

纳米科学与技术



# 二维纳米复合氢氧化物 结构、组装与功能

段雪 陆军 等 编著

013067050

TB383  
195



纳米科学与技术

# 二维纳米复合氢氧化物 结构、组装与功能

段雪 陆军 等 编著



TB383  
195

科学出版社

北京



北航

C1674751

## 内 容 简 介

二维纳米材料是指在一个维度上具有纳米尺寸的纳米材料。在众多的无机层状材料中,层状复合氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)就是一类层状二维纳米材料。此类纳米材料具有插层组装和层板组成结构可控等特点,且纳米级的结晶尺寸和纳米级的层间区域使其成为一类独具特色的二维纳米材料。本书集作者研究团队二十多年的研究成果,着眼于此类材料的二维纳米结构与效应,首先介绍 LDHs 材料的结构和制备两个基本问题,然后系统阐述此类材料在催化/吸附、光学、电化学、磁学和防腐蚀等方面的功能与应用。

本书可供化学化工、材料、物理等专业广大科研及教学人员、专业技术人员、研究生和本科生参考阅读。

### 图书在版编目(CIP)数据

二维纳米复合氢氧化物:结构、组装与功能/段雪,陆军等编著. —北京:科学出版社,2013.9

(纳米科学与技术/白春礼主编)

ISBN 978-7-03-038264-1

I. 二… II. ①段… ②陆… III. 纳米材料-复合材料-氢氧化物-研究 IV. TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 179544 号

丛书策划:杨 震

责任编辑:张淑晓 张 星 / 责任校对:郑金红

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2013 年 9 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2013 年 9 月第一次印刷 印张: 35 1/2

字数: 705 000

定价: 150.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 《纳米科学与技术》丛书编委会

顾 问 韩启德 师昌绪 严东生 张存浩

主 编 白春礼

常务副主编 侯建国

副主编 朱道本 解思深 范守善 林 鹏

编 委 (按姓氏汉语拼音排序)

陈小明 封松林 傅小锋 顾 宁 汲培文 李述汤

李亚栋 梁 伟 梁文平 刘 明 卢秉恒 强伯勤

任咏华 万立骏 王 琛 王中林 薛其坤 薛增泉

姚建年 张先恩 张幼怡 赵宇亮 郑厚植 郑兰荪

周兆英 朱 星

## 《纳米科学与技术》丛书序

在新兴前沿领域的快速发展过程中,及时整理、归纳、出版前沿科学的系统性专著,一直是发达国家在国家层面上推动科学与技术发展的重要手段,是一个国家保持科学技术的领先权和引领作用的重要策略之一。

科学技术的发展和运用,离不开知识的传播:我们从事科学研究,得到了“数据”(论文),这只是“信息”。将相关的大量信息进行整理、分析,使之形成体系并付诸实践,才变成“知识”。信息和知识如果不能交流,就没有用处,所以需要“传播”(出版),这样才能被更多的人“应用”,被更有效地应用,被更准确地应用,知识才能产生更大的社会效益,国家才能在越来越高的水平上发展。所以,数据→信息→知识→传播→应用→效益→发展,这是科学技术推动社会发展的基本流程。其中,知识的传播,无疑具有桥梁的作用。

整个 20 世纪,我国在及时地编辑、归纳、出版各个领域的科学技术前沿的系列专著方面,已经大大地落后于科技发达国家,其中的原因有许多,我认为更主要的是缘于科学文化的习惯不同:中国科学家不习惯去花时间整理和梳理自己所从事的研究领域的知识,将其变成具有系统性的知识结构。所以,很多学科领域的第一本原创性“教科书”,大都来自欧美国家。当然,真正优秀的著作不仅需要花费时间和精力,更重要的是要有自己的学术思想以及对这个学科领域充分把握和高度概括的学术能力。

纳米科技已经成为 21 世纪前沿科学技术的代表领域之一,其对经济和社会发展所产生的潜在影响,已经成为全球关注的焦点。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)会刊在 2006 年 12 月评论:“现在的发达国家如果不发展纳米科技,今后必将沦为第三世界发展中国家。”因此,世界各国,尤其是科技强国,都将发展纳米科技作为国家战略。

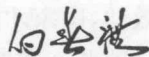
兴起于 20 世纪后期的纳米科技,给我国提供了与科技发达国家同步发展的良好机遇。目前,各国政府都在加大力度出版纳米科技领域的教材、专著以及科普读物。在我国,纳米科技领域尚没有一套能够系统、科学地展现纳米科学技术各个方面前沿进展的系统性专著。因此,国家纳米科学中心与科学出版社共同发起并组织出版《纳米科学与技术》,力求体现本领域出版读物的科学性、准确性和系统性,全面科学地阐述纳米科学技术前沿、基础和应用。本套丛书的出版以高质量、科学性、准确性、系统性、实用性为目标,将涵盖纳米科学技术的所有领域,全面介绍国内外纳米科学技术发展的前沿知识;并长期组织专家撰写、编辑出版下去,为我国

纳米科技各个相关基础学科和技术领域的科技工作者和研究生、本科生等，提供一套重要的参考资料。

这是我们努力实践“科学发展观”思想的一次创新，也是一件利国利民、对国家科学技术发展具有重要意义的大事。感谢科学出版社给我们提供的这个平台，这不仅有助于我国在科研一线工作的高水平科学家逐渐增强归纳、整理和传播知识的主动性(这也是科学研究回馈和服务社会的重要内涵之一)，而且有助于培养我国各个领域的人士对前沿科学技术发展的敏感性和兴趣爱好，从而为提高全民科学素养作出贡献。

我谨代表《纳米科学与技术》编委会，感谢为此付出辛勤劳动的作者、编委会委员和出版社的同仁们。

同时希望您，尊贵的读者，如获此书，开卷有益！



中国科学院院长

国家纳米科技指导协调委员会首席科学家

2011年3月于北京

## 前 言

纳米材料是当今纳米科技中的重要研究领域。当物质的尺寸处于纳米量级时,其物理化学性质明显不同于其体相物质或更小的分子、原子,显示出与尺寸相关的纳米效应。纳米材料因其独特的性质,目前已在电子、信息、生物、材料、能源和环境等领域显示出富有前景的应用价值。根据在维度上的尺寸限制,纳米材料可以分为零维、一维、二维和三维共四类。二维纳米材料通常在厚度方向上具有纳米尺寸,而在其他两个方向上具有宏观尺度,最有代表性的二维纳米材料就是石墨烯。在众多的无机层状材料中,也有二维纳米材料的身影。层状复合氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)就是这样一类层状二维纳米材料。此类纳米材料具有插层组装和层板组成结构可控等特点,且纳米级的结晶尺寸和纳米级的层间区域使其成为一类独具特色的二维纳米材料。

编者研究团队经过二十余年的不懈努力,围绕 LDHs 这类二维纳米材料的基础研究和应用开发开展了系统的工作。在基础研究中,针对此类二维纳米材料的特点,开展了以插层组装为核心的功能化研究,力图拓展 LDHs 基材料的光、电、磁和催化等功能,在插层结构的理论构筑、插层结构研究以及插层组装方法等方面取得了突破性进展。在应用开发方面,结合国家经济和社会发展的重大需求,开展 LDHs 的应用研究,开发了红外吸收、紫外阻隔和阴离子吸附等多种功能材料,并取得了良好的应用效果。

本书是编者研究团队结合 LDHs 层状二维结构特点,不断探索其二维纳米结构与效应的成果总结。全书共分 8 章,第 1 章是绪论,重点介绍 LDHs 中的纳米效应;第 2、3 章分别介绍 LDHs 材料的结构与制备;第 4~8 章,分别介绍此类材料在催化和吸附、光学、电化学、磁学和防腐蚀等领域中的应用。本书第 1 章由段雪和陆军撰写,第 2 章由鄢红和闫东鹏撰写,第 3 章由韩景宾和冯俊婷撰写,第 4 章由安哲、雷晓东和吕亮撰写,第 5 章由林彦军和闫东鹏撰写,第 6 章由冯拥军和刘海梅撰写,第 7 章由张慧和范国利撰写,第 8 章由张法智撰写。

应该看到,纳米材料的研究没有止境,而针对 LDHs 这样一类独特的二维层状体系,对其结构与性能的探索也无尽期。可喜的是,在本书即将出版之际,编者研究团队申报的国家重点基础研究发展计划(“973”计划)课题——纳米插层结

构的设计原理(2014CB932101)及镁基纳米插层材料的设计和宏量制备(2014CB932104)获得资助。编者希望本书能够恰当地体现此类材料的国内外研究现状,引导读者不断思考二维纳米结构,以探索其丰富的纳米效应。

国内外纳米材料及其效应的研究正在不断深入之中。希望本书的出版对于拓展纳米材料和纳米效应起到抛砖引玉的作用,能够引起有志于此领域的读者的兴趣。本书中的缺点和不足在所难免,望读者予以批评指正。

作者

2013年3月



# 目 录

## 《纳米科学与技术》丛书序

### 前言

第 1 章 绪论	1
1.1 二维纳米材料概述	1
1.1.1 二维纳米材料简介	2
1.1.2 二维纳米材料的特点	5
1.1.3 二维纳米材料的研究进展	7
1.2 二维纳米材料——层状复合氢氧化物(LDHs)	9
1.2.1 结构、性质及应用研究	10
1.2.2 LDHs 中的二维纳米效应	15
1.2.3 LDHs 二维纳米材料的研究进展	18
参考文献	23
第 2 章 二维纳米复合氢氧化物的结构	29
2.1 引言	29
2.2 层板结构	29
2.2.1 水镁石阳离子取代型	29
2.2.2 层板阳离子长程无序型	30
2.2.3 层板阳离子有序型	32
2.2.4 三水铝石有序填隙型	34
2.3 LDHs 的层间结构	35
2.3.1 层间阴离子有序型	35
2.3.2 层间阳离子有序型	36
2.4 LDHs 层板堆积方式	37
2.4.1 2H 和 3R 结构	37
2.4.2 分步插层结构	38
2.5 插层特性	39
2.5.1 插层结构中的超分子作用	39
2.5.2 协同性、方向性和选择性	39
2.5.3 客-客体相互作用	42
2.5.4 主-客体相互作用	45

2.5.5	插层反应与离子交换	47
2.5.6	分子识别	49
2.5.7	电子转移和能量转换	51
2.6	LDHs 结构模拟的理论方法	55
2.6.1	电子结构计算方法	55
2.6.2	分子模拟方法	58
2.7	LDHs 理论研究进展	60
2.7.1	分子动力学方法的应用	60
2.7.2	量子力学方法的应用	68
2.8	LDHs 结构构筑的理论基础	72
2.8.1	LDHs 插层结构构筑的经验规则	72
2.8.2	插层结构构筑基元的理论分类	73
2.8.3	金属元素的性质对层板结构的影响	78
2.8.4	层板元素组成对插层结构的影响	79
2.8.5	层板堆积方式对插层结构的影响	81
2.8.6	类水滑石理论模拟的通用分子力场	82
	参考文献	88
<b>第3章</b>	<b>二维纳米复合氢氧化物的制备</b>	<b>104</b>
3.1	LDHs 粉体材料的制备	104
3.1.1	LDHs 颗粒尺寸及形貌的影响因素	104
3.1.2	LDHs 颗粒尺寸及形貌的控制方法	105
3.2	LDHs 插层结构的构筑	132
3.2.1	插层组装的影响因素	132
3.2.2	LDHs 主体层板结构控制	133
3.2.3	LDHs 层间客体结构控制	133
3.3	超分子插层结构的构筑原则	141
3.3.1	LDHs 热力学研究	141
3.3.2	LDHs 反应动力学研究	149
3.3.3	LDHs 插层组装的选择性	158
3.4	LDHs 插层结构薄膜的构筑	162
3.4.1	层层组装技术	163
3.4.2	电泳沉积技术	172
3.4.3	溶剂挥发技术	177
3.4.4	原位生长技术	183
3.4.5	其他制备技术	196

参考文献	199
<b>第4章 二维纳米复合氢氧化物的催化与吸附性能</b>	<b>212</b>
4.1 引言	212
4.2 LDHs 作为层状前驱体的结构特点	213
4.3 层板剥离与高分散催化性能	215
4.4 晶格限域效应与高分散催化性能	217
4.4.1 层板内限域作用与内源性活性位	218
4.4.2 层板外限域作用与外源性活性位	221
4.5 插层组装与高分散催化性能	224
4.5.1 超分子插层选择性氧化催化材料	224
4.5.2 超分子插层生物催化材料	226
4.5.3 超分子插层手性催化材料	227
4.6 层状结构阵列的高分散催化材料	228
4.7 LDHs 结构与吸附性能	230
4.7.1 吸附及其分类	230
4.7.2 吸附平衡、吸附容量和吸附速度	231
4.7.3 吸附对吸附剂的结构要求	232
4.7.4 LDHs 吸附剂的表面及孔结构	233
4.7.5 LDHs 层间阴离子的可交换性	237
4.7.6 LDHs 的碱性	238
4.8 LDHs 气相吸附机理及应用	238
4.8.1 PVC 热稳定剂——吸附 HCl	238
4.8.2 碳减排——吸附 CO <sub>2</sub>	242
4.9 LDHs 液相吸附机理及应用	244
4.9.1 吸附无机离子	245
4.9.2 吸附有机物	249
4.9.3 吸附阳离子	254
4.10 LDHs 吸附热力学与动力学	255
4.10.1 LDHs 吸附热力学	255
4.10.2 LDHs 吸附动力学	257
参考文献	259
<b>第5章 二维纳米复合氢氧化物的光学性能</b>	<b>273</b>
4.1 LDHs 的光学性质	273
4.1.1 光学功能材料简介	273
4.1.2 LDHs 层状结构薄膜的光学性质	273

5.1.3	LDHs 粉体材料的光学性质	276
5.2	LDHs 无机/有机复合发光材料及应用	276
5.2.1	有机光功能材料简介	276
5.2.2	LDHs 基发光材料概述	278
5.2.3	共轭聚合物/LDHs 有序超薄膜的组装及性能	279
5.2.4	荧光配合物及小分子组装 LDHs 薄膜的构筑	284
5.2.5	阴离子型插层 LDHs 荧光材料及性能调控	304
5.2.6	刺激-响应型层状材料的制备及性能	315
5.3	LDHs 紫外阻隔材料及应用	332
5.3.1	紫外阻隔材料简介	332
5.3.2	LDHs 紫外阻隔材料的形貌控制与紫外屏蔽性能	336
5.3.3	LDHs 紫外阻隔材料的主-客体调控与紫外吸收性能	339
5.3.4	LDHs 紫外阻隔材料的应用	347
5.4	LDHs 红外吸收材料及应用	355
5.4.1	红外吸收材料简介	355
5.4.2	LDHs 红外吸收材料的插层组装与性能	361
5.4.3	LDHs 红外吸收材料的应用	370
	参考文献	377
<b>第 6 章</b>	<b>二维纳米复合氢氧化物的电化学性能</b>	<b>386</b>
6.1	引言	386
6.2	二维纳米复合氢氧化物在锂离子电池中的应用	386
6.2.1	锂离子电池简介	386
6.2.2	由 LDHs 为前驱体的锂离子电池电极材料	387
6.2.3	LDHs 修饰锂离子电池电极材料	396
6.2.4	LDHs/石墨烯复合电极材料	401
6.3	二维纳米复合氢氧化物在燃料电池中的应用	402
6.3.1	LDHs 甲醇氧化阳极电催化剂的制备及性能	404
6.3.2	LDHs 氧气还原阴极电催化剂的制备及性能	407
6.3.3	LDHs 燃料电池质子膜的制备及性能	409
6.4	二维纳米复合氢氧化物电化学电容器	413
6.4.1	电化学电容器简介	413
6.4.2	LDHs 粉体在电化学电容器中的应用研究	414
6.4.3	LDHs 薄膜电极的制备及其电化学性能研究	419
6.4.4	LDHs/碳复合电极材料在电化学电容器中的应用	422
6.5	二维纳米复合氢氧化物电化学传感器	424
6.5.1	基于 LDHs 材料的葡萄糖生物传感器	426

6.5.2 基于 LDHs 的多巴胺生物传感器 .....	433
6.5.3 基于 LDHs 的酚类生物传感器 .....	435
6.5.4 基于 LDHs 的血红素蛋白生物传感器 .....	436
参考文献 .....	438
<b>第 7 章 二维纳米复合氢氧化物的磁学性能</b> .....	<b>443</b>
7.1 磁性材料简介 .....	443
7.1.1 物质的磁性 .....	443
7.1.2 磁性纳米材料 .....	446
7.1.3 层状结构二维纳米复合氢氧化物 LDHs 的磁学性质 .....	450
7.2 LDHs 基磁性纳米功能材料 .....	451
7.2.1 LDHs 基磁性纳米粉体材料及应用 .....	451
7.2.2 LDHs 基磁性薄膜材料及应用 .....	463
7.3 LDHs 基磁性复合功能材料及应用 .....	474
7.3.1 有机/无机杂化 LDHs 磁性功能材料 .....	475
7.3.2 无机/无机复合 LDHs 磁性功能材料 .....	485
7.3.3 多元 LDHs 磁性复合功能化载体材料 .....	494
7.4 小结 .....	498
参考文献 .....	499
<b>第 8 章 二维纳米复合氢氧化物的防腐蚀性能</b> .....	<b>504</b>
8.1 金属腐蚀与防护简介 .....	504
8.1.1 金属腐蚀现状 .....	504
8.1.2 金属腐蚀类型 .....	505
8.1.3 常用的金属防腐蚀方法 .....	509
8.1.4 LDHs 在金属防腐蚀领域的应用 .....	514
8.2 LDHs 基防腐蚀涂层材料 .....	514
8.2.1 LDHs 在铝合金防腐蚀涂层中的应用 .....	516
8.2.2 LDHs 在镁合金防腐蚀涂层中的应用 .....	524
8.2.3 LDHs 在铜防腐蚀涂层中的应用 .....	531
8.2.4 LDHs 在碳钢防腐蚀涂层中的应用 .....	532
8.3 LDHs 基防腐蚀薄膜材料 .....	535
8.3.1 LDHs 基防腐蚀薄膜用于铝合金的防腐 .....	535
8.3.2 LDHs 基防腐蚀薄膜用于镁合金的防腐 .....	538
8.4 小结 .....	542
参考文献 .....	542
索引 .....	546

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 二维纳米材料概述

纳米材料是过去三十年间科技界研究的热点之一。这主要是由于纳米材料中粒子所处的纳米尺度(1~100 nm),它使这类材料的性质既不同于原子、分子等微观物质,也不同于微米及以上的宏观物质,而是介于两者之间的介观水平(meso-scopic),其丰富而独特的介观性质引起了世界各国研究者的热情。纳米材料是指三维空间结构至少在一维方向上是纳米尺度的各种固体超细材料。按结构,纳米材料可以分为四类:具有原子簇结构的称为零维纳米材料;具有纤维结构特征的称为一维纳米材料;具有层状结构的称为二维纳米材料;晶粒尺寸在三个方向处于纳米范围内的称为三维纳米材料。另外,上述各种形式的复合材料也属于纳米材料。按化学成分,纳米材料可分为纳米金属、纳米晶体、纳米陶瓷、纳米玻璃、纳米高分子和纳米复合材料。按材料物性,可分为纳米半导体、纳米磁性材料、纳米非线性光学材料、纳米铁电体、纳米超导材料、纳米热电材料等。按应用范围,可分为纳米电子材料、纳米光电子材料、纳米生物医用材料、纳米敏感材料、纳米储能材料等。

随着生物技术、先进制造技术等领域的迅猛发展,对纳米材料的要求越来越高。元件的小型化、智能化、高集成和超快传输等要求材料的尺寸越来越小。航空航天、新型军事装备及先进制造技术等对材料性能要求越来越高。新材料的创新,以及在此基础上诱发的新技术、新产品的创新是未来十年对社会发展、经济振兴、国力增强最有影响力的战略研究领域,纳米材料将是起重要作用的关键材料之一。纳米材料和技术在节省能源和资源方面将发挥至关重要的作用。结合国家战略需求,近些年来,纳米材料和纳米技术在能源、环境、资源和水处理产业呈现了良好的发展势头。随着纳米净化剂、纳米助燃剂等新型产品相继开发成功,在此基础上,发展了一些新型纳米产业,前景看好。

所谓低维量子结构,是指至少在一个空间维度上对其中的载流子输运和光学跃迁等物理行为具有量子限制的半导体或金属纳米材料。例如,超晶格与量子阱、量子线、量子点与纳米晶粒分别对载流子具有一维、二维和三维量子限制作用,是典型的低维量子结构。其中,二维纳米材料自问世以来,便受到人们的高度关注,目前已成为纳米材料研究领域非常活跃的一个分支,如石墨烯就是一类典型的二维纳米材料。纳米材料在电子行业、生物医药、环保等领域都有着广阔的开发潜

力。二维纳米材料应用到各行各业的同时,其本身的制备方法和性质的研究也是目前国际上非常重视和争相探索的方向。

二维纳米材料作为纳米材料中的一类,相比其他纳米材料有独特的特点,如显著的小尺寸效应、表面效应等。目前,被广泛研究的二维纳米材料主要有石墨烯、过渡金属氧化物、层状硅酸盐、层状复合金属氢氧化物等。下面具体讨论二维纳米材料的特点和研究进展。

### 1.1.1 二维纳米材料简介

二维(2D)纳米材料指厚度为纳米量级的薄膜或多层膜或具有纳米尺度的层状化合物。它拥有原子或分子级别的厚度以及亚微米或微米级别的横向尺寸。迄今为止,合成零维(纳米粒子和纳米点)、一维(碳纳米管和纳米线)和三维纳米材料(纳米立方体)一直都有详细报道。然而,直到近年来关于石墨<sup>[1,2]</sup>以及无机纳米条<sup>[3,4]</sup>的制备研究才使科学家广泛关注二维纳米材料的研究。按其层板带电性质的不同,可分为层板中性的二维纳米材料,如石墨烯;层板带负电的二维纳米材料,如蒙脱土等层状硅酸盐;层板带正电的二维纳米材料,如水滑石类层状复合氢氧化物(LDHs)。

石墨剥层成只有单层碳原子厚度的石墨烯,或层状氧化物、氢氧化物被剥层为单层是最薄的二维纳米功能材料(图 1-1)<sup>[5]</sup>。二维纳米材料之所以尚未被彻底研究,可能是因为其特殊的合成过程,涉及将层状材料剥开分层为单层。有许多已知的层状材料,如石墨、金属氧化物<sup>[6-8]</sup>、氮化硼<sup>[9,10]</sup>、金属二硫化物<sup>[11]</sup>,其层内存在强的化学键,而层间存在多种较弱的范德华作用力、氢键和静电相互作用力。由于其独特的结构和性能,近年来发展了许多剥层技术,研究者正在尝试将其剥离成单层二维材料。这些二维纳米片将在电子领域方面起到举足轻重的作用。

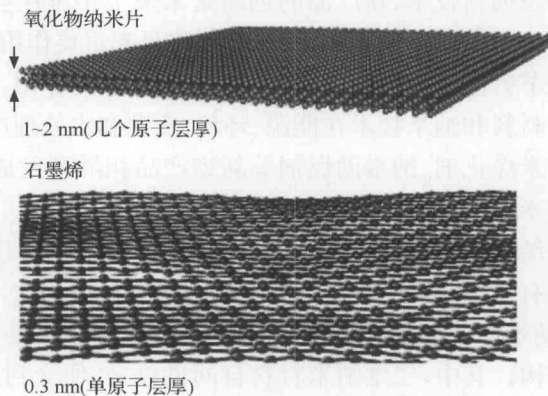


图 1-1 二维氧化物和石墨烯纳米片

## 1. 石墨烯

石墨烯(graphene)是由碳的单原子层构成的二维蜂窝状网格结构的纳米材料,层内存在碳的六元环,也是构成石墨、碳纳米管等碳的同素异形体的基本单元。它可以折叠成零维的富勒烯(有五元环参与),卷曲成一维的碳纳米管,堆垛成三维的石墨。Geim 等<sup>[1]</sup>通过采用胶带反复剥离的方法,得到稳定存在的单层石墨烯,并对其进行了深入研究,因此获得 2010 年度诺贝尔物理学奖。但仅能获得少量石墨烯,不适合石墨烯的大规模生产和应用。最近 Fan 等<sup>[12]</sup>提出采用绿色无害且价格便宜的铁粉作为还原剂替代传统还原剂,该方法得到的还原石墨烯产率高、反应时间短且成本低,该方法虽然有铁残留,但通过外部磁场作用能很容易地将其从溶液中分离出来。通过热膨胀法<sup>[13]</sup>剥离氧化石墨也能获得形貌规整的单层石墨烯,但反应条件苛刻。为达到石墨烯片层完全剥离为单层、少层结构,通常需要快速升温至 1000℃,这样的反应条件能耗大且不易控制。而改进后的低温高真空的热膨胀剥离法<sup>[14]</sup>能在高真空条件下剥离得到单片层石墨烯。

目前有关石墨烯制备方法的研究已越来越深入,制备方法也更加简便易控,同时不同制备方法对石墨烯微观形貌影响的研究也为制备特殊形貌的石墨烯材料提供了方向。石墨烯优异的电学、力学性能使其在复合材料、能源的储存和传感器等领域发挥着巨大的作用。Kovtyukhova 小组<sup>[15]</sup>通过氨基活化使硅基底带正电荷,然后通过层层组装把带负电的石墨烯和带正电的聚苯胺负载在硅基片上形成薄膜,显示出很好的导电性。将导电的无机材料高度分散到高分子体系中形成复合材料,是结合导电高分子材料良好的加工性、韧性和无机导体的导电性、高机械强度的有效途径。Chen 等<sup>[16]</sup>曾通过超声将膨胀石墨制成完全游离的石墨纳米薄片,再与聚合物单体进行原位聚合。研究表明,对于纳米薄片在基体中的分散和减少团聚,超声是一个行之有效的办法,可以将纳米薄片较为均匀地分散在基体中。储氢材料也是当今社会的一大研究热点。材料吸附氢气量和比表面积成正比,比表面积越大吸附氢气的能力越强,单层石墨烯具有高的比表面积,因此其吸附氢气的量很大。碱金属石墨插层材料具有高的吸附氢的能力<sup>[17]</sup>。斯坦福大学的戴宏杰制成了可以在室温工作的石墨烯场效应器件<sup>[18]</sup>。

## 2. 无机氧化物纳米片

无机氧化物纳米片具有和石墨烯类似的二维结构,但具有不同的电子性能,目前为止合成的大多数无机氧化物纳米片是  $d^0$  态的过渡金属氧化物( $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $W^{6+}$ )。此类  $d^0$  态材料多是绝缘体或半导体。氧化物纳米片具有独特的化学、物理、光学性能,目前此类材料的研究报道主要集中在超级电容器、紫外屏蔽、光电转换、生物传感器等领域。 $TiO_2$  纳米片来源于层状前体钛酸盐或钛酸的剥层,纳米



片保持了前体的正交晶型结构,且层板带有负电荷的特征。裸露的纳米片厚度约为 0.7 nm,当纳米片两个表面存在吸附水分子时,其厚度约为 1.2 nm,晶格常数为  $a=0.38$  nm,  $c=0.30$  nm,纳米片具有褶皱状的层板<sup>[19]</sup>。MnO<sub>2</sub> 纳米片也具有典型的二维结构,裸露纳米片厚度约为 0.52 nm,晶型结构为六方晶系,晶格常数  $a=b=0.284$  nm,层板带有一定密度的负电荷<sup>[20]</sup>。Akatsuka 等采用层层自组装方法将 TiO<sub>2</sub> 纳米片与锌卟啉进行组装并研究其光电化学性能<sup>[21]</sup>。

### 3. 层状硅酸盐

硅酸盐是硅、氧与其他化学元素(主要是铝、铁、钙、镁、钾、钠等)形成的化合物的总称。其中,蒙脱土(montmorillonite)是以蒙脱石类矿物为主要组分的黏土,是一类重要的层状硅酸盐。蒙脱石是由两层[SiO<sub>4</sub>]四面体和一层[AlO<sub>6</sub>]八面体组成的硅铝酸盐层板,由于 Al<sup>3+</sup> 的存在层板带负电,层内含有阳离子以平衡层板电荷。其化学通式为 M<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(Al<sub>2-x</sub>,Mg<sub>x</sub>)<sub>2</sub>[(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>。其中,M 为层间可交换阳离子,主要有 Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>、Li<sup>+</sup> 等,因此,蒙脱石又称阳离子黏土。 $x$  为 M<sup>+</sup> 阳离子单位化学式的层电荷数,一般为 0.2~0.6。在晶体化学式中,H<sub>2</sub>O(结晶水或层间水等)一般都写在最后面,但在蒙脱石中,H<sub>2</sub>O 写在前面,表示 H<sub>2</sub>O 与可交换阳离子一起充填在层间。M 与 H<sub>2</sub>O 以微弱的氢键相连形成水合状态,若 M 为一价离子,离子势小,则形成一层连续的水分子层;若 M 为二价阳离子,则形成二层连续水分子。水的含量与环境的湿度和温度有关,可多达四层。根据层间主要阳离子的种类,分为钠蒙脱石、钙蒙脱石等。

蒙脱土具有优良的理化性能:表面电性、膨胀性、离子交换性、热稳定性、可塑性和黏结性等,因而可作为黏结剂、悬浮剂、增稠剂、填充剂等,广泛用于冶金、石油化工和建筑等方面。为了进一步拓宽蒙脱土的性能和应用范围,需对蒙脱土进行改性处理。例如,通过有机改性将蒙脱土层内亲水层转变为疏水层,可以提高蒙脱土的分散性能,使之与高分子之间具有更好的界面相容性。改性后的蒙脱土广泛应用于高分子材料的添加剂,能提高高分子材料的抗冲击性、抗疲劳性、尺寸稳定性及气体阻隔性能等,从而起到增强高分子综合物理性能的作用,同时改善物料的加工性能。

### 4. 层状无机磷酸盐

磷酸盐是指一些四价酸性金属磷酸盐和五价含氧磷酸盐等,主要包括磷酸锆和磷酸铝两种。层状金属磷酸盐类化合物组成通式为 M(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O,可以得到纤维状、层状或三维结构的各种晶体<sup>[22]</sup>。

磷酸锆[Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]结构上分为  $\alpha$  磷酸锆和  $\gamma$  磷酸锆两种结构类型。 $\alpha$  磷酸锆自 1964 年首次由美国化学家 Clearfield 等合成以来,由于具有较好的化学性能、