

镁基水滑石的应用及制备研究进展

樊发英^{1,2}, 邓小川^{1,2}, 唐志雷^{1,2}, 朱朝梁^{1,2}, 史一飞^{1,2}, 樊洁^{1,2}, 卿彬菊^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;

2. 青海省盐湖资源开发工程技术研究中心, 青海 西宁 810008)



作者简介: 樊发英(1988-), 女, 博士, 助理研究员, 研究方向: 无机功能材料。Email: fanfy@isl.ac.cn。

摘要: 青海盐湖镁资源丰富, 制备具有高附加值的镁基功能材料是实现镁资源高值化利用和盐湖资源综合利用的有效手段。镁基水滑石是一类重要镁基功能材料, 具有层板金属离子、层间客体阴离子种类、数量可调, 材料尺寸形貌可调等性质, 应用广泛, 可用于制备系列高附加值产品。综述了镁基水滑石类材料的性质、制备方法、以及其作为阻燃剂、催化剂、吸附剂、热稳定剂、抗紫外光老化剂、橡胶和塑料填充剂、防腐材料、药物缓释剂等的应用, 为后续镁基水滑石材料的制备和应用提供借鉴。

关键词: 镁基功能材料; 水滑石; 应用; 制备

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2020)03-0018-10

我国拥有丰富的盐湖资源, 富含锂、钾、钠、镁、硼、溴等, 其中镁储量达数十亿吨, 占全球镁资源的70%以上^[1]。每生产1吨钾或锂会副产上百吨镁, 副产的镁盐附加值低, 被大量堆弃, 不仅严重制约着锂、钾等资源的开采, 还引起了盐湖资源的浪费和不均衡开采^[2]。随着国家对环保要求的提高, 以及对资源综合利用和矿产资源均衡开采的不断重视, 对镁的开发逐渐受到关注。制备具有高附加值的镁基功能材料, 是实现镁资源高值化利用和盐湖资源均衡开采、综合利用的有效手段。

水滑石类化合物(简称LDHs), 是由层间阴离子及带正电荷层板堆积而成的层状化合物。LDHs的化学组成可以理想的表示为: $[M_1^{2+}_x M_2^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, 其中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别为位于主体层板上的二价和三价金属阳离子; A^{n-} 为层间客体阴离子, 可以包括无机阴离子、

有机阴离子、配合物阴离子、同多和杂多阴离子等; x 为 $M^{3+}/(M^{2+} + M^{3+})$ 的摩尔比值, 通常在0.2~0.33之间; m 为层间水分子的个数。不同的金属阳离子组合可以合成一系列的二元、三元以至四元LDHs^[3]。此外, 根据层间阴离子的不同又可分为 CO_3^{2-} 型、 Cl^- 型、 NO_3^- 型、 SO_4^{2-} 型、或其他有机阴离子型、配合物阴离子型、同多和杂多阴离子型等^[4-5]。

镁基LDHs是指层板结构包含Mg的二元、三元或多元LDHs, $\text{MgM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}-\text{LDHs}$ 等, 其中 M^{II} 代表二价金属离子如 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Fe^{2+} 等, M^{III} 是指三价金属离子如 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{3+} 、 Fe^{3+} 等。层板金属元素种类和数量可以调变, 层间阴离子的尺寸、数目、价态及阴离子与层板羟基的键合强度也可以调变, 特殊的结构赋予了LDHs独特的性质和广泛的应用。本文主要对镁基LDHs的性质、应用和制备进行综述。

1 镁基 LDHs 的性质

1.1 层板结构可调

二价和高价金属元素间的摩尔比在 2~4 之间就能形成稳定的 LDHs 材料。可以通过调节层板元素的种类和数量形成不同层板结构的 LDHs, 目前已报道的镁基 LDHs 包括二元、三元、四元^[6-7]。此外, 根据不同元素所包含的性质不同, 可以赋予 LDHs 特殊的性质。如林彦军等^[8]将 Zn、Fe 等元素引入层板可使 Mg 基 LDHs 在物理屏蔽紫外光的同时, 还可以对紫外光进行吸收, 从而在紫外光屏蔽应用中具有更好的性能。冯俊婷等^[9]将具有催化作用的 Mn 引入 Mg 基 LDHs 层板, 可以赋予 Mg 基 LDHs 高效的催化醇类氧化性能。还可以通过层板结构的改变进行缺陷设计。冯俊婷等^[10]通过层板剥离等操作制备的富含 Ti^{3+} 缺陷的 MgAlTi-LDHs 具有高效的光催化还原 CO_2 性能。

1.2 层间阴离子可交换性

无机阴离子、有机酸或碱、有机复合物、配阴离子、杂多或同多酸离子等都可以作为 LDHs 层间阴离子^[11]。不同的层间阴离子可以赋予 LDHs 不同的性质。如将普鲁士蓝、普鲁士红等有机颜料插层进入 MgAl-LDHs 层间, 可以得到不同色号的无机—有机复合颜料, 这种复合颜料不仅保持了有机颜料的饱和度, 同时还由于层板的保护作用, 使复合颜料的抗光、热老化性能有很大的提升^[12]。将有机药物如抗炎药氟比洛芬酯插层进入镁基 LDHs 层间, 利用 LDHs 层板的缓慢释放, 形成缓释药物^[13]。类似的, 还可以将具有紫外吸收作用、红外吸收性质、发光性质等的有机物插层进入层间得到稳定性和光学性质更佳的光功能材料^[14-15]。

除了有机阴离子外, 无机阴离子、配阴离子也可以插层进入层间。如 CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 BO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_3^- 、 $\text{H}_2\text{PO}_3^{2-}$ 、 PdCl_4^{2-} 以及钨酸根、钼酸根等^[16]。不同的阴离子赋予了 LDHs 不同的性质, 如硼酸插层的 LDHs 因硼所具有的阻燃作用, 使 MgAl-LDHs 原有的阻燃效果进一步得

到提升^[17-18]。 $\text{H}_2\text{PO}_3^{2-}$ 插层的 LDHs 具有优异的红外吸收性能^[19]。多酸插层的 LDHs, 因多酸的催化作用可以作为新型催化剂^[20]。

1.3 尺寸和形貌可调变

通过控制合成条件可以制备不同尺寸和形貌的 LDHs, 材料的尺寸和形貌不同, 对材料性能的影响也不同^[21]。本课题组^[22]通过对晶化条件的控制制备了粒径从纳米级到微米级的 MgAl-LDHs 材料, 不同粒径的 MgAl-LDHs 紫外屏蔽性能不同。不同尺寸和厚径比的 Mg 基 LDHs 对 PVC 热稳定性能的影响不同^[23]。LDHs 的形貌也可以调控^[24]。

1.4 与其他材料复合杂化的性质

镁基 LDHs 可以与很多材料进行杂化或复合, 如硫化物、氧化物、MOFs、石墨烯及其衍生物、碳纳米管等^[25-28]。将 La 掺杂 MgAl-LDHs 与氧化石墨烯复合得到的复合材料对热塑性聚氨酯具有很好的阻燃效果^[29]。将 LDHs 与磁性物质复合, 可以利用磁场实现 LDHs 的快速分离^[30]。在 SiO_2 表面生长 MgAl-LDHs 后得到的材料可作为固体碱催化剂用于丙二醇甲醚的合成^[25]。

2 镁基 LDHs 的应用

材料的结构决定其性质, 由于 LDHs 所具有的主体层板结构可调、客体插层阴离子可调、尺寸和形貌可调等性质, 以及化学元素周期表中大部分的元素可形成 LDHs 材料, 赋予了 LDHs 丰富的物理化学性质和广泛的应用前景。目前镁基 LDHs 研究比较多的应用有以下几个方面。

2.1 镁基 LDHs 阻燃剂

LDHs 在受热时, 其层板羟基及层间阴离子和水脱出, 起到降低燃烧气体浓度, 阻隔 O_2 的作用; LDHs 的结构水, 层板羟基以及层间离子在不同的温度内脱离层板, 从而可在较低的范围 (200~800 °C) 释放阻燃物质。在阻燃过程中, 吸热量大, 有利于降低燃烧时产生的高温, 可以作为无卤高抑烟阻燃剂, 广泛应用于塑料、橡胶、木材、涂料等领域^[31]。

层板的结构以及层间阴离子均会对 LDHs 的阻燃性能产生影响。如 ZnMgAl-LDHs 的阻燃性能优于 MgAl-LDHs^[32]。此外,利用 LDHs 可插层组装的特性,将具有阻燃性能的含 B、P、N 等元素的有机和无机物分子插层进入层板得到性能更好的阻燃剂。如 Wang 等^[33]制备的硼酸插层的 MgAl-LDHs 对 PP 具有很好的阻燃性能。

2.2 镁基 LDHs 紫外阻隔材料

LDHs 材料对紫外线具有反射、散射等物理屏蔽作用,可用于防护太阳光中的紫外线对人体皮肤以及塑料、橡胶、织物等高分子材料的光老化。其中,LDHs 的粒径对紫外光屏蔽性能具有重要的影响。本课题组^[22]通过成核晶化隔离法和水热法制备了一次平均粒径分别为 63 nm、80 nm、136 nm、270 nm、466 nm、570 nm、1.3 μm 、1.7 μm 、3.3 μm 和 4.5 μm 的系列 $\text{Mg}_2\text{Al-LDHs}$ 材料。结果表明随着粒径的增加, $\text{Mg}_2\text{Al-LDHs}$ 的紫外线阻隔性能呈现先增加后降低的趋势,其中一次粒径为 136~270 nm 的 $\text{Mg}_2\text{Al-LDHs}$ 对紫外线的屏蔽性能最强。

在 LDHs 层板引入过渡金属元素可进一步提高 LDHs 的紫外屏蔽性能^[8,34-35]。本课题组^[36]分别将 Co、Ni、Cu 和 Zn 四种过渡金属引入至 MgAl-LDHs 层板中,系统研究了不同层板结构镁基 LDHs 的紫外屏蔽性能以及对 PP 抗光老化的性能。通过在 UVA、UVB、UVC 三种不同波长下的紫外阻隔性能测试的结果表明,ZnMgAl-LDHs 对 UVA 和 UVB 的阻隔性能最佳,而 CuMgAl-LDHs 对 UVC 的阻隔性能最佳。PP/LDHs 薄膜的抗光老化性能试验证明过渡金属的引入会明显提高 MgAl-LDHs 在 PP 中的抗光老化性能,其中 ZnMgAl-LDHs 对 PP 具有最佳的紫外光防护能力。

此外,还可以利用 LDHs 层间阴离子可交换的性质,将具有紫外吸收功能的客体阴离子插层进入 LDHs 层间,得到插层 LDHs 紫外吸收剂^[37]。Zhu 等^[38]将紫外吸收剂插层进入 LDHs 层间,制备了高效的有机-无机紫外吸收剂。目前,已报道的可插层的材料包括水杨酸酯类、二苯甲酮类、苯并三唑类、荧光吸收剂等^[37,39-41]。由于主-客体之间较强的相互作用,插层 LDHs 的紫外吸收

性能显著提高,同时还由于层板的保护作用使客体的光、热稳定性进一步得到提升。

2.3 镁基 LDHs 催化剂及载体

催化技术在国民经济中占据着重要的地位,在石油化工、精细化工、煤化工和环境化工中发挥着重要作用,超过 90% 的化学物质是依赖或基于催化技术。镁基 LDHs 或其焙烧产物复合金属氧化物(LDO)可直接用作催化剂或载体使用^[42]。LDHs 或 LDO 作为催化剂在以下几方面展现了优势。

1) 镁基 LDHs 和 LDO 均存在碱中心,因而可用作固体碱催化剂用于氧化、醇/酮醛缩合催化热解、甲烷二氧化碳重整催化、以及光催化反应中^[43-45]。LDHs 中二价(M^{II})和三价(M^{III})金属原子级均匀分布,得到高分散催化剂。如韩洪晶等^[44]将 MgAl-LDHs 焙烧后的 MgAlO_x 用于木质素磺酸钙催化解聚反应中,对产物气、液两相产物收率均有提升。Zhao 等^[46]制备的 MTi LDHs ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Mg}$) 光催化材料,LDHs 层板中二价金属离子对 Ti 的高度分散隔离,提高了材料的光生电子空穴的产生与分离能力,从而提高了光催化分解水性能。

2) 镁基 LDHs 和 LDO 还可以作为负载型催化剂的载体,负载型催化剂不仅减少了活性组分如贵金属的用量,同时还因载体与活性组分间的相互作用,阻止了活性组分的团聚,使催化剂表现出更优异的性能。Miao 等^[47]通过湿法浸渍将 Pd 负载于 MgAl-LDHs 表面,得到了具有高分散性的 Pd/MgAl-LDHs 催化剂,对乙炔选择性加氢表现了更高的活性和选择性。Liu 等^[48]将 NiMgAl-LDHs 在还原气氛中拓扑转化后得到 Ni 负载的复合金属氧化物催化剂用于催化 CO_2 甲烷化反应。

3) 利用 LDHs 的插层作用,将具有催化作用的客体阴离子插层进入 LDHs 层间得到特殊的催化剂。将固体酸催化剂杂多酸插层进入 LDHs 层间,用作原油酯化脱酸催化剂。LDHs 层板保护可提高杂多酸的稳定性,提高催化酯化脱酸性^[49]。Sun 等^[50]将 PdCl_4^{2-} 离子引入至 MgAl-LDHs 层间制备了高度分散的负载型 Pd 催化剂,应用于多壁碳纳米管的生长。

4) MgAl-LDHs 还可与其他材料复合。如

Mahiro 等^[51]在 SiO_2 表面生长了 MgAl-LDHs 用作固体碱催化剂。Ma 和 He 等^[52-53]在 Al_2O_3 表面原位生长 Mg 基 LDHs , 负载 Pd 后经拓扑转化得到 Pd 负载的复合氧化物催化剂用于乙炔加氢催化。

2.4 镁基 LDHs 及其衍生物吸附剂

工业废水中存在的重金属、有机污染物、放射性元素等是水体污染的主要物质不仅会给人和生物带来极大的伤害,同时这些物质也是不可再生的重要化工原料。采用吸附剂对上述物质进行吸附和回收非常重要。 LDHs 及其焙烧产物 LDO 具有比表面积大、吸附容量高的特点,在水体环境污染治理领域具有重要的应用,可对有机污染物(如甲基蓝、甲基橙、酸性红、酸性蓝等)、重金属污染物(Pb , Hg , Cd , Cr , Cu , Co , Ni , As)、放射性元素(U(VI) 、 I)、无机阴离子(磷酸盐、卤素、亚硒酸离子、硼酸盐、砷酸盐、硫代硫酸盐、硫氰酸盐)等进行吸附。

1) 镁基 LDHs 吸附剂

利用 LDHs 层间阴离子可交换的性质,将吸附阴离子置换进入 LDHs 层间,实现对目标阴离子的吸附。Huang 等^[54]制备的氯离子插层的 MgAl-LDHs 对 As 和 F^- 的最大吸附容量分别为 125 和 28.6 mg/g 。 MgAlFe-LDHs 可对 As(V) , Sb(V) 和 Cr(VI) 进行吸附^[55-56]。根据文献报道 LDHs 层间阴离子易于被交换的次序为 $\text{NO}_3^- > \text{B(OH)}_4^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$ 。因此非碳酸根插层的 LDHs 相比 CO_3^{2-} 插层的 LDHs 对阴离子的吸附能力更强。

(2) LDHs 衍生物吸附剂

将 LDHs 焙烧后的 LDO 材料同样可用于水体污染物的吸附, LDO 的吸附机理依赖于其高比表面积和“结构记忆效应”,即被吸附离子进入 LDO 层间重构形成层间为被吸附阴离子的 LDHs 。Zou 等^[57]制备的 CaMgAl-LDHs 及其分别在不同温度煅烧得到的 LDO 对 U(VI) 的吸附容量最高可达到 486.8 mg/g 。Yu 等^[58]将 MgAl-LDHs 经过煅烧后对 As(V) 和 Cr(VI) 的吸附容量分别为 216.45 和 188.32 mg/g 。对吸附后的样品进行结构分析后发现,吸附后的样品恢复了 LDHs 的层状结构。

(3) 复合吸附剂

LDHs 还可以与其他材料如碳材料、无机纳米粉体等复合形成复合吸附剂^[59-60]。Linghu 等^[61]发现 MgAl-LDHs 与 LDHs/GO 在 $\text{pH} = 4.5$, 293 K 时对 U(VI) 的吸附容量分别为 99.01 和 129.87 mg/g 。将磁性物质与 LDHs 复合,不仅能进一步提高材料的吸附性能,同时还能利用磁场实现物质的快速分离。如 Wu 等^[62]将磁铁矿与 LDHs 对砷酸盐表现了更高的吸附容量,还可以在磁场环境实现快速分离。将吸附了有机物的磁性 MgAl-LDHs 经过煅烧得到的复合物对 Cd(II) , Pb(II) 和 Cu(II) 的吸附容量分别为 386.1, 359.7 和 192.7 mg/g , 并且该材料还具有较好的循环性能^[63]。

2.5 镁基 LDHs 在生物及医药方面的应用

镁基 LDHs 本身呈碱性可用于胃炎、胃溃疡、十二指肠溃疡等胃病治疗,其层间阴离子可交换的性质,可将药物分子布洛芬、萘普,以及农药等插层进入层间,实现药物分子的缓慢释放,成为新型药物缓蚀剂^[64-65]。还可以通过 LDHs 与磁性颗粒复合,在适当的外磁场引导下,渐渐把药物定向于靶位并释放,实现靶向用药^[66]。此外,利用 LDHs 更好的生物相容性在 Ti 表面原位生长 LDHs , 可得到生物相容性和成骨活性更好的材料,用于医学领域^[67]。

此外,基于 LDHs 的荧光材料在发光、成像、传感器等领域显示了广泛的应用前景。如将具有荧光性能的有机客体插层进入 LDHs 层间,利用 LDHs 层板的保护对有机客体分散、排布状态进行调控,并实现对客体分子的保护,提高材料的光热稳定性能,得到具有长寿命的荧光材料^[68]。将无机荧光材料如量子点类、金属团簇等与 LDHs 复合,制备荧光材料。如 Tian 等^[69]将 Au 纳米团簇通过层层组装形成的 $(\text{Au/LDHs})_n$ 超薄膜由原溶液的 2.60% 上升到 19.05%, 荧光寿命也提高了 7 倍。这种材料可用于人宫颈癌细胞的生物成像,表现出分辨率高、荧光信号强的优势。

2.6 镁基 LDHs 热稳定剂

镁基 LDHs 还可以作为热稳定剂应用于 PVC 和 PMMA 等。相比于传统热稳定剂如铅类热稳

定剂、金属皂类热稳定剂、有机锡/锑热稳定剂等, 镁基 LDHs 热稳定剂具有以下优点: 1) LDHs 呈碱性, 可以有效吸收 PVC 分解释放的 HCl, 阻止因 HCl 自催化引起的进一步降解反应; 2) LDHs 结构稳定, 具有良好的光热稳定性, 不挥发; 3) 利于表面改性, 增加与塑料的兼容性; 4) 层状结构特点会阻止增塑剂等向表面迁移, 防止其性能恶化; 5) 无毒、无臭, 可用于食品级包装用塑料的热稳定剂^[70]。

2.7 防腐材料

金属腐蚀广泛存在于人类的生产生活中, 给人类社会带来了巨大的损失。据报道, LDHs 可用作金属防腐材料, 其防腐的应用主要分为两种。一种是作为颜料添加至涂层中; 如 Su 等^[71]将 MgAl-LDHs 作为纳米填充剂添加至树脂中作为表面防腐涂层材料。另一种是在金属基底上原位生长。如 Wu 等^[72]在镁合金 AZ31 表面原位生长了 MgAl-LDHs, 采用氟硅烷对其进行改性后的接触角为 145.5°, 并表现出了良好的防腐性能。

2.8 CO₂捕获材料

温室气体 CO₂、CH₄ 等的排放加剧了全球气候变暖, 目前 CO₂ 捕获的研究受到了研究者的关注。LDHs 及其焙烧产物 LDO 作为 CO₂ 捕获剂受到了广泛的研究。如 Sharma 等^[73]制备的 MgAl-LDHs 对 CO₂ 的吸附容量为 22 cm³/g。Kou 等^[74]将不同 Mg/Al 摩尔比的 LDHs 经焙烧得到的 LDO 用于 CO₂ 吸附, 其中摩尔比为 2 的花状材料在 200 °C 的吸附容量可达到 0.9 mmol/g。

2.9 气体阻隔材料

气体阻隔材料常被用于药物包装、食品包装、电子器件封装及燃料电池隔膜等领域。LDHs 是一类重要的二维层状材料, 可以作为气体阻隔材料。Li 等^[75]通过共沉淀法制备了高结晶度和高厚径比的 MgAl-LDHs 通过有机物修饰后通过熔融共混的方法制备了聚丙烯碳酸酯复合膜 (PPC/OLDH), 结果发现添加 OLDH 后 PPC 的气体阻隔材料和拉升强度明显提高。其中, 2% 添加量的薄膜气体阻隔性能最好, 与纯 PPC 相比, 氧气渗透

性 (OP) 和水汽渗透性指数分别降低至 54% 和 17%。豆义波等^[76-78]采用层层组装的方法制备了系列 LDHs 气体阻隔薄膜, 表现出了良好的气体阻隔性能。可用于如丁腈橡胶轮胎、食品包装等的气体阻隔。

2.10 插层颜料/染料

有机颜料或染料具有颜色鲜艳的特点, 然而其光热稳定性差, 在紫外光照射下极易发生褪色。唐平贵等^[12]将颜料插层进 LDHs 层间后, 颜料/染料具有更高的耐光热稳定性。此外, 他们还将酸性绿 25 和酸性黄 25 共插层进入 LDHs 层间, 通过调整两种颜料的比可得到不同颜色的颜料, 并且该类颜料的光热稳定性也高^[79-80]。该类插层颜料具有优异的光热稳定性, 并且颜色种类丰富且可调, 在涂层或 PP 中具有很好的分散性, 可用于彩色涂料或塑料。

3 镁基 LDHs 的制备

经过研究人员长期的研究获得了多种 LDHs 的制备方法, 其中包括沉淀法、水热法、焙烧还原法、离子交换法、以及清洁制备的方法等。

3.1 沉淀法

沉淀法是最常用的 LDHs 制备方法之一。该方法通常采用可溶性金属盐, 加入氢氧化钠、碳酸钠、氨水等碱性物质, 通过沉淀反应获得, 具有反应迅速、设备简单等特点。其中, 碳酸根插层的 LDHs 可直接反应获得, 非碳酸根如氯离子、硝酸根、硫酸根以及有机阴离子插层 LDHs 制备过程通常需要惰性气氛保护或封闭条件。根据层间阴离子与层板结构结合能力的实验和理论计算结果, CO₃²⁻ 与层板结构的结合能力要优于其他阴离子, 因此在没有惰性气氛保护时, 空气中的 CO₂ 很容易进入反应体系形成 CO₃²⁻ 插层的水滑石, 使产品部分或全部形成碳酸根插层 LDHs, 而无法得到纯的目标阴离子插层 LDHs^[81]。

常规的沉淀法因晶体生长时间长短不同, 引起 LDHs 粒径尺寸分布宽。北京化工大学开发的成核晶化隔离法以及恒定 pH 法, 可以得到粒径分布均匀的 LDHs 材料^[82]。本课题组^[22,36]采用

成核晶化隔离法进一步通过控制晶化时间和温度等条件,得到了平均粒径为 53 ~ 79 nm 的 Mg 基 LDHs 材料。沉淀法是使用最广泛、操作最简单的制备 LDHs 的方法,然而制约其大规模生产的最主要原因在于生产过程中会副产大量的铵盐或钠盐,且沉淀法制备的 LDHs 粒径通常在纳米级,过滤洗涤存在较大困难,需要耗费大量洗涤用水。

3.2 水热法

水热法通常是在高压反应釜中进行,通常采用尿素(通常也叫尿素法)、六次亚甲基四胺等作为碱源。由于水热法中的尿素或六次亚甲基四胺通常在达到一定温度后分解缓慢释放氨气与金属盐进行反应,因此溶液一直处于饱和平衡的状态,得到的 LDHs 通常结构非常规整且尺寸较大。本课题组^[22]利用不同的沉淀剂水热反应得到了尺寸从纳米级到微米级的 MgAl-LDHs 材料。

水热法制备的 LDHs 通常为碳酸根插层的 LDHs,不适用于非碳酸根插层的 LDHs 制备。此外,水热法因尿素或六次亚甲基四胺在反应过程中会产生氨气、甲醛等气体,因此对反应釜的承压要求比较高。

3.3 焙烧还原法

LDHs 在不同温度下煅烧会脱水、分解。以 MgAl-LDHs 为例焙烧温度不高于 450 °C 时,层板结构坍塌,生成双金属氧化物(LDO) $\text{Mg}_3\text{AlO}_4(\text{OH})$ 。LDO 在含有目标阴离子 Y 的液体介质中反应后,可以恢复层板结构,形成层间为 Y 阴离子的 LDHs,这一现象称之为 LDHs 的结构记忆效应。利用水滑石的结构记忆效应不仅可以作为吸附剂对有机阴离子、放射性阴离子等物质进行吸附,同时还可以作为一种合成手段,用于制备常规合成方法无法进入层间的特殊阴离子插层的 LDHs。何学军等^[83]通过焙烧还原法将单十二烷基磷酸根离子插层进入 MgAl-LDHs 层间。陈春霞等^[84]通过焙烧还原法将 EDTA 插层进入 MgAl-LDHs 层间。但是这一方法形成的 LDHs 通常结晶度不高,并且步骤复杂。不同 LDHs 由于热分解温度不同,因此需要考察煅烧温度的影响,温度过低得不到相应的产物,温度过高会导致层板结构无法恢复。此外,为了避免 CO_2 对产物

的污染,通常反应过程还需要惰性气氛的保护。

3.4 离子交换法

离子交换法是利用 LDHs 层间阴离子可交换的特点,将目标阴离子与前驱体 LDHs 进行离子交换得到具有目标阴离子插层的 LDHs 材料。离子交换法一般用于多种有机和无机阴离子插层材料的制备。如李殿卿等^[12,17]通过离子交换法将硼酸根、有机阴离子等插层进入 MgAl-LDHs 层间。此外,有些阴离子不好插层,通常采用十二烷基磺酸钠(SDS)或十二烷基苯磺酸钠(SDBS)进行柱撑,再将目标阴离子通过离子交换法进行插层^[65]。根据常用阴离子被交换能力的大小: $\text{NO}_3^- > \text{B}(\text{OH})_4^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$,低价态阴离子易被置换出来, CO_3^{2-} 易进入层板且与层板结合能力强,因此 CO_3^{2-} 插层的 LDHs 不利于离子交换反应发生,通常离子交换法采用 NO_3^- 、 Cl^- 或 SO_4^{2-} 插层的 LDHs 作为前驱体。为了避免空气中 CO_2 进入反应体系出现 CO_3^{2-} 插层 LDHs 的杂质,离子交换过程中通常需要惰性气体进行保护。

3.5 分离耦合法

北京化工大学段雪院士团队和中科院青海盐湖研究所王敏研究员团队提出的分离耦合法是合成水滑石的新手段,主要是采用高镁锂比卤水为原料制备 MgAl-LDHs 水滑石的同时实现镁和锂的分离^[85-86]。该方法旨在解决我国盐湖高镁锂比卤水镁锂分离的难题的同时实现镁基 LDHs 功能材料的制备。通过分离耦合的方法在实现镁锂分离的同时,还促进了镁的高值化利用。

3.6 清洁制备法

在 LDHs 实际生产中由于传统的制备方法存在加入的碱量较大、产生的铵盐或钠盐副产物较多,洗涤困难、耗水量大的问题,因此清洁制备的概念应用而生。宋家庆等^[87]提出的清洁制备工艺是采用氢氧化镁和氢氧化铝为原料,通入 CO_2 ,在一定压力下转化得到碳酸根插层的水滑石。该方法不添加碱,产物为纯的镁铝水滑石,无需水洗涤,原子经济性接近 100%。

近期,本研究团队^[88]提出的原位转化法也是

一种清洁制备水滑石的工艺,该方法采用氢氧化镁为原料,加入含三价阳离子的可溶性盐,通过水热反应即可得到水滑石。该方法以氢氧化镁作为镁源和碱源,三所金属盐提供了层板三价阳离子和层间阴离子,不需要添加额外的碱或含层间阴离子的盐。产物无需水洗涤,可直接分离、干燥使用,是一种绿色的清洁制备工艺。该方法可用于制备层板结构不同的 Mg 基 LDHs,同时还可以一步法得到层间阴离子为非碳酸根的 LDHs 材料。这种非碳酸根插层的 LDHs 可直接用做阻燃剂、吸附剂、CO₂捕获剂、催化剂及载体、热稳定剂、防腐材料等,也可以作为离子交换法的前驱体水滑石。该方法还可采用盐湖提锂副产氢氧化镁为原料制备镁基 LDHs,实现废物回收利用^[89]。

4 结论与展望

镁基 LDHs 及其衍生物材料作为一类重要的镁基功能材料,在工业催化、塑料、橡胶、生物、环境、纺织等领域具有重要的应用。本文综述了镁基 LDHs 材料的性质、制备方法、以及其作为塑料或橡胶助剂、阻燃剂、催化剂、吸附剂、药物缓释剂等特点及应用。目前镁基 LDHs 在一些领域中已经实现了工业化应用,然而大部分应用还处于实验室阶段。所以,加快实现镁基 LDHs 的工业化应用,拓展镁基 LDHs 应用新方向,探索镁基 LDHs 绿色制备工艺,是今后工作的重点和难点。

参考文献:

- [1] 马广超,狄跃忠,彭建平,等. 青海盐湖卤水氯镁石利用技术现状[J]. 矿产保护与利用,2019,39: 160-166.
- [2] 徐正震,梁精龙,李慧,等. 含锂资源中锂的提取研究现状及展望[J]. 矿产综合利用: 1-8.
- [3] Guo X, Zhang F, Evans D G, *et al.* Layered double hydroxide films: synthesis, properties and applications [J]. Chemical Communications, 2010, 46: 5197-5210.
- [4] Wang Q, O'Hare D. Recent Advances in the Synthesis and Application of Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheets [J]. Chemical Reviews, 2012, 112: 4124-4155.
- [5] Li F, Duan X. Applications of Layered Double Hydroxides [M]//Duan X, Evans D G, Eds Layered Double Hydroxides, Berlin Springer Berlin Heidelberg, 2006: 193-223.
- [6] 梁晓,杜逸云,贺宇飞,等. 高分散 CuMnMgAl-LDH 催化剂的可控制备及其在苯乙烯环氧化反应中的催化性能研究[J]. 中国科学:化学,2017,47: 474-485.
- [7] 冯拥军,李殿卿,李春喜,等. Cu-Ni-Mg-Al-CO₃ 四元水滑石的合成及结构分析[J]. 化学学报,2003: 78-83.
- [8] Wang G, Rao D, Li K, *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: 4165-4172.
- [9] Du Y, Wang Q, Liang X, *et al.* Hydrotalcite-like MgMnTi non-precious-metal catalyst for solvent-free selective oxidation of alcohols [J]. Journal of Catalysis, 2015, 331: 154-161.
- [10] Wang K, Miao C, Liu Y, *et al.* Vacancy enriched ultrathin TiMgAl-layered double hydroxide/graphene oxides composites as highly efficient visible-light catalysts for CO₂ reduction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 270: 118878-118888.
- [11] 李殿卿,冯桃. 有机阴离子柱撑水滑石的插层组装及超分子结构[J]. 过程工程学报,2002: 355-360.
- [12] Tang P, Deng F, Feng Y, *et al.* Mordant Yellow 3 Anions Intercalated Layered Double Hydroxides: Preparation, Thermo- and Photostability [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51: 10542-10545.
- [13] Yang C, Zhu T, Wang J, *et al.* Synthesis and characterization of flurbiprofen axetil-loaded electrospun MgAl-LDHs/poly(lactic-co-glycolic acid) composite nanofibers [J]. RSC Advances, 2015, 5: 69423-69429.
- [14] Zhu H, Tang P, Feng Y, *et al.* Intercalation of IR absorber into layered double hydroxides: Preparation, thermal stability and selective IR absorption [J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47: 532-536.
- [15] Feng Y, Jiang Y, Huang Q, *et al.* High Antioxidative Performance of Layered Double Hydroxides/Polypropylene Composite with Intercalation of Low-Molecular-Weight Phenolic Antioxidant [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53: 2287-2292.
- [16] 张祥征,李殿卿,蒲敏,等. PdCl₄²⁻ 配离子插层类水滑石的组装及其结构特征[J]. 无机化学学报,2004: 267-272.
- [17] 李素锋,李殿卿,史翎,等. 硼酸根插层水滑石层间组成及取向结构的控制[J]. 化学学报,2004,1205-1210.
- [18] 李素锋,李殿卿,史翎,等. 硼酸根插层锌镁铝水滑石的制备及其阻燃抑烟性能研究, [C]//张家界:全国阻燃学术年会,2004.
- [19] 王丽静,徐向宇,Evans D G,等. 磷酸二氢根插层水滑石的制备及其选择性红外吸收性能[J]. 无机化学学报,2010, 26: 970-976.
- [20] 李腾飞,王泽林,许艳旗,等. 多酸插层水滑石复合材料的新进展[J]. 中国科学:化学,2017,47: 451-464.
- [21] 王泽林,许艳旗,谭玲,等. 超薄/超小水滑石的新进展[J]. 科学通报,2020,65:547-564.
- [22] 张毅. 镁基水滑石紫外阻隔材料的制备及在聚丙烯中的应用[D]. 西宁:中国科学院青海盐湖研究所,2019.

- [23] 谢放. 水滑石调控及其复合材料对PVC热稳定性能的研究[D]. 北京:北京化工大学,2019.
- [24] Chen C, Buffet J-C, O'Hare D. Surface modification of aqueous miscible organic layered double hydroxides (AMO-LDHs)[J]. Dalton Transactions, 2020, 49: 8498–8503.
- [25] Wang K, Huang X, Liu Y, *et al.* Different morphologies of SiO₂@Mg-Al-LDH nanocomposites as catalyst for the synthesis of propylene glycol methyl ether[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2020, 22: 126–139.
- [26] Zhang Z, Qin J, Zhang W, *et al.* Synthesis of a novel dual layered double hydroxide hybrid nanomaterial and its application in epoxy nanocomposites[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122777–122788.
- [27] Gao Y, Wei Z, Xu J. High-performance asymmetric supercapacitor based on 1T-MoS₂ and MgAl-Layered double hydroxides[J]. Electrochimica Acta, 2020, 330: 135195–135202.
- [28] Shamsayei M, Yamini Y, Asiabi H. Layer-by-layer assembly of layered double hydroxide/histidine/ δ -MnO₂ nanosheets: Synthesis, characterization, and applications[J]. Applied Clay Science, 2020, 188: 105540–105551.
- [29] Qian Y, Qiao P, Li L, *et al.* Hydrothermal Synthesis of Lanthanum-Doped MgAl-Layered Double Hydroxide/Graphene Oxide Hybrid and Its Application as Flame Retardant for Thermoplastic Polyurethane[J]. Advances in Polymer Technology, 2020, 2020: 1018093–1018103.
- [30] Shao M, Ning F, Zhao J, *et al.* Preparation of Fe₃O₄@SiO₂@Layered Double Hydroxide Core-Shell Microspheres for Magnetic Separation of Proteins[J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134: 1071–1077.
- [31] Qiu L, Gao Y, Yan X, *et al.* Morphology-dependent performance of Mg₃Al–CO₃ layered double hydroxide as a nanofiller for polypropylene nanocomposites[J]. RSC Advances, 2015, 5: 51900–51911.
- [32] Wang X, Spörer Y, Leuteritz A, *et al.* Comparative study of the synergistic effect of binary and ternary LDH with intumescent flame retardant on the properties of polypropylene composites[J]. RSC Advances, 2015, 5: 78979–78985.
- [33] Wang Q, Undrell J P, Gao Y, *et al.* Synthesis of Flame-Retardant Polypropylene/LDH-Borate Nanocomposites[J]. Macromolecules, 2013, 46: 6145–6150.
- [34] Liu X, Hu T, Lin G, *et al.* The synthesis of a DHAD/ZnAlTi-LDH composite with advanced UV blocking and antibacterial activity for skin protection[J]. RSC Advances, 2020, 10: 9786–9790.
- [35] Wang X, Zhou S, Wu L. Fabrication of Fe³⁺ doped Mg/Al layered double hydroxides and their application in UV light-shielding coatings[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2014, 2: 5752–5758.
- [36] Zhang Y, Yang J, Fan F, *et al.* Effect of Divalent Metals on the UV-Shielding Properties of MII/MgAl Layered Double Hydroxides[J]. ACS Omega, 2019, 4: 10151–10159.
- [37] Wang G, Xu S, Xia C, *et al.* Fabrication of host–guest UV-blocking materials by intercalation of fluorescent anions into layered double hydroxides[J]. RSC Advances, 2015, 5: 23708–23714.
- [38] Zhu H, Feng Y, Tang P, *et al.* Synthesis and UV Absorption Properties of Aurintricarboxylic Acid Intercalated Zn–Al Layered Double Hydroxides[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50: 13299–13303.
- [39] Zhao Y, Xu Z, Wang X, *et al.* Superhydrophobic and UV-blocking cotton fabrics prepared by layer-by-layer assembly of organic UV absorber intercalated layered double hydroxides[J]. Applied Surface Science, 2013, 286: 364–370.
- [40] 姜瑜. 超分子插层结构酚衍生物聚丙烯抗氧剂的组装及性能研究[D]. 北京:北京化工大学,2014.
- [41] Xia C, Gao R, Li K, *et al.* An Effective Asphalt UV Blocking Material Based on Host-Guest Schiff Base/Layered Double Hydroxides[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2017, 35: 1701–1705.
- [42] Fan G L, Li F, Evans D G, *et al.* Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43: 7040–7066.
- [43] 胥鹏, 李超峰, 常新威, 等. 固体碱催化水性酮醛树脂的合成[J]. 广西师范大学学报(自然科学版), 2020, 38: 70–79.
- [44] 韩洪晶, 王怡真, 李金鑫, 等. 纳微尺度层状MgAl固体碱催化解聚木质素磺酸钙制取含氧化合物的研究[J]. 高等学校化学学报, 2019, 40: 2322–2331.
- [45] 黄艳丽, 李晓东, 黄伟. Mg/Al 比对CH₄–CO₂重整制合成气Mg(Ni, Al)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: 8–13+19.
- [46] Zhao Y, Chen P, Zhang B, *et al.* Highly Dispersed TiO₆ Units in a Layered Double Hydroxide for Water Splitting[J]. Chemistry – A European Journal, 2012, 18: 11949–11958.
- [47] Miao C, Hui T, Liu Y, *et al.* Pd/MgAl-LDH nanocatalyst with vacancy-rich sandwich structure: Insight into interfacial effect for selective hydrogenation[J]. Journal of Catalysis, 2019, 370: 107–117.
- [48] Liu J, Bing W, Xue X, *et al.* Alkaline-assisted Ni nanocatalysts with largely enhanced low-temperature activity toward CO₂ methanation[J]. Catalysis Science & Technology, 2016, 6: 3976–3983.
- [49] 王豪, 李冬梅, 吴雁, 等. 磷钨酸插层MgAl水滑石层间距的调变及催化酯化脱酸性性能[J]. 燃料化学学报, 2020, 48: 44–51.
- [50] Sun T, Fan G, Li F. Dispersion-Enhanced Supported Pd Catalysts for Efficient Growth of Carbon Nanotubes through Chemical Vapor Deposition[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52: 5538–5547.
- [51] Shirotori M, Nishimura S, Ebitani K. Fine-crystallized LDHs

- prepared with SiO₂ spheres as highly active solid base catalysts [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 6947 – 6957.
- [52] Ma X, Chai Y, Evans D G, *et al.* Preparation and Selective Acetylene Hydrogenation Catalytic Properties of Supported Pd Catalyst by the in Situ Precipitation-Reduction Method [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115: 8693 – 8701.
- [53] He Y, Liang L, Liu Y, *et al.* Partial hydrogenation of acetylene using highly stable dispersed bimetallic Pd – Ga/MgO – Al₂O₃ catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 309: 166 – 173.
- [54] Huang P, Cao C, Wei F, *et al.* MgAl layered double hydroxides with chloride and carbonate ions as interlayer anions for removal of arsenic and fluoride ions in water [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 10412 – 10417.
- [55] Zhang F, Du N, Li H, *et al.* Sorption of Cr(VI) on Mg – Al – Fe layered double hydroxides synthesized by a mechanochemical method [J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 46823 – 46830.
- [56] Kameda T, Kondo E, Yoshioka T. Equilibrium and kinetics studies on As(V) and Sb(V) removal by Fe²⁺-doped Mg – Al layered double hydroxides [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 151: 303 – 309.
- [57] Zou Y, Wang X, Wu F, *et al.* Controllable Synthesis of Ca-Mg-Al Layered Double Hydroxides and Calcined Layered Double Oxides for the Efficient Removal of U(VI) from Wastewater Solutions [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5: 1173 – 1185.
- [58] Yu X, Luo T, Jia Y, *et al.* Three-dimensional hierarchical flower-like Mg – Al-layered double hydroxides: highly efficient adsorbents for As(V) and Cr(VI) removal [J]. *Nanoscale*, 2012, 4: 3466 – 3474.
- [59] Guo Y, Gong Z, Li C, *et al.* Efficient removal of uranium (VI) by 3D hierarchical Mg/Fe-LDH supported nanoscale hydroxyapatite: A synthetic experimental and mechanism studies [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 392: 123682 – 123692.
- [60] 庞宏伟, 唐昊, 王佳琦, 等. 三元水滑石负载的硫化纳米零价铁对铀的高效去除与机理研究 [J]. *无机材料学报*, 2020, 35: 381 – 389.
- [61] Yang H, Sun Y, *et al.* One-Pot Synthesis of LDH/GO Composites as Highly Effective Adsorbents for Decontamination of U(VI) [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5: 5608 – 5616.
- [62] Wu X, Wang L, Chen C, *et al.* Water-dispersible magnetite-graphene-LDH composites for efficient arsenate removal [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21: 17353 – 17359.
- [63] Hou T, Yan L, Li J, *et al.* Adsorption performance and mechanistic study of heavy metals by facile synthesized magnetic layered double oxide/carbon composite from spent adsorbent [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123331 – 123340.
- [64] Li B, He J, Evans D G, *et al.* Enteric-coated layered double hydroxides as a controlled release drug delivery system [J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2004, 287: 89 – 95.
- [65] Nie H, Hou W. Synthesis and Characterization of Ifosfamide Intercalated Layered Double Hydroxides [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2012, 33: 339 – 345.
- [66] Evans D, Duan X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine [J]. *Chemical Communications*, 2006: 485 – 496.
- [67] Li Q, Wang D, Qiu J, *et al.* Regulating the local pH level of titanium via Mg – Fe layered double hydroxides films for enhanced osteogenesis [J]. *Biomaterials Science*, 2018, 6: 1227 – 1237.
- [68] 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 [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48: 3073 – 3076.
- [69] 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 [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25: 5006 – 5015.
- [70] 郭艺璇, 李殿卿, 唐平贵, 等. 水滑石类热稳定剂在聚氯乙烯中的应用研究进展 [J]. *塑料助剂*, 2020: 11 – 23 + 39.
- [71] Su Y, Qiu S, Yang D, *et al.* Active anti-corrosion of epoxy coating by nitrite ions intercalated MgAl LDH [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 391: 122215 – 122226.
- [72] Wu L, Wu J, Zhang Z, *et al.* Corrosion resistance of fatty acid and fluoroalkylsilane-modified hydrophobic Mg-Al LDH films on anodized magnesium alloy [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487: 569 – 580.
- [73] Sharma U, Tyagi B, Jasra R V. Synthesis and Characterization of Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxide for CO₂ Adsorption [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47: 9588 – 9595.
- [74] Kou X, Guo H, Ayele E G, *et al.* Adsorption of CO₂ on MgAl-CO₃ LDHs-Derived Sorbents with 3D Nanoflower-like Structure [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32: 5313 – 5320.
- [75] Li G, Luo W, Xiao M, *et al.* Biodegradable poly(propylene carbonate)/layered double hydroxide composite films with enhanced gas barrier and mechanical properties [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2016, 34: 13 – 22.
- [76] Wang L, Dou Y, Wang J, *et al.* Layer-by-layer assembly of layered double hydroxide/rubber multilayer films with excellent gas barrier property [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 102: 314 – 321.
- [77] Pan T, Xu S, Dou Y, *et al.* Remarkable oxygen barrier films based on a layered double hydroxide/chitosan hierarchical structure [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3: 12350 – 12356.
- [78] Dou Y, Xu S, Liu X, *et al.* Transparent, Flexible Films Based

- on Layered Double Hydroxide/Cellulose Acetate with Excellent Oxygen Barrier Property[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24: 514–521.
- [79] Chen T, Tang P, Feng Y, *et al.* Facile Color Tuning, Characterization, and Application of Acid Green 25 and Acid Yellow 25 Co-intercalated Layered Double Hydroxides[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56: 5495–5504.
- [80] Li D, Qian L, Feng Y, *et al.* Co-intercalation of Acid Red 337 and a UV Absorbent into Layered Double Hydroxides: Enhancement of Photostability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 20603–20611.
- [81] 林彦军, 周永山, 王桂荣, 等. 插层结构功能材料的组装与产品工程[J]. *石油化工*, 2012, 41: 1–8.
- [82] Wang L, Xu X, Evans D G, *et al.* Synthesis and selective IR absorption properties of iminodiacetic-acid intercalated MgAl-layered double hydroxide[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, 183: 1114–1119.
- [83] 谢襄漓, 何学军, 魏伟, 等. 单十二烷基磷酸根离子柱撑 MgAl 水滑石的结构特征[J]. *矿物岩石*, 2010, 30: 25–28.
- [84] 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: 38–40.
- [85] 绪连萧. 混合离子溶液中镁、锂分离与提取的反应—分离耦合方法的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- [86] 王敏, 王怀有, 时历杰, 等. 一种利用高镁锂比盐湖卤水制备碳酸锂的方法. 中国, CN201510712033[P]. 2015.
- [87] 宋家庆, 徐向宇, 林彦军, 等. 一种纳米层状复合金属氢氧化物的制备方法. 中国, ZL200910084976[P]. 2010.
- [88] 樊发英, 邓小川, 唐志雷, 等. 一种复合金属氢氧化物的制备方法. 中国, CN106745116B[P]. 2017.
- [89] 樊发英, 邓小川, 唐志雷, 等. 一种副产氢氧化镁的综合利用方法. 中国, ZL201610994381[P]. 2017.

The Preparation and Application of Mg-based Layered Double Hydroxides

FAN Fa-ying^{1,2}, DENG Xiao-chuan^{1,2}, TANG Zhi-lei^{1,2}, ZHU Chao-liang^{1,2}, SHI Yi-fei^{1,2},
FAN Jie^{1,2}, QING Bin-ju^{1,2}

(1. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China*; 2. *Qinghai Engineering and Technology Research Center of Salt Lake Resources Development, Xining, 810008, China*)

Abstract: Qinghai Salt Lake is rich in magnesium resources, and the preparation of magnesium-based functional materials with high added value is an effective means to realize the high-value utilization of magnesium resources and the comprehensive and effective utilization of salt lake resources. Magnesium-based hydrotalcite is an important type of magnesium-based functional material. It has the properties of layer metal ions, interlayer guest anions, adjustable quantity, and adjustable material size and morphology. It has a wide range of applications and can be used to prepare a series of high added value product. This paper reviews the properties and preparation methods of magnesium-based hydrotalcite materials, as well as their use as flame retardants, catalysts, adsorbents, heat stabilizers, anti-ultraviolet aging agents, rubber and plastic fillers, anticorrosive materials, and sustained drug release. The application of chemical agents, etc., provides a reference for the subsequent preparation and application of magnesium-based hydrotalcite materials.

Key words: Mg-based functional materials; LDHs; Application; Preparation