, Jian 和 Shi 等人也是采用一样的合成策略, 使用一锅法制备了以 2-氨基对苯二甲酸(ABDC)为有机配体分别构筑 Ce-MOFs 与 Ce/Mn 双金属 MOFs [26], 制备流程如图 4 所示。其中 Mn 的引入在不破坏 Ce-MOF 晶体结构的前提下抑制晶体生长, 使材料由规则双锥结构转变为更粗糙的米粒状微球, 并在 Ce、Mn 均匀分布; XRD 显示两者均具有良好结晶性且 Mn 的掺入不改变 Ce-MOF 的晶相, FTIR 中 Ce-O/Mn-O、-NH、-COO 等特征峰清晰可见, 吸附后 -OH、-NH 峰位发生偏移, 表明表面官能团参与除氟过程。两类材料在 $\text{pH} 3\sim 7$ 范围内均保持高效除氟能力(Ce/Mn-MOFs 的 pH 等电点在 5.87)。双 MOF 的抗干扰性良好, 仅磷酸根产生显著竞争, Ce/Mn-MOFs 的最大吸附量分别可达 185.19 mg/g (323 K), 铈和锰的结合能均发生明显偏移, 并出现 M-F 与 C-F 峰, 结合红外分析结果, 可确定其除氟机理主要包括金属-OH 和 F 的配体交换、质子化 $-\text{NH}_3^+$ 的静电吸附以及 Ce/Mn 中心的内球络合。材料经 NaOH 再生后仍

保持约 70%的除氟效率。

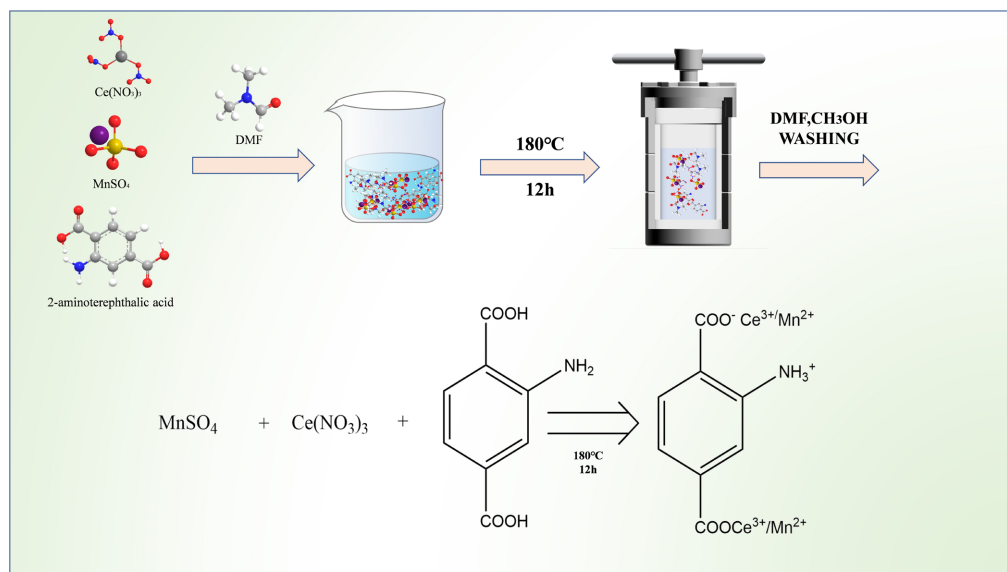


Figure 4. Flowchart of Ce/Mn-MOFs preparation [26]

图 4. Ce/Mn-MOFs 制备流程图[26]

3. 结论

综上所述，双金属及多金属复合吸附剂的除氟机理主要包括离子交换、静电吸引、配位络合和表面沉淀等协同作用。具体而言，材料表面丰富的金属羟基(如 Al-OH 、 Zr-OH 、 La-OH)与 F^- 发生交换，形成稳定 M-F 键。；层状结构(如 LDH)通过层间阴离子(如 NO_3^-)与 F^- 交换实现去除；静电吸附作用一般在低 pH 下更强，低 pH 时材料的 zeta 电位往往更容易呈现为正电荷吸引带负电的氟离子，而多金属复合时，不同金属元素可以调节材料的表面电荷，使得材料在更宽泛的 pH 条件下也能有较好吸附能力；内球络合则利用金属中心(如 Ce 、 Zr 、 La)的高亲和力，形成络合物固定氟。此外，复合材料中不同金属位点的互补(如 Fe 提供额外活性位点， Zr 增强选择性)提升了抗干扰能力，减少共存离子(如硫酸根，磷酸根)竞争。根据 Lewis 酸碱理论， Zr^{4+} 、 Ce^{4+} 、 La^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等高价金属离子均为硬 Lewis 酸，与硬碱 F^- 形成强配位键，强路易斯酸性位点如 Zr^{4+} 、 Ce^{4+} 、 La^{3+} 为氟离子提供高亲和力的内球络合位点，而与 Fe 、 Mg 等与之共存时，后者通过提高比表面积和 $-\text{OH}$ 密度并调制局部电子云，使高价位点的配位活性和可及性显著增强，稀土离子半径较大，掺杂离子半径相对较小 Fe^{3+} 也可使得晶格改变，形成更多表面缺陷和氧空位，提供更多吸附位点，氧空位既作为氟离子吸附的锚点又可通过电子再分配稳定高覆盖度的 M-F 物种，实验证明氧空位含量与除氟性能正相关[27]，这些多机制协同显著提高了吸附容量和选择性，克服单一金属材料的 pH 敏感性和稳定性局限，适用于复杂水体。

4. 未来展望

在推动材料的工业应用和氟资源回收，实现高效、可持续的氟污染治理上，未来多金属复合吸附剂仍面临多重制约因素。第一个重要因素就是成本效益，高价值的稀土元素或复杂前驱体虽能显著提升吸附容量，但其原料成本与制备能耗往往使得成本居高不下，难以满足大规模的水处理，虽然当前已经在探索以各种工业副产品，又或者一些低成本的含大量金属的工业废弃物做前驱体的合成路线，但是其中合成方法仍无法达到足够的绿色环保，有待进一步研究。第二个限制因素是材料的稳定性，直接决定了

在工业应用中的使用情况和寿命, 在长期的浸泡, 搅动, 加上水体中复杂的环境, 总会发生金属溶出或者吸附位点钝化, 吸附剂结构破坏等导致吸附剂损失, 吸附量下降。所以必须要有足够好的抗酸碱能力和结构稳定性。材料再生技术同样是实际使用中的关键环节, 目前常用的强酸、强碱等再生剂不仅成本高、腐蚀性强, 还可能带来二次污染, 所以需要探究更绿色的脱附再生策略, 如使用环境友好型的有机弱酸弱碱。最后则是对多金属吸附剂的处理和也是一个需要考虑的问题, 金属吸附剂在失效后, 如果未能妥善处理, 其吸附的氟包括其本身都可能造成严重的污染, 所以在未来的应用中还需要重点关注材料自身的安全危害, 选用合适的回收方案。

参考文献

- [1] 李凤嫣, 蒋天宇, 余涛, 等. 环境中氟的来源及健康风险评估研究进展[J]. 岩矿测试, 2021, 40(6): 793-807.
- [2] Zhao, X., Zhang, J., Dai, Z., Lei, Y., Liu, X. and Liu, G. (2022) Simple Preparation and Efficient Fluoride Removal of La Anchored Zr-Based Metal-Organic Framework Adsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **10**, Article 108807. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108807>
- [3] 黄忠, 何宾宾, 张险峰, 等. 磷化工体系中氟资源回收工艺的系统协同与集成优化研究综述[J]. 生态产业科学与磷氟工程, 2025, 40(8): 70-74.
- [4] Zhou, Z., Lu, Y., Zhan, W., Guo, L., Du, Y., Zhang, T.C., et al. (2022) Four Stage Precipitation for Efficient Recovery of N, P, and F Elements from Leachate of Waste Phosphogypsum. *Minerals Engineering*, **178**, Article 107420. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107420>
- [5] Rathi, B.S., Kumar, P.S., Rangasamy, G., Badawi, M. and Aminabhavi, T.M. (2024) Membrane-Based Removal of Fluoride from Groundwater. *Chemical Engineering Journal*, **488**, Article 150880. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.150880>
- [6] 王怡可, 李金城, 聂耳, 等. 含氟废水处理技术研究进展[J]. 工业用水与废水, 2026, 57(1): 8-12+58.
- [7] Hegde, R.M., Rego, R.M., Potla, K.M., Kurkuri, M.D. and Kigga, M. (2020) Bio-Inspired Materials for Defluoridation of Water: A Review. *Chemosphere*, **253**, Article 126657. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126657>
- [8] 朱雅娟, 陈志辉, 徐浩元, 等. 多元金属氧化物及其复合材料用于污水除氟的研究进展[J]. 现代化工, 2026, 46(1): 23-8+35.
- [9] Liu, J., Wang, Y., Li, H., Zhang, X., Zeng, M., Cao, B., et al. (2025) Carbonization-Derived Al@Carbon Composite for Efficient Fluoride Elimination: Structural Modification, Selective Adsorption, and Dual Ligand Exchange Mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, **698**, Article 138060. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2025.138060>.
- [10] Wei, Y., Wang, L., Li, H., Yan, W. and Feng, J. (2022) Synergistic Fluoride Adsorption by Composite Adsorbents Synthesized from Different Types of Materials—A Review. *Frontiers in Chemistry*, **10**, Article 900660. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.900660>
- [11] Cheng, Y., Yang, X., Duan, G., Zhang, C., Yang, W., Zhao, H., et al. (2025) Advanced Metal-Contained Composites for Fluoride Removal from Wastewater: Mechanism, Preparation, Properties and Applications. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, **19**, Article 39. <https://doi.org/10.1007/s11705-025-2540-7>
- [12] Musa, N., Allam, B.K., Singh, N.B. and Banerjee, S. (2023) Investigation on Water Defluoridation via Batch and Continuous Mode Using Ce-Al Bimetallic Oxide: Adsorption Dynamics, Electrochemical and LCA Analysis. *Environmental Pollution*, **328**, Article 121639. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121639>
- [13] Yang, L., Tian, X., Liu, Z., Yu, H., Peng, Z., Hai, C., et al. (2024) Performance and Mechanism of Lanthanum-Modified MnO₂ for Defluoridation from Water: The Role of MnO₂ Crystal Forms. *Chemical Engineering Journal*, **492**, Article 152343. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152343>
- [14] Chen, W., Tang, H., Li, H., Zhao, Y., Wang, X., Chen, J., et al. (2023) Efficient Defluoridation of Water by Utilizing Nanosized Ce-Fe Bimetal Oxyhydroxides Encapsulated Inside Porous Polystyrene Anion Exchanger. *Chemical Engineering Journal*, **461**, Article 141820. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141820>
- [15] Ren, C., Zhou, M., Liu, Z., Liang, L., Li, X., Lu, X., et al. (2021) Enhanced Fluoride Uptake by Layered Double Hydroxides under Alkaline Conditions: Solid-State NMR Evidence of the Role of Surface >MgOH Sites. *Environmental Science & Technology*, **55**, 15082-15089. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c01247>
- [16] Tolkou, A.K. and Zouboulis, A.I. (2023) Fluoride Removal from Water Sources by Adsorption on MOFs. *Separations*, **10**, Article 467. <https://doi.org/10.3390/separations10090467>
- [17] Wei, L., Zietzschmann, F., Rietveld, L.C. and van Halem, D. (2021) Fluoride Removal from Water by Ca-Al-CO₃

- Layered Double Hydroxides and Simultaneous Acidification. *Journal of Water Process Engineering*, **40**, Article 101957. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101957>
- [18] Mondal, P. and Purkait, M.K. (2019) Preparation and Characterization of Novel Green Synthesized Iron-Aluminum Nanocomposite and Studying Its Efficiency in Fluoride Removal. *Chemosphere*, **235**, 391-402. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.06.189>
- [19] Águila-Martínez, I., Pérez-Tavares, J.A., González-Aguñaga, E., Cardoso-Avila, P.E., Pérez Ladrón de Guevara, H. and Patakfalvi, R. (2025) Synthesis and Application of Fe₃O₄-ZrO₂ Magnetic Nanoparticles for Fluoride Adsorption from Water. *Inorganics*, **13**, Article 248. <https://doi.org/10.3390/inorganics13070248>
- [20] 孔德松, 程蓉, 邓敏, 等. 不同二元类水滑石对水中氟离子吸附性能研究[J]. 环境科学与技术, 2024, 47(9): 54-64.
- [21] 王星天, 曹亮, 朱俊峰, 等. 镁镧铁三元金属氢氧化物纳米复合材料的合成及对水中氟砷共除的吸附性能[J]. 内蒙古水利, 2024(S2): 16-18.
- [22] 刘艳芳, 高玮, 刘蕊, 等. 铝锆改性生物炭对水体低浓度氟的吸附特性[J]. 环境科学, 2023, 44(4): 2147-2157.
- [23] Gitari, W.M., Izuagie, A.A. and Gumbo, J.R. (2020) Synthesis, Characterization and Batch Assessment of Groundwater Fluoride Removal Capacity of Trimetal Mg/Ce/Mn Oxide-Modified Diatomaceous Earth. *Arabian Journal of Chemistry*, **13**, 1-16. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2017.01.002>
- [24] Mei, L., Wei, J., Yang, R., Ke, F., Peng, C., Hou, R., *et al.* (2023) Zirconium/Lanthanum-Modified Chitosan/Polyvinyl Alcohol Composite Adsorbent for Rapid Removal of Fluoride. *International Journal of Biological Macromolecules*, **243**, Article 125155. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.125155>
- [25] Song, J., Yu, Y., Han, X., Yang, W., Pan, W., Jian, S., *et al.* (2024) Novel MOF(Zr)-on-MOF(Ce) Adsorbent for Elimination of Excess Fluoride from Aqueous Solution. *Journal of Hazardous Materials*, **463**, Article 132843. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.132843>
- [26] Jian, S., Shi, F., Zhu, Y., Jiang, W., Liu, Y., Yang, W., *et al.* (2024) Ce-MOFs and Ce/Mn Bimetallic MOFs for Efficient Fluoride Removal and Their Defluoridation Mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **701**, Article 134938. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134938>
- [27] Liu, W., Liu, P., Yang, Y., Wu, J., Wang, J., Xu, M., *et al.* (2025) Engineering Oxygen Vacancies on Anorthite for Efficient Surface Adsorption of Fluoride. *Surfaces and Interfaces*, **57**, Article 105785. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.105785>