超薄/超小水滑石的新进展

王泽林, 许艳旗, 谭玲, 赵宇飞, 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

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

2019-10-19 收稿, 2019-11-29 修回, 2019-12-10 接受, 2019-12-13 网络版发表

国家自然科学基金(U1707603, 21625101, 21521005, U1507102)、国家重点基础研究发展计划(2017YFB0307303)和北京市自然科学基金(2182047)资助

摘要 水滑石作为一大类阴离子插层材料, 由于其独特的可调控特性, 在光催化、电催化、生物传感、医药等众多领域应用广泛. 随着纳米技术的发展, 水滑石基多功能材料已经引起了学术界以及产业界的高度重视. 调控水滑石形貌(如晶粒尺寸、层板厚度等)得到的超薄/超小水滑石层状材料显示了区别于块体材料的独特性能. 本文从合成方法、表征手段、应用性能3个不同角度讨论了水滑石的晶粒尺寸和层板厚度的精准调控对其性能的影响, 为后续设计高性能水滑石基催化材料提供思路.

关键词 水滑石, 粒径调控, 层厚调控, 超薄, 超小

近年来, 低维材料特别是二维材料的研究受到越来越多的广泛关注. 例如, 超薄/超小的二维材料表现出了许多意想不到的光、电、磁等物理化学性质^[1,2]. 其中, 水滑石由于存在主体层板元素种类和比例、层间阴离子、晶粒尺寸和层厚等多种可调变因素, 是一类重要的二维材料^[3,4].

水滑石又名层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs). LDHs是一大类二维阴离子插层材料, 其分子式可以表示为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[A_{x/n}]^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$. LDHs主体层板结构类似于水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 由八面体金属氧化物 MO_6 共边连接, 金属离子占据八面体中心^[5]. 这些层板上的部分二价金属阳离子(M^{2+})被三价金属阳离子(M^{3+})取代, 使得层板带正电. 其中 M^{2+} , M^{3+} 可以为Mg, Ca, Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, In等元素中的一种或几种; x 为 $\text{M}^{3+}/(\text{M}^{2+}+\text{M}^{3+})$ 的摩尔比, 一般为0.2~0.4; 层板所带的正电荷由层间阴离子(A^{n-})来平衡, A^{n-} 可以为 CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} 以及多

金属氧酸盐等^[6,7]. M^{2+} , M^{3+} 在平面上高度原子级交替排列构成了水滑石的平面结构(a , b 轴方向), 带正电荷的层板和带负电的客体阴离子层相互交替(c 轴方向), 构成了水滑石的立体结构^[8,9]. 水滑石所具有的丰富的可调变性能使其形成了庞大的LDHs材料家族.

LDHs已经成功地实现了工业化生产, 可作为PVC热稳定剂、选择性红外吸收材料和高抑烟无卤阻燃剂等, 广泛应用于催化、生物、传感、医药、紫外阻隔、气体阻隔等领域^[10]. LDHs的广泛应用和其丰富的可调变性能密切相关. 随着纳米技术的发展, 对于尺寸和形貌的调控受到研究人员的重视^[11], 通过创新合成方法和策略能够可控制备水滑石. 相比传统块体LDHs, 所合成的超薄/超小水滑石显示了优异的性能, 展示了广阔的应用潜力^[4,12]. 本文围绕LDHs的晶粒尺寸和层板厚度, 从合成方法、表征手段、应用性能等3个方面, 就最新进展进行了简要的总结概述(图1).

引用格式: 王泽林, 许艳旗, 谭玲, 等. 超薄/超小水滑石的新进展. 科学通报, 2020, 65: 547–564

Wang Z L, Xu Y Q, Tan L, et al. Recent advance in ultrathin/ultrasmall layered double hydroxides (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 547–564, doi: 10.1360/TB-2019-0650

图1 (网络版彩色)LDHs晶粒尺寸和层板厚度的调控
Figure 1 (Color online) Fine control of the particle size and thickness of LDHs

1 超薄/超小水滑石可控制备方法

随着LDHs在不同领域的广泛应用以及纳米技术的发展, LDHs的可控合成受到高度关注. LDHs的合成方法多种多样, 传统的LDHs合成方法主要有单滴法^[13,14]、双滴法^[15]、尿素法^[16,17]等, 通过控制投料比、pH、晶化温度以及晶化时间可以调变水滑石的晶粒尺寸和层板厚度. 但是, 上述方法难以得到晶粒尺寸均一、层板厚度可调的水滑石材料. 为了对水滑石实现更加精准的可控合成, 人们开发了成核-晶化隔离法、自上而下的剥层法、自下而上的反向微乳法、一步合成法等, 研究人员采用这些方法可以合成晶粒尺寸分布可调 and 层板厚度可控的超薄/超小水滑石材料.

1.1 成核-晶化隔离法

成核-晶化隔离法是将金属盐溶液和碱溶液迅速加入全返混旋转液膜成核反应器中混合, 高速搅拌几分钟, 即得到水滑石纳米材料; 将所得浆液在一定温度下水热晶化, 可得到结晶度更好的水滑石纳米片. 究其原因, 在反应器中, 利用剪切力、离心力及其反作用力强化混合作用, 使得盐溶液和碱溶液瞬时充分接触碰撞, 成核反应瞬时完成, 从而保证了晶粒尺寸的均匀性. 与双滴法相比, 成核-晶化隔离法制备的LDHs的X射线衍射(XRD)特征峰更强, 结晶度更好, 粒径更加均一^[17].

Duan课题组^[18]首次通过该方法合成了晶粒尺寸为68~80 nm, 厚度为14~30 nm的MgAl-LDH. 与双滴法相比, 成核-晶化法可获得具有更小的晶粒尺寸和更均一的层板厚度的水滑石材料. Zhang课题组^[19]通过进一步调控盐溶液的浓度等参数, 使用成核-晶化隔离法系统合成了CuCr-LDH, NiCr-LDH, ZnCr-LDH, NiAl-LDH, ZnAl-LDH, MgAl-LDH等一系列水滑石, 通过表征发现

CuCr-LDH, ZnCr-LDH等LDHs的晶粒尺寸为30 nm左右, 层板厚度为2.5 nm左右. 值得一提的是, 成核-晶化隔离法可以大规模合成LDHs, 从实验室规模千克/天, 到工业化吨级/天. 2013年, Wei课题组^[20]使用成核晶化隔离法合成了一系列不同比例的NiIn水滑石, 通过扫描电子显微镜(SEM)发现合成的NiIn水滑石粒径在50~100 nm. 随后, Wei课题组^[21]使用成核晶化隔离法在3000 r/min转速下1 min内合成了不同比例的NiMgGa水滑石, 合成的水滑石粒径在30~100 nm.

成核-晶化隔离法其根本原理是水相合成, 极强的层板相互作用, 很难实现LDHs的单层合成, 粒径一般都在30 nm以上.

1.2 剥层法

剥层法是一种自上而下的合成方法, 通过在层间插入一些极性分子, 弱化主体层板与客体分子之间的相互作用, 从而实现层板的剥离. LDHs主体层板内存在强的共价键作用, 而主体层板和客体分子之间则以较弱的相互作用力(包括静电力、范德华力、氢键等)相结合, 因此, 主体层板之间可以被其他分子撑开而发生剥离. 剥离后的LDHs厚度可以控制在几个nm甚至1 nm(单层)左右. 剥离后得到的纳米级LDHs显示出了许多新颖的物理和化学性能^[3,22].

Adachi-Pagaon等人^[23]最早报道了LDHs的剥离, 他们发现十二烷基硫酸盐(DS)插层的ZnAl-LDH在丁醇或更高级醇(如戊醇和己醇)中可以实现完全剥离形成胶体体系. Hibino和Jones^[24]将甘氨酸插层至MgAl-LDH, 在甲酰胺中实现了LDH的剥离. 随后, 他们进一步提出了更为环境友好的LDHs剥离方法, 在整个剥离过程中不使用任何有机溶剂. 他们将乳酸根离子插入LDH层间, 在水中剥离数天后得到剥离的LDH胶体体系, 且剥离的速度随着水温升高而加快^[25]. 上述几种剥离方法获得的LDHs胶体体系由若干层LDHs纳米片堆叠组成. Sasaki课题组^[22,26-30]以甲酰胺为剥离溶剂, 成功地实现了MgAl-LDH, CoAl-LDH, CoFe-LDH, CoCo-LDH, CoNi-LDH等水滑石的剥离. 剥离过程中, 大量的甲酰胺分子首先插入层间, 得到一种溶胀相的亚稳中间态LDHs. 这种中间态LDHs的层间距在强极性溶剂甲酰胺中逐渐增大, 最终在搅拌或机械震荡等外力作用下实现剥离^[3](图2(a)). 剥离的LDHs厚度为0.8 nm左右, 成功实现了单片层级别的剥离(图2(b), (c)), 并且剥离后的水滑石仍旧保持了在 ab 轴向上的结构(图2(d)).

图2 (网络版彩色)在甲酰胺中剥离水滑石。(a) 水滑石在甲酰胺中发生剥离的机理示意图; 剥离后CoAl-LDH的原子力显微镜(AFM)(b)、高分辨透射电子显微镜(HRTEM, (c)), 以及SAED图(d)^[28]

Figure 2 (Color online) Delamination of LDH in formamide. (a) Schematic illustration of the possible delamination mechanism for LDHs in formamide; the AFM image (b), HRTEM image (c) and SAED image (d) of exfoliated CoAl-LDH nanosheets^[28]

水溶性有机溶剂处理法(aqueous miscible organic solvent treatment, AMOST)是一种特殊的剥层方法。主要过程是将未干燥的LDHs加入不同的有机溶剂中(例如丙酮、甲醇), 进行搅拌、洗涤、过滤即可得到超薄LDHs。该方法得到的LDHs比表面积大($\sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$), 可以在有机溶剂中良好的分散, 之后即使干燥后也可以保留较高的剥层程度^[31~33]。将LDHs通过水溶性有机溶剂丙酮洗涤, 丙酮分子可以替换层板上的水分子, 由于丙酮具有非常低的沸点, 层间的丙酮分子容易脱出, 使得有序堆积的层板塌缩, 形成剥层的LDHs。AMOST的机理也通过分子动力学模拟计算进行了解释^[34]。O'Hare课题组^[33]通过将ZnAl-LDH, MgAl-LDH在丙酮中搅拌洗涤后, 得到了剥离的LDHs, 层板厚度控制在单层或几层之内。这种水滑石的比表面积高达 $458.6 \text{ m}^2/\text{g}$ (ZnAl-LDH)和 $263 \text{ m}^2/\text{g}$ (MgAl-LDH)。

近年来, Wang课题组^[35~37]报道了使用等离子体对水滑石进行干法剥离(图3(a))。等离子体减弱了主体层板和层间阴离子的静电作用, 使得剥离顺利进行。该方法效率高, 使用等离子体对CoFe-LDH处理5 min即可得到超薄的CoFe-LDH(图3(b)~(e)), 得到的水滑石中存在O, Co, Fe等多种空位。通过延长剥离时间, 可以得到单层的CoFe-LDH。该方法不需要使用有机溶剂, 与

传统的液相剥离方法相比较, 更加清洁、高效, 并且可以避免有机溶剂在层板上的吸附。但是, 该方法受仪器的束缚, 应用推广仍然有一定限制。

2018年, Sun课题组^[39]利用还原性火焰焙烧的方法, 使NiFe-LDH的层板厚度从4.5 nm降至3.5 nm, 同时引入了高浓度氧空位, 进而有效调控其中金属位点的电子结构。所得NiFe-LDH纳米片在碱性环境中显示了优异的析氧反应性能。

1.3 反向微乳法

反向微乳法是一种自下而上的合成方法, 在油/水混合相中加入表面活性剂等物质, 形成反向微乳液滴(即油包水), 使得LDHs在反向微乳液滴所形成的限域空间内生长。通过调节加入表面活性剂和水的用量, 可以精准控制微乳颗粒的大小, 进而实现LDHs在限域微乳空间内的可控合成。该方法合成的LDHs种类多样, 功能可调, 晶粒尺寸在 $30\sim 200 \text{ nm}$ ^[12,41~43]。

O'Hare课题组^[42]通过调控水相和表面活性剂的比例 ω , 首次成功合成了不同粒径大小可控的MgAl-LDHs颗粒, 且晶粒尺寸分布较窄(图4(a)~(e))。进一步地, 通过改性微乳液的种类, O'Hare课题组^[40]成功合成了粒径分别为49.2, 64.0和75.4 nm, 厚度分别为10.7,

图3 (网络版彩色)等离子体对水滑石剥离。(a)使用等离子体Ar干法剥离CoFe-LDH示意图^[38];剥离后CoFe-LDH的TEM图(b)、HRTEM图(c)、AFM图(d)及其对应的厚度测量图(e)^[35]

Figure 3 (Color online) Plasma exfoliation of LDH. (a) Schematic illustration of CoFe-LDH nanosheets by Ar plasma exfoliation^[38]. The TEM image (b), HRTEM image (c), AFM image (d) and the height curves (e) of as-exfoliated CoFe-LDH nanosheets^[35]

15.6和27.0 nm的MgAl-LDHs. Zhang课题组^[44]使用反向微乳法,成功合成了粒径为~20 nm,厚度~0.9 nm的单层NiTi-LDH. 因为有表面活性剂的存在,即使在干燥情况下,也基本可以保持单层分散的状态. 这是其他合成方法无法实现的. 但是,反向微乳法合成水滑石也存在一些问题. 例如,在合成过程中使用了大量的表面活性剂,这些表面活性剂往往会吸附在表面,难以清洗干

净,影响其传质导电,并且这种方法不利于规模化制备. 但是,反向微乳法在调控LDHs的大小和厚度上具有明显优势.

1.4 一步合成法

近年来,单层LDHs受到人们的广泛关注. 但是,目前合成单层LDHs的方法较为繁琐,发展简便合成单层

图4 (网络版彩色)反向微乳法合成水滑石纳米片示意图。(a) 调变不同水相和表面活性剂比例 ω 形成的3种微乳液;(b) 在微乳液中的金属盐和尿素混合溶液;(c) 尿素开始发生水解;(d) 水滑石开始生成;(e) 在微乳液中生成最终的水滑石产品^[40]

Figure 4 (Color online) Schematic representation of the formation of LDH nanoplatelets in a reverse microemulsion. (a) Three microemulsions with different water to surfactant ratios; (b) the mixture of metal salts and urea inside a micelle; (c) the urea begins to undergo hydrolysis; (d) the LDH phase starts to crystallize; (e) the final product in a "water pool"^[40]

LDHs的方法引起人们的密切关注。

一步合成法是一种自下而上的合成方法,将抑制剂组分(例如甲酰胺等)与盐溶液和碱溶液混合。水滑石层板在合成之初就受到抑制剂的修饰或者包裹,阻止了水滑石层板的进一步堆叠,从而达到调控水滑石晶粒尺寸和层板厚度的目的。Sun课题组^[45,46]报道了将盐和碱溶液一起滴入甲酰胺溶液中,由于甲酰胺可以阻止水滑石片层的层层堆叠(图5(a)),利用该方法可以一步法直接合成单片层水滑石,合成的水滑石粒度均匀,厚度为0.8 nm左右(图5(b), (c))。该方法简便快捷,一般仅需10 min就可以合成超薄水滑石,大大降低了合成时间。Mizuno课题组^[47]通过将盐溶液和三羟甲基氨基甲烷(THAM)一起加入反应釜中,在80°C下晶化12 h即可得到粒径为10 nm左右的水滑石。THAM既可以调节溶液的pH,也可以通过共价键锚定在水滑石主体层板上。通过控制THAM的浓度,可以有效地调控水滑石的粒径大小。2016年Tokudome等人^[48]将金属盐、乙醇(EtOH)、水、乙酰丙酮(acac)以及环氧丙烷(PO)按照 $\text{Ni}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{acac}:\text{水}:\text{EtOH}:\text{PO} = 2:1:44.5:20.6:15.0$ 的比例混合,在室温下放置一定的时间得到水滑石纳米颗粒。该方法制备的水滑石晶粒大小为7.8 nm,层板厚度为5.4 nm(图5(d))。Zhang课题组^[49]采用一步合成法合成了粒径~30 nm的单层NiFe-LDH,并以此为前体进行超声

剥离,最终得到了粒径1~3 nm(平均大小为2.3 nm),厚度为0.6 nm的超小单层LDH纳米片(图5(e))。

一步合成法制备的水滑石具有小而薄、可控性强、便于操作等特点和优势,为后续深入研究提供了方便。

1.5 负载法

负载法利用了材料的限域效应,限制水滑石的生长,从而得到小粒径的水滑石材料。2014年,Fan和Li课题组^[50]通过简单的一步共沉淀法,将直径为6 nm的ZnCr-LDH成功原位生长于石墨烯表面。2016年,Huang和Zhang课题组^[51]利用协同效应将粒径小于5 nm的NiFe-LDH成功与氮掺杂的石墨烯复合。该方法得到的超小LDH,受载体的表面基团影响,为后续研究LDH功能带来一定限制。

2 水滑石形貌及微结构研究

LDHs层板由 MO_6 八面体共边而成,主体层板和层间客体存在静电作用、氢键、范德华力等。这使得LDHs沿 a 轴方向的晶面取向优于 c 轴而形成片状结构的晶粒。XRD是研究LDHs材料最早的手段之一,通过对XRD特征峰的分析研究可以得到LDHs的构型、层厚和粒径等信息。LDHs材料特殊的性能往往取决于其微结构。通过SEM, TEM, HRTEM和AFM等显微技术,直接观察和研究LDHs的晶体形貌、尺寸及层厚等微结构,对于研究和探索新的LDHs材料意义重大。随着近些年人们对纳米材料的持续关注,X射线精细结构(XAFS)、X射线光电子能谱(XPS)、正电子湮灭(PAS)、穆斯堡尔谱(Mössbauer spectroscopy)等表征手段逐渐用到LDHs材料的研究中。通过这些表征,可以帮助我们更加清楚地了解到水滑石层板元素的缺陷结构、配位结构、电子结构等信息。这些表征手段是打开水滑石微观结构大门的钥匙。

2.1 基础表征

XRD是多晶材料结构研究的重要手段,用XRD对LDHs进行结构分析最早报道于1967年^[52],通过LDHs的XRD分析,可以得到其晶相结构、晶胞参数等信息。LDHs的XRD在低衍射角处通常会出现3个尖锐的衍射峰,分别对应于其(003), (006)和(009)晶面的特征衍射峰。薄层或单层LDHs材料由于 c 轴方向的有序性被破坏,(00 l)特征峰减弱或消失,这也成为薄层或单层

图5 (网络版彩色)超薄/超小水滑石的一步合成法。(a)通过表面抑制剂一步合成法示意图;合成MgAl-LDH的TEM(b)和AFM图(c)^[45]; (d) LDH NC的分散照片以及FE-SEM图^[48]; (e)经超声法后的超小NiFe-LDH的HRTEM图^[49]

Figure 5 (Color online) Synthesis ultra thin/ultra small LDH by one step method. (a) Direct growth of single-layer nanosheets with the assistance of layer growth inhibitors. TEM (b) and AFM (c) images of MgAl-LDH^[45]. (d) Appearance and FE-SEM image of LDH NC^[48]. (e) HRTEM image of NiFe-LDH after sonication^[49]

LDHs纳米材料成功合成的重要判据^[49,53,54]。2014年, O'Hare课题组^[32,33]采用AMOST法对ZnAl-LDH进行处理, XRD图中(00 l)峰的出现说明成功制备了剥离程度较高的水滑石纳米片。值得一提的是, 对于CuCr-LDH, ZnAl-LDH纳米片, 相比LDH块体而言, 除了(00 l)峰变弱外, (110)峰向高角度移动。结合XAFS等手段, 证明了LDH纳米片晶胞参数 a ($a = 2d_{(110)}$)减少0.5%, 表面随着LDH纳米化, 表面缺陷带来了结构扭曲、晶胞收缩, 存在应变效应^[19]。

SEM是研究LDHs材料形貌最常用的手段。早期, 人们利用SEM对不同方法制备的LDHs的粒径分布、形貌特点等做了深入系统研究^[55]。HRTEM可给出LDHs原子级的结构信息。近年来, 随着研究者对纳米材料的高度重视, HRTEM作为一种直接的手段, 用于

观察LDHs原子级的层状排列及晶体中由缺陷带来的断层、扭曲和位错, 对LDHs纳米材料的微观结构等研究具有十分重要的意义。2017年Zhang课题组^[19]合成了一系列超薄的LDHs, 通过HRTEM发现与大块的水滑石相比, 超薄的水滑石材料由于缺陷使晶格发生扭曲而变得无序。

AFM常被用于研究LDHs材料的厚度^[44,54]。2019年Song课题组^[56]合成了单原子Ru负载的NiFe-LDH, 由AFM可知, 这种超薄超小的水滑石厚度为~1 nm, 证明成功合成了单层水滑石。

2.2 XAFS

XAFS技术具有对中心吸收原子的化学环境和局域结构敏感的特性, 成为了一种研究原子的近邻结构

和电子结构的重要方法. 通过XAFS表征, 可以对水滑石的配位结构、缺陷结构、层板阳离子的电子结构等进行研究^[35,37,38,57,58].

Wei课题组^[59]以CaAl-LDHs为前体, 精细调控了焙烧及水合复原条件, 得到层间具有丰富氢氧根的re-CaAl-LDH(图6(a)). 并利用XAFS技术进行了详细表征(图6(b), (c)), 揭示了re-CaAl-LDH固体碱催化剂主体层板中存在丰富氢氧根配位结构, 并形成Ca-OH七配位结构. Song课题组^[60,61]利用XAFS对Co基水滑石(CoCo-LDH, MgCo-LDH以及ZnCo-LDH)在焙烧下的拓扑转变过程进行了研究. XAFS表征促进了对拓扑转变过程中Co离子的价态变化, 不同种类氧化物(Co_3O_4 , ZnO , MgO)与尖晶石(ZnCo_2O_4)之间的转变, 以及存在的氧缺陷和金属缺陷及界面关系的理解, 强化了对复杂结构变化的认识, 加深了构效关系之间的理解. Wang课

题组^[36]使用等离子体刻蚀的方法对CoFe水滑石进行了剥离, 制备得到了厚度为0.6 nm的单层CoFe水滑石. 通过XAFS表征发现, 相比于大块CoFe水滑石, 单层CoFe水滑石中Co-O键长减小, Co-Co/Fe键长增加, 并且两个壳层的配位数都有所降低, Debye-Waller因子都有所升高, 由此可以得出单层水滑石层板发生了结构上的扭曲, 并且存在O, Co, Fe空位.

XAFS是研究LDHs纳米结构的一个极其强大的手段, 已经成为精准研究缺陷、键长、键角以及无序度等结构信息必不可少的手段.

2.3 XPS

XPS是用X射线辐射样品, 使原子内层或者价电子受激发产生光电子, 通过测定电子的结合能, 对元素的价态等进行定性分析.

图6 (网络版彩色)被烧复原 $\text{Mg}_x\text{Al-LDH}$ 和 $\text{Ca}_x\text{Al-LDH}$ 及其XAFS表征. (a) re- $\text{Mg}_x\text{Al-LDH}$ 和re- $\text{Ca}_x\text{Al-LDH}$ 的结构示意图; re- $\text{Ca}_x\text{Al-LDH}$ 的Ca边XANES谱(b)和EXAFS的傅里叶变换谱(c)^[59]

Figure 6 (Color online) The reconstruction of $\text{Mg}_x\text{Al-LDH}$, $\text{Ca}_x\text{Al-LDH}$ and the XAFS of them. (a) Schematic illustration for the structure of re- $\text{Mg}_x\text{Al-LDH}$ and re- $\text{Ca}_x\text{Al-LDH}$; (b) Ca K-edge XANES spectra; (c) magnitude of k^2 -weighted FT of Ca K-edge EXAFS spectra for re- $\text{Ca}_x\text{Al-LDH}$ ^[59]

2015, Zhang课题组^[44]利用XPS对比了块体NiTi-LDH和单层NiTi-LDH的Ni 2p, 发现两种水滑石均存在Ni³⁺和Ni²⁺两种材料中, 块体NiTi-LDH和单层NiTi-LDH的Ni³⁺比例分别为6%和66%, 单层NiTi-LDH可能是由于水滑石层厚变薄, 产生了更多的氧缺陷而形成NiOOH, 导致了更多的Ni³⁺的生成. 2018年, Wang课题组^[37]通过N₂等离子体处理, 将大块CoFe-LDH剥离成超薄纳米片, 同时实现了氮掺杂, 成功合成了超薄N-CoFe-LDH. 经XPS分析表明, 这种超薄N-CoFe-LDH在779.9和710.6 eV出现Co³⁺-OH的Co 2p_{3/2}峰和Fe²⁺-OH的Fe 2p_{3/2}峰, 这可能是由于等离子体轰击产生的缺陷以及Fe³⁺-OH在N₂氛围下还原造成的.

2.4 PAS

PAS是利用正电子在物质中的湮灭辐射, 研究物质内部微观结构、电子动量分布及缺陷态等信息的一种表征手段, PAS可应用于LDHs缺陷态的研究中. Li课题组^[53]将PAS用于超薄CoAl-LDH负载于GO的研究中, 结果表明, 这种复合材料存在一种新的单一钴空位. 2015年, Zhang课题组^[58]合成了超薄的ZnAl-LDH, 其正电子湮灭寿命分为3段, 最长的湮灭时间约2.5 ns, 可能是材料中的大孔产生的寿命; 最短的湮灭时间, 约200 ps为较小空位或缺陷所产生; 另外, 500 ps的湮灭时间为表面的氧缺陷等所产生. 通过对比块体和超薄的ZnAl-LDH的正电子湮灭数据发现, 超薄材料中有更多的表面缺陷. 此外, 在超薄的CuCr-LDH和ZnCr-LDH中也发现类似的规律^[19]. 该方法为比较LDHs的不同种类缺陷的相对浓度提供了机会.

2.5 穆斯堡尔谱

穆斯堡尔谱是通过测量 γ 射线的无反冲共振发射和吸收的强度变化, 来反应材料内部的物理、化学(如价态、配位)等微观结构信息的一种测试方法. 在LDHs的研究中, 穆斯堡尔谱主要集中于Fe基LDHs及其衍生物的结构研究中. 2015年, Jin课题组^[62]利用原位穆斯堡尔谱首次观测到在正电压下NiFe-LDH中的Fe³⁺会被氧化为Fe⁴⁺, 且这种Fe⁴⁺会稳定地存在于层状的NiOOH中(图7).

2.6 理论计算

理论计算有助于人们更加深入地认识“构效关系”,

使用密度泛函理论对LDHs的性能进行分析, 已有不少报道^[10,59,63,64].

2017年, Wei课题组^[65]设计了14种过渡金属基水滑石材料, M^{II}_nM^{III/IV}-A-LDH(M^{II}=Mg, Co, Ni, Cu, Zn; M^{III}=Cr, Fe; M^{IV}=Ti; n=2, 3, 4; A=Cl⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻), 计算了其能带结构(图8)、电子态密度、功函数、能带边缘位置、表面能等电子结构性质. 通过比较这14种LDHs的光催化析氧驱动力和过电势, 发现部分水滑石体系能通过析氧驱动力克服过电势, 即不需要外加电压即可自发进行反应. 进一步地, 析氧实验结果表明, Ni₂Cr-Cl-LDH水滑石表现出最好的电催化析氧(OER)活性(产O₂速率为1037 $\mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$).

3 超薄/超小水滑石的应用

调变LDHs的粒径尺寸和厚度, 可以从根本上调节材料内在的微观结构和电子结构, 从而影响其物理化学性能. 例如, 小的横向尺寸和超薄的厚度赋予了LDHs大的比表面积和充分暴露的活性位点, 从而在催化反应中显示了突出的性能; 将LDHs控制在几层甚至单层的厚度可以使电子限域在二维平面上, 从而使LDHs有望在电子器件上得到应用; 单层厚度使得LDHs具有最大的机械灵活性和光学透明度, 从而使它们在制造高柔性透明电子器件及光电设备方面具有广阔的前景. 基于上述独特的结构特点, 多种超薄/超小LDHs功能层状结构材料在多个领域得到广泛的应用, 例如, 催化、吸附、光学、气体阻隔、生物、传感、医药、磁学等.

3.1 LDHs的催化性能

LDHs层间阴离子可调、层板元素可变、晶粒尺寸和大小可变. 丰富的可调变性使得LDHs的缺陷结构、能带结构、电子结构也可以实现精确的调控, 从而使得LDHs成为一类明星催化材料, 在光催化、电催化、热催化都有广泛的应用^[66-68].

3.1.1 LDHs的光催化性能

由于具有晶粒尺寸和层板厚度可调且易于合成的特点, LDHs已经成为非常有发展潜力的光催化剂^[10]. 2009年, Garcia课题组^[69]首次将ZnTi-LDH, ZnCe-LDH和ZnCr-LDH用于可见光条件下(570 nm)的光解水产氧, 氧气的量子产率高达60.9%. 随后, Zhang课题组^[58]发展了一系列超薄的或粒径超小的LDHs应用于光催化反应中. 例如, 2015年, Zhang课题组^[19]利用反向微乳

图7 (网络版彩色) 穆斯堡尔谱对NiFe-LDH的研究. (a) NiFe-LDH以及氢氧化铁的CV图; (b)~(j) 不同电压下的Fe的穆斯堡尔谱, 开路电压在1.49, 1.62, 以及1.76 V^[62]

Figure 7 (Color online) The Mössbauer spectroscopy study of NiFe-LDH. (a) CVs of NiFe layered oxyhydroxide and hydrous Fe oxide electrocatalysts. (b)~(j) The operando experiments with Mössbauer spectra collected at open circuit at 1.49, 1.62, and 1.76 V^[62]

法合成厚度约为2.7 nm的超薄ZnAl-LDH. 由于这种超薄结构存在大量的缺陷和氧空位, 使得该LDH在光催化CO₂还原反应中显示出了优异的性能. 2017年, 通过成核-晶化隔离法成功制备了一系列M^{II}M^{III}-LDH(M^{II} = Mg, Zn, Ni, Cu; M^{III} = Al, Cr)纳米片光催化剂(厚度2.4~2.7 nm), 并将其应用于光催化合成氨反应中. 超薄LDH纳米片由于含有较多缺陷, 增强了对N₂分子的吸附和光生电子的转移, 从而促进了NH₃的有效合成(特别是CuCr-LDH纳米片, 在500 nm处量子产率可以达到~10%). 2011年, Hwang课题组^[70]通过层层组装法将ZnCr-LDH和层状TiO₂层层堆叠起来, 得到的复合材料具有很强的可见光吸收性能, 并且展示了优良电子耦合性能. 该种复合材料在可见光下具有优异的光解水产氧性能. Shao等人^[71]在ZnO纳米棒阵列表面生长CoNi-LDH, 通过调变合成条件成功得到了粒径尺寸和形貌均一的多级结构核壳式复合纳米阵列材料. 其中, CoNi-LDH纳米片之间相互交错的垂直生长于ZnO表面, 所得LDH的直径约为75 nm, 厚度约为15 nm. 半导体金属氧化物复合材料表现出显著增强的光电分解水性能. 相比于单一的金属氧化物纳米阵列, 复合阵列具

有更高的光电化学分解水效率和稳定性.

3.1.2 LDHs的电催化性能

基于LDHs存在多种可调变因素, 例如, 主体层板的层数(厚度)和大小、层板金属种类、层间阴离子种类和数量等, 使其在电催化领域得到广泛的应用并有望取代当前性能最优的贵金属催化剂.

Song和Hu^[72]通过剥层法合成了单层CoCo-LDH, NiCo-LDH和NiFe-LDH. 相比于大块水滑石, 单层水滑石显著提高了电催化析氧性能, 这主要归因于剥层带来的活性位点数量的增多和更高的电导率. Wang课题组^[35~37]利用等离子体轰击法将块体LDHs剥离成超薄或单层的LDHs, 一方面通过等离子体轰击, 在LDHs层板上引入更多的氧空位和金属空位活性位点, 氧空位和金属空位的存在可以显著降低电催化析氧反应的中间体(OH*, O*, OOH*)的吸附能, 改善中间体的反应能垒, 提高电催化析氧性能; 另一方面形成的LDHs大的横向尺寸和薄的层厚可以提高反应底物的可接近性, 从而显著提高LDHs电催化析氧反应效率. 2018年, Sun课题组^[73]报道了厚度约为4.8 nm的NiFeV-LDH, 该LDH在电催化析氧反应中显示了优异的性能, 电流密

度为 20 mA cm^{-2} 时的过电位仅为195 mV. DFT计算表明, 钒元素的引入改变了水滑石层板电子结构, 提高了导电性且影响了电子传输, 从而促进了电催化析氧反应活性的提高. 同年, 该课题组又发展了厚度仅为2.4 nm的超薄 Fe^{2+} -NiFe-LDH. 在LDH结构中, 三价金属被二价金属原子包围并原子级隔离, 利用一部分 Fe^{2+} 来替代 Ni^{2+} , Sun课题组^[74]成功合成了 Fe^{2+} -NiFe-LDH, XAFS和DFT揭示, 在Ni定位引入Fe原子将形成Fe-O-Fe, 由此实现了在低过电位条件下稳定高价态金属位点, 并实现OER催化活性的大幅提升, 高价态金属位点(如 Fe^{4+})是NiFeOER催化剂中可能的活性位点. 该催化剂在电流密度为 10 mA cm^{-2} 时, LDH的电催化析氧过

电位仅为195 mV. 这些研究表明, 通过改变LDHs主体层板的厚度和粒径, 可以引入更多的活性位点, 提高电导率, 加速电子传递, 从而提高电催化性能.

Song课题组^[56]通过一步法合成了单原子Ru负载的单层NiFe-LDH($\text{Ru}_1/\text{mono-NiFe}$), 通过XAFS, STEM以及DFT证明了单原子Ru通过与3个O原子配位负载在NiFe-LDH的Fe原子上方(图9). $\text{Ru}_1/\text{mono-NiFe}$ 对水合肼点氧化反应展示了高效的催化活性. DFT计算表明, Ru原子中未成对电子对水合肼电催化中的中间体具有稳定作用, 从而降低了反应决速步骤的反应势垒, 促进了反应进行. 2018年, Zhang课题组^[75]通过电沉积法成功地将单原子Au负载在NiFe-LDH纳米薄片上($\text{sAu}/\text{NiFe-LDH}$), Au的负载量为0.4 wt%, $\text{sAu}/\text{NiFe-LDH}$ 的电催化析氧活性比单纯的NiFe-LDH提升了6倍, 并且具有更小的塔菲尔斜率. 他们通过构建理论模型, 发现催化剂优异的性能可能是来源于Au对于层板电荷的修饰, 引起Fe位点以及周围原子电荷的重新分布, 从而优化了电催化析氧中间产物在Fe位点的吸附能, 促进反应性能的提高.

2017年, Zhou等人^[76]成功地以水滑石为前体合成了CoNi硫化物纳米薄片阵列, 该材料在水滑石的水合肼电催化氧化反应中展示了优异的活性. 这归因于CoNi硫化物表面优异的脱氢性能, 极大地提高了电子传输能力以及核-壳纳米结构优良的离子传输能力, 并且该方法为其他金属硫化物的制备提供了借鉴(图

图8 (网络版彩色) $\text{M}^{\text{II}}_n\text{M}^{\text{III/IV}}\text{-A-LDHs}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr, Fe}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}$; $n = 2, 3, 4$; $\text{A} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}$) 的电子态密度, 虚线为费米能级^[65]

Figure 8 (Color online) Total density of states (TDOS) and partial density of states (PDOS) for the $\text{M}^{\text{II}}_n\text{M}^{\text{III/IV}}\text{-A-LDHs}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mg, Co, Ni, Cu, Zn}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr, Fe}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Ti}$; $n = 2, 3, 4$; $\text{A} = \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}$). The Fermi level is displayed with a dashed line^[65]

图9 (网络版彩色)由一步共沉淀法得到的 $\text{Ru}_1/\text{mono-NiFe}$ 的示意图^[56]

Figure 9 (Color online) Schematic illustration of $\text{Ru}_1/\text{mono-NiFe}$ as obtained using a one-step coprecipitation method^[56]

10)^[77]. 2018年, Li等人^[78]利用电化学活化方法, 将LDH作为多阳离子超级电容器用于金属离子(Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+})的可逆储存. 实验发现, 通过电化学活化, LDH产生了丰富的H空位, 促进了金属离子的嵌入, 使得活化的LDH表现出高电容与循环稳定性. 该工作为阳离子嵌入型超级电容器的开发提供了新方法.

3.1.3 LDHs的热催化性能

LDHs作为热催化材料也得到了广泛的应用. Tokudome等人^[48]将粒径大小控制在7.8 nm的NiAl-LDH应用到Knoevenagel缩合反应和烯烃环氧化反应中, 在温和条件下实现了反应物的高转化率和产物的高选择性. 2017年, Feng课题组^[53]通过剥层组装法, 将超薄的CoAl-LDH与氧化石墨烯进行组装, 并将该组装材料应用于苯甲醇的氧化反应. 相比于块体LDH, 超薄LDH具有丰富的空位缺陷, 使其对苯甲醇的氧化活性大大增强. 通过控制LDHs的粒径大小, 也可以调变其插层性能. Song课题组^[7,79-82]利用三羟基氨基甲烷(THAM)修饰主体层板的策略, 将MgAl-LDH的粒径控制在20~50 nm, 通过离子交换法将多金属氧酸盐插层到LDH层间, 发展了一系列高效的多酸插层LDHs催化材料(图11(a)). 这类多功能材料, 在脱硫脱氮、醛类的氧化串联反应、染料降解、精细化学品合成等反应中显示了优异的催化性能(图11(b)).

图10 (网络版彩色)由LDHs前体衍生而来的过渡金属合金、氧化物、硫化物、氮化物和磷化物的示意图^[77]

Figure 10 (Color online) Schematic presentation of transition metal alloys, oxides, sulfides, nitrides and phosphides derived from LDHs precursors^[77]

3.2 LDHs的吸附性能

基于LDHs层间阴离子种类和数量可调、主体层板的正电性和碱性可调, 利用离子交换作用、静电作用、表面物理吸附作用和酸碱中和作用来吸附阴离子已经得到广泛的应用.

Mizuno课题组^[47]采用主体层板修饰策略, 将MgAl-LDH的粒径控制在10 nm, 修饰后的LDHs增大了层间碳酸根阴离子的可交换性, 在吸附 Br^- , HAsO_4^{2-} 和 SeO_4^{2-} 有害阴离子中显示了优异的去除效果. 近几年, Kanatzidis课题组^[83-86]发展了一系列LDHs基吸附材料. 2015年, 利用 S_x -MgAl-LDH吸附水中的碘, 其最大吸附量能达到152 wt%^[83]. 2016年, 他们将2~10 μm 的 S_x -MgAl-LDH用于吸附 UO_2^{2+} 离子, 获得了显著的吸附效果^[84]. 同年, 他们将MgAl-MoS₄-LDH用于吸附溶液中的重金属离子(例如 Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ 和 Hg^{2+} 等), 对金属离子的选择性如下: Co^{2+} , Ni^{2+} , $\text{Zn}^{2+} < \text{Cd}^{2+} \ll \text{Pb}^{2+} <$

图11 (网络版彩色)Tris-LDH-PW₁₂纳米复合材料合成制备的示意图(a)^[79]和Tris-LDH-X(PW₉)₂催化氧化脑文格碱催化反应示意图(b)^[82]

Figure 11 (Color online) Schematic illustration of the synthetic procedure of Tris-LDH-PW₁₂^[79] (a) and reaction pathway of the oxidation Knoevenagel condensation reaction catalyzed by Tris-LDH-X(PW₉)₂^[82] (b)

$\text{Cu}^{2+} < \text{Hg}^{2+} < \text{Ag}^{+}$, 将金属离子的浓度控制在5 ppb(part per billion)以下^[85]; 2017年, 他们将MgAl-MoS₄-LDH同时用于吸附有害阴离子([HSeO₃]⁻, [SeO₃]²⁻和[SeO₄]²⁻)和重金属离子(Hg²⁺, Cu²⁺和Cd²⁺), 吸附量可达400 mg/g以上^[86]. 除了吸附溶液中的有害离子, LDHs基吸附材料也可以用于吸附CO₂气体, 推动CO₂减排. Wang课题组^[87,88]利用静电自组装法将单层的Mg₃Al-LDH分别与氧化石墨烯(GO)和碳纳米管(CNT)组装形成复合材料, 并探究其吸附CO₂性能. 在经过22个吸脱附循环后, 复合材料仍显示了很好的吸附CO₂效果, 表明这些复合材料都具有较好的循环使用性能. 以上的研究将LDHs基吸附材料推向了一个更广阔的空间.

3.3 LDHs的光学性能

Yan等人^[89]利用层层组装法, 将剥层后的LDHs纳米片与聚对亚苯阴离子(APPP)组装形成不同组装层数($n=1\sim30$)的超薄膜(APPP/LDHs)_n, 该膜的荧光强度和蓝光亮度都随着组装层数的增长而增强. 2011年, Yan等人^[90]将剥层后的MgAl-LDH分别/同时与不同的发光功能的离子对(双(*N*-甲基吡啶)@聚乙烯醇磺酸盐, BNMA@PVS)和阴离子(聚对亚苯(APPP)、聚对苯乙炔(APPV)和聚噻吩(APT))进行组装, 得到一系列多色发光复合材料(双色: 蓝/绿、红/蓝、红/绿和蓝/橙; 三色: 红/蓝/绿). 通过科学设计发光阴离子的组合, 可以精准调控材料的发光波长和强度, 使得多色发光复合材料的发光范围覆盖大部分可见光谱区域. 因此, 该工作在发光和多色偏振荧光等显示和光电器件领域具有巨大的发展潜力. 除了调变LDHs层间的阴离子来调节复合材料的光学性能, 层板上负载贵金属团簇也可以实现复合材料的发光性能. 2015年, Tian等人^[91]利用LDHs层板的限域效应将金纳米团簇(Au NCs)锚定至单层的LDH纳米片上, 形成Au NCs/LDH组装单元, 再将此组装单元通过层层组装形成(Au NCs/LDH)_n超薄膜. 由于LDH纳米片的限域效应和锚定作用显著地增强Au(I)单元的发光, 该薄膜显示了良好的温度依赖性光致发光(PL)和电化学发光(ECL)性能. Song课题组^[92]利用层层组装技术将荧光性能较好的Na₃[EuW₁₀O₃₆]·32H₂O(EuW₁₀)与剥离得到的单层LDH纳米片进行组装得到复合薄膜材料图(图12(a)). 该薄膜材料具有良好的结构及荧光性能, 其荧光颜色也可通过改变组装的厚度来调变, 当层数从3层逐渐组装增多时, 荧光光谱没有出现红移和蓝移, 表明在组装过程中层间阴离

子没有发生团聚(图12(b)).

以LDHs为主体, 光活性物种为客体, 经插层组装和剥层组装构筑的新型无机/有机超分子光功能粉体与薄膜材料具有单色发光、多色发光、偏振荧光、双光子发射、近红外吸收与发光、智能响应荧光变色等光学性能. 并且, 可以通过改变主/客体相互作用、客/客体相互作用, 解决此类光功能材料的可控组装和发光性能优化及调控中的科学问题, 为新型超分子结构光功能材料的发展提供了新的研究思路, 奠定了理论和实践基础. 然而, 这类功能材料也存在组装步骤和过程繁琐等不足之处.

3.4 生物应用等

通过调变LDHs的粒径大小和厚度也可以影响其在能源和生物医药等方面的性能. 对于生物医药中的无机纳米载体, 其粒径大小、表面电荷等性质对其靶向的实现有着重要的作用.

当LDHs粒径分布在80~200 nm且形成均一稳定的胶体体系时, 它更易于在肿瘤部位富集. Park等人^[93]选取了有机染料异硫氰酸荧光素(FITC)以及异硫氰酸罗丹明B(RITC)与MgAl-LDH结合, 应用于细胞成像. 他们研究了两种不同尺寸的LDHs在细胞内的运输途径, 总结了LDHs的尺寸效应在其作为药物载体时的作用. Mei等人^[94]利用单层水滑石高的比表面和优异的物理化学性能, 锚定和运输抗癌药物阿霉素, 其负载容量高达3.6 mg mg⁻¹. 结构表征和理论计算表明, 阿霉素分子在LDH表面均匀分布, 并且所制备的复合材料与正常细胞具有良好的生物相容性. 2018年, Mei等人^[95]利用Gd掺杂的单层LDHs作为载体同时负载金纳米团簇和Ce6(光敏化剂), 所得的复合材料具有强的荧光量子产率(18.5%), 在核磁共振成像上具有潜在的应用价值. 此外, 他们在Gd掺杂的单层LDHs上同时负载阿霉素和吲哚菁绿, 其负载量和包覆效率分别达到797.36%和99.67%. 该复合材料显示出了pH调控释放和近红外辐射诱导释放的特性, 在刺激药物释放、活体双模成像(近红外荧光核磁共振成像)、肿瘤部位分布轮廓的非侵入可视化等的控制药物传输和肿瘤治疗中具有广阔前景^[96].

4 总结和展望

人们通过开发新的合成方法和策略实现了对LDHs的晶粒尺寸和层板厚度的调控, 成功合成了一系

图 12 (网络版彩色)($\text{EuW}_{10}/\text{LDH}$) $_n$ 纳米复合薄膜的组装过程(a), 以及在石英基底上的($\text{EuW}_{10}/\text{LDH}$) $_n$ ($n=3\sim 18$)多层薄膜的UV/Vis吸收光谱图(b)^[92]
Figure 12 (Color online) Schematic representation of the assembly process of the nanocomposite films of ($\text{EuW}_{10}/\text{LDH}$) $_n$ (a) and characterisation of ($\text{EuW}_{10}/\text{LDH}$) $_n$ ($n=3\sim 18$) multilayer UTFs on quartz substrates (b)^[92]

列超薄/超小水滑石. 进一步地, 通过这些调控实现了对LDHs微观结构、电子结构等的调变, 从而影响了LDHs的物理化学性能. 随着纳米技术的进步和发展, 不断有超小超薄的LDHs被合成出来, 这些LDHs往往具有较大的比表面积、较多的活性位点, 较为丰富的缺陷结构. 这种丰富可控的可调变特性, 使得LDHs在催化、生物、电化学、传感、医药等领域展示了强大的生命力.

目前, 水滑石领域仍面临很多问题有待解决. 在合成方面, 更小尺寸的水滑石(<1.5 nm)还有待合成; 在缺陷方面, 不同种类、浓度、性质的缺陷以及不同缺陷种类对于性能的影响仍有待研究; 在性能方面, 随着合成的逐渐精细化, 水滑石有许多新的性能有待开发. 相信在未来, 水滑石基功能材料的基础和应用领域会逐步拓宽, 不同晶粒尺寸、层板厚度、缺陷类型、电子结构的LDHs会受到更加广泛的关注和研究.

参考文献

- 1 Cai X, Luo Y, Liu B, et al. Preparation of 2D material dispersions and their applications. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 6224–6266
- 2 Tan C, Cao X, Wu X J, et al. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chem Rev*, 2017, 117: 6225–6331

- 3 Ma R, Sasaki T. Nanosheets of oxides and hydroxides: Ultimate 2D charge-bearing functional crystallites. *Adv Mater*, 2010, 22: 5082–5104
- 4 Yu J, Wang Q, O'Hare D, et al. Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 5950–5974
- 5 Fan G, Li F, Evans D G, et al. Catalytic applications of layered double hydroxides: Recent advances and perspectives. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7040–7066
- 6 Feng J, He Y, Liu Y, et al. Supported catalysts based on layered double hydroxides for catalytic oxidation and hydrogenation: General functionality and promising application prospects. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 5291–5319
- 7 Omwoma S, Chen W, Tsunashima R, et al. Recent advances on polyoxometalates intercalated layered double hydroxides: From synthetic approaches to functional material applications. *Coord Chem Rev*, 2014, 258–259: 58–71
- 8 Sideris P J, Nielsen U G, Gan Z, et al. Mg/Al ordering in layered double hydroxides revealed by multinuclear NMR spectroscopy. *Science*, 2008, 321: 113–117
- 9 Nishimura S, Takagaki A, Ebitani K. Characterization, synthesis and catalysis of hydrotalcite-related materials for highly efficient materials transformations. *Green Chem*, 2013, 15: 2026–2042
- 10 Zhao Y, Jia X, Waterhouse G I N, et al. Layered double hydroxide nanostructured photocatalysts for renewable energy production. *Adv Energy Mater*, 2016, 6: 1501974
- 11 Yin H, Tang Z. Ultrathin two-dimensional layered metal hydroxides: An emerging platform for advanced catalysis, energy conversion and storage. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 4873–4891
- 12 Wang Q, O'Hare D. Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets. *Chem Rev*, 2012, 112: 4124–4155
- 13 Sharma U, Tyagi B, Jasra R V. Synthesis and characterization of Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide for CO₂ adsorption. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 9588–9595
- 14 Gursky J A, Blough S D, Luna C, et al. Particle-particle interactions between layered double hydroxide nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 8376–8377
- 15 Wang L, Lu Z, Li F, et al. Study on the mechanism and kinetics of the thermal decomposition of Ni/Al layered double hydroxide nitrate. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47: 7211–7218
- 16 Millange F, Walton R I, O'Hare D. Time-resolved *in situ* X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg–Al–carbonate hydrotalcite-like compounds. *J Mater Chem*, 2000, 10: 1713–1720
- 17 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, (5): 485–496
- 18 Zhao Y, Li F, Zhang R, et al. 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
- 19 Zhao Y, Zhao Y, Waterhouse G I N, et al. Layered-double-hydroxide nanosheets as efficient visible-light-driven photocatalysts for dinitrogen fixation. *Adv Mater*, 2017, 29: 1703828–1703837
- 20 Li C, Chen Y, Zhang S, et al. Ni–In intermetallic nanocrystals as efficient catalysts toward unsaturated aldehydes hydrogenation. *Chem Mater*, 2013, 25: 3888–3896
- 21 Li C, Chen Y, Zhang S, et al. Nickel–gallium intermetallic nanocrystal catalysts in the semihydrogenation of phenylacetylene. *ChemCatChem*, 2014, 6: 824–831
- 22 Ma R, Liu Z, Li L, et al. Exfoliating layered double hydroxides in formamide: A method to obtain positively charged nanosheets. *J Mater Chem*, 2006, 16: 3809–3813
- 23 Adachi-Pagano M, Forano C, Besse J P. Delamination of layered double hydroxides by use of surfactants. *Chem Commun*, 2000, (1): 91–92
- 24 Hibino T, Jones W. New approach to the delamination of layered double hydroxides. *J Mater Chem*, 2001, 11: 1321–1323
- 25 Leroux F, Adachi-Pagano M, Intissar M, et al. Delamination and restacking of layered double hydroxides. *J Mater Chem*, 2001, 11: 105–112
- 26 Ma R, Liu Z, Takada K, et al. Synthesis and exfoliation of Co²⁺–Fe³⁺ layered double hydroxides: An innovative topochemical approach. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 5257–5263
- 27 Li L, Ma R, Ebina Y, et al. Positively charged nanosheets derived via total delamination of layered double hydroxides. *Chem Mater*, 2005, 17: 4386–4391
- 28 Liu Z, Ma R, Osada M, et al. 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
- 29 Ma R, Takada K, Fukuda K, et al. Topochemical synthesis of monometallic (Co²⁺–Co³⁺) layered double hydroxide and its exfoliation into positively charged Co(OH)₂ nanosheets. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 86–89
- 30 Liang J, Ma R, Iyi N, et al. Topochemical synthesis, anion exchange, and exfoliation of Co–Ni layered double hydroxides: A route to positively

- charged Co-Ni hydroxide nanosheets with tunable composition. *Chem Mater*, 2010, 22: 371–378
- 31 Chen C, Wangriya A, Buffet J C, et al. Tuneable ultra high specific surface area Mg/Al-CO₃ layered double hydroxides. *Dalton Trans*, 2015, 44: 16392–16398
 - 32 Funnell N P, Wang Q, Connor L, et al. Structural characterisation of a layered double hydroxide nanosheet. *Nanoscale*, 2014, 6: 8032–8036
 - 33 Wang Q, O'Hare D. Large-scale synthesis of highly dispersed layered double hydroxide powders containing delaminated single layer nanosheets. *Chem Commun*, 2013, 49: 6301–6303
 - 34 Erastova V, Degiacomi M T, O'Hare D, et al. Understanding surface interactions in aqueous miscible organic solvent treated layered double hydroxides. *RSC Adv*, 2017, 7: 5076–5083
 - 35 Liu R, Wang Y, Liu D, et al. Water-plasma-enabled exfoliation of ultrathin layered double hydroxide nanosheets with multivacancies for water oxidation. *Adv Mater*, 2017, 29: 1701546–1701552
 - 36 Wang X, Liu Y, Zhang T, et al. Geometrical-site-dependent catalytic activity of ordered mesoporous Co-based spinel for benzene oxidation: *In situ* drifts study coupled with Raman and XAFS spectroscopy. *ACS Catal*, 2017, 7: 1626–1636
 - 37 Wang Y, Xie C, Zhang Z, et al. *In situ* exfoliated, N-doped, and edge-rich ultrathin layered double hydroxides nanosheets for oxygen evolution reaction. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1703363–1703369
 - 38 Wang Y, Zhang Y, Liu Z, et al. Layered double hydroxide nanosheets with multiple vacancies obtained by dry exfoliation as highly efficient oxygen evolution electrocatalysts. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 5867–5871
 - 39 Zhou D, Xiong X, Cai Z, et al. Flame-engraved nickel-iron layered double hydroxide nanosheets for boosting oxygen evolution reactivity. *Small Methods*, 2018, 2: 1800083
 - 40 Wang C J, O'Hare D. Synthesis of layered double hydroxide nanoparticles in a novel microemulsion. *J Mater Chem*, 2012, 22: 21125–21130
 - 41 Hu G, Wang N, O'Hare D, et al. One-step synthesis and AFM imaging of hydrophobic LDH monolayers. *Chem Commun*, 2006, (3): 287–289
 - 42 Hu G, Wang N, O'Hare D, et al. Synthesis of magnesium aluminium layered double hydroxides in reverse microemulsions. *J Mater Chem*, 2007, 17: 2257–2266
 - 43 Wang C J, Wu Y A, Jacobs R M J, et al. Reverse micelle synthesis of Co-Al LDHs: Control of particle size and magnetic properties. *Chem Mater*, 2011, 23: 171–180
 - 44 Zhao Y, Wang Q, Bian T, et al. Ni³⁺ doped monolayer layered double hydroxide nanosheets as efficient electrodes for supercapacitors. *Nanoscale*, 2015, 7: 7168–7173
 - 45 Yu J, Martin B R, Clearfield A, et al. One-step direct synthesis of layered double hydroxide single-layer nanosheets. *Nanoscale*, 2015, 7: 9448–9451
 - 46 Yu J, Liu J, Clearfield A, et al. Synthesis of layered double hydroxide single-layer nanosheets in formamide. *Inorg Chem*, 2016, 55: 12036–12041
 - 47 Kuroda Y, Miyamoto Y, Hibino M, et al. Tripodal ligand-stabilized layered double hydroxide nanoparticles with highly exchangeable CO₃²⁻. *Chem Mater*, 2013, 25: 2291–2296
 - 48 Tokudome Y, Morimoto T, Tarutani N, et al. Layered double hydroxide nanoclusters: Aqueous, concentrated, stable, and catalytically active colloids toward green chemistry. *ACS Nano*, 2016, 10: 5550–5559
 - 49 Zhao Y, Zhang X, Jia X, et al. Sub-3 nm ultrafine monolayer layered double hydroxide nanosheets for electrochemical water oxidation. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703585
 - 50 Lan M, Fan G, Yang L, et al. Significantly enhanced visible-light-induced photocatalytic performance of hybrid Zn-Cr layered double hydroxide/graphene nanocomposite and the mechanism study. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 12943–12952
 - 51 Peng H J, Zhang Z W, Huang J Q, et al. A cooperative interface for highly efficient lithium-sulfur batteries. *Adv Mater*, 2016, 28: 9551–9558
 - 52 Gastuche M C, Brown G, Mortland M M. Mixed magnesium-aluminium hydroxides. I. Preparation and characterization of compounds formed in dialysed systems. *Clay Miner*, 1967, 7: 177–192
 - 53 Wang Q, Chen L, Guan S, et al. Ultrathin and vacancy-rich CoAl-layered double hydroxide/graphite oxide catalysts: Promotional effect of cobalt vacancies and oxygen vacancies in alcohol oxidation. *ACS Catal*, 2018, 8: 3104–3115
 - 54 Xu L, Wang Z, Chen X, et al. Ultrathin layered double hydroxide nanosheets with Ni(III) active species obtained by exfoliation for highly efficient ethanol electrooxidation. *Electrochim Acta*, 2018, 260: 898–904
 - 55 Kovanda F, Rojka T, Bezdička P, et al. Effect of hydrothermal treatment on properties of Ni-Al layered double hydroxides and related mixed oxides. *J Solid State Chem*, 2009, 182: 27–36
 - 56 Wang Z, Xu S M, Xu Y, et al. Single Ru atoms with precise coordination on a monolayer layered double hydroxide for efficient electrooxidation catalysis. *Chem Sci*, 2019, 10: 378–384
 - 57 Sun Z, Liu Q, Yao T, et al. X-ray absorption fine structure spectroscopy in nanomaterials. *Sci China Mater*, 2015, 58: 313–341
 - 58 Zhao Y, Chen G, Bian T, et al. Defect-rich ultrathin ZnAl-layered double hydroxide nanosheets for efficient photoreduction of CO₂ to CO with water. *Adv Mater*, 2015, 27: 7824–7831

- 59 Bing W, Zheng L, He S, et al. Insights on active sites of CaAl-hydrotalcite as a high-performance solid base catalyst toward aldol condensation. *ACS Catal*, 2018, 8: 656–664
- 60 Xu Y, Wang Z, Tan L, et al. Interface engineering of high-energy faceted $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ heterostructured catalysts derived from layered double hydroxide nanosheets. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 5259–5267
- 61 Xu Y, Wang Z, Tan L, et al. Fine tuning the heterostructured interfaces by topological transformation of layered double hydroxide nanosheets. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 10411–10420
- 62 Chen J Y C, Dang L, Liang H, et al. Operando analysis of NiFe and Fe oxyhydroxide electrocatalysts for water oxidation: Detection of Fe^{4+} by Mössbauer spectroscopy. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 15090–15093
- 63 Bing W, Wang H, Zheng L, et al. A camnal-hydrotalcite solid basic catalyst toward the aldol condensation reaction with a comparable level to liquid alkali catalysts. *Green Chem*, 2018, 20: 3071–3080
- 64 Alidoust N, Toroker M C, Carter E A. Revisiting photoemission and inverse photoemission spectra of nickel oxide from first principles: Implications for solar energy conversion. *J Phys Chem B*, 2014, 118: 7963–7971
- 65 Xu S M, Yan H, Wei M. Band structure engineering of transition-metal-based layered double hydroxides toward photocatalytic oxygen evolution from water: A theoretical-experimental combination study. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 2683–2695
- 66 Zhao Y, Waterhouse G I N, Chen G, et al. Two-dimensional-related catalytic materials for solar-driven conversion of CO_x into valuable chemical feedstocks. *Chem Soc Rev*, 2019, 48: 1972–2010
- 67 Liang H, Ming F, Alshareef H N. Applications of plasma in energy conversion and storage materials. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1801804
- 68 Shao M, Zhang R, Li Z, et al. Layered double hydroxides toward electrochemical energy storage and conversion: Design, synthesis and applications. *Chem Commun*, 2015, 51: 15880–15893
- 69 Silva C G, Bouizi Y, Fornes V, et al. Layered double hydroxides as highly efficient photocatalysts for visible light oxygen generation from water. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 13833–13839
- 70 Gunjakar J L, Kim T W, Kim H N, et al. 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
- 71 Shao M, Ning F, Wei M, et al. Hierarchical nanowire arrays based on zno core-layered double hydroxide shell for largely enhanced photoelectrochemical water splitting. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 580–586
- 72 Song F, Hu X. Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis. *Nat Commun*, 2014, 5: 4477–4486
- 73 Li P, Duan X, Kuang Y, et al. Tuning electronic structure of nife layered double hydroxides with vanadium doping toward high efficient electrocatalytic water oxidation. *Adv Energy Mater*, 2018, 8: 1703341–1703347
- 74 Cai Z, Zhou D, Wang M, et al. Introducing Fe^{2+} into nickel-iron layered double hydroxide: Local structure modulated water oxidation activity. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 9392–9396
- 75 Zhang J, Liu J, Xi L, et al. Single-atom Au/NiFe layered double hydroxide electrocatalyst: Probing the origin of activity for oxygen evolution reaction. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 3876–3879
- 76 Zhou L, Shao M, Zhang C, et al. Hierarchical conical sulfide nanosheet arrays derived from layered double hydroxides toward efficient hydrazine electrooxidation. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604080
- 77 Zhou L, Shao M, Wei M, et al. Advances in efficient electrocatalysts based on layered double hydroxides and their derivatives. *J Eng Chem*, 2017, 26: 1094–1106
- 78 Li Z, Duan H, Shao M, et al. Ordered-vacancy-induced cation intercalation into layered double hydroxides: A general approach for high-performance supercapacitors. *Chem*, 2018, 4: 2168–2179
- 79 Chen Y, Yan D, Song Y F. Tris(hydroxymethyl)aminomethane modified layered double hydroxides greatly facilitate polyoxometalate intercalation. *Dalton Trans*, 2014, 43: 14570–14576
- 80 Chen Y, Yao Z, Miras H N, et al. Modular polyoxometalate-layered double hydroxide composites as efficient oxidative catalysts. *Chem Eur J*, 2015, 21: 10812–10820
- 81 Liu K, Yao Z, Miras H N, et al. Facile immobilization of a lewis acid polyoxometalate onto layered double hydroxides for highly efficient N-oxidation of pyridine-based derivatives and denitrogenation. *ChemCatChem*, 2015, 7: 3903–3910
- 82 Liu K, Xu Y, Yao Z, et al. Polyoxometalate-intercalated layered double hydroxides as efficient and recyclable bifunctional catalysts for cascade reactions. *ChemCatChem*, 2016, 8: 929–937
- 83 Ma S, Islam S M, Shim Y, et al. Highly efficient iodine capture by layered double hydroxides intercalated with polysulfides. *Chem Mater*, 2014, 26: 7114–7123
- 84 Ma S, Huang L, Ma L, et al. Efficient uranium capture by polysulfide/layered double hydroxide composites. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 3670–3677
- 85 Ma L, Wang Q, Islam S M, et al. Highly selective and efficient removal of heavy metals by layered double hydroxide intercalated with the MoS_4^{2-}

- ion. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 2858–2866
- 86 Ma L, Islam S M, Xiao C, et al. Rapid simultaneous removal of toxic anions $[\text{HSeO}_3]^-$, $[\text{SeO}_3]^{2-}$, and $[\text{SeO}_4]^{2-}$, and metals Hg^{2+} , Cu^{2+} , and Cd^{2+} by MoS_4^{2-} intercalated layered double hydroxide. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 12745–12757
- 87 Wang J, Huang L, Zheng Q, et al. Layered double hydroxides/oxidized carbon nanotube nanocomposites for CO_2 capture. *J Ind Eng Chem*, 2016, 36: 255–262
- 88 Wang J, Mei X, Huang L, et al. Synthesis of layered double hydroxides/graphene oxide nanocomposite as a novel high-temperature CO_2 adsorbent. *J Energy Chem*, 2015, 24: 127–137
- 89 Yan D, Lu J, Wei M, et al. Ordered poly(*p*-phenylene)/layered double hydroxide ultrathin films with blue luminescence by layer-by-layer assembly. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 3073–3076
- 90 Yan D, Lu J, Wei M, et al. Heterogeneous transparent ultrathin films with tunable-color luminescence based on the assembly of photoactive organic molecules and layered double hydroxides. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 2497–2505
- 91 Tian R, Zhang S, Li M, et al. Localization of Au nanoclusters on layered double hydroxides nanosheets: Confinement-induced emission enhancement and temperature-responsive luminescence. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 5006–5015
- 92 Xu J, Zhao S, Han Z, et al. Layer-by-layer assembly of $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}] \cdot 32 \text{H}_2\text{O}$ and layered double hydroxides leading to ordered ultra-thin films: Cooperative effect and orientation effect. *Chem Eur J*, 2011, 17: 10365–10371
- 93 Park D H, Kim J E, Oh J M, et al. DNA core@inorganic shell. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 16735–16736
- 94 Mei X, Xu S, Hu T, et al. Layered double hydroxide monolayers for controlled loading and targeted delivery of anticancer drugs. *Nano Res*, 2017, 11: 195–205
- 95 Mei X, Wang W, Yan L, et al. Hydrotalcite monolayer toward high performance synergistic dual-modal imaging and cancer therapy. *Biomaterials*, 2018, 165: 14–24
- 96 Peng L, Mei X, He J, et al. Monolayer nanosheets with an extremely high drug loading toward controlled delivery and cancer theranostics. *Adv Mater*, 2018, 30: 1707389–1707399

Summary for “超薄/超小水滑石的新进展”

Recent advance in ultrathin/ultrasmall layered double hydroxides

Zelin Wang, Yanqi Xu, Ling Tan, Yufei Zhao & Yu-Fei Song*

*State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China** Corresponding author, E-mail: songyf@mail.buct.edu.cn

Layered double hydroxides (LDHs), as a class of anionic intercalation materials, have been widely used in various fields such as photo/electro-catalysis, biology, medicine, etc. With the dramatic development of nanotechnology, LDHs-based multifunctional materials have drawn great attention due to their unique properties. This review particularly focuses on the fine control of the particle size and thickness of LDHs from three different perspectives including synthetic strategy, characteristic method, LDHs application, which may pave a new pathway for the rational design of LDHs-based functional materials.

In this review, there are five individual synthetic methods summarized of ultrathin/ultrasmall LDH. The first one is involving separate nucleation and aging steps. LDHs have been prepared by the rapid mixing of the precursor solutions at the nucleation step and followed by a separate aging step. Moreover, the size distribution of LDH is narrow. The second method is exfoliation of LDHs through chemical agents such as formamide, acetone, alcohol or plasma. LDHs can be exfoliation into a thin layer or even a single layer. This method provides a new type of nanosheet with ultimate two-dimensional anisotropy and positive charge. The third method is the reverse microemulsions, which can be used to control the nucleation and growth of LDHs. The size can be precisely controlled between 30–200 nm by this method. The fourth is one step method. By introducing a layer growth inhibitor, the interactions between neighboring layers have been wakened and thus we can directly synthesize LDHs single-layer nanosheets. This facile one-step method offers significant savings in both cost and time; The fifth method is synthesis of LDHs with base materials (graphene oxide, nitrogen-doped graphene) by the surface confinement effect, and the size of LDHs synthesis by this method is 5–6 nm.

To date, many advanced characterization methods have been used to give a better understanding of the LDHs structure and reaction mechanism. X-ray absorption fine structure spectroscopy (XAFS) is widely used to obtain structural information of LDHs that include the bond length, valence state, defect structure and structural disorder. In addition, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) has been used to probe information of LDHs about structural evolution and valence state through changing binding energy. Besides, positron annihilation spectrometry (PAS) is a well-established technique to convey information on the local electronic environment in LDHs and can give insight into the defect characteristics even at atomic scales. Mössbauer spectroscopy has been used to probe the iron-based LDHs cause it can provide a unique means by which to probe the Fe sites in these LDHs. What count is, DFT calculations have been applied to elucidate the reaction mechanism and exploration of the structure-property relationships of LDHs. With the advancement of technology, DFT calculation may provide more useful information and thereby guide the experiments.

Through changing the particle size and thickness of LDHs, we can control the microstructure and electronic structure of LDH which plays an important role to influence the chemical and physical properties. A variety of ultrathin/ultrasmall LDHs functional materials have been used in within many fields such as catalytic property, adsorption property, optical property and biological application, etc. It is believed that in the future, the foundation and application fields of hydrotalcite-based functional materials will be more extensive. LDHs with different grain sizes, layer thicknesses, defect types, and electronic structures will receive more extensive attention and research.

layered double hydroxides, size control, thickness control, ultrasmall, ultrathindoi: [10.1360/TB-2019-0650](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0650)