

谷氨酸柱撑类水滑石的合成及其生长机制*

吴健松¹, 梁海群², 林志仙³

(1. 湛江师范学院化学科学与技术学院, 广东 湛江 524048;

2. 广东省高州市第一中学, 广东 高州 525200;

3. 湛江师范学院生物科学与技术学院, 广东 湛江 524048)

摘要: 以 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 、 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 、谷氨酸为原料, NaOH 为沉淀剂, 采用乙二醇-水热法合成了六方状谷氨酸柱撑类水滑石, 样品采用 XRD、SEM、TG-DAT、红外、 N_2 吸附-解吸的表征进行了物相、晶体形貌结构、热分析和比表面分析, 结果表明采用乙二醇-水热法可获得晶形好、板层结构显著的谷氨酸柱撑类水滑石。文章运用负离子配位多面体生长模型讨论了谷氨酸柱撑类水滑石生长形态及其生长机制, 结果发现谷氨酸柱撑类水滑石生长机制符合该模型机制, 其生长形态为生长基元先叠合为金属板层, 然后板层再吸附谷氨酸根及 H_2O 组成规整的层状结构化合物, 乙二醇在其中起了重要的“桥连”作用。

关键词: 负离子配位多面体生长模型; 镁铝类水滑石; 生长基元; 生长形态

中图分类号: O784 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2013)01-0077-06

Synthesis and Growth Mechanism of the HTlc-glutamate

WU Jiansong¹, LIANG Haiqun², LING Zhixian³

(1. School of Chemistry Science and Technology, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang 524048, China;

2. The First Middle School of Gaozhou, Gaozhou 525200, China;

3. School of Biology Science and Technology, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang 524048, China)

Abstract: A hexagonal HTlc-glutamate was assembled via glycol-hydrothermal using $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, glutamic acid as raw material and sodium hydroxide as precipitator. Samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scan electron microscope (SEM), IR, thennal analysis (TG DTA) and BET- N_2 surface area measurements. The result indicated that HTlc-glutamate exhibited well-defined shape and obvious intercalated structure during the glycol-hydrothermal process. From the point of the model of anion coordination polyhedron growth units, the growth mechanism and morphology of the HTlc-glutamate was also studied. The result indicated that the growth morphology of HTlc-glutamate was consistent with the model. The HTlc-glutamate growth process included ① growth units incorporated to metal layers first, ② metal layers adsorbed glutamate and H_2O , ③ growth units incorporated to layer compounds according. As a result, glycol played important role in bridging.

Key words: model of anion coordination polyhedron growth units; HTlc; growth mechanism; growth morphology

水滑石 (Hydrotalcite, 简称 HT) 及其类水滑石 (Hydrotalcite-like-compound, 简称 HTlc) 是一类重要的无机材料, 其通式可以表示为:

$[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^x(A_x^{n-}) \cdot mH_2O$ (其中 M^{2+} 和 M^{3+} 为二价和三价金属离子, A 为阴离子, m 为层间结合水的数目, x 为金属板层的电荷数, 由

* 收稿日期: 2012-06-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40776071, 40976074)

作者简介: 吴健松 (1976年生), 男, 副教授; E-mail: wuj1976@yahoo.com.cn

$[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}$ 所组成的板层称为金属板层。由于水滑石有孔径的可调变性, 有较大的比表面积, 层间离子又具有可交换性, 因此其在催化、阻燃、吸附、基因存储等领域中具有良好的应用前景^[1-6]。镁铝水滑石 ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 中的 CO_3^{2-} 被谷氨酸根取代后即可形成谷氨酸柱撑类水滑石, 简称“谷氨酸柱撑-HTlc”。谷氨酸柱撑-HTlc 更是一种重要的功能材料。谷氨酸柱撑-HTlc 较难合成, 传统方法要求的条件比较苛刻, 且重现性较差, 无定形沉淀严重等。因此, 它的合成及生长机制制备都备受关注。近年来, 任玲玲等^[7]采用返混沉淀方法制备了谷氨酸柱撑水滑石超分子。Costa 等^[8]采用两步法合成了聚乙烯柱撑镁铝水滑石, 并研究了其性能。Das 等^[9]研究了 Mg-Al、Zn-Al 及 Ni-Al 等多种水滑石对磷酸盐的吸附性能。Ahmet Nedim Ay 等^[10]研究了 Mg-Al- NO_3 -LDH 水滑石脱硼作用及机制, Yu 等^[11]研究了从 Co-Mg/X-Al ($X = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zr}, \text{La}$) 水滑石制备无捕获作用的新型催化剂, Sharma 等^[12]研究了在水热条件下, 不同的 Mg/Al 质量比对水滑石结构及性能的影响。马家玉等^[13]以制碱工业中的副产物氯化钙为原料合成了两种 Ca-Al 水滑石, 并以合成的两种盐为脱硅剂对铝酸钠溶液的脱硅进行了研究。这些研究都从水滑石的组成及结构对其性能的影响作了详细的分析与讨论, 从水滑石这一角度拓宽了材料的应用, 也为开发新型材料提供了新思路。但是, 这些研究对类水滑石的生长机制还没有作深入的研究, 其制备过程也比较复杂。本文采用了乙二醇-水热法合成了晶形好、板层结构显著的六方状谷氨酸柱撑-HTlc, 并且从“生长基元”的角度出发, 运用负离子配位多面体生长基元模型讨论了其生长机制。

1 实验

1.1 谷氨酸柱撑-HTlc 样品的制备

主要仪器与试剂: 快开式水热反应釜: KCF-10, 烟台牟平曙光精密仪器厂; 所使用的试剂均为分析纯。

谷氨酸柱撑-HTlc 制备基本上同文献^[14]: 配制 $\varphi = 15\%$ 的乙二醇溶液, 再以此溶液作为溶剂配制 $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的谷氨酸溶液。取此 3 种溶液在搅拌状态下等体积混合后用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 调节溶液 $\text{pH} \approx 12$, 则得乳白色浆料。取 1 500 mL 此乳白色浆料放入水热反应釜中, 设定反应温度

$T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ 及适当搅拌速度, 反应 16 h 后出样, 过滤收集沉淀, 用蒸馏水洗涤沉淀至滤液近中性, 沉淀放于烘箱 ($T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$) 中烘干即得样品。

1.2 表征

样品的 XRD 表征采用 D/Max-3C 型 X 射线衍射仪 (日本理学 Rigaku, 铜靶, 石墨弯晶单色器), 扫描速率 $3 \text{ }^\circ/\text{min}$, 扫描范围: $10^\circ \sim 70^\circ$; 形貌分析采用 PHILIPS-SL-30 型扫描电镜; TG-DTA 分析采用 TG-DTA320 (seiko instruments), N_2 气氛, 温度范围: $25 \sim 850 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; 测定 Mg、Al 元素采用 ULTIMA 型等离子体发射光谱仪: 法国 JY 公司; 测定 C、H 元素采用 PE2400 Series II CHNS/O 元素分析仪: 美国; 比表面分析 (样品在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 2.7 Pa 真空下预处理 8 h 后在 $\leq 0.4 \text{ Pa}$ 真空度下测试比表面积/空隙分布) 用 ASAP 2010 比表面积/空隙分析仪: 美国 Micromeritics 公司; 分光光度分析采用 722s 可见分光光度计: 上海精密科学仪器有限公司; IR 分析采用 Magna-550 (II) FT-IR 富里叶变换红外光谱仪: 美国。

2 结果与讨论

2.1 物相、形貌与元素分析

所得谷氨酸柱撑-HTlc 样品的 XRD 衍射见图 1, 结合水滑石准衍射标准 (JCPDS 14-0191), 证实了样品为水滑石相。样品的 SEM 见图 2, 从外形上看, 样品具备了六方片状的形貌, 粒度分布均匀, 粒子之间分散性好, 无显著团聚现象, 六方棱角比较分明, 晶形好。

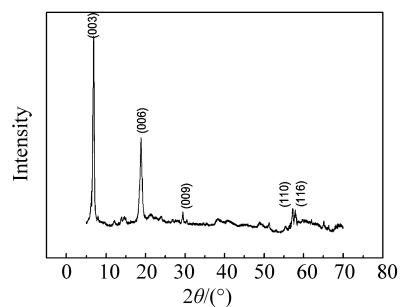


图 1 样品 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD pattern of sample

这就从晶体外形上肯定了乙二醇-水热法的作用, 乙二醇在水热反应体系中有利于六方相水滑石的形成, 有效地防止了粒子间的团聚。

将谷氨酸柱撑-HTlc 样品元素分析结果所得

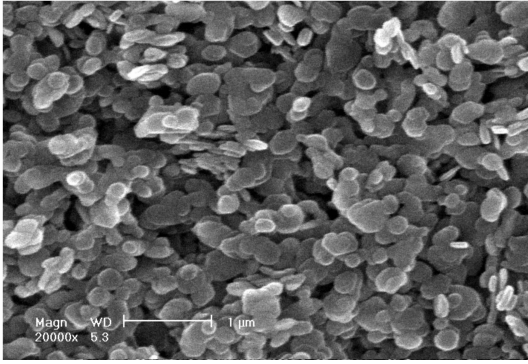


图 2 样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of sample

结果列于表 1，由表 1 数据表明，样品基本符合 $n_{Mg}:n_{Al}:n_C:n_N = 6:2:5:1$ ，结合氧、氢元素含量，可推知谷氨酸柱撑 - HTlc 的化学分子式为： $Mg_6Al_2(OH)_{16}(OOCH_2CH_2CNH_2HCOO) \cdot 4H_2O$ 。从元素分析结果来看，谷氨酸正好只取代了天然镁铝水滑石 ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) 中的碳酸根 CO_3^{2-} ，没有改变金属元素的摩尔分数 (x) 及其比值，也没有改变羟基摩尔分数及水的摩尔分数，这就证明了谷氨酸仅是取代了碳酸根的位置，没有破坏水滑石板层的主体结构。

表 1 样品元素分析结果

Table 1 Element analysis data of sample

| w/% | | | | | $x(Mg) : x(Al) :$ |
|-------|------|------|------|------|-------------------|
| Mg | Al | C | N | H | $x(C) : x(N)$ |
| 19.99 | 7.65 | 8.23 | 1.92 | 4.09 | 0.833:0.283: |
| | | | | | 0.686:0.137 |

2.2 红外分析、热分析及比表面分析

图 3 给出了谷氨酸柱撑 - HTlc 样品的 IR 光谱峰形，在 3500 cm^{-1} 附近没有出现尖锐的吸收，只有在 $3000 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 处比较宽的象个半圆谱带是水的 OH 或 M—OH 的伸缩振动谱带，证明水的排列是比较对称的，羟基与羟基之间，羟基与水之间都存在弱氢键作用，并且羟基也是有规律地排列于金属板层之间的。在 2969 cm^{-1} 处出现脂肪族 C—H 的伸缩振动峰，在 1602 cm^{-1} 处出现 N—H 弯曲振动峰，在 1408 cm^{-1} 和 1366 cm^{-1} 处出现羧酸根离子的不对称和对称吸收谱带。红外分析证实了谷氨酸根及水都是有序地排于谷氨酸柱撑 - HTlc 层间，这就为板层之间形成有规则的孔径提供了良好的基础和条件。经用分光光度法检测，乙二醇在样品中最高残留量 $w = 1.01 \times 10^{-6}\%$ ，证明采用乙

二醇 - 水热法制备样品时，乙二醇不会沾染样品。

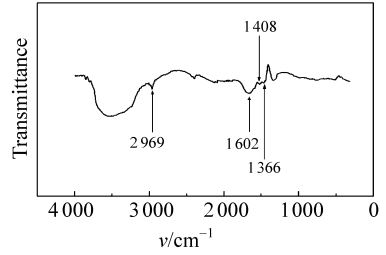


图 3 样品的 IR 光谱

Fig. 3 FTIR spectra of the samples

图 4 为谷氨酸柱撑 - HTlc 样品的 TG - DTA 图。从图 4 可见 TG 曲线上有两个非常明显的失重台阶，第一个失重台阶质量损失 $w = 10.06\%$ ，与结晶水含量的理论值相近，说明第一阶段的失重主要是层间水分子的脱除，DTA 最大吸热峰对应的温度点为 $163.26\text{ }^\circ\text{C}$ 。层间水脱除的吸热峰温度降低，说明样品的有序性越高时水分子作为结晶水角色的作用越小，与金属离子间的不规则水合程度越低。金属板层是主体，主体占主导地位，对水滑石层状框架结构及稳定性起决定性作用，往往不可调控或说其可调控性相对较难，而水与阴离子是客体，客体是从属地位，具有较好的可调控性，例如，改变阴离子的体积大小，便可得到不同高度的层间通道，不同的层间通道又可直接或间接地改变水滑石微孔大小及其分布。第二个失重台阶质量损失 $w = 42.51\%$ ，与羟基脱水和谷氨酸根 ($^-OO(CH_2)_2CHCNH_2COO^-$) 转变为 CO_2 、 H_2O 、 NO_2 的总质量分类相近，证明第二阶段质量损失主要以层板结构的破坏为特征。按谷氨酸柱撑 - HTlc 组成式为 $Mg_6Al_2(OH)_{16}(OOCH_2CH_2CNH_2HCOO)$

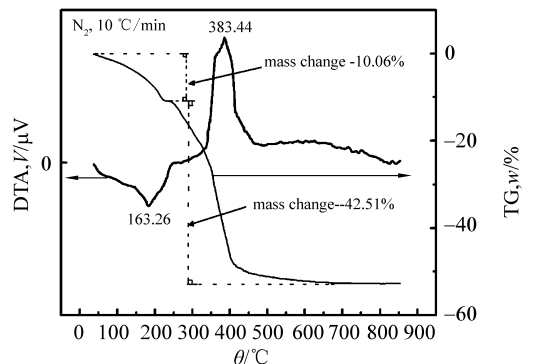


图 4 样品的 TG-DTA 图

Fig. 4 TG-DTA patterns of sample

·4H₂O 计算, 两个阶段的质量损失 (w) 分别为 10.48% 和 42.06%、总质量损失 52.54%, 两相比较, 结果十分接近。TG-DTA 曲线在不同温度下的变化过程分别揭示了谷氨酸柱撑 - HTlc 单元中层间基团和板层强键基团两种结构层次的共存, 从热力学角度表征了谷氨酸柱撑 - HTlc 超分子结构特征, 热分析进一步表明了样品具有较高的结晶度及显著的层状结构。

图 5 给出了样品的吸附等温线, 吸附前半段上升缓慢, 在等温线的后半段, 吸附量急剧增加, 其形状符合 II 型吸附特征。吸附量急剧上升证明发生了毛细管凝聚现象, 同时也证明了样品具有 5 nm 以上的微孔。脱附等温线在高比压时呈现了明显的滞后环线说明样品的吸附性主要源于小孔径的微孔, 这些小孔径的微孔正是来源于金属板层与阴离子结合后留下的孔状空穴, 吸附等温线和脱附等温线共同揭示了谷氨酸柱撑 - HTlc 内层间通道微孔的存在, 吸附量的一部分由层间的通道微孔引起, 内部结构的有序性高, 因此孔状空穴 (即微孔) 结构也是有序的, 它的有序性直接依赖于板层与阴离子相互间的结合, 调控了板层与阴离子的有序性, 也就直接或间接地调节了微孔的有序性。层间谷氨酸根离子柱的排列均匀, 通道内微孔密度大、内孔径小, 比表面大, 利用 BET 法可求得样品的 S_{BET} 值约为 $235.66 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

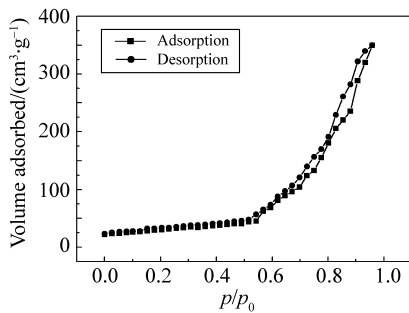


图 5 样品的等温吸附图

Fig. 5 Isotherm curves of sample

2.3 谷氨酸柱撑 - HTlc 的生长机理

按仲维卓、施尔畏等^[15-16]等创立的负离子配位多面体生长基元模型能很好地解释谷氨酸柱撑 - HTlc 生长机制。笔者^[17]曾从模型的“生长基元”角度出发并经研究表明: 在镁铝水滑石晶体生长液中存在八面体生长基元 $[\text{Mg} - (\text{OH})_6]^{4-}$ 及 $[\text{Al} - (\text{OH})_6]^{3-}$ (八面体中部分羟基可部分或全部被 O^{2-} 取代), $[\text{Mg}(\text{Al}) - (\text{OH})_6]^{4(3)-}$ 八面体

结构为: Mg (Al) 位于八面体中心, 六氢氧根分别位于八面体六个顶点。生长基元 $[\text{Mg} - (\text{OH})_6]^{4-}$ 与 $[\text{Al} - (\text{OH})_6]^{3-}$ 先在同一平面 (x, y) 内叠合为六方状大维度生长基元 - 即金属板层, 金属板层再在 z 轴方向上吸引阴离子碳酸根、水及另一金属板层, 继而生成镁铝水滑石。谷氨酸柱撑 - HTlc 基本上也是循此机制生长, 不同的是谷氨酸根 ($^-\text{OO}(\text{CH}_2)_2\text{CHCNH}_2\text{COO}^-$) 的化学式量要远比碳酸根大, 虽然谷氨酸根也带负电, 但是其由于空间体积及化学式量都较大, 因此它是不易被静电或氢键吸附到金属板层之间的, 乙二醇的加入即可解决这一问题。现在先来看谷氨酸柱撑 - HTlc 的 XRD 衍射情况, 表 2 列出了谷氨酸柱撑 - HTlc 样品的 XRD 衍射在某些特征晶面上的衍射数据, 从表 2 可知, (003)、(006) 晶面上相对衍射强度 I_{max} 较大, 而 (110) 晶面强度 I_{max} 较小, 这表明 (003)、(006) 晶面显露较大, 晶体不易往该方向上生长, 而是以较快的速度往 (110) 晶面生长。

表 2 样品的 XRD 测试结果

Table 2 XRD analysis of sample

| (003) | | | (006) | | | (110) | | |
|-----------------|------------------|-----------|-----------------|------------------|-----------|-----------------|------------------|-----------|
| $2\theta_{003}$ | I_{max} | d_{003} | $2\theta_{006}$ | I_{max} | d_{006} | $2\theta_{110}$ | I_{max} | d_{110} |
| (°) | cps | nm | (°) | cps | nm | (°) | cps | nm |
| 6.83 | 58 309 | 1.292 | 18.81 | 28 622 | 0.471 | 57.31 | 9 067 | 0.160 |

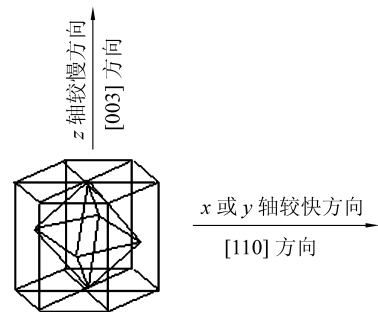


图 6 生长基元生长方向

Fig. 6 Growth orientation of growth units

(003)、(006) 代表的是晶体往 z 轴方向上生长, (110) 代表的是 x (或 y) 方向。水滑石属六方晶系, 其空间群为 $\bar{P}3m1$, 图 6 示出了其生长相对快慢方向。根据衍射数据, d_{003} 值为层间距, 与文献 [14, 17] 的 d_{003} 值 ($=0.8012 \text{ nm}$) 相比较, 本实验的 d_{003} 值增大了 ($1.2920 - 0.8012 =$) 0.4908 nm , 用层间距减去金属板层厚度 (约 0.477 nm) 得层间通道高度 h 值为 0.815 nm 。此

结果表明谷氨酸根已被插入层间, 从而使层间距及层间通道均增大, 这一点同时证明了生长基元 $[\text{Mg} - (\text{OH})_6]^{4-}$ 与 $[\text{Al} - (\text{OH})_6]^{3-}$ 是先在同一平面内以较快的速度叠合为金属板层, 然后再以较慢的速度在 z 轴方向上联结谷氨酸根及水。但是, 要实现在 z 轴方向上联结谷氨酸根, 是要有乙二醇作保障的, 否则达不到实验目的。我们通过大量的实验证明, 如果体系中没有乙二醇, 制备样品中是有含量颇高的无定形相出现, XRD 衍射基线非常不平稳, 衍射峰也不强, 峰型宽化且有颇多杂相衍射峰出现。乙二醇的加入即可克服这些问题以保障晶体顺利生长, 乙二醇为什么会有这样的保障作用呢? 首先从生长基元的叠合过程来看, 生长基元叠合过程是也是一个可逆过程, 如图 7 (a) 所示, 由于谷氨酸根是一个较大的基团, 不易被带正电的金属板层所吸附结合, 加之在 z 轴方向上的生长又是较慢的, 因而大大提高了生长基元叠合的逆向分解过程 (即已经叠合联结的基元与水作用又被分解为原来游离的基元) 机率。逆向分解过程机率越大, 就越易使体系易形成无定形沉淀或其他杂相物质, 例如同是 $[\text{Mg} - (\text{OH})_6]^{4-}$ 相互联结为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀物等。体系中有乙二醇, 乙二醇便可发挥桥连作用, 利用两个羟基与已叠合联结的生长基元上两个游离羟基通过脱水联结在一起, 有效地将已联结的基元拉在一起以防止其逆向分解, 如图 7 (b) 所示, 当然, 乙二醇相互间也可先通过羟基联结为更长的脂链, 然后再利用脂链两端的羟基与已联结的大维度生长基元上的羟基脱水连接, 从更大距离上将基元拉在一起而不只限于两个相邻的基元之间。当谷氨酸柱撑 - HTlc 合成后, 由于乙二醇可与水任意比互溶, 乙二醇即可被洗涤样品的水洗涤除去, 不会沾染样品。乙二醇的还有如下的作用: 醇中羟基中的氧原子呈较强的负电性, 可与生长基元表面的自由端连接, 使得生长基元 $[\text{Mg} - (\text{OH})_6]^{4-}$ 与 $[\text{Al} - (\text{OH})_6]^{3-}$ 具有较高的稳定能 (这一点是以往晶体生长机制无法解释的), 并且为体系中生长基元提供了一个较为有利的生长环境^[18-20], 因此醇 - 水热法已成为制备无机材料的一种重要的方法^[21]。如果采用以往的晶体生长理论 (如 PBC 理论等) 分析谷氨酸柱撑 - HTlc 的生长机制将行不通 (这一点本文不再赘述), 而应用负离子配位多面体生长基元模型理论, 却可得到满意的解释。

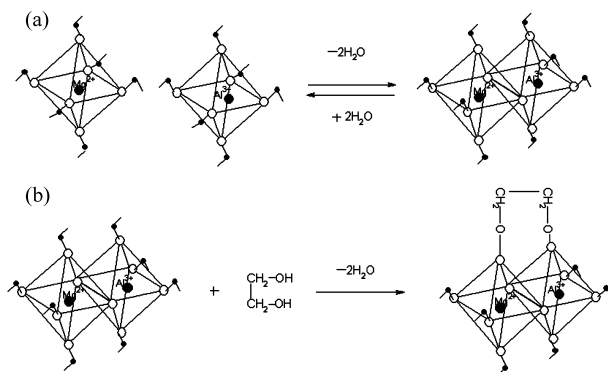


图 7 生长基元的可逆叠合 (a) 及乙二醇的桥连作用 (b)

Fig. 7 Reversible incorporation of growth units (a) and “bridging” role of glycol (b)

3 结 论

采用“乙二醇 - 水热法”制备了六方状的谷氨酸柱撑 - HTlc, 其晶相单一、基团排列对称、晶形好、板层结构显著并具有微孔结构。其生长机理符合负离子配位多面体模型, 生长基元八面体 $[\text{Mg} - (\text{OH})_6]^{4-}$ 与 $[\text{Al} - (\text{OH})_6]^{3-}$ 先在同一平面内先叠合为金属板层, 继而再与谷氨酸根及 H_2O 结合, 依此循环生长为谷氨酸柱撑 - HTlc。乙二醇在反应体系中作了重要的桥连保障作用以及提供了有利的谷氨酸柱撑 - HTlc 晶体生长环境。

参考文献:

- [1] 吴健松, 梁海群, 肖应凯, 等. 乙二醇 - 变频微波 - 水热法制备优质镁铝水滑石及表征. 中山大学学报: 自然科学版, 2010, 49(3): 70 - 74.
- [2] 陈虹芸, 徐赛龙, 陈旭, 等. 层状双羟基复合金属氧化物薄膜的研究进展 [J]. 中国科学: 化学, 2008, 38(8): 659 - 667.
- [3] 司丽春, 王戈, 蔡福丽, 等. 类水滑石限域空间中聚合反应的研究 [J]. 科学通报, 2004, 49(18): 1840 - 1844.
- [4] WANG Y, QU J H, LIU H J, et al. Hydrotalcite-supported Pd-Cu catalyst for nitrate adsorption and reduction from water [J]. Chinese Science Bulletin, 2006, 51(12): 1431 - 1438.
- [5] WANG X R, LU J, WEI M, et al. Photoresponsive thin films containing an azobenzene derivative intercalated with a layered double hydroxide [J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55(34): 3894 - 3900.
- [6] KANTAM M L, LAHA S, YADAV J, et al. An efficient copper/aluminum hydrotalcite catalyst for asymmetric

- hydrosilylation of ketones at room temperature[J]. *Organic Letters*, 2008, 10(14): 2979 – 2982.
- [7] 任玲玲, 何静, EVANS D G, 等. 谷氨酸柱撑水滑石超分子结构层柱材料的插层组装[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(1): 169 – 173.
- [8] COSTA F R, SATAPATHY B K, WAGENKNECHT U, et al. Morphology and fracture behaviour of polyethylene/Mg-Allayered double hydroxide (LDH) nanocomposites [J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42: 2140-2152.
- [9] DAS J, PATRA B S, BALIARSINGH N, et al. Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions [J]. *Applied Clay Science*, 2006, 32: 252 – 260.
- [10] AHMET N A, BIRGÜL ZK A, ABIDIN T. Boron removal by hydrotalcite-like, carbonate-free Mg-Al-NO₃-LDH and a rationale on the mechanism [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 98: 1 – 5.
- [11] YU J J, TAO Y X, LIU C C, et al. Novel no trapping catalysts derived from Co – Mg/X – Al (X = Fe, Mn, Zr, La) hydrotalcite-like compounds [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41 (4): 1399 – 1404.
- [12] SHARMA S K, KUSHWAHA P K, SRIVASTAVE V K, et al. Effect of hydrothermal conditions on structural and textural properties of synthetic hydrotalcites of varying Mg/Al ratio [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46 (14): 4856 – 4865
- [13] 马家玉, 李志宝. Ca-Al 水滑石的制备及其在铝酸钠溶液中的脱硅 [J]. *中国科学: 化学*, 2010, 40(5): 577 – 584.
- [14] 吴健松, 肖应凯, 罗肖丽, 等. 规则镁铝水滑石超分子的组装及其结构分析 [J]. *化学通报*, 2009, 72(11): 1003 – 1007.
- [15] 施尔畏, 仲维卓, 华素坤, 等. 关于负离子配位多面体生长基元模型 [J]. *中国科学: 技术科学*, 1998, 28(1): 37 – 45.
- [16] 张学华, 罗豪甦, 仲维卓. 负离子配位多面体生长基元模型及其在晶体生长中的应用 [J]. *中国科学: 技术科学*, 2004, 34(3): 241 – 253.
- [17] LAGALY G, MECHING O, PENNER D. Colloidal magnesium aluminum hydroxide and heterocoagulation with a clay mineral. I. properties of Colloidal magnesium aluminum hydroxide [J]. *Colloid Polym Sci*, 2001, 279: 1090 – 1096.
- [18] 田明原, 施尔畏, 元如林, 等. 铝氢氧化物和氧化物晶粒的热液法制备及其形成机理 [J]. *中国科学: 技术科学*, 1998, 28(2): 113 – 118.
- [19] WU J S, XIAO Y K, WANG J Y, et al. The growth mechanism of hydrotalcite crystal [J]. *Sci China: Tech Sci*, 2012, 55(4): 872 – 878.
- [20] WU J S, XIAO Y K, LIU Y P, et al. Synthesis and structural analysis of a regular Cu-Mg-Al hydrotalcite-like compound [J]. *Turk J Chem*, 2011, 35(6): 881 – 891.
- [21] 吴健松, 肖应凯, 梁海群. 改进的水热法在无机非金属材料制备中的应用 [J]. *化学通报*, 2012, 75(4): 306 – 311.

(上接第 76 页)

- [6] CHEN F, QING Q, XIA J, et al. Electrochemical gate-controlled charge transport in graphene in ionic liquid and aqueous solution [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 9908 – 9909.
- [7] PAN X, ZHAO Y, LIU S, et al. Comparing graphene-TiO₂ nanowire and graphene-TiO₂ nanoparticle composite photocatalysts [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 3944 – 3950.
- [8] WANG W S, WANG D H, QU W G, et al. Large ultrathin anatase TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets on graphene for enhanced visible light photocatalytic activity [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2012, 4: 581 – 585.