

纳米水滑石的制备、特性及应用*

邓 欣¹, 方 真¹, 张 帆^{1,2}, 龙运多¹

(1 中国科学院西双版纳热带植物园昆明分部生物能源组, 昆明 650223; 2 湘潭大学化工学院, 湘潭 411105)

摘要 水滑石是一种层状双羟基阴离子粘土, 由金属离子与 6 个羟基构成的八面体共边组成, 是一类具有层状结构的新型无机材料, 其八面体层状结构中部分 M^{2+} 被 M^{3+} 同晶取代而使层板带正电荷, 层间充填的阴离子起平衡电荷作用。此结构决定了水滑石具有碱性、层板上阳离子可调配性、层间阴离子可交换性三大特性, 可作为酯交换和氧化还原催化剂以及催化剂载体, 广泛应用于吸附、离子交换、合成材料、日用化工、催化、超导以及环境保护等方面。综述了纳米水滑石的特性、制备方法及应用, 为实现纳米水滑石的产业化低成本生产及应用奠定了基础。

关键词 水滑石 记忆功能 载体 共沉淀 功能材料

中图分类号: TQ132. 2; TQ133. 1

文献标识码: A

Preparation, Properties and Applications of Nano-sized Hydrotalcites

DENG Xin¹, FANG Zhen¹, ZHANG Fan^{1,2}, LONG Yunduo¹

(1 Biomass Group, Xishuangbanna Tropical Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650223;

2 College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract Layered double hydrotalcites (LDHs) are important inorganic materials with layered structure and anion exchangeable capacity. These $Mg^{2+}/Al^{3+} (OH)_6$ octahedra form two dimensional sheets via edge sharing and stacked together by hydrogen bonding between the hydroxyl groups of adjacent sheets. In LDHs, isomorphous replacement of the Mg^{2+} ions with a trivalent cation Al^{3+} results in a positive charge on the layers, which needs the presence of interlayer charge balancing anions. This special structure makes their cations and anions adjustable and exchangeable, and LDHs present basic. In addition to using as solid catalysts and catalyst carriers for transesterification and redox reactions, LDHs are widely used in the areas of absorption, anion exchange, material and superconductor as well as chemical and environment engineering. The preparation, properties and applications of LDHs, and their potential large-scale, industrial and low-cost production are reviewed.

Key words hydrotalcites, memory function, carrier, coprecipitation, function material

水滑石 (Layered double hydrotalcites, LDHs) 是一种双羟基阴离子粘土, 由金属离子与 6 个羟基构成的八面体共边组成, 其八面体层状结构中部分 M^{2+} 被 M^{3+} 同晶取代而使层板带正电荷, 层间充填的阴离子能起平衡电荷作用, 是一类具有层状结构的新型无机材料。此结构决定了其本身具有碱性、层板上阳离子可调配性和层间阴离子可交换性, 可作为酯交换、氧化还原催化剂以及催化剂载体等。经煅烧得到的均匀复合金属氧化物, 由于其活性组分的高度分散, 可作为催化剂或催化剂前体, 在吸附、离子交换、合成材料、日用化工、催化、超导以及环境保护等方面具有巨大的应用潜力, 已成为国内外研究的热点^[1-5]。

1 水滑石的结构与组成

LDH 是一种层状双羟基阴离子粘土, 由金属离子与 6 个羟基构成的八面体共边组成, 化学通式为 $[M_1^{2+}_x M_2^{3+}_{3-x}] (OH)_2 (A^{n-})_{x/n} \cdot H_2O$ (M^{2+} 、 M^{3+} 分别代表二价和三价金属阳离子, 下标 x 指金属元素的含量变化, 通常情况 $0.2 < x < 0.33$, A^{n-} 代表层间可交换阴离子)。层板具有水镁石 $Mg(OH)_2$ 型正八面体结构, 即水镁石 $Mg(OH)_2$ 层中的 M^{2+} 部分被 M^{3+} 取代, 形成 M^{2+} 与 M^{3+} 位于中心的复合氢氧化物八面体, 八面体通过边-边共用-OH 基团形成片层, 层与层间对顶叠加, 层间以氢键缔合。由于 M^{2+} 部分被 M^{3+} 取代, 导致羟基层上正电荷的积累, 正电荷被位于层间的 A^{n-} 中和, A^{n-} 与层板以静电力及通过层间 H_2O 或层板上的-OH, 以氢键 $OH-A^{n-}-OH$ 或 $OH-H_2O-A^{n-}-OH$ 的方式结合, 使 LDH 结构保持电中性。此外, 层间的 H_2O 和阴离子可任意断开旧键 (所需能量为 $4 kJ/mol$) 形成新键, 在层间自由移动^[7-10]。

LDH 的主体层板化学组成与层板阳离子特性、层板电

2 水滑石性质

2.1 层板同价金属离子可控性

* 国家高技术研究发展计划资料项目 (2003AA214061); 中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (KSCX2-YW-G-075)

邓欣: 男, 1982 年生, 助理研究员 Tel: 0871-5190637 E-mail: dengxin@xtbg.ac.cn 方真: 通讯作者, 男, 1963 年生, 博士, 研究员, 博导

荷密度阴离子交换容量及超分子插层结构等因素密切相关。与 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 具有相近离子半径的金属阳离子 M^{2+} 、 M^{3+} 从理论上讲一般均可与之部分交换,形成 LDH 类化合物,如倪哲明等^[11]用 Cu^{2+} 和 Co^{2+} 替代 Mg^{2+} 制备了 Cu-Co-Al 水滑石。

2.2 层板电荷密度可调控性

通过调变主体层板的 M^{2+}/M^{3+} 比值,能够实现层板电荷密度的调控,进而调变层间客体的数量,调节层板间距。 Al^{3+} 同晶取代 Mg^{2+} 时所形成的正电荷中心与 Al^{3+} 取代量密切相关。由于 Al^{3+} 的离子半径(0.054nm)小于 Mg^{2+} 的离子半径(0.065nm),因此随着 $n(Mg)/n(Al)$ 的增大,层板间相邻阳离子平均距离的晶胞参数增大,层板电荷密度降低,主体层板与层间阴离子的静电力减小,层间原子电荷排列密度减小^[12]。当 $n(M^{2+})/n(M^{3+})=2\sim 4$ 时,可得到单一的 LDH 晶相,同时受静电力排斥作用的影响,层板 M^{3+} 间彼此隔离,能够在层板上达到高度均匀分布。当 $n(M^{2+})/n(M^{3+})<2$ 时,层板间相邻 M^{3+} 氧八面体增加,易生成 $M(OH)_3$; 当 $n(M^{2+})/n(M^{3+})>4$ 时,易生成 $M(OH)_2$ 。

2.3 层间阴离子种类及定位排列可调控性

LDH 结构特征决定层间需阴离子补偿层板上正电荷,从而使 LDH 保持电中性,因此各类阴离子能够被引入层状结构中。层间客体阴离子通常为功能性无机阴离子、有机阴离子、配位化合物阴离子、同多酸或杂多酸阴离子和大分子有机阴离子等,使 LDH 成为具有不同应用功能的插层结构化合物。层间阴离子的数量、尺寸、价态、构型及阴离子与层板上羟基键合强度均能影响 LDH 的性质,包括阴离子交换容量、层间定位排列、层间距、比表面积和热稳定性。

2.4 晶体尺度及分布可调控性

据晶体学理论,通过调变纳米 LDH 成核过程中的浓度和温度,可调控晶体成核速率;调变晶化时间、温度和过饱和度,可调控晶体的生长速率,因此,LDH 晶粒尺寸及其分布可通过改变合成条件在较宽范围内进行调控^[13]。

2.5 LDH 酸碱的双功能性

LDH 层状化合物的层板由镁八面体和铝氧八面体组成,因此具有一定的弱碱性,不同 LDH 的碱性强弱与组成中二价金属氢氧化物的碱性一致,但由于它的比表面积较小,表现碱性小,只有在煅烧的氧化物产物中其较强的碱性才能表现出来。LDH 煅烧产物具有较大的比表面积和 3 种强度不同的碱中心(O^{2-} 、 O^- 和 OH^-),其活性中心的形成和充分暴露使煅烧产物比 LDH 具有更高的碱性和催化活性。LDH 也具有酸性特征,不同 LDH 的酸性强弱既与组成中三价金属氢氧化物酸性强弱有关,也与二价金属氢氧化物的碱性有关^[14-16]。

2.6 LDH 的热稳定性

随温度的升高,纳米 LDH 逐步分解,热分解过程一般包括脱层间水、层间阴离子和层板羟基脱水。加热过程中,LDH 的有序层状结构被破坏,表面积增大,孔容增大。但当加热温度超过 600℃ 时,分解后形成的金属氧化物开始烧结,致使比表面积降低、孔结构减小^[17,18]。

2.7 LDH 的记忆功能

LDH 在低于 600℃ 煅烧时所形成的金属复合氧化物(LDO)在适时条件下(如 H_2O 和 CO_3^{2-})可还原为原 LDH 层状结构。还原的 LDH 比原 LDH 更容易插入不同种类的阴离子,形成不同柱撑结构插件 LDH,得到不同功能特性的纳米 LDH。记忆效应与 LDH 热分解的温度有关,随着煅烧温度的升高,其记忆功能逐渐下降,相对结晶度降低;当温度过高时,分解产物无法恢复和记忆原 LDH 结构^[19]。

3 水滑石的制备

3.1 共沉淀法

共沉淀法是构成 LDH 层板的金属离子混合溶液与碱作用,在过饱和条件下发生共沉淀。根据合成过程中操作方法的不同,共沉淀法可分为以下几种。

3.1.1 低过饱和共沉淀法(PLS)

按一定比例将金属硝酸盐配成一定浓度混合盐溶液(Sol A),将 NaOH 和 Na_2CO_3 按一定的比例配成混合碱溶液(Sol B),在三口瓶中预先装入一定量的蒸馏水,加热至一定温度,将 Sol A 和 Sol B 按一定的滴速同时缓慢滴入三口瓶中,维持反应体系的 pH 值为一恒定值,强力搅拌。滴定完毕后继续搅拌陈化,最后经过滤、洗涤、烘干得 LDH^[12]。

3.1.2 高过饱和共沉淀法(PHS)

按一定比例将金属硝酸盐配成一定浓度混合盐溶液(Sol A),将 NaOH 和 Na_2CO_3 按一定比例配成混合碱溶液(Sol B),将 Sol A 和 Sol B 各自预先加热至反应温度,迅速将 2 种溶液同时倒入装有预先预热与该溶液相同温度的二次蒸馏水大烧杯中,强力搅拌。经陈化、过滤、洗涤、烘干得 LDH^[12]。

3.1.3 成核/晶化隔离法

按一定比例将金属硝酸盐配成一定浓度混合盐溶液(Sol A),将 NaOH 和 Na_2CO_3 按一定比例配成混合碱溶液(Sol B),将上述混合盐溶液和混合碱溶液在常温下分别以适当流速同时加入到全返混液膜反应器中混合,瞬间反应成核,形成大量晶粒。将溶液于一定温度下晶化,经抽滤、洗涤、干燥得 LDH。

3.1.4 尿素分解-均匀共沉淀法

按一定比例将金属硝酸盐配成一定浓度混合盐溶液(Sol A),同时配成一定浓度的尿素溶液,将上述混合盐溶液和尿素溶液于 100℃ 左右强力搅拌混合,形成大量晶粒,再将溶液于一定温度下晶化、抽滤、洗涤、干燥得 LDH。该法的优点是溶液内部的 pH 值始终保持一致,因而可合成出高结晶度的 Mg-Al 类、Zn-Al 类和 Ni-Al 类 LDH^[19]。

3.2 水热合成法

按一定比例将金属硝酸盐配成一定浓度的混合盐溶液(Sol A),将 NaOH 和 Na_2CO_3 按一定比例配成混合碱溶液(Sol B),将 Sol A 和 Sol B 快速混合,沉淀稍加过滤并立即将得到的溶液转移至高压釜中,在一定温度下晶化、过滤、洗涤、干燥、研磨得 LDH。此法的特点是使 LDH 的成核和晶化过程隔离开,并通过升高晶化温度和增加压力来促进晶化

过程^[20]。

3.3 N₂ 保护合成法

按一定比例将金属硝酸盐配成一定浓度混合盐溶液(Sol A),将 NaOH 和 Na₂CO₃ 按一定比例配成混合碱溶液(Sol B),将 Sol A 和 Sol B 快速混合,制备时向反应体系中不断通入 N₂,在一定温度下晶化、过滤、洗涤、干燥、研磨得 LDH。采用 N₂ 保护通常是出于以下两方面的考虑:(1)为了避免制备中一些易被氧化的物质被空气中的氧气氧化;(2)制备非碳酸根型 LDH 时可防止空气中 CO₂ 的干扰。该法适用于较精密的合成^[21]。

3.4 离子交换法

当 M²⁺ 或 M³⁺ 金属离子在碱性介质中不稳定时,或阴离子 Aⁿ⁻ 没有可溶性的盐类无法进行共沉淀法制备时,可采用离子交换法。此法从给定 LDH 出发,将所需插入的阴离子与 LDH 层间阴离子在一定条件下交换。阴离子交换能力顺序是 CO₃²⁻ > SO₄²⁻ > HPO₄²⁻ > F⁻ > Cl⁻ > B(OH)₄⁻ > NO₃⁻,高价阴离子易于交换进入层间,而低价阴离子易于被交换出来。通过交换可得到具有所要结构的 LDH。该法是合成一些特殊组成 LDH 的重要方法,也是合成非碳酸根阴离子 LDH 的常用方法。离子交换反应进行的程度还与离子的交换能力、层板间的溶胀与溶胀剂、交换过程中的 pH 值以及层板电荷密度等因素有关^[22,23]。

3.5 微波辐射法

该法在制备中用微波辐射的方法促进快速形成良好晶形的纳米 LDH。采用离子交换法制备杂多阴离子柱撑 LDH,所得的样品一般晶形较差,且交换不完全。贺鹤鸣等^[19]在微波辐射下进行离子交换,结果制备出结晶性能和层状结构良好的杂多阴离子柱撑 LDH。

4 水滑石的用途

4.1 催化剂

利用 LDH 组成和结构可调控性制备的各类不同金属元素多元 LDH 材料已广泛应用于催化领域中。由于层板上金属阳离子分布均匀,经热处理过程制备的多相催化剂经煅烧后所得的金属复合氧化物(Layered double oxides, LDO)具有高度金属分散度。Aramendia^[20]研究了插层 LDH 及其焙烧产物-高分散多元金属氧化物的催化性能,在催化方面主要为碱催化剂和氧化还原催化剂。碱催化剂可用于烯烃环氧化物聚合、醇醛缩合以及加氢、重整、裂解等反应^[24-28]。氧化还原催化剂由于含有大量过渡金属,具有高稳定性、长寿命和高活性,可替代传统催化剂,已获得显著环境效益。

过渡金属 LDH 类材料在环境友好、均相氧化反应的多相化及高选择性催化等方面得到了广泛应用,如通过 CuZnAl-LDH 前体制备的多元金属氧化物催化剂^[29]。Cu 系 LDH 类材料是利用 LDH 层板结构可组装性,将 Cu 元素引入到层板中,经过热处理过程,Cu 高度、均匀地分散在 LDO 的表面,与 LDO 载体存在较强的缔合作用,从而减少了 Cu 组分的流失。钟燕^[30]利用 Cu 系 LDH 或其焙烧产物用于苯酚催化氧化反应中,苯酚的转化率较高,产物以苯二酚或其

它小分子羧酸为主。也可利用 Cu 和其它金属元素之间的协同作用,提高其催化性能。通过在 Cu 系 LDH 类材料中添加其它的金属元素(如贵金属或稀土金属)可进一步改进催化剂的性质,尤其是近几年来,对金属有机配合物阴离子插层 LDH 的研究极大地提高了氧化反应催化剂的催化能力^[31]。

将活性组分引入到层状结构的层间客体中,经过热处理过程混合金属氧化物产生较大的比表面积,其催化性能往往优于 LDO。将稀土元素 Ce 引入 MgAl-LDH 结构中,焙烧后制备出 CeO₂ 负载型催化剂,其催化活性高于单独以 MgO 或 Al₂O₃ 为载体的 CeO₂^[32]。

4.2 载体

以 LDH 焙烧产物 Mg(Al)O 为载体负载磺化酞钴双功能催化剂(CoPcTs)是一种新开发的固体碱催化剂,其碱中心数目、类型和 CoPcTs 氧化中心之间的作用等对催化剂性能均有显著影响。刘海超等^[33]研究了用 Mg(Al)O 负载 CoPcTs 作催化剂催化 1-辛硫醇氧化反应,具有与含 10% NaOH 传统催化体系相似的催化性能,能将 1-辛硫醇有效地氧化为二硫化物。

传统的石油烃类重整催化剂是以 Pt-Re、Pt-Sn 等组分负载于活性氧化铝载体上,但这类催化剂对 n-C₆、n-C₇ 芳构化活性和选择性较差。Pt/L 型催化剂虽对 n-C₆、n-C₇ 有很高的芳构化活性和选择性,但对硫异常敏感。Vaccar^[34]首次以 LDH 焙烧产物 Mg(Al)O 为载体制备了铂催化剂(Pt/Mg(Al)O),其具有与 Pt/L 相似的芳构化性能。此后杨锡尧等^[35]系统研究了 Pt/Mg(Al)O 催化剂的正己烷临氢反应性能,发现它具有良好的脱氢环化、异构化反应活性和选择性,以及低的氢解反应活性,在 440℃ 时 Pt/Mg(Al)O 的 X_{de}(脱氢环化活性)约为 25%,X_{iso}(异构化活性)约为 15%,有望代替传统的烃类重整催化剂。

籍宏等^[36]用 LDH 固定化木瓜蛋白酶,在最优条件下测得的固定化酶活可达 24.33U/g,活力回收可达 54.13%。对固定化酶在啤酒工业中的应用作了初步研究,结果发现,固定化酶对防止啤酒的冷浑浊现象具有明显的效果,处理后的啤酒在 4℃ 冷藏保存 120 天后仍未见有明显浑浊。

4.3 功能材料及添加剂

近年来,LDH 的特殊结构使其作为功能材料在许多领域得到了应用。

4.3.1 红外吸收材料

LDH 类层状材料具有优异的红外吸收能力和较宽的红外吸收范围,而且还可通过调节层间阴离子、镁铝比和金属离子以改变 LDH 的红外吸收能力,因此可作为红外吸收材料制备不同红外吸收性能的高聚物。

4.3.2 紫外吸收材料

LDH 经煅烧后的产物 LDO 具有优异的紫外吸收和散射效果,利用表面反应还可进一步强化其紫外吸收能力,因此,LDH 是一种良好的抗紫外助剂。目前,LDH 已应用于农膜和高聚物材料中,可提高其抗老化性能^[37]。

4.3.3 新型杀菌、除臭及净化空气功能材料

LDH 类层柱材料具有特殊的化学组成,其对多种微生

物和菌类的生长有显著的抑制作用,用于建筑涂料可避免生成霉菌。LDH类杀菌材料与 ZnO 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 及其复合氧化物以及含银盐的杀菌材料相比具有如下优点:(1)有效杀菌成分高度分散;(2)在合成材料中分散性好,力学性能优异;(3)LDH类层柱材料的密度低,透光率高;(4)耐光性能好,不易脱色。

4.4 环境净化添加剂

近几年,以LDH为前体制备的各种LDO在环境催化中的应用越来越受重视,特别是在汽油净化方面,已有研究发现其可以去除 SO_x 、 NO 和 NO_2 。文献[38]报道,载 Zn -LDH对硫化化合物的还原裂解有较好的活性,避免了辛烷的流失,降低了成本。含铜或钴的LDO对 NO 转化为 N_2 的还原活性很高,其中含 Cu 20%的 Cu-Mg-Al 复合氧化物在200~250℃可使 NO 的转化率达到95%,对 N_2 选择性大于94%^[39]。美国INTERCAT公司已经生产出以LDH为主要成分的吸附剂SOXGETTER,用于吸附 SO_x 。俞卫华等^[40]用 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ LDH及其焙烧产物脱除 NO_x ,结果表明,LDH焙烧产物对 NO_x 的吸附容量大,静态吸附容量可达1398.2mg/g,其吸附性能优于活性炭(吸附容量为1095.7mg/g),采用高温焙烧法对吸附饱和后的焙烧产物再生3次,吸附容量无明显变化。陈银飞等^[41]利用LDH类材料高温焙烧制得的 MgAlFe 复合氧化物脱除 SO_2 ,结果发现其对 SO_2 具有很高的吸附率,吸附容量可达1.4g/g以上,是一种性能优良的 SO_2 吸附剂,还发现这类材料饱和吸附 SO_2 后可用氢气还原再生,氢气含量在15%~100%范围内不影响再生。

4.5 离子交换与吸附

LDH类层柱材料可作为阴离子交换剂使用,其阴离子交换能力与其层间的阴离子种类有关,阴离子交换能力顺序是 $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{B}(\text{OH})_4^- > \text{NO}_3^-$ 。高价阴离子易于交换进入LDH层间,低价阴离子易于被交换出来。LDH类层柱材料由于具有较大的内比表面积,容易接受客体分子,可作为吸附剂。目前,在印染、造纸、电镀等方面采用LDH通过离子交换法可去除溶液中某些金属离子的络合离子,如 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ 、 CrO_4^{2-} 等。用 Li 和 Al 与直链酸构成的LDH可作为疏水性化合物的吸附剂。利用LDH不同的吸附选择性分离异构体,LDH及LDO可从废水中吸附三氯苯酚(TCP)、三硝基苯酚(TNP)等。

LDH类层柱材料的离子交换性能与阴离子交换树脂相似,但与阴离子交换树脂相比其离子交换容量相对较大、耐高温(300℃)、耐辐射、抗老化、密度大、体积小,尤其适合于核动力装置上放射性废水的处理。LDO不仅吸附核废水中的 Co^{2+} ,还吸附废水中的阴离子(如 SO_4^{2-} 等),可在较高温度下(500℃)进行,与离子交换树脂相比具有不可比拟的优势^[42]。

5 结束语

LDH及其焙烧产物具有结构和组成的可调控性,因而具有一些特殊的性能,在许多领域的应用都取得了重大进

展,在催化剂及催化剂载体、医药添加剂、环境净化添加剂、吸附剂、化学择型反应剂、分离和膜技术以及光活材料等方面有着广泛应用。随着研究的深入,LDH的应用领域将会进一步拓宽,并将成为一类极具研究潜力和使用价值的新型功能材料。

参考文献

- 1 Zeng H Y, Feng Z, Deng X, et al. Activation of Mg-Al hydrotalcite catalyst for transesterification of rapeseed oil [J]. Fuel, 2008, 87(13-14): 3071
- 2 Zeng H Y, Deng X, Wang Y J, et al. Preparation of Mg-Al hydrotalcite by urea method and its catalytic activity for transesterification [J]. AIChE J, 2009, 55(5): 1229
- 3 Kulamani P, Jasobanta D. Mg/Al hydrotalcites: Preparation, characterization and ketonisation of acetic acid [J]. J Mol Catal A: Chem, 2000, 151(6): 185
- 4 邓欣, 曾虹燕, 冯震. 纳米晶镁铝水滑石制备机理及抗毒性研究[J]. 功能材料, 2007, 38(6): 965
- 5 曾虹燕, 邓欣, 廖凯波, 等. 纳米晶镁铝水滑石固定化脂肪酶性质研究[J]. 化学反应工程与工艺, 2008, 24(5): 455
- 6 Ken B A, Scott R S, Kathleen A C. Preparation layered double hydroxide-derived catalysis [J]. Appl Catal A, 2003, 231: 225
- 7 邓欣, 方真, 胡远飞, 等. 微水相超声波协同纳米Ca-Mg-Al固体碱催化制备生物柴油[J]. 石油化工, 2009, 38(10): 1074
- 8 任庆利, 陈维, 罗强. 液相法合成针状镁铝水滑石纳米晶的研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(5): 977
- 9 Liu Y J, Lotero E, Mo X H, et al. Transesterification of poultry fat with methanol using Mg-Al hydrotalcite derived catalysts [J]. Appl Catal A, 2007, 331: 138
- 10 Iyi N, Sasaki T. Decarbonation of Mg-Al-LDHs (layered double hydroxides) using acetate-buffer/NaCl mixed solution [J]. J Colloid Interf Sci, 2008, 322: 237
- 11 倪哲明. Cu-Co-Al类水滑石的合成、表征及吸附 NO_x 性能的研究[J]. 高校化学工程学报, 2005, 19(2): 223
- 12 邓欣. 纳米水滑石超微结构可控制备及应用[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2007
- 13 Dos J, Dos D, Parida K M. Preparation and characterization of Mg-Al hydrotalcite-like compounds containing cerium [J]. J Colloid Interf Sci, 2006, 301: 569
- 14 邓欣, 曾虹燕, 冯波. 固定脂肪酶催化制备生物柴油条件优化[J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20(1): 113
- 15 Zeng H Y, Deng X. Characterization of the lipase immobilized on Mg-Al LDH for bio-diesel [J]. Process Biochem, 2009, 44: 791
- 16 Yang P P, Yu J F, Wang Z L. Urea method for the synthesis of hydrotalcites [J]. Catal Lett, 2004, 83: 275
- 17 Othman M R, Rasid N M, Fernando W J N. Mg-Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption [J]. Chem Eng Sci, 2006, 61: 1555

- 18 曾虹燕,冯震,邓欣. Mg-Al 水滑石的制备及其催化合成丙二醇单甲醚的性能[J]. 石油化工,2008,37(8):788
- 19 邓欣,曾虹燕,冯波,等. 纳米镁铝水滑石结晶动力学[J]. 功能材料,2008,39(2):341
- 20 Aramendia M A, Borau V. Epoxidation of limonene over hydrotalcite-like compounds with hydrogen peroxide in the presence of nitriles [J]. Appl Catal A,2001,216:257
- 21 Silvério F, Tronto J, Valim J B. Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg-Al- CO_3 layered double hydroxides [J]. Phys Chem Solids,2004,65:487
- 22 Lin Y J, Li D Q, Evans D G. Modulating effect of Mg-Al- CO_3 layered double hydroxides on the thermal stability of PVC resin[J]. Polym Polym Degrad Stab, 2005,88:286
- 23 李丽芳,侯万国,戴肖南. Zn-Al 类水滑石零净电荷及等电点研究[J]. 化学学报,2004,62(4):429
- 24 Prescott H A, Li Z J, Kemnitz E. Application of calcined Mg-Al hydrotalcites for Michael additions an investigation of catalytic activity and acid-base properties[J]. J Catal,2005,234:119
- 25 Piotr K, Alicja R L, Dorota M. Preparation and characterization of new Mg-Al-Fe oxide catalyst precursors for dehydrogenation of ethylbenzene in the presence of carbon dioxide [J]. Solid State Ionics,2001,141:237
- 26 Benito P, Guinea I, Labajos F M. Microwave hydrothermally aged Zn, Al hydrotalcite-like compounds: Influence of the composition and the irradiation conditions[J]. Microp Mesop Mater,2007,110:292
- 27 Cantrell D G, Gillie L J, Lee A F. Structure-reactivity correlations in Mg-Al hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis [J]. Appl Catal A,2005,287:183
- 28 Xi Y Z, Davis R. Influence of water on the activity and stability of activated Mg-Al hydrotalcites for the transesterification of tributyrin with methanol[J]. J Catal,2008,254:190
- 29 蒋政,康守芳,郝正平. Cu 取代对水滑石前驱物及其衍生氧化物性能的影响[J]. 化学物理学报,2005,18(2):251
- 30 钟燕,徐成华,杨秀洲. SiO_3^{2-} 柱撑含 Cu 类水滑石化合物的合成及其催化苯酚/ H_2O_2 羟基化反应性能[J]. 石油化工,2008,37(12):1242
- 31 邢方方,倪哲明,王平. 超分子结构姜黄素插层镁铝水滑石的组装、结构及缓释性能[J]. 化学学报,2007,65(23):2738
- 32 Yun S K, Pinnavaia T. Layer double hydroxides intercalated by polyoxometalate anions with Keggin, Dawson and Finke structure [J]. J Inorg Chem,1996,35:6895
- 33 刘海超,杨锡尧. 固体碱负载钛管钴硫醇氧化催化剂的研究[J]. 石油化工,2000,29(10):742
- 34 Vaccar A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic calys [J]. Catal Today,1998,21(4):41
- 35 杨锡尧,袁京. 水滑石焙烧产物 $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ 为载体的 Pt 催化剂的正己烷临氢反应性能[J]. 燃料化学学报,1998,26(1):61
- 36 籍宏,王艳辉,马润宇. 水滑石固定化木瓜蛋白酶制备的研究[J]. 北京化工大学学报,2004,31(1):26
- 37 孟朝辉,刘颖,吴大明. 纳米水滑石复合稳定剂对 UPVC 热稳定性的影响[J]. 塑料,2006,35(2):6
- 38 黄延召,朱建华,武本成. ZnMgAl-HTlc 催化高酸原油脱酸[J]. 石油学报:石油加工,2009,25(5):731
- 39 Armor J N, Braymer T A, Farris T S. Calcined hydrotalcite for the catalytic decomposition of N_2O in simulated process streams [J]. Appl Catal B,1996,7:397
- 40 俞卫华,倪哲明,王力耕,等. Cu-Co-Al 类水滑石的合成、表征及吸附 NO_x 性能的研究[J]. 高校化学工程学报,2005,19(2):223
- 41 陈银飞,吕德伟. MgAlFe 复合氧化物氧化吸附 SO_2 的性质[J]. 环境科学学报,2001,21(3):307
- 42 Ulibarri M A, Pavlovic I. Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: Effect of interlayer anion and crystallinity [J]. Appl Clay Sci,2001,18(1-2):17