

层状复合氢氧化物的有机改性方法及应用研究进展

杨娜^{a,b,c} 马建中^{*,a,b,c} 石佳博^{*,a,b,c} 郭旭^d

(^a 陕西科技大学轻工科学与工程学院 西安 710021)

(^b 轻化工程国家级实验教学示范中心 西安 710021)

(^c 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室 西安 710021)

(^d 哈尔滨工业大学环境学院 哈尔滨 150001)

摘要 层状复合氢氧化物(LDHs)因其化学组成可调、比表面积大、生物相容性好等特点,目前在环境、能源和生物医药等领域广受关注。然而,LDHs在合成过程中由于其分子内作用力易发生团聚而导致其在基体中的分散不均匀,极大地限制了LDHs在实际中的应用。有机改性是改善LDHs分散性的有效方法,从表面改性和插层改性两个方面综述了近年来LDHs的有机改性方法,并介绍了其在阻燃、吸附、催化、气体阻隔、发光、储能和生物医药材料等领域的应用。最后对改性后LDHs未来的研究方向和应用领域进行了展望。

关键词 层状复合氢氧化物;有机改性;表面改性;插层改性;应用

Organic Modification of Layered Double Hydroxides and Its Applications

Yang, Na^{a,b,c} Ma, Jianzhong^{*,a,b,c} Shi, Jiabo^{*,a,b,c} Guo, Xu^d

(^a College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021)

(^b National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Xi'an 710021)

(^c Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021)

(^d School of Environment, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract Layered double hydroxides (LDHs) have attracted wide attention in the fields of environment, energy and biomedicine owing to their tunable chemical composition, large specific surface area and good biocompatibility. However, the agglomeration of LDHs caused by the intermolecular forces during their synthesis process may lead to their uneven dispersion in the matrix, thereby limiting their further practical application. In this review, the organic modification methods of LDHs in recent years are summarized from the perspectives of surface modification and intercalation modification. Their emerging applications in diverse fields, such as flame retardancy, adsorption, catalysis, gas barrier, luminescence, energy storage and biomedicine are also described. Finally, future research directions and application fields of modified LDHs are highlighted.

Keywords layered double hydroxides; organic modification; surface modification; intercalating modification; application

1 引言

层状复合氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)是一类由带正电荷的金属氢氧化物主体层板和层间阴离子通过超分子作用力(氢键、静电作用、范德华力等)组装而形成的二维层状阴离子粘土。天然LDHs最早于1842年在瑞典由Circa发现。100年后,Feitknecht采用二价金属和三价金属首次合成了LDHs,将其命名为“双层结构”^[1]。1966年,Kyowa公司首次工业化合成了LDHs。Allmann在1969年证实了LDHs的层状结构^[2]。由于LDHs具有结构和组成高度可调、比表面积大、制备方法简单且成本低的特点,因此在阻燃、吸附、

催化和生物医药等领域得到了广泛应用^[3-4]。然而,不仅LDHs层板表面含有大量羟基且表面能大,使其极易形成氢键而产生软团聚,而且其层板金属离子可与水分子配位缩合产生硬团聚;此外,LDHs具有良好的亲水性而难以与其他含有疏水键的分子相互作用,导致其在天然及合成高分子基体中的分散性较差,难以充分发挥其吸附、阻燃、催化等功能优势^[5-6]。值得注意的是,因LDHs层板结构中大量的活性基团羟基,使其易与具有多功能特性的有机分子发生化学反应;通过对LDHs表面及层间进行有机改性,以此调控其表面结构与化学性质,使其表现出优异的物理化学性能,增强其与聚合物

* E-mail: majz@sust.edu.cn; shijiabo@sust.edu.cn

Received November 3, 2022; published December 23, 2022.

Project supported by National Natural Science Foundation of China (Key Program, No. 21838007), National Natural Science Foundation of China (No. 22208201), and Innovation Capability Support Program of Shaanxi Province (No. 2021TD-16).

项目受国家自然科学基金重点项目(No. 21838007)、国家自然科学基金(No. 22208201)和陕西省创新能力支撑计划(No. 2021TD-16)资助。

基体的相容性, 提高其在聚合物基体中的分散性, 从而达到提高其应用性能的目的^[7]. 本综述主要从表面改性和插层改性等两个方面系统综述了近年 LDHs 的有机改性方法及在阻燃、吸附、催化、气体阻隔、发光、储能和生物医药等前沿领域应用的研究进展.

2 LDHs 的结构与性质

2.1 LDHs 的结构

LDHs 是由二价和三价金属的氢氧化物组成的二维层板有序排列形成的具有三维晶体结构的阴离子型层状化合物, 层间阴离子通过氢键、静电作用和范德华力等与层板相连, 同时层板间还存在一些水分子来填充阴离子以外的剩余空间, 从而稳定层间结构. 位于层板上的二价金属离子在一定范围内可被三价金属离子同晶取代, 使得层板带正电荷, 而层间阴离子与层板上正电荷相平衡, 从而使 LDHs 整体呈现电中性^[8]. LDHs 的结构通式为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^x(A^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, 其中 M^{2+} 为层板上的二价金属离子(如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 等), M^{3+} 为层板上的三价金属离子(如 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{3+} 等); A^{n-} 为层间阴离子(NO_3^- 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等); x 为 $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ 的物质的量比, m 为层间水分子的个数^[9]. 其结构示意图如图 1 所示.

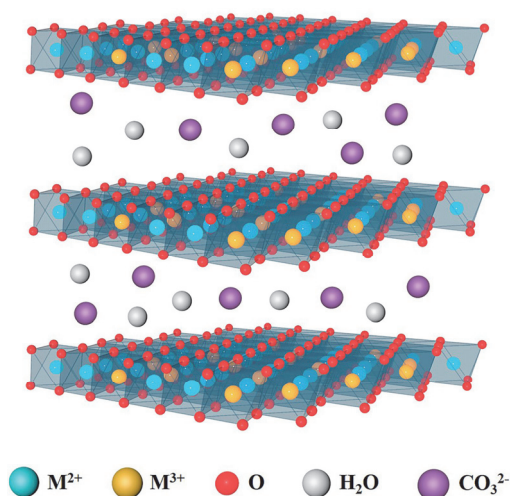


图 1 LDHs 的结构示意图
Figure 1 Schematic diagram of LDHs

2.2 LDHs 的性质

由于 LDHs 特殊的结构和组成, 使其具有诸多优异的性质, 主要包括: (1)酸碱双重性质. LDHs 层板上含有大量的羟基, 因此 LDHs 显碱性, 其碱性强弱主要取决于层板中二价金属氢氧化物的碱性; 同时, LDHs 也具有酸性, 其酸性强弱与二价金属阳离子的酸性和三价金属阳离子的酸性密切相关^[10]; (2)层板组成可调控性. LDHs 层板上的 M^{2+} 和 M^{3+} 可被其他半径相近、价态相

同的金属阳离子取代形成新的层状复合氢氧化物, 并且当 M^{2+} 和 M^{3+} 的比例不同时, 其层板电荷密度和性质也不同. 同时也可根据所需要的性能继续加入金属阳离子, 形成三元甚至四元类 LDHs 化合物^[11-12]; (3)层间阴离子可交换性. 由于 LDHs 的特殊结构, 其层间阴离子可与各种无机阴离子、有机阴离子、配合物阴离子和聚合物阴离子等进行交换, 得到具有插层结构的 LDHs. 可以根据需要引入不同种类的层间阴离子, 从而使 LDHs 获得特殊的阻燃、吸附、催化或电化学性能等^[13-14]; (4)结构记忆效应. LDHs 在 $450\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧一定时间, 失去层间阴离子和层间水分子, 并且其特有的层状结构遭到破坏, 得到双金属氧化物(LDO). 将 LDO 加入含有不同阴离子的水溶液中时, 原始的层状结构会得到重构, 此过程被称为 LDHs 的结构记忆效应. 但是当焙烧温度过高时, LDO 无法恢复至原来的层状结构^[15-17]; (5)热稳定性. LDHs 具有较好的热稳定性, 一般金属元素组成不同的 LDHs 具有不同的热稳定性. LDHs 在加热分解过程中主要包括以下三个阶段: 加热温度低于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 主要失去层间水分子; 加热温度为 $200\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 层板羟基发生脱水反应, 层间阴离子开始分解, 此时形成双金属氧化物 LDO; 加热温度高于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时, LDHs 的层间水分子和阴离子完全分解, 层状结构被完全破坏, LDHs 会生成镁铝尖晶石结构^[18].

3 LDHs 的有机改性方法

利用具有多功能特性的有机材料对 LDHs 进行有机改性, 是改变 LDHs 表面结构与化学性质以提高其在材料中的分散性与界面结合并赋予其特定功能特性的有效方法^[19]. 目前, LDHs 有机改性的方法可以被归纳总结如下(如图 2 所示): (1)利用 LDHs 表面的羟基活性基团容易与某些含有较大电负性的基团发生反应的性质, 将一些含有功能性基团的有机化合物锚定到 LDHs 表面, 得到表面有机化的 LDHs; (2)利用 LDHs 层间阴离子的可交换性, 可有目的地选择适当的阴离子引入到 LDHs 层间, 从而获得插层/剥离产物, 最终改善 LDHs 的各项性能.

3.1 表面改性

针对 LDHs 表面化学性质进行调控是对其进行功能化的关键. 通过将功能材料杂化到 LDHs 表面以此对其进行表面改性得到了研究人员的广泛关注^[20]. 相关研究大多数集中在以下两个方向: (1)采用偶联剂对 LDHs 进行表面偶联改性; (2)通过表面活性剂或高分子聚合物对 LDHs 进行表面包覆改性.

3.1.1 表面偶联改性

表面偶联改性是指偶联剂与纳米材料表面通过氢键、范德华力、离子键或共价键发生化学偶联反应^[21].

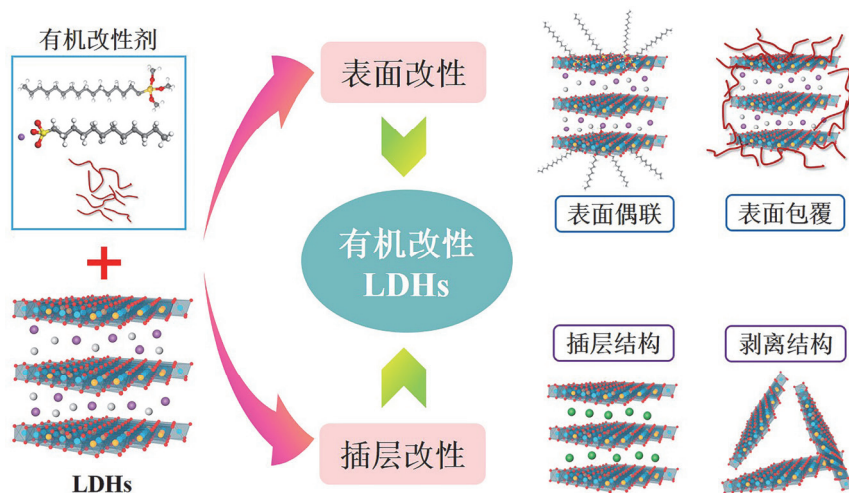


图2 LDHs的有机改性方法示意图

Figure 2 Schematic diagram of organic modification method of LDHs

偶联剂分子结构的最大特点是分子中含有化学性质不同的两个基团,一个是亲无机基团,易与无机物表面发生化学反应;另一个是亲有机基团,能与高分子材料发生化学反应或生成氢键溶于其中。当使用偶联剂对无机纳米材料进行处理时,可以抑制纳米材料自身的团聚,大大改善纳米材料与有机物之间的界面作用,提高无机填料在有机基体中的相容性。硅烷偶联剂是LDHs表面偶联改性的常见改性剂^[22]。Chen等^[23]采用三乙氧基乙烯基硅烷、三乙氧基辛基硅烷和(3-甘油基氧基丙基)三甲氧基硅烷在无水丙酮中制备了分散性好、比表面积大的硅烷偶联剂接枝的 $\text{Zn}_2\text{MgAl-LDHs}$,这些表面功能化的LDHs表现出更好的疏水性。此外,Zhang等分别采用硅烷偶联剂 γ -(2,3-环氧丙基环氧)丙基三甲氧基硅烷^[24]、3-氨基丙基三乙氧基硅烷^[25]、三乙氧基乙烯基硅烷^[26]和十六烷基三甲氧基硅烷^[27]对LDHs进行了表面改性,并将其引入沥青中,结果表明硅烷偶联剂的改性可以改善LDHs与沥青的相容性,有助于提高LDHs在沥青中的分散性和稳定性,从而增强了沥青的抗紫外线老化性能。此外,钛酸酯和铝酸酯偶联剂也被用于LDHs的表面改性。为了提高LDHs与聚丙烯的相容性,王松林等^[28]利用钛酸酯偶联剂NDZ-201对LDHs进行偶联改性,结果发现改性后LDHs的引入明显改善基体的阻燃性能,且聚丙烯的拉伸强度和弯曲强度显著提高。

3.1.2 表面有机包覆改性

表面有机包覆改性是通过表面活性剂或高分子聚合物中的活性官能团在LDHs表面吸附或发生化学反应从而对LDHs进行表面改性。表面包覆的改性剂可以在LDHs表面产生空间位阻斥力,从而抑制或减弱纳米粒子自身的团聚倾向。此外,具有特定功能的改性剂的引入也可以赋予LDHs一定的功能特性^[29]。

(1) 表面活性剂表面有机包覆改性

表面活性剂结构中同时具有亲水基团和疏水基团,在物质表面或两相界面极易定向排列,其用量较少时即

可使物质表面或界面性质发生明显变化^[30]。近年来,常用十二烷基苯磺酸盐(DBS)、十二烷基磺酸盐(DSO)、十二烷基硫酸盐(DS)、硬脂酸(SA)等表面活性剂来改性处理LDHs。为了提高LDHs在聚对苯二甲酸乙二醇酯中的分散性,Dong等^[31]制备了SA包覆的 MgAl-LDH 并将其填充到聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基体中。与PET/ MgAl-LDH 纳米复合材料相比,PET/ MgAl-LDH-SA 纳米复合材料的结晶温度进一步提高,结晶速率加快。添加LDH填料后,PET/LDH复合材料的热稳定性、气体阻隔性能和力学性能均有所提高。为改善LDHs与疏水乙烯醋酸乙烯酯的相容性,Lee等^[32]通过加入不同阴离子表面活性剂DS、DBS和SA对LDHs进行了改性,改性LDHs引入提高了乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)的热稳定性和机械强度,且SA-LDH比DS-LDH和DBS-LDH具有更高的断裂伸长率增强效率。

(2) 高分子材料表面有机包覆改性

除小分子有机改性剂外,采用天然或合成高分子对LDHs进行改性也得到了研究者的广泛关注,通过化学反应将聚合物链引入LDHs表面,可同时发挥高分子聚合物和LDHs的优势,获得具有新功能的纳米材料。Perreira等^[33]采用可逆加成-断裂链转移聚合合法合成了丙烯酸和丙烯酸正丁酯的无规共聚物,然后通过静电作用将其吸附在 $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ 纳米片上,得到聚合物乳液包覆的LDHs。Huang等^[34]采用聚乙烯多胺(PP)和单宁酸(TA)通过Michael加成和Schiff碱反应合成了PP@TA封装的LDH(LDH-PP@TA),改善了LDH对重金属离子的吸附性能。此外,天然聚合物海藻酸盐和壳聚糖被用作一种反应性和黏附性聚合物包覆在LDHs上,在口服蛋白质疫苗的传递方面显示出巨大的潜力^[35]。

综上,表面改性可使LDHs的比表面积增大,同时表面吸附有机官基团,增强了其表面亲和性,提高其应用价值。但是表面改性一般只能改善LDHs本身现有的性能,无法进一步扩大LDHs的应用范围。

3.2 插层改性

插层改性是利用 LDHs 层间阴离子的可交换性, 通过层板与客体之间的相互作用有目的地选择适当的阴离子引入到 LDHs 层间, 从而增大其层间距, 获得同时具备插层客体 and LDHs 主体优点并且与有机基体相容性好的 LDHs 基超分子插层材料, 扩大 LDHs 的应用范围. 在插层过程中, 客体阴离子的电荷密度和尺寸大小是影响其离子交换能力的关键因素. 目前, 研究者们大多采用无机阴离子、有机阴离子、配合物阴离子和聚合物阴离子对 LDHs 进行插层改性^[36].

3.2.1 无机阴离子

无机阴离子体积较小, 电荷密度较大, 使其易于进入 LDHs 层间而稳定存在于其结构中. 目前, 使用 NO_3^- 、 BO_3^{3-} 、 SiO_3^{2-} 、 H_2PO_4^- 等无机阴离子插层 LDHs 得到了广泛研究^[37]. 为改善 LDHs 与高分子基体相容性差、阻燃效率低的问题, 张坤等^[38]利用离子交换法制备了硼酸插层 LDHs, 并将其作为阻燃剂, 经熔融共混法制得 PP/LDHs 复合材料. Zhu 等^[39]通过离子交换反应将磷酸盐插入 LDHs 层间, 将其层间距从 0.649 nm 增加到 1.129 nm, 提高了 LDHs 对有害重金属的吸附能力. Li 等^[40]制备了一种硅酸盐插层的 LDHs, 提高了 LDHs 的耐腐蚀性和细胞相容性, 为开发和临床基于 LDHs 的生物学植入物提供了重要基础.

有关无机阴离子插层 LDHs 的报道较多, 其应用也趋于多元化. 但是, 由于无机阴离子的体积较小, 对 LDHs 层间距的增大有限, 无法充分改善 LDHs 的分散性, 提高其与有机高分子基体的相容性.

3.2.2 有机阴离子

相较于无机阴离子, 有机阴离子一般分子较大, 插层后可以较好地增大 LDHs 的层间距. 用于 LDHs 插层的有机阴离子一般包括脂肪族羧酸根阴离子、芳香族羧酸根阴离子等^[41]. Cao 等^[42]采用 2,4-己二烯酸插层改性 LDH, 并采用共混法与氢化丁腈橡胶(HNBR)复合. 结果表明, 2,4-己二烯酸通过接枝/配位机制连接 LDH 和 HNBR, 能有效改善两者之间的相互作用, 提高 LDH 在 HNBR 橡胶基体中的分散性. Coiai 等^[43]将具有抗菌和抗氧化性能的迷迭香和水杨酸插到 LDHs 中, 并通过熔融法制备了聚乙烯(LDPE)/MgAl-LDH 纳米复合材料. 结果表明迷迭香和水杨酸分别将 LDH 的层间距由 0.89 nm 增大到 1.6 nm 和 2.15 nm, 且插层改性的 LDH 具有更好的分散性, LDPE/MgAl-LDH 对金黄色葡萄球菌具有较高的抑菌活性和选择性. 本课题组^[44]采用离子交换法将硬脂酸插入 MgAl-LDH 层间, 增加了 LDH 的层间距 (1.69 nm), 使其在皮革加脂剂中均匀分散, 显著提高皮革的阻燃性能.

一般来说, 有机阴离子种类较多且具有不同性质, 通过插层改性构筑具有不同性能的 LDHs 基功能材料,

从而拓宽 LDHs 的应用范围. 同时, 有机分子的存在也可以有效提高 LDHs 在有机高分子基体中的分散性.

3.2.3 配合物阴离子

配合物阴离子插层 LDHs 也得到了研究者的广泛关注, 已有文献报道了有关卤络合物、氧络合物、氰络合物和大环配体络合物等配合物阴离子在 LDHs 中的插层组装, 获得的这些 LDHs 基超分子插层材料在催化、光、电领域有着广阔的应用前景^[45]. Geng 等^[46]通过共沉淀法制备了乙二胺四乙酸二钠(EDTA)插层 LDHs (E-LDHs), 然后, 以苯胺为原料合成了酰胺化的 E-LDHs (AE-LDHs). 结果表明 E-LDHs 和 AE-LDHs 的层间距从 0.89 nm 分别增大到 1.20 nm 和 1.52 nm, 其分散性均得到了提高. 最后, 以 AE-LDHs 为成核剂, 制备了聚乳酸(PLA)/AE-LDHs 纳米复合材料. 与纯 PLA 相比, PLA/AE-LDHs 纳米复合材料的力学性能和热稳定性均有显著提高. Li 等^[47]采用主客体化学方法将二茂铁(Ferr)分子插入磺化环糊精(CD)插层 LDHs (LDHs-CD) 的纳米空腔中, 进一步增大了 LDHs-CD 的层间距, 制备的 LDH-CD-Ferr 在环氧树脂(EP)基体中比 LDH-CD 分散更均匀, 从而提高了 EP 的阻燃和抑烟性能. Zhang 等^[48]根据 LDHs 的结构记忆效应, 制备了多金属氧酸盐阴离子插层的 LDHs (LDH-MoP). 与 LDHs 相比, LDH-MoP 使阻燃组分在 EP 中分散更均匀, 表现出良好的协同阻燃效果.

3.2.4 聚合物阴离子

近年来, 已有研究者采用聚合物阴离子在 LDHs 层间构筑 LDHs 插层材料. 有机聚合物分子量较大, 一般难以插入 LDHs 层间. 首先将聚合物单体插入 LDHs 层间, 然后通过调节反应条件使其在 LDHs 层间原位聚合, 是获得有机聚合物插层 LDHs 的常用方法. Kovanda 等^[49]采用共沉淀法制备了甲基丙烯酸酯、4-乙烯基苯甲酸酯和十二烷基硫酸盐插层的 LDHs, 将插层 LDHs 作为共聚单体通过原位法制备了 LDH/聚甲基丙烯酸丁酯纳米复合材料, 有效改善了 LDHs 与聚甲基丙烯酸丁酯基体的相容性. Jana 等^[50]首先将对钼具有选择性的丙烯酸和 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺单体通过离子交换法插入 LDHs 层间, 然后通过原位聚合形成新型聚合物插层 LDHs 杂化物, 结果发现金属离子类型、单体比例和金属离子比例等条件均会影响单体的有效插层. 本课题组^[51]分别通过共混法、原位法和剥离重组法制备了具有部分插层部分剥离结构、插层结构和剥离结构的 LDHs/乙烯基聚合物超分子插层材料, 结果表明, LDHs 在具有剥离结构的 LDHs/乙烯基聚合物超分子插层材料中的分散性最好, 其各项性能也得到了显著提升. 此外, Xu 等^[52]以生物基海藻酸钠和 LDHs 通过煅烧-还原的方式将海藻酸钠引入 LDHs 层间, 将 LDHs 的层间距由 0.76 nm 增大至 1.24 nm, 显著改善了其与聚丙烯基体的相容性.

通过聚合物阴离子直接对 LDHs 进行插层改性可以最大程度地改善 LDHs 与聚合物基体的相容性, 但是聚合物一般分子较大, 难以实现有效插层。

4 改性 LDHs 的应用进展

由于 LDHs 具有组成和结构可调、比表面积大、热稳定性好、生物降解性好等特点, 并且采用具有不同多功能特性的有机分子对其进行改性可赋予 LDHs 不同的功能特性。因此, 改性后 LDHs 在阻燃、吸附、催化、气体阻隔、储能和医用材料等领域得到了广泛关注^[53]。

4.1 阻燃材料

LDHs 在热分解过程中会释放大量的 H_2O (来自层间水的分解) 和 CO_2 (来自层间的 CO_3^{2-}), 可以稀释有毒气体, 并有效降低热释放速率, 具有良好的阻燃和抑烟性能^[54]。通过表面改性或者插层改性的方式将具有阻燃性能的有机阴离子材料引入到 LDHs 结构中, 一方面可以利用有机阴离子材料与 LDHs 主体层板产生协同阻燃效果; 另一方面, 也可以改善 LDHs 在基体中的分散性及其与基体的相容性, 从而进一步提高 LDHs 的阻燃性能。Zhang 等^[55]通过共沉淀法将葡萄糖酸阴离子(GAa)插入 LDHs 层间获得 GAa 插层 LDHs (GLDHs), 然后将其引入环氧树脂(EP)中得到 GLDHs/EP 复合材料, 结果发现 GAa 的插层改善了 LDHs 在环氧树脂(EP)中的相容性, 有利于其在 EP 中均匀分散, 提高 EP 的阻燃性能, 如图 3 所示。热释放速率、产烟率、CO、 CO_2 产率降低到 EP 的 30%, 总热释放量和总产烟量降低到 EP 的 70% 以下。Wu 等^[56]利用生物基阴离子木质素磺酸盐(SLS)和带正电荷的 LDHs 层板之间的静电相互作用, 通过共沉淀法合成了一种新型环保阻燃剂(LDH-LS), 并将其与聚丙烯(PP)基体通过熔融共混法制备了 PP/LDH-LS 复合材料。结果表明, SLS 的改性可以增强 LDH 的疏水性, 使 LDH-LS 与 PP 具有良好的相容性而均匀分散在 PP 基体中。LDH-LS 在 PP 中的良好分散以及 LDH 和 LS 的协同作用显著提高了 PP 的阻燃性能。在此方面, 本课题组分别采用氧化海藻酸钠、羧基化倍半硅氧烷和磺化

环糊精包含二茂铁对 LDHs 进行改性, 然后将其引入改性花椒油(MZBMSO)中制备 MZBMSO/改性 LDHs 纳米复合材料, 将其应用于皮革加脂过程中, 结果表明, 改性 LDHs 的引入有利于抑制皮革的雾化, 提高皮革的阻燃性和抑烟性^[57-58]。

4.2 吸附材料

LDHs 具有高比表面积、高孔隙率和较强的层间阴离子交换能力, 常被用作吸附材料。然而, 原始 LDHs 易发生团聚, 限制了 LDHs 的吸附能力和广泛应用。通过插层以及表面改性将具有吸附能力的有机官能团引入 LDHs 结构中, 制备表面功能化的 LDHs, 是提高 LDHs 吸附能力的重要途径^[59]。Gao 等^[60]采用贻贝诱导化学和金属络合法制备了一种新型仿生吸附材料 LDH@聚多巴胺@金属多酚(LDH@PDA@MPNs)。改性后的 LDHs 可选择性吸附和去除孔雀石绿(MG)和结晶紫(CV), 如图 4 所示。在最佳条件下, MG 和 CV 的吸附量分别为 89.608 和 40.481 mg/g。Wang 等^[61]将 L-半胱氨酸(Cys)插入 LDHs 层间, 制备了 MgAl-LDH/Cys 杂化材料。通过改性增大了 LDHs 的层间距, 提高了其比表面积, 并且引入大量的活性基团($-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{SH}$), 可显著提高对重金属 Pb(II)和 Cd(II)的去除能力。本课题组采用两性聚合物对 LDHs 进行改性, 分别获得具有剥离结构、插层结构和部分插层部分剥离结构的两性聚合物/LDHs 超分子材料, 将其应用于皮革复鞣过程中, 结果发现两性聚合物/LDHs 超分子材料对阴离子染料和加脂剂具有较好的吸附作用, 促进了阴离子染料和加脂剂在皮胶原纤维中的吸收与结合^[51]。

4.3 催化材料

LDHs 本身具有碱性, 因此可直接作为催化剂使用。研究者通常将具有催化活性的物质插入 LDHs 层间, 获得兼具 LDHs 独特结构特性和优越催化活性的材料^[62]。Chang 等^[63]通过剥离重组法将具有催化活性的多金属氧酸盐(POMs)和离子液体插入 LDHs 层间, 使 LDHs 的层间距由 0.78 nm 增大至 1.18 nm, 提供了更多的催化活性位点, 在烯丙醇环氧化反应中表现出突出的催化性

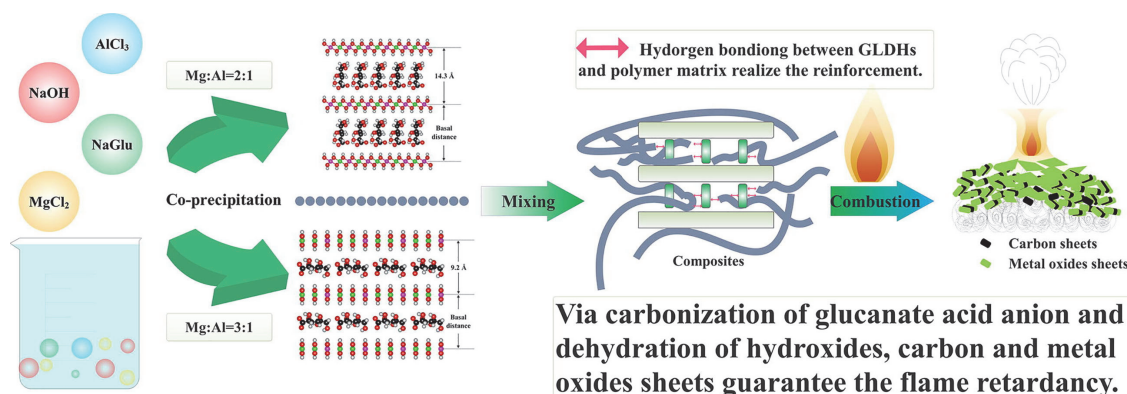


图 3 具有阻燃性能的 GLDHs/EP 复合材料的阻燃机理示意图^[55]

Figure 3 Schematic diagram of flame retardant mechanism of GLDHs/EP composites with flame retardant properties^[55]

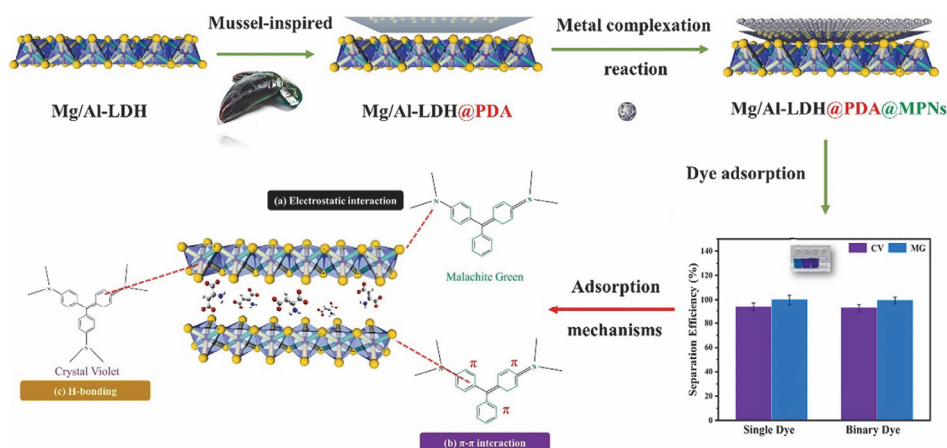


图4 LDH@PDA@MPNs选择性去除MG和CV示意图^[60]

Figure 4 Schematic representation of the selective removal of MG and CV by LDH@PDA@MPNs^[60]

能. 近年来, LDHs 基材料在光催化方面也得到了广泛研究^[64]. Zhang 等^[65]采用共沉淀法合成了茈四磺酸(PTS)插层的 ZnAl-LDHs (ZnAl-PTS), PTS 将 LDHs 的层间距增大至 0.90 nm, 将 LDHs 的光吸收从紫外区扩展到可见光区, 并且 PTS 的引入有利于形成 $\bullet\text{O}_2^-$, 使得 ZnAl-PTS 对苯基硼酸转化为苯酚表现出良好的光催化性能和较高的稳定性. 此外, LDHs 基材料在电催化方面的应用也得到了研究者的广泛关注^[66]. Dong 等^[67]采用水热法制备了表面硫化的钼、硫和磷氧阴离子共插层的 NiFe-LDHs 纳米花(MoPS-NiFe-LDHs), 如图 5 所示. 吸电子性的钼、硫、磷氧阴离子的插层显著增大了 MoPS-NiFe-LDHs 的层间距, 使 MoPS-NiFe-LDHs 催化剂中活性位点的表面化学态和电子结构发生了改变, 大大提高了它们的析氧反应活性.

4.4 气体阻隔材料

LDHs 具有多层级结构、较大的宽高比和形貌可控等特点, 在气体阻隔领域引起了研究者的关注. 将 LDHs 等层状材料与聚合物复合获得气体阻隔薄膜, 在食品、药物包装和电子封装行业得到了广泛应用^[68]. 在此过程中, 如何提高 LDHs 的宽高比以及增强 LDHs 与聚合物的界面相互作用是提高其气体阻隔性能的关键

问题. Yu 等^[69]利用煅烧-复原方法, 将 LDH 煅烧后在浓甘氨酸水溶液中复原, 获得高度分散的 LDH 纳米片. 这些纳米片可以均匀分散在聚乙烯醇(PVA)中, 形成水基分散体, 用于涂覆柔性聚合物薄膜, 该薄膜具有优异的氧气阻隔性能, 在食品包装领域表现出潜在应用前景(图 6). 王璐美^[70]采用非离子表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)对 LDHs 进行表面改性, 然后通过旋涂法将其与丁腈胶乳(NBR)组装得到具有良好氧气阻隔性能的复合薄膜. 研究表明, 表面改性增强了 LDHs 与聚合物界面的相容性, 降低了复合薄膜的自由体积, 从而改善了其气体阻隔性能.

4.5 生物医用材料

LDHs 具有良好的生物相容性、高化学稳定性和 pH 依赖性等特点, 使其成为生物材料领域中极具潜力的药物缓释载体, 在药物治疗中发挥着重要作用^[71]. Peng 等^[72]将化疗药物盐酸阿霉素(DOX)和光热光动力剂吡咯青绿(ICG)插入 LDHs 层间, 得到负载药物的复合材料 DOX&ICG/LDHs, 如图 7 所示, 其载药量为 797.36%, 包封效率为 99.67%, 该复合材料表现出 pH 和近红外照射诱导的 DOX 释放, 在药物缓释和癌症治疗方面具有广阔的应用前景. 除药物载体外, LDHs 还可以应用于

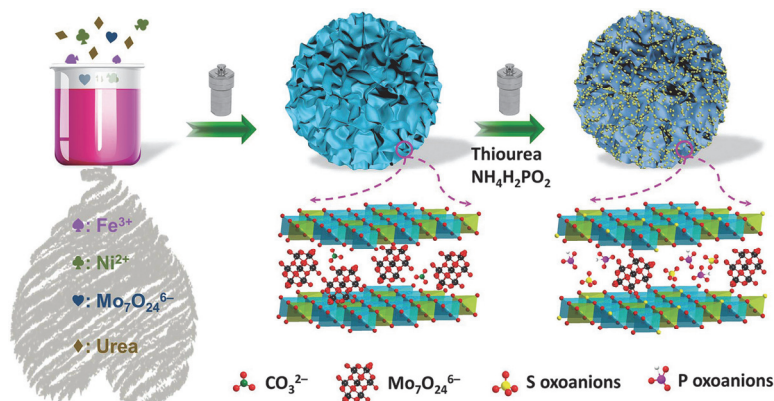


图5 具有电催化性能的 MoPS-NiFe-LDHs 的制备示意图^[67]

Figure 5 Schematic diagram of preparation of MoPS-NiFe-LDHs with electrocatalytic properties^[67]

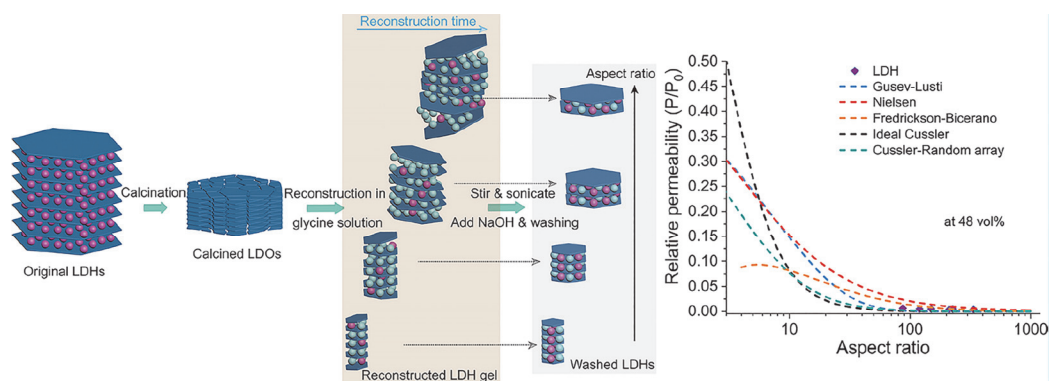


图6 具有氧气阻隔性能的LDHs纳米片的制备示意图^[69]

Figure 6 Schematic diagram of preparation of LDHs nanosheets with oxygen barrier performance^[69]

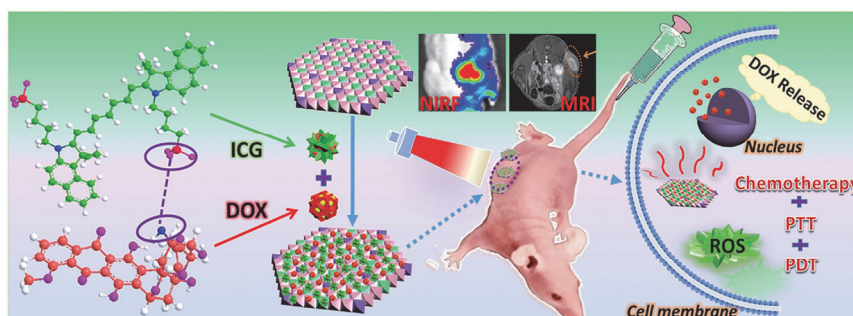


图7 基于LDHs的药物缓释示意图^[72]

Figure 7 Schematic diagram of drug sustained release based on LDHs^[72]

抗菌治疗和靶向系统等其他医学领域。Nguyen 等^[73]采用可逆加成断裂链转移聚合法将低聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(POEGMA)接枝在 LDHs 表面,然后通过酯化反应与抗菌剂庆大霉素(GE)结合。其中,POEGMA 含有较多聚乙二醇侧链,可以防止自身聚集,并且可以抑制蛋白质和细菌粘附,提高复合材料的生物稳定性,对革兰氏阳性菌表现出优异的抗菌活性。

4.6 发光材料

基于 LDHs 特殊的结构可调控性,可以将发光稀土金属元素引入 LDHs 层板结构中,赋予其优异的发光性能。此外,由于 LDHs 具有独特的二维层状结构以及层

间阴离子可交换性,因此可作为光功能材料分子的载体,其特有的层状结构和层板电荷可调性将光功能分子均匀分散在层间,稳定维持了光功能分子的光学性能,在发光材料领域具有潜在的应用前景^[74]。Chen 等^[75]将具有颜色转换和封装双重功能的 Eu 配合物红色荧光性 LDHs 纳米片引入到苯乙烯基硅树脂,制备了一种发光纳米复合材料,如图 8 所示,具有良好分散性的 LDHs 维持了其良好的光学性能。王瑶^[76]以 8-羟基喹啉衍生物锌配合物通过共沉淀的方式引入 LDHs 层间,有效避免有机物分子因聚集产生的荧光淬灭,同时采用硬脂酸钠和 KH-550 对 LDHs 进行改性从而增大 LDHs 与

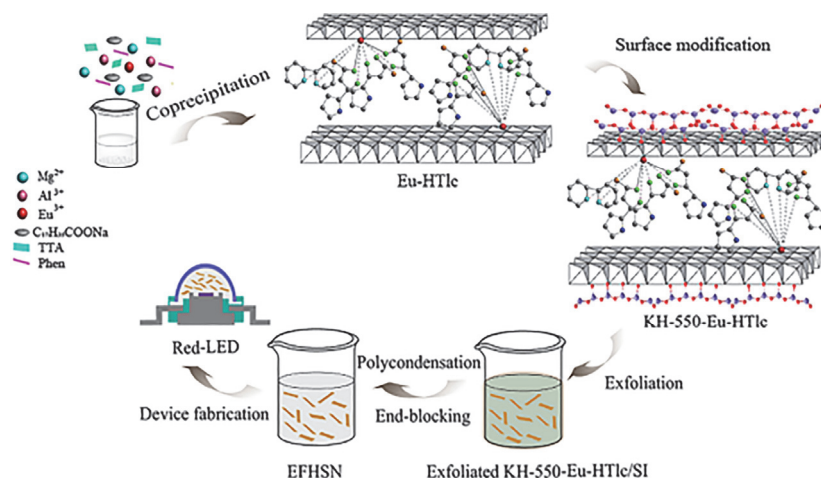


图8 具有发光性能的荧光硅树脂纳米复合材料的制备示意图^[75]

Figure 8 Schematic diagram of preparation of fluorescent silicone resin nanocomposite with luminescent properties^[75]

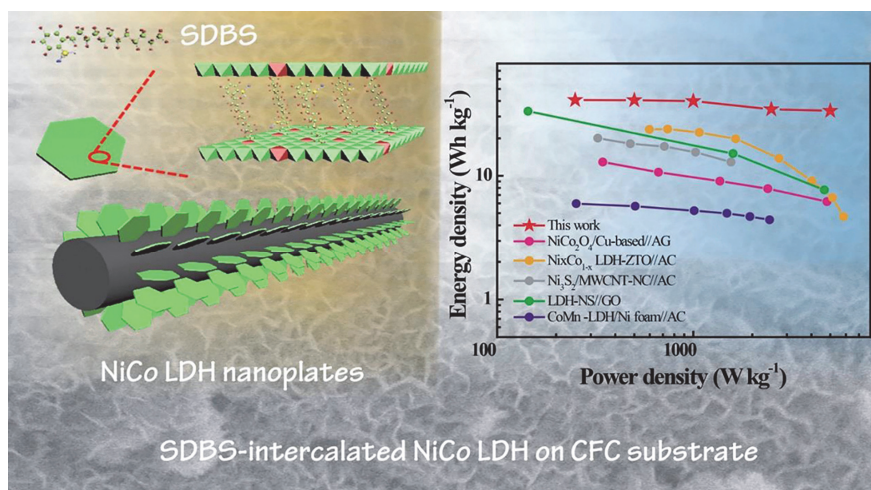


图9 在CFC上沉积SDBS插层NiCo LDH提高其电化学性能的示意图^[79]

Figure 9 Schematic diagram of deposition of NiCo LDH intercalated with SDBS on CFC to improve its electrochemical performance^[79]

聚合物的亲和性, LDHs 纳米片在聚合物基体中的均匀分布, 可以克服发光材料与封装材料不相容的主要缺点, 同时防止发光材料的聚集.

4.7 储能材料

由于 LDHs 具有组成和结构可调、比表面积大和电化学活性高等特点, 因此在超级电容器、锂离子电池等储能领域引起了广泛关注^[77]. 然而, 由于 LDHs 层间扩散阻力大, 导致其离子传输速率较慢. 通过插层改性增大 LDHs 的层间距, 可使其具有更低的欧姆电阻和更快的离子扩散行为, 从而具有更高的比电容和传输速率. Chen 等^[78]在柔性碳纤维布(CFC)上构建了葡萄糖插层的 NiMn-LDH (NiMn-G-LDH)@NiCo₂S₄ 中空纳米管的分级核壳结构, 并用作超级电容器的电极. 结果表明葡萄糖插层的 NiMn-LDH (NiMn-G-LDH)@NiCo₂S₄ 的层间距由 0.84 nm 增大到 0.94 nm, 层间距的增大有利于提高电解液的过滤能力, 促进离子扩散. 因此, 其倍率性能和循环性能得到了极大的改善. Lan 等^[79]将十二烷基苯磺酸钠(SDBS)插层的 NiCo LDH 纳米片直接沉积在 CFC 上, 作为高能量密度和速率容量的超级电容器电极材料, 如图 9 所示. SDBS 插层后, LDH 的层间距从 0.79 nm 增加到 1.52 nm, 层间距的扩大可以显著促进离子传输并提高其电化学性能.

5 总结与展望

LDHs 由于其独特的结构特点和物理化学性质而备受关注, 但也因其易发生团聚而限制了 LDHs 的进一步应用. 因此, 如何提高 LDHs 在基体中的分散性是改善其应用性能的关键. 目前, 利用具有多功能特性的有机材料对 LDHs 进行有机改性是提高 LDHs 分散性的主要途径之一, 同时, 具有多功能特性的有机材料的引入也可以赋予 LDHs 特定的功能, 使其在阻燃、吸附、催化、储能和生物医药等领域得到广泛应用. 笔者认为, LDHs

的有机改性未来可以从以下几个方面开展研究.

(1) 插层改性可以改善 LDHs 的物理和化学性质, 由此显著提高 LDHs 的应用性能. 与单物质插层 LDHs 相比, 不同插层剂共同插层 LDHs 可产生协同效应, 赋予 LDHs 特殊的多功能特性. 在多客体插层过程中, 插层剂的比例、插层顺序和插层介质等因素是影响插层结果的关键, 通过调控这些过程条件从而开发更简单有效的针对多种客体的插层方法有待进一步研究.

(2) 有机改性 LDHs 在复合材料中具有良好的分散状态. 然而, 针对高分子材料与改性 LDHs 之间界面相互作用的研究较为缺乏, 阻碍了其进一步发展. 因此, 需要进一步加强对高分子材料与改性 LDHs 之间界面相互作用的研究, 以此更好地指导其实际应用.

(3) LDHs 基超分子材料在轻工领域中的应用有待进一步探索. 目前, LDHs 作为染色助剂在皮革工业中的应用已有少量报道. 后期可将 LDHs 基超分子材料作为胶原改性材料用于皮革鞣制过程中, 利用 LDHs 层板中的金属离子与皮胶原纤维产生配位、静电引力等作用, 提高皮革的耐湿热稳定性; 利用 LDHs 层板的正电性促进湿整饰工序中阴离子材料的吸收和利用.

作者简介



杨娜, 现为陕西科技大学 2020 级生物质化学与材料工程专业博士研究生, 2018 年 7 月获陕西科技大学轻化工程专业学

士学位。导师为马建中教授和石佳博副教授,研究方向为超分子插层材料的构筑及其改性胶原纤维研究。



马建中,现为陕西科技大学轻工科学与工程学院教授,博士生导师。1998年获浙江大学高分子化学与物理理学博士学位,1999~2000年美国农业部东部地区研究中心访问学者。研究方向:(1)水性高分子的设计与合成;(2)有机/无机纳米复合材料的合成技术;(3)轻纺化学产品的开发与应用。研究成果获国家技术发明二等奖1项、国家科学技术进步二等奖1项、何梁何利基金科学与技术奖1项。



石佳博,现为陕西科技大学轻工科学与工程学院副教授、硕士生导师。2017年获四川大学皮革化学与工程专业博士学位。研究方向为制革/胶原化学和生物质纳米复合材料的基础与应用研究。



郭旭,现为哈尔滨工业大学环境学院2021级土木工程专业博士研究生,2021年获陕西科技大学轻工技术与工程专业硕士学位。随后进入哈尔滨工业大学环境学院攻读博士学位,研究方向为生物质衍生碳基复合电极的构筑及其电催化降解污染物的研究。

References

- [1] Vaccari, A. *Catal. Today* **1998**, *41*, 53.
- [2] Rives, V. *Layered Double Hydroxides Present and Future*, Nova Science Publishers Inc., New York, **2001**, p. 23.
- [3] Wang, Q.; O'Hare, D. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4124.
- [4] Duan, M.; Liu, S.; Jiang, Q.; Guo, X.; Zhang, J.; Xiong, S. *Chinese Chem. Lett.* **2022**, *33*, 4428.
- [5] Duan, X.; Lu, J. *Structure, assembly and function of two-dimensional nano composite hydroxide*, Science Press, Beijing, **2013**, pp. 9~15 (in Chinese). (段雪, 陆军, 二维纳米复合氢氧化物结构、组装与功能, 科学出版社, 北京, **2013**, pp. 9~15.)
- [6] Yuan, H.; Zhou, J.; Li, X.; Zhou, X. *Chem. Des. Commun.* **2022**, *48*, 99 (in Chinese). (袁浩坤, 周杰, 李欣峰, 周喜, 化工设计通讯, **2022**, *48*, 99.)
- [7] Yu, J.; Wang, Q.; O'Hare, D.; Sun, L. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5950.
- [8] Sahoo, D. P.; Das, K. K.; Mansingh, S.; Sultana, S.; Parida, K. *Coordin. Chem. Rev.* **2022**, *469*, 214666.
- [9] Jia, L.; Ma, J.; Gao, D.; Lv, B. *Prog. Chem.* **2018**, *30*, 9 (in Chinese). (贾璐, 马建中, 高党鸽, 吕斌, 化学进展, **2018**, *30*, 9.)
- [10] McKenzie, A. L.; Fishel, C. T.; Davis, R. J. *J. Catal.* **1992**, *138*, 547.
- [11] Lv, J.; Liu, P.; Li, R.; Wang, L.; Wang, G. *Appl. Catal. B-Environ.* **2021**, *298*, 120587.
- [12] Yang, N.; Ma, J.; Shi, J.; Gao, D. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *198*, 105827.
- [13] Li, L.; Dai, Y.; Xu, Q.; Zhang, B.; Zhang, F.; You, Y.; Ma, D.; Li, S.; Zhang, Y. *J. Alloy. Compd.* **2021**, *882*, 160752.
- [14] Coiai, S.; Cicogna, F.; Pinna, S.; Spiniello, R.; Onor, M.; Oberhauser, W.; Coltell, M.; Passaglia, E. *Appl. Clay Sci.* **2021**, *214*, 106276.
- [15] Yuan, Z.; Bak, S. M.; Li, P.; Jia, Y.; Sun, X. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4*, 1412.
- [16] Yang, N.; Ma, J.; Shi, J.; Yang, X.; Lu, J. *J. Colloid Interf. Sci.* **2022**, *610*, 182.
- [17] Ren, C.; Wang, H.; Ji, J.; Li, W. *Chemosphere* **2022**, 135072.
- [18] Chagas, L. H.; De Carvalho, G.; Do Carmo, W. R.; San Gil, R.; Chi-aro, S.; Leitão, A. A.; Diniz, R.; De Sena, L. A.; Achete, C. A. *Mater. Res. Bull.* **2015**, *64*, 207.
- [19] Tang, Z.; Qiu, Z.; Lu, S.; Shi, X. *Nanotechnol. Rev.* **2020**, *9*, 800.
- [20] Yang, M.; Liu, S.; Nie, Y.; Wang, L.; Wang, L. *Packaging Eng.* **2022**, *43*, 89 (in Chinese). (杨敏, 刘淑贤, 聂铁苗, 王玲, 王龙, 包装工程, **2022**, *43*, 89.)
- [21] Ahangaran, F.; Navarchian, A. H. *Adv. Colloid Interfac.* **2020**, *286*, 102298.
- [22] Hu, J.; Xu, S.; Wang, H.; Ding, C.; Liu, Z.; Ma, J.; Li, Z.; Wang, Q.; Zhu, J.; Qu, N. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, *4*, 4166.
- [23] Chen, C.; Buffet, J.; O'Hare, D. *Dalton T.* **2020**, *49*, 8498.
- [24] Zhang, C.; Yu, J.; Xue, L.; Sun, Y. *Materials* **2017**, *10*, 78.
- [25] Zhang, C.; Wang, T.; Yu, M.; Xu, S.; Feng, Z.; Hu, C.; Duan, W. *Constr. Build. Mater.* **2021**, *292*, 123411.
- [26] Zhang, C.; Yu, J.; Feng, K.; Xue, L.; Xie, D. *Appl. Clay Sci.* **2016**, *120*, 1.
- [27] Zhang, C.; Dong, H.; Wang, T.; Xu, S.; He, J.; Fang, L.; Hu, C. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 22131.
- [28] Wang, S.; Dong, H.; Xing, R.; Cui, L.; Wang, F.; Yang, X. *Fine Chem.* **2019**, *36*, 813 (in Chinese). (王松林, 董合贺, 邢仁卫, 崔鲁青, 王飞, 杨旭旭, 精细化工, **2019**, *36*, 813.)
- [29] Xiao, Y.; Wu, M.; Yuan, Y.; Pang, X.; Chen, L. *Electron. Compo. Mater.* **2011**, *30*, 66 (in Chinese). (肖勇, 吴孟强, 袁颖, 庞翔, 陈黎, 电子元件与材料, **2011**, *30*, 66.)
- [30] Li, F.; Zhang, H.; Li, C. *Zhejiang Chem. Ind.* **2021**, *52*, 32 (in Chinese). (李芙蓉, 张浩东, 李崇瑛, 浙江化工, **2021**, *52*, 32.)
- [31] Dong, S.; Jia, Y.; Xu, X.; Luo, J.; Han, J.; Sun, X. *J. Colloid Interf. Sci.* **2019**, *539*, 54.
- [32] Lee, J.; Zhang, W.; Ryu, H.; Choi, G.; Choi, J. Y.; Choy, J. *Polymer* **2019**, *177*, 274.
- [33] Pereira, A. C.; Pearson, S.; Kostadinova, D.; Leroux, F.; D'Agosto, F.; Lansalot, M.; Bourgeat-Lami, E.; Prévot, V. *Polym. Chem.-UK.* **2017**, *8*, 1233.
- [34] Huang, Q.; Zhao, J.; Liu, M.; Chen, J.; Zhu, X.; Wu, T.; Tian, J.; Wen, Y.; Zhang, X.; Wei, Y. *J. Taiwan Inst. Chem. E.* **2018**, *82*, 92.
- [35] Yu, X.; Wen, T.; Cao, P.; Shan, L.; Li, L. *J. Colloid Interf. Sci.* **2019**, *556*, 258.
- [36] Duan, X.; Zhang, F. *Intercalation assembly chemistry of inorganic supramolecular materials*, Science Press, Beijing, **2009**, p. 15 (in Chinese). (段雪, 张法智, 无机超分子材料的插层组装化学, 科学出版社, 北京, **2009**, p. 15.)
- [37] Hu, A.; Hua, Y.; Du, C.; Peng, R.; Zhang, J.; Li, Q. *New Chem. Mater.* **2021**, *49*, 240 (in Chinese). (胡爱莲, 滑亚婷, 杜春贵, 彭锐, 张晶晶, 李琦, 化工新型材料, **2021**, *49*, 240.)
- [38] Zhang, K.; Zhang, G. M.; Zhang, R.; He, T.; Cai, Y. R.; Yao, J. M. *J. Zhejiang Sci-Tech University* **2022**, *47*, 814 (in Chinese). (张坤, 张官铭, 张睿, 何涛, 蔡玉荣, 姚菊明, 浙江理工大学学报(自然科学版), **2022**, *47*, 814.)
- [39] Zhu, S.; Chen, Y.; Khan, M.; Xu, H.; Wang, F.; Xia, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14*, 7450.
- [40] Li, J.; He, N.; Li, J.; Fu, Q.; Feng, M.; Jin, W.; Li, W.; Xiao, Y.; Yu, Z.; Chu, P. *Surf. Coat. Tech.* **2022**, *439*, 128442.

- [41] Jin, L.; Zeng, H.; Du, J.; Xu, S. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *187*, 105481.
- [42] Cao, Q.; Wang, Z.; Zhang, Z.; Liu, D.; Zhu, H.; Wang, Z. *Polym. Composite* **2022**, *43*, 9169.
- [43] Coiai, S.; Cicogna, F.; Pinna, S.; Spiniello, R.; Onor, M.; Oberhauser, W.; Coltelli, M.; Passaglia, E. *Appl. Clay Sci.* **2021**, *214*, 106276.
- [44] Lyu, B.; Wang, Y.; Gao, D.; Ma, J.; Li, Y. *J. Environ. Manage.* **2019**, *238*, 235.
- [45] Rives, V.; Ulibarri, M. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *181*, 61.
- [46] Geng, Z.; Zhen, W.; Song, Z.; Wang, X. *J. Polym. Res.* **2018**, *25*, 1.
- [47] Li, Z.; Liu, Z.; Zhang, J.; Fu, C.; Wagenknecht, U.; Wang, D. *Chem. Eng. J.* **2019**, *378*, 122046.
- [48] Zhang, H.; Li, K.; Liang, Z.; Wan, Y.; Feng, Z.; Liu, J.; Zhang, Q.; Wang, M. *J. Phys. Chem. Solids* **2022**, *170*, 110932.
- [49] Kovanda, F.; Jindová, E.; Lang, K.; Kubát, P.; Sedláková, Z. *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48*, 260.
- [50] Jana, A.; Unni, A.; Ravuru, S. S.; Das, A.; Das, D.; Biswas, S.; Sheshadri, H.; De, S. *Chem. Eng. J.* **2022**, *428*, 131180.
- [51] Ma, J.; Yang, N.; Gao, D.; Jia, L.; Yang, X. *Macromol. Mater. Eng.* **2020**, *305*, 2000195.
- [52] Xu, S.; Li, S.; Zhang, M.; Zeng, H.; Wu, K.; Tian, X.; Chen, C.; Pan, Y. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *234*, 115891.
- [53] Laipan, M.; Yu, J.; Zhu, R.; Zhu, J.; Smith, A. T.; He, H.; O'Hare, D.; Sun, L. *Materials Horizons* **2020**, *7*, 715.
- [54] An, W.; Ma, J.; Xu, Q. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *551*, 149409.
- [55] Zhang, Y.; Li, L.; Shi, D.; Song, F. *J. Colloid Interf. Sci.* **2021**, *594*, 791.
- [56] Wu, K.; Xu, S.; Tian, X.; Zeng, H.; Hu, J.; Guo, Y.; Jian, J. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *178*, 580.
- [57] Lyu, B.; Luo, K.; Wang, Y.; Gao, D.; Ma, J. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *190*, 105559.
- [58] Luo, K. *M.S. Thesis*, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an, **2021** (in Chinese). (雒康, 硕士论文, 陕西科技大学, 西安, **2021**.)
- [59] Guan, X.; Yuan, X.; Zhao, Y.; Wang, H.; Wang, H.; Bai, J.; Li, Y. *Sci. Total Environ.* **2022**, *838*, 155693.
- [60] Gao, M.; Xu, D.; Gao, Y.; Chen, G.; Zhai, R.; Huang, X.; Xu, X.; Wang, J.; Yang, X.; Liu, G. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *420*, 126609.
- [61] Wang, D.; Repo, E.; He, F.; Zhang, X.; Xiang, H.; Yang, W.; Min, X.; Zhao, F. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *439*, 129693.
- [62] Yu, J.; Yang, Y.; Wei, M. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 1129 (in Chinese). (余俊, 杨宇森, 卫敏, 化学学报, **2019**, *77*, 1129.)
- [63] Chang, W.; Qi, B.; Song, Y. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2020**, *12*, 36389.
- [64] Zhao, G.; Zou, J.; Chen, X.; Yu, J.; Jiao, F. *Chem. Eng. J.* **2020**, *397*, 125407.
- [65] Zhang, C.; Wang, J.; Liu, Y.; Lin, L.; Lei, L.; Zhang, H.; Wang, Z.; Cheng, H.; Wang, P.; Zheng, Z. *J. Colloid Interf. Sci.* **2022**, *610*, 455.
- [66] Zhou, Y.; Hu, J.; Yang, L.; Gao, Q. *Chinese Chem. Lett.* **2022**, *33*, 2845.
- [67] Dong, Y.; Ma, D.; Wu, X.; Zhu, Q. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 270.
- [68] Shi, J.; Zhang, R.; Liu, X.; Zhang, Y.; Du, Y.; Dong, H.; Ma, Y.; Li, X.; Cheung, P.; Chen, F. *Carbohydr. Polym.* **2023**, *301*, 120323.
- [69] Yu, J.; Buffet, J.; O'Hare, D. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2020**, *12*, 10973.
- [70] Wang, L. *M.S. Thesis*, Beijing University of Chemical Technology, Beijing, **2017** (in Chinese). (王璐美, 硕士论文, 北京化工大学, 北京, **2017**.)
- [71] Li, J.; Li, B.; Wang, J.; He, L.; Zhao, Y. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 238 (in Chinese). (李佳欣, 李蓓, 王纪康, 何蕾, 赵宇飞, 化学学报, **2021**, *79*, 238.)
- [72] Peng, L.; Mei, X.; He, J.; Xu, J.; Zhang, W.; Liang, R.; Wei, M.; Evans, D. G.; Duan, X. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707389.
- [73] Nguyen, T. K. L.; Nguyen, T. L.; Cao, X. T.; Park, C.; Lim, K. T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2016**, *635*, 120.
- [74] Gao, R.; Yan, D.; Duan, X. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, *2*, 100536.
- [75] Chen, H.; Wang, Y.; Lin, J.; Shuai, M.; Zhu, H.; Zhang, W.; Ling, Q. *J. Am. Ceram. Soc.* **2019**, *102*, 2718.
- [76] Wang, Y. *M.S. Thesis*, Fujian Normal University, Fuzhou, **2019** (in Chinese). (王瑶, 硕士论文, 福建师范大学, 福州, **2019**.)
- [77] Zhang, D.; Cao, J.; Zhang, X.; Zeng, Z.; Insin, N.; Qin, J.; Huang, Y. *Adv. Energy Sustain. Res.* **2022**, *3*, 2100183.
- [78] Chen, S.; Lu, C.; Liu, L.; Xu, M.; Wang, J.; Deng, Q.; Zeng, Z.; Deng, S. *Nanoscale* **2020**, *12*, 1852.
- [79] Lan, Y.; Li, M.; Fan, W.; Deng, Q.; Zeng, Z.; Wang, J.; Deng, S. *Electrochim. Acta* **2019**, *321*, 134708.

(Cheng, B.)