



一些层状纳米复合材料的制备和应用

马 莺 陈玉萍 徐 林 翟 正 杨晓燕 侯文华*

(南京大学化学化工学院介观化学教育部重点实验室, 南京 210093)

摘要: 无机层状化合物因其层间离子的可交换性而受到人们广泛的关注, 通过功能性客体分子的插层, 所得层状纳米复合材料具有独特的物理与化学性质, 在催化、医药、电化学和生物传感、离子交换和吸附以及光学等方面具有广泛而重要的应用, 已成为当前材料研究领域中的前沿和热点。本文主要综述了近年来有关层状纳米复合材料的制备和应用的最新研究进展。

关键词: 层状纳米复合物; 功能性客体分子; 插层、应用

中图分类号: O632.13; O632.12; TQ323.4

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2010)04-0551-09

Preparation and Applications of Some Layered Nanocomposites

MA Ying CHEN Yu-Ping XU Lin ZHAI Zheng YANG Xiao-Yan HOU Wen-Hua*

(Key Laboratory of Mesoscopic Chemistry, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University, Nanjing 210093)

Abstract: The inorganic layered compounds have been drawn much attention recently due to the exchanging ability of the interlayer ions. When the functional guest molecules are intercalated into the interlayers of these compounds, some novel layered nanocomposites can be fabricated. Because of the unique physical and chemical properties, the obtained materials have wide and important applications in such areas as catalysis, medicine, electrochemistry and biosensing, ion-exchange and adsorption, optics, etc. This article mainly reviews the recent progress in the preparation and applications of some novel layered nanocomposites.

Key words: nanocomposites; layered compounds; intercalations; ion exchange

0 引 言

层状化合物具有规整的二维层板结构, 二维层板定向有序排列形成三维晶体结构。层板内原子之间以共价键的形式相互连接, 层与层之间则以范德华力或静电引力相互作用。按照层板所带电荷的不同, 层状化合物可以分为阴离子型层状化合物(如层状双氢氧化物 LDHs(类水滑石))、阳离子型层状化合物(如层状蒙脱土、过渡金属氧化物和磷酸盐等)以及中性层状化合物(如石墨和层状硫化物等)。

层状化合物的结构特点使得某些物质在一定条件下可以插入层间空隙将层板撑开, 而不破坏层状化合物原先的结构。在这个过程中, 层状化合物被称为主体, 被插入的物质称为客体, 插入的过程称为插层反应。

层状化合物的层板组成和电荷密度以及层间距都具有可调控性, 其层间区域不仅可以看作微型反应空间, 同时还可以看作客体分子在层间取向和定位的模板。插层反应可以看作是一个组装过程, 使得主客体两种物质可以发挥协同作用, 从而获得用其

收稿日期: 2009-09-18。收修改稿日期: 2010-01-29。

国家自然科学基金(No.20773065)和国家重点基础研究规划 973 项目(No.2007CB936300) 资助项目。

*通讯联系人。E-mail: whou@nju.edu.cn

第一作者: 马 莺, 女, 23 岁, 在读硕士; 研究方向: 层状纳米复合材料。

他方法难以得到的、具有特殊功能的层状纳米复合材料。这种复合材料往往具有其中任一单组分所不具有的特殊性能,或者使主体材料的化学和物理性质发生戏剧性的改变,从而为设计和研制新型多功能材料带来了新的机遇。在以往对于层状材料的制备及应用中,重点往往在于选取不同功能的客体分子来调控层状复合材料的性质^[1-3]。近年来,研究重点逐渐转向对传统层状主体材料的性质以及形貌进行修饰(例如将层状材料进行层离,然后将得到的片层直接进行应用或进一步在形貌和性质上进行处理),或者是选取一些具有特殊功能但难以插层的客体分子,通过多种手段将客体分子复合于层间(传统的方法如直接插层法、预支撑法、层离-重组法以及近年来出现的超声注入法以及电沉积法等等),由于新的复合材料具有的层状形貌能够使所得的复合材料比纯的客体分子性能更加突出,因此具有更广泛的用途。

本文根据材料的应用领域,对近期人们在层状纳米复合材料的制备和应用方面所取得的最新研究进展进行了分类综述。

1 催 化

1.1 多相催化

多相催化剂一直以来因其便利的使用以及可回收性能而备受重视,尤其是多孔过渡金属氧化物,由于孔状结构使得表面区域扩大,从而为反应提供了更多的活性中心,对氧化还原反应和光致反应有着极高的催化活性。层状过渡金属氧化物的结构中具有特殊的纳米孔道,本身即是性能优异的催化剂或催化剂载体。通过插层作用可以有效提高主客体的热稳定性,并且能够得到比表面积更高、孔径分布更均匀的多孔材料,使主体的催化活性得到一定程度的改进。当插入层间的物种本身具有一定的催化能力时,客体的催化性能也会受到主体的修饰;当二者同时起作用时,往往能够得到具有全新催化性能的复合材料。

插层复合材料很早就被应用于催化剂研究。石墨插层复合材料在芳香烃加氢、烯烃异构化、Fischer-Tropsch 反应和合成氨等反应中都表现出了良好的催化活性;蒙脱土等层状硅酸盐在早期曾被广泛应用为加氢裂解催化剂,近年来也有关于利用插层硅酸盐进行催化聚合和烷基化反应的报导;而层状磷酸盐插层复合物也已被用于醇脱水、异构化

反应和脱氢反应^[4-6]。

Kantam 等^[7]将二异丙基插层的 LDHs 用于催化多种有机反应,如醛醇缩合反应、环氧化反应、Henry 反应、Knoevenagel 反应、Michael 反应以及酯交换反应,该催化剂选择性好且可回收,因此能够比传统的均相催化剂更广泛地应用于工业生产中。在相似的反应条件下,与具有单一组分材料作为载体的催化剂进行对比,层状复合材料往往具有更加优异的催化特性。Kshirsagar 等^[8]将钴配合物插层的蒙脱土作为催化剂用来催化温和条件(388 K 和环境气氛)下对甲苯酚的空气氧化反应,这种多相催化剂比以往的钴络合物均相催化剂的转化率要高五倍左右,通过消除不需要的副产物,可以使产物的选择性高达 90%。

本课题组以氧化硅插层的层状铈酸盐和钛铈酸盐复合材料为载体,通过负载氧化铜,制备了一系列的催化剂^[9-11]。该系列催化剂普遍具有良好的水热稳定性,并且对 NO 和 CO 的反应具有很高的活性及选择性。同样利用这种复合材料,我们用浸渍的方法制备了一系列具有不同硼含量的负载型 B_2O_3 催化剂,并考察了它们在环己酮肟转化至己内酰胺反应中的性能。经负载后,层状无机酸层板的强酸性得到了一定程度的调控,并且在表面上形成了一定数量弱和中等强度的酸位,故催化剂的稳定性和己内酰胺选择性都获得了明显的改善^[12]。本课题组还利用预支撑的方法合成了氧化铬插层的层状镧铈酸,该材料对碳氢化合物的氧化反应有较高的催化活性,其较高的热稳定性($\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$)使得这种催化剂能够应用在各种苛刻条件下的催化反应中^[13]。

1.2 光催化

在过去的几十年里,光催化由于其能够经济、安全地解决水污染和大气污染问题,以及在制氢储能和太阳能转化方面的应用前景而吸引了众多科学家的关注。1972 年, Fujishima 和 Honda^[14]在《Nature》上发表的关于 TiO_2 电极上光分解水的论文可以看作是多相光催化新时代开始的标志。从那时起,多个领域的科学家开始着手探索多相光催化的机理,致力于开发新型的光催化材料,提高催化反应的效率。Ena 等^[15]最早将半导体(硫化镉、硫化锌及其混合物)插层的层状蒙脱土应用于光化学反应, Sterte^[16]制备了 TiO_2 插层的蒙脱土, Yoneyama 等^[17]用 TiO_2 溶胶与层状粘土反应制成插层复合物,并将材料应用于多种正烷基羧酸的光降解。

层状过渡金属氧化物的层板骨架为半导体,本身即具有光化学活性,因此在近年来得到了广泛的应用。经插层合适的半导体氧化物或硫化物后,所得复合材料中存有2种或2种以上不同的半导体,其导带和价带能级存在差异,载流子能从客体运输到主体,从而有效地抑制了光生电子-空穴的复合。如果在层间引入微量贵金属,就能进一步提高捕获激发电子的能力。Uchida等^[18]将 TiO_2 和Pt插入到 $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 和 $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 的层间,并对所得复合材料的光催化裂解水产氢性能进行了研究, H_2 的产率达到了 $88\ \mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$,是未经插层处理钛酸催化剂的25倍。Yin等^[19]合成了Pt和 TiO_2 插层的 HTaWO_6 ,所得材料用于光催化制氢和一氧化氮的解离反应。

在此基础上,通过在层间引入合适的客体(如 Fe_2O_3),能够将插层复合物的光催化活性拓展到可见光区。Wu等^[20]通过层状 $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 与 $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{NH}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 溶液和 Fe_2O_3 溶胶的反应,在紫外光连续辐照条件下制备了 Fe_2O_3 插层的 $\text{H}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ 复合物,这种新型复合材料显示了比原主客体更好的光催化活性,并且可以在可见光辐照下分解甲基橙。

也有研究人员将ZnS、CdS及 SiO_2 引入到层状过渡金属氧化物的层间,以提高光催化的效率。Tawkaew等^[21]利用逐步离子交换法,合成了CdS柱撑的层状蒙脱土纳米复合材料,该材料在可见光下显示了很高的硝酸盐还原光催化活性。Park等^[22]用离子交换的方法将 $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 纳米胶插入到层状铝硅酸盐的层间, TiO_2 和 SiO_2 之间没有共价作用,而是各自以纳米晶多分子层堆积的形式存在于层间,经 $400\ ^\circ\text{C}$ 以上的热处理后在层间形成了 Si-O-Ti 键,这种稳定化的过程使得材料可被用作光催化剂以及高性能太阳能电池的电极材料。

2 药 物

生物活性分子的插层与可控释放是目前插层化学研究领域中的热点之一。大部分多肽及蛋白类药物都有稳定性差、吸收困难及半衰期短等缺点,使其临床应用受到了很大的限制;而层状材料由于其良好的生物相容性及安全性,已经成为了这类药物重要的载体之一,包裹在层状材料中的药物可以受pH值控制而以一定的速率释放出来。 Mg-Al LDHs已经被用作药物赋形剂^[23-24]、药品稳定剂^[25-26]、含有硝苯地平缓释药物的组成成分^[27]、透皮给药粘合剂的组成成分^[28]、胃溃疡的治疗^[29]以及消化系统紊乱的治

疗^[30],并且还可以用作退热药、止疼药和抗炎药中的铝镁盐成分^[31],其在化妆品上的应用也有所报道^[32-33]。LDHs还可以作为基因载体,将外源DNA有效地引入到细胞当中^[34]。一系列药物离子,如水杨酸盐、柠檬酸盐、谷氨酸盐以及天冬氨酸盐,都已被插入到了LDHs层间。其他生物大分子,如山梨酸、生物触媒、吡啶、核苷酸、维生素、氨基酸以及缩氨酸等也已被插入到层状化合物中^[35]。del Arco M等^[36]将甲芬那酸和甲氯灭酸以及水杨酸和甲氧萘丙酸(萘普生)插入到 Mg-Al-LDHs 中,结果发现层状化合物可以减小药物的副作用和调整药物的溶解度;并且可以减少胃溃疡发生的几率。Tajima等^[37]将双氯芬酸钠插入到层状-磷酸钛层间,用作抗消炎类药物。

近年来,研究人员利用层状化合物的特殊性来固定一些极易发生变性的药物分子,以及通过层状材料的孔道特征来实现药物的缓释控制,极大地拓宽了一些不稳定药物分子的应用范围,有望在临床实验中得到验证。Wei等^[38]将不稳定的手性左旋多巴分子插入到LDHs的层间,插层后左旋多巴的化学和立体结构的稳定性都得到了提高(见图1)。纯固态左旋多巴的外消旋作用经历了手性碳原子上的氢迁移到羧基而形成烯醇中间体的过程;但当把左旋多巴插入到LDH层间后,主客体间的作用使得羧基不再能够接受氢原子,从而抑制了客体的外消旋化作用。

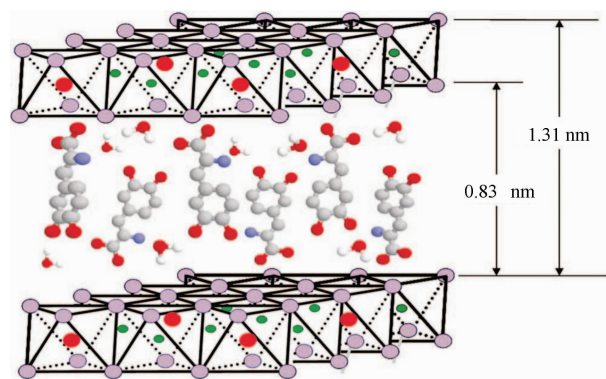


图1 左旋多巴插层的LDH的结构示意图

Fig.1 Scheme for the structure of LDH intercalated by L-Dopa

L -酪氨酸被用来治疗白癜风、痴呆以及缓解压力带来的副作用。Wei等还用共沉淀的方法制备了 L -酪氨酸插层的LDHs。插层后, L -酪氨酸的外消旋作用得到了抑制,使其能在光照、高温及紫外线照射下保持稳定。因此,LDHs材料可以用作“分子容器”,用来储存或运输不稳定的手性生物分子或药物

试剂^[39]。

除 LDHs 外, 其他层状材料也具有运输和释放药物分子的能力与潜在应用。Salami 和 Vermeulen^[40]研究了超声调控层状钛酸盐薄膜层间 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的释放, 建立了一种以层状金属氧化物薄膜为载体的药物可控释放模型; 层状化合物的层间具有运输 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的能力, 并且 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 的释放率随着超声频率的提高而增加。

3 电化学和生物传感

3.1 电化学

功能性客体分子插层的层状材料在近年来得到极大的发展和应用。具有特殊性质的客体分散于层状主体材料的层间时, 会导致主客体一些性质的改善或增强。尤其是聚合物插层的层状材料, 聚合物单体在层间能够有规律地排布^[41], 如果能有效控制聚合反应, 就可制备具有优良电化学性能的聚合物插层的层状纳米复合材料。 Xu 等^[42]先将聚二烯丙基(PDDA)插入到氧化锰的层间, 然后利用直接电沉积法将所得层状纳米复合材料沉积到石墨电极的表面, 用来吸附葡萄糖氧化酶; 葡萄糖氧化酶被固定后仍然保持了其活性, 并显示对 $\text{O}_2(\text{g})$ 还原有很好的电催化性能。 Wang 等^[43]将聚苯胺插层至层状 MoO_3 薄膜中(见图 2), 所得复合材料 $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ 的电阻系数随着有机物的挥发而不断升高, 尤其是对甲醛和乙醛蒸汽具有很高的敏感性和选择性, 可以作为很好的气敏元件材料。

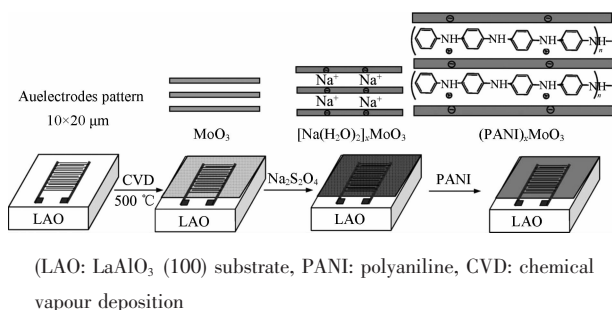


图 2 聚苯胺插层的 MoO_3 薄膜制备过程示意图

Fig.2 Schematic illustration for the preparation process of the $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ thin film

近年来随着计算化学的兴起, 通过计算机辅助手段深入探讨复合材料的形成机理及性质成为新的研究热点。本课题组制备了一系列聚苯胺插层的层状含氧酸盐, 可以用作高效锂电池的电极材料, 并对这类复合材料的电子传导机制进行了研究(见图 3)^[44]。

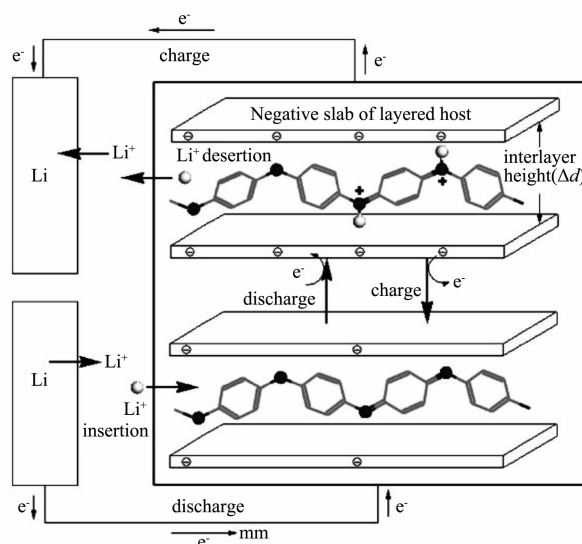


图 3 Li/层状纳米复合材料电池中电化学反应的充/放电机理

Fig.3 A charge/discharge mechanism for the electrochemical reaction in the Li/nanocomposite cell

基于 *ab initio* 计算和实验数据, 我们开展了此类层状纳米复合材料的理论研究, 重点探讨了层状钨酸的 Brönsted 酸性以及插层的聚苯胺分子与无机层板之间的相互作用; 计算了层间两种不同定向(即插层的 C6 环分别垂直和平行于无机层板)的 PANI 分子结构, 计算和实验结果都证明了层间聚苯胺垂直定向的复合材料比平行定向的具有更高的导电率^[45]。我们还将水溶性高分子聚氧乙烯(PEO)通过水热法直接插入到层状 LiV_3O_8 的层间, 实现了两者在分子水平上的复合。插入层间的 PEO 有利于降低负电性层板 V_3O_8 对层间 Li^+ 的吸引, 同时通过层间延展出的 PEO 链段相连促使复合物晶粒团聚, 为层间 Li^+ 的电荷迁移提供了一个二维通道, 相应地复合物的电化学性质有明显提高^[46]。

由于层状化合物层与层之间以范德华作用力或静电引力相连接, 因此在引力减小到一定程度的情况下会发生层板的剥离, 由原先的层状构型转变为纳米片层的堆积^[47]; 层离后所产生的纳米片层在溶液中呈胶状, 可作为纳米组装单元来获得其他纳米结构的材料(如纳米卷^[48]等, 见图 4)。

最近, 通过在这种纳米结构组装单元上负载客体分子, 也得到了许多具有特殊电化学性能的材料。 Ida 等^[49]将预支撑了十二烷基硫酸阴离子的层状氢氧化镍层离, 制备了六方形的氢氧化镍纳米片层(见图 5); 这种纳米片层有 1 nm 左右的厚度, 在强碱性

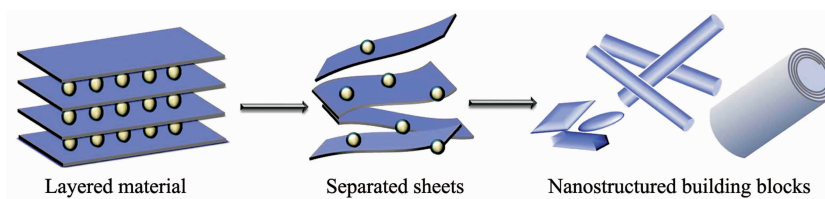


图4 由层状化合物层离制备的纳米结构组装单元示意图

Fig.4 Nanostructured building blocks prepared from exfoliated layered materials

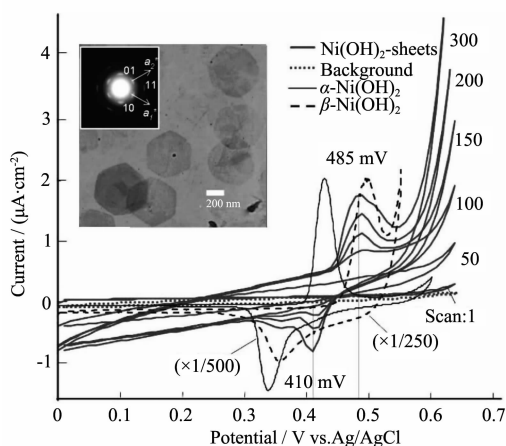
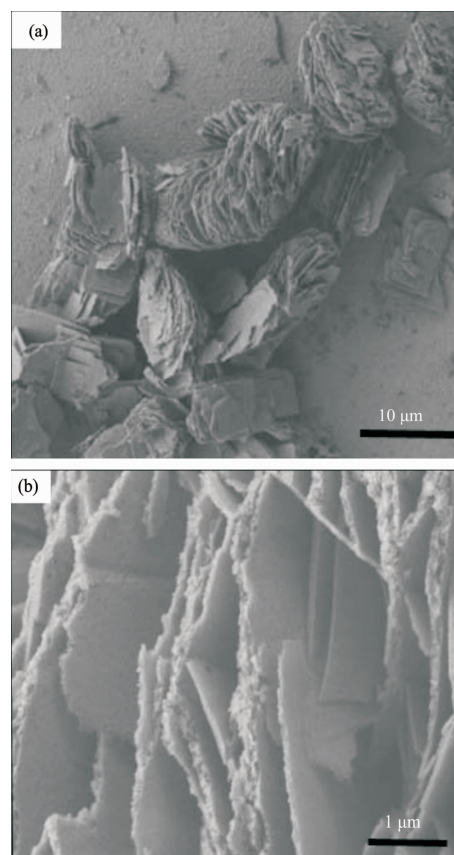
图5 六方 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 纳米片层的循环伏安图谱以及 TEM 照片和电子衍射图(插图)

Fig.5 Cyclic voltammograms of hexagonal nickel hydroxide nanosheets and TEM image with SAED pattern(inset)

电解液中显示了较好的充放电性质,这种具有电化学活性的纳米片层可以用作超薄薄膜装置的组成单元。

3.2 生物传感

层状材料在生物传感器方面的应用近来也有报导。对于生物传感器而言,酶的固定非常重要;固定酶的基质需要为酶提供一个生物相容的微环境,以使酶保留其生物活性以及推动酶和电极间的电子传递。层状化合物已被证明可以用作固定酶的基质,为被固定的酶提供保护性的微环境,使酶保持活性和稳定性;层状化合物的开放性骨架可以为酶作用物提供便利的接近途径,并且多孔的层状结构可以为蛋白质结合提供更大的表面活性区域。Lu 等^[50]合成了层状多孔结构的 Co_3O_4 纳米材料(见图6),并将其与 Nafion 结合组成了一种生物相容的、无痕且多孔的有机-无机复合薄膜。作为酶的固定基质,这种材料能通过物理或化学方式与酶结合,省去了复杂耗时的共价结合过程。作者用血红蛋白 Hb 来检验这种复合体系,发现复合薄膜能够高效地保留被固定



(a) Low magnification; (b) High magnification

图6 层状海绵型 Co_3O_4 纳米片的 SEM 图片Fig.6 SEM images of the layered spongy Co_3O_4 nanoflakes

蛋白质的生物活性和次级结构,在 Hb-Nafion- Co_3O_4 复合薄膜修饰碳电极上能够发生十分迅速的血红蛋白电子转移过程以及对 H_2O_2 的良好生物电催化活性。这种独特的复合材料能够为活性蛋白质和酶的氧化还原提供一个很好的生物传感平台。

4 离子交换和吸附

层状化合物具有独特的离子交换和吸附性能,与以往单纯利用层状材料本身进行离子交换应用不同,最近的研究热点主要集中于利用层状材料本身

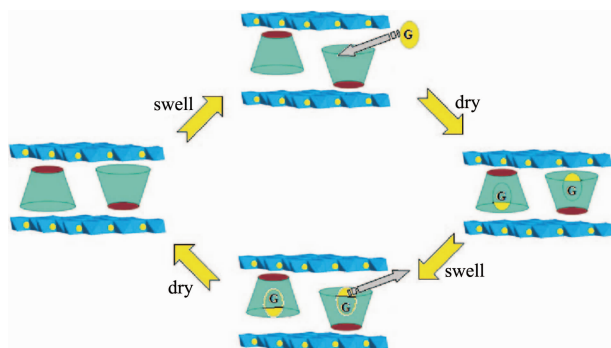


图 7 CMCD 插层的 LDH 纳米笼的可控开启/关闭以及纳米笼中客体 G 的嵌入和释放示意图

Fig.7 Schematic representation of the controllable opening/closing of the CMCD-LDH nanocage and the cycle of encapsulation into and departure from the nanocage for the guest G

的性质来固定和控制另一种具有吸附功能的客体分子,利用二者的协同效应来实现对目标分子的吸附。

Liu 等^[51]将羧甲基- β -环糊精(CMCDs)插入到 LDHs 层间,形成了一种新颖的纳米笼结构,可以通过溶胀/干燥该复合物的过程来控制笼口的大小,并且笼口扩张的程度可以由溶胀过程中所使用的不同溶剂来控制(见图 7);作者选用十二烷基苯(DDB)作为客体分子,将其内嵌到这种纳米笼中,研究了 LDH 层和环糊精笼体叠加作用对于内嵌分子的影响,发现二者的结合更加严格地限制了客体分子的移动(所谓的“double-confinement”),导致了客体分子荧光光谱的蓝移和衰变时间的增长。因此,这种纳米笼结构可以用来吸附和存储不稳定的中性分子。

Hata 等^[52]先将阳离子型聚电解质(如聚二烯丙基-二甲基铵(PDDA)等)插层到人工合成的含氟云母中(Na-TSM),然后用于包封阴离子型染料分子。这种染料-聚合电解质-粘土复合材料拥有两种不同的层间廊道,而染料通常是选择性地插入到 PDDA 卷曲分布的含水廊道中(见图 8)。

插层复合物还可以用来去除水中有害的离子。Nunes 等^[53]分别将 3-氨基吡啶和 4-氨基吡啶分子插入到层状 α -磷酸钛的层间,所得材料可以用作水溶液中钴、镍和铜离子的移除剂。Takahashi 等^[54]成功地将聚氧乙烯烷基醚(C_nEO_m)插入到层状硅酸盐(kanemite)的层间(见图 9);源于 C_nEO_m 的疏水性和亲水性,所得层状复合材料 $C_{16}EO_{10}$ -kanemite 显示了对正癸烷和水的可逆吸附;另外,由于 C_nEO_m 是一种有效的药物载体和吸附剂,能够吸附疏水性的有机污

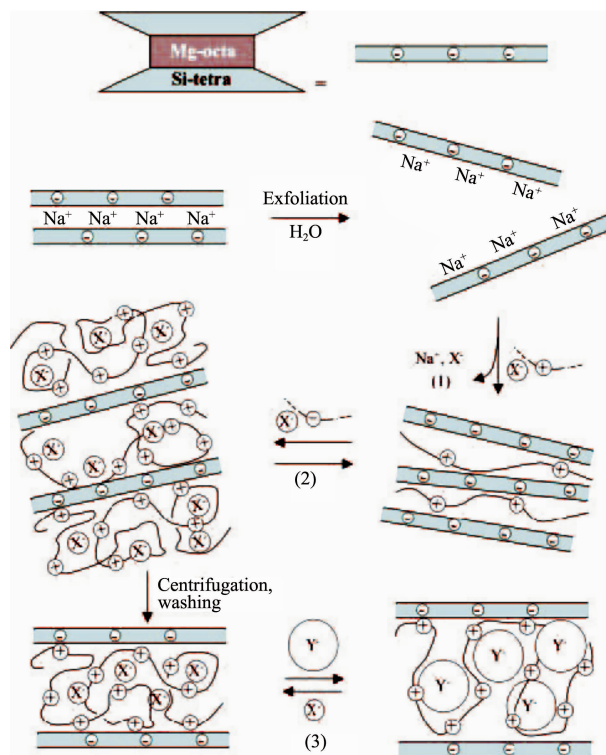


图 8 Na-TSM 先解离和反应形成带有插层聚阳离子的单层(第一步),而后缠绕的聚阳离子过量补偿层板电荷(第二步),体积较大的阴离子与层间体积较小的阴离子进行交换(第三步)

Fig.8 Reactions of Na-TSM to form a monolayer of intercalated polycation(step 1), and a coiled polycation that overcompensates for the layer charge(step 2). Large anions are exchanged for intercalated small anions in step 3

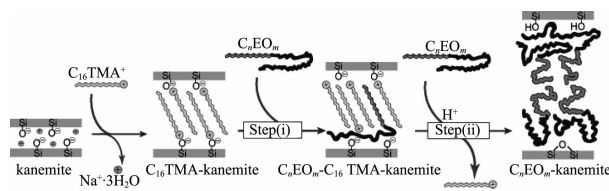


图 9 C_nEO_m 插层 kanemite 的步骤

Fig.9 Synthetic pathway of C_nEO_m -kanemite intercalation

染物以及亲水性的有毒重金属离子,而合成出来的复合物是粉末状物质,且具有更高的热力学及化学稳定性,因而具有更好的应用潜力。

5 光 学

一些客体分子插层后,所得复合材料可产生奇特的光学特性。在前人研究的基础上,近期人们对新一代层状复合光学材料的研究重点除了突出其性能外,更着力于提高材料的可应用性以及环保性。Xing

等^[55]用阴极电沉积的方法在硅介质载体上合成了高度定向的对氨基苯甲酸(PABA)插层的层状氢氧化锌纳米薄片(见图10);该薄片具有超疏水的表面并且在可见光范围内透明,具有多量子阱结构,显示了 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 和PABA都不具有的独特光学性能。对氨基苯甲酸是一种很好的紫外光吸收剂,将其插入到 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 层间不仅保持了其紫外吸收性能,也可以避免其直接接触皮肤,从而对人体健康有利。这种材料还具有良好的自清洁和防湿功能,可用作窗户的涂层和其他防护性功能涂料。

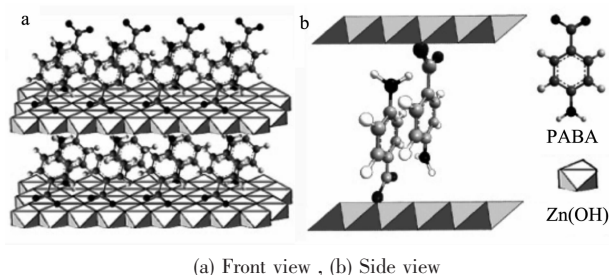


图10 PABA插层的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 纳米薄片的结构模型
Fig.10 Structure model for PABA- $\text{Zn}(\text{OH})_2$ nanolaminates

Wang等^[56]用离子交换及水热技术将四-(8-羟基喹啉)硼络合物和3,3',4,4'-四羧酸二苯甲酮阴离子插入到LDHs的层间,利用浓缩猝灭效应,通过调节插入客体分子的量来控制合成材料的荧光强度,这种光学控制技术可以应用于探测及传感装置。Lang等^[57]通过将光敏剂5,10,15,20-四(4-磺酸钠苯基)卟啉(TPPS)或 $\text{Pd}(\text{II})$ -5,10,15,20-四(4-羧基苯)卟啉(PdTPPC)插入到 Mg-Al LDH层间,合成了一种能够产生单重态氧($^1\text{O}_2$)的新型光功能性材料; PdTPPC 插层的LDHs能够非常有效地产生 $^1\text{O}_2$,并且 $^1\text{O}_2$ 存在的时间能够维持6~64 μs ,意味着在LDHs内部产生的 $^1\text{O}_2$ 能够扩散出母体并且能够和临近的基质反应。Rivera等^[58]将 $[\text{Pt}(\text{Me}_2\text{bzimpy})\text{Cl}]^+$ 和 $[\text{Pt}(\text{tpy})\text{Cl}]^+$ 两个配合物分别插入到了层状磷酸锆(ZrP)的层间;未插层的配合物溶液在室温下并不发光,但插层后,无论是固态还是在胶状悬浮液中,在室温下都能发光,且随着配合物浓度的提高,发光强度有所增加。该类材料可以应用为良好的发光材料。

6 其他

对于插层复合材料性质的提升进一步扩大了材料在其他方面的性能和应用。一些聚合物插层的层状复合材料由于具有其他材料难以比拟的强度、韧

性和耐腐蚀性^[59],可在耐拉伸、耐老化的机械材料、阻燃材料^[60]等方面得到应用。例如,聚合物插层的层状硅酸盐很早就被应用于制备抗腐蚀涂层材料^[61],在抗菌材料方面的应用也有报导^[62]。最近,Podsiadlo等^[63]报道了一种具有超高强度和硬度的聚合物插层的新型层状粘土复合材料。作者指出,一些纳米材料的构建单元由于极其接近理想和无缺陷而具有特别高的强度,但是当这种材料被放大到宏观尺度时就很难再保持这种理想的性质。他们采用了一种“自下而上”组装硅铝酸盐片层/聚合物纳米复合物的方法,制备了一种均质透明的材料。这种材料的硬度以及抗拉伸强度比类似的复合材料高一个数量级左右,而制备温度则比具有类似性质的陶器及高分子材料要低得多。纳米尺度的构建单元高度有序地排列,以强的共价键和氢键作用力与聚合物链相结合,使得纳米片层与聚合物间能发生有效的电子传递,因而材料具备优良的性能。

通过对一些混凝土添加剂进行插层预处理,能够改进混凝土的特性。例如,Raki等将对硝基苯甲酸、萘-2,6-二磺酸以及萘-2-磺酸等物质插入到LDH层间,客体分子的缓慢释放能够影响混凝土的水合作用,从而可以调控混凝土的力学特性^[64]。Plank等^[65]将马来酸酐和烯丙基醚共聚物插层至层状钙铝水合物的层间,所得复合物具有很高的稳定性,也有望在混凝土添加剂方面得到应用。

胥青峰等^[66]采用两种方法制备了 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ 层状复合材料,其强度较 Al_2O_3 块体材料提高了十余倍,可用作很好的陶瓷材料。Chen等^[67]用多孔疏松的阳极氧化铝/铝(PAO/Al)作为基底以及唯一的铝源,将该铝源浸渍在含 Ni^{2+} 的中性溶液中,在封闭的水热环境下共沉淀制备了 NiAl-LDH 单层薄膜,通过改变水热过程的晶化温度和晶化时间来控制合成材料的微结构;将所得材料浸渍在月桂酸钠水溶液后就制成了超疏水性的新型材料。Herrera-Alonso等^[68]将二氨基烷烃($\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$)插入到石墨氧化物的层间,层间距随着插入烷烃链长的增加而增加;作者的研究指出了石墨材料在储氢方面的应用潜力。

7 结论与展望

层状纳米复合材料是层状化合物经插层功能性客体分子后得到的一类新型功能材料。随着层状纳米复合材料在催化领域中的应用日益广泛,如何通过选择合适的主客体使得复合材料的催化性能得到

进一步改善或提高是现阶段研究的重点之一,在能源领域具有非常重要的意义。在医药方面,如何在多种药物分子成功插层的基础上,进一步实现复合材料对于药物缓释的控制以及将其应用于临床医学也有待深入研究。随着纳米材料微结构控制技术的不断成熟,制备出具有更高强度、硬度以及韧性的材料对于高新技术的发展具有不可忽视的作用,利用层状材料的特殊性质,选择合适的客体分子来制备具有新特性的复合材料无疑是材料学领域的新机遇和新挑战。另外,层状纳米复合材料特殊的阻燃、吸附、耐腐蚀性质使其能够在各种苛刻的环境条件下使用,因此可以在制备新型环境友好型材料方面发挥极大的作用。可以相信,随着众学科领域的相互交叉渗透和研究工作的深入,层状纳米复合材料的应用领域将会进一步拓宽。

参考文献:

- [1] GUO Xian-Ji (郭宪吉), HOU Wen-Hua (侯文华), YAN Qi-Jie (颜其洁), et al. *Chin. Sci. Bull.*, **2003**, **48**(2):101-110
- [2] HU Chang-Wen (胡长文), LI Dan-Feng (李丹峰), GUO Yi-Xing (郭伊荇), et al. *Chin. Sci. Bull.*, **2001**, **46**(13):1061-1066
- [3] Bizeto M A, Shiguihara A L, Constantino V R L. *J. Mater. Chem.*, **2009**, **19**(17):2512-2525
- [4] Burton J J, Garten R L, Translated by LIN Xi-Ping (林西平). *New Catalytic Materials* (新型催化材料). Beijing: Petroleum Industry Press, **1984**.
- [5] Hattori T, Ishiguro A, Murakami Y. *Nippon Kagaku Kaishi*, **1977**(6):761-768
- [6] Thakur D, Clearfield A. *J. Catal.*, **1981**, **69**(1):230-233
- [7] Kantam M L, Ravindra A, Reddy C V, et al. *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, **348**:569-578
- [8] Kshirsagar V S, Nadgeri J M, Rode C V, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, **46**:8413-8419
- [9] Wang X G, Hou W H, Wang H, et al. *Catal. Commun.*, **2002**, **3**(7):275-280
- [10] Wang X G, Hou W H, Wang X S, et al. *Appl. Catal. B*, **2002**, **35**:185-193
- [11] Wang X G, Hou W H, Wang H, et al. *Catal. Lett.*, **2002**, **82**(3/4):227-231
- [12] GUO Xian-Ji (郭宪吉), XU Ai-Hua (许爱荣), HOU Wen-Hua (侯文华). *Petrochemical Technology (Shiyou Huagong)*, **2006**, **35**(10):943-947
- [13] Guo X J, Hou W H, Bao G L, et al. *Solid State Ionics*, **2006**, **177**(15/16):1293-1297
- [14] Fujishima A, Honda K. *Nature*, **1972**, **238**(5358):37
- [15] Ena O, Bard A J. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**(2):301-306
- [16] Sterte J. *Clays Clay Miner.*, **1986**, **34**(6):658-664
- [17] Yoneyama H, Haga S, Yamanaka S, et al. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**(12):4833-4837
- [18] Uchida S, Yamamoto Y, Fujishiro Y, et al. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, **93**(17):3229-3234
- [19] Yin S, Maeda D, Ishitsuka M, et al. *Solid State Ionics*, **2002**, **151**:377-383
- [20] Wu J, Huang Y, Li T, et al. *Scripta Mater.*, **2006**, **54**:1357-1362
- [21] Tawkaew S, Fujishiro Y, Yin S, et al. *Colloids Surf. A*, **2001**, **179**:139-144
- [22] Park J, Yang J, Yoon J, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:1592-1598
- [23] Tomohisa M, Mitsuo H. *US Patent*, 5798120. **1998**.
- [24] Woo J S, Yi H G. *US Patent*, 6039981. **2000**.
- [25] Ueno M, Kubota H. *US Patent*, 4666919. **1987**.
- [26] Doi N, Yonetani A, Unno T. *Stable Topical Tolnaftate Preparations*. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP01,275-527*. **1989**.
- [27] Doi N, Nitta S, Kusari M, et al. *Preparation of Sustained-release Pharmaceuticals Containing Nifedipine*. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP60,255-719*. **1985**.
- [28] Koide M, Ozeki H. *Adhesives for Transdermal Delivery of Oil-soluble Drugs*. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP09087170*. **1987**.
- [29] Goodman-Gilman A, Goodman L S, Gilman A. *The Pharmacological Basis of Therapeutics*, VI. New York: MacMillan Publishing Co, Inc., **1975**.995
- [30] Hashimoto Y, Shiozawa H, Kishimoto H, et al. *Drug Composition*. PCT Int Appl JP95-307512. **1997**.
- [31] Kyowa Hakko Kogyo Co. *Aromatic or Heterocyclic Carboxylic Acid Aluminium Magnesium Salts as Pharmaceutical*. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP6010039*. **1985**.
- [32] Nakane T, Nishiyama S, Namba T. *Hydrotalcite-Coated Powder for Cosmetics*. *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP03,153,767*. **1991**.
- [33] Koide N, Iida N, Nishikawa M, et al. *Skin Moisturizing Patch Compositions Containing Seaweed Extracts*. *Jpn Kokai Tokkyo Koho JP2,000,053,528*. **2000**.
- [34] Kwak S Y, Jeong Y J, Park J S, et al. *Solid State Ionics*, **2002**, **151**(1/2/3/4):229-234
- [35] Khan A I, OHare D. *J. Mater. Chem.*, **2002**, **12**(11):3191-3198
- [36] del Arco M, Fernández A, Martín C, et al. *Appl. Clay Sci.*, **2006**, **36**(1/2):133-140
- [37] Tajima T, Suzuki N, Watanabe Y, et al. *Chem. Pharm. Bull.*, **2005**, **53**(11):1396-1401
- [38] Wei M, Pu M, Guo J, et al. *Chem. Mater.*, **2008**, **20**:5169-

- 5180
- [39]Wei M, Yuan Q, Evans D G, et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**, **15**(11):1197-1203
- [40]Salami T O, Vermeulen L A. *J. Mater. Chem.*, **2006**,**16**: 2781-2784
- [41]LeBaron P C, Pinnavaia T J, et al. *Appl. Clay Sci.*, **1999**,**15** (1/2):11-29
- [42]Xu J, Feng J, Zhong X, et al. *Electroanal.*, **2008**,**20**(5):507-512
- [43]Wang J, Matsubara I, Murayama N, et al. *Thin Solid Films*, **2006**,**514**:329-333
- [44]Yang G, Hou W H, Feng X M, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**,**17**(3):401-412
- [45]Yang G, Hou W H, Feng X M, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**,**17**(17):3521-3529
- [46]Yang G, Hou W H, Sun Z Z, et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**, **15**(13):1369-1374
- [47]Ma J, Yu Z Z, Zhang Q X, et al. *Chem. Mater.*, **2004**,**16**(5): 757-759
- [48]Bizeto M A, Constantino V R L. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**,**83**:212218
- [49]Ida S, Shiga D, Koinuma M, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**:14038-14039
- [50]Lu X, Zou G, Li J. *J. Mater. Chem.*, **2007**,**17**:1427-1432
- [51]Liu X L, Wei M, Wang Z L, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**, **112**(45):17517-17524
- [52]Hata H, Kobayashi Y, Mallouk T E. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**: 79-87
- [53]Nunes L M, Parente B, Maurera M A M, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**,**47**:5441-5446
- [54]Takahashi N, Tamura H, Mochizuki D, et al. *Langmuir*, **2007**,**23**:10765-10771
- [55]Xing L L, Yuan B, Hu S, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**: 3800-3804
- [56]Wang Z, Kang Z, Wang E, et al. *Inorg. Chem.*, **2006**,**45**(11): 4364-4371
- [57]Lang K, Bezdička P, Bourdelande J L, et al. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**:3822-3829
- [58]Rivera E J, Figueroa C, Colon J L, et al. *Inorg. Chem.*, **2007**,**46**(21):8569-8576
- [59]Ganesan V. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **2008**,**46** (24):2666-2671
- [60]Morgan A B. *Polym. Adv. Technol.* **2006**,**17**:206217
- [61]Yeh J M, Chang K C. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2008**,**14**:275-291
- [62]Nigmatullin R, Gao F, Konovalova V. *J. Mater. Sci.*, **2008**, **43**(17):5728-5733
- [63]Podsiadlo P, Kaushik A K, Arruda E M, et al. *Science*, **2007**,**318**:80-83
- [64]Raki L, Beaudoin J J, et al. *Cem. Concr. Res.*, **2004**,**34**(9): 1717-1724
- [65]Plank J, Keller H, Andres P R, et al. *Inorg. Chim. Acta*, **2006**,**359**:4901-4908
- [66]ZAN Qing-Feng (咎青峰), WANG Chang-An (汪长安), HUANG Yong (黄 勇), et al. *Journal of Materials Engineering(Cailiao Gongcheng)*, **2003**,**(9)**:15-21
- [67]Chen H, Zhang F, Fu S, et al. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**:3089-3093
- [68]Herrera-Alonso M, Abdala A A, Mcallister M J, et al. *Langmuir*, **2007**,**23**:10644-10649