

类水滑石制备及其功能改性的研究进展

杨敏^{1,2}, 刘淑贤^{1,2}, 聂轶苗^{1,2}, 王玲^{1,2}, 王龙^{1,2}

(1.华北理工大学 矿业工程学院, 河北 唐山 063210; 2.河北省矿业开发与安全技术重点实验室,
河北 唐山 063210)

摘要: **目的** 为了探索类水滑石的低成本制备方法及插层改性增加其新功能的方法, 提出类水滑石制备及其功能改性的环保新方向。**方法** 基于类水滑石的常规制备方法以及矿物原料和固废制备类水滑石的方法, 综述类水滑石常规制备方法的优缺点, 同时综述增强阻燃性能、吸附性能、催化性能、润滑性能、光催化、抗菌抗肿瘤、抗紫外线等性能的类水滑石的功能改性方法。**结论** 认为目前类水滑石制备及改性应加强2个方面的研究: 利用矿物原料和钢渣、矿渣、粉煤灰等固体废弃物直接制备类水滑石, 以降低其制备成本; 利用水滑石和类水滑石的层状结构, 以及层间阴离子的可交换的特性, 加强其多种性能的改性。

关键词: 类水滑石; 制备方法; 固体废弃物; 阴离子插层; 功能改性

中图分类号: TQ426.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2022)11-0089-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.11.012

Preparation and Functional Modification of Hydrotalcite-like Compounds

YANG Min^{1,2}, LIU Shu-xian^{1,2}, NIE Yi-miao^{1,2}, WANG Ling^{1,2}, WANG Long^{1,2}

(1. College of Mining Engineering, North China University of Science and Technology, Hebei Tangshan 063210, China;
2. Key Laboratory of Mining Exploitation and Security Technology of Hebei Province, Hebei Tangshan 063210, China)

ABSTRACT: In order to explore the low-cost preparation method of hydrotalcite-like compounds and the method of intercalation modification to increase its new functions, and the new environmental protection direction of preparation and functional modification of hydrotalcite-like compounds was proposed. By reviewing the conventional preparation methods of hydrotalcite-like compounds and the preparation hydrotalcite-like compounds with mineral materials and solid waste, the advantages and disadvantages of conventional preparation methods of hydrotalcite-like compounds are analyzed, and it summarizes the functional modification methods of hydrotalcite-like compounds to enhance the properties of fire-retardant, adsorption, catalysis, lubrication, photocatalysis, antibacterial, anti-tumor and anti-ultraviolet. At present, the preparation and modification of hydrotalcite-like compounds should be studied in two aspects: one is to directly prepare hydrotalcite-like compounds using mineral materials and solid wastes such as steel slag, slag and fly ash to reduce the preparation cost; the other is to use the layered structure of hydrotalcite and hydrotalcite-like, as well as the characteristics of interlayer anions exchangeable, to strengthen the modification of its various properties.

KEY WORDS: hydrotalcite-like; preparation method; solid waste; anion intercalation; functional modification

收稿日期: 2021-07-17

基金项目: 国家自然科学基金(52004091); 河北省自然科学基金(E2019209494); 唐山市科技计划(19150210E, 19130223g, 19130216g); 唐山市工业固体废物清洁利用基础创新团队项目(19130207C)

作者简介: 杨敏(1997—), 男, 华北理工大学硕士生, 主攻矿物材料。

通信作者: 刘淑贤(1970—), 女, 博士, 华北理工大学教授, 主要研究方向为矿物材料。

类水滑石 (Hydrotalcite-Like Compounds, HTLCs) 是一种多层金属氢氧化物, 表面为双层金属阳离子, 中间插层是带负电的阴离子, 其表面的阳离子可以被离子半径相近的金属阳离子取代, 而由于类水滑石层板间的阴离子的可交换性, 可对其进行插层改性, 改性后的类水滑石可以作为抗肿瘤材料、抗菌材料、光催化材料、吸附材料、催化剂、阻燃材料和紫外线阻隔材料。文中总结类水滑石的制备和改性方法, 同时也为水滑石的制备和改性的

方向提出一些观点。

1 类水滑石的制备方法

1.1 常规制备方法

类水滑石有多种制备方法, 如离子交换法、共沉淀法、焙烧还原法等原料为纯物质的制备方法, 其制备工艺及优缺点见表 1, 结构示意图见图 1。

表 1 常规制备类水滑石
Tab.1 Conventional preparation of hydrotalcite-like compounds

制备方法	制备工艺	优点	缺点
离子交换法 ^[1]	利用类水滑石层间阴离子可交换的特点, 将所需阴离子和已制备的类水滑石进行离子交换得到所需阴离子插层	可以通过离子交换性制备不同阴离子插层的类水滑石	前体的无机阴离子交换能力和体积大小均低于所需阴离子
共沉淀法 ^[2-7]	通过混合金属盐溶液和碱金属氢氧化物反应。将含不同价态的金属盐溶液与碱中和形成混合溶液, 在一定温度下晶化, 离心洗涤后得到类水滑石晶体	制备的类水滑石种类广泛; 半径相似的阳离子都能用作原料合成; 调节层间阴离子的种类; 合成周期短, 应用广泛; 用不同的阴阳离子可以制备不同种类的类水滑石	难以控制晶化制成类水滑石的时间, 后期处理相对麻烦
焙烧还原法 ^[8-11]	根据“记忆效应” ^[2] , 将焙烧后的金属氧化物放入充满惰性气体的层间阴离子溶液中, 在一定温度和原晶体结构未被破坏下, 即可恢复原有层状结构 ^[3]	阴离子不同可以增加水滑石的种类; 对于不同种类水滑石的制备有良好的效应	温度过高会破坏类水滑石的层状结构导致无法复原; 类水滑石的结晶度不佳、晶体物相单一
水热法 ^[12-19]	将二价和三价阳离子的酸解液与碱溶液混合, 沉淀物放入高压反应釜, 在一定温度下进行陈化, 过滤洗涤至中性, 干燥后进行研磨	无需高温处理, 具有较高的晶体完整性; 可实现对氢氧化过程中过渡金属氧化态的控制; 全程不需要人为操作, 能耗低, 价格低廉	只适合做碳酸根插层的类水滑石; 需要控制制备过程中的温度和反应釜中的压强
成核晶化法 ^[20-21]	用一定速度将混合的盐溶液和碱溶液添加到成核反应器中, 充分接触后、碰撞成核, 再将得到的液体在一定的温度和压力下晶化, 最后离心、洗涤和干燥即可得到所需的类水滑石	操作简单、反应时间短、品质相对均匀	合成类水滑石时无法控制气氛, 只能制备碳酸根插层类水滑石
改进尿素法 ^[22-24]	将尿素作为沉淀剂, 利用尿素在受热过程中缓慢分解来提高溶液中的 pH 值的特点来保持溶液的 pH 稳定, 在一定温度下晶化, 过滤后干燥研磨	结晶度好、尺寸均匀、晶格参数良好; 类水滑石颗粒尺寸较大, 一般可达微米级	制备过程较为复杂, 控制变量较多

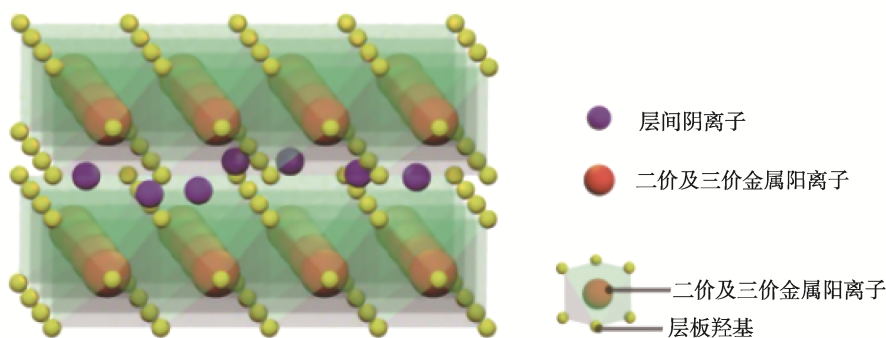


图 1 类水滑石结构

Fig.1 Schematic diagram of hydrotalcite like structure

聂凡贵等^[25]使用废弃的菠菜叶作为原料, 采用共沉淀法制备焙烧态 Mg-Fe 类水滑石改性的生物炭的复合材料。实验结果表明, 所制备的焙烧态生物炭复合材料具有良好的层状结构, 使用吸附动力学方程进行拟合发现对磷酸盐的吸附量最大可达到 115.10 mg/g, 吸附性能相较于原始炭提高了 75%。

杜仙格等^[6]通过共沉淀法制备 Co-Cu-Fe 类水滑石, 用于催化过硫酸氢钾复合盐 (PMS) 来降解水体中的苯酚, 在不同的 pH 值、Co-Cu-Fe 类水滑石投加量、PMS 用量等条件下来测试对苯酚降解效率的影响。实验发现, 在 pH 为中性、Co-Cu-Fe 类水滑石催化剂的质量浓度为 0.2 g/L、PMS 的浓度为 2.5 mmol/L、苯酚质量浓度为 50 mg/L 的条件下处理 60 min, 对苯酚的去除率最高可达到 96%。

1.2 矿物原料制备类水滑石

类水滑石的制备也可用矿物原料以及固体废弃物作为原料, 利用酸溶法溶出矿物原料及固废中的金属离子, 然后用共沉淀法制备类水滑石, 该方法较纯物质制备类水滑石成本低。含有钙镁等金属离子的矿物可作为类水滑石制备的原料, 如白云石、菱镁矿等。

白云石为含有钙、镁的碳酸盐矿物, 白仟等^[26]将白云石粉末、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 HNO_3 放入锥形瓶中, 在温度为 60 °C 条件下, 反应 4 h 制备溶液 I。白云石分解产生的二氧化碳进入 NaOH 中形成溶液 II。将溶液 I、溶液 II 以 8 ~ 10 mL/min 的流速滴入密封室内, 研究结果证明, 在 60 °C 条件下进行酸溶解, OH^- 与 $(\text{Mg}^{2+} + \text{Al}^{3+})$ 的物质的量比为 3.5 : 1, 且晶化温度和晶化时间分别为 120 °C 和 18 h 为最佳。制得的类水滑石为规则的六边形片状, 结晶度较高。

菱镁矿主要成分为 MgCO_3 , 张悦等^[27]将天然的菱镁矿作为原料, 采用尿素法制备 Mg-Al 类水滑石, 在 700 °C 充满惰性气体的环境下进行高温煅烧, 煅烧时间为 0.5 h, 将所得氧化镁作加入硝酸, 制得硝酸镁溶液, 然后按硝酸镁和硝酸铝的 $n(\text{Mg}) : n(\text{Al}) = 2$ 加入相应的硝酸铝, 按 $n(\text{尿素}) : n(\text{NO}_3^-) = 3$ 来添加尿素。将其置于圆底烧瓶中升温至 90 °C, 动态晶化 11 h, 随后进行静态晶化, 时长维持在 18 h, 使用抽滤机进行抽滤后将所得的样品用超纯水进行多次洗涤, 洗涤后放置在温度 90 °C 下进行干燥, 得到所需样品。

1.3 固废制备类水滑石

1.3.1 钢渣为原料

钢渣是炼钢废渣, 其主要含有钙、镁、铁、铝等金属元素, 可通过酸溶法将金属离子溶出, 然后用共沉淀法制备类水滑石。

王林等^[28]用钢渣的酸解液为原料, 加入 NaOH

溶液, 将 pH 值控制在 10.5 ~ 11.0, 通过共沉淀法合成 Ca-Mg-Al 类水滑石。所得的反应物在 75 °C 晶化, 晶化时长为 24 h, 过滤后的固体在 75 °C 干燥, 研磨后即得到所需的 Ca-Mg-Al 的类水滑石粉末。

王晨晔^[29]采用共沉淀法, 使用醋酸对钢渣进行浸出实验, 在钢渣的醋酸浸出液中加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 持续搅拌一段时间后, 当 pH=12 后继续搅拌半小时后得到所需的悬浮液, 将其放入反应釜中, 反应结束后进行陈化, 陈化时温度控制在 150 °C, 陈化时间为 16 h, 然后抽滤, 所得滤饼洗涤至中性后干燥 12 h, 研磨得到 Ca-Mg-Al-Fe 类水滑石。

王路闯等^[30]对钢渣进行粉磨, 粉磨粒径控制在 0.125 ~ 0.25 mm, 将粉磨后的钢渣放在 120 °C 下进行干燥, 干燥时间为 12 h。随后将其加入硫酸中进行酸解, 酸解时间为 2 h, 酸解液进行抽滤, 将所得的滤液用质量分数为 30% 的 H_2O_2 将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 将氧化后的滤液作为母液, 取一定量的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 使 $\text{Fe}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$ 的物质的量比为 0.2 ~ 0.33, 用 NaOH 调节 pH 值至 11.5, 陈化 24 h, 抽滤洗涤后的滤饼干燥研磨得到 Mg-Fe 类水滑石。

1.3.2 粉煤灰为原料

粉煤灰是热电厂产生的固体废弃物, 其含有铝、钙、镁等金属元素, 可以作为制备类水滑石的原料。

刘定鹏等^[31]将粉煤灰中加入碳酸钠在马弗炉中煅烧 2 h, 将所得熟料与硫酸混合后得到硫酸铝溶液。用 NaOH 溶液调节 pH 值至溶液中杂质离子完全沉淀。由于 NaOH 过量, Al^{3+} 转化成 AlO_2^- , 将滤液过滤, 调节溶液 pH=5, 洗涤干燥后得到纯净的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。将制得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 MgO、 Na_2CO_3 以不同比例混合加入装有聚四氟乙烯的内衬中, 加入少量的去离子水, 搅拌均匀后, 过滤、洗涤、干燥后即可得到 Mg-Al 类水滑石。

何欣毓等^[32]通过共沉淀-水热法制备 Mg-Al 类水滑石, 探讨了陈化温度、陈化时间、镁铝物质的量比、碱浓度等变量对镁铝类水滑石结构的影响。研究结果表明, 在反应温度为 60 °C、NaOH 浓度为 4 mol/L 时, 所制备的镁铝类水滑石为六边形的层状结构, 晶体结构更完整, 结晶度更高。

1.3.3 矿渣为原料

为了提高高炉矿渣的利用率, 解决尾矿废弃物堆存量大的问题, 通过提取矿渣中的铝进行循环利用来制备类水滑石。

管羽等^[33]将矿渣中的铝灰作为原料, 用共沉淀法制备类水滑石。将铝灰在水中分散, 加入 NaOH, 反应 2 h 后过滤。将铝灰的提取液、硫酸镁和硫酸锌按物质的量比为 1 : 1 : 2 制成溶液, 向其中加入 NaOH 和 Na_2CO_3 , 在一定温度下反应 2 h, 将所得产物反复洗涤 2 次, 压滤后得到类水滑石。

2 类水滑石的改性

层状结构的类水滑石由于其阳离子的不同而种类较多,层与层的间距较大,具有阴离子插层改性且阴离子交换量大的性能,同时类水滑石的层状结构也造成了其表面暴露活性位点较少^[34],因此要通过插层改性处理提高类水滑石的阻燃、催化、吸附、润滑等性能,同时改性也可使水滑石具备光催化性能、抗肿瘤、抗菌、抗紫外线等新功能。

2.1 增强阻燃性能

类水滑石本身具备阻燃性能,可采用插层改性方法进行改性,使其阻燃性能得到提高。

刘义林等^[35]通过将氯磷酸二苯酯和硅烷偶联剂作为改性剂对类水滑石进行改性,相较于未经处理的类水滑石,经过改性的水滑石可以显著提高三元乙丙橡胶复合材料的阻燃和力学性能。结果表明,在加入质量分数为 20% 的氯磷酸二苯酯和硅烷偶联剂作为改性剂后,LOI 质量分数为 30.8%,复合材料达到了 UL94BV-0 的阻燃级别。

朱猛等^[36]通过实验证明在采用聚乙烯醇磷酸酯 (PPVA) 进行插层改性的水滑石同时具有镁铝水滑石和磷系阻燃剂的优点,克服了单一元素阻燃剂的缺点,具备有机和无机相结合的多种元素相互协同阻燃的功能。实验证明采用质量分数为 20% 的 PPVA 插层改性的水滑石悬浮液,在真空加压下对杨木板进行处理后,阻燃性能相较于未处理提高了 14.6%。

吴袁泊^[37]制备 Zn-Al-NO_3 的类水滑石,所使用的制备方法是共沉淀法。用离子交换法将杂多酸化合物作为客体分子以此来对 Zn-Al-NO_3 的类水滑石进行改性。因为杂多酸具有高热稳定性和催化效能,可以使改性后的类水滑石具备阻燃和环保的特性,以此来改进后阻燃效率低下和分散性的问题,在改性类水滑石质量分数为 50% 时,相较纯泡沫材料对高温 800 °C 热解的残余物质量提升了 8.26%。

涂永鑫等^[38]制备了对氨基苯磺酸 (AB) 插层水滑石,所使用的制备方法是阴离子交换法,通过熔融法制备了力学和阻燃性能优异的材料。总的来说,不管是加入类水滑石还是 AB-类水滑石,复合材料的阻燃效果都得到了一定程度的提升,而在氨基苯磺酸的质量分数为 8% 的条件下,抗熔融时间分别延长了 20 s 和 28 s。

李俊燕^[39]制备了十二烷基磺酸钠 (SDS) 插层类水滑石,制备方法使用的是阴离子交换法,实验结果表明,当 SDS 插层到类水滑石层间时对环氧/氰酸酯共固化体系的热稳定性的影响比较小,但可以对韧性起到一定的增强作用,同时也可以提高一定的阻燃效果。在类水滑石质量分数为 2% 时,制得的复合材料的性能最好,冲击强度可以提高 40% 左右。

张小博^[40]采用成核结晶法得到 Si-Co-Mg-Al 类水滑石,采用硅烷偶联剂对类水滑石进行改性,结果表明,改性后的类水滑石保持了原有的晶体结构,仍保持原有的特征峰,扫描电镜观察到类水滑石表面形成了聚硅烷偶联层且改性后颗粒更小,热重分析结果表明类水滑石的热稳定性提高。

章琛^[41]通过硬脂酸钠和碱减量沸水作为改性剂制备改性类水滑石,其中,通过碱减量废水制备的改性类水滑石,制作过程简单、酸耗低,且制得的改性类水滑石可以作为无毒、高效的 PVC 热稳定剂的同时还能充分利用碱减量废水中的对苯二甲酸。结果表明,使用硬脂酸钠对类水滑石进行改性,改性时间控制在 4 h,温度控制在 70 °C,可以使材料的刚果红时间相较于改性前延长了 3.3%,静态老化时间相较于改性前延长 22.2%;将工业碱减量废水对类水滑石进行改性,将溶液的 pH 值控制在 4,并控制液固比为 20:1,在 150 °C 下对镁铝碳酸根型类水滑石进行改性得到的类水滑石,使刚果红时间与静态老化时间分别延长了 20.0% 和 22.2%。

2.2 增强吸附性能

由于类水滑石在水溶液中具有很强的阴离子选择性,可以通过阴离子的改变进行改性,增强其吸附性能。

郁强强等^[42]制备插层的锌铝类水滑石,改性剂为均苯四甲酸,制备方法是恒定 pH 法,对纯水滑石在复杂环境中对磷酸根选择性不高的情况有很大程度的改善。

程翔等^[43]在水滑石中引入了 La 元素,在类水滑石在对磷酸根的选择性问题上得到解决,但是在多离子共存的环境中,水滑石无法精确进行选择所需吸附的离子,吸附效率大大降低。对 Zn-Al 类水滑石层间插入均苯四甲酸 (PMA) 来进行改性,使其在复杂阴离子共存的情况下可以提高磷酸根离子的吸附量,而且对沼液中磷的回收有一定的借鉴意义。

罗丹丹等^[44]通过十六烷基三甲基溴化胺 (CTMAB) 对 Mg-Al 类水滑石进行改性,经过改性后的类水滑石对有机污染物和 Pb^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 离子的吸附率和平衡吸附量都有所增加,吸附效果也有明显的提升。

商丹红等^[45]使用十六烷基三甲基溴化胺作为改性剂对类水滑石进行有机改性,用改性后的类水滑石来对废水进行处理,对于废水中活性嫩黄绿染料去除率由 37% 提高到了 97%;在对废水去除率上,染料废水的浓度和改性类水滑石的加入量对其影响较大,染料废水的浓度越低以及改性后类水滑石的加入量越高在除去染料上有很好的促进作用,而高温不利于染料的去除。

李文婷^[46]将镍铝类水滑石嫁接到聚丙烯腈纤维

(PAN-PEI)基体上,制备了对铀酰有选择性的PAN-PEI/类水滑石海水电铀的吸附材料。实验表明,镍铝类水滑石与聚丙烯腈纤维相结合,可以改善类水滑石粉体材料难以应用的缺陷,且类水滑石中大量的金属氧键和层间阴离子可以增强纤维的吸附能力。在最佳吸附条件下,PAN-PEI/类水滑石的最大吸附量为554 mg/g,其在模拟海水中对铀酰离子也具有优异的选择性,且分配系数最终可以达到 4.8×10^5 mL/g。

2.3 增强催化性能

在石油化工、生物制药、环境化工等行业催化剂都有着重要的作用,大部分的化学物质都是依赖催化技术,而类水滑石或其焙烧产生的复合金属氢氧化物都可以直接被当作催化剂使用^[47]。

黄艳丽等^[48]通过改变Mg/Al的比例来调控碱性位点的结构,制备高性能的催化剂,研究表明,在一定范围内,Mg/Al物质的量比越高的催化性更好,当 $n_{\text{(Mg)}}:n_{\text{(Al)}}=1:1$ 时,催化剂的催化性能最好,这种情况下催化剂表面生成的积炭量最少。

磷酸乙烯酯(EC)是一种性能优良的有机溶剂,广泛地应用在锂电池的电解液和有机中间体的合成^[49-50]。一般是通过乙二醇与光气进行合成,但因为毒性和不安全的反应物等因素而被淘汰。类水滑石具有良好的稳定性、制备简单、成本较低、对环境友好的优点^[51],但水滑石的稳定性较差,利用成本低、化学性质稳定的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 进行可以进一步提高水滑石的化学稳定性。柳娜等^[52]使用共沉淀法制备Mg-Al类水滑石作为前驱体,将 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 作为改性剂,并通过使用超声法来制备改性类水滑石,制备的改性类水滑石在碳酸二甲酯和乙二醇的酯交换中具有较好的催化能力。

Fei等^[53]通过实验说明二氧化锰具有降解污水中有机物的能力,因此在类水滑石的结构中引入锰元素,通过焙烧产生含有二氧化锰的金属氧化物。王磊等^[4]通过恒定pH法制备了Zn-Mn-Al类水滑石,实验表明, $n_{\text{(Zn)}}:n_{\text{(Mn)}}:n_{\text{(Al)}}$ 为3:1:1时,层状明显,比表面积明显增大,催化剂的吸附能力增加。

2.4 增强润滑性能

插层改性还能增强类水滑石的润滑性能。

赵维等^[54]制备Cu-Mg-Al类水滑石,通过共沉淀法制备水滑石,将月桂酸作为改性剂,对水滑石使用离子交换法进行改性,通过这种方法制得的改性水滑石的结构相对匀称,晶体纯度相较于纯水滑石更高。且在摩擦性能方面,改性后的水滑石可以有效地降低材料的摩擦因数,还可以有效地延长所制材料的使用寿命。

赵栋等^[55]制备了Ni/Al- NO_3 类水滑石,通过共沉淀法并对制得类水滑石使用离子交换法进行插层改

性,改性剂为月桂酸。改性后的类水滑石层间高度有所增加,而比表面积相对降低。实验结果表明,通过月桂酸进行改性的类水滑石,可以有效地增强材料的减少摩擦力的能力,且对金属制品的摩擦物具有良好的润滑-减摩效果。

2.5 光催化性能

孙平^[56]通过水热法制备了Zn-Al类水滑石,随后将其放入甲酰胺溶液中进行超声震荡,成功使其剥离出了二维异相性的纳米层。采用剥离-重堆积法将磷钨酸阴离子插入层间,得到改性后的复合材料。与纯类水滑石相比,改性后的复合材料在紫外光降解亚甲基蓝有良好的光催化活性。结果表明,在可见光下,改性后的水滑石降解甲基橙的光催化活性是纯类水滑石的3.2倍。

张启彦^[57]通过将 TiO_2 、GO和Mg-Al类水滑石三者复合制备的光催化剂,在催化性能的影响研究中发现,当催化剂的用量增加后,降解效率反而呈现下降趋势,效率也随着污染物的浓度的升高而下降,但三者共同作用使光反应速度得到较大的提高,并且三者的协同作用可以提高光催化的降解性能。

2.6 抗菌、抗肿瘤(医疗功能)

类水滑石具有高效载药和药物细胞通过率高等优点,可以广泛地应用在抗菌治疗、肿瘤治疗以及生物成像等领域。类水滑石在酸性条件下容易降解,且对环境十分友好,在光照条件线形成的 $\cdot\text{OH}$ 和 $\cdot\text{O}_2^-$ 活性物种可以进一步破坏细菌细胞壁的结构,到达有效杀菌的作用。李佳欣等^[58]认为类水滑石成本低廉、合成简单,比较容易实现产业化生产,且层间交互性使得其很适合作为高效杀菌剂和药物的载体,而外层表面带正电可以和细菌细胞表面的负电荷形成相互作用,使得类水滑石的纳米复合物更易穿透细菌的细胞膜,极大地提高其杀菌剂和药物在细胞内的性能。

2.7 抗紫外性能

类水滑石层间的阴离子对紫外线有显著的吸收作用,其材料可用于防护太阳光中紫外线对皮肤造成的损伤,而粒径大小对紫外线的阻隔具有重要的影响。张毅等^[59]证明类水滑石的紫外阻隔性能会随着粒径的增加,紫外阻隔性能会呈现先增加后降低的趋势。范秀秀等^[60]制备的水滑石类层状阻隔材料,在紫外阻隔和透射光方面表现优异,而类水滑石的层板物质和其中阴离子对紫外线的吸收共同对紫外线起到了一定的阻隔作用。

另外,考虑到类水滑石层间阴离子的交换性,根据不同的层间材料对紫外线的吸收范围也可以根据不同的实际情况来进行相对应的调整。由于类水滑石自身结构特殊,插层类水滑石的紫外吸收能力可以通

过阴离子交换使具有吸收紫外线能力的阴离子插入层板,以此来提高类水滑石的紫外吸收能力。在层板中引入过渡金属元素可以进一步提升其紫外屏蔽性能。

2.8 在食品包装的应用

目前,针对类水滑石在食品包装领域常使用于抗菌包装和气体阻隔包装方面。由于类水滑石的亲水性以及结构紧密的特点,通过插层改性使可减小有机包装材料分子链中的空隙,减少环境中水分和氧气的通过量,从而增加包装材料的防腐功能以及气体储存功能。在合成抗菌包装方面,由于其特殊的层状结构,通过抗菌剂和防腐剂插层改性,可作为包装材料抗菌涂层,同时具备抗菌和防腐的缓释作用。

王心蕊等^[61]通过合成水滑石/聚乳酸复合抗菌膜,制作了一种相对有效的抗菌材料,在食品包装领域的应用前景十分广阔。其采用成核晶化法制备 Zn-Al 类水滑石,并通过焙烧还原法制备 Zn-Al 羟基苯甲酸的复合金属氧化物(ZPL),通过溶剂挥发的方式来合成水滑石/聚乳酸复合膜(ZPL/PLA)。对实验结果进行分析表明,水滑石/聚乳酸复合膜的厚度随着 ZPL 的添加而增高,断裂伸长率却随之降低。由于对羟基苯甲酸具有缓释性能,延长了复合膜的抑菌时间,同时 ZPL 的添加不影响聚乳酸膜的降解性能,为制作良好的食品包装膜提供了新的参考。

贲楚璇等^[62]通过共沉淀法将硝酸镁、硝酸铝和一定质量的苯甲酸钠溶液混合,通过 NaOH 与 Na_2CO_3 进行 pH 值的调控,制备了 Mg-Al-苯甲酸根类水滑石样品。将果胶与苯甲酸根插层的类水滑石混合后,通过一系列的调配后制作成果胶复合保鲜膜。研究表明,苯甲酸根插层的 Mg-Al 类水滑石具有良好的缓释性,可以长期保鲜。当其质量分数为 0.05% 时,效果最佳。

3 结语

水滑石以及类水滑石的制备一般以金属盐、NaOH 或 Na_2CO_3 为原料通过反应生成,造成其制备成本较高;同时类水滑石的层状结构决定了其插层改性增加其新功能的可能性,目前,类水滑石在阻燃方面的应用十分广泛,其作为无机阻燃剂因其价格低廉可以与主流阻燃剂氢氧化铝、氢氧化镁等进行协同使用;在吸附领域,类水滑石具有稳定良好的吸附性能;在包装领域,改性后的类水滑石材料可以用来制作保鲜膜,保鲜效果相较传统的保鲜膜更加优异。

在某些功能改性方面,如润滑、医学、抗紫外线和光催化改性上研究较少;在处理废水时,其研究大多是处理单一污染物,而污染通常是多种污染物并存的复合污染物;同时利用各种表征方法对于类水滑石

改性机理和吸附研究不够深入,并且现在大部分的水滑石制备都处于实验室研究阶段,在工业化的应用相对较少。

对于针对水滑石制备及改性现状,应加强以下几个方面的研究:利用矿物原料及钢渣、矿渣、粉煤灰等固体废弃物直接制备类水滑石,从而降低其制备成本;利用其他纳米材料的优良特性,使其与类水滑石形成具备协同性能的复合材料,例如类水滑石与纳米二氧化钛的结合、类水滑石与石墨烯的结合;深入研究能处理多种污染物的改性类水滑石;加强其多种新的性能改性方面的研究;利用各种表征方法,如界面化学法、红外光谱、晶体化学的理论计算等加强改性和吸附机理研究。

参考文献:

- [1] 孙志鹏,胡丽芳,何杰,等.卡托普利与锌钛水滑石的复合及主客体相互作用研究[J].安徽化工,2020,46(4):51-53.
SUN Zhi-peng, HU Li-fang, HE Jie, et al. Composite and Interaction between of Captopril and Zn-Ti-LDHS[J]. Anhui Chemical Industry, 2020, 46(4): 51-53.
- [2] 冯春瑶.层状固体碱型化合物的结构与吸附性能研究[D].北京:北京化工大学,2000:14-15.
FENG Chun-yao. Study on Structure and Adsorption Properties of Layered Solid Alkali Compounds[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2000: 14-15.
- [3] 刘奕祯,段天欣,邓仟,等.焙烧水滑石的制备及其吸附 Cr(VI)的研究[J].广州化工,2020,48(15):109-112.
LIU Yi-zhen, DUAN Tian-xin, DENG Qian, et al. Preparation of Calcined Hydrotalcite and Adsorption of Cr(VI)[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2020, 48(15): 109-112.
- [4] 高华敏,石英辉,李宏林.均匀共沉淀法合成磁性水滑石的结构、性能及应用[J].中国陶瓷,2020,56(8):45-51.
GAO Hua-min, SHI Ying-hui, LI Hong-lin. Structure, Property and Application of Magnetic Hydrotalcite Prepared by Homogeneous Co-Precipitation[J]. China Ceramics, 2020, 56(8): 45-51.
- [5] 王磊,李树芬,方永奎,等.锌锰铝水滑石的制备及其光催化性能[J].化工科技,2020,28(3):53-58.
WANG Lei, LI Shu-fen, FANG Yong-kui, et al. Preparation and Photocatalytic Performance of ZnMnAl-Layered Double Hydroxides[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2020, 28(3): 53-58.
- [6] 杜仙格,杜娜娜,曹昉,等.钴铜铁三元类水滑石材料催化过硫酸氢钾复合盐降解苯酚[J].环境污染与防

- 治, 2020, 42(7): 843-848.
- DU Xian-ge, DU Na-na, CAO Fang, et al. Degradation of Phenol by Peroxymonosulfate Activated with Cobalt-Copper-Iron Ternary Hydrotalcite-Like Compounds[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2020, 42(7): 843-848.
- [7] SHENG T A, YAO Y A, TC A, et al. Recent Advances in the Application of Layered Double Hydroxides in Analytical Chemistry: A Review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1103: 32-48.
- [8] 朱茂旭, 李艳苹, 张良, 等. 水滑石及其焙烧产物对磷酸根的吸附[J]. *矿物学报*, 2005, 25(1): 27-32.
- ZHU Mao-xu, LI Yan-ping, ZHANG Liang, et al. Adsorption of Phosphate by Hydrotalcite and Its Calcined Product[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2005, 25(1): 27-32.
- [9] 陈春霞, 赵建强, 张留帅, 等. 焙烧还原法合成纳米 $Mg_3Al-EDTA-HTLcs$ 水滑石[J]. *材料导报*, 2010, 24(S1): 38-40.
- CHEN Chun-xia, ZHAO Jian-qiang, ZHANG Liu-shuai, et al. Preparation of Nanocrystalline $Mg_3Al-EDTA-HTLCS$ by Reduction Method of Roasting[J]. *Materials Review*, 2010, 24(S1): 38-40.
- [10] GUO Y, ZHU Z, QIU Y, et al. Enhanced Adsorption of Acid Brown 14 Dye on Calcined Mg/Fe Layered Double Hydroxide with Memory Effect[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 219: 69-77.
- [11] XU Sheng, LI Si-yu, ZHANG Min, et al. Fabrication of Green Alginate-Based and Layered Double Hydroxides Flame Retardant for Enhancing the Fire Retardancy Properties of Polypropylene[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 234: 115891.
- [12] 吕志, 段雪. 阴离子层状材料的可控制备[J]. *催化学报*, 2008, 29(9): 839-856.
- LYU Zhi, DUAN Xue. Controllable Preparation of Layered Anionic Materials[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2008, 29(9): 839-856.
- [13] LONG Xia, WANG Zi-long, XIAO Shuang, et al. Transition Metal Based Layered Double Hydroxides Tailored for Energy Conversion and Storage[J]. *Materials Today*, 2016, 19(4): 13-14.
- [14] 夏星辉, 陈静生. 土壤重金属污染治理方法研究进展[J]. *环境科学*, 1997, 18(3): 72-76.
- XIA Xing-hui, CHEN Jing-sheng. Advances in the Study of Remediation Methods of Heavy Metal Contaminated Soil[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1997, 18(3): 72-76.
- [15] 孙洪刚, 李士凤. $\gamma-Al_2O_3$ 固载水滑石的制备及其动态吸附 $Cr(VI)$ 的性能研究[J]. *当代化工*, 2020, 49(7): 1384-1387.
- SUN Hong-gang, LI Shi-feng. Preparation of $\gamma-Al_2O_3$ Supported Hydrotalcite and Its Dynamic Adsorption for $Cr(VI)$ [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2020, 49(7): 1384-1387.
- [16] 张毅, 杨佳元, 张文丁, 等. 不同粒径镁铝水滑石的合成及其紫外阻隔性能研究[J]. *盐湖研究*, 2020, 28(3): 71-78.
- ZHANG Yi, YANG Jia-yi, ZHANG Wen-ding, et al. Synthesis and UV Barrier Properties of Magnesium-Aluminum Layered Double Hydroxides with Different Sizes[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2020, 28(3): 71-78.
- [17] 赵闫华, 沈冠华, 郝向英, 等. 不同水滑石的制备及隔热保温性能的研究[J]. *广东化工*, 2020, 47(12): 9-10.
- ZHAO Yan-hua, SHEN Guan-hua, HAO Xiang-ying, et al. Preparation of Different Hydrotalcite and Its Applications for Insulation Coating[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2020, 47(12): 9-10.
- [18] 柯国军, 张琳, 阳鹏飞, 等. 不同形貌镁铝水滑石的可控合成及其对氯离子的吸附性能[J]. *精细化工*, 2017, 34(10): 1107-1113.
- KE Guo-jun, ZHANG Lin, YANG Peng-fei, et al. Controlled Synthesis of Mg-Al Hydrotalcites with Different Morphologies and Their Adsorption Performances for Chloride Ion[J]. *Fine Chemicals*, 2017, 34(10): 1107-1113.
- [19] 廖琴瑶, 袁东, 曾晨, 等. 焙烧态锌镁铝水滑石吸附刚果红的性能研究[J]. *应用化工*, 2021, 50(5): 1222-1226.
- LIAO Qin-yao, YUAN Dong, ZENG Chen, et al. Study on Adsorption of Congo Red by Zn-Mg-Al Hydrotalcite Calcine[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(5): 1222-1226.
- [20] 赵宁, 廖立兵. 水滑石类化合物及其制备、应用的研究进展[J]. *材料导报*, 2011, 25(S1): 543-548.
- ZHAO Ning, LIAO Li-bing. Research and Application Progress of Hydrotalcite-Like Compounds[J]. *Materials Review*, 2011, 25(S1): 543-548.
- [21] WANG Gui-rong, RAO De-ming, LI Kai-tao, et al. UV Blocking by Mg-Zn-Al Layered Double Hydroxides for the Protection of Asphalt Road Surfaces[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(11): 4165-4172.
- [22] 黄炎, 曾虹燕, 王亚举, 等. 尿素法合成镁铁水滑石的制备机理[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(2): 365-370.
- HUANG Yan, ZENG Hong-yan, WANG Ya-ju, et al. Preparation Mechanism of the Mg-Fe Hydrotalcite with Urea Method[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 39(2): 365-370.

- [23] LYI N, EBINA Y, SASAKI T. Synthesis and Characterization of Water-Swellable LDH (Layered Double Hydroxide) Hybrids Containing Sulfonate-Type Intercalant[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(22): 8085-8095.
- [24] BAIG N, SAJID M. Applications of Layered Double Hydroxides Based Electrochemical Sensors for Determination of Environmental Pollutants: A Review[J]. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2017, 16: 1-15.
- [25] 聂凡贵, 赵娣欣, 程福龙, 等. 焙烧态镁铁水滑石改性生物炭吸附磷酸盐特性[J]. *化学研究与应用*, 2021, 33(5): 840-848.
NIE Fan-gui, ZHAO Chang-xin, CHENG Fu-long, et al. Phosphate Adsorption Characteristics of Calcined Magnesium-Iron Hydrotalcite Modified Biochar[J]. *Chemical Research and Application*, 2021, 33(5): 840-848.
- [26] BAI Qian, LIU Quan, CHAI Yu-pu, et al. Green Synthesis and Mechanism of Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxides/Calcite Composite Powders from Dolomite[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2021, 49(4): 793-798.
- [27] 张悦, 张连红, 赵驰鹏. 菱镁矿制备纳米镁铝水滑石的研究[J]. *应用化工*, 2015, 44(6): 1033-1036.
ZHANG Yue, ZHANG Lian-hong, ZHAO Chi-peng. Study on the Preparation of Nanosized Mg-Al Hydrotalcite from Magnesite[J]. *Applied Chemical Industry*, 2015, 44(6): 1033-1036.
- [28] 王林. 以钢渣为原料制备水滑石脱除水中重金属的研究[J]. *绿色建筑*, 2020, 12(2): 66-69.
WANG Lin. Heavy Metal Elimination by Hydrotalcite Made of Slag[J]. *Green Building*, 2020, 12(2): 66-69.
- [29] 王晨晔. 钢渣制备层状双金属氢氧化物及应用基础研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2018: 40.
WANG Chen-ye. Basic Study on Preparation Technology and Application of Layered Double Hydroxides Using Steelmaking Slag as Raw Material[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018: 40.
- [30] 王路闯, 崔珂珂, 吴照金. 转炉钢渣制备 Mg-Fe 类水滑石及其吸附性能初探[J]. *广东化工*, 2015, 42(14): 38-39, 44.
WANG Lu-chuang, CUI Ke-ke, WU Zhao-jin. The Utilization of Converter Steel Slag to Prepare Mg-Fe Based Hydrotalcite-Like Compound and Its Absorption Performances[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2015, 42(14): 38-39, 44.
- [31] 刘定鹏, 秦军, 吕晴, 等. 以粉煤灰为原料制备镁铝水滑石[J]. *硅酸盐学报*, 2020, 48(8): 1341-1347.
LIU Ding-peng, QIN Jun, LYU Qing, et al. Preparation of Magnesium-Aluminum Hydrotalcite from Fly Ash[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2020, 48(8): 1341-1347.
- [32] 何欣毓, 张禹泽, 李丽娟, 等. 粉煤灰浸取液与盐湖富镁卤水制备镁铝水滑石及其性质研究[J]. *盐湖研究*, 2021, 29(2): 66-78.
HE Xin-yu, ZHANG Yu-ze, LI Li-juan, et al. Study on Preparation and Properties of Magnesian Aluminum Hydrotalcite from Fly Ash Leaching Solution and Magnesian-Rich Brine of Salt Lake[J]. *Journal of Salt Lake Research*, 2021, 29(2): 66-78.
- [33] 管羽, 丁川, 刘焕鹏, 等. 利用矿渣制备水滑石及其性能研究[J]. *当代化工研究*, 2020(5): 140-142.
GUAN Yu, DING Chuan, LIU Huan-peng, et al. Study on the Properties and Preparation of LDH from Mineral Waste Residue[J]. *Modern Chemical Research*, 2020(5): 140-142.
- [34] SHENG T, YAO Y, CHEN T Y, et al. Recent Advances in the Application of Layered Double Hydroxides in Analytical Chemistry: a Reviews[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1103: 32-48.
- [35] 刘义林, 韩得满, 俞金娜, 等. EPDM/功能化水滑石复合材料阻燃性能研究[J]. *广州化工*, 2016, 44(1): 51-52.
LIU Yi-lin, HAN De-man, YU Jin-na, et al. Studies on the Flame-Retardant Properties of EPDM/Functionalized Layered Double Hydroxides Composites[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2016, 44(1): 51-52.
- [36] 朱猛, 朱嘉智, 时君友, 等. 聚乙烯醇磷酸酯插层改性水滑石及其阻燃改性杨木的研究[J]. *木材科学与技术*, 2021, 35(3): 52-58.
ZHU Meng, ZHU Jia-zhi, SHI Jun-you, et al. Study on Flame-Retardant Poplar Veneer Modified by Polyvinyl Alcohol Phosphate Intercalated Hydrotalcite[J]. *Chinese Journal of Wood Science and Technology*, 2021, 35(3): 52-58.
- [37] 吴袁泊. LDHs 插层改性及其纳米纤维素轻质泡沫材料的制备[D]. 长沙: 中南林业科技大学, 2019: 49-50.
WU Yuan-bo. The Preparation of Intercalated-Modified LDHS/Nanocellulose Lightweight Foams[D]. Changsha: Central South University of Forestry & Technology, 2019: 49-50.
- [38] 涂永鑫, 张胜, 唐武飞, 等. 插层改性水滑石对聚丙烯阻燃及力学性能的影响[J]. *塑料*, 2017, 46(1): 19-21.
TU Yong-xin, ZHANG Sheng, TANG Wu-fei, et al. Flammability and Mechanical Properties of Polypropylene Containing Amino Benzene Sulfonic Acid-Intercalated Layered Double Hydroxides[J]. *Plastics*, 2017, 46(1): 19-21.

- [39] 李俊燕. 插层改性水滑石对环氧/氰酸酯基纳米复合材料力学和热稳定性的影响[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(18): 271-274.
- LI Jun-yan. Effect of Intercalated LDHS on the Mechanical and Thermal Stability of the Epoxy /Cyanate Nanocomposites[J]. Science Technology and Engineering, 2014, 14(18): 271-274.
- [40] 张小博. 硅烷偶联剂对钴-水滑石表面改性的制备及性能研究[J]. 化学工程与装备, 2020(9): 1-2.
- ZHANG Xiao-bo. Preparation and Properties of Cobalt Hydrotalcite Surface Modified by Silane Coupling Agent[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2020(9): 1-2.
- [41] 章琛. 水滑石的有机改性及其对 PVC 热稳定性的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2019: 58-59.
- ZHANG Chen. Organic Modification of Hydrotalcites and Their Effects on Thermal Stability of PVC[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2019: 58-59.
- [42] 郁强强, 张志榕, 郑杨清, 等. 类水滑石的插层改性及其对沼液中磷的吸附分离[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2015, 54(1): 25-30.
- YU Qiang-qiang, ZHANG Zhi-rong, ZHENG Yang-qing, et al. Preparation of Intercalated Layered Double Hydroxides and Its Adsorption of Phosphate in Biogas Slurry[J]. Journal of Xiamen University (Natural Science), 2015, 54(1): 25-30.
- [43] 程翔, 黄新瑞, 王兴祖, 等. ZnAlLa 类水滑石对污泥脱水液中磷酸根的吸附[J]. 化工学报, 2010, 61(4): 955-962.
- CHENG Xiang, HUANG Xin-rui, WANG Xing-zu, et al. Phosphate Adsorption by ZnAlLa Layered Double Hydroxides from Excess Sludge Filtrate[J]. CIESC Journal, 2010, 61(4): 955-962.
- [44] 罗丹丹, 原金海, 彭英, 等. 水滑石的有机改性及吸附性能研究[J]. 功能材料, 2021, 52(1): 1161-1166.
- LUO Dan-dan, YUAN Jin-hai, PENG Ying, et al. Study on Organic Modification and Adsorption Properties of Hydrotalcite[J]. Journal of Functional Materials, 2021, 52(1): 1161-1166.
- [45] 商丹红, 张志生, 余亚楠. 有机改性水滑石对染料废水的吸附处理研究[J]. 工业水处理, 2014, 34(12): 38-41.
- SHANG Dan-hong, ZHANG Zhi-sheng, YU Ya-nan. Study on Organic Modified Layered Double Hydroxides Used for the Adsorption Treatment of Dye Wastewater[J]. Industrial Water Treatment, 2014, 34(12): 38-41.
- [46] 李文婷. 聚丙烯腈表面改性对模拟海水中铈酰离子吸附性能影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2019: 90-91.
- LI Wen-ting. Effect of Surface Modification of Polyacrylonitrile on the Adsorption Properties of Uranyl Ions in Simulated Seawater[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2019: 90-91.
- [47] FAN Guo-li, LI Feng, EVANS D G, et al. Catalytic Applications of Layered Double Hydroxides: Recent Advances and Perspectives[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(20): 7040-7066.
- [48] 黄艳丽, 李晓东, 黄伟. Mg/Al 比对 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整合成气 $\text{Mg}(\text{Ni}, \text{Al})\text{O}$ 复合氧化物催化剂性能的影响[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2019, 44(6): 8-13.
- HUANG Yan-li, LI Xiao-dong, HUANG Wei. Effect of Mg/Al Ratio on Catalytic Performance of $\text{Mg}(\text{Ni}, \text{Al})\text{O}$ Composite Oxide Catalyst for $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ Reforming[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2019, 44(6): 8-13.
- [49] 谭亚南, 何霖, 王凯, 等. 环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(S1): 241-246.
- TAN Ya-nan, HE Lin, WANG Kai, et al. Research Progress of Catalyst for Ethylene Carbonate Synthesis from Ethylene Oxide and Carbon Dioxide[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(S1): 241-246.
- [50] 杨超. 碳酸乙烯酯合成及其应用的研究[D]. 西安: 西北大学, 2010: 1-2.
- YANG Chao. Study on Synthesis and Application of Vinyl Carbonate[D]. Xi'an: Northwest University, 2010: 1-2.
- [51] 吴青海, 任天瑞. 固载化离子液体催化环氧乙烷和二氧化碳合成碳酸乙烯酯[J]. 过程工程学报, 2012, 12(2): 302-309.
- WU Qing-hai, REN Tian-rui. Synthesis of Ethylene Carbonate via Carbon Dioxide and Ethylene Oxide Catalyzed by Immobilized Ionic Liquid[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2012, 12(2): 302-309.
- [52] 柳娜, 王军, 路珊, 等. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 改性 MgAl 水滑石催化酯交换合成碳酸乙烯酯[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(2): 37-42.
- LIU Na, WANG Jun, LU Shan, et al. Synthesis of Ethylene Carbonate by Transesterification over $\text{G-C}_3\text{N}_4$ Modified MgAl Hydrotalcite Catalyst[J]. Journal of Changzhou University (Natural Science Edition), 2021, 33(2): 37-42.
- [53] FEI J B, CUI Y, YAN X H, et al. Controlled Preparation of MnO_2 Hierarchical Hollow Nanostructures and Their Application in Water Treatment[J]. Advanced Materials, 2010, 20(3): 452-456.
- [54] 赵维, 李玉红. 铜镁铝类水滑石插层改性及摩擦性能研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48(9): 23-25.
- ZHAO Wei, LI Yu-hong. Study on Intercalating Modification and Friction Performance of Cu-Mg-Al Hy-

- drotalcite-Like Compounds[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(9): 23-25.
- [55] 赵栋, 白志民. 月桂酸插层改性 Ni/Al-NO₃-LDHs 及其对摩擦性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2012, 40(5): 769-775.
- ZHAO Dong, BAI Zhi-min. Ni/Al-NO₃-LDHS Intercalated with Dodecanoic Acid and Its Tribological Characteristics[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, 40(5): 769-775.
- [56] 孙平. 插层改性 ZnAl 类水滑石复合材料的制备及光催化性能研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2014: 15-19.
- SUN Ping. Fabrication and Photocatalytic Performance of Intercalated ZnAl-Layered-Double-Hydroxide-Based Composites[D]. Quanzhou: Huaqiao University, 2014: 15-19.
- [57] 张启彦. TiO₂-GO/LDHs 复合材料光催化降解 VOCs 的研究[D]. 济南: 山东大学, 2020: 33-51.
- ZHANG Qi-yan. Photocatalytic Degradation of VOCs by TiO₂-GO/LDHS Composite[D]. Jinan: Shandong University, 2020: 33-51.
- [58] 李佳欣, 李蓓, 王纪康, 等. 水滑石(LDHs)及其衍生物在生物医药领域的研究进展[J]. 化学学报, 2021, 79(3): 238-256.
- LI Jia-xin, LI Bei, WANG Ji-kang, et al. Recent Advances in Layered Double Hydroxides and Their Derivatives for Biomedical Applications[J]. Acta Chimica Sinica, 2021, 79(3): 238-256.
- [59] 张毅, 杨佳元, 张文丁, 等. 不同粒径镁铝水滑石的合成及其紫外阻隔性能研究[J]. 盐湖研究, 2020, 28(3): 71-78.
- ZHANG Yi, YANG Jia-qi, ZHANG Wen-ding, et al. Synthesis and UV Barrier Properties of Magnesium-Aluminum Layered Double Hydroxides with Different Sizes[J]. Journal of Salt Lake Research, 2020, 28(3): 71-78.
- [60] 范秀秀. 水滑石类层状紫外阻隔材料的制备与性能研究[D]. 长春: 东北师范大学, 2011: 30-39.
- FAN Xiu-xiu. Assembly and Properties Study of Layered Double Hydroxides with UV-Shielding Ability[D]. Changchun: Northeast Normal University, 2011: 30-39.
- [61] 王心蕊, 马晓彤, 韩鑫宇, 等. 不同水滑石含量聚乳酸抗菌膜的性能研究[J]. 包装工程, 2021, 42(11): 131-136.
- WANG Xin-rui, MA Xiao-tong, HAN Xin-yu, et al. Preparation and Properties of Antibacterial ZnAl-PHBA-LDH Polylactic Acid Composite Films[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(11): 131-136.
- [62] 贡楚璇, 马占玲, 万峻菲, 等. 苯甲酸根插层水滑石/果胶复合保鲜膜对草鱼保鲜效果研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2018, 9(8): 1887-1892.
- BEN Chu-xuan, MA Zhan-ling, WAN Jun-fei, et al. Bio-Nano-Hybrid Coatings for Grass Carp Preservation Based on Pectin and MgAl-Benzonic Acid-LDHS[J]. Journal of Food Safety & Quality, 2018, 9(8): 1887-1892.

责任编辑: 曾钰婵