



层状复合金属氢氧化物:结构、性质及其应用

雷立旭^{*,1} 张卫锋¹ 胡 猛¹ Dermot O'Hare²

(¹东南大学化学化工系, 南京 210096)

(²Inorganic Chemistry Laboratory, The University of Oxford, Oxford OX1 3QR, UK)

摘要: 本文评述层状复合金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)的化学及其应用。层状复合金属氢氧化物具有结合紧密的氢氧化物层和处于层间的阴离子,其比较突出的化学性质是可逆的阴离子交换和热分解性质。不过,因为受到氢氧化物层的局限,处于层间的阴离子表现出的特殊化学性质近年来也越来越受到重视。利用上述三个方面的性质,人们发掘了层状复合金属氢氧化物在材料(包括有机无机复合材料)制备、离子交换与有害阴离子脱除、异构体化学分离、化学反应控制、阻燃材料、活性分子储存与缓释、局部化学反应合成、催化剂及催化剂载体等方面的应用。

关键词: 层状复合金属氢氧化物; 阴离子交换; 活性分子存储; 控制释放; 化学分离

中图分类号: O611.64 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2005)04-0451-13

Layered Double Hydroxides: Structures, Properties and Applications

LEI Li-Xu^{*,1} ZHANG Wei-Feng¹ HU Meng¹ Dermot O'Hare²

(¹The Department of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 210096)

(²Inorganic Chemistry Laboratory, The University of Oxford, Oxford OX1 3QR, UK)

Abstract: This paper reviews chemistry and applications of layered double hydroxides (short as LDHs). The LDHs have chemically bonded, therefore pretty rigid hydroxide layers and interlayer anions; and they outstand there because of their marvelous reversible anion-exchange capabilities and thermochemical behaviors. Recently, another aspect has attracted much attention that they constrain the interlayer anions and make them react in special ways, consequently produce selective products. Benefiting from the above three properties of LDHs, researchers have investigated their applications in preparations of various materials (including organic-inorganic composites), anionic exchange and removals of hazardous anions, chemical separations of organic geometric isomers, controls of chemical reactions, storage and control release of biomolecules, preparation of flame retarding materials/additives, catalysts and catalyst supports, and topochemical syntheses.

Key words: layered double hydroxide; anionic exchange; storage of active molecules; controlled release; chemical separation

收稿日期: 2004-12-08。收修改稿日期: 2005-02-08。

江苏省自然科学基金(No.BK2004071)、中国科协-英国皇家学会(The Royal Society)短期研究访问基金(2004)、教育部留学归国人员启动基金(No.教外司留[2003]406)、东南大学科研基金(No.XJ0419159)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lixu.lei@seu.edu.cn

第一作者: 雷立旭, 男, 39岁, 教授; 研究方向: 无机化学与固体化学。

0 引言

虽然层状复合金属氢氧化物(layered double hydroxides, 以下中文简称“层状氢氧化物”, 英文为 LDHs)的第一个成员水滑石(hydrotalcite)是在 1842 年发现的,但其化学组成,即 $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 直到 1915 年才被报道。其结构在最初被认为是由两种金属氢氧化物层堆积形成的(double sheet structure, 源于德文 doppelschichtstrukturen),但是 1968 和 1969 年分别由 Allmann 和 Taylor 完成的晶体结构分析指出实际上金属离子是在同一层中的^[1]。

层状氢氧化物的组成通式可表示为 $[\text{M}_x\text{M}'_y(\text{OH})_{2(x+y)}]^{n+}\text{A}^{n-}_{y/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。其中 M 为二价金属阳离子, M' 为三价金属阳离子, 二者的物质的量之比为 $x:y$; A 是带有 n 个负电荷的阴离子; m 为结晶水量。其中, 常见的二价金属离子 M^{2+} 有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 等, 三价金属离子 M^{3+} 有 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ga^{3+} 、 Co^{3+} 和 Ln^{3+} (稀土金属离子)等。

除此之外, 还存在一类金属离子嵌入 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶格空穴中形成的化合物。其中包括最著名的, 也是唯一的由一价金属锂离子和三价金属离子构成的是 $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}^{n-}_{1/n} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。最近, 牛津大学的 O'Hare 研究组报道了一种新的二价金属离子嵌入一半的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 空穴形成的化合物, $[\text{MAl}_4(\text{OH})_{12}](\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[2]。

需要指出的是, 随着研究的深入, 此类化合物中金属离子已不再局限于 2 种, 不再局限于上列金属离子, 也不再局限于二价和三价金属离子。例如, 已有多个含有 3 种及其以上的金属离子的层状氢氧化物被报道^[3-5]。在特殊情况下, 四价金属离子也可能被包含在层状氢氧化物中, 尽管它可能不在氢氧化物层中。例如, Velu 等曾报道了含有 Zr^{4+} 和 Sn^{4+} 的层状氢氧化物^[6,7], 但后来遭到了质疑^[8]。

层状氢氧化物的层间阴离子似乎可以是任何阴离子。已有的实验表明, 简单的无机阴离子(Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} 等)、各种有机羧酸根^[9,10](包括药物分子^[11])、配合物阴离子^[12,13]、聚合物^[14,15]、甚至 C_{60} ^[16] 和基因^[17]一类的生物活性分子都可以是层状氢氧化物的层间阴离子。

层状氢氧化物具有优良的阴离子交换性能和热化学性能, 已经在离子交换^[18]、水处理^[19]、复合材料^[15]、催化材料^[20]、活性分子存储^[17,21]、阻燃材料^[22]、拓朴化学制备^[23]等方面得到了应用, 是当今国内外研

究热点之一。到现在为止, 已发表了多篇综述文章^[1,9,12,13,15,24-26], 内容涉及合成、结构性能、应用等多方面。因此, 本文不打算对有关文献进行详尽地综述, 只希望从层状氢氧化物的结构与性质的关系出发, 综述其已有的和可能存在的应用及其前景。

1 本文中使用的术语

为了使讨论不致误会, 我们先把本文中使用的术语明确一下。

本文所说的层状复合金属氢氧化物, 是英文 layered double hydroxides 的意译。这类化合物在中文文献中的称呼比较多, 例如层状双金属氢氧化物、层状双羟基氢氧化物(均译自 layered double hydroxides)、类水滑石(hydrotalcite-like)材料、阴离子陶土(anionic clay)等等。考虑到这一类化合物的结构与组成, 我们认为将它们称为“层状复合金属氢氧化物”(简称层状氢氧化物)是比较合适的。因为: (1) 它们肯定具有“层状”结构, 并包括金属氢氧化物层。(2) 它们肯定可以被认为是“复合”的, 包括一种以上的金属离子和至少两种阴离子。例如, 在 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中, 表面上看似只存在一种阴离子 OH^- , 但实际上, 其中 6 个氢氧根配位于金属离子处于层中, 有 1 个氢氧根处于层间^[27]; 其次, 有一类仅有一种金属离子的氢氧化物材料, 具有层状结构^[28-31]和阴离子可交换性^[28]; 也有多于两种的金属离子形成的层状氢氧化物(因此称为“层状双金属氢氧化物”已不再妥帖, 称为“双羟基氢氧化物”更不合适, 因为我们知道在这一类化合物中, 根本不存在任何双羟基结构)。(3) 至于“阴离子陶土”和“类水滑石”, 其中分别包括了隐含概念“阳离子陶土”和“水滑石”, 对于熟悉矿物的人当然不成问题, 但是对于一般的化学工作者似乎不太方便。

为了讨论的方便, 我们把具有组成 $[\text{M}_x\text{M}'_y(\text{OH})_{2(x+y)}]^{n+}\text{A}^{n-}_{y/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 的层状氢氧化物记作: $\text{M}_x\text{M}'_y\text{A}$ (其余类推)。例如, $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 记作 Mg_2AlNO_3 ; $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 记作 LiAl_2Cl ; 水滑石 $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 则记作 Mg_3AlCO_3 。对于层状氢氧化物, 下文中, 如果需要的话, 对特定的某一种化合物, 使用英文缩写 LDH, 对于一类化合物则缩写为 LDHs。

文献中, 层状氢氧化物也被称为嵌入化合物或插层化合物(intercalation compounds, intercalates), 把层状氢氧化物的阴离子交换(anionic exchange)反应

称为嵌入反应(intercalation reaction),把相关的化学称为嵌入化学(intercalation chemistry)。因为在许多情况下,阴离子的交换嵌入过程会使层状氢氧化物的层间距增大,好像是被撑开了似的,而层间阴离子像柱子(pillar)一样,因此也有人把嵌入化合物称为柱撑材料(pillared materials)。此外,因为在层状氢氧化物的化学中,主要涉及的化学作用是属于比较弱的静电作用、氢键和分子间力,在化学上属于超分子化学的范畴,按照超分子主客体化学的概念,一般地,人们把有氢氧化物层构成的框架称为主客体(host),把层间阴离子称为客体(guest)。因此,对于层状氢氧化物, $M_xM'_yA$, 本文中把主体记作 $M_xM'_y$ -host, 客体则直接使用其名称、缩写或分子式。

在层状材料的交换反应中,有些时候可以观察到一些结晶良好的不完全交换的中间产物^[32-35],这种现象在文献中被称为交换反应的阶段性(staging)。图1表示了各个阶段产物的名称和可能结构。实验上,可以通过测定阶段产物(stage intermediate)的层间距来确定其位于哪个阶段。如果一阶产物(first stage intercalation compound, 即阴离子完全交换的产物,其中只有一种阴离子)的层间距为 d_1 , 起始反应物的层间距为 d_0 , 则二阶产物(second stage intercalation compound) 的层间距为 d_1+d_0 ; 三阶产物(third stage intercalation compound) 的层间距为 d_1+2d_0 。其他依此类推。

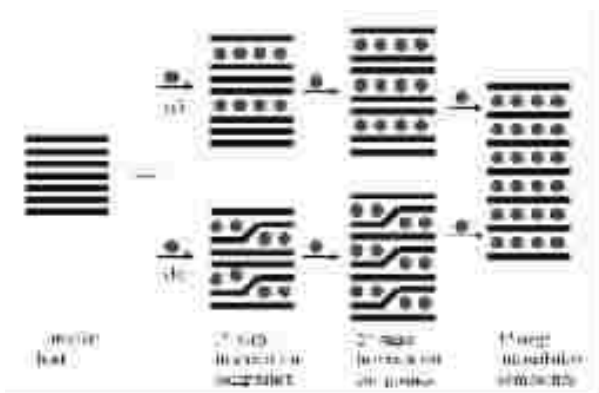


图1 层状材料嵌入反应过程中阶段产物的形成: 分别由 Rüdorff^[36](a)和 Daumas and Hérold^[37](b)提出的模型

Fig.1 Schematic diagram showing the formation of the staged intercalation compounds for lamellar hosts: (a) model proposed by Rüdorff^[36]; (b) model proposed by Daumas and Hérold^[37]

2 层状氢氧化物的结构特征

2.1 层状氢氧化物的基本结构特征

到现在为止,有关层状氢氧化物的精确的结构知识主要来自于几个层间阴离子为简单无机阴离子单晶X射线衍射结构分析,以及一些计算机模拟的结果。这是因为层状氢氧化物,特别是含有有机层间阴离子的层状氢氧化物,层间阴离子处于一种无序运动的状态,有关层间阴离子排布情况的了解非常有限^[38]。

一般认为,层状氢氧化物具有如图2所示的层状结构,其中包括氢氧化物层(图中重迭八面体部分)和层间成分两部分。氢氧化物层由6个氢氧根配位于金属离子形成的八面体相互共享6个棱在晶体学 ab 平面上无限扩展而形成(如图3所示);而层间成分包括阴离子(图2中的小球)和一些水分子(为简便起见,已略去)。

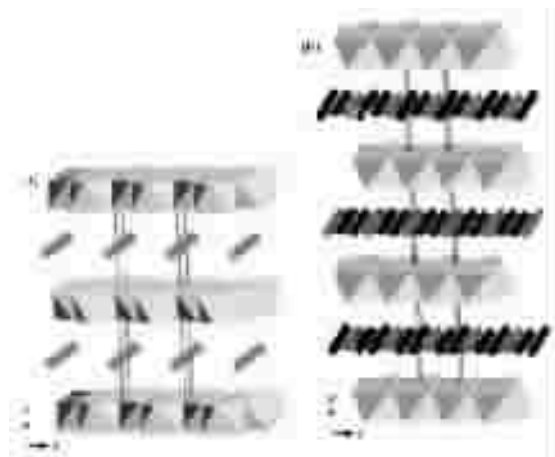


图2 层状氢氧化物的层状结构(为清楚起见,已略去层间水分子)^[1]

Fig.2 Layered structure of (a) hexagonal (b) rhombohedral layered double hydroxide (water molecules omitted for clarity)

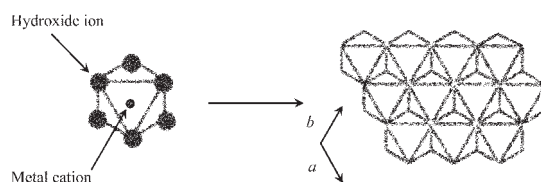


图3 LDH 氢氧化物层中 $[M(OH)_6]$ 八面体(左),八面体棱的共享和层的形成(右)^[39]

Fig.3 Formation of hydroxide layer in LDHs and edge-sharing of octahedral $[M(OH)_6]$ (left)

晶体学上,层状氢氧化物的堆积方式可以有六方(hexagonal, 图2a)和斜方(rhombohedral, 图2b)两

种,它们的不同主要在于,六方结构是 ABAB 堆积方式,斜方结构则是 ABCABC 堆积方式。因此,晶胞参数中 c 的值,对六方结构是 2 倍的层间距,斜方结构中则是 3 倍的层间距。例如, $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 能够以六方和斜方两种形式存在,它们都具有很好的阴离子交换性质,尽管斜方结构似乎不能得到晶态的阶段交换产物^[33]。

2.2 层状氢氧化物中的化学作用

从化学键的角度看,层状氢氧化物的氢氧化物层是由每个氢氧根用配位键桥联 3 个金属离子形成的,内部作用比较强烈;而阴离子与氢氧化物层的作用力包括静电引力、氢键(起主要作用)和 van der Waals 力,鲜有强烈的共价键作用。因此,在层状氢氧化物的阴离子交换反应中,阴离子很容易被外来的阴离子交换,并且在反应过程中氢氧化物层可以不受破坏地保留下来。

此外,由于层间阴离子与氢氧化物层之间作用力的特征主要是静电引力的,正如一些计算机模拟所指出的,阴离子的负电中心和水分子将尽量靠近氢氧化物层。例如,关于 Mg_3Al 对苯二甲酸盐和 Mg_2Al 肉桂酸盐的分子动态学(molecular dynamics)模拟发现,起初随机摆放的水分子随着时间的推移

逐步向氢氧化物层迁移。图 4 给出了它们在 300 K, 40 ps 时晶胞内的分子的排布情况。

2.3 层状氢氧化物中的层间阴离子

层间阴离子可以采取单层结构,如图 4a 中对苯二甲酸根,也可以采取双层结构,如图 4b 中的肉桂酸根。一般地,在两端有带较高负电荷的基团存在的阴离子可以形成单层结构,因为它们可以与氢氧化物层直接作用形成氢键,或有较强的静电作用;而负电荷集中在在一边的阴离子只能形成双层结构。

一般地说,对于阴离子排布为单层结构的层状氢氧化物,其层间距是氢氧化物层厚、阴离子与氢氧化物层的上下两个氢键区的厚度(以上总共大约 0.75 nm 厚)和层间阴离子在取向方向的长度和(如图 5)^[10]。例如,对苯二甲酸根的嵌入化合物层间距基本上遵从如上加和规则;对于一些负电荷集中于阴离子一侧的层间阴离子,由于它们一般形成双层结构,由阴离子决定的部分层间距一般小于阴离子在取向方向上长度的 2 倍,但肯定大于阴离子的长度。当然,在作这种讨论时,我们必须时刻记住,层间阴离子在不停地运动着,很难时刻保持同一种姿势。

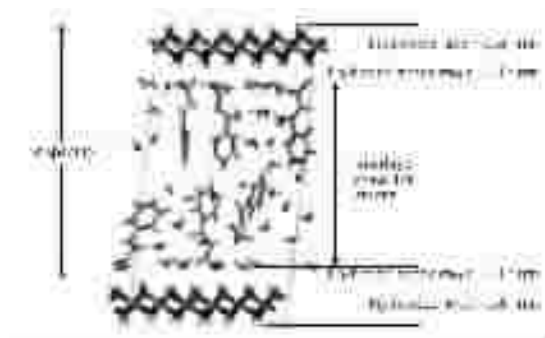
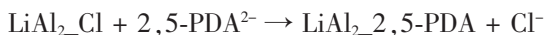


图 5 层状氢氧化物的层间距

Fig.5 Calculations on interlayer spacing in LDHs^[42]

2.4 层状氢氧化物的结构表征

层状氢氧化物的 XRD 图谱具有非常显著的特征,即在强度 $\sim 2\theta$ 图中低角度一侧,存在 3~4 个几乎是等间距排列的衍射峰(图 6)。其中,第一衍射峰的 d 值近似代表了其层间距。因此,由于阴离子的大小不同,不同阴离子插入到层间可能会引起非常显著的层间距的变化。这一现象可以用 XRD 图谱直观地表达出来。例如 LiAl_2Cl 和 2,5-PDA²⁻(2,5-吡啶二甲酸根)的反应:



反应物和产物的 XRD 图谱如图 6 所示,它们相互不包含对方的衍射峰表明离子交换基本上是完全的。这一特点使得 XRD 几乎成了本类研究的必备手段,

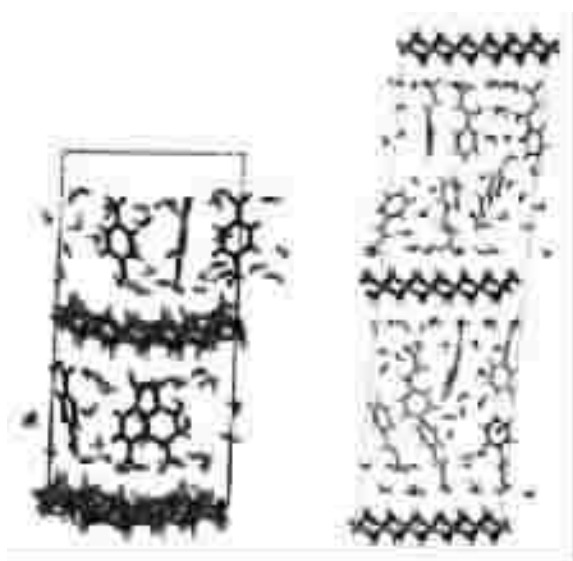


图 4 300 K 时, Mg_3Al 对苯二甲酸盐(a)和 Mg_2Al 肉桂酸盐(b)在 40 ps 时的分子动态学模拟结果的快照

Fig.4 Snapshot of simulation cells, following 40 ps of molecular dynamics at 300 K, containing (a) Mg_3Al -terephthalate with 64 water molecules^[40]; (b) Mg_2Al -cinnamate with 30% of water^[41]

许多情况下,XRD 可以比较确切地说明发生了什么样的反应,而且根据前文所述的加和规则也可以得知阴离子在层间的大致取向。

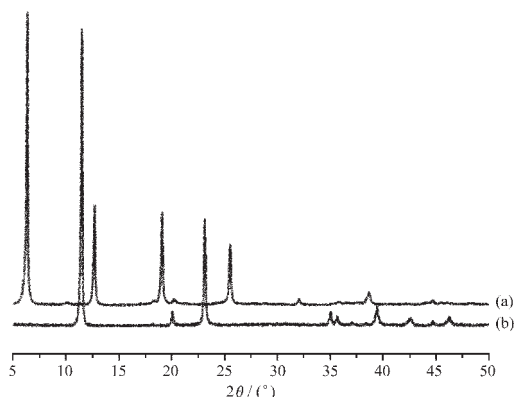


图6 $\text{LiAl}_2_{2,5}\text{-PDA}$ (a)和 $\text{LiAl}_2_{2,5}\text{-Cl}$ (b)的XRD图

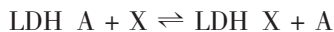
Fig.6 XRD patterns of $\text{LiAl}_2_{2,5}\text{-PDA}$ (a) and $\text{LiAl}_2_{2,5}\text{-Cl}$ (b)

其他表征手段中,热分析技术的应用是非常广泛的。微观表征手段中,X-射线吸收谱表征技术,如XANES^[43-45]、EXAFS^[44-48];小角X射线散射(SAXS)^[49,50];电子显微技术如SEM^[25,51,52]、TEM^[50]、AFM^[53];Mössbauer^[8,13]、MAS NMR^[7,54-56]技术都被用于层状氢氧化物的表征。此外,传统的IR、UV技术对层间阴离子的存在形式也可以在一些情况下给出结论性的指示,这里就不再赘述了。

3 层状氢氧化物的阴离子交换性质及其应用

3.1 层状氢氧化物的阴离子交换性质

我们已经指出,由于层状氢氧化物的结构特征,层间阴离子很容易被外来阴离子交换。这就是层状氢氧化物的重要性质——阴离子交换性质。其交换过程可以用以下方程式表示:



式中A和X分别代表两种不同的阴离子。这类反应通常属于液固相反应,其中层状氢氧化物处于固相,自由阴离子处于液相。

热力学上,推动上述反应进行的作用包括:(1)两种阴离子与氢氧化物层的作用力大小的差异;(2)两种阴离子和溶剂的作用力差异;(3)层间阴离子之间的超分子相互作用。因此,宏观上或整体上讲,阴离子的电荷大小及其分布、阴离子在溶剂中的溶解性都会影响上述反应的进行。这就形成了层状氢氧化物阴离子交换的方向性。

就已有的动力学^[35,57-59]和热力学^[60,61]实验数据看来,层状氢氧化物的阴离子交换反应速度比较快,属于热力学控制的反应。但这不排除在控制条件下获得部分交换的中间产物——即所谓阶段产物(staging product)的可能性。例如,Fogg曾研究了几个二羧酸阴离子与 $\text{LiAl}_2\text{-Cl}$ 的交换反应,结果发现这类反应在几分钟内就可完成。但是,当他们通过使用缓慢滴加羧酸阴离子的办法,使用EDXRD(energy dispersive X-ray diffraction,能量色散XRD)技术原位观察这些反应时,结果发现它们首先形成二阶产物(second stage intermediate),然后才继续反应形成阴离子完全交换的最终产物——一阶产物(first stage product)^[62]。

3.2 层状氢氧化物的选择性阴离子交换作用

我们已经指出,层状氢氧化物的阴离子交换反应是热力学控制的,而且由于阴离子与氢氧化物的作用力差异、阴离子与溶剂作用的差异以及层间阴离子的超分子作用的影响,某种阴离子可能比另外一种更容易嵌入层间。这就是本文所谓的阴离子选择性交换作用。

3.2.1 阴离子选择性交换反应的实验观察

阴离子交换作用的选择性来源于嵌入物的热力学稳定性。这可以从能量色散XRD对等物质的量混合的 $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、邻苯二甲酸根(phthalate,P)和对苯二甲酸根(terephthalate,TP)反应的观察看出^[59]。虽然在最初两种阴离子都进入了层状材料的层间,形成 $\text{Ca}_2\text{Al-TP}$ ($d=1.34\text{ nm}$)和 $\text{Ca}_2\text{Al-P}$ ($d=1.48\text{ nm}$)的混合物,但是由于对苯二甲酸根具有更高的亲和力,所以随着反应的进行,邻苯二甲酸根离子又逐渐地被对苯二甲酸根离子驱逐出去(图7)。

3.2.2 阴离子与氢氧化物层的作用

阴离子与氢氧化物层的作用主要有氢键和静电作用两种。氢键是层间阴离子的电负性原子,如氧、氮与氢氧化物层表面的氢原子形成的,而静电作用是层间阴离子和带正电的氢氧化物层之间的作用。很明显,层间阴离子与氢氧化物层之间形成的氢键数目越多,层间阴离子的电荷密度越大或偶极矩越大,它们之间的作用就越强。例如,对于不同种阴离子交换反应的实验,特别是对一些简单的高对称性的无机阴离子的实验表明,如果使用同一种金属氢氧化物层,把它作为主客体化学反应的主体,一般而言,一价阴离子比较容易被二价阴离子交换出来。

不过,对于同价离子,情况似乎不是那么简单。

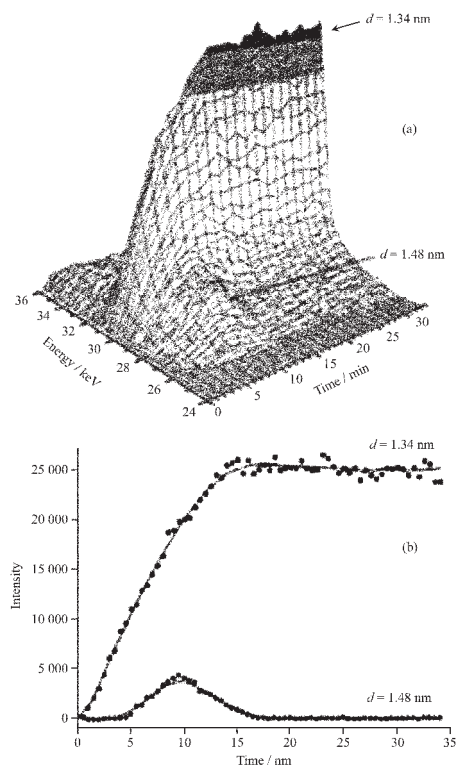


图 7 等物质的量混合的 $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$ 、邻苯二甲酸根和对苯二甲酸根反应过程的时间分辨原位 EDXRD 图谱(a); 下图(b)中, $\blacksquare$ 和 $\bullet$ 分别表示对苯二甲酸根和邻苯二甲酸根插入形成物的(002)面的衍射强度^[59]

Fig.7 (a) Time resolved *in situ* EDXRD diagram of the reaction of equimolar mixture of $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$, phthalate and terephthalate; (b) Integrated intensities of 002 diffraction of $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{TP}$ ($\blacksquare$) and $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{P}$ ($\bullet$)

例如, Bontchev 等的研究表明^[63], 对于 Cl^- , Br^- , I^- 和 NO_3^- 离子, $\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_6$ 其阴离子交换顺序为:



Ikeda 等曾报道^[64], *D*-, *L*-组氨酸与 $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6$ 的交换表明, *L*-组氨酸具有更快的交换速度和更大的亲和力。

最近几年, 牛津大学的 O'Hare 研究组对有机羧酸的几何异构体进行了广泛的研究。结果表明, 不同的几何异构体对 LDH 氢氧化物层的亲和力不同, 在一些情况下, 这种亲和力的不同会导致非常有效的异构体分离效果。该效果可以被发展成非常有效的分离化学手段。例如, 当 $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$ 与邻苯二甲酸根和对苯二甲酸根的等物质的量混合物溶液反应时, 对产物的化学分析表明, 最终存在于层间的阴离子超过 95% 是对苯二甲酸根离子^[59], 这说明层状氢氧

化物对对苯二甲酸根离子具有良好的选择性。

这种选择性似乎与 LDH 主体关系不大, 而且与研究方法基本无关。例如, Fogg 等曾研究了 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6$ 与苯二甲酸的反应, 结果发现选择性顺序与 $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{OH})_6$ 是一样的^[65]。Li 等发现, 如果把 $\text{Zn}_2\text{Al}_2(\text{OH})_6(\text{CO}_3)$ 热解产物在苯二甲酸盐存在下水合, 苯二甲酸的异构体可以被吸收在 $\text{Zn}_2\text{Al}_2(\text{OH})_6$ 中, 其选择性顺序仍不发生变化^[66]。Bontchev 等曾研究了 Cl^- , Br^- , I^- 和 NO_3^- 在离子交换、水热合成以及 LDO 水合三种情况下的反应, 结果表明三种方法也对选择性顺序不发生太大的影响^[63]。

更多的关于具有多种几何异构体的羧酸的选择性研究表明, 这种选择性是普遍的。例如, 我们曾研究了具有 6 个几何异构体的吡啶二甲酸、吡啶甲酸以及 11 种一取代苯甲酸, $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CO}_2^-$ ($\text{X}=\text{CH}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{OH}, \text{OCH}_3, \text{CO}_2\text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{N}(\text{CH}_3)_2, \text{NO}_2, \text{COO}^-$) 与 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}$ 的选择性嵌入化学反应^[67,68]。通过分析各种可能的异构体对的等物质的量异构体混合物与 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}$ 的反应, 我们可以得到如下结论:

(1) 无论何配比, 对称性较高的异构体, 如 2, 5-吡啶二甲酸、4-吡啶甲酸、对位取代的苯甲酸对 $\text{LiAl}_2(\text{OH})_6$ 主体的亲和力总是最大的。

(2) 选择性似乎与阴离子在层间的排布有关。对于双层结构的阴离子排布, 基本上阴离子偶极矩的增大会增加其对氢氧化物层的亲和力。例如, 在无额外氢键存在的一取代苯甲酸异构体的实验中, 通常偶极矩的顺序就是其对层状氢氧化物亲和力的顺序。有意思的是, 在氟代苯甲酸的竞争反应中, 3 个异构体的电负性相似, 它们的竞争力也比较接近; 而溴代苯甲酸的 3 个异构体电负性相差较大, 竞争力也有了较大的区别^[68]。

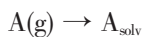
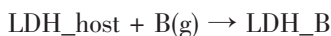
(3) 可能生成的氢键数目和强度基本上决定了形成单层结构嵌入物的阴离子的亲和力顺序。例如, 在吡啶二甲酸(PDA)的实验中, 异构体的亲和力顺序为: 2, 5-PDA > 2, 4-PDA > 3, 5-PDA > 3, 4-PDA^[67]。这与它们可以形成氢键的数目与质量顺序刚好相同: 2, 5-PDA 可以形成 4 个 O-H-O 氢键, 2, 4-PDA 为 3 个 O-H-O 氢键, 3, 5-PDA 为 2 个 O-H-O 氢键和 1 个 O-H-N 氢键, 3, 4-PDA 虽然也可以形成 2 个 O-H-O 氢键和 1 个 O-H-N 氢键, 但由于 N 处于一个不太容易达到的位置, 氢键非常可能不会如 3, 5-PDA 的牢固。如果我们注意到形成双层结构嵌入物的异构体一般都只能形成 2 个 O-H-O 氢键, 结论(2)也就容易理解

了。在一取代苯甲酸的实验中,我们也发现了类似现象。例如,2-氨基苯甲酸的氮原子显然比3-氨基苯甲酸的更接近氢氧化物层;而二甲氨基苯甲酸由于甲基的空间阻碍作用的存在,就不那么容易与氢氧化物层的氢形成氢键。我们相信,这可能就是2-氨基苯甲酸比3-氨基苯甲酸具有更强竞争力的原因(在它们的竞争产物中,2-氨基苯甲酸占了76.6%);而2-和3-二甲氨基苯甲酸的竞争反应中,尽管二者偶极矩相差较大(分别为7.66和12.45),仍有25.5%的2-二甲氨基苯甲酸根在产物中。同样地,在羟基苯甲酸、甲氧基苯甲酸以及苯二甲酸一甲酯的例子中,邻位异构体相对于间位异构体都具有较高的竞争力(邻位异构体分别占据了嵌入阴离子的46.4%,48.9%和40.1%)。2-羟基苯甲酸与2-氨基苯甲酸相比,竞争力同比下降可能与前者可以形成分子内氢键有关^[68]。

(4) 温度对异构体竞争力有影响,但是并不存在简单明了的规律^[69]。

3.2.3 溶剂与阴离子之间的作用

有关溶剂对层状氢氧化物的影响的研究不多,但是根据物理化学原理,我们可以把层状氢氧化物的交换过程看作气态阴离子A、B分别嵌入LDH_host及其溶剂化过程的和:



因此,溶剂与阴离子的作用(溶剂合作用)会对嵌入反应发生非常重要的作用。例如,Fogg等^[69]曾研究了萘二磺酸、萘二甲酸和苯磺酸在不同溶剂中的选择性阴离子交换反应,结果发现,在不同的溶剂中,几种异构体的竞争力有一定的变化。

溶剂对LDH_host选择性的影响也可以通过阴离子盐的溶解度表现出来,因为我们知道物质溶解的推动力之一就是溶剂合作用。实际上,溶解度的影响已在一些体系中得到了反映。例如,Chatelet等认为^[70]经焙烧的 $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{CO}_3)_2$,即 $\text{Mg}_2\text{AlO}_{3.5}$ 对 CrO_4^{2-} 的亲合力高于 SO_4^{2-} ,就源于铬酸盐的溶解性较低。

3.2.4 层间阴离子之间的超分子作用

相对于其他方面的研究,层间阴离子之间的超分子作用研究极少。不过,在一些关于选择性嵌入化学的研究中,我们的确可以看到其起作用的影子。例如,吡啶二甲酸的研究呈现了非常有意思的结果。一

是2,5-PDA的竞争力奇强,在100℃下的反应中,它都占据了90%以上的比例;二是两个羧基都处于间位的异构体,即2,4-PDA和3,5-PDA似乎有一定的亲水性。特别突出的是,2,4-PDA和3,5-PDA的竞争反应中,尽管3,5的竞争能力应该比2,4-PDA差很多(因为竞争力顺序为2,4-PDA>2,6-PDA>3,5-PDA),但是实验结果却显示2,4-PDA只占据了49.8%,3,5-PDA的竞争力居然和2,4-PDA相当。同样地,在羧基处于邻位的两个异构体,2,3-PDA和3,4-PDA,尽管它们在竞争力顺序中分别处于第二位和最后一位,它们的竞争产物中3,4-PDA仍占据了11.3%。此外,3,4-PDA似乎与2,5-PDA和3,5-PDA不相容,在双组分竞争产物中,它分别只占据了不到3%的份额。这种相容和相憎的特征也表现在了多组分竞争反应中^[67]。

Rhee等曾报道了不同起始浓度对比对选择性的影响。通过改变反,反-和顺,顺-己二烯二酸根的起始摩尔比,然后检测产物中嵌入的异构体摩尔比,最后以反,反-异构体的摩尔分数作图,得到了一条S形曲线(图8)^[71]。

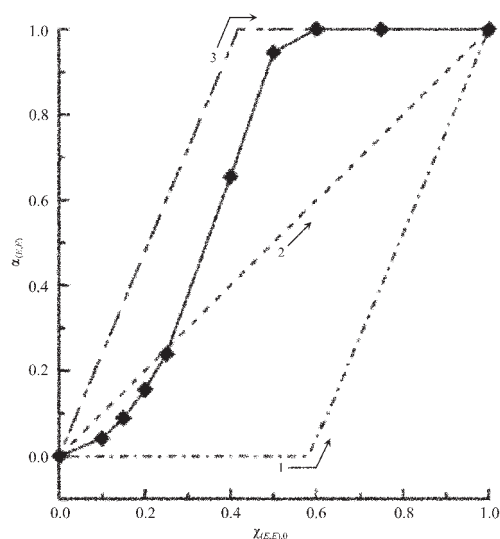


图8 溶液中反,反-己二烯二酸根的起始摩尔分数 $\chi_{(E,E),0}$ 对嵌入的反,反-己二烯二酸根的摩尔分数 $\alpha_{(E,E)}$ 的图

Fig.8 Plot of mole fraction of (E,E)-muconate in the interlayer, $\alpha_{(E,E)}$ as a function of mole fraction of initial (E,E)-muconate in the solution, $\chi_{(E,E),0}$

如上实验结果说明层状氢氧化物的选择性与起始物质的量比有关,因为在该S形曲线上我们可以明确地看到曲线的走向趋向于优势组分,而非具有更大亲和力的组分。也就是说,在本实验中,当有优

势组分存在时,处于劣势的组分无论其竞争性如何都将被排斥。而这种排斥的根源,我们认为来自于它们在超分子作用方面的差异。

如上两个结果说明,超分子相互作用的确会影响层状氢氧化物的对阴离子异构体的选择性。

3.3 层状氢氧化物阴离子交换性质的相关应用

3.3.1 层状氢氧化物的制备

层状氢氧化物的阴离子交换化学的第一个应用是制备各种具有不同阴离子的嵌入化合物。有关这方面的研究请见文献^[1,9,12,13,15,18,24-26]。

由于层状氢氧化物的结构稳定性,其中金属离子、层间阴离子可以在相当大的范围内变化,可以预料,在未来几年里,以层状氢氧化物为基础的材料合成工作将会得到发展。

3.3.2 有机无机复合材料制备的新方法

通过原位聚合(*in situ* polymerization)、直接嵌入(*direct intercalation*)、重组过程(*restacking process*)合成的聚合物/层状氢氧化物有机无机复合材料复合了各组分的性能,并且该性能可以通过改变层间的阴离子加以调控^[15]。其合成的基本途径如图 9 所示:

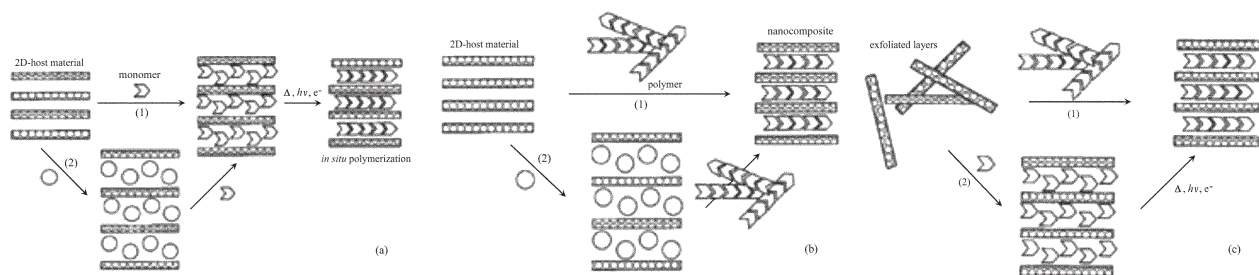


图 9 有机无机复合材料合成途径示意图

Fig.9 Schemes for preparation of polymer intercalated LDHs (a) Monomer exchange and *in situ* polymerization, (b) direct intercalation, (c) restacking process

3.3.3 储存生物活性分子

DNA 或者生物活性分子嵌入到氢氧化物层间,可以得到储存。例如,Choy 等用离子交换法将 DNA 嵌入到层状氢氧化物层间,实现了 DNA 的储存^[21](图 10)。

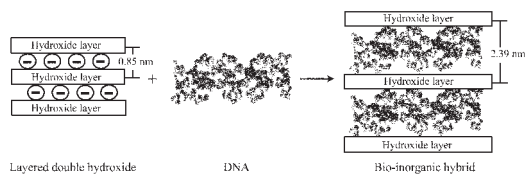


图 10 $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{NO}_3)_6$ 中 NO_3^- 与 DNA 的离子交换过程

Fig.10 Exchange of NO_3^- in $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{NO}_3)_6$ by DNA

3.3.4 控制释放药物分子

药物分子的包裹和控制释放是药物研究领域具有挑战性的研究方向。利用层状氢氧化物的阴离子可逆交换性质,将药物分子引入层间,然后在适当条件下通过合适的反应再有控制地释放出来。因此,层状氢氧化物可以作为药物载体,并构成一种新型的缓释手段。例如,对布洛芬(异丁苯丙酸,ibuprofen)、萘普生(甲氧萘丙酸,naproxen)、二氯苯二磺酰胺(diclofenac)等药物在 $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中的可逆嵌入行为研究表明 LDH 的离子交换过程及插层组装产物可作为新型药物控制释放体系^[11]。再如,顺

铂-DNA 模型分子 $\text{cis}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(5'-\text{GMP})_2](5'-\text{GMP}5'-\text{单磷酸鸟苷})$ 可交换嵌入层状氢氧化物 $[\text{Zn}_{0.68}\text{Al}_{0.32}(\text{OH})_2](\text{NO}_3)_{0.32}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ 中。光谱数据证实插入层间的顺铂-DNA 模型分子结构不变^[72]。

3.3.5 基于选择性嵌入反应的分离化学

从 $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3$ 与邻苯二甲酸根和对苯二甲酸根^[59],以及 $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}$ 与吡啶二甲酸根 6 个几何异构体离子^[67]或多种一取代苯甲酸根等反应^[68]的结果可以看出,只要这些异构体阴离子在结构、偶极距和电荷分布方面有明显的差异,则层状氢氧化物具有相当高的对几何异构体阴离子的分离效率。

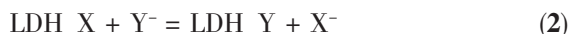
本文部分作者曾详细研究了使用 LiAl_2Cl 作为起始原料,分离提纯 2,6-萘二甲酸的可能性。实验结果表明,这种方法基本可行,也建立了一个可用于工业生产的循环。

3.3.6 反应控制技术

将上述分离化学与某些阴离子参与的合成化学反应耦合,可以造成一种反应物或产物之一与其它反应主体分离开来的效果,从而使反应朝着指定的方向进行。根据耦合反应的方式,我们把这种反应控制技术分为三类,即反应-嵌入分离技术、控制释放-反应技术和嵌入-原位反应技术。

3.3.6.1 反应-嵌入分离技术

对于如下有阴离子参与的反应(1)和层状氢氧化物的阴离子交换反应(2):



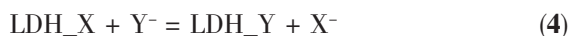
如果我们能够将这两个反应耦合起来,就可以得到如下的反应:



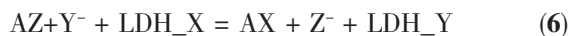
这样做的好处有:(a) 可以提高反应(1)的完全程度,因为其产物之一被嵌入到层状氢氧化物的层间了,降低了溶液中的产物的浓度,推动反应向右进行;(b) 分离容易,层状氢氧化物及其各种交换产物都是固体,可以简单地通过过滤把反应产物分离开来。

3.3.6.2 控制释放-反应技术

对于通过 LDH 交换嵌入反应(控制释放反应)(4)和阴离子参与的反应(5)



将这两个反应结合起来,得到如下反应:



这样可以通过控制释放,使反应(5)有控制地进行。对于因为反应物的稳定性或者其他原因需要控制化学反应速度的情况,这将是一个有效的方法。

3.3.6.3 嵌入-原位反应技术

通过把反应物嵌入到层状氢氧化物层间,然后使它们在层间反应,可以使反应物经受氢氧化物层的约束,这样可以带来拓扑化学反应控制的效果。这将在后文第6节中叙述的反应中得到体现,这里不复多言。

3.3.7 催化剂

层状氢氧化物可以作为固体碱催化剂或催化剂载体应用于多种催化反应中,这一点已得到了相当多的研究^[73]。近年来人们发现,层状氢氧化物被交换进入一些阴离子后,可以成为一种相当有效的催化剂^[74]。例如,de Vos 等发现,WO₄²⁻交换的层状氢氧化物具有很好的催化溴氧化反应的能力^[20];刘继光等发现将含过渡金属 Ni、Co 的钨磷杂多化合物引入 Zn/Al 氢氧化物中后,形成的化合物显示出特征的强酸催化性能^[75];胡长文等也发现 Zn₂Al 杂多酸类化合物具有比 HY 型分子筛更强的酸催化活性。

有意思的是,Choudary 等利用层状氢氧化物的阴离子交换性,获得了一种含有 PdCl₄²⁻、WO₄²⁻和 OsO₄²⁻等三种阴离子的镁铝氢氧化物三效催化剂^[76]。

他们发现,该催化剂在 H₂O₂ 与烯烃加成时可以使收率达到 80%以上,并且对映过量可以达到 98%。

3.3.8 阴离子交换作为一种有害离子的去除方法

层状氢氧化物的阴离子交换性能也被用作除去有害阴离子的交换剂。例如,已有研究考虑了放射性废物中的 TcO₄⁻和 ReO₄⁻吸附^[77,78],过营养废水中磷酸盐的脱除^[79-81],据称使用层状氢氧化物与混凝土的混合物脱出废水中磷酸盐有较好的效果^[82];制革废水中的铬酸盐的吸附^[83-86];苯甲酸根的吸附^[87],飞灰沥出液中 B、Cr、Mo、Se 的脱除^[88],SeO₃²⁻的脱除^[89,90],对苯二甲酸根的脱除^[91],杀虫剂的脱除^[92,93],纺织废水脱色^[94]等等。

4 层状氢氧化物的热分解过程及其应用

4.1 热分解过程及其逆过程

层状氢氧化物热分解过程可以使用 TG-DTA 和变温 XRD 技术研究。实验表明,层状氢氧化物的热分解包括三个过程:(1) 在 200 °C 以下晶粒外部物理吸附水的解吸和层间结晶水的脱除过程;(2) 250 °C 左右层内氢氧根的脱水过程;(3) 高于 250 °C 情况下层间阴离子的热分解过程。通常过程 2 和 3 有重叠^[95-100]。

例如,[Mg₆Al₂(OH)₁₆]CO₃·4H₂O 在惰性气氛下热分解过程的 TG-DTG 曲线^[101]如图 11。200 °C 以下的失重是由层间水的脱除引起(理论值 12.9%);200~400 °C 的为层内的氢氧基团的失去(理论值 25.9%);400~600 °C 的则为层间离子 CO₃²⁻分解脱除 CO₂(理论值 7.9%)。

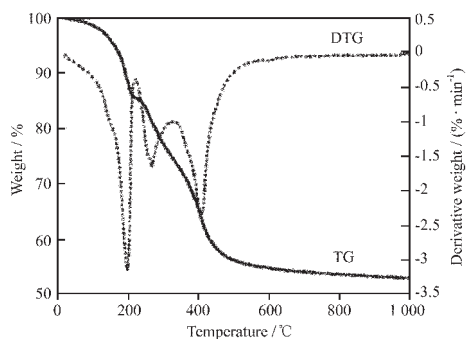


图 11 [Mg₆Al₂(OH)₁₆]CO₃·4H₂O 的 TG-DTG 图谱^[101]

Fig.11 TG-DTG curves of [Mg₆Al₂(OH)₁₆]CO₃·4H₂O

Hou 和 Kirkpatrick^[102]使用 XRD、TG-DSC、MAS NMR 等手段研究了[LiAl₂(OH)₆]Cl·H₂O 的热分解过

程。结果发现,吸附水及结晶水的脱除在 200 °C 以下完成;在 200 °C 以上,主要是在 300~400 °C 之间, LiAl_2Cl 以脱水和脱去 HCl 的形式失去羟基;在 500 °C 以上,有 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 和 LiAl_3O_8 的无定形颗粒形成,并且在升温过程中逐步结晶化,在大概 720 °C 左右形成良好的结晶;在 850 °C 以上, LiCl 变得易于挥发,在 1000~1048 °C 到达峰值,这也使得 LiAl_2Cl 的热分解最终遗留产物成为 LiAl_3O_8 。本研究也观察到了在 970~1100 °C 之间 $\alpha\text{-LiAlO}_2$ 向 $\gamma\text{-LiAlO}_2$ 的转变。

Millange 等^[9]曾用热分析技术、变温 XRD 技术和红外光谱研究了 $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8](\text{CO}_3)_{0.5}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的热分解过程。结果发现,该化合物(1)在低于 240 °C 脱水,形成层间距略小的产物 (0.78 nm $\rightarrow$ 0.68 nm);(2)在 240~480 °C 脱羟基水和 CO_2 ,形成类似 MgO 结构的 Mg 、 Al 混合氧化物;(3)在 850 °C 以上,部分产物转变为尖晶石结构的 MgAl_2O_4 。

实验发现,在控制条件下,层状氢氧化物的热分解过程可以生成层状复合金属氧化物(layered double oxides,简称为 LDOs)^[9]。层状氢氧化物的热化学性质亦是可逆的。一般认为,它们保留了层状结构,而且具有很好的“记忆”:将 LDOs 放到含有某种阴离子的水溶液中或者暴露在水蒸气和 CO_2 环境中时,它可以发生水合作用形成原有的或新的层状氢氧化物。这个过程也称作层状氢氧化物的重建过程(reconstruction)。

4.2 相关应用

4.2.1 基于层状氢氧化物热性质的应用: 阻燃剂与阻燃材料

层状氢氧化物在受热时分解可吸收大量热,因此能降低体系的温度;其分解释放出的水气能稀释可燃性气体;其生成的固体产物覆盖在材料的表面形成膜,可以阻隔热量的传递,并且因为它呈碱性可以吸收有害酸性气体。因此,层状氢氧化物可以被用作具有较好的阻燃、消烟作用的阻燃剂^[22,103,104]。

例如,有报道指出^[105],将纳米尺寸的层状氢氧化物掺到环氧树脂中制备成的复合材料,若在每克树脂中纳米层状氢氧化物的添加量在 0.20~0.60 g 范围内,就可以起到显著的阻燃抑烟双重效果。

4.2.2 基于 LDOs 水合过程的应用

由于 LDOs 具有良好的“记忆作用”,可以用来合成新的层状氢氧化物;或者作为吸收剂除去溶液中的某种阴离子,这在污水处理等方面有较大的用

途。例如:Nitritotriacetate(NTA)在工业上曾被广泛地用作增洁剂,进而被排放到环境中,但现在被证明是一种致癌物质,而且可能与一些先天性缺陷有关,LDOs 可以从水中吸收 NTA 阴离子,生成 LDH_NTA ,从而从水中除去 NTA^[106]。

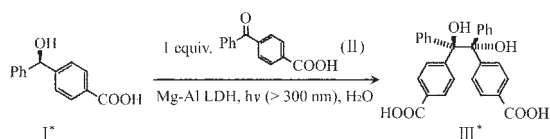
特别地,由于 LDH_CO_3 具有特别高的稳定性,因此许多合成的层状氢氧化物都或多或少地吸收空气与水中溶解的 CO_2 ,形成含有碳酸根的嵌入化合物,结果使之离子交换能力大大降低。这大概是有关污水处理的研究多集中于控制条件下热解形成的 LDO 的原因。

4.2.3 LDOs 作为催化剂

LDOs 具有多孔性、高比表面积和均匀分布的活性中心,且其前驱体层状氢氧化物的组成的可调控性能够将具有变价特性的过渡金属定量引入,因此可作为氧化还原催化剂^[107~109]。

5 层状氢氧化物的层间反应: 局部化学反应

层状氢氧化物可以对嵌入其中的阴离子提供不同于溶液或固体的化学环境,从而引发一些特殊反应的发生。例如:把 *D*-BHA(I)和 BBA(II)插入到 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Cl}$ 的层间,在紫外光的照射下,可以形成具有光学活性的 *L*-benzopinacol(III),其最高的对映过量(ee.)可以达到 60%^[110],这为手性合成提供了一种新途径。其过程如下:



此外,Isupov 等^[49,111]曾报道了一种在氢氧化物层中制备金属纳米粒子的方法,即通过在真空条件下热解金属配合物的嵌入物,使金属离子原位还原并聚集。

6 总 结

层状氢氧化物具有优良的离子交换性质,其氢氧化物层中金属离子也可以在相当大的范围内变化,再加上其脱水形成复合氧化物的能力和所提供的有限制的层间反应环境,使其在材料、化工、医药和环境保护等方面有着广泛的用途。开发这些用途应该是未来工作的重点,我们也可以预料在未来本领域会有一些比较重要的突破。

参考文献:

- [1] Khan A I, O'Hare D. *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, **12**:3191~3198
- [2] Fogg A M, Williams G R, Chester R, et al. *Journal of Materials Chemistry*, **2004**, **14**:2369~2371
- [3] Dubey A, Rives V, Kannan S. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, **2002**, **181**:151~160
- [4] Rives V, Dubey A, Kannan S. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2001**, **3**:4826~4836
- [5] Auer S M, Gredig S V, Koppel R A, et al. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical*, **1999**, **141**:193~203
- [6] Velu S, Ramaswamy V, Sivasanker S. *Chemical Communications (Cambridge)*, **1997**:2107~2108
- [7] Velu S, Suzuki K, Okazaki M, et al. *Chemistry of Materials*, **1999**, **11**:2163~2172
- [8] Intissar M, Jumas J C, Besse J P, et al. *Chemistry of Materials*, **2003**, **15**:4625~4632
- [9] Carlino S. *Solid State Ionics*, **1997**, **98**:73~84
- [10] Meyn M, Beneke K, Lagaly G. *Inorganic Chemistry*, **1990**, **29**:5201~5207
- [11] Khan A I, Lei L, Norquist A J, et al. *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)*, **2001**:2342~2343
- [12] Rives V, Angeles Ulibarri M. *Coordination Chemistry Reviews*, **1999**, **181**:61~120
- [13] Carrado K A, Kostapapas A, Suib S L. *Solid State Ionics*, **1988**, **26**:77~86
- [14] Zhang Z J, Feng L G, Qiu F L, et al. *Progress in Chemistry*, **2004**, **16**:508~515
- [15] Leroux F, Besse J P. *Chemistry of Materials*, **2001**, **13**:3507~3515
- [16] Tseng W Y, Lin J T, Mou C Y, et al. *Journal of the American Chemical Society*, **1996**, **118**:4411~4418
- [17] Choy J H, Kwak S Y, Jeong Y J, et al. *Angewandte Chemie, International Edition*, **2000**, **39**:4042~4045
- [18] Newman S P, Jones W. *Supramolecular Organization and Materials Design*, **2002**:295~331
- [19] Ulibarri M A, Hermosin M D C. *Layered Double Hydroxides*, **2001**:251~284
- [20] De Vos D E, Wahlen J, Sels B F, et al. *Synlett*, **2002**:367~380
- [21] Choy J H, Kwak S Y, Park J S, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, **121**:1399
- [22] Trifiro F, Vaccari A. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, **1996**, **7**:251~291
- [23] Madhavan D, Pitchumani K. *Photochemical & Photobiological Sciences*, **2002**, **1**:991~995
- [24] Morioka H, Tagaya H, Kadokawa J I, et al. *Recent Research Developments in Materials Science*, **1998**, **1**:137~188
- [25] MENG Jin-Hong (孟锦宏), ZHANG Hui (张慧), WANG Zhi-Qiang (王治强), et al. *Huaxue Tongbao (Chemistry Bulletin)*, **2003**, **66**:85~94
- [26] HU Chang-Wen (胡长文), LI Dan-Feng (李丹峰), GUO Yi-Xing (郭伊苻), et al. *Kexue Tongbao (Chinese Science Bulletin)*, **2001**, **46**:1061~1066
- [27] Nayak M, Kutty T R N, Jayaraman V, et al. *Journal of Materials Chemistry*, **1997**, **7**:2131~2137
- [28] Angelov S, Rabu P, Panissod P, et al. *Inorganica Chimica Acta*, **2001**, **326**:13~19
- [29] Ben Salah M, Vilminot S, Mhiri T, et al. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2004**:2272~2276
- [30] Nishizawa H, Kishikawa T, Minami H. *Journal of Solid State Chemistry*, **1999**, **146**:39~46
- [31] Taibi M, Ammar S, Jouini N, et al. *Journal of Materials Chemistry*, **2002**, **12**:3238~3244
- [32] Pisson J, Taviot-Gueho C, Israeli Y, et al. *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, **107**:9243~9248
- [33] Fogg A M, Freij A J, Parkinson G M. *Chemistry of Materials*, **2002**, **14**:232~234
- [34] Iyi N, Kurashima K, Fujita T. *Chemistry of Materials*, **2002**, **14**:583~589
- [35] Williams G R, Norquist A J, O'Hare D. *Chemistry of Materials*, **2004**, **16**:975~981
- [36] Ruedorff W. *Z. Phys. Chem.*, **1940**, **45**:
- [37] Daumas N, He'rold A. C. R. *Acad. Sci. Paris C*, **1969**, **268**:373
- [38] Greenwell H C, Stackhouse S, Coveney P V, et al. *Journal of Physical Chemistry B*, **2003**, **107**:3476~3485
- [39] Constantino V R L, Pinnavaia T J. *Inorganic Chemistry*, **1995**, **34**:883~892
- [40] Newman S P, Williams S J, Coveney P V, et al. *Journal of Physical Chemistry B*, **1998**, **102**:6710~6719
- [41] Greenwell H C, Jones W, Newman S P, et al. *Journal of Molecular Structure*, **2003**, **647**:75~83
- [42] Prevot V, Forano C, Besse J P, et al. *Inorganic Chemistry*, **1998**, **37**:4293~4301
- [43] Malherbe F, Forano C, Besse J P. *Journal of Materials Science Letters*, **1999**, **18**:1217~1219
- [44] Bigey L, Depege C, De Roy A, et al. *Journal de Physique IV*, **1997**, **7**:949~950
- [45] Labajos F M, Rives V, Malet P, et al. *Inorganic Chemistry*, **1996**, **35**:1154~1160
- [46] Roussel H, Briois V, Elkaim E, et al. *Cationic Order and Structure of [Zn-Cr-Cl] and [Cu-Cr-Cl] Layered Double Hydroxides: A XRD and EXAFS Study*, **2000**.

- [47] Depege C, Bigey L, Forano C, et al. *Synthesis and Characterization of New Copper-chromium Layered Double Hydroxides Pillared with Polyoxovanadates*, **1996**.
- [48] Moggridge G D, Parent P, Tourillon G. *A NEXAFS Study of the Orientation of Benzoate Intercalated Into a Layer Double Hydroxide*, **1994**.
- [49] Tarasov K A, Isupov V P, Bokhonov B B, et al. *Journal of Materials Synthesis and Processing*, **2000**,**8**:21~27
- [50] Defontaine G, Michot L J, Bihannic I, et al. *Langmuir*, **2003**,**19**:10588~10600
- [51] Del Arco M, Carriazo D, Gutierrez S, et al. *Inorganic Chemistry*, **2004**,**43**:375~384
- [52] Xu Z P, Braterman P S. *Journal of Materials Chemistry*, **2003**,**13**:268~273
- [53] Yao K, Taniguchi M, Nakata M, et al. *Langmuir*, **1998**,**14**:2410~2414
- [54] HU Chang-Wen(胡长文), LIU Yan-Yong(刘彦勇). *Zhongguo Kexue B Huaxue(Science in China Series B-Chemistry)*, **1995**,**25**:916~922
- [55] Moujahid E M, Besse J P, Leroux F. *Journal of Materials Chemistry*, **2002**,**12**:3324~3330
- [56] Rhee S W, Jung D Y. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **2002**,**23**:35~40
- [57] Fogg A M, O'Hare D. *Chemistry of Materials*, **1999**,**11**:1771~1775
- [58] Tarasov K A, O'Hare D, Isupov V P. *Inorganic Chemistry*, **2003**,**42**:1919~1927
- [59] Millange F, Walton R I, Lei L, et al. *Chemistry of Materials*, **2000**,**12**:1990~1994
- [60] Morel-Desrosiers N, Pisson J, Israeli Y, et al. *Journal of Materials Chemistry*, **2003**,**13**:2582~2585
- [61] Israeli Y, Taviot-Gueho C, Besse J P, et al. *Dalton*, **2000**:791~796
- [62] Fogg A M, Dunn J S, O'Hare D. *Chemistry of Materials*, **1998**,**10**:356~360
- [63] Bontchev R P, Liu S, Krumhansl J L, et al. *Chemistry of Materials*, **2003**,**15**:3669~3675
- [64] Ikeda T, Amoh H, Yasunaga T. *Journal of the American Chemical Society*, **1984**,**106**:5772~5775
- [65] Fogg A M, Dunn J S, Shyu S G, et al. *Chemistry of Materials*, **1998**,**10**:351~355
- [66] LI Lei(李 蕾), MO Dan(莫 丹), LUO Qing-Song(罗青松). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2004**,**20**:256~260
- [67] Lei L, Millange F, Walton R I, et al. *Journal of Materials Chemistry*, **2000**,**10**:1881~1886
- [68] Lei L, Vijayan R P, O'Hare D. *Journal of Materials Chemistry*, **2001**,**11**:3276~3280
- [69] Fogg A M, Green V M, Harvey H G, et al. *Advanced Materials*, **1999**,**11**:1466
- [70] Chatelet L, Bottero J Y, Yvon J, et al. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **1996**,**111**:167~175
- [71] Rhee S W, Lee J H, Jung D Y. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2002**,**245**:349~355
- [72] YANG Zhen(杨 贞), GUO Zi-Jian(郭子建). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese Journal of Inorganic Chemistry)*, **2003**,**19**:673~677
- [73] Basile F, Vaccari A. *Layered Double Hydroxides*, **2001**:285~321
- [74] Sels B F, De Vos D E, Jacobs P A. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, **2001**,**43**:443~488
- [75] LIU Ji-Guang(刘继光), JIAO Qing-Ze(矫庆泽), ZHANG Peng(张 鹏), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chemical Journal of Chinese Universities)*, **1994**,**15**:275~278
- [76] Choudary B M, Chowdari N S, Madhi S, et al. *Journal of Organic Chemistry*, **2003**,**68**:1736~1746
- [77] Kang M J, Rhee S W, Moon H, et al. *Radiochimica Acta*, **1996**,**75**:169~173
- [78] Kang M J, Chun K S, Rhee S W, et al. *Radiochimica Acta*, **1999**,**85**:57~63
- [79] Ozacar M, Sengil I A. *Journal of Hazardous Materials*, **2003**,**100**:131~146
- [80] Seida Y, Nakano Y. *Water Research*, **2002**,**36**:1306~1312
- [81] Suzuki T, Kawamoto A. *Phosphorus Letter*, **2002**,**44**:27~33
- [82] Kuwabara T, Sato T, Nonaka T, et al. *Mizu Kankyo Gakkaishi*, **2003**,**26**:423~429
- [83] Goswamee R L, Sengupta P, Bhattacharyya K G, et al. *Applied Clay Science*, **1998**,**13**:21~34
- [84] Martinez-Gallegos S, Martinez V, Bulbulian S. *Separation Science and Technology*, **2004**,**39**:667~681
- [85] Lazaridis N K, Asouhidou D D. *Water Research*, **2003**,**37**:2875~2882
- [86] Manju G N, Gigi M C, Anirudhan T S. *Indian Journal of Chemical Technology*, **1999**,**6**:134~141
- [87] Patricio Cardoso L, Tronto J, Luis Crepaldi E, et al. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **2003**,**390**:49~56
- [88] Zhang M, Reardon E J. *Environmental Science & Technology*, **2003**,**37**:2947~2952
- [89] Tsuji M, Matsunami J, Tamaura Y. *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **1999**,**24**:357~360
- [90] Das J, Das D, Dash G P, et al. *Journal of Colloid and Inter-*

- face Science*, **2002**,**251**:26~32
- [91]Crepaldi E L, Tronto J, Cardoso L P, et al. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2002**,**211**:103~114
- [92]Villa M V, Sanchez-Martin M J, Sanchez-Camazano M. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, **1999**,**B34**:509~525
- [93]Inacio J, Taviot-Gueho C, Forano C, et al. *Applied Clay Science*, **2001**,**18**:255~264
- [94]Hussein M Z b, Zainal Z, Yaziz I, et al. *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, **2001**,**A36**:565~573
- [95]Aramendia M A, Aviles Y, Borau V, et al. *Journal of Materials Chemistry*, **1999**,**9**:1603~1607
- [96]Millange F, Walton R I, O'Hare D. *J. Mater. Chem.*, **2000**, **10**:1713~1720
- [97]Kanezaki E. *Inorganic Chemistry*, **1998**,**37**:2588~2590
- [98]Perez-Ramirez J, Mul G, Kapteijn F, et al. *Journal of Materials Chemistry*, **2001**,**11**:821~830
- [99]Kovanda F, Grygar T, Dornicak V. *Solid State Sciences*, **2003**, **5**:1019~1026
- [100]Kanezaki E. *A Thermally Induced Metastable Solid Phase of Mg/Al-layered Double Hydroxides by Means of in situ High Temperature Powder X-ray Diffraction*, **1998**.
- [101]Rives V. *Materials Chemistry and Physics*, **2002**,**75**:19~25
- [102]Hou X Q, Kirkpatrick R J. *Inorganic Chemistry*, **2001**,**40**: 6397~6404
- [103]XU Jian-Hua(徐建华), HAO Jian-Wei(郝建薇), ZHAO Yun(赵芸), et al. *Xiandai Huagong(Modern Chemical Engineering)*, **2002**,**22**:34~39
- [104]ZHAO Yun(赵芸), LI Feng(李峰), Evans D G, et al. *Suliao(Plastics)*, **2002**,**31**:57~63
- [105]ZHAO Yun(赵芸), LI Feng(李峰), Evans D G, et al. *Yingyong Huaxue(Chinese Journal of Applied Chemistry)*, **2002**,**19**:954~957
- [106]Kaneyoshi M, Jones W. *Journal of Materials Chemistry*, **1999**,**9**:805~811
- [107]Tichit D, Fajula F. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **1999**,**125**:329~340
- [108]Monzon A, Romeo E, Marchi A J. *Layered Double Hydroxides*, **2001**:323~382
- [109]JIA Li-Shan(贾立山), QIN Yong-Ning(秦永宁), MA Zhi(马智), et al. *Huaxue Tongbao(Chemistry Bulletin)*, **2003**,**66**: 435~440
- [110]Shichi T, Minamikawa Y, Yasuda N, et al. *Chemistry Letters*, **2003**,**32**:240~241
- [111]Isupov V P, Chupakhina L E, Mitrofanova R P, et al. *Solid State Ionics*, **1997**,**101**:265~270