多酸插层水滑石复合材料的新进展

李腾飞, 王泽林, 许艳旗, 陈伟, 宋宇飞*

北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: songyuwei@hotmail.com

收稿日期: 2016-12-14; 接受日期: 2017-01-19; 网络版发表日期: 2017-03-17

国家自然科学基金(编号: 21521005, U1407127, U1507102, 21625101)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2014CB932104)资助项目

摘要 层状双金属氢氧化物是一类重要的阴离子层状材料, 通过调变层间阴离子的种类和数量, 可以得到性能丰富的复合材料. 多金属氧酸盐(简称多酸)是一类结构明确、种类多样、性能丰富的阴离子材料. 将多酸插入阴离子层状材料中, 可以实现电荷平衡以及尺寸匹配, 并且主体和客体之间的多重相互作用有助于多酸的分散和稳定. 这类多酸插层水滑石复合材料在环境、能源、催化等领域具有重要的应用. 本文综述了近年来多酸插层水滑石材料的制备方法及其在不同应用领域的最新进展.

关键词 水滑石, 多金属氧酸盐, 插层材料

1 引言

多金属氧酸盐(polyoxometalates, POMs), 通常称为多酸, 又名金属氧簇(metal-oxygen cluster), 是一类通常由最高价态钒、钼、钨、铌等金属离子组成的阴离子型金属氧化物. 多酸具有非常优良的物理化学性质. 例如, 良好的热稳定性及氧化稳定性, 同时又有酸性以及优异的光、电、磁学特性等. 多酸基材料这些特殊的理化性质, 使得它在医药、催化、材料科学等领域有着广泛应用^[1-5]. 在过去的数十年中, 由Müller和Cronin^[6]主持撰写了多部有关多酸基功能材料的书籍、经典综述和专刊, 由此也见证了多酸基功能材料的一些重要研究进展^[7-10].

多酸作为一类重要的工业催化材料已被成功应用于多个领域^[11-13]. 发展高效、易于回收利用的多酸基多相催化剂一直是科学界研究多酸基功能材料的焦点

和热点之一. 在研究过程中, 研究者提出了两种多酸基催化材料多相化的研究思路, 即以固载(immobilization)及固化(solidification)两种策略来实现多酸基分子在载体上的高度分散、均匀分散以及稳定分散^[14-17]. 近年来, 水滑石(LDHs)作为一类二维层状材料, 由于具有多种可调变因素, 在催化、能源、发光、吸附等领域显示了优异的性能, 因此, 这类材料具有极高的产业关联度. 一方面, 合成的水滑石或焙烧后的水滑石可作为高效碱催化剂应用于碱催化反应; 另一方面, 水滑石可作为均相催化剂的载体. 水滑石二维限域层间的小阴离子可以被交换成具有催化活性的大分子, 如有机酸、金属有机络合物和金属卟啉环等. 将多酸阴离子插层到水滑石层间, 制备多酸基插层结构纳米复合材料是固载多酸分子的一种行之有效的方式.

多酸插层水滑石复合材料近年来引起了科学家和产业界的广泛关注和讨论. 第一次系统研究多酸插

引用格式: 李腾飞, 王泽林, 许艳旗, 陈伟, 宋宇飞. 多酸插层水滑石复合材料的新进展. 中国科学: 化学, 2017, 47: 451-464
Li T, Wang Z, Xu Y, Chen W, Song YF. Recent progress in polyoxometalate-intercalated layered double hydroxides composite materials. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 451-464, doi: 10.1360/N032016-00230

层水滑石纳米复合材料的研究工作由Pinnavaia等^[18]进行, 美国专利局检索证实, 该类插层结构纳米复合材料可以应用于工业尾气去除以及碳氢化合物转化等领域^[19]. 在前期的多酸插层化学的研究过程中, Rives和Ulibarri^[20]、Wang等^[21]、Pinnavaia等^[22]从不同角度总结了这类材料的发展历程. 在本文中, 我们在前人研究工作的基础上, 总结了多酸插层水滑石纳米复合材料的制备方法(包括离子交换法、重组法、共沉淀法等)以及近年来本课题组提出和发展的一些新方法和新功能.

2 POM/LDHs纳米复合材料的制备

2.1 多金属氧酸盐(多酸)

多酸是一类由多面体金属氧化物(MO_x , $\text{M}=\text{W}^{\text{VI}}$ 、 Mo^{VI} 、 V^{V} 、 Nb^{V} 、 Ta^{V} 等, $x=4\sim7$), 通过共角、共边、共面缩聚形成^[11-13,23-25]. 在多酸的形成过程中, 金属氧多面体在酸化溶液中发生缩合, 中心金属原子从四配位变为六配位^[26,27]. 多数情况下, 氧原子是中心金属的配位原子, 一些其他原子和官能团也可以作为配位原子和配位基团, 如一些硫、溴、亚硝基化合物和烷氧基等基团取代的多酸簇^[28,29].

当多酸骨架由中心金属原子与氧原子五配位或六配位时形成的金属氧团簇称为同多酸, Lindqvist构型的阴离子 $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ 是一个典型的同多酸. 在酸化溶液中, 金属氧多面体围绕中心杂原子(中心金属原子与配位氧原子以外的其他原子)缩合形成的多酸骨架, 称为杂多酸. 许多元素可以作为杂多酸的杂原子以不同配位数进行配位. 例如, Keggin以及Well-Dawson构型中杂原子四配位形式(如 PO_4^{3-} 、 SiO_4^{4-} 、 AsO_4^{3-}); Anderson-Evans构型中杂原子六配位形式(如 $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ 、 TeO_6^{6-}); Silverton构型中杂原子十二配位形式(如 $[(\text{UO}_2)_2\text{Mo}_{12}\text{O}_{30}]^{8-}$).

2.2 层状复合金属氢氧化物(水滑石)

层状材料是一类具有特殊结构和功能的主体化合物, 可以分为阳离子型黏土(包括蒙脱土、高岭土等)、阴离子型黏土(包括水滑石类化合物等)、石墨、层状金属化合物、过渡金属硫化物以及金属类层状化合物等. 水滑石类化合物包括水滑石(hydrotalcite或layered double hydroxides)和类水滑石(hydrotalcite-like compounds). 水滑石的插层化合物最典型的结构特征

是纳米量级的二维层板纵向有序排列形成三维晶体结构, 其层板金属元素主要为镁和铝, 原子间为共价键合; 层间存在阴离子, 以弱化学键(如离子键、氢键等)与主体层板相连接, 层板骨架带有正电荷, 层间阴离子与之平衡, 整体呈现电中性. 其化学组成通常为: $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n}\cdot z\text{H}_2\text{O}$. 其中, M^{3+} 为离子半径与镁相近的3价金属离子, A^{n-} 为 n 价阴离子^[30-35]. 与水滑石类层状材料相比, 其他大部分层状材料具有带负电荷的片层主体, 平衡阳离子及水分子位于层间, 如层状硅酸盐、磷酸锆等^[36-39].

天然矿物水镁铝石 $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的发现至今已有150余年历史^[20]. 由于其主体层板中部分 Mg^{2+} 被 Al^{3+} 所取代, 导致主体层板带有正电荷. 由主体层板的堆积造成的电荷不平衡可由层间区域的碳酸盐等平衡. 层板的堆积有两种方式: 菱形堆积(3R)和六方堆积(2H), 这两种堆积形式可通过X射线衍射(XRD)加以区分. 典型的LDHs类化合物的X射线衍射图在 2θ 值较低处有尖锐且强的低晶面指数(001)衍射峰, 在 2θ 值较高处有弱的衍射峰. 当层板堆积有序性降低时, 表现在 2θ 值较高处的衍射峰宽化程度明显增大. 水滑石层板堆积符合3R堆积模式, 而水镁铝石的堆积形式符合2H模式^[40].

水滑石类层状材料的主体层板与层间离子的电荷与硅酸盐黏土(阳离子型黏土)所带电荷相反. 正是由于上述的结构特点, 水滑石有时又被称为层状双金属氢氧化物, 阴离子黏土或类水滑石材料. 基于主体层板元素以原子水平高度分散, LDH层状材料作为电化学储能、磁性纳米材料、生物医药等领域具有广泛的应用^[41-46]. 例如, LDH对紫外线具有反射、散射等物理屏蔽作用, 可降低紫外线对高聚物等基体的破坏, 因而可以将其用作紫外阻隔材料^[47]. $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Mg}_3\text{Al}-\text{CO}_3$)被用于提高低密度聚乙烯材料的保温性能^[32,33], 作为良好的阻燃材料^[48]、聚氯乙烯的稳定剂等^[49].

2.3 POM/LDH纳米复合材料

POM/LDH纳米复合材料的优良性能引起了科学界的广泛兴趣^[50-54]. 水滑石主体层板与层间客体多酸阴离子之间存在静电、氢键等多重相互作用力, 有效防止多酸活性物质的流失. 水滑石层间的二维限域效应以及层内独特的化学环境, 能够显著提高一些特定反应的催化活性与选择性.

如图1所示,第一例多酸插层水滑石的插层组装是以同多酸阴离子 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 插层 $\text{Zn}_2\text{Al-LDH}$.与 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 和 $\text{Zn}_2\text{Al-LDH}$ 前驱体相比,插层结构的纳米复合材料对于光氧化异丙醇到丙酮的催化活性有显著提升^[18,55]. Keggin构型多酸如 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$,以 C_2 轴空间取向可以垂直于无机层板插入水滑石二维限域空间内^[56-61],所得到的插层结构的层间距接近于10 Å,这对于反应底物而言,层间具有足够的空间使其在催化活性位上发生化学反应.

尽管多酸插层水滑石纳米复合材料相比于多酸以及水滑石材料本身而言具有一些特殊的优点,但是构筑这类插层结构的纳米复合材料也面临一些难题.首先,水滑石前驱体与多酸阴离子在中性或弱酸性条件下发生离子交换的过程中, $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 金属阳离子会从层板上发生部分流失^[62].这就会导致所得到的复合材料中的 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 金属阳离子摩尔比与初始投料时发生偏差,从而影响主体层板的电荷密度以及插层材料的酸性位、碱性位强度和分布;精确控制多酸插层水滑石材料的层板电荷密度以及材料组成是至关重要的,不同电荷的 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 金属离子摩尔比直接影响水滑石主体层板的电荷密度,同时也会影响插层材料的晶面间距^[63].因此,精确合成不同 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 金属阳离子比例的POM/LDH纳米复合材料长期以来一直是难点.其次,在合成时从弱酸性到碱性pH条件下,一些多酸阴离子会发生水解.此外,以共沉淀方式插层时,部分多

酸阴离子会发生分解,层板 M^{2+} 金属阳离子也会与多酸阴离子在水滑石表面结晶沉积,从而产生杂质相^[50-54].多酸盐在水滑石层板表面的沉积会造成插层材料微孔的堵塞,导致比表面积下降.这里重点介绍7种制备多酸插层组装方法.

2.3.1 离子交换法

矾酸盐阴离子 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 是第一例通过离子交换法成功制备的多酸插层水滑石材料^[18,21].化学分析及X射线晶面间距($d_{001}=11.9\text{ Å}$)均与相应公式计算一致.在 $\text{pH}=4.5$,室温条件下, $[\text{NH}_4]_6[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 通过离子交换水滑石层间的 NO_3^- 阴离子制备得到相应的多酸插层组装材料^[21].化学分析表明, NO_3^- 已交换完全,且交换制备的多酸插层材料中每摩尔水滑石主体层板与 $0.17\text{ mol } [\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 相匹配.此外,晶面间距由 NO_3^- 前驱体插层时的 $d_{001}=7.1\text{ Å}$ 增加到 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 以 C_2 轴取向垂直插层时的 $d_{001}=11.9\text{ Å}$.进一步地,固体核磁V谱证实了 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 的成功插层.

由于水滑石主体层板呈碱性,而大部分多酸阴离子呈酸性,因此水滑石或多酸的水解反应会导致插层材料有序性的下降以及多晶相的产生,从而很难得到POM/LDH复合材料的单晶结构^[57-59].但是,可以通过多酸阴离子与有机阴离子插层水滑石前驱体进行离子交换制备得到POM/LDH复合材料^[50-54].Song等^[64]采用有机阴离子柱撑法首先制备辛酸柱撑的水滑石前驱体 $\text{Mg}_3\text{Al-Suberic}$,随后通过离子交换法将 $\text{K-P}_2\text{W}_{17}\text{X}$ 插层到水滑石前驱体中,成功地制备了一系列新型的多酸插层水滑石复合材料,即 $\text{Mg}_3\text{Al-P}_2\text{W}_{17}\text{X}$,其中 $\text{X}=\text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$ 和 Zn (图2).

离子交换法实现完全交换的关键在于使用氯离子或硝酸根插层的水滑石作为交换前驱体.值得注意的是,通常在加热条件下,水分子会从POM/LDH纳米复合材料中发生脱除,从而导致多酸阴离子与水滑石主体层板之间的静电及氢键相互作用更强,这使得多酸阴离子在水滑石层板之间采取一种热力学更加稳定的方式排列.

水滑石的柱撑依赖于水滑石的溶胀条件.简而言之,水滑石是否用去离子水浸润并交换足够长的时间都会影响离子交换的彻底性^[57-59].此外,用于交换的水滑石前驱体初始层间阴离子性质也会对后续的离子交换产生重大影响.因此,与层板氢氧化物相互作用弱的阴离子更适合用于离子交换,因为这类阴离子

图1 $\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ /LDHs结构示意图(网络版彩图)

图2 通过离子交换法制备POM/LDHs纳米复合材料 $\text{Mg}_3\text{Al}-\text{P}_2\text{W}_{17}\text{X}$ 结构示意图^[64] (网络版彩图)

更容易被柱撑的阴离子所替代(图3)。Wang等^[57,59]指出前驱体层间阴离子被交换的优先顺序为 $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$ 。如前所述,碳酸根在层板之间是最难被替换的,因此在离子交换之前可用去除二氧化碳碳预处理过的去离子水进行交换,以增加离子交换的彻底性。

2.3.2 焙烧复原法

由于LDHs对 CO_3^{2-} 有较高的亲和性,所以LDHs- CO_3 通常不能作为离子交换反应的前驱体^[65]。然而,层间的碳酸根离子可以通过热解离的方法除去,把除去碳酸根后的氧化物分散在水溶液中时可以重新吸附阴离子。一些LDHs焙烧后可以在水溶液中复原为初始的水滑石结构(结构记忆效应)^[66,67]。这样的结构记忆效应只有在LDHs的焙烧温度低于 600°C 且在水溶液中才会发生^[68]。由于水滑石层间的碳酸根离子在加热过程中变为 CO_2 ,并且其在结构复原时没有其他阴离子存在,所以焙烧复原的水滑石,如 $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}][\text{CO}_3] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 就转化为了羟镁铝石 $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8]\text{OH}$ ^[63]。生成的羟镁铝石类似物的层间羟基可被乙二酸成功替代,这个现象促进了研究者对于多酸阴离子交换反应的研究^[63]。

使用焙烧复原的方法可得到不同构型的多酸插层水滑石复合材料,用于柱撑的多酸包括Keggin、Wells-Dawson和Finke构型多酸。制备的复合材料比表面积可达 $136 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,其中有50%的微孔结构^[50-54]。对于一些无法自发进行结构复原的氧化物,需要 $80\sim 250^\circ\text{C}$ 的水热前处理来进行水滑石结构复原^[69,70]。焙烧复原法也被应用到如 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ 或 $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ 等多酸阴离子的插层。溶液的pH以及LDH前驱体的焙烧时间对于柱撑是否成功至关重要。此外,Jones等^[71]研究了一种新的POM/LDH纳米复合材料的合成方法,将碳酸根水滑石在氮气环境下, 450°C 焙烧18 h,之后在pH为4.5的条件下将多酸作为柱撑物质加入。Jana等^[72]使用同样的

图3 离子交换溶胀法制备POM/LDH示意图(网络版彩图)

方法成功将 $\alpha\text{-}[\text{SiW}_9\text{O}_{37}\{\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3\}]^{10-}$ 插入 Mg_3Al -LDH中。

2.3.3 共沉淀法

1993年,Pinnavaia等^[58]发展了共沉淀方法来合成POM/LDH纳米复合材料。在此方法中, M^{2+} 和 M^{3+} 阳离子可以直接和插层阴离子 A^- 发生反应。例如,他们将 $\alpha\text{-}[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ 的酸性水溶液与 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 在适当条件下共沉淀,直接合成了 $[\text{Zn}_{24}\text{Al}_8(\text{OH})_{64}][\alpha\text{-}[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]]$,并且该材料具有规整有序的层间距($9.8 \text{ \AA}$)。相比之前的两种方法,使用共沉淀法得到的复合材料的X射线衍射更尖锐,这表明堆积有序性以及分散均匀性都有了提高。这个方法主要的缺点在于会形成杂质相。但是这个缺点也可能通过提高溶液pH的方法来解决^[59]。共沉淀法只适用于如 $\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2^{x+}$ 等偏酸性水滑石衍生物。所以,使用此法制备如 $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2^{x+}$ 等普通碱性水滑石衍生物,得到的只是有序度很低的多酸盐或多酸的碱性水解物^[50-54]。

2.3.4 电化学还原法

由于多酸阴离子的中心金属原子、杂原子和分子结构都具有可调变性,为了成功将直径达 $10 \text{ \AA}$ 的

经典Keggin多酸插入水滑石层间, 多酸阴离子所带的负电荷应超过相应LDHs层板上所带的正电荷^[14,15,17]. Keggin结构多酸阴离子的带电量至少应该为4-。如果多酸的电荷没有达到4-, 则难以成功插入水滑石层间。此外, 应使溶液的pH可以维持POMs和LDHs稳定存在而不被水解^[66]。

如果多酸阴离子没有满足上述电荷要求, 通过电化学方法处理后, 可以使其成功插层LDHs^[73]。电化学还原法可使多酸阴离子发生灵活的多电子转移, 从而生成杂多蓝。还原后的多酸酸性减弱, 更容易插入水滑石层间^[73,74]。但这种方法仅适用于几类特定的多酸, 如Keggin结构多酸, 每个中心金属原子均与单一的端氧原子相连, 这使得多酸的结构在可逆还原时不被破坏; 而像 β -八钨酸盐多酸, 在每一个中心金属原子周围都有两个端氧原子相连, 由于还原时其结构发生了变化, 使得这类多酸的还原不可逆。使用电化学还原技术将 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 还原为 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{7-}$ 插入 $[\text{Mg}_{0.67}\text{Al}_{0.33}(\text{OH})_2]_{0.33} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 层间^[66]。Xu等^[75]使用同样的技术得到了 $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\alpha\text{-PW}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_{40}]_{1/5}$ 复合催化剂, 并将其用于废水中有机染料(亚甲基蓝)的吸附。

2.3.5 超声处理

1987年, Chatakondur等^[76]证实超声处理可极大地提高有机物和有机金属化合物在无机层状氧化物或硫化物主体中的插入速率。1997年, Hu等^[21]使用超声技术成功将 $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]^{6-}$ 插入水滑石层间制备得到 $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6][\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})]_{1/6} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。Kooli等^[77]使用超声技术, 在水滑石前驱体的悬浮溶液中, 成功地将十钨酸盐插入含有碳酸根的 $\text{Mg}_3\text{Al-LDH}$ 。上述结果表明, 通过超声处理, 可以在室温或接近室温的环境下促进无机化合物、有机化合物的插层反应。

超声处理参与的反应大致可以分为以下两类: 可通过超声加速的反应和没有超声时无法发生的反应。在超声条件下, 由于团聚颗粒的分散度提高, 会促进多酸与水滑石前驱体层间阴离子的交换。同时, 超声处理使得粒子在溶液环境下的运动加速, 使得粒子与多酸阴离子充分接触, 从而促使多酸更易进入层间。

2.3.6 剥离组装法

水滑石经剥离后可得到仅有几个原子层厚度带有正电荷的薄片层, 这些剥离的LDHs纳米薄片可以作为构筑单元, 用于设计合成新的有机/无机复合

材料^[78-83]。例如, Kim等^[84]研究了将带负电的聚合物包裹的量子点与剥离的LDHs纳米片在甲酰胺中通过静电相互作用发生自组装。Hwang等^[85]研究了将带正电荷的 ZnCr-LDH 二维纳米片与带负电荷的层状金属氧化物 TiO_2 自组装成具有优异光催化性能的介孔纳米材料。有关剥离水滑石的报道主要参见Forano等^[86,87], Sasaki等^[88-91]的工作。

Song等^[92,93]采用剥离组装法, 将Keggin型多酸 H-PW_{12} 、Weakley型多酸 Na-LnW_{10} ($\text{Ln}=\text{Eu}$ 、 Tb 、 Dy)与剥离的 $\text{Mg}_3\text{Al-LDHs}$ 二维纳米片通过静电相互作用自组装, 成功地制备了新型POM/LDH纳米复合材料 $\text{Mg}_3\text{Al-LnW}_{10}$ 、 $\text{Mg}_3\text{Al-PW}_{12}$ 等。值得注意的是, 该方法制备的 $\text{Mg}_3\text{Al-LnW}_{10}$ 插层材料在XRD衍射峰(003)附近没有出现杂质相, 与传统插层方法相比具有明显的改善和提升。

Song等^[94]将柔性离子液体(ILs-Cn)共价修饰于刚性水滑石层板, 构筑新型多酸插层水滑石结构催化剂 $\text{Mg}_3\text{Al-ILs-Cn-LaW}_{10}$ (图4)。这一设计思路, 有效解决了有机底物特别是一些长链疏水性底物分子与催化剂活性组分可接近性差的缺陷, 极大提升了传统插层结构多相催化剂在固液反应体系中的传质效率。

剥离组装法与其他几种传统多酸插层水滑石方法相比, 具有独特的优势。将水滑石剥离后, 其氢键网状结构破坏, 纳米片层之间的静电及氢键等相互作用大大减弱, 从而减小多酸分子与水滑石纳米片的插层阻力。此外, 经剥离组装法制备的POM/LDH纳米复合材料也能减少其杂质相生成, 是一种高效制备多酸插层水滑石纳米复合材料的方法之一。

2.3.7 主体层板修饰法

由于LDH层板与层间 CO_3^{2-} 间具有很强的亲和力, 很难在空气环境下通过离子交换法直接制备POM/LDH复合材料。降低主客体之间的相互作用可以促进LDH层间阴离子的交换能力。2013年, Mizuno等^[95]利用三羟基甲基氨基甲烷(Tris)修饰 $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ 主体层板, 提高了层间阴离子的交换能力。受到该工作的启发, Song等^[96]在空气气氛下, 利用离子交换法将经典多酸阴离子 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 插层Tris-LDH制备多酸插层Tris-LDH- PW_{12} (图5)。理论计算表明, 经过Tris修饰后, LDH层板的晶格能降低且柔性增强, 有利于多酸阴离子的成功插层。此外, 多酸的几何构型、电荷数和尺寸大小等因素直接影响多酸阴离子的插层。

图4 $\text{Mg}_3\text{Al-ILs-Cn-LaW}_{10}$ 纳米复合材料合成制备示意图^[94] (网络版彩图)

图5 Tris-LDH-PW_{12} 纳米复合材料合成制备示意图^[96] (网络版彩图)

在前期工作的基础上, Song等^[97]进一步研究不同经典多酸结构(Keggin、Dawson和Weakley型)阴离子插层 Tris-LDH , 发现这些多酸阴离子均可便捷地插入 Tris-LDH 层间, 证实了 Tris 修饰的 LDH 便捷插层多酸的普适性. 随后, 以功能出口为导向制备了多种多酸插层 Tris-LDH 纳米复合材料^[98-100].

3 POM/LDH纳米复合材料的应用

多数情况下, 多酸插层进入水滑石层内限域空间后, 多酸的 C_2 轴与主体层板相互垂直^[57-59]. 多酸插层水滑石纳米复合材料相比于多酸和水滑石, 具有更优异的性能. 将多酸插入水滑石不仅实现了多酸催化剂的多相化, 同时还保持了多酸优异的催化性能.

3.1 作为氧化催化剂

一些氧化反应, 如异丙醇光氧化合成丙酮^[18,50-54,101]、烯烃的择形氧化^[102-104]、苯甲醛氧化为苯甲酸^[105]、邻二甲苯选择性氧化为邻甲苯甲醛^[106]等, 均可以使用 POM/LDH 纳米复合材料作为催化剂. Kwon等^[18]证明, 在氧气环境下, 每1 mol的十钨

酸盐可生产6 mol丙酮, $\text{Zn}_2\text{Al}[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]$ 的活性要优于 $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$. 此外, 将Keggin构型的多酸 $[\text{BVW}_{11}\text{O}_{40}]^{7-}$ 、 $[\text{SiV}_3\text{W}_9\text{O}_{40}]^{7-}$ 、 $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ 插入到 $\text{Zn}_2\text{Al-LDH}$ 中, 在氧气环境下, 这些复合材料同样对异丙醇光转化为丙酮的反应具有活性^[101].

2008年, Li等^[107]在得到的硝酸根水滑石悬浮液中直接加入 $[\text{WZn}_3(\text{ZnW}_9\text{O}_{34})_2]^{12-}$ 的多酸溶液, 在氮气环境下, 60°C 交换3 h, 得到了多酸插层水滑石复合材料, 所制备的多酸插层水滑石具有很高的多酸分散性和热稳定性. 将其用于烯醇的环氧化反应, 不仅显示了非常高的催化活性, 并且循环稳定性好. Sakanishi等^[108]制备了一种新型的 POM/LDH 复合材料—— $\text{PdMAI}[\text{PW}_4+\text{W}_2]$ ($\text{M}=\text{Mg}^{2+}$ 或 Zn^{2+}), 并将其应用到丙烯的氧化中, 在甲醇中以氧气作为催化剂, 353 K条件下反应10 h, 丙烯的转化率为47.5%, 选择性为91.5%. 该催化剂可以被分离使用多次而没有明显的活性流失.

Song等^[94]在总结多酸催化剂设计的基础上, 将柔性离子液体共价修饰水滑石层板, 构筑新型多酸插层水滑石结构催化剂. 将所设计的多酸插层水滑石催化剂 $\text{Mg}_3\text{Al-ILs-Cn-LaW}_{10}$ 应用于烯醇环氧化反应中, 结果表明, 催化剂可实现在温和无溶剂条件下高效催化烯醇环氧化. 离子液体的存在显著提高了固液反应体系中底物与催化活性组分的传质性能. 以 $\text{trans-2-hexene-1-ol}$ 的环氧化为例, 在室温条件下反应2.5 h, 转化率达到96%并保持99%的选择性. 同文献报道的多相催化体系相比, 反应更加高效、反应条件更加温和、反应体系绿色环保, 这是目前已知的催化烯醇环氧化反应的高效催化剂之一. 此外, 该多酸插层结构催化剂具有反应活性高、易于回收、适用范围广等特点.

Song等^[64]采用有机阴离子柱撑法制备了一系列新型 POM/LDH 纳米复合材料 $\text{Mg}_3\text{Al-P}_2\text{W}_{17}\text{X}$, 其中 $\text{X}=\text{Mn}$ 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 和 Zn . 与纯多酸相比, 多酸的组分和结构未发生改变. 将催化剂 $\text{Mg}_3\text{Al-P}_2\text{W}_{17}\text{X}$ 用

于硫醚选择性氧化的反应中, 乙醇作为溶剂, H_2O_2 作为氧化剂的室温条件下, 显示出高效的催化活性. 苯甲硫醚氧化成亚砜的转化率达到96%, 选择率高达99%.

采用主体层板修饰的合成方法, Song等^[97]在空气氛围下(无需除去 CO_2 和 N_2 保护)制备了3种经典构型多酸(Keggin、Dawson和Weakley型)插层Tris修饰水滑石的复合材料. 这些Tris-LDH-POMs复合材料对亚甲基蓝、罗丹明B、结晶紫具有优异的降解效果.

近年来, POM/LDH纳米复合材料在绿色化学中也有广泛的应用. 催化氧化脱硫是目前治理环境污染的一项重要任务. 在催化氧化脱硫中, 噻吩及其衍生物很难被传统的加氢脱硫方式除去, 如何在温和条件下从油品中去除这些硫化物是一个严重问题. Song等^[96]将Tris-LDH- PW_{12} 应用于油品的萃取催化氧化脱硫过程, 含硫底物可以在25 min内完全氧化成砷类氧化物, 具有优良的催化效率. 在研究POM/LDH纳米复合材料的基础上, Song等^[109]以共价修饰方式引入离子液体制备了 $\text{Mg}_3\text{Al-IL-EuW}_{10}$ 有机-无机杂化材料. 该材料对含有DBT、BT和4,6-DMDBT等的油品具有深度脱硫效率和高选择性(图6).

除了含硫化合物, 柴油、汽油以及喷射燃料中同时含有不少含氮化合物, 这些物质的燃烧将会释放大量的氮氧化物, 导致酸雨的形成, 严重污染环境. 油品含氮化合物的浓度虽然很低, 但它们与含硫化合物竞争催化剂的活性位点, 从而抑制含硫化合物的深度脱除. 因此, 深度催化氧化脱硫脱氮是生产清洁油品的重要途径. Song等^[98]制备的Tris-LDH- $\text{La}(\text{PW}_{11})_2$ 纳米复合材料作为油品中萃取氧化脱氮的催化剂, 温和条件下实现99%的氮脱除率. 在此基础上, 他们发展了可以同时实现油品脱硫脱氮的高效催化剂Tris-LDH- LaW_{10} , 将油品中的含硫量和含氮量分别降至10和1 ppm以下^[100].

一锅法串联反应由于具有反应步骤简化、操作成本低和经济效益高的优势, 在有机合成中广泛应用. 这种类型的反应通常要求催化剂具有可催化多步反应的能力, 因此催化剂的设计至关重要. 醛酮的羰基和活泼亚甲基化合物发生失水缩合的反应称为脑文格反应. 脑文格反应是一种重要的形成碳碳双键的反应, 在制备各类 α,β -不饱和化合物方面有着广泛的应用^[110]. POM/LDH复合材料兼具有多酸的氧化还原性和LDH的碱性, 是一类优异的氧化-碱催化双功能催化

图6 EuW_{10} 插层离子液体修饰水滑石作为深度脱硫催化剂^[109] (网络版彩图)

剂. 在此基础上, Song等^[99]利用主体层板修饰法制备了一系列的POM/LDH双功能催化剂Tris-LDH- $\text{X}(\text{PW}_9)_2$ ($\text{X}=\text{Mn}$ 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 和 Zn), 并将它们用于氧化-脑文格碱催化反应中, 显示了优异的催化性能(图7).

3.2 作为脱氢催化剂

脱氢反应被广泛应用于生产重要的工业原料, 如苯乙烯等^[111], 目前已有文献报道可以使用POM/LDH复合材料作为脱氢反应的催化剂^[112~116]. 在脱氢反应制备苯乙烯的反应中, 含V的催化剂(如 $\text{V-Al}_2\text{O}_3$)具有比 Fe-K-Cr 催化剂更高的产率^[112~116]. 这是由于含V的催化剂有助于减少催化剂失活^[117,118], 而 CO_2 的加入可以解决热力学的限制^[119]. 与其他的POM-LDH焙烧产物相比, 含V的阴离子插层 $\text{Mg}_3\text{Al-LDH}$ 的复合材料在 450°C 下焙烧5 h后得到的混合氧化物的催化性能更好^[120,121].

3.3 作为酸催化剂

乙酸与正丁醇反应制备乙酸正丁酯的酯化反应是一类重要的化学反应, 已被广泛应用于人工香料、皮革、感光胶片、漆器、塑料和安全玻璃的工业合成中. Das等^[122]使用磷钨酸插层 $\text{Zn}_2\text{Al-LDH}$ 作为正丁醇和乙酸酯化反应的多相催化剂, 实现了较高的反应选择性. 在该反应中最优的酸/醇比例为1:10, 但随着醇比例的上升会阻碍反应的发生. 这是由于过量的醇会阻碍催化剂表面活性位点的暴露或质子化醇的屏蔽作用, 从而阻止亲核试剂的进攻^[123,124]. 正丁醇和乙酸的反应, 对于乙酸符合一级反应, 对于正丁醇符合零级反应^[125]. 根据Eley-Rideal催化机理, 反应初始阶段催化剂表面化学吸附的正丁醇接受催化剂Brønsted酸

图7 Tris-LDH-X(PW₆)₂催化氧化脑文格碱催化反应示意图^[99] (网络版彩图)

提供的质子, 然后脱水形成稳定的碳正离子, 使其可被乙酸的羟基氧亲核进攻, 从而形成不稳定的中间体, 最后脱去质子形成酯。在酯化反应中, 酸催化剂的作用就是加速碳正离子的形成以及正丁醇的脱羟基^[126]。

3.4 作为酸碱协同催化剂

通过醛和酮与羟胺的无机盐(NH₂OH·HCl或NH₂OH·H₂SO₄)生产的肟化产品是一类重要的精细化工合成中间体^[127-132]。然而, 这种方法也存在缺陷从而限制了其进一步的应用: 羟胺的成本高和产生大量的无机盐副产物。目前许多研究都使用H₂O₂作为氧化剂直接原位合成羟胺, 原位生成的羟胺进一步和醛酮反应生成相应的肟化物^[133-136]。值得注意的是, 在酸性催化剂的作用下, 肟化物会发生贝克曼(Beckman)重排形成相应的酰胺, 同时还会失水形成相应的腈, 导致催化选择性的降低。

使用H₂O₂作为氧化剂时, 夹心型的多酸Na₁₂[WZn₃(H₂O)₂(ZnW₉O₃₄)₂]·46H₂O (Zn₅WO)、K₁₁[WMn₃(H₂O)₂(ZnW₉O₆₉O₃₄)₂]·27H₂O (Zn₂Mn₃WO)和K₁₁[WFe₃(H₂O)₂(ZnW₉O₆₉O₃₄)₂]·44H₂O (Zn₂Fe₃WO)可以作为肟化反应的高效催化剂^[137,107]。然而催化剂酸性的提高会导致肟化产物进一步转化为副产品。因此, Song等^[138]制备了一系列Zn₃Al-Zn₅WO、Zn₃Al-Zn₂Mn₃WO和Zn₃Al-Zn₂Fe₃WO催化剂, 上述POM/LDH复合材料作为芳香醛的肟化反应催化剂时, 水滑石层板上的羟基可以和多酸的端基氧原子发生氢键相互作用, 限制了多酸表面的质子流动, 降低了催化剂整体的酸性, 催化选择性大大提高。这些催化剂易于分离回收并且至少可以重复使用10次而

催化活性无明显降低(图8)。尽管插层后催化剂的催化活性略有降低, 但POM/LDH具有单独多酸催化剂不具备的优势^[139]。

醛酮和三甲基氰硅烷(TMCSN)发生的缩合反应简称为硅腈化反应。硅腈化反应产物是重要的有机中间体, 因为它不仅可以生成新的碳碳双键, 而且可以保护羟基^[140]。在硅腈化反应的催化剂中, Lewis酸催化剂可以作为亲电催化剂, 活化羰基, 促进反应。Lewis碱催化剂可以作为亲核催化剂, 活化TMCSN, 促进反应的进行。Song等^[93]使用剥离组装法制备了Mg₃Al-LnW₁₀ (Ln=Eu、Tb、Dy)。NH₃/CO₂-TPD测试结果表明, Mg₃Al-LnW₁₀同时具有酸性位和碱性位, 利用催化剂的酸碱协同效应, 将其应用于催化不同醛酮的硅腈化反应中, 在无溶剂温和条件下, 显示出优异的催化活性。其中, 苯甲醛和正己醛的每个活性中心上被转化的分子数(TON值)分别可达119950、19906。同时, Mg₃Al-EuW₁₀作为多相催化剂, 可以回收至少10次且催化活性没有明显降低。此外, Song等^[92]通过将多酸H-PW₁₂与剥离水滑石片相混合, 得到了POM/LDH纳米复合材料Mg₃Al-PW₁₂, 将其作为多相催化剂催化不同醛酮与亚甲基化合物的脑文格反应, 在60℃混合溶剂(*i*-propanol):*V*(water)=2:1的条件下, 显示出优异的催化活性, 其中苯甲醛的TON值可达47980。

3.5 作为吸附材料

从纺织品、纸张、印刷、塑料、染料污染、皮革等制造工业中排放的含有染料的工业污染废水, 由于毒性和致癌性的问题, 已严重威胁水生生物和人类的生命健康^[141,142]。目前, 已经有多种物理、化学和生物手段用于处理污水中的染料, 如吸附、沉淀、凝结和过滤。由于具有经济可行性、设计简单、吸附剂可回收且不存在有害残留物等特点, 因此吸附成为一种常用的去除染料的方法^[143]。在低成本高效吸附剂的研发中, Bi等^[75]构建了[Zn₂Al(OH)₆][α-PW₁₀Mo₂O₄₀]_{1/5}纳米复合材料, 并将其用于吸附废水中的甲基蓝。染料的去是通过吸附过程实现的。[Zn₂Al(OH)₆][α-PW₁₀Mo₂O₄₀]_{1/5}去除甲基蓝的吸附过程通常可以用Lagergren的一级动力学模型和Ho的准二级模型来拟合并预测吸附过程的机理^[144]。吸附过程的反应符合准二级动力学, 并且与十二烷基硫酸根和十二烷基苯磺酸根插层水滑石吸附甲基蓝的吸附动力学一致^[145]。此外, 与Freundlich吸附模型相比, 吸附过程更符合Langmuir吸附模型, 说

图8 夹心型多酸插层水滑石($\text{Zn}_3\text{Al-Zn}_5\text{WO}$)应用于高选择性肟化反应^[138](网络版彩图)

明吸附过程发生在吸附剂的单层活性位点上。

3.6 作为荧光材料

含有稀土元素的多酸,尤其是铕钨酸盐($\text{EuW}_{10}=\text{Na}[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot\text{H}_2\text{O}$),与其他的荧光材料相比,显示了优异的荧光性能^[146-150]。含有稀土元素的化合物具有独特的荧光性质,如荧光效率高、荧光单色性好、线性荧光带窄等^[150]。荧光性能很大程度上取决于镧系元素离子及其周围环境。已有的报道表明, Ln^{3+} 配合物插层至层状无机材料后对其稳定性和发光性产生了显著的影响。类似的现象在镧系配合物掺杂的溶胶-凝胶材料中也可以观察到。

经研究 $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ 、 $[\text{Eu}(\text{BW}_{11}\text{O}_{39})(\text{H}_2\text{O})_3]^{6-}$ 和 $[\text{Eu}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ 插层至 ZnAl-LDH 主体层板后的荧光性能,发现材料中的主客体相互作用对引入层间的多酸的荧光性质产生了显著的影响^[151]。2011年, Song等^[152]通过剥离的 $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ 纳米片层和 $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ 层层组装制备了一类新颖的 $\text{EuW}_{10}/\text{LDH}$ 纳米复合荧光薄膜(图9)。 $\text{EuW}_{10}/\text{LDH}$ 纳米复合荧光薄膜的组装过程可以通过UV/Vis吸收光谱和荧光光谱进行监测。

在 $(\text{EuW}_{10}/\text{LDH})_n$ 层层组装的基础上, Song等^[153]将 EuW_{10} 、 N,N -二甲二吡啶硝酸盐(BNMA)以及水滑石单层纳米片层进行组装,得到双色有机-无机复合荧光薄膜 $(\text{EuW}_{10}/\text{LDH})_m/(\text{BNMA}@\text{PVS}/\text{LDH})_n$ UTFs ($m=3, 6, 9$ 和 $n=0\sim 21$)。组装层数 n 从3增加到21时, $(\text{EuW}_{10}/\text{LDH})_m/(\text{BNMA}@\text{PVS}/\text{LDH})_n$ 复合薄膜的荧光强度与 $(\text{EuW}_{10}/\text{LDH})_9$ 荧光薄膜的荧光强度几乎一致,并且薄膜的吸收光谱和荧光光谱均没有出现明显的红移或蓝移,表明在整个组装过程中,层间及层内的 EuW_{10} 和BNMA均没有发生明显的团聚现象。因此,得到的这种新型的有机无机复合薄膜保持了两种客体分子各自独有的发光性质。有趣的是,通过调节 EuW_{10}

图9 (a) $(\text{EuW}_{10}/\text{LDH})_n$ 纳米复合薄膜的组装过程($n=3\sim 18$); (b) 在石英基底上的 $(\text{EuW}_{10}/\text{LDH})_n$ ($n=3\sim 18$)多层薄膜的UV/Vis吸收光谱图,随着组装层数 n 的增大,薄膜厚度逐渐增加,且呈线性增长,表明薄膜组装成功,且规则有序,这个结果与薄膜的紫外光谱以及荧光光谱所得结果一致。通过原子力显微镜(AFM)表征分析可看出,薄膜表面整体均一,相对平滑,粗糙度随 n 的增大而增大,薄膜厚度也随之增大^[152](网络版彩图)

和BNMA的比例,可以使薄膜发出从红到绿颜色可调的荧光。双色发光的 $(\text{EuW}_{10}/\text{LDH})_m/(\text{BNMA}@\text{PVS}/\text{LDH})_n$ 薄膜的荧光偏振发光特性可以用来表征LDHs限域空间内客体分子的微环境。 $(\text{EuW}_{10}/\text{LDH})_m/(\text{BNMA}@\text{PVS}/\text{LDH})_n$ ($n=6$ 或 9)复合薄膜的偏振发光光谱显示,薄膜的荧光各向异性范围为 $1\sim 3.5$,而 EuW_{10} 和BNMA的粉末和溶液的各向异性几乎为0。这些结果表明,薄膜在基底的垂直方向上长程有序堆叠。将客体分子组装至LDHs内可以使客体阴离子在刚性LDH矩阵内均匀取向排列,而这种取向有利于客体分子荧光发光。如报道所述^[153],双色发光复合薄膜中客体阴离子取向效应可能是由于 EuW_{10} 与LDHs的羟基的非共价键作用及共轭聚合物的有序排列造成的(图10)。

4 结论与展望

POM/LDH纳米复合材料的制备可以通过离子交换法、共沉淀法、焙烧还原法、电化学还原法、超

图 10 $(\text{EuW}_{10}/\text{LDH})_m/(\text{BNMA}@\text{PVS}/\text{LDH})_n$ 双色发光超薄薄膜^[153] (网络版彩图)

声法、剥离组装法和主体层板修饰等方法实现。在多酸插层水滑石复合材料的制备过程中有如下3点值得注意。(1) 水滑石层板 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 的比例决定了水滑石层板的电荷密度, 因此, 避免水滑石层板金属阳离子的流失至关重要。应尽可能从最初的合成步骤到最终的插层产品都保持水滑石层板中 $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ 比例一致。(2) 有些多酸阴离子在弱酸至碱性pH条件下存在水解不稳定性, 因此多酸插层水滑石的过程会伴随着杂质相的生成, 会在水滑石表面沉积多酸盐。这种盐的形成可以通过高温离子交换反应缩短老化时间。(3) 主体层板修饰法可以使所得插层材料的粒径控制在100 nm

以内, 层板尺寸的减小有利于多酸阴离子与层间小阴离子的交换。

POM/LDH纳米复合材料已广泛应用于催化反应中, 如烯烃环氧化、硫醚氧化、酸催化、脱氢反应、酸碱协同催化等。这些插层催化剂显示了优异的催化效果, 一方面是由于多酸活性组分处于水滑石层板的二维限域空间内, 多酸客体分子得以有序取向排列, 减少了多酸之间的团聚, 使得复合材料具有良好的催化活性; 另一方面, 水滑石主体层板与多酸客体分子之间以及客体与客体分子之间存在多重相互作用力, 多酸分子不易流失, 复合材料的稳定性得到提高, 有助于复合材料的回收利用。此外, POM/LDH纳米复合材料在提高镧系元素的荧光性能和吸附废水中的染料等有害物质等方面也得到了广泛的应用。

在POM/LDH复合材料的后续研究工作中, 我们将进一步深入研究该插层材料的明确结构和电子转移特性, 尤其是多酸客体分子具体排列取向、分布特点, 系统探索多酸插层组装的动力学过程以及围绕探索POM/LDH复合材料在不同领域的功能应用作为重点研究。

参考文献

- Gouzerh P, Proust A. *Chem Rev*, 1998, 98: 77–112
- Chen C, Yuan H, Wang H, Yao Y, Ma W, Chen J, Hou Z. *ACS Catal*, 2016, 6: 3354–3364
- Li J, Li D, Xie J, Liu Y, Guo Z, Wang Q, Lyu Y, Zhou Y, Wang J. *J Catal*, 2016, 339: 123–134
- Omwoma S, Gore CT, Ji Y, Hu C, Song YF. *Coordin Chem Rev*, 2015, 286: 17–29
- Proust A, Matt B, Villanneau R, Guillemot G, Gouzerh P, Izzet G. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7605–7622
- Cronin L, Müller A. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7333–7334
- Miras HN, Vilà-Nadal L, Cronin L. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5679–5699
- Zhou Y, Guo Z, Hou W, Wang Q, Wang J. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 4324–4335
- Wang SS, Yang GY. *Chem Rev*, 2015, 115: 4893–4962
- Omwoma S, Chen W, Tsunashima R, Song YF. *Coordin Chem Rev*, 2014, 258–259: 58–71
- Mizuno N, Kamata K, Yamaguchi K. *Top Catal*, 2010, 53: 876–893
- Long DL, Cronin L. *Dalton Trans*, 2012, 41: 9815–9816
- Putaj P, Lefebvre F. *Coordin Chem Rev*, 2011, 255: 1642–1685
- Mizuno N, Yamaguchi K, Kamata K. *Catal Surv Asia*, 2011, 15: 68–79
- Rives V, Carriazo D, Martin C, Gill A, Korili SA, Trujillano R, Vicentè MA. *Pillared Clays and Related Catalysis*. New York: Springer, 2010
- Hong L, Win P, Zhang X, Chen W, Miras HN, Song YF. *Chem Eur J*, 2016, 22: 11232–11238
- Hu CW, Li DF. *Interface Sci Tech*, 2004, 1: 374–402
- Kwon T, Tsigdinos GA, Pinnavaia TJ. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 3653–3654
- Woltermann GM. New compositions. US Patent, US4454244, 1984-06-12
- Rives V, Ulibarri MA. *Coordin Chem Rev*, 1999, 181: 61–120
- Xu L, Hu W, Wang EB. *J Nat Gas Chem*, 1997, 6: 155–168

- 22 Gardner EA, Yun SK, Kwon T, Pinnavaia TJ. *Appl Clay Sci*, 1998, 13: 479–494
- 23 Yin P, Li D, Liu T. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7368–7383
- 24 Zhou Y, Chen G, Long Z, Wang J. *RSC Adv*, 2014, 4: 42092–42113
- 25 Song YF, Tsunashima R. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7384–7402
- 26 Baker LCW, Glick DC. *Chem Rev*, 1998, 98: 3–50
- 27 Gouzerh P, Che M. *L'actualité Chim*, 2006, 298: 9–22
- 28 Errington RJ, Wingad RL, Clegg W, Elsegood MRJ. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 3884–3886
- 29 Gouzerh P, Jeannin Y, Proust A, Robert F, Roh SG. *Mol Eng*, 1993, 3: 79–91
- 30 段雪, 张法智. 插层组装与功能材料. 北京: 化学工业出版社, 2007
- 31 Duan X, Evans DG. *Structure and Bonding*. Heidelberg: Springer-Verlag, 2006
- 32 Fan G, Li F, Evans DG, Duan X. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7040–7066
- 33 Tao Q, He H, Frost RL, Yuan P, Zhu J. *Appl Surf Sci*, 2009, 255: 4334–4340
- 34 Yan DP, Lu J, Duan X. *Sci Sin Chim*, 2013, 43: 1135
- 35 Shao MF, Wei M, Duan X. *Sci Sin Chim*, 2015, 45: 109
- 36 Evans DG, Duan X. *Chem Commun*, 2006, 42: 485–496
- 37 Sun J, Li Y, Liu X, Yang Q, Liu J, Sun X, Evans DG, Duan X. *Chem Commun*, 2012, 48: 3379–3381
- 38 Yu C, He J. *Chem Commun*, 2012, 48: 4933–4940
- 39 Wu B, Song H, Zhou J, Chen X. *Chem Commun*, 2011, 47: 8653–8655
- 40 段雪, 陆军. 二维纳米复合氢氧化物: 结构、组装与功能. 北京: 科学出版社, 2013
- 41 Zhao Y, Jia X, Chen G, Shang L, Waterhouse GIN, Wu LZ, Tung CH, O'Hare D, Zhang T. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 6517–6524
- 42 Li L, Feng Y, Li Y, Zhao W, Shi J. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 5888–5892
- 43 Zhang C, Tsuboi T, Namba H, Einaga Y, Yamamoto T. *Dalton Trans*, 2016, 45: 13324–13331
- 44 Zhao MQ, Zhang Q, Huang JQ, Wei F. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 675–694
- 45 Ghosh M, Saha S, Dutta SK. *Chem Commun*, 2016, 52: 2401–2404
- 46 Li Z, Shao M, Zhou L, Zhang R, Zhang C, Wei M, Evans DG, Duan X. *Adv Mater*, 2016, 28: 2337–2344
- 47 Wang G, Xu S, Xia C, Yan D, Lin Y, Wei M. *RSC Adv*, 2015, 5: 23708–23714
- 48 Camino G, Maffezzoli A, Braglia M, De Lazzaro M, Zammarano M. *Polym Degrad Stabil*, 2001, 74: 457–464
- 49 van der Ven L, van Gemert MLM, Batenburg LF, Keern JJ, Gielgens LH, Koster TPM, Fischer HR. *Appl Clay Sci*, 2000, 17: 25–34
- 50 Dimotakis ED, Pinnavaia TJ. *Inorg Chem*, 1990, 29: 2393–2394
- 51 Kwon T, Pinnavaia TJ. *J Mol Catal*, 1992, 74: 23–33
- 52 Yun SK, Constantino VRL, Pinnavaia TJ. *Microporous Mater*, 1995, 4: 21–29
- 53 Evans J, Pillinger M, Zhang J. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1996, 2963
- 54 Yun SK, Pinnavaia TJ. *Inorg Chem*, 1996, 35: 6853–6860
- 55 Guo S, Li D, Zhang W, Pu M, Evans DG, Duan X. *J Solid State Chem*, 2004, 177: 4597–4604
- 56 Wongkerd T, Luengnaruemitchai A, Jitkarnka S. *Appl Catal B-Environ*, 2008, 78: 101–111
- 57 Wang J, Tian Y, Wang RC, Clearfield A. *Chem Mater*, 1992, 4: 1276–1282
- 58 Narita E, Kaviratna PD, Pinnavaia TJ. *J Chem Soc Chem Commun*, 1993, 60–62
- 59 Wang Z, Pinnavaia TJ. *Chem Mater*, 1998, 10: 1820–1826
- 60 Guo Y, Li D, Hu C, Wang Y, Wang E. *Int J Inorg Mater*, 2001, 3: 347–355
- 61 Hasannia S, Yadollahi B. *Polyhedron*, 2015, 99: 260–265
- 62 Wang J, Tian Y, Wang RC, Colón JL, Clearfield A. *MRS Proc*, 1991, 233: 63
- 63 Weir MR, Kydd RA. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, 20: 339–347
- 64 Liu K, Yao Z, Song YF. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 9133–9141
- 65 Kooli F, Dèpege C, Ennaqadi A, Roy A, Besse JP. *Clays Clay Miner*, 1997, 45: 92–98
- 66 Miyata S. *Clays Clay Miner*, 1980, 28: 50–56
- 67 Sato T, Fujita H, Endo T, Shimada M, Tsunashima A. *React Solids*, 1988, 5: 219–228
- 68 Reichle WT. *Chem Tech*, 1986, 16: 58–63
- 69 Kooli F, Rives V, Ulbarri MA. *Mater Sci Forum*, 1994, 152–153: 375–378
- 70 Sato T, Tezuka M, Endo T, Shimada M. *J Chem Technol Biotechnol*, 2007, 39: 275–285
- 71 Chibwe K, Jones W. *Chem Mater*, 1989, 1: 489–490

- 72 Jana SK, Kubota Y, Tatsumi T. *J Catal*, 2008, 255: 40–47
- 73 Serwicka EM, Nowak P, Bahrnowski K, Jones W, Kooli F. *J Mater Chem*, 1997, 7: 1937–1939
- 74 Tsigdinos AG. *Top Curr Chem*, 1978, 76: 1–64
- 75 Bi B, Xu L, Xu B, Liu X. *Appl Clay Sci*, 2011, 54: 242–247
- 76 Chatakondur K, Green MLH, Thompson ME, Suslick KS. *J Chem Soc Chem Commun*, 1987, 900–901
- 77 Kooli F, Jones W, Rives V, Kooli F. *J Mater Sci Lett*, 1997, 16: 27–29
- 78 Guo Y, Li D, Hu C, Wang E, Zou Y, Ding H, Feng S. *Microporous Mesoporous Mater*, 2002, 56: 153–162
- 79 Wang Q, O'Hare D. *Chem Rev*, 2012, 112: 4124–4155
- 80 O'Leary S, O'Hare D, Seeley G. *Chem Commun*, 2002, 1506–1507
- 81 Li B, Hu Y, Zhang R, Chen Z, Fan W. *Mater Res Bull*, 2003, 38: 1567–1572
- 82 Choy JH. *J Phys Chem Solids*, 2004, 65: 373–383
- 83 Wu Q, Olafsen A, Vistad ØB, Roots J, Norby P. *J Mater Chem*, 2005, 15: 4695–4700
- 84 Cho S, Kwag J, Jeong S, Baek Y, Kim S. *Chem Mater*, 2013, 25: 1071–1077
- 85 Gunjekar JL, Kim TW, Kim HN, Kim IY, Hwang SJ. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14998–15007
- 86 Adachi-Pagano M, Forano C, Besse JP. *Chem Commun*, 2000, 91–92
- 87 Leroux F, Adachi-Pagano M, Intissar M, Chauvière S, Forano C, Besse JP. *J Mater Chem*, 2001, 11: 105–112
- 88 Li L, Ma R, Ebina Y, Iyi N, Sasaki T. *Chem Mater*, 2005, 17: 4386–4391
- 89 Liu Z, Ma R, Osada M, Iyi N, Ebina Y, Takada K, Sasaki T. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4872–4880
- 90 Li L, Ma R, Ebina Y, Fukuda K, Takada K, Sasaki T. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 8000–8007
- 91 Iyi N, Ebina Y, Sasaki T. *Langmuir*, 2008, 24: 5591–5598
- 92 Jia Y, Fang Y, Zhang Y, Miras HN, Song YF. *Chem Eur J*, 2015, 21: 14862–14870
- 93 Jia Y, Zhao S, Song YF. *Appl Catal A Gen*, 2014, 487: 172–180
- 94 Li T, Wang Z, Chen W, Miras HN, Song YF. *Chem Eur J*, 2017, 23: 1069–1077
- 95 Kuroda Y, Miyamoto Y, Hibino M, Yamaguchi K, Mizuno N. *Chem Mater*, 2013, 25: 2291–2296
- 96 Chen Y, Yan D, Song YF. *Dalton Trans*, 2014, 43: 14570–14576
- 97 Chen Y, Yao Z, Miras HN, Song YF. *Chem Eur J*, 2015, 21: 10812–10820
- 98 Liu K, Yao Z, Miras HN, Song YF. *ChemCatChem*, 2015, 7: 3903–3910
- 99 Liu K, Xu Y, Yao Z, Miras HN, Song YF. *ChemCatChem*, 2016, 8: 929–937
- 100 Yao Z, Miras HN, Song YF. *Inorg Chem Front*, 2016, 3: 1007–1013
- 101 Udomvech A, Kongrat P, Pakawatchai C, Phetmung H. *Inorg Chem Commun*, 2012, 17: 132–136
- 102 Tatsumi T, Yamamoto K, Tajima H, Tominaga HO. *Chem Lett*, 1992, 5: 815–818
- 103 Gardner E, Pinnavaia TJ. *Appl Catal A Gen*, 1998, 167: 65–74
- 104 Watanabe Y, Yamamoto K, Tatsumi T. *J Mol Catal A Chem*, 1999, 145: 281–289
- 105 Wei X, Fu Y, Xu L, Li F, Bi B, Liu X. *J Solid State Chem*, 2008, 181: 1292–1297
- 106 Twu J, Dutta PK. *J Phys Chem*, 1989, 93: 7863–7868
- 107 Liu P, Wang H, Feng Z, Ying P, Li C. *J Catal*, 2008, 256: 345–348
- 108 Liu Y, Murata K, Hanaoka T, Inaba M, Sakanishi K. *J Catal*, 2007, 248: 277–287
- 109 Xu Y, Xuan W, Zhang M, Miras HN, Song YF. *Dalton Trans*, 2016, 45: 19511–19518
- 110 Yu N, Aramini JM, Germann MW, Huang Z. *Tetrahedron Lett*, 2000, 41: 6993–6996
- 111 Lee EH. *Catal Rev*, 1974, 8: 285–305
- 112 Reichle WT. *Chem Tech*, 1986, 6: 58–63
- 113 Oganowski W, Hanuza J, Kepiński L. *Appl Catal A Gen*, 1998, 171: 145–154
- 114 Sakurai Y, Suzuki T, Ikenaga N, Suzuki T. *Appl Catal A Gen*, 2000, 192: 281–288
- 115 Sakurai Y, Suzuki T, Nakagawa K, Ikenaga N, Aota H, Suzuki T. *J Catal*, 2002, 209: 16–24
- 116 Vislovskiy VP, Chang JS, Park MS, Park SE. *Catal Commun*, 2002, 3: 227–231
- 117 Sugino M, Shimada H, Turuda T, Miura H, Ikenaga N, Suzuki T. *Appl Catal A Gen*, 1995, 121: 125–137
- 118 Mimura N, Saito M. *Catal Lett*, 1999, 58: 59–62
- 119 Mamedov EA, Cortés Corberán V. *Appl Catal A Gen*, 1995, 127: 1–40
- 120 Carja G, Nakamura R, Aida T, Niyama T. *J Catal*, 2003, 218: 104–110
- 121 Labajos FM, Rives V, Malet P, Centeno MA, Ulibarri MA. *Inorg Chem*, 1996, 35: 1154–1160

- 122 Das J, Parida KM. *J Mol Catal A Chem*, 2007, 264: 248–254
- 123 Kirumakki SR, Nagaraju N, Narayanan S. *Appl Catal A Gen*, 2004, 273: 1–9
- 124 Jermy BR, Pandurangan A. *J Mol Catal A Chem*, 2005, 237: 146–154
- 125 Bossaert WD, De Vos DE, Van Rhijn WM, Bullen J, Grobet PJ, Jacobs PA. *J Catal*, 1999, 182: 156–164
- 126 Chakraborti AK, Basak AK, Grover V. *J Org Chem*, 1999, 64: 8014–8017
- 127 Roman G, Comanita E, Comanita B. *Tetrahedron*, 2002, 58: 1617–1622
- 128 Xu X, Henninger T, Abbanat D, Bush K, Foleno B, Hilliard J, Macielag M. *Bioorg Med Chem Lett*, 2005, 15: 883–887
- 129 Goto G, Kawakita K, Okutani T, Miki T. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34: 3202–3207
- 130 Jain N, Kumar A, Chauhan SMS. *Tetrahedron Lett*, 2005, 46: 2599–2602
- 131 Liu Y, Cai B, Li Y, Song H, Huang R, Wang Q. *J Agric Food Chem*, 2007, 55: 3011–3017
- 132 Mokhtari J, Naimi-Jamal MR, Hamzeali H, Dekamin MG, Kaupp G. *ChemSusChem*, 2009, 2: 248–254
- 133 Sooknoi T, Chitrannuwatkul V. *J Mol Catal A Chem*, 2005, 236: 220–226
- 134 Song F, Liu Y, Wu H, He M, Wu P, Tatsumi T. *J Catal*, 2006, 237: 359–367
- 135 Mukherjee S, Nandi M, Sarkar K, Bhaumik A. *J Mol Catal A Chem*, 2009, 301: 114–117
- 136 Li Z, Chen R, Xing W, Jin W, Xu N. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 6309–6316
- 137 Sloboda-Rozner D, Neumann R. *Green Chem*, 2006, 8: 679–681
- 138 Zhao S, Xu J, Wei M, Song YF. *Green Chem*, 2011, 13: 384
- 139 Zhao S, Liu L, Song YF. *Dalton Trans*, 2012, 41: 9855
- 140 Brunel JM, Holmes IP. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 2752–2778
- 141 Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. *J Hazard Mater*, 2010, 177: 70–80
- 142 Luo Y, Guo W, Ngo HH, Nghiem LD, Hai FI, Zhang J, Liang S, Wang XC. *Sci Total Environ*, 2014, 473–474: 619–641
- 143 Marangoni R, Mikowski A, Wypych F. *J Colloid Interf Sci*, 2010, 351: 384–391
- 144 Ho YS, McKay G. *Process Biochem*, 1999, 34: 451–465
- 145 Bouraada M, Lafjah M, Ouali MS, de Menorval LC. *J Hazard Mater*, 2008, 153: 911–918
- 146 Peacock RD, Weakley TJR. *J Chem Soc A*, 1971, 1836
- 147 Iball J, Low JN, Weakley TJR. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1974, 18: 2021–2024
- 148 Sugeta M, Yamase T. *Bull Chem Soc Jpn*, 1993, 66: 444–449
- 149 Yamase T, Gschneidner KA, Bünzli JC, Pescharsky V. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Amsterdam: Elsevier, 2009
- 150 Binnemans K. *Chem Rev*, 2009, 109: 4283–4374
- 151 Sousa FL, Pillinger M, Sá Ferreira RA, Granadeiro CM, Cavaleiro AMV, Rocha J, Carlos LD, Trindade T, Nogueira HIS. *Eur J Inorg Chem*, 2006, 2006: 726–734
- 152 Xu J, Zhao S, Han Z, Wang X, Song YF. *Chem Eur J*, 2011, 17: 10365–10371
- 153 Han Z, Guo Y, Tsunashima R, Song YF. *Eur J Inorg Chem*, 2013, 2013: 1475–1480

Recent progress in polyoxometalate-intercalated layered double hydroxides composite materials

Tengfei Li, Zelin Wang, Yanqi Xu, Wei Chen, Yu-Fei Song*

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

*Corresponding author (email: songyufei@hotmail.com)

Abstract: Layered double hydroxides (LDHs) or hydrotalcite-like compounds are an important large family of two-dimensional (2D) anionic clay materials which possesses flexible tunability, uniform distribution of metal cations in the layers, and the facile exchangeability of intercalated anions. Polyoxometalates (POMs) are a class of V, Mo, and W-containing discrete anionic metal oxides that can be viewed as transferable building blocks. Owing to the modular accessible gallery and unique inter-lamellar chemical environment, the POMs intercalated LDHs have shown wide application in environment, energy, catalysis, *etc.* This review mainly focuses on the summary of synthetic strategy and recent development of the POM/LDHs composite materials.

Keywords: layered double hydroxides, polyoxometalate, composite materials

doi: [10.1360/N032016-00230](https://doi.org/10.1360/N032016-00230)