



层状材料及催化

安哲, 何静*, 段雪

化工资源有效利用国家重点实验室; 北京化工大学, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: hejing@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2011-12-15; 接受日期: 2012-01-10; 网络版发表日期: 2012-03-08

doi: 10.1360/032011-846



摘要 LDHs (layered double hydroxides) 是一类结构可调的阴离子层状及插层结构功能材料, 近些年来在催化领域得到了广泛的关注. 本文综述了有关 LDHs 材料构筑原则的理论研究、组装方法及其在多相催化领域应用的最新进展.

关键词阴离子层状材料
催化
构筑原则
组装方法

1 引言

层状材料是一类具有特殊结构和功能的化合物, 可分为阳离子型(包括蒙脱土、高岭土、四价金属不溶盐类等)、阴离子型(主要为水滑石类化合物)和非离子型(如石墨、云母过渡金属硫化物等)^[1]. 其中, 阴离子型层状材料水滑石, 又称层状双金属氢氧化物 (layered double hydroxides, 简称为 LDHs), 以其组成和结构上的多种可调变因素而备受关注.

LDHs 是由带正电荷主体层板与层间阴离子客体有序组装而形成的化合物. 其主体层板结构类似于水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ^[2-6], 位于层板上的二价金属阳离子 M^{2+} 可以在一定的比例范围内被适宜的三价金属阳离子 M^{3+} 同晶取代, 从而使得主体层板带部分的正电荷; 层间可以交换的客体阴离子 A^{n-} 与层板正电荷相平衡, 使得 LDHs 的这种主客体结构呈现电中性. 通常情况下层间存在客体水分子. LDHs 的化学组成可写为 $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_y \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 其中 x 为 $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$ 的摩尔比值; y 为层间水分子数量. $\text{M}-\text{O}$ 八面体沿 ab 面方向生长形成主体层板, 层间客体阴离子诱导主体层板沿 c 轴方向形成有序堆积, 如图 1 所示.

LDHs 的主体层板金属组成、主体层板电荷密度

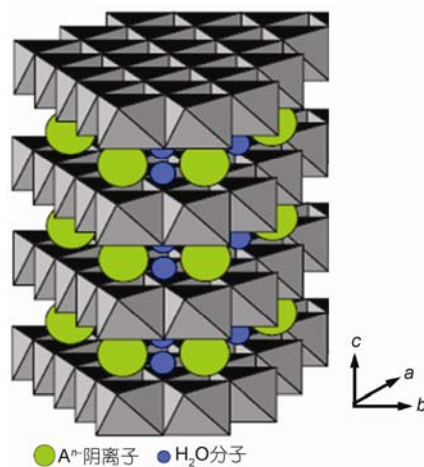


图 1 LDHs 的结构示意图

及其分布、层间客体种类及数量、层内空间尺寸、主客体相互作用等均具有可调变性. 这些结构特点使其在诸多领域展示了广阔的应用前景, 例如作为新型吸波材料、催化材料、吸附材料、生物/医药材料、光电转换材料、电磁转换材料、染料激光器、量子阱器件材料、电子信息材料及环境友好功能助剂材料等^[7-16]. 前人对 LDHs 的合成方法^[1, 3, 10, 16-19]及其在生物/医药材料^[9, 11, 14]和复合功能材料^[13, 15]等方面的

应用已做了相关综述. 因此, 本文重点综述近年来发展的 LDHs 层状和插层结构材料的组装方法以及 LDHs 材料在多相催化领域中应用的最新进展.

2 LDHs 的构筑原则与组装方法

2.1 LDHs 的构筑原则

最早关于形成稳定 LDHs 结构的经验判据是 1991 年提出的 Mg^{2+} 半径 (0.072 nm) 相近原则^[3, 4, 7]. 然而, 这一经验判据对某些实验结果无法给出合理解释, 例如: Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 与 Mg^{2+} 半径相差较大 (0.100 和 0.095 nm), 但它们依然可形成稳定的 Ca/Al ^[20, 21] 和 Cd/Al ^[22] 层板; 而 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 与 Mg^{2+} 半径相近 (0.086 和 0.080 nm), 却难以形成 Pd/Al 或 Pt/Al ^[23, 24] 层板. 针对以上问题, Wei 等人^[25-27]通过量子化学计算, 从能量和结构角度提出了八面体变形度判据, 八面体变形度定义为 $\angle O-M-O$ 偏离 90° 的程度. 根据八面体变形度将金属离子分为 3 类, 如表 1 所示. 第 I 类金属离子 $M-O$ 八面体变形度小于 1° , 易进入 LDHs 主体层板, 形成稳定的层板结构; 第 III 类离子 $M-O$ 八面体变形度大于 10° , 变形严重, 不能形成 LDHs 层板结构; 第 II 类金属离子的 $M-O$ 八面体变形度介于 $1^\circ \sim 10^\circ$, 可与第 I 类离子在一定条件下组合, 形成

稳定的层板结构. 这一判据反映了金属离子的配位环境, 从科学本质上分析了金属离子引入 LDHs 层板的可能性, 对“离子半径相近”原则无法解释的实验事实进行了合理的解释. 计算所得的 MO_6 八面体相关结构参数已形成数据库.

由于 LDHs 层板带正电荷, 为了保持整体结构的电中性, 层间须有阴离子 A^n 与层板上的正电荷相平衡, 但对于大体积或电荷密度小的客体阴离子, 虽占据层内空间却无法有效平衡层板电荷, 需要较小体积或电荷密度较大的阴离子共存才能有效平衡层板电荷. 即两种或两种以上的客体分子可在特定的条件下 (如满足电荷和几何因素匹配) 共同存在于主体层间, 此为多客体原则^[28]. Yan 等^[29]通过分子动力学模拟的方法计算了香豆素-3-羧酸与十二烷基磺酸共组装 LDHs 层间的分子构象, 同时在实验中得到了不同比例的两种阴离子共插层的 LDHs 产物.

2.2 LDHs 的组装方法

尿素或六次甲基四氨法是公认的可制备晶粒尺寸大、晶体生长完整、结晶度较高的 LDHs 材料的有效方法^[30-33]. 然而, 早期报道使用此类方法制备的 LDHs, 其主体层板 M^{3+} 金属离子长久以来只限定为 Al^{3+} . Shu 等^[34]通过控制体系 pH 值有效控制了尿素水解速度, 合成得到了层板组成为 Ni/Ti 的 LDHs 材料, 成功将 Ti^{4+} 引入了 LDHs 主体层板. Liu 等^[35]通过添加柠檬酸三钠作为螯合剂, 控制 Fe^{3+} 的沉淀速度, 成功制备了具有高结晶度、良好六方片状形貌的 Ni/Fe -LDHs. Zhang 等^[36]报道了通过碳酸铵分解, 经气液接触合成 CO_3^{2-} 插层的 Mg/Al -和 Zn/Al -LDHs, 并将体系成功扩展至 Ni/Al -和 Ni/Fe -LDHs. 碳酸铵分解法的主要特点在于密闭环境下 $(NH_4)_2CO_3$ 分解出的 CO_2 和 NH_3 在金属盐溶液中扩散, 形成 pH 梯度, 保证了沉入底部的 LDHs 具有均一的晶粒尺寸.

传统的共沉淀法^[37, 38]通常需要后续水热处理来提高产物的结晶度, 所得 LDHs 形貌及粒径分布宽, 难以控制. Zhao 等^[39]采用成核/晶化隔离法有效地控制了 LDHs 粒径在很窄的范围内分布. 另外, Xu 等^[40]利用二次晶化方法改进了传统共沉淀方法, 得到了均匀稳定、颗粒尺寸可控的高分散 LDHs 颗粒. 二次晶化方法首先在室温、常压条件下快速混合盐溶液和碱溶液, 使其快速沉淀, 然后在一定温度条件下水热晶化. 调变晶化温度和晶化时间, LDHs 的粒径大小

表 1 按八面体变形度判据划分的 3 类 LDHs 主体层板 M^{n+}

M^{n+} (Type I)	M^{n+} (Type II)
Ti^{4+}	$Mn^{3+}(s5)$
Zr^{4+}	Ti^{3+}
$Mn^{3+}(s3)$	Rh^{3+}
Ga^{3+}	Ir^{3+}
Co^{3+}	$Mn^{2+}(s2)$
Al^{3+}	Ni^{2+}
Cr^{3+}	Cu^{2+}
V^{3+}	Co^{2+}
Fe^{3+}	Fe^{2+}
Mo^{3+}	Cr^{2+}
Sc^{3+}	Ti^{2+}
Ru^{3+}	
Be^{3+}	M^{n+} (Type III)
V^{2+}	Pt^{2+}
Zn^{2+}	Pd^{2+}
Mg^{2+}	Nb^{2+}
$Mn^{2+}(s6)$	Li^+
Cd^{2+}	Pd^{2+}
Ca^{2+}	Nb^{2+}
Sr^{2+}	
Ba^{2+}	

可控制在 50~300 nm, 长径比约 5~10. 水热处理过程使得阳离子在层板中的分布更加均匀, 晶体形貌更加规则.

受 LDHs 层内空间的限制, 对于体积较大或者电荷密度较小的客体阴离子, 利用离子交换法^[41]很难将其引入 LDHs 层间. 针对以上问题, Ren^[42]和 Bubniak 等^[43]相继发展了预撑法和溶胀法, 即对前驱体进行预撑, 扩大层内空间再进行离子交换. 剥离重组法在组装大体积客体分子方面表现出明显优势. 层间阴离子为氨基酸^[44]和硝酸根离子^[45~47]的 LDHs 可在极性溶剂甲酰胺中实现剥离. 层间阴离子为乳酸根离子的 LDHs 可在水中实现剥离^[48]. He^[49, 50]和 Yang 等^[51]将在水介质中剥离的乳酸插层 LDHs 与猪胰脂肪酶(PPL)、血红蛋白(Hb)、牛血清白蛋白(BSA)及葡萄糖氧化酶(GOD)等进行界面组装得到了生物-无机杂化材料. Chen 等^[52]将甲酰胺中剥离的 Ni-Al LDH 与辣根过氧化物酶(HRP)进行了界面组装. 利用水滑石纳米片(LDHNSs)与功能阴离子进行层层组装可制备得到功能薄膜材料. Yan 等^[53]将 *N,N*-二甲基-二吡啶硝酸盐(BNMA)与聚乙烯基亚磺酸阴离子(PVS)预形成 BNMA@PVS 离子对, 与甲酰胺介质中剥离得到的 Mg/Al-LDHNSs 进行层层组装, 制备得到了(BNMA@PVS/LDH)_n 发光薄膜. Han 等^[54]将传统的层层组装方法进行拓展, 将不同主体层板的 LDHNSs 进行交替组装, 例如 Ni/Al-、Co/Al- 及 Mg/Al-LDHNSs 等, 制备得到了异质层板结构的二维 LDHs 薄膜.

LDHs 材料的形貌与介观结构控制是近年来的研究热点之一. Hu 等^[55]报道了一种利用油包水反微乳体系制备粒径均一的 Mg/Al-LDHs 纳米带, 得到的 LDHs 纳米带直径约为 40~50 nm, 厚度约为 10 nm, 且长径比可调. Sun 等^[56]以 Mg₁₀(OH)₁₈Cl₂·5H₂O 纳米线为前体, 利用尿素法在有机/水混合溶剂体系中制备了 Mg/Al-LDHs 纳米圈, 其外径约为 750 nm, 内径 250 nm. Sasaki 等^[57]报道了一种以 PS 球为牺牲模板制备 LDHs 空心球的方法, 制备过程中将剥离的 LDHNSs 层层组装在 PS 球表面, 得到一个核壳结构的复合材料, 最后焙烧去除 PS 模板, 通过 LDHs 记忆效应在一定湿度条件中重组得到了 LDHs 空心球. He 等^[58]报道了一种以表面活性剂囊泡为模板制备多级结构 LDHs 的方法. 球状颗粒表面弯曲的 LDHs 层板取向生长成交错排布的结构. 在碳纳米管^[59]、Al₂O₃

小球^[60]、Fe₃O₄ 颗粒^[61]及生物基质^[62]等表面也可取向生长 LDHs 多级结构.

3 层状及超分子插层催化材料

作为催化剂, 层状及超分子插层结构 LDHs 材料具有其他多孔材料所不具备的特点. 首先, 其比表面积可通过控制 LDHs 的粒度和合成条件等进行调变. 一般合成方法得到的 LDHs 的比表面积值通常为 40~120 m²/g^[63~65]. 减小 LDHs 粒径及控制 LDHs 合成的溶剂体系可以有效提高比表面积. Reichle^[66]报道 75 °C 晶化得到的小粒径 LDHs 具有 120 m²/g 的比表面积, 而在 200 °C 晶化得到的 LDHs 却只有 12 m²/g 的比表面积. Forano 等^[67]详细研究了在有机溶剂(如甲醇、乙醇、丙醇、乙基二醇、甘油和丙酮等)-水混合物(1:1)中合成的 LDHs 的表面结构变化. 其中乙基二醇和水混合溶剂条件下合成得到的 LDHs 比表面积可高达 136 m²/g. 这主要是因为, 对于层间阴离子为 CO₃²⁻、Cl⁻、NO₃⁻ 的层状结构来说, 由于层间距较小, N₂ 分子(动力学直径为 3.65 Å)很难进入层内空间. 因此, 所测定的比表面积主要来自于颗粒外表面及颗粒堆积孔^[64, 65]. 但对于超分子插层结构 LDHs 材料则不然, 利用大尺寸功能阴离子(例如: 多氧代金属离子(POM)^[68]、阴离子表面活性剂^[69]、配合物阴离子^[67]等)插层构筑超分子插层体系, 可以有效增大层间距, N₂ 小分子得以进入到层间, 使测得的通道微孔面积大幅度增加. Besse 等^[67]报道的 Mg/Al 为 3.3 的 [Fe^{III}(CN)₆]³⁻ 插层 Mg/Al-LDH, 比表面积高达 499 m²/g. 若将超分子插层结构 LDHs 材料作为多相催化反应的催化剂, 小分子反应底物能够扩散至增大的层内空间, 使得催化反应在二维限域空间内进行, 利用空间及电子的协同效应可促进多相催化反应的进行^[70].

3.1 层状催化材料

3.1.1 酸-碱催化材料

LDHs 焙烧后在水溶液或在一定湿度条件下进行复原再活化制备酸-碱双功能催化材料, 用于直接催化 Knoevenagel 反应^[71]、Michael 加成反应^[72]、Claisen-Schmidt 反应^[73]及 Aldol 反应^[74~76]等取得了良好的催化效果. Pinnavaia 等^[77]以焙烧-复原方法将

Brønsted 型碱性位引入 LDHs 层间, 研究表明, 催化反应中 LDHs 表面 OH⁻ 活化位点的数目和强度是影响催化性能的主要因素, 因此控制表面 OH⁻ 的强度及分布是关键问题. Medina 等^[78]的研究表明, LDO 的再水合过程直接影响重构 LDHs 表面 OH⁻ 活化位点的数目和强度, 进而影响羟醛缩合反应中的催化活性. Lei 等^[79]对比研究了尿素法和共沉淀法制备的两种 LDHs 前驱体经焙烧-复原得到的层状催化材料的结构及其在丙酮羟醛缩合反应中的性能. 研究发现, 尿素法制备的 LDHs 经焙烧复原后很好的保持了前体的晶格结构, LDHs 表面的 OH⁻ 有序排列, 提高了催化活性. 此外, Winter 等^[80]报道了碳纳米纤维表面原位生长的 Mg/Al LDHs 多级结构, 经焙烧-复原后, LDHs 表面 OH⁻ 得到有效分散. 与粉体 Mg/Al LDHs 相比, 其催化活性提高了近 4 倍. 同样, 在 PAO/Al 基质上^[81]、介孔碳孔道内^[82]或 γ -Al₂O₃ 微球孔道内^[83]原位生长的 LDHs 多级结构, 焙烧-复原后也观察到了活性的提高.

3.1.2 选择性氧化催化材料

依据 LDHs 的组装原则, 将过渡金属元素例如 Cu、Ni、Co 等引入 LDHs 层板, 形成的 Cu/M(II)/Al LDHs (M(II) = Mg, Ni, Co, Mn, Zn 等)用于直接催化苯酚^[84, 85]及安息香的选择性氧化反应^[86]等取得了良好的催化活性及选择性. 近期, Zhou 等^[87]将多种过渡金属阳离子(M = Ni, Zn, Cu, Co)引入 Mg/Al LDHs 层板, 形成的 M/Mg/Al LDHs 直接催化丙三醇液相选择性氧化反应. 研究发现, Cu/Mg/Al LDHs 具有最高的催化活性, 丙三醇的转化率最高可达 43.7%, 产物蚁酸的选择性最高达 69.3%, 并提出了相应的 Cu²⁺参与的催化机理.

3.1.3 光催化材料

一直以来, 人们认为 LDHs 本身不具有光催化性能, 直至 2009 年, García 等人^[88]报道合成了不同层板金属比例的 Zn/Cr-、Zn/Ti-、Zn/Ce-LDHs, 研究其在可见光条件下的光解水产氧的性能. 研究发现, Zn/Cr 为 4:2 的 Zn/Cr LDHs 具有最高的光催化活性, 180 min 产氧量约为 1.6 mL, 在波长为 410 nm 单色光源下测定其表观量子产率高达 60.9%. Hwang 等^[89]将剥离的 Zn/Cr LDHs 与剥离的钛酸盐进行组装, 制备多孔的层状无机杂化材料, 其在可见光范围内具

有良好的光催化性能, 产 O₂ 速率高达 1.18 mmol/h/g. Zhao 等^[90]也制备了具有可见光响应的 M/Cr LDHs (M = Cu, Ni, Zn), 理论计算表明, CrO₆ 八面体结构中的 d-d 跃迁是产生可见光响应的主要原因. 然而, 对于 LDHs 的光催化过程是吸附作用还是光降解作用, 依然存在很大的争议.

3.2 超分子插层催化材料

3.2.1 超分子插层选择性氧化催化材料

在 LDHs 层间引入具有选择性氧化催化活性的无机阴离子或配合物阴离子能有效提高催化性能, 并可实现催化剂重复使用. MoO₄²⁻插层 Mg/Al LDHs 催化氧化 H₂O₂ 生成单分子氧^[91]、WO₄²⁻插层 Mg/Al LDHs 催化叔胺氧化^[92]、salen 锰类配合物插层 Zn/Al-LDHs 催化烯烃环氧化^[93]、金属卟啉配合物插层 LDHs 催化烯烃环氧化^[94]及催化氧化 H₂O₂ 生成单分子氧^[95, 96]等, 均取得了很好的催化效果. Sels 等^[97]对 MoO₄²⁻插层 Mg/Al LDHs 催化氧化 H₂O₂ 生成单分子氧的反应机理进行了详细研究, 发现 MoO₄²⁻的插层位置及 LDHs 的粒径大小显著影响 ¹O₂ 的生成速率. Bhattacharjee 等^[98]详细对比了 salen (Mn, Co, Fe) 配合物插层 LDHs 在烯烃选择性氧化反应中的催化活性与选择性, 反应 TOF 值顺序为 Fe < Co < Mn, 反应选择性顺序为 Co < Fe ≈ Mn. 进一步通过密度泛函方法研究了三种配合物的几何构型, 从理论上解释了反应活性与选择性的差异.

多氧代金属离子(POM)以其高氧化活性及高稳定性受到了广泛关注. Liu 等^[99]将 [WZn₃-(ZnW₉O₃₄)₂]¹²⁻引入 LDHs 层间, 应用于烯醇环氧化反应, TOF 值最大可达 18000 h⁻¹. 催化剂易回收, 且重复使用多次, 活性保持不变. 作者进一步将客体 POM 扩展至 [WCo₃(CoW₉O₃₄)₂]¹²⁻和 [WZnMn₂-(ZnW₉O₃₄)₂]¹²⁻^[100]. Song 等^[101]报道了 Na₁₂-[Zn₅W₁₉O₆₈]·46H₂O、K₁₁[Zn₂Mn^{III}₃W₁₉O₆₉]·27H₂O 及 K₁₁[Zn₂Fe^{III}₃W₁₉O₆₉]·44H₂O 插层 LDH 的催化活性, 发现 LDHs 层内限域空间有效提高了氧化反应的选择性.

3.2.2 超分子插层生物催化材料

酶催化具有高活性、高选择性及反应条件温和等优点, 但是游离酶存在对环境敏感且难以回收, 需要

固定化. 由于酶分子体积较大, 通过“软化学”方法难以插入 LDHs 层间, 因此只有一些报道实现了酶分子的插层. 特别是早期报道的 LDHs 固定化酶, 通常是将酶分子与插层 LDHs 进行简单的物理混合^[102-106]. Ren 等^[42]通过预撑法制备了青霉素酰化酶插层 LDHs, 所得固定化酶热稳定性得到提高. Mousty 等^[107]利用共沉淀法制备了具有海绵状形貌的碱性磷酸酶插层 Mg/Al LDHs, 用于电辅助催化二磷酸根对苯二酚的水解反应, 得到了与自由酶相当的活性, 并扩展了酶分子 pH 应用范围.

He 等^[49]通过调控剥离乳酸插层 Mg-Al LDHs 得到的纳米片与酶分子的界面静电组装, 控制了 PPL 在层间的取向, 提高了 PPL 在三乙酸甘油酯水解反应中的催化活性. 研究表明, PPL 以活性中心面向层板水平取向时, 其水解活性最高为游离酶的 445%, 其动力学拆分对映体选择性最高为 54.5%. 作者进一步将酶扩展至 Hb 和 BSA, 研究了 3 种不同形状和表面性质的酶分子与 LDHs 的界面组装规律. 研究发现, Hb 插层 LDHs 在邻苯二胺的氧化反应中也得到了高于游离酶的催化活性^[50]. Yang 等^[51]利用剥离-重组

方法制备得到了 GOD 插层的 LDHs. 研究发现 GOD 固定化后, 其二级结构中 α -螺旋和 β -折叠组分增加, 大大促进了纳米-生物界面的直接电催化性能. Chen 等^[52]利用剥离重组法制备得到了 HRP 插层 Ni-Al LDHs. HRP 插层 Ni-Al LDHs 作为电极材料, 实现了纳米-生物界面的直接电子转移, 同时在 H_2O_2 和三氯乙酸(TCA)的电催化还原反应中表现出较高的催化活性.

He 等^[108]进一步提出以高分散 LDHs 颗粒制备二维有序阵列再固定酶分子的方法, 以提高酶在纳微-生物界面的电子转移性能. 首先以 L-半胱氨酸单分子膜(L-Cys/Au SAM)可控制备了高分散 LDHs 纳米片阵列, 然后通过静电识别 HRP. 研究发现, 高分散 LDHs 纳米片的取向和排列有序度明显影响界面电子传递. 竖直取向的 LDHs 阵列可实现纳微-生物界面的直接电子转移, 增加阵列中高分散 LDHs 纳米片的排列有序度, 可进一步提高电子转移速率. 进一步增加竖直取向 LDHs 阵列纳米片的粒度(如图 2 所示), 有效增强了纳微-生物界面的电子转移速率及 HRP 的电催化活性. 粒径为 250 nm 的 LDHs 颗粒形成的阵

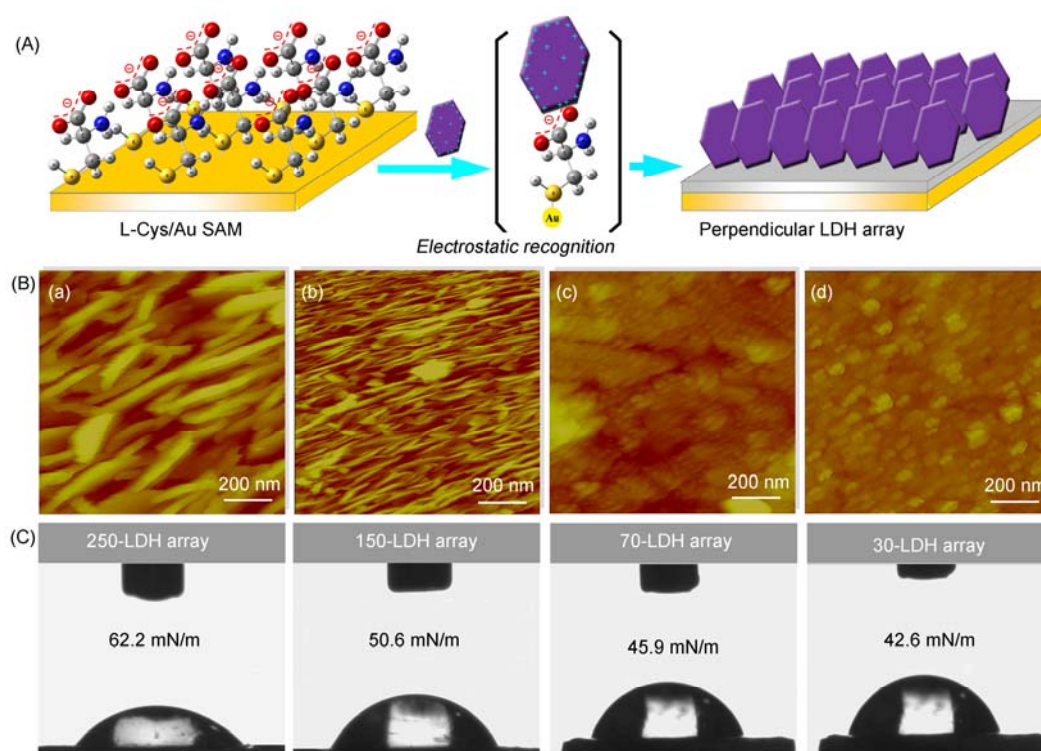


图 2 L-Cys/Au SAM 可控制备高分散 LDHs 纳米片阵列(A), 不同粒径 LDHs 纳微阵列的表面形貌(B)和表面性能(C)^[109]

列吸附 HRP 后表现出最大电子转移速率常数($k_s = 5.17 \text{ s}^{-1}$)^[109]. 在电催化还原 H_2O_2 反应中, 获得了较高的灵敏度(4.02 AM/cm)和较小的 Michaelis-Menten 常数($K_m^{\text{app}} = 41.3 \text{ } \mu\text{mol/L}$).

3.2.3 超分子插层手性催化材料

手性氨基酸及其衍生物被广泛用于催化各种不对称反应^[110], 例如不对称胺化、不对称醇醛缩合及不对称环氧化等. 20世纪90年代后期以来, 大量工作致力于制备手性氨基酸插层 LDHs^[111~117], 并详细研究了氨基酸在层间的排布方式. Wei 等^[118~120]将 L-酪氨酸、L-天冬氨酸及 L-半胱氨酸插入 LDHs 层间, 研究发现, 主体 LDHs 层板有效抑制了层间客体氨基酸在光及紫外线等条件下的消旋. 因此, LDHs 可作为“分子容器”来储存和运输不稳定的生物分子及药物. An 等^[121]采用焙烧复原法制备得到了 L-脯氨酸插层 LDHs. 相比于游离的脯氨酸, 限域空间内的脯氨酸在热处理及紫外光照射下均能保持较好的旋光稳定性. 进一步将脯氨酸插层 LDHs 应用于苯甲醛与丙酮的不对称 aldol 反应, 发现多相体系的反应转化率及 ee 值均高于均相催化过程. 他们还提出了 LDHs 参与的多相不对称催化机理, 如图 3 所示. Vijaikumar 等^[122]同样采用焙烧复原法制备了 L-脯氨酸插层 LDHs, 并应用于催化 β -硝基苯乙烯与丙酮的不对称 Michael 加成反应, 发现层内空间的限域效应使对映体选择性发生了反转.

多相手性配合物插层水滑石催化材料是近期新兴的研究热点之一. Anderson 等^[123, 124]将手性 salen 锰配合物插入水滑石层间, 在常温常压下催化烯烃的不对称环氧化反应. 当底物为 1-甲基-1-环己烯时, 得到了 94%的转化率、90%的选择性和 64%的 ee 值; 当底物为 4-甲基-苯乙烯时, 也得到了 70%的选择性及 62%的 ee 值. 多相催化剂循环使用 3 次后, 催化活性保持不变, 且液相中未检测到 Mn 的流失. Shi 等^[70]将手性酒石酸钛配合物引入 LDHs 层间, 催化苯基甲基硫醚的不对称选择性氧化反应. LDHs 的二维弹性限域空间使得反应不对称选择性从均相的几乎没有增大到 50%. 溶胀实验说明, 反应能够在层内空间发生, 关联溶胀后的层内空间高度和 ee 值发现, ee 值随溶胀后通道高度的减小而增大, 进一步说明 LDHs 层内空间起到了明显的空间限域效应^[125].

不对称催化反应中, 配体的空间效应是影响反

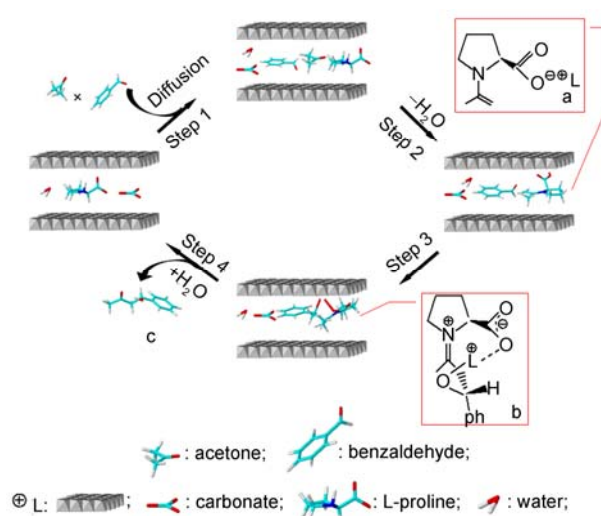


图3 L-脯氨酸插层 LDHs 催化苯甲醛与丙酮的多相不对称反应的催化机理^[121]

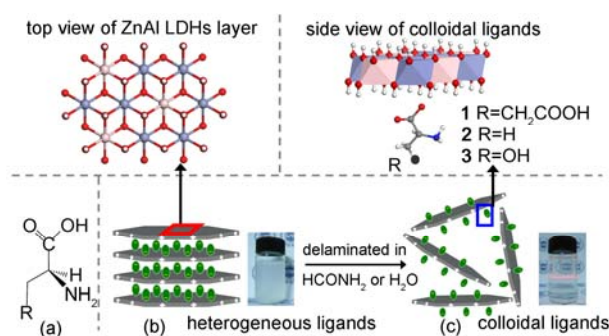


图4 以 LDHs 层板修饰的氨基酸(1) L-谷氨酸, (2) L-丙氨酸, (3) L-丝氨酸作为配体. Zn $\bullet$ Al $\bullet$ N $\bullet$ C $\bullet$ O $\bullet$ H; $\bullet$ Zn-O 八面体 $\bullet$ Al-O 八面体. (a) L-氨基酸; (b) L-氨基酸插层 LDHs (多相); (c) 剥离的 L-氨基酸插层 LDHs (胶体化)^[127]

应活性及不对称选择性的主要因素之一. Shi 等^[126]通过控制层内空间手性酒石酸配体的取向调变了金属中心的配位状态. 通过控制层板电荷密度, 将层内酒石酸配体控制为垂直于层板和平行于层板的取向, 当 L-酒石酸在 LDHs 层间垂直于层板方向取向时, L-酒石酸配体通过羰基氧及羟基氧与钛中心发生配位, 形成更具刚性的[2.2.1]的二环配位结构, 在硫醚不对称氧化反应中, 显示出较高的不对称诱导性能. He 等^[127]进一步提出了利用层状材料的刚性层板直接作为氨基酸配体的取代基(如图 4 所示)提高不对称选择性的新思路. 将 L-谷氨酸引入层状材料 LDHs 层内空

间, 再与钒原位配位. 研究发现, 在钒催化的不对称烯丙醇环氧化反应中, 2-甲基-3-苯基-烯丙醇环氧化反应顺式产物的 ee 值由均相的 16% 提高到 68%, 反式产物的 ee 值由 53% 提高到 90% 以上. 进一步对 L-谷氨酸插层 LDHs 进行剥离, 发现在 ee 值保持的情况下催化效率大大提高, 剥离后, 520 min 即可达到 93% 的产率, 成功实现了类均相催化过程. 进一步对氨基酸由谷氨酸扩展到丙氨酸和赖氨酸, 将反应底物由 2-甲基-3-苯基-烯丙醇扩展到单取代 3-苯基-烯丙醇和高级烯丙醇 3-甲基-丁-3-烯-1-醇, 同样观察到了 ee 值的明显提高.

4 基于层状结构的复合金属氧化物及高分散金属催化材料

以 LDHs 为前驱体, 经煅烧可形成金属氧化物类催化材料, 若在还原气氛下煅烧还可形成氧化物负载的高分散金属催化材料. 此方法合成的复合金属氧化物及负载型高分散金属催化材料具有传统高温固相反应法和溶胶-凝胶法无法比拟的优点. 首先, 由于 LDHs 存在着晶格能最低效应及晶格定位效应, 层板中的金属离子和层间的阴离子以一定方式均匀分布, 因此, 以 LDHs 作为单源前驱体可以在适当的焙烧温度和焙烧时间下得到结构良好、活性中心分布均匀的复合金属氧化物及高分散金属催化材料. 其次, 由于水滑石层板金属离子具有可调控性, 可以设计不同的层板组成得到一系列组成可调的复合金属氧化物或负载型高分散金属催化材料.

对于 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ -LDHs, 经 350~600 °C 焙烧可生成结晶度不高的复合金属氧化物(layered double oxides, 简称为 LDO), 这一分解过程是可逆的, 在这一过程中仅表现为适当的表面积、孔体积变化以及形成了酸碱中心; 当加热温度超过 600 °C, 分解后形成的金属氧化物混合物开始烧结, 从而使表面积降低, 孔体积减小, 同时形成镁铝尖晶石相^[128]. 对于其他组成的 LDHs, 层板金属阳离子 M^{2+} 、 M^{3+} 的匹配性以及层板金属氢氧化物的稳定性直接影响复合金属氧化物的形成温度. 大多数二元金属组成的 LDHs 形成复合金属氧化物的温度较 Mg/Al -LDHs 均有所下降. 例如: M^{2+} 为 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} , M^{3+} 为 Al^{3+} 形成的二元 LDHs, 复合金属氧化物的形成温度下降约 20~30 °C^[128]; M^{2+} 为 Mg^{2+} , M^{3+} 为 Fe^{3+} 、 V^{3+} 形成的二元 LDHs, 形成复合金属氧化物的温度下降约 30~

40 °C^[129, 130]; 其它二元 LDHs, 如 Ni/Fe -LDHs、 Ni/Ti -LDHs、 Zn/Cr -LDHs 等, 其形成复合金属氧化物的温度分别为 ~360 °C、~300 °C 和 ~300 °C^[131, 132]. 多元金属组成的 LDHs 形成复合金属氧化物的温度与 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ -LDHs 相比既有升高也有下降. Chmielarza 等^[133]研究发现, Cu^{2+} 的引入可提高层板氢氧化物的稳定性, 因此, 可提高 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ -LDHs 的热稳定性. 而含有 La^{3+} 、 Y^{3+} 、 Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 等的 LDHs^[134~137], 其稳定性较 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ -LDHs 有大幅下降, 这是由于此类离子与 Mg^{2+} 或者 Al^{3+} 半径之间存在较大的差异而引起的畸变所致. 同时研究表明, 取代量越大, 稳定性越差. 此外, 增强层板与层间阴离子的主客体相互作用亦可提高复合金属氧化物的形成温度. 例如, 杂多酸阴离子、金属配合物阴离子等插层形成的超分子插层结构, 其热稳定性与具有相同金属层板组成的碳酸根插层 LDHs 相比有所提高. Vaysse 等^[138]报道, 与 $\text{Mg}/\text{Al}-\text{CO}_3^{2-}$ -LDHs 相比, $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) 插层 Mg/Al -LDHs 将第二吸热峰温度提高近 80 °C.

4.1 基于层状结构的复合金属氧化物催化材料

Cu 基 LDHs 除本身可以作为选择性氧化催化剂外, 其煅烧得到的复合金属氧化物亦可作为苯酚选择性氧化的良好催化剂^[139]. Zhang 等^[140, 141]制备了基于不同金属元素组成的 Cu 基 LDHs 的复合金属氧化物催化材料. 研究发现, 当前体 LDHs 层板 $\text{Cu}/\text{Zn}/\text{Al}$ 为 1:1:1 时, 所得复合金属氧化物在常温常压条件下的苯酚选择性氧化反应中具有最高的活性. 提高复合金属氧化物表面活性中心 Cu^{2+} 的分散度可显著提高其选择性氧化的活性. Gennequin 等^[142]报道了基于 $\text{Co}/\text{Mg}/\text{Al}$ LDHs 前体的复合金属氧化物, 其甲苯转化 CO_2 的氧化反应中表现出优异的催化活性, 甲苯的转化率高达 100%, CO_2 及 H_2O 的选择性高达 100 %.

光催化作为一种高级氧化技术已成为化学及环境领域备受关注的前沿方向, 而高性能光催化材料始终是光催化技术的核心内容. 近年来, 基于 LDHs 的复合金属氧化物光催化材料以其较长的使用寿命和极好的催化活性, 广泛应用于多相光催化反应中. Zou 等^[132]以 Zn/Al LDHs 为前体, 通过自模板法制备得到了具有高比表面积的介孔 ZnAl_2O_4 尖晶石型光催化材料. 通过将 Zn/Al LDHs 前体在 500 °C 或更高

温度进行煅烧, 酸处理去除 ZnO 相, 得到纯相的 ZnAl_2O_4 , 其比表面积高达 $253 \text{ m}^2/\text{g}$. 紫外光照射下, 光催化降解苯酚的效率达 69%, 远远高于传统固态方法制备得到的 ZnAl_2O_4 . Meng 等^[143]利用相同方法制备得到了高比表面的 ZnFe_2O_4 光催化材料. 以其为光催化剂, 紫外光照射下苯酚选择性地降解为低分子量的氧化产物. Shu 等^[131, 144]报道了经由 Ni-Ti LDHs 前驱体, 可制备具有紫外-可见双重光催化活性的 NiTiO_3 基光催化材料和 NiO 敏化 TiO_2 可见光催化材料. Ni-Ti LDHs 前驱体经 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 焙烧制备了具有紫外-可见双重光催化活性的 NiTiO_3 基光催化材料^[131]. 研究表明, 经 $\geq 800^\circ\text{C}$ 热处理形成热力学稳定的铁钛矿 NiTiO_3 ; 相变过程存在由粒子内反应向相分离的过渡. 光吸收性质表明, 紫外光活性来源于宽带隙半导体的协同贡献, 而可见光活性则来自于 NiTiO_3 纳米粒子. 以复合 NiTiO_3 为催化剂, 紫外、可见光照均可使亚甲基蓝发生降解; 紫外光照射下亚甲基蓝发生深度降解并矿化, 光催化活性随 NiTiO_3 含量增加而提高. Ni-Ti LDHs 前驱体经 500°C 焙烧制备得到具有共享晶格氧原子特征的 NiO 敏化 TiO_2 纳米粒子^[144]. 研究证实, NiO 和 TiO_2 颗粒界面间存在的 Ti-O-Ni 键有效地起到将 Ni^{2+} 中 d-d 跃迁电子传递到 TiO_2 导带的传递通道作用. 调变层间碳酸根为氰酸根, 同时实现了对 TiO_2 的 NiO 敏化和 N 掺杂, 进一步提高了可见光催化性能. 循环使用 8 次, NiO 敏化 TiO_2 光催化剂对亚甲基蓝的降解活性保持不变. Zhang 等^[145, 146]经由 Zn/Al LDHs 前体, 在高温条件下得到了稳定的 $\text{ZnO}/\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ 纳米复合材料, 并观察到了 ZnO 与 ZnAl_2O_4 在界面处形成的异质结构. 此结构可有效分离所产生的光生电子-空穴对, 进而提高光催化活性. 目前报道的基于层状结构的半导体光催化材料还有 CdS ^[147~150]和 GaN ^[151]等, 研究表明其光催化性能均远远高于传统方法制得的 CdS 及 GaN 材料.

4.2 基于层状结构的高分散金属催化材料

LDHs 除了可以直接作为金属纳米颗粒的沉积载体^[152~160], 还可经过煅烧-还原制备高分散金属催化材料. Li 等^[161]对 Co/Al LDHs 进行煅烧还原制备得到了高分散的金属 Co 催化材料. 以其为催化剂催化碳纳米材料生长, 所得多壁 CNTs 比表面积高达 $215 \text{ m}^2/\text{g}$. 后续工作^[162]利用此催化剂制备得到了 3 种形貌的新型碳纳米材料(管状、纤维状、交织球状). 进一步将催化中心调变为 Ni, 得到了高分散的金属 Ni 催化材料^[163]. 近期, Wei 等^[164]报道了高负载量($10^{14}\sim 10^{16} \text{ m}^{-2}$)、粒径大小可控($3\sim 20 \text{ nm}$)的负载型 Fe 纳米催化材料, 其制备过程如图 5 所示. 将 $\text{Fe/Mg/Al-CO}_3^{2-}$ LDHs 在 450°C 煅烧 1 h, 然后在 Na_2MoO_4 溶液中进行重构, 制备得到了 $\text{Fe/Mg/Al-MoO}_4^{2-}$ LDHs. 进一步进行煅烧还原, 得到了高分散金属 Fe 催化材料. 研究证实, 插层客体 MoO_4^{2-} 与层板的主客体相互作用, 有效抑制了 Fe 在还原过程中的烧结, 提高了其分散程度, 在催化生长双螺旋单壁碳管的反应中表现出优异的催化性能. 此外, 过渡金属配合物插层 LDHs 经煅烧亦可得到高分散的金属催化材料. Gérardin 等^[165, 166]报道了经由羟基柠檬酸根稳定的 Ni 胶体颗粒插层 Mg/Al LDHs 和 $[\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)]^{2-}$ 插层 Mg/Al-LDHs, 煅烧得到粒径及分布精确可控的高分散 Ni 催化材料.

5 结论

LDHs 作为新型的无机功能材料在催化领域已经展现出了广阔的应用前景, 正受到越来越广泛的关注. 控制 LDHs 的组装方法得到高性能的 LDHs 或其衍生物催化材料, 研究材料在催化反应过程中详尽的催化机理, 以及基于 LDHs 催化材料的工业应用开发仍是今后的研究重点.

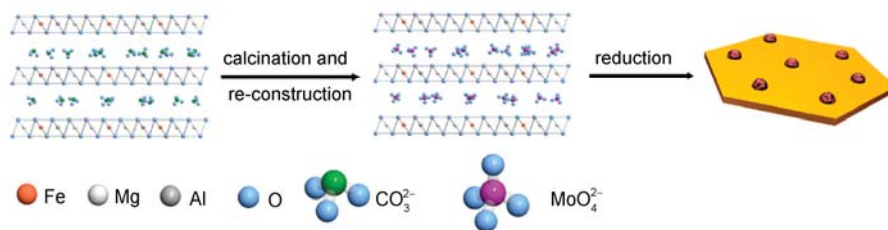


图 5 前体法制备高负载量 Fe 催化材料的示意图^[164]

致谢 本工作得到了国家自然科学基金、国家重点基础研究发展计划(973 计划) (2011CBA00500)及国家高技术研究发展计划(863 计划) (2010AA03A403)的资助。何静特别感谢“国家杰出青年科学基金”的资助。

参考文献

- 何静, 卫敏, 段雪. 插层组装与功能材料. 北京: 化学工业出版社, 2007, 1–65
- Reichle WT. Anionic clay minerals. *Chemitech*, 1986, 16: 58–63
- Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal Today*, 1991, 11: 173–298
- Khan AI, O'Hare D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: Recent developments and applications. *J Mater Chem*, 2002, 12: 3191–3198
- 沈家骢. 超分子层状结构. 北京: 科学出版社, 2003. 125–185
- Evans DG, Slade RCT. Structural aspects of layered double hydroxides. *Struct Bond*, 2006, 119: 1–87
- Williams GR, O'Hare D. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry. *J Mater Chem*, 2006, 16: 3065–3074
- Li F, Duan X. Applications of layered double hydroxides. *Struct Bond*, 2006, 119: 193–223
- Evans DG, Duan X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine. *Chem Commun*, 2006, 485–496
- Leroux F, Taviot-Gu  ho C. Fine tuning between organic and inorganic host structure: new trends in layered double hydroxide hybrid assemblies. *J Mater Chem*, 2005, 15: 3628–3642
- Hoyo CD. Layered double hydroxides and human health: An overview. *Appl Clay Sci*, 2007, 36: 103–121
- Zhang FZ, Xiang X, Li F, Duan X. Layered double hydroxides as catalytic materials: Recent development. *Catal Surv Asia*, 2008, 12: 253–265
- Manzi-Nshuti C, Wang D, Hossenlopp JM, Wilkie CA. Aluminum-containing layered double hydroxides: The thermal, mechanical, and fire properties of (nano)composites of poly(methyl methacrylate). *J Mater Chem*, 2008, 18: 3091–3102
- Khan AI, Ragavan A, Fong B, Markland C, O'Brien M, Dunbar TG, Williams GR, O'Hare D. Recent developments in the use of layered double hydroxides as host materials for the storage and triggered release of functional anions. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 10196–10205
- Xu XY, Lin YJ, Evans DG, Duan X. Layered intercalated functional materials based on efficient utilization of magnesium resources in China. *Sci China Chem*, 2010, 53: 1461–1469
- Guo XX, Zhang FZ, Evans DG, Duan X. Layered double hydroxide films: Synthesis, properties and applications. *Chem Commun*, 2010, 5197–5210
- 李殿卿, 杨文胜, 张法智, 林彦军, 段雪. 插层组装与功能材料. 北京: 化学工业出版社, 2007. 275–378
- He J, Wei M, Li B, Kang Y, Evans DG, Duan X. Preparation of layered double hydroxides. *Struct Bond*, 2006, 119: 89–119
- 吕志, 段雪. 阴离子层状材料的可控制备. *催化学报*, 2008, 29: 839–856
- Millange F, Walton RI, Lei L, O'Hare D. Efficient separation of terephthalate and phthalate anions by selective ion-exchange intercalation in the layered double hydroxide $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Chem Mater*, 2000, 1: 1990–1994
- Rousselot I, Taviot-Gueho C, Leroux F, Leone P, Palvadeau P, Bessen JP. Insight on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: Investigation of the series $\text{Ca}_2\text{M}^{3+}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M^{3+} : Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , and Sc^{3+}) by X-ray powder diffraction. *J Solid State Chem*, 2002, 167, 137–144
- Vivhi FM, Alves OL. Preparation of Cd/Al layered double hydroxides and their intercalation reactions with phosphonic acid. *J Mater Chem*, 1997, 7: 1631–1634
- Basile F, Fornasari G, Gazzano M, Vaccari A. Thermal evolution and catalytic activity of Pd-Mg-Al mixed oxides obtained from hydrotalcite-type precursor. *Appl Clay Sci*, 2001, 18, 51–57
- Basile F, Fornasari G, Gazzano M, Vaccari A. Synthesis and thermal evolution of hydrotalcite-type compounds containing noble metal. *Appl Clay Sci*, 2000, 16, 185–200
- Yan H, Lu J, Wei M, Ma J, Li H, He J, Evans DG, Duan X. Theoretical study of the hexahydrated metal cations for the understanding of their template effects in the construction of layered double hydroxides. *J Mol Struct: Theochem*, 2008, 866: 34–45
- Yan D, Lu J, Wei M, Li H, Ma J, Li F, Evans DG, Duan X. *In situ* polymerization of the 4-vinylbenzenesulfonic anion in Ni-Al-layered double hydroxide and its molecular dynamic simulation. *J Phys Chem A*, 2008, 112: 7671–7681

- 27 Yan H, Wei M, Ma J, Lu J, Li F, Evans DG, Duan X. Theoretical study on the structural properties and relative stability of M(II)-Al layered double hydroxides based on a cluster model. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 6133–6141
- 28 Thyveetil MA, Coveney PV, Greenwell HC, Suter JL. Computer simulation study of the structural stability and materials properties of DNA-intercalated layered double hydroxides. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 4742–4756
- 29 Yan D, Lu J, Ma J, Wei M, Qin S, Chen L, Evans DG, Duan X. Thin film of coumarin-3-carboxylate and surfactant co-intercalated layered double hydroxide with polarized photoluminescence: A joint experimental and molecular dynamics study. *J Mater Chem*, 2010, 20: 5016–5024
- 30 Mariko AP, Claude F, Besse JP. Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction-control of size and morphology. *J Mater Chem*, 2003, 13: 1988–1993
- 31 Oh JM, Hwang SH, Choy JH. The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles. *Solid State Ionics*, 2002, 151: 285–291
- 32 Sileo EE, Jobbágy M, Paiva-Santos CO, Regazzoni AE. Thermal decomposition of crystalline Ni^{II}-Cr^{III} layered double hydroxide: A structural study of the segregation process. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 10137–10141
- 33 Rao MM, Reddy BR, Jayalakshmi M, Jaya VS, Sridhar B. Hydrothermal synthesis of Mg-Al hydrotalcites by urea hydrolysis. *Mater Res Bull*, 2005, 40: 347–359
- 34 Shu X, Zhang W, He J, Gao F, Zhu Y. Formation of Ni-Ti-layered double hydroxides using homogeneous precipitation method. *Solid State Sci*, 2006, 8: 634–639
- 35 Han YF, Liu ZH, Yang ZP, Wang ZL, Tang XH, Wang T, Fan LH, Ooi K. Preparation of Ni²⁺-Fe³⁺ layered double hydroxide material with high crystallinity and well-defined hexagonal shapes. *Chem Mater*, 2008, 20: 360–363
- 36 Lei XD, Yang L, Zhang FZ, Duan X. A novel gas-liquid contacting route for the synthesis of layered double hydroxides by decomposition of ammonium carbonate. *Chem Eng Sci*, 2006, 61: 2730–2735
- 37 Yun SK, Pinnavaia TJ. Water content and particle texture of synthetic hydrotalcite-like layered double hydroxides. *Chem Mater*, 1995, 7: 348–354
- 38 Corma A, Fornes V, Martin-Aranda RM, F Rey. Determination of base properties of hydrotalcites: Condensation of benzaldehyde with ethyl acetoacetate. *J Catal*, 1992, 134: 58–65
- 39 Zhao Y, Li F, Zhang R, Evans DG, Duan X. Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. *Chem Mater*, 2002, 14: 4286–4291
- 40 Xu ZP, Stevenson GS, Lu CQ, Lu GQ, Bartlett PF, Gray PP. Stable suspension of layered double hydroxide nanoparticles in aqueous solution. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 36–37
- 41 Bish DL. Anion-exchange in takovite: Applications to other hydroxide minerals. *Bull Mineral*, 1980, 103: 170–175
- 42 Ren LL, He J, Zhang SC, Evans DG, Duan X. Immobilization of penicillin G acylase in layered double hydroxides pillared by glutamate ions. *J Mol Catal B*, 2002, 18: 3–11
- 43 Bubniak GA, Schreiner WH, Mattoso N, Wypych F. Preparation of a new nanocomposite of Al_{0.33}Mg_{0.67}(OH)₂(C₁₂H₂₅SO₄)_{0.33} and poly(ethylene oxide). *Langmuir*, 2002, 18: 5967–5970
- 44 Hibino T, Jones W. New approach to the delamination of layered double hydroxides. *J Mater Chem*, 2001, 11: 1321–1323
- 45 Li L, Ma R, Ebina Y, Iyi N, Sasaki T. Positively charged nanosheets derived via total delamination of layered double hydroxides. *Chem Mater*, 2005, 17: 4386–4391
- 46 Liu Z, Ma R, Osada M, Iyi N, Ebina Y, Takada K, Sasaki T. Synthesis, anion exchange, and delamination of Co-Al layered double hydroxide: Assembly of the exfoliated nanosheet/polyanion composite films and magneto-optical studies. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4872–4880
- 47 Ma RZ, Liu ZP, Kazunori T, Nobuo I, Yoshio B, Sasaki T. Synthesis and exfoliation of Co²⁺-Fe³⁺ layered double hydroxides: An innovative topochemical approach. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 5257–5263
- 48 Hibino T, Kobayashi M. Delamination of layered double hydroxides in water. *J Mater Chem*, 2005, 15: 653–656
- 49 An Z, He J, Lu S, Yang L. Electrostatic-induced interfacial assembly of enzymes with nanosheets of layered double hydroxide (LDHNSs): controlled orientation and optimized activity. *AIChE J*, 2010, 56: 2677–2686
- 50 An Z, Lu S, He J, Wang Y. Diversified colloidal assembly of proteins with delaminated lamellas of layered metal hydroxides. *Langmuir*, 2009, 25: 10704–10710
- 51 Zhang Y, Chen X, Wang J, Yang W. The direct electrochemistry and electrocatalysis of glucose oxidase based on layered double hydroxide nanosheets. *Electrochem Solid-State Lett*, 2008, 11: 19–21

- 52 Chen X, Fu C, Wang Y, Yang W, Evans DG. Direct electrochemistry and electrocatalysis based on a film of horseradish peroxidase intercalated into Ni-Al layered double hydroxide nanosheets. *Biosens Bioelectron*, 2008, 24: 356–361
- 53 Yan D, Lu J, Chen L, Qin S, Ma J, Wei M, Evans DG, Duan X. A strategy to the ordered assembly of functional small cations with layered double hydroxides for luminescent ultra-thin films. *Chem Commun*, 2010, 46: 5912–5914
- 54 Han JB, Lu J, Wei M, Wang ZL, Duan X. Heterogeneous ultrathin films fabricated by alternate assembly of exfoliated layered double hydroxides and polyanion. *Chem Commun*, 2008, 5188–5190
- 55 Hu G, O'Hare D. Unique layered double hydroxide morphologies using reverse microemulsion synthesis. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 17808–17813
- 56 Yang MS, Liu JF, Chang Z, Williams GR, O'Hare D, Zheng XH, Sun XM, Duan X. Mg/Al-CO₃ layered double hydroxide nanorings. *J Mater Chem*, 2011, 21: 14741–14746
- 57 Li L, Ma RZ, Iyi N, Ebina Y, Takada K, Sasaki T. Hollow nanoshell of layered double hydroxide. *Chem Commun*, 2006, 3125–3127
- 58 Li B, He J. Multiple effects of dodecanesulfonate in the crystal growth control and morphosynthesis of layered double hydroxides. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 10909–10917
- 59 Wang H, Xiang X, Li F. Facile assembly and enhanced electrocatalytic performance of hybrid Ni-Al layered double hydroxide/carbon nanotubes nanocomposite. *J Mater Chem*, 2010, 20: 3944–3952
- 60 Guo ZT, Feng JT, Feng YJ, Evans DG, Li DQ. *In situ* synthesis of solid base catalysts for the regeneration of degradation products formed during the anthraquinone process for the manufacture of hydrogen peroxide. *Appl Catal A: Gen*, 2011, 401: 163–169
- 61 Pan DK, Zhang H, Fan T, Chen JG, Duan X. Nearly monodispersed Fe₃O₄@DFUR-LDH submicro particles with core-shell structure for magnetically controlled drug delivery and release. *Chem Commun*, 2011, 908–910
- 62 Zhao YF, Wei M, Lu J, Wang ZL, Duan X. Biotemplated hierarchical nanostructure of layered double hydroxides with improved photocatalysis performance. *ACS Nano*, 2009, 3: 4009–4016
- 63 张慧, 杨兰, 李峰, 王连英. 插层组装与功能材料. 北京: 化学工业出版社, 2007. 75–274
- 64 Velu S, Shah N, Jyothi TM, Sivasanker S. Effect of manganese substitution on the physicochemical properties and catalytic toluene oxidation activities of Mg-Al layered double hydroxides. *Micropor Mesopor Mater*, 1999, 33: 61–75
- 65 Reichle WT, Kang SY, Everhardt DS. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. *J Catal*, 1986, 101: 352–359
- 66 Reichle WT. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). *Solid State Ionics*, 1986, 22: 135–141
- 67 Malherbe F, Forano C, Besse JP. Use of organic media to modify the surface and porosity properties of hydrotalcite-like compounds. *Micro Mater*, 1997, 10: 67–75
- 68 Malherbe F, Bigey L, Forano C, Roy A, Besse JP. Structural aspects and thermal properties of takovite-like layered double hydroxides pillared with chromium oxo-anions. *Dalton Trans*, 1999, 21: 3831–3839
- 69 Hussein MZ, Hwa TK. Synthesis and properties of layered organic-inorganic hybrid material: Zn-Al layered double hydroxide-dioctyl sulfosuccinate nanocomposite. *J Nanopart Res*, 2000, 2: 293–298
- 70 Shi H, Yu C, He J. Constraining titanium tartrate in the interlayer space of layered double hydroxides induces enantioselectivity. *J Catal*, 2010, 271: 79–87
- 71 Kantam ML, Choudary BM, Reddy CV, Rao KK, Figueras F. Aldol and Knoevenagel condensations catalysed by modified Mg-Alhydrotalcite: a solid base as catalyst useful in synthetic organic chemistry. *Chem Commun*, 1998, 1033–1034
- 72 Ebitani K, Motokura K, Mori K, Mizugaki T, Kaneda K. Reconstructed hydrotalcite as a highly active heterogeneous base catalyst for carbon-carbon bond formations in the presence of water. *J Org Chem*, 2006, 71: 5440–5447
- 73 Climent MJ, Corma A, Iborra S, Velty A. Activated hydrotalcites as catalysts for the synthesis of chalcones of pharmaceutical interest. *J Catal*, 2004, 221: 474–482
- 74 Tichit D, Bennani MN, Figueras F, Tessier R, Kervennal J. Aldol condensation of acetone over layered double hydroxides of the meixnerite type. *Appl Clay Sci*, 1998, 13: 401–415
- 75 Roelofs JCAA, Lensveld DJ, Van Dillen AJ, De Jong KP. On the structure of activated hydrotalcites as solid base catalysts for liquid-phase aldol condensation. *J Catal*, 2001, 203: 184–191
- 76 Abélló S, Medina F, Tichit D, Ramirez JP, Groen JC, Sueiras JE, Salagre P, Cesteros Y. Aldol condensations over reconstructed Mg-Al hydrotalcites: structure-activity relationships related to the rehydration method. *Chem Eur J*, 2005, 11: 728–739
- 77 Constantino VRL, Pinnavaia TJ. Basic properties of Mg²⁺_{1-x}Al³⁺_x layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions. *Inorg Chem*, 1995, 34: 883–892

- 78 Abelló S, Medina F, Tichit D, Pérez-Ramírez J, Groen JC, Sueiras JE, Salagre P, Cesteros Y. Aldol condensations over reconstructed Mg-Al hydrotalcites: Structure-activity relationships related to the rehydration method. *Chem Eur J*, 2005, 11: 728–739
- 79 Lei XD, Zhang FZ, Yang L, Guo XX, Tian YY, Fu SS, Li F, Evans DG, Duan X. Highly crystalline activated layered double hydroxides as solid acid-base catalysts. *AIChE J*, 2007, 53: 932–940
- 80 Winter F, Van Dillen AJ, De Jong KP. Supported hydrotalcites as highly active solid base catalysts. *Chem Commun*, 2005, 3977–3979
- 81 Lü Z, Zhang FZ, Lei XD, Yang L, Xu SL, Duan X. *In situ* growth of layered double hydroxide films on anodic aluminum oxide/aluminum and its catalytic feature in aldol condensation of acetone. *Chem Eng Sci*, 2008, 63: 4055–4062
- 82 Dubey A. Synthesis and catalytic application of CMK-LDH (layered double hydroxides) nanocomposite materials. *Green Chem*, 2007, 9: 424–426
- 83 Wang YC, Zhang FZ, Xu SL, Yang L, Li DQ, Evans DG, Duan X. Preparation of macrospherical magnesia-rich magnesium aluminate spinel catalysts for methanolysis of soybean oil. *Chem Eng Sci*, 2008, 63: 4306–4312
- 84 Chen CX, Xu CH, Feng LG, Li ZJ, Suo JH, Qiu FL, Yang YC. Effect of rare earth doping on the catalytic activity of copper-containing hydrotalcites in phenol hydroxylation. *Adv Synth Catal*, 2005, 347: 1848–1854
- 85 Chen CX, Xu CH, Feng LR, Qiu FL, Suo JS. Deactivation and reactivation of copper-containing pentatomic hydrotalcite in catalytic hydroxylation of phenol. *J Mol Catal A: Chem*, 2006, 252: 171–175
- 86 Sachdev D, Naik MA, Dubey A, Mishra BG. Environmentally benign aerial oxidation of benzoic acid over copper containing hydrotalcite. *Catal Commun*, 2010, 11: 684–688
- 87 Zhou CH, Beltrami JN, Lin CX, Xu ZP, Lu (Max) GQ, Tanksale A. Selective oxidation of biorenewable glycerol with molecular oxygen over Cu-containing layered double hydroxide-based catalysts. *Catal Sci Technol*, 2011, 1: 111–122
- 88 Silva CG, Bouizi Y, Fornés V, García H. Layered double hydroxides as highly efficient photocatalysts for visible light oxygen generation from water. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 13833–13839
- 89 Gunjekar JL, Kim TW, Kim HN, Kim IY, Hwang SJ. Mesoporous layer-by-layer ordered nanohybrids of layered double hydroxide and layered metal oxide: Highly active visible light photocatalysts with improved chemical stability. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14998–15007
- 90 Zhao Y, Zhang S, Li B, Yan H, He S, Tian L, Shi W, Ma J, Wei M, Evans DG, Duan X. A family of visible-light responsive photocatalysts obtained by dispersing CrO₆ octahedra into a hydrotalcite matrix. *Chem-A Eur J*, 2011, 17: 13175–13181
- 91 Laar FV, Vos DD, Vanoppen D, Sels B, Jacobs PA, Del Guerzo A, Pierard F, Kirsch-De Mesmaeker A. Heterogeneous molybdate catalysts for the generation of singlet molecular oxygen (¹Δ_g) from H₂O₂. *Chem Commun*, 1998, 267–268
- 92 Choudary BM, Bharathi B, Venkat Reddy Ch, Lakshmi Kantam M, Raghavan KV. The first example of catalytic N-oxidation of tertiary amines by tungstate-exchanged Mg-Al layered double hydroxide in water: A green protocol. *Chem Commun*, 2001, 1736–1737
- 93 Bhattacharjee S, Anderson JA. Synthesis and characterization of novel chiralsulfonato-salen-manganese(III) complex in a zinc-aluminium LDH host. *Chem Commun*, 2004, 554–555
- 94 Tong Z, Shichi T, Takagi K. Oxidation catalysis of a manganese(III)porphyrin intercalated in layered double hydroxide clays. *Mater Lett*, 2003, 57: 2258–2261
- 95 Barbosa CAS, Ferreira AMDC, Constanino VRL. Synthesis and characterization of magnesium-aluminum layered double hydroxides containing (tetrasulfonated porphyrin) cobalt. *J Inorg Chem*, 2005, 8: 1577–1584
- 96 Lang K, Bezdička P, Bourdelande JL, Hernando J, Jirka I, Káfuňková E, Kovanda F, Kovanda F, Kubát P, Mosinger J, Wagnerová DM. Layered double hydroxides with intercalated porphyrins as photofunctional materials: Subtle structural changes modify singlet oxygen production. *Chem Mater*, 2007, 19: 3822–3829
- 97 Sels BF, De Vos DE, Jacobs PA. Kinetics of the oxygenation of unsaturated organics with singlet oxygen generated from H₂O₂ by a heterogeneous molybdenum catalyst. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 6916–6926
- 98 Bhattacharjee S, Dines TJ, Anderson JA. Comparison of Co with Mn and Fe in LDH-hosted sulfonato-salen catalysts for olefin. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 14124–14130
- 99 Liu P, Wang H, Feng Z, Ying P, Li C. Direct immobilization of self-assembled polyoxometalate catalyst in layered double hydroxide for heterogeneous epoxidation of olefins. *J Catal*, 2008, 256: 345–348
- 100 Liu P, Wang C, Li C. Epoxidation of allylic alcohols on self-assembled polyoxometalates hosted in layered double hydroxides with aqueous H₂O₂ as oxidant. *J Catal*, 2009, 262: 159–168
- 101 Zhao S, Xu J, Wei M, Song YF. Synergistic catalysis by polyoxometalate-intercalated layered double hydroxides: Oximation of aromatic aldehydes with large enhancement of selectivity. *Green Chem*, 2011, 13: 384–389
- 102 Shan D, Cosnier S, Mousty C. Layered double hydroxides: An attractive material for electrochemical biosensor design. *Anal Chem*, 2003,

- 75: 3872–3879
- 103 Shan D, Cosnier S, Mousty C. HRP/[Zn-Cr-ABTS] redox clay-based biosensor: Design and optimization for cyanide detection. *Biosens Bioelectron*, 2004, 20: 390–396
- 104 Chen H, Mousty C, Cosnier S, Silveira C, Moura JJG, Almeida MG. Highly sensitive nitrite biosensor based on the electrical wiring of nitrite reductase by [ZnCr-AQS] LDH. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 2240–2245
- 105 Colombari M, Ballarin B, Carpani I, Guadagnini L, Mignani A, Scavetta E, Tonelli D. Glucose biosensors based on electrodes modified with ferrocene derivatives intercalated into Mg/Al layered double hydroxides. *Electroanalysis*, 2007, 19: 2321–2327
- 106 Rahmana MBA, Zaidan UH, Basri M, Hussein MZ, Rahmanb RNZRA, Salleh AB. Enzymatic synthesis of methyl adipate ester using lipase from *Candida rugosa* immobilised on Mg, Zn and Ni of layered double hydroxides (LDHs). *J Mol Catal B: Enzym*, 2008, 50: 33–39
- 107 Geraud E, Prevot V, Forano C, Mousty C. Spongy gel-like layered double hydroxide-alkaline phosphatase nanohybrid as a biosensing material. *Chem Commun*, 2008, 1554–1556
- 108 An Z, Lu S, Zhao LW, He J. Layered-metal-hydroxide nanosheet arrays with controlled nanostructures to assist direct electronic communication at biointerfaces. *Langmuir*, 2011, 27: 12745–12750
- 109 An Z, He J. Direct electronic communication at bio-interfaces assisted by layered-metal- hydroxide slab arrays with controlled nano-micro structures. *Chem Commun*, 2011, 11207–11209
- 110 Mori A, Abet H, Inoue S. Amino-acids, peptides and their derivatives: powerful chiral ligands for metal-catalyzed asymmetric syntheses. *Appl Organometal Chem*, 1995, 9: 189–197
- 111 Whilton NT, Vickers PJ, Mann S. Bioinorganic clays: Synthesis and characterization of amino- and polyamino acid intercalated layered double hydroxides. *J Mater Chem*, 1997, 7: 1623–1629
- 112 Aisawa S, Takahashi S, Ogasawara W, Umetsu Y, Narita E. Direct intercalation of amino acids into layered double hydroxides by coprecipitation. *J Solid State Chem*, 2001, 162: 52–62
- 113 Aisawa S, Kudo H, Hoshi T, Takahashi S, Hirahara H, Umetsu Y, Narita E. Intercalation behavior of amino acids into Zn-Al-layered double hydroxide by calcinations-rehydration reaction. *J Solid State Chem*, 2004, 177: 3987–3994
- 114 Nakayama H, Wada N, Tsuchiko M. Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al layered double hydroxide by reconstruction method. *Int J Pharm*, 2004, 269: 469–478
- 115 Aisawa S, Sasaki S, Takahashi S, Hirahara H, Nakayama H, Narita E. Intercalation of amino acids and oligopeptides into Zn-Al layered double hydroxide by coprecipitation reaction. *J Phys Chem Solid*, 2006, 67: 920–925
- 116 Reinholdt MX, Kirkpatrick RJ. Experimental investigations of amino acid-layered double hydroxide complexes: Glutamate-hydrotalcite. *Chem Mater*, 2006, 18: 2567–2576
- 117 Li S. The dynamic process in the formation of Tyr/LDH nanohybrids. *Colloid Surf A*, 2006, 290: 56–61
- 118 Yuan Q, Wei M, Evans DG, Duan X. Preparation and investigation of thermolysis of L-Aspartic acid-intercalated layered double hydroxide. *J Phys Chem B*, 2004, 108:12381–12387
- 119 Wei M, Yuan Q, Evans DG, Wang Z, Duan X. Layered solids as a “molecular container” for pharmaceutical agents: L-Tyrosine-intercalated layered double hydroxides. *J Mater Chem*, 2005, 15: 1197–1203
- 120 Wei M, Xu XY, He J, Yuan Q, Rao GY, Evans DG, Pu M, Yang L. Preparation and thermal decomposition studies of L-tyrosine intercalated MgAl, NiAl and ZnAl layered double hydroxides. *J Phys Chem Solid*, 2006, 67: 1469–1476
- 121 An Z, Zhang W, Shi H, He J. An effective heterogeneous L-proline catalyst for the asymmetric aldol reaction using anionic clays as intercalated support. *J Catal*, 2006, 241: 319–327
- 122 Vijaikumar S, Dhakshinamoorthy A, Pitchumani K. L-Proline anchored hydrotalcite clays: An efficient catalyst for asymmetric Michael addition. *Appl Catal A*, 2008, 340: 25–32
- 123 Bhattacharjee S, Anderson JA. Synthesis and characterization of novel chiral sulfonato-salen-manganese(III) complex in a zinc-aluminium LDH host. *Chem Commun*, 2004, 554–555
- 124 Bhattacharjee S, Anderson JA. Novel chiral sulphonato-salen-manganese(III)-pillared hydrotalcite catalysts for the asymmetric epoxidation of styrenes and cyclic alkenes. *Adv Synth Catal*, 2006, 348: 151–158
- 125 Shi H, Yu C, He J. On the structure of layered double hydroxides intercalated with titanium tartrate complex for catalytic asymmetric sulfoxidation. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 17819–17828
- 126 Shi H, He J. Orientated intercalation of tartrate as chiral ligand to impact asymmetric catalysis. *J Catal*, 2011, 279: 155–162
- 127 Wang J, Zhao L, Shi H, He J. Highly enantioselective and efficient asymmetric epoxidation catalysts: Inorganic nanosheets modified with α -amino acids as ligands. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 9171–9176

- 128 段雪, 张法智. 插层组装与功能材料. 北京: 化学工业出版社, 2007. 196–215
- 129 王岚, 陈慧琴, 陈欣妍, 詹正坤. 镍铁和镁铁水滑石的合成及热稳定性研究. 合成化学, 2003, 6: 524–526
- 130 张慧, 齐荣, 段雪. 铁铁和铁铝双羟基复合金属氧化物的结构和性能差异. 无机化学学报, 2002, 18: 833–838
- 131 Shu X, He J, Chen D, Wang YX. Tailoring of phase composition and photoresponsive properties of Ti-containing nanocomposites from layered precursor. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 4151–4158
- 132 Zou L, Li F, Xiang X, Evans DG, Duan X. Self-generated template pathway to high-surface-area zinc aluminate spinel with mesopore network from a single-source inorganic precursor. *Chem Mater*, 2006, 18: 5852–5859
- 133 Chmielarza L, Kuśtrowskia P, Rafalska-Łasochaa A, Dziembajb R. Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems. *Thermochim Acta*, 2003, 395: 225–236
- 134 Lippens BC, Fransen P, Van Ommen JG, Wijngaard R, Bosch H, Ross JRH. The preparation and properties of lanthanum-promoted nickel-alumina catalysts: Structure of the precipitates. *Solid State Ionics*, 1985, 16: 275–282
- 135 Fernández JM, Barriga C, Ulíbarri MA, Labajos FM, Rives V. New hydrotalcite-like compounds containing yttrium. *Chem Mater*, 1997, 9: 312–318
- 136 Velu S, Sabde DP, Shah N, Sivasanker S. New hydrotalcite-like anionic clays containing Zr^{4+} in the layers: Synthesis and physicochemical properties. *Chem Mater*, 1998, 10: 3451–3458
- 137 Velu S, Suzuki K, Okazaki M, Osaki T, Tomura S, Ohashi F. Synthesis of new Sn-incorporated layered double hydroxides and their thermal evolution to mixed oxides. *Chem Mater*, 1999, 11: 2163–2172
- 138 Vaysse C, Guerlou-Demourgues L, Demourgues A, Delmas C. Thermal behavior of oxometalate (Mo, W)-intercalated layered double hydroxides: Study of the grafting phenomenon. *J Solid State Chem*, 2002, 167: 59–72
- 139 Alejandro A, Medina F, Rodríguez X, Salagre P, Sueiras JE. Preparation and activity of Cu-Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors for the oxidation of phenol aqueous solutions. *J Catal*, 1999, 188: 311–324
- 140 Zhang LH, Li F, Evans DG, Duan X. Structure and surface characteristics of Cu-based composite metal oxides derived from layered double hydroxides. *Mater Chem Phys*, 2004, 87: 402–410
- 141 Li F, Zhang LH, Evans DG, Duan X. Structure and surface chemistry of manganese-doped copper-based mixed metal oxides derived from layered double hydroxides. *Colloids Surfaces A*, 2004, 244: 169–177
- 142 Gennequin C, Kouassi S, Tidahy L, Cousin R, Lamonier JF, Garçon G, Shirali P, Cazier F, Aboukaïs A, Siffert S. Co-Mg-Al oxides issued of hydrotalcite precursors for total oxidation of volatile organic compounds. Identification and toxicological impact of the by-products. *C R Chimie*, 2010, 13: 494–501
- 143 Meng WQ, Li F, Evans DG, Duan X. Photocatalytic activity of highly porous zinc ferrite prepared from a zinc-iron(III)-sulfate layered double hydroxide precursor. *J Porous Mater*, 2004, 11: 97–105
- 144 Shu X, An Z, Wang L, He J. Metal oxide-sensitized TiO_2 and $TiO_{2-x}N_x$ with efficient charge transport conduits. *Chem Commun*, 2009, 5901–5903
- 145 Zhao X, Zhang F, Xu S, Evans DG, Duan X. From layered double hydroxides to ZnO-based mixed metal oxides by thermal decomposition: transformation mechanism and UV-blocking properties of the product. *Chem Mater*, 2010, 22: 3933–3942
- 146 Zhao X, Wang L, Xu X, Lei X, Xu S, Zhang F. Fabrication and photocatalytic properties of novel $ZnO/ZnAl_2O_4$ nanocomposite with $ZnAl_2O_4$ dispersed inside ZnO network. *AIChE J*, 2012, 58: 573–582
- 147 Guo Y, Zhang H, Wang Y, Liao ZL, Li GD, Chen JS. Controlled growth and photocatalytic properties of CdS nanocrystals implanted in layered metal hydroxide matrixes. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 21602–21607
- 148 Xu X, Lu R, Zhao X, Xu S, Lei X, Zhang F, Evans DG. Fabrication and photocatalytic performance of a $Zn_xCd_{1-x}S$ solid solution prepared by sulfuration of a single layered double hydroxide precursor. *Appl Catal B: Environ*, 2011, 102: 147–156
- 149 Schwenzer B, Pop LZ, Neilson JR, Sbardellati TB, Morse DE. Nanostructured ZnS and CdS films synthesized using layered double hydroxide films as precursor and template. *Inorg Chem*, 2009, 48: 1542–1550
- 150 Xu X, Zhang F, Xu S, He J, Wang L, DG Evans, Duan X. Template synthesis of nanoparticle arrays of CdS in transparent layered double hydroxide films. *Chem Commun*, 2009, 7533–7535
- 151 Wang J, Huang B, Wang Z, Wang P, Cheng H, Zheng Z, Qin X, Zhang X, Dai Y, Whangbo MH. Facile synthesis of Zn-rich $(GaN)_{1-x}(ZnO)_x$ solid solutions using layered double hydroxides as precursors. *J Mater Chem*, 2011, 21: 4562–4567
- 152 Choudary BM, Madhi S, Chowdari NS, Kantam ML, Sreedhar B. Layered double hydroxide supported nanopalladium catalyst for Heck-, Suzuki-, Sonogashira-, and Stille-type coupling reactions of chloroarenes. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 14127–14136
- 153 Choudary BM, Roy M, Roy S, Kantam ML, Jyothi K, Sreedhar B. Layered double hydroxide supported nanoplatinum and nanopalladium

- catalyzed allylation of aldehydes: A mechanistic study. *Adv Synth Catal*, 2005, 15: 2009–2014
- 154 Prinetto F, Manzoli M, Ghiotti G, Ortiz MJM, Tichit D, Coq B. Pd/Mg(Al)O catalysts obtained from hydrotalcites: Investigation of acid-base properties and nature of Pd phases. *J Catal*, 2004, 222: 238–249
- 155 Chen YZ, Liaw CW, Lee LI. Selective hydrogenation of phenol to cyclohexanone over palladium supported on calcined Mg/Al hydrotalcite. *Appl Catal A*, 1999, 177: 1–8
- 156 Davis J, Derouane EG. A non-porous supported platinum catalyst for aromatization of *n*-hexane. *Nature*, 1991, 349: 313–315
- 157 Chen YZ, Hwang CM, Liaw CW. One-step synthesis of methyl isobutyl ketone from acetone with calcined Mg/Al hydrotalcite-supported palladium or nickel catalysts. *Appl Catal A*, 1998, 169: 207–214
- 158 Feng JT, Evans DG, Duan X, Li DQ. Enhancement of metal dispersion and selective acetylene hydrogenation catalytic properties of a supported Pd catalyst. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 1947–1954
- 159 Ma XY, Chai YY, Evans DG, Li DQ, Feng JT. Preparation and selective acetylene hydrogenation catalytic properties of supported Pd catalyst by in-situ precipitation-reduction method. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 8693–8701
- 160 Zhang F, Zhao X, Feng C, Li B, Chen T, Lu W, Lei X, Xu S. Crystal-face-selective supporting of gold nanoparticles on layered double hydroxide as efficient catalyst for epoxidation of styrene. *ACS Catal*, 2011, 1: 232–237
- 161 Li F, Tan Q, Evans DG, Duan X. Synthesis of carbon nanotubes using a novel catalyst derived from hydrotalcite-like Co-Al layered double hydroxide precursor. *Catal Lett*, 2005, 99: 151–156
- 162 Hima HI, Xiang X, Zhang L, Li F. Novel carbon nanostructures of caterpillar-like fibers and interwoven spheres with excellent surface super-hydrophobicity produced by chemical vapor deposition. *J Mater Chem*, 2008, 18: 1245–1252
- 163 Xiang X, Hima HI, Wang H, Li F. Facile synthesis and catalytic properties of nickel-based mixed-metal oxides with mesopore networks from a novel hybrid composite precursor. *Chem Mater*, 2008, 20: 1173–1182
- 164 Zhao MQ, Zhang Q, Zhang W, Huang JQ, Zhang Y, Su DS, Wei F. Embedded high density metal nanoparticles with extraordinary thermal stability derived from guest-host mediated layered double hydroxides. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 14739–14741
- 165 Gérardin C, Kostadinova D, Sanson N, Coq B, Tichit D. Supported metal particles from LDH nanocomposite precursors: control of the metal particle size at increasing metal content. *Chem Mater*, 2005, 17: 6473–6478
- 166 Gérardin C, Kostadinova D, Coq B, Tichit D. LDH nanocomposites with different guest entities as precursors of supported Ni catalysts. *Chem Mater*, 2008, 20: 2086–2094

Layered materials and catalysis

AN Zhe, HE Jing^{*}, DUAN Xue

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering; Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

^{*}Corresponding author (email: hejing@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Layered double hydroxides (LDHs) refer to a large class of anionic clays with diverse brucite-like layers and intercalated structures, which have attracted increasing interests in recent years due to their potential applications as catalysts, catalyst supports and catalyst precursors. This review summeries the latest development of LDH materials in the theoretical criteria for the layered structures, preparation methodology, and their applications as heterogeneous catalytic materials in selective oxidation, acid-base catalyzed, photocatalytic, bio-catalyzed, and asymmetric synthesis reactions.

Keywords: layered anionic material, heterogeneous catalysis, theoretical criteria, preparation methodology



安哲, 博士, 讲师. 2011 年毕业于北京化工大学, 获得应用化学工学博士学位, 主要从事生物无机杂化催化材料及多相仿生不对称催化材料的研究, 并一直关注交叉学科的发展动向. 以第一作者在 *J. Catal.*, *Langmuir*, *Chem. Commun.*, *AIChE J.* 等杂志发表论文多篇, 申请国际专利 1 项, 授权国内专利 1 项.

何静, 博士, 教授, 博士生导师, 国家杰出青年科学基金获得者. 以化工资源有效利用为目标, 重点围绕从源头上保证过程绿色化的介观结构催化材料和面向无机资源高效利用的介观结构吸附材料开展了应用基础研究. 在 *Angew. Chem. Int. Ed.*, *J. Catal.*, *AIChE J.* 等国际重要刊物上发表论文 100 余篇; 以第一发明人获国家发明专利授权 9 项, 申请国际发明专利 3 项; 以第一完成人获北京市科学技术一等奖 1 项; 以第二发明人获中国石油和化工协会技术发明一等奖 1 项; 以第四完成人获国家技术发明二等奖 1 项、国家科技进步二等奖 1 项.

