

层状双羟基复合金属氧化物薄膜的研究进展

陈虹芸, 徐赛龙, 陈旭, 张法智*, D.G. Evans, 段雪

北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

* 联系人, E-mail: zhangfz@mail.buct.edu.cn

段雪院士供稿

收稿日期: 2008-07-09; 接收日期: 2008-07-11

国家自然科学基金、教育部高等学校学科创新引智计划(111计划)(批准号: B07004)、教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-07-0055)和北京市科技新星计划(批准号: 2007B021)资助项目

摘要 层状双羟基复合金属氧化物(layered double hydroxides, LDHs)薄膜已在膜催化、金属防腐蚀涂层及光、电、磁器件等方面展现出一定的应用前景。本文围绕近年来 LDHs 薄膜的研究工作, 总结了 LDHs 薄膜的制备及应用方面的研究进展, 并展望了 LDHs 薄膜今后可能的发展方向。

关键词

层状双羟基复合金属氧化物
类水滑石
薄膜
制备
应用

无机薄膜具有耐高温、化学稳定性好、机械强度高以及易清洗再生等优点, 在食品工业、化学工业、能源工程、环境工程、电子技术、材料防护等领域获得了越来越广泛的应用^[1~5]。随着石油化工、新型能源的发展和需要, 开发新型无机功能薄膜逐渐成为膜科学技术领域的研究热点之一。层状双羟基复合金属氧化物(layered double hydroxides, 简写为LDHs, 又称为类水滑石)是一大类无机层状功能材料, 具有独特的超分子结构特征, 其层板化学组成、层间阴离子种类及数量等可在一定范围内调控, 已作为高性能催化材料、吸附材料、分离材料、功能性助剂材料等应用于国民经济多个领域^[6~16]。在以往LDHs粉体材料研究的基础上, 近年来研究者将LDHs粉体制备成一类新型的无机薄膜材料, 由此拓宽了LDHs材料的应用领域。目前LDHs薄膜已在膜催化、金属防腐蚀涂层及光、电、磁器件等方面展现出一定的应用前景。本文围绕LDHs薄膜的研究工作, 介绍了近年来LDHs薄膜的制备及应用方面的研究进展, 最后展望了LDHs薄膜的发展方向。

1 LDHs 薄膜的制备

1.1 胶体沉积技术(colloid deposition technique)^[17~19]

胶体沉积技术是制备无机薄膜的常用技术之一, 近年来在 LDHs 薄膜的构筑中也得到了具体应用。该技术是将制得的 LDHs 胶态粒子通过某种方式沉积在基体上。根据 LDHs 胶态粒子制备方法及沉积方式的不同, 胶体沉积技术又有不同的具体实施途径。

Itaya等^[17]将共沉淀法制得的LDHs晶粒于蒸馏水中超声1 h并高速离心1 h后, 将上层清液中分散均匀的LDHs纳米颗粒沉积在SnO₂电极上, 制备得到厚度约为100 nm的LDHs薄膜。由于采用共沉淀法制得的LDHs粒子的粒径分布较宽, 且容易团聚, 直接沉积时晶体排列不规则, 由此得到的薄膜晶粒不连续。通过超声处理可将LDHs粒子分散开, 再高速离心将其中粒径分布相对较窄、粒径均匀、分散性好的LDHs纳米粒子预先分离出来, 然后再在基片上沉积成膜, 薄膜的平整性、均匀性等得了改善。

Lee等^[18,19]将共沉淀法制备的LDHs粒子在180℃水热条件下处理, 制备得到粒径较大、分散性好的LDHs纳米粒子, 将其在丁醇和异丙醇中超声分散后沉积于Si片上, 制备出致密的LDHs单层膜。高温水热处理可将粒径小且不均匀的LDHs粒子转变成粒径较大、分散性好的LDHs粒子, 然后在溶剂中超声分散后沉积在基片上。该方法能制备出单分子层或亚单分子层膜的超薄LDHs薄膜。

1.2 溶剂蒸发技术(solvent evaporation technique)^[20~23]

溶剂蒸发法是将合成的LDHs胶态粒子或剥层的LDHs纳米薄片(nanosheets)溶胶均匀分散到溶剂中, 通过溶剂挥发, LDHs粒子沉积出来而形成薄膜。LDHs薄膜形貌及性质除了与使用的溶剂有关外, 还受LDHs粒子或LDHs纳米薄片这些构筑单元的尺寸大小影响。Gardner等^[20]将二价、三价金属盐和NaOH分别溶解在有机溶剂(甲醇、乙醇、丙醇、丁醇)中, 经共沉淀制备醇盐插层的LDHs, 经水解剥层处理, 得到粒子尺寸80~100 Å的透明胶体。然后在室温下蒸发溶剂后, 制得连续透明的LDHs薄膜。

Iyi等^[21]首先采用离子交换法制备了CH₃COO⁻(AcO⁻)插层MgAl-LDHs, 然后将其在水中剥层处理制得MgAl-AcO⁻-LDHs胶体悬浮液, 最后涂敷在基底上, 在真空干燥箱中干燥制备LDHs薄膜。薄膜的厚度可以通过滴加悬浮液的量来控制。当采用亲油性的基底如聚乙烯和聚丙烯时, LDHs薄膜可以从基片上剥落下来, 由此制得自支撑薄膜。所获得的Mg₃Al-AcO⁻-LDHs自支撑膜面积可达10~20 cm², 厚度在10~25 μm之间。这种厚度的膜具有一定的柔韧性, 可用剪刀来裁减, 而10 μm厚度的膜则易脆。

Wang等^[22]采用成核/晶化隔离法制备得到晶粒尺寸分布均一的LDHs胶态纳米粒子, 将其沉积在玻璃、单晶Si等基片上, 然后在一定条件下使水分蒸发得到了透明连续的LDHs薄膜。该LDHs薄膜与基片分离后仍然能够独立成膜, 由此得到透明自支撑薄膜。XRD表征结果证明此方法制得的LDHs薄膜具有高度的取向性, LDHs晶粒的(00l)晶面平行于基片排列。在此研究工作的基础上, Li等^[23]以(00l)取向的NiAl-NO₃⁻-LDHs薄膜为前体, 经过高温焙烧制备出

了(111)取向、大片连续的复合金属氧化物薄膜和大孔尖晶石薄膜。

1.3 原位生长技术(*in-situ* growth technique)^[24~30]

原位生长法是在适宜的基片上通过控制一定的制备条件原位合成出LDHs薄膜。该基片不但作为LDHs晶粒固定的基体使用, 而且提供LDHs晶化所需的化学组成物质而直接参加反应。这种基于化学键力作用生长得到的LDHs薄膜, 其膜体晶粒与基体结合牢固, 不易破碎和剥离。Leggat等^[24,25]在用碱性锂盐溶液处理过的铝合金表面, 制备得到了含Li的LDHs([LiAl₂(OH)₆]⁺[NO₃⁻])薄膜。Gao等^[26]将镀有一层铝膜的玻璃基片浸泡在锌盐与氨水形成的混浊液中, 控制一定的反应温度得到了ZnAl-LDHs薄膜。而Chen等^[27]采用原位生长技术, 以多孔的阳极氧化铝(PAO/Al)为基片和铝源, 制备出(00l)晶面与基片垂直生长的NiAl-LDHs薄膜。通过改变反应温度和时间等条件可调变NiAl-LDHs薄膜疏密程度, 实现了薄膜的可控制备。Lü等^[28]则借助这种技术, 在云母表面外延生长固载MgAl-CO₃²⁻-LDHs。研究认为, 云母基体的铝-氧四面体(或者八面体)与LDHs层板上的铝(或者镁)-氧八面体共用氧原子(晶格匹配), 由此实现这种基于化学键力的LDHs薄膜的构筑。

另外, 有别于原位生长技术, Lei等^[29]采用表面上磺化的聚苯乙烯作为基体, 通过控制水热合成条件原位晶化制备出LDHs薄膜。Lü等^[30]进一步研究了制备条件对LDHs薄膜微观结构的影响, 并通过动力学方程拟合, 提出了LDHs薄膜可能的生长机理: MgAl-CO₃²⁻-LDHs薄膜的生长可分为3个阶段, 首先, 金属阳离子通过静电作用在带负电荷的聚苯乙烯基体表面吸附富集, 同时尿素缓慢分解释放出OH⁻和CO₃²⁻。与本体溶液相比, 由于聚苯乙烯基体表面富集有更多的金属离子, 离子浓度先达到过饱和, 从而在基体表面生成LDHs晶核; 随着尿素的进一步分解, 基体表面的LDHs晶核逐渐长大, 最后获得MgAl-CO₃²⁻-LDHs薄膜。

1.4 层层组装技术(layer-by-layer assembly)^[31~38]

基于分子自组装的交替沉积技术近年来受到广泛关注, 已经成为一种构筑薄膜材料的有效方法。其

中基于静电层层组装技术的应用最为广泛。该技术不需要复杂的仪器设备，成膜物质丰富，成膜不受基底大小和形状的限制，薄膜的组成和厚度可控^[31~35]。LDHs作为一种超分子插层结构材料，其层板上的二价金属阳离子M²⁺可以在一定的比例范围内被离子半径相近的三价金属阳离子M³⁺同晶体取代，从而使得主体层板带部分的正电荷。当这种层状化合物发生剥层反应时，可形成一个个分散的纳米薄片。这种表面带正电荷的纳米薄片是一种构筑静电组装超薄膜很好的基元，由此可以构筑有机/LDHs复合薄膜。

Okamoto等^[36]首先采用尿素法制备出微米尺度的LDHs粒子，然后将其在甲酰胺溶液中进行剥层处理，得到带正电荷的LDHs纳米片。最后，通过静电力作用将LDHs纳米片和聚阴离子电解质-聚苯乙烯磺酸钠(PSS)交替沉积在带负电荷的基片上，制备出LDHs/聚电解质纳米薄膜。此方法制得的LDHs薄膜的性能可以通过改变阴离子种类来实现，而且通过多种功能阴离子组装能够实现薄膜的多功能性。最近，Li等^[37]采用两种带相反电荷的无机纳米片作为组装基元，直接层层自组装制备出具有“sandwich”层状结构的无机复合薄膜。他们利用带正电荷的Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)₂纳米片分别与带负电荷的Ti_{0.91}O₂纳米片以及Ca₂Nb₃O₁₀纳米片通过层层组装，制备得到(Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)₂/Ti_{0.91}O₂)_n和(Mg_{2/3}Al_{1/3}(OH)₂/Ca₂Nb₃O₁₀)_n两种多层复合薄膜。Zhang等^[38]采用乳酸插层LDHs剥离得到的带正电荷LDHs纳米片与带负电荷的层状二氧化锰纳米片层层组装制备出(LDHs/MnO₂)_n多层复合薄膜。

1.5 Langmuir-Blodgett (LB)技术^[39~46]

Langmuir-Blodgett 技术实质上是一种发生于气-液界面的特殊吸附方法，可在分子水平上实现某些组装设计，完成一定空间次序的分子组合。该技术将成膜材料溶于适当的易挥发的有机溶剂中，然后滴在水面上，待溶剂挥发后沿水平面横向施加一定的压力，溶质分子便在水面上形成有序排列的单分子膜，然后将分子层转移到固体基片便形成了 LB 膜。LB 膜具有如下的优点：可以通过控制膜的层数准确控制膜厚；条件温和，不需要高真空和高温度。He等^[45]采用LB法，以单层双亲Ru(II)阴离子型配合物

作为模板在气-水界面吸附带正电荷的LDHs粒子，制备了金属配合物/LDHs复合薄膜。此外，He等^[46]又利用硬脂酸根单层模板获得了沉积在云母片上的MgAl-CO₃²⁻-LDHs薄膜。

1.6 旋转涂膜技术(spinning coating technique)^[47]

旋转涂膜法允许在任何平板载片上沉积不同厚度的多孔薄膜，具有简单、方便、快速的优点，可以制备大面积、结构均一的薄膜。此法步骤是用移液管吸取一定量的溶液滴在干净的载片中央，在载片试样被加速旋转的同时，溶液在表面扩散并湿润载片全部表面。通常进行两步旋转：第一步缓慢旋转使溶液均匀地覆盖在载片的表面；第二步快速旋转使载片表面多余的溶液干燥和去除。

目前，此法也被用于LDHs薄膜的制备，如Zhang等^[47]采用该方法在镁合金载体上快速制备了表面均匀致密的MgAl-LDHs薄膜。实验中首先利用剥层处理的LDHs胶体纳米粒子，通过一次或多次旋转涂层在载体上沉积LDHs粒子。SEM表征结果显示膜厚度随着LDHs胶体浓度的增加而线性递增。

2 LDHs 薄膜的应用性能

随着 LDHs 薄膜制备新技术的开拓、新的合成与制备理念的引入和实际应用的要求，越来越多的研究者注重 LDHs 薄膜材料在功能方面的应用和开发，如膜催化、超疏水材料、金属防腐蚀涂层及光、电、磁器件等。

2.1 超疏水、防腐蚀材料^[27,47,48~54]

对于金属铝的表面防护，国内广泛应用的处理工艺是阳极氧化法和化学氧化法。这两种方法都要使用大量的电解质，如硫酸盐、铬酸盐、磷酸盐等，对环境造成了严重的污染，尤其Cr⁶⁺对人体有很严重的危害性。虽然近几年来相继开发了低铬化处理、封闭系统化等工艺，但还是不能根本解决表面处理对环境所造成的严重污染。而最近发展的有机自组装薄膜，因其本身存在表面覆盖度或缺陷及耐热等局限性，在应用方面尚有一些关键技术问题没有得到有效解决。相对而言，LDHs 作为一种重要的无机功能材料，在金属防腐领域，用作无毒无害的防腐蚀薄膜展现出广阔的应用前景。

Williams等^[48,49]研究了不同阴离子插层LDHs粉体/PVB涂覆薄膜对铝合金的保护作用, 提出了LDHs通过中和丝状腐蚀区电解质溶液的pH以及通过离子交换将溶液中的Cl⁻交换到层间来抑制铝合金的进一步腐蚀。Buchheit等^[50]报道了Ce⁴⁺修饰的LDHs对金属铝具有很好的耐腐蚀性能, 并提出了Ce⁴⁺的自修复能力。该研究小组还采用化学氧化浴的方法在铝合金的表面制备了不同阴离子插层的锂铝LDHs薄膜, 提出薄膜通过抑制氧气的还原反应而起到防护作用, 氧化浴溶液的氧化能力越强, 薄膜的耐腐蚀性能越好^[51]。Buchheit等^[52]将V₁₀O₂₈⁶⁻插层的ZnAl-LDHs与苯二酚类化合物混和涂覆在基板表面, 认为LDHs在溶液中释放出来的VO³⁻和Zn²⁺分别是阳极反应和阴极反应的抑制剂, 具有自修复功能, 对金属铝的防护起到了重要作用。Kendig等^[53]也认为利用层间阴离子可以有效地抑制丝状腐蚀区氧气的还原反应, 因而达到保护Cu基板的目的。Zhang等^[47]详细研究了镁合金表面经过旋转涂膜技术制得的LDHs薄膜的防腐性能, 测试结果显示LDHs薄膜能较大程度提高镁合金的耐腐蚀性能。但以上研究中涉及到的薄膜, 存在与金属基体结合力弱、LDHs粉体均匀分散难于控制、有机组合耐热性差等问题。因此, LDHs材料的整体式薄膜化是解决问题的有效途径。

Chen等^[27]采用原位生长技术在PAO/Al基片上得到了(00l)晶面(或ab面)垂直于基片生长的NiAl-CO₃²⁻-LDHs薄膜, 改变反应条件并可以调控薄膜表面的纳微结构。进一步可采用长链脂肪酸盐(月桂酸钠, La)溶液对NiAl-CO₃²⁻-LDHs薄膜进行表面修饰。研究发现修饰后的薄膜具有超疏水性能, 实现了超疏水自清洁LDHs薄膜材料的制备。在此基础上, Zhang等^[54]利用LDHs层板金属元素和层间阴离子的可调变性, 在PAO/Al基片上原位合成出ZnAl-NO₃⁻-LDHs前驱体薄膜; 然后通过离子交换将月桂酸根离子插入到ZnAl-LDH层间, 制得具有超疏水性能的ZnAl-LDH-La纳微结构薄膜(图1)。在3.5%NaCl溶液中测试其极化电流密度低至10⁻⁹A/cm², 该LDHs薄膜表现出具有较高的耐腐蚀性能。更重要的是, 结合力测试实验结果显示该薄膜与铝基体具有较高的结合力及长期的稳定性。

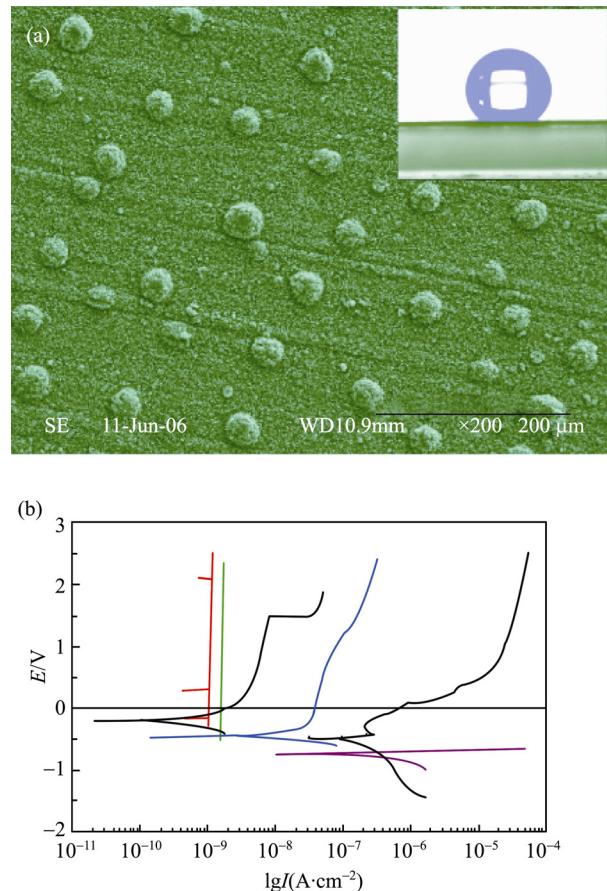


图1 ZnAl-LDH-La/Al薄膜

(a) SEM图像及水滴在其表面的接触角照片; (b) 在3.5%NaCl溶液中测试的极化曲线

2.2 电化学、生物传感器^[46,55-63]

LDHs具有典型的层状结构, 同一层板上的原子之间以牢固的共价键相结合, 而相邻层与层之间存在非共价相互作用, 如范德华作用力等。这使层板可以剥离, 或可插入数量、种类各异的客体。LDHs薄膜本身或因其独特的插入反应特性和丰富而优异的物理和化学特性, 已引起电化学、生物传感器领域的广泛关注。

He等^[46]采用LB法制备得到的双亲Ru(II)阴离子型配合物与NiAl-LDHs的复合薄膜显示出优良的电化学性能。Ballarin等^[55]直接通过电化学合成将NiAl-NO₃⁻-LDHs直接修饰到Pt电极表面, 作为电流传感器来检测流动体系中乙醇。Roto和Qiu等^[56,57]采用共沉淀法制备NiAl-LDHs和NiFe-LDHs, 并将产物

沉积到Au电极表面形成薄膜，得到一种新型黏土改性的电极材料。Wang等^[58]将在甲酰胺中剥离后的CoAl-LDHs纳米片直接沉积在ITO玻璃上得到了LDHs薄膜，可用做薄膜超级电容器中的电极材料。

De Melo等^[59]将LDHs固定尿素酶用于修饰场效应晶体管传感器，研究发现LDHs修饰的传感器表现出良好的性能，如响应时间仅需5~10 s，且具有较高的稳定性。Cosnier等^[60]选用几种不同的有机或无机主体材料固定GO_x制备葡萄糖传感器。研究发现，在所有材料中，无机主体材料表现出的性质(如灵敏度和最大电流密度)优于有机主体材料，利用LDHs修饰的生物传感器具有比较好的性能。Cosnier研究小组在LDHs插层薄膜用于生物传感器方面作了一系列研究工作^[61-62]。他们以2,2'-连氨基-双(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)(ABTS)为电子传递媒介，插入LDHs层间，以此材料构筑HRP传感器，大大提高了传感器的性能^[61]。对H₂O₂有快速的响应时间(8 s)，将其应用于氰化物检测也获得了良好的结果，其检测限也同样达到nmol/L级(5×10^{-9} mol/L)，满足氰化物检测的基本要求。近来，基于有机物/无机复合薄膜，他们又研制了一种新型酚类传感器，即将有机生物高聚物和LDHs结合起来，然后将PPO固定在这个复合膜上^[62]。研究发现，在复合薄膜中保持了原有的活性结构，并且对儿茶酚浓度在 3.6×10^{-9} ~ 4×10^{-5} 范围内有很好的线性。值得注意的是，最近Chen等^[63]将NiAl-LDHs纳米薄膜用来固定辣根过氧化物酶制备新型生物传感器电极(图2)。研究发现，该辣根过氧化物酶能够插层到NiAl-LDHs形成有序组装体结构，在玻碳电极表面固定化的辣根过氧化物酶-LDHs复合膜对过氧化氢和三氯乙酸具有良好的电催化活性。该过氧化氢生物传感器具有广泛的线性范围(6.00×10^{-7} ~ 1.92×10^{-4} mol/L)、低的检测限(4.00×10^{-7} mol/L)和良好的稳定性。由此表明：NiAl-LDHs提供了一种新颖的和有效率的平台用于固定化酶，实现了酶的直接电化学。

2.3 膜催化材料^[64,65]

LDHs本身及其焙烧产物可作为催化剂材料，在烯烃环氧化物聚合、醇醛缩合、烷氧基化反应及酯交换等多种反应中具有较好的催化性能。如果使LDHs晶粒在适宜的基体上成膜或固定化，制作成结构化

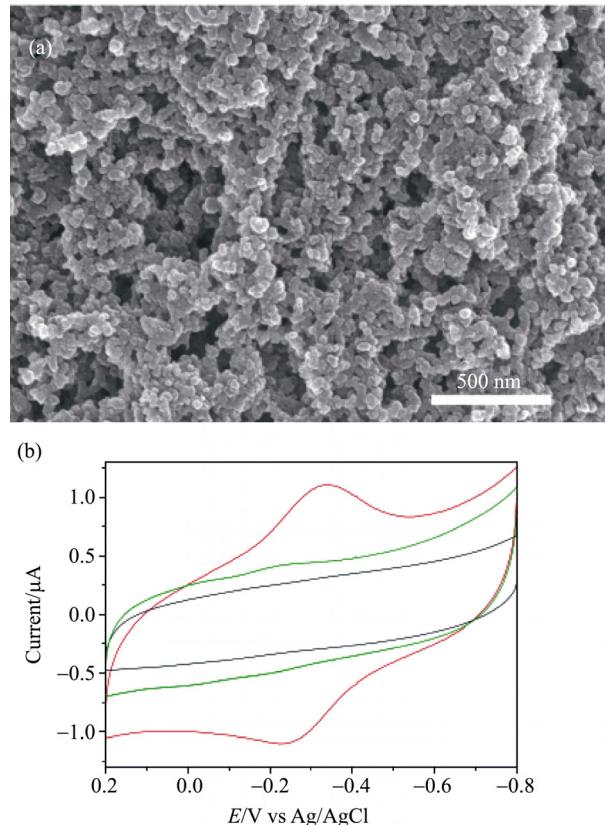


图2 HRP/NiAl-LDHs 复合薄膜

(a) FESEM 图像; (b) CV 曲线

反应器(也称为整体式催化剂)，有可能提高其催化效率，并防止催化活性组分的流失。

Lü等^[64]采用原位生长技术在PAO/Al基片上制备出MgAl-LDHs薄膜，经焙烧/再水化活化后，在丙酮自缩合反应中具有优良的催化活性(图3)。该方法可为LDHs活性组份和反应容器的集成及构筑LDHs结构化催化反应器提供新的思路。最近，Géraud等^[65]采用纳米浇注的方式向聚苯乙烯阵列间隙引入LDHs，然后再选取合适的溶剂溶解PS或用焙烧的方法去除有机组分，最后利用LDO的“记忆效应”成功地制备出具有大孔结构的LDHs块体材料。所得到的具有3D大孔LDHs网络结构与传统共沉淀法制备的LDHs相比，对2,6-二甲基苯酚的光降解具有较高的光催化作用。

2.4 其他应用^[66-69]

LDHs层板元素可调的特性，还赋予了LDHs薄

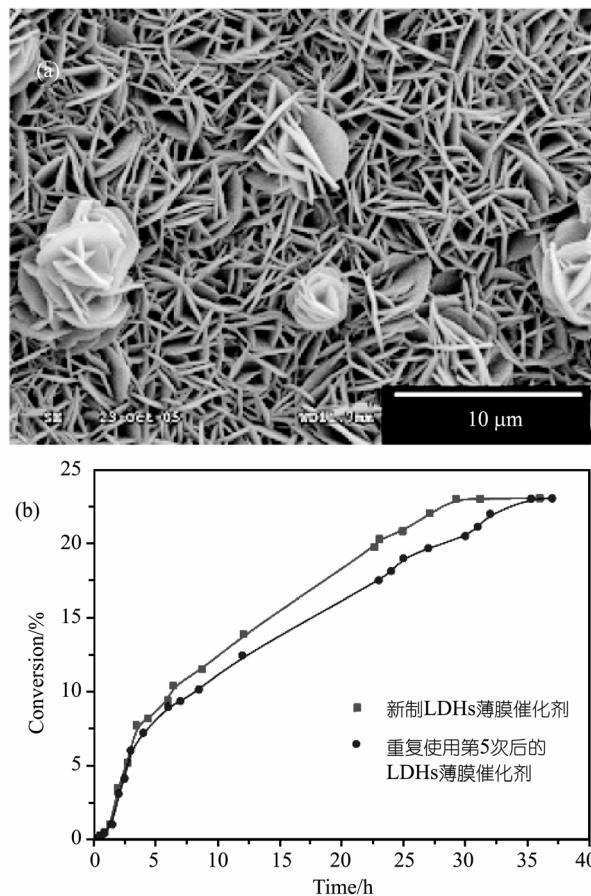


图 3 $\text{MgAl}-\text{CO}_3^{2-}$ -LDHs 经焙烧和再水化后的薄膜
(a) SEM 图像; (b) 作为催化剂在 0℃ 下丙酮自缩合为 DAA 的转化率

膜具有其他类型的性能和潜在应用(如光、电和磁性能等). 利用Co的铁磁性能, Liu等^[66]将CoAl-LDHs剥层后带正电荷的纳米片和PSS阴离子电解质交替沉积组装得到具有磁光效应的LDHs/PSS纳米薄膜. Lee等^[67]将聚丙烯酸(PAA)插入层间, 得到了

PAA-LDHs有机-无机杂化薄膜, 由于PAA具有光降解性质, 因此得到的有机-无机杂化薄膜在光学器件有应用前景. Lee等^[68]还将MgAl-LDHs纳米粒子有序组装在单晶Si表面, 通过对薄膜中某一层进行选择性插层组装, 实现LDHs薄膜功能性的裁剪, 有望制备多种功能复合的LDHs纳米结构薄膜. 近来, 在LDHs前驱体法制备纯相 CoFe_2O_4 磁性尖晶石粉体的基础上, Yang等^[69]通过焙烧 $\text{MgFe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}$ -LDHs薄膜制备了纯相 MgFe_2O_4 磁性薄膜. 研究发现, 在 900℃下焙烧得到的 MgFe_2O_4 薄膜表现出超顺磁性质.

3 LDHs 薄膜的发展方向

近年来, 有关LDHs薄膜的制备及性能研究方面取得了诸多的研究进展. 在制备研究工作中, 研究者探索了多种物理或者化学制膜方法在LDHs体系中的具体应用. 有关制备工艺的优化和简化以及制备方法的创新仍是今后的发展方向. 在表征研究方面, 采用先进的表征技术来研究薄膜的制备过程, 将有助于深入了解LDHs薄膜的成膜机理, 并进而调控薄膜的组成及形貌.

LDHs粉体材料特殊的结构使其同时具备了主体层板和插层客体的许多优点, 在催化、吸附、磁性、电化学、光化学、医药、农药、军工材料等许多领域获得了实际应用或展现出一定的应用前景. 将LDHs粒子有序组装成具有特殊结构的薄膜材料, 可以拓展LDHs材料在膜催化、超疏水、金属防腐蚀以及光、电、磁等领域的应用. LDHs结构及性能的可设计和可调控性赋予LDHs薄膜极大的发展空间. 随着制备及表征工作的深入, LDHs应用性能方面的研究工作将会进一步加强.

参考文献

- 徐南平. 无机膜的发展现状与展望. 化工进展, 2000, 19(4): 5—9
- Burggraaf A J, Cot L. Fundamentals of inorganic membrane science and technology. Membr Sci Tech, 1996, 4: iii [[DOI](#)]
- 陈红亮, 李砚硕, 刘杰, 杨维慎. 高性能 silicalite-1 分子筛膜的合成及其渗透汽化性能. 中国科学 B 辑: 化学, 2006, 36(5): 399—403
- 魏刚, 张元晶, 熊蓉春. 纳米 TiO_2 膜的可控制备及膜结构与光催化活性的关系. 中国科学 B 辑: 化学, 2003, 20(1): 74—79
- Tennison S. Current hurdles in the commercial development of inorganic membrane reactors. Membr Tech, 2000, 2000(128): 4—9 [[DOI](#)]
- 段雪, 张法智. 插层组装与功能材料. 北京: 化学工业出版社, 2007. 275—375

- 7 沈家骢. 超分子层状结构. 北京: 科学出版社, 2003. 125—185
- 8 Evans D G, Slade R C T. Structural aspects of layered double hydroxides. *Struct Bond*, 2006, 119: 1—87
- 9 He J, We M, Li B, Kang Y, Evans D G, Duan X. Preparation of layered double hydroxides. *Struct Bond*, 2006, 119: 89—119 [[DOI](#)]
- 10 Williams G R, O'Hare D. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry. *J Mater Chem*, 2006, 16(30): 3065—3074 [[DOI](#)]
- 11 Braterman P S, Xu Z P, Yarberry F. *Handbook of Layered Materials*. New York: Marcel Dekker, 2004. 373—474
- 12 Rives V. *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. New York: Nova Science Publishers, 2001
- 13 Li F, Duan X. Applications of layered double hydroxides. *Struct Bond*, 2006, 119: 193—223 [[DOI](#)]
- 14 Evans D G, 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, 6(5): 485—496 [[DOI](#)]
- 15 Leroux F, Taviot-Guého C. Fine tuning between organic and inorganic host structure: New trends in layered double hydroxide hybrid assemblies. *J Mater Chem*, 2005, 15: 3628—3642 [[DOI](#)]
- 16 Shan D, Cosnier S, Mousty C. Layered double hydroxides: An attractive material for electrochemical biosensor design. *Anal Chem*, 2003, 75: 3872—3879 [[DOI](#)]
- 17 Itaya K, Chang H C, Uchida I. Anion-exchanged hydrotalcite-like-clay modified electrodes. *Inorg Chem*, 1987, 26: 624—626 [[DOI](#)]
- 18 Lee J H, Rhee S W, Jung D Y. Solvothermal ion exchange of aliphatic dicarboxylates into the gallery space of layered double hydroxides immobilized on Si substrates. *Chem Mater*, 2004, 16: 3774—3779 [[DOI](#)]
- 19 Lee J H, Rhee S W, Jung D Y. Orientation-controlled assembly and solvothermal ion-exchange of layered double hydroxide nanocrystals. *Chem Commun*, 2003: 2740—2741
- 20 Gardner E, Huntoon K M, Pinnavaia T J. Direct synthesis of alkoxide-intercalated derivatives of hydrotalcite-like layered double hydroxides: Precursors for the formation of colloidal layered double hydroxide suspensions and transparent thin films. *Adv Mater*, 2001, 13: 1263—1266 [[DOI](#)]
- 21 Iyi N, Ebina Y, Sasaki T. Water-swellable MgAl-LDH (layered double hydroxide) hybrids: Synthesis, characterization, and film preparation. *Langmuir*, 2008, 24: 5591—5598 [[DOI](#)]
- 22 Wang L Y, Li C, Liu M, Evans D G, Duan X. Large continuous, transparent and oriented self-supporting films of layered double hydroxides with tunable chemical composition. *Chem Commun*, 2007, 2: 123—125 [[DOI](#)]
- 23 Li C, Wang L Y, Wei M, Evans D G, Duan X. Large oriented mesoporous self-supporting Ni-Al oxide films derived from layered double hydroxide precursors. *J Mater Chem*, 2008, 18: 2666—2672 [[DOI](#)]
- 24 Leggat R B, Taylor S A, Taylor S R. Adhesion of epoxy to hydrotalcite conversion coatings: I. Correlation with wettability and electrokinetic measurements. *Colloids Surf A*, 2002, 210: 69—81 [[DOI](#)]
- 25 Leggat R B, Taylor S A, Taylor S R. Adhesion of epoxy to hydrotalcite conversion coatings: II. Surface modification with ionic surfactants. *Colloids Surf A*, 2002, 210: 83—94 [[DOI](#)]
- 26 Gao Y F, Nagai M, Masuda Y, Sato F, Seo W S, Koumoto K. Surface precipitation of highly porous hydrotalcite-like film on Al from a zinc aqueous solution. *Langmuir*, 2006, 22: 3521—3527 [[DOI](#)]
- 27 Chen H Y, Zhang F Z, Fu S S, Duan X. *In situ* microstructure control of oriented layered double hydroxide monolayer films with curved hexagonal crystals as superhydrophobic materials. *Adv Mater*, 2006, 18: 3089—3093 [[DOI](#)]
- 28 Lü Z, Guo X, Lei X, Zhang F, Yang L, Xu S, Evans D G, Duan X. Epitaxial growth of Mg/Al layered double hydroxides on muscovite. AIChE, unpublished
- 29 Lei X, Yang L, Zhang F, Evans D G, Duan X. Synthesis of oriented layered double hydroxide thin films on sulfonated polystyrene substrates. *Chem Lett*, 2005, 34(12): 1610—1611 [[DOI](#)]
- 30 Lü Z, Zhang F, Lei X, Yang L, Evans D G, Duan X. Microstructure-controlled synthesis of oriented layered double hydroxide thin films: Effect of varying the preparation conditions and a kinetic and mechanistic study of film formation. *Chem Eng Sci*, 2007, 62(21): 6069—6075 [[DOI](#)]
- 31 Hua F, Lvov Y M. Layer-by-layer assembly. The new frontiers of organic and composite. *Nanotechnology*, 2008, 1—44

- 32 Decher G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposite. *Science*, 1997, 277(29): 1232—1237 [[DOI](#)]
- 33 Lahav M, Gabriel Tobias, Shipway A N, Willner I. Assembly of a Zn(II)-porphyrin-bipyridinium dyad and Au-nanoparticle superstructures on conductive surfaces. *J Am Chem Soc*, 1999, 121(1): 258—259 [[DOI](#)]
- 34 Wang L Z, Sakai N, Ebina Y, Takada K, Sasaki T. Inorganic multilayer films of manganese oxide nanosheets and aluminum polyoxo-cations: fabrication, structure, and electrochemical behavior. *Chem Mater*, 2005, 17 (6): 1352—1357 [[DOI](#)]
- 35 Kim J, Fujita S, Shiratori S. Fabrication and characterization of TiO₂ thin film prepared by a layer-by-layer self-assembly method. *Thin Solid Films*, 2006, 499: 83—89 [[DOI](#)]
- 36 Okamoto K, Sasaki T, Fujita T, Iyi N. Preparation of highly oriented organic-LDH hybrid films by combining the decarbonation, anion-exchange, and delamination processes. *J Mater Chem*, 2006, 16: 1608—1616 [[DOI](#)]
- 37 Li L, Ma R, Ebina Y, Fukuda K, Takada K, Sasaki T. Layer-by-layer assembly and spontaneous flocculation of oppositely charged oxide and hydroxide nanosheets into inorganic sandwich layered materials. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 8000—8007 [[DOI](#)]
- 38 Zhang X, Wang Y, Chen X, Yang W. Fabrication and characterization of a novel inorganic MnO₂/LDHs multilayer thin film via a layer-by-layer self-assembly method. *Mater Lett*, 2008, 62: 1613—1616 [[DOI](#)]
- 39 Blodgett K B. Monomolecular films of fatty acids on glass. *J Am Chem Soc*, 1934, 56(2): 495—495 [[DOI](#)]
- 40 Blodgett K B, Langmuir I. Built-up films of barium stearate and their optical properties. *Phys Rev*, 1937, 51(11): 964—982 [[DOI](#)]
- 41 Leblanc R M. Molecular recognition at Langmuir monolayers. *Curr Opin Chem Biol*, 2006, 10: 529—536 [[DOI](#)]
- 42 Girard-Egrot A P, Godoy S, Blum L J. Enzyme association with lipidic Langmuir-Blodgett films: Interests and applications in nano-bioscience. *Adv Colloid Interface Sci*, 2005, 116: 205—225 [[DOI](#)]
- 43 Roberts G. *Langmuir-Blodgett Films*. New York: Plenum Press, 1990
- 44 Petty M C. *An introduction to Langmuir-Blodgett Films*. London: Cambridge University Press, 1996
- 45 He J X, Yamashita S, Jones W, Yamagishi A. Templating effects of stearate monolayer on formation of Mg-Al-hydrotalcite. *Langmuir*, 2002, 18: 1580—1586 [[DOI](#)]
- 46 He J X, Kobayashi K, Takahashi M, Villemure G, Yamagishi A. Preparation of hybrid films of an anionic Ru(II) cyanide polypyridyl complex with layered double hydroxides by Langmuir-Blodgett method and their use as electrode modifiers. *Thin Solid Films*, 2001, 397: 255—265 [[DOI](#)]
- 47 Zhang F Z, Sun M, Xu S L, Zhao L L, Zhang B W. Fabrication of oriented layered double hydroxide films by spin coating and their use in corrosion protection. *Chem Eng J*, 2008, 141: 362—367 [[DOI](#)]
- 48 Williams G, McMurry H N. Anion-exchange inhibition of filiform corrosion on organic coated AA2024-T3 aluminum alloy by hydrotalcite-like pigments. *Electrochim Solid-State Lett*, 2003, 6(3): B9—B11 [[DOI](#)]
- 49 Williams G, McMurry H N. Inhibition of filiform corrosion on polymer coated AA2024-T3 by hydrotalcite-like pigments incorporating organic anions. *Electrochim Solid-State Lett*, 2004, 7(5): B13—B15 [[DOI](#)]
- 50 Buchheit R G, Mamidipally S B, Schmutz P, Guan H. Active corrosion protection in Ce-modified hydrotalcite conversion coatings. *Corrosion*, 2002, 68(1): 3—14
- 51 Zhang W, Buchheit R G. Hydrotalcite coating formation on Al-Cu-Mg alloys from oxidizing bath chemistrie. *Corrosion*, 2002, 58(7): 591—600
- 52 Buchheit R G, Guan H, Mahajanam S, Wong F. Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings. *Prog Org Coatings*, 2003, 47: 174—182 [[DOI](#)]
- 53 Kendig M, Hon M. A hydrotalcite-like pigment containing an organic anion corrosion inhibitor. *Electrochim Solid-State Lett*, 2005, 8(3): B10—B11 [[DOI](#)]
- 54 Zhang F Z, Zhao L L, Chen H Y, Xu S L, Evans D G, Duan X. Corrosion resistance of superhydrophobic layered double hydroxide films on aluminum. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 2466—2469 [[DOI](#)]
- 55 Ballarin B, Berrettoni M, Carpani I, Scavetta E, Tonelli D. Electrodes modified with an electrosynthesised Ni/Al hydrotalcite as amperometric sensors in flow systems. *Anal Chim Acta*, 2005, 538: 219—224 [[DOI](#)]
- 56 Roto R, Yamagishi A, Villemure G. Electrochemical quartz crystal microbalance study of mass transport in thin film of a redox active

- Ni-Al-Cl layered double hydroxide. *J Electroanal Chem*, 2004, 572: 101—108 [[DOI](#)]
- 57 Qiu J B, Villemure G. Anionic clay modified electrodes: Electrochemical activity of nickel (II) site in layered double hydroxide films. *J Electroanal Chem*, 1995, 395: 159—166 [[DOI](#)]
- 58 Wang Y, Yang W S, Chen C, Evans D G. Fabrication and electrochemical characterization of cobalt-based layered double hydroxide nanosheet thin-film electrodes. *J Power Sources*, in press
- 59 De Melo J V, Cosnier S, Mousty C, Martelet C, Jaffrezic-Renault N. Urea biosensors based on immobilization of urease into two oppositely charged clays (laponite and Zn-Al layered double hydroxides). *Anal Chem*, 2002, 74: 4037—4043 [[DOI](#)]
- 60 Cosnier S, Mousty C, Gondran C, Lepellec A. Entrapment of enzyme within organic and inorganic materials for biosensor applications: comparative study. *Mater Sci Eng C*, 2006, 26: 442—447 [[DOI](#)]
- 61 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 [[DOI](#)]
- 62 Han E, Shan D, Xue H, Cosnier S. Hybrid material based on chitosan and layered double hydroxides: Characterization and application to the design of colorimetric phenol biosensor. *Biomacromolecules*, 2007, 8: 1—975, 971 [[DOI](#)]
- 63 Chen X, Fu C, Wang Y, Yang W S, Evans D G. Direct electrochemistry and electrocatalysis based on a film of horseradish peroxidase intercalated into Ni-Al layered double hydroxide nanosheets. *Biosens Bioelectron*, in press
- 64 Lü Z, Zhang F Z, Lei X D, Yang L, Xu S L, 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*, in press
- 65 Géraud E, Rafqah S, Sarakha M, Forano C, Prevot V, Leroux F. Three dimensionally ordered macroporous layered double hydroxides: Preparation by templated impregnation/coprecipitation and pattern stability upon calcination. *Chem Mater*, 2008, 20: 1116—1125 [[DOI](#)]
- 66 Liu Z P, Ma R Z, 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 [[DOI](#)]
- 67 Lee J H, Rhee S W, Jung D Y. Ion-exchange reactions and photothermal patterning of monolayer assembled polyacrylate-layered double hydroxide nanocomposites on solid substrates. *Chem Mater*, 2006, 18: 4740—4746 [[DOI](#)]
- 68 Lee J H, Rhee S W, Jung D Y. Selective layer reaction of layer-by-layer assembled layered double-hydroxide nanocrystals. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(12): 3522—3523 [[DOI](#)]
- 69 Yang L, Yin L, Zhang Y, Lu Y, Li F. Facile preparation of magnesium ferrite film via a single-source precursor route. *Chem Lett*, 2007, 36: 1462—1463 [[DOI](#)]