

Research Progress of the Core-Shell Structure Nanocomposite Based on LDH

Yatong Zhu, Dong Liu, Sha Liu, Xiaoyan Tang, Jianqiang Liu

School of Physics, Shandong University, Jinan Shandong
Email: zhuyt1993@163.com

Received: Jan. 12th, 2017; accepted: Feb. 1st, 2017; published: Feb. 6th, 2017

Abstract

Layered double hydroxide (LDH) is a novel functional material with layered structure. With all the excellent properties including diverse composition structures, synergistic effect between the components and highly controllable performance, the study of preparation and applications of the LDH-based core-shell structure nanocomposite has been widely considered for their attractive properties in recent years. At first, the common preparation methods of the LDH-based core-shell structure nanocomposite were summarized, mainly including co-precipitation, self-assembly and in situ growth methods. The advantages as well as disadvantages of these methods were also compared and analyzed. Secondly, the application status of the LDH-based core-shell nanocomposite was focused on their applications in adsorption, catalysis, supercapacitor and biomedicine. The problems and trends of this nanocomposite were concluded and discussed finally.

Keywords

Layered Double Hydroxide, Core-Shell Structure, Nanocomposite

基于LDH的核壳结构纳米复合材料的研究进展

朱亚彤, 刘东, 刘沙, 唐晓妍, 刘建强

山东大学, 物理学院, 山东 济南
Email: zhuyt1993@163.com

收稿日期: 2017年1月12日; 录用日期: 2017年2月1日; 发布日期: 2017年2月6日

摘要

层状双金属氢氧化物(LDH)是一类具有层状结构的新型功能材料, 近年来基于LDH的核壳结构纳米复合

材料由于具有组成结构多样化、组分间呈现协同效应、性能容易调控等特点，其制备与应用研究引起了广泛关注。本文首先综述了最近几年基于LDH的核壳结构纳米复合材料的常用制备方法,主要包括共沉淀法、自组装法和原位生长法，并对这些方法的优缺点进行了分析；然后又讨论了基于LDH的核壳结构纳米复合材料的应用现状，着重阐述了该类材料在吸附、催化、超级电容器和生物医学等方面的应用情况；最后也对该领域存在的问题及其发展趋势进行了总结讨论。

关键词

层状双金属氢氧化物，核壳结构，纳米复合材料

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

核壳结构纳米复合材料是一类将不同纳米材料组合起来得到的新型纳米复合材料[1] [2]。它是由结构核以及包覆在核表面的功能壳组成，核与壳之间通过物理、化学作用相互连接，从而具有核、壳两种不同材料的优秀性能。层状双金属氢氧化物(Layered double hydroxide)简称 LDH，一般包含两种及两种以上的金属离子，是一种具有层状结构和特殊性能的新型功能材料[3] [4]。LDH 不仅具有高阴离子交换能力和高氧化还原活性等特点，而且制作成本低、污染少，因此有着广泛的用途。

基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料由于其结合了 LDH 和核壳构造的功能结构特点并具有某些特殊的性能而成为一类新型功能材料[5]。近年来，很多研究组不断尝试通过插入、附着或嫁接等一系列方法在纳米颗粒的表面上包覆一层功能壳，得到具有多功能性的基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料。基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料是由 LDH 和其他材料分别作为结构核或功能壳组成，LDH 的可剪裁性和功能性使其在结构中具有双重功能。大多数研究中，LDH 作为功能壳，用来修饰其他纳米颗粒，包括 SiO₂、磁性铁氧体等纳米颗粒。LDH 也可以作为结构核，表面被其他纳米颗粒包覆着，有 SiO₂ 壳、聚合物分子壳等。基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料的结构核和功能壳相互作用，组分之间产生协同效应，因此不仅同时具有 LDH 和其他材料的优秀性能，而且可以获得 LDH 和其他材料之间协同作用带来的功能，表现出比单一组分更加卓越的物理化学性能。另外，基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料的表面性质可以人为调控，从而满足不同领域的不同需求，在光、电、磁、化学等领域有着广阔的应用前景，在催化、水处理[6]、超级电容器[7] [8]、生物医学[9]等方面有着很多实际应用。然而，控制合成表面覆盖均匀的稳定纳米颗粒一直以来是一个很大的技术挑战，因此基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料的理论研究和实际应用都需要进一步深入探讨。本文综述了最近两年基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料的常用制备方法和相关应用现状，并对该领域存在的问题和发展趋势进行了分析讨论。

2. 基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料的制备

基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料的制备研究是探索复合材料性能和应用的前提，高性能的材料一定需要高水平的制备手段，最近几年关于基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料的制备方法研究取得了卓有成效的结果。其中，共沉淀法、自组装法和原位生长法是制备该类材料最常用的几种方法，并且这些方法各有优缺点。

2.1. 共沉淀法

在含有两种或两种以上金属阳离子的混合溶液中，当基底吸收了一定量的阳离子后，在表面上就会发生沉淀，导致界面成核和 LDH 晶体生长。共沉淀法是制备 LDH 最传统常用的一个方法，其操作也比较简单易行。

Yan 等人[10]利用共沉淀法在 Fe_3O_4 表面上包覆了 $\text{M}^{\text{II}}\text{Al-LDHs}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}$)，合成了系列 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDHs}$ ，合成方案如图 1 所示。得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{LDHs}$ 具有很好的超顺磁性，对磷酸盐的吸附效果突出，再对其施加外部磁场得到恢复。这项研究提供了一种简单的方法，即不需要复杂的预处理，就可以实现应用，有效去除水中的磷酸盐。Zhou 等人[11]通过共沉淀法合成了 $\text{Fe}@\text{MgAl-LDH}$ ，研究了其对水样品中 1-萘酚和 2-萘酚的磁性固相萃取能力。虽然共沉淀法为 LDH 和其他材料的结合提供了一种简单有效的途径，但是使用这种方法不能得到单分散、窄粒径分布以及形态可调的基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料，某种程度上限制了它的进一步应用。因此能够对结构、大小和形态精确控制的先进方法亟待探索。

2.2. 自组装法

自组装是指利用适当的制备方法，在非共价键的相互作用下，基本结构单元自发形成有序结构，成为有一定功能的材料和器件，这个过程不需要人加以干预。

Ji 等人[12]利用自组装法合成 $\text{SiO}_2@\text{NiAl-LDH}$ ，合成方案如图 2 所示。加阴离子表面活性剂使单分散 SiO_2 球表面带负电荷；LDH 自身层板带正电荷；通过静电吸附作用， NiAl-LDH 包覆在 SiO_2 球上，合成了 $\text{SiO}_2@\text{NiAl-LDH}$ 。合成得到的 $\text{SiO}_2@\text{NiAl-LDH}$ ，展现了优秀的电流变特性，在汽车工业中具有实际应用价值。Jiang 等人[13]提出了自组装法合成 $\text{SiO}_2@\text{CoAl-LDH}@graphene$ 的方案， $\text{SiO}_2@\text{CoAl-LDH}@graphene$ 的加入显著抑制了 CO 和环氧树脂分解产生的挥发性有机化合物的量，从而消除了有毒废水的毒性。自组装法制备的基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料可以获得 LDH 和其他材料的内在属性，得到的外壳实现了纳米尺度，在构建先进多功能材料方面具有应用潜力。然而，在大多数情况下只有静电力被用于重组过程，纳米复合材料的结构受限，进而限制了基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料的进一步的应用。

2.3. 原位生长法

原位生长法利用不同元素之间在一定条件下发生的化学反应，在模板上吸附或者包覆复合物、配合物等前躯体，作为成核以及生长中心，诱导晶体进一步生长。

Ning 等人[14]通过原位生长法在 Co_3O_4 纳米线阵列的表面上生长 LDH 纳米片外壳，合成了分层结构的 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiAl-LDH}$ 核壳纳米线阵列，合成方案如图 3 所示。电流密度 2 A/g 时， $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiAl-LDH}$ 的比电容为 1772 F/g，由此可以看出合成得到的 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiAl-LDH}$ 比电容性能优良，表现出很有应用前景的超级电容性能。该研究提供一种有效策略来制备具有核壳结构的分层材料，可以用于制造能量存储和转换等方面的器件。Chen 等人[15]在没有层层淀积和超声处理的情况下，采用原位生长法合成了核壳 $\text{SiO}_2@\text{LDH}$ ，控制溶液的 pH 值可以改变 SiO_2 核的大小。原位生长法制备基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料的合成方法应用前景广阔，可以延伸到合成氧化物或氢氧化物等材料，大幅提高了它们的物理化学性质。

3. 基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料的应用

由于独特的结构和性质，基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料具有很多优秀的物理化学性能，如高表面积、磁性和多孔结构等。这些性能使得它们在催化、药物输送、废水净化、能量转换和存储以及超级

电容器等方面都有着潜在的应用价值，本文着重介绍该类材料在吸附、催化、超级电容器和生物医学四个领域的应用情况。

3.1. 吸附

随着工业化的快速发展，水污染已经成为最严重的社会问题之一，发展高效净化废水的方法迫在眉睫。吸附因其成本低、效率高、能耗低的优点，被认为是废水净化最有前途的方法之一。

基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料的高比表面积和多孔性质使其表现出突出的吸附能力。Lin 等人 [16] 通过自组装方法合成了核壳结构的分层 ZnAl-LDH 微球体，与 LDH 微球体相比，它对甲基橙有着更加优秀的吸附能力，达到 523 mg/g，这是由于它具有更大的比表面积和合适的中孔分布，在废水处理方

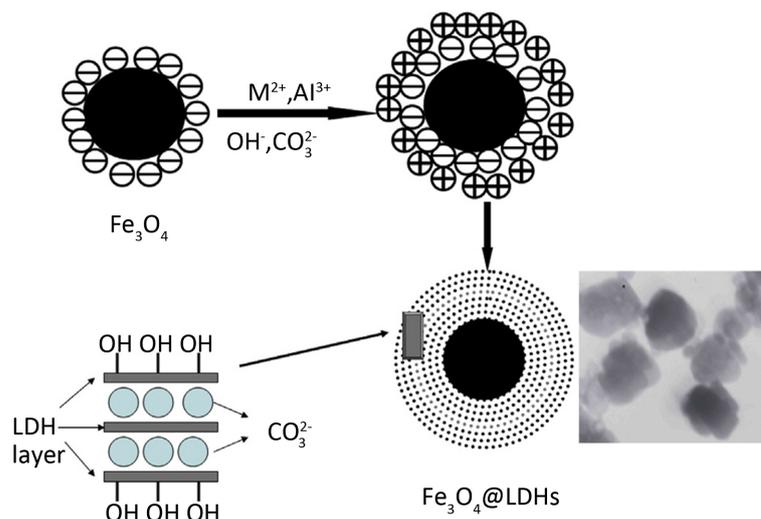


Figure 1. Co-precipitation synthesis of Fe₃O₄@LDHs [10]

图 1. 共沉淀法合成 Fe₃O₄@LDHs 的方案 [10]

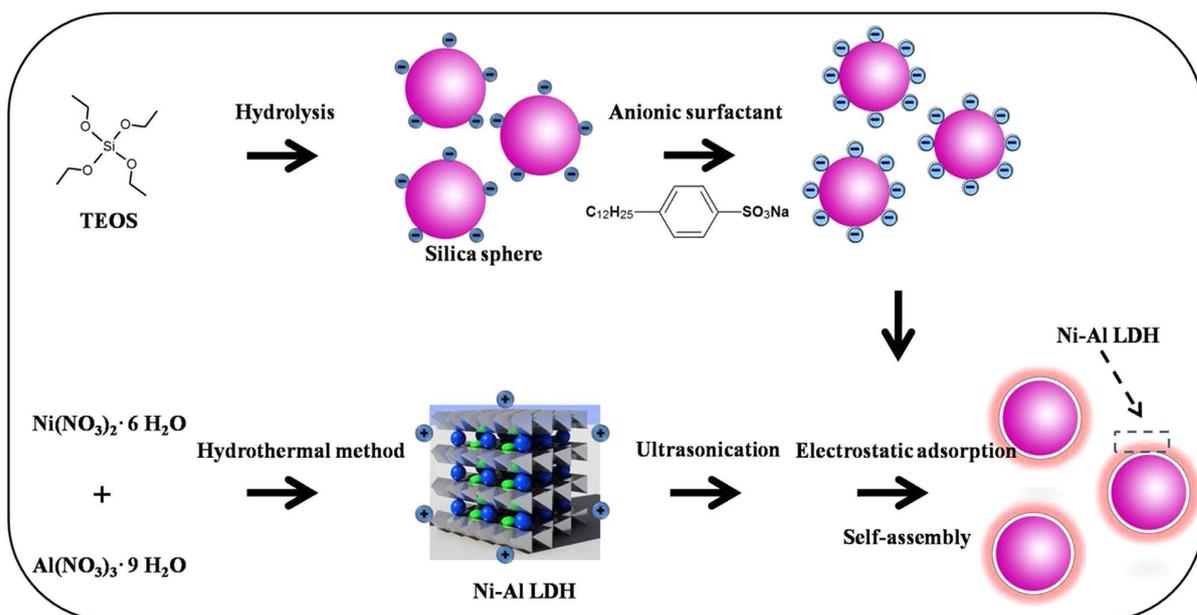


Figure 2. Self-assembly synthesis of SiO₂@NiAl-LDH [12]

图 2. 自组合法合成 SiO₂@NiAl-LDH 的方案 [12]



Figure 3. *In situ* growth synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{LDH}$ [14]
 图 3. 原位生长法合成 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{NiAl-LDH}$ 的方案[14]

面有着潜在的应用。Kartsonakis I A 等人[17]研究了核壳颗粒的合成和性质，在有机模板上包覆了 $\text{MgAl-NO}_3\text{-LDH}$ ，用于除去水中的氯化物。LDH 对氯化物的吸附量受温度、pH 值、接触时间和剂量等几项参数影响。Yan 等人[18]通过共沉淀法合成了分层核壳结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Mg}_3\text{Al-CO}_3\text{-LDH}$ 磁性吸附剂，并且研究了煅烧后它对染料的吸附能力。煅烧后得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Mg}_3\text{Al-CO}_3\text{-CLDH}$ 在三次循环吸附后，对 AY219 的吸附能力仍然达到了 1024 mg/g，是目前报道的磁性染料吸附剂中吸附值最高的，是净化染料污染废水的合适材料。

3.2. 催化

基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料具有较大的比表面积、高表面原子利用率和较高的电催化活性，分层核壳结构的形成也有利于抑制电子-空穴对的重组，增加电子-空穴对分离的时间，催化效果更加突出。Xia 等人[19]合成了一种易于分离回收的具有核壳结构的磁性 $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CuMgAl-LDH}$ 催化剂，方法简单易操作，用于甘油选择性氢解催化。实验结果表明， $\text{Fe}_2\text{O}_3@\text{CuMgAl-LDH}$ 对甘油的转换效率为 76.2%，比 CuMgAl-LDH (18.6%)高很多；连续使用 5 次后，对甘油的转换效率仅降低为 68.1%，选择性仍高达 98.4%。这种具有磁核和功能壳的磁性材料，把多种功能集成到一个单一的纳米颗粒上，显示出巨大的催化应用潜力。Chen 等人[20]采用原位共沉淀方法，无需预处理，直接在球状 SiO_2 核表面上覆盖 AMO(Aqueous miscible organic)-LDH 壳。通过形成分层结构的核壳沸石@AMO-LDH 颗粒，能够结合沸石和 AMO-LDH 的独特属性。微孔和中孔分别在内核和外壳中起主导作用，这种结构为催化提供了一种理想的新型混合结构类型。

光催化剂将光能转换为化学反应所需的能量，来产生催化作用，不仅能加速反应，成本低廉，而且不造成资源浪费与污染，因此研究高效的光催化剂具有重要意义。Dou 等人[21]水热法合成 TiO_2 中空纳米球体，然后原位生长 CoAl-LDH 壳，得到了具有卓越的光催化活性的 $\text{TiO}_2@\text{CoAl-LDH}$ 核壳纳米球体。全光谱照射下，氧气的产生率为 2.34 mmol/h/g，可见光照射下，氧气的产生率为 2.24 mmol/h/g，是目前发现光催化活性最高的材料。这项工作提供了一种简单的设计构造分层半导体材料的方法，在光催化分解水和太阳能转换等方面有着广泛的用途。Guo 等人[22]利用简单的沉淀-沉积法合成了分层异质结构的 $\text{ZnO}@\text{CuZnAl-LDH}$ ，它在 CO_2 转化消除反应中显示了增强的光催化效率。Shao 等人[23]通过电合成法合成有序的分层纳米阵列，由 ZnO 内核和 LDH 纳米片外壳组成，得到的 $\text{ZnO}@\text{CoNi-LDH}$ 核壳纳

米阵列在光电化学分解水上具有显著的效果，很大程度上增加了光电流密度和稳定性。这项工作提供了一个简单、低成本的方案来制备具有层次结构的多功能纳米阵列，在能量存储和转换设备方面有着潜在应用。

3.3. 超级电容器

超级电容器是一种新型储能装置，具有高功率密度，快速充电/放电和优异的循环稳定性等特点，可以替代传统的化学电池而应用于广泛的领域，研究高容量的超级电容器具有重要意义。

相比于单纯的 LDH 或其他材料，基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料的电荷转移阻抗和离子扩散阻抗低，具有高电化学性能、高比电容和好的循环稳定性，是作为超级电容器电极的优秀材料。Li 等人[24]研究线状超级电容器，在铜线上合成了 $\text{CuO}@CoFe-LDH$ 的一维纳米阵列电极，具有高比电容、倍率性能和循环性能。在此复杂的核壳纳米结构基础上，制备了全固态不对称线状超级电容器，展现了优良的超级电容性能，具有高能量密度(1.857 mWh^{-3})和卓越的循环稳定性(2000 次循环之后，电容维持在 99.5%)。凭借金属线基板、过渡金属氧化物和 LDH 的通用性，这里提出的合成策略可以延伸到制造其他便携式和柔性微能量存储设备。Wu 等人[25]合成了核壳结构 Ag 纳米线@NiAl-LDH，并作为超级电容器的电极材料。这种结构可以为电解液和活性材料提供高效接触，并且有利于电子和离子的传输，从而具有高比电容、快速氧化还原反应和较好的循环稳定性。Ag 纳米线@NiAl-LDH 的比电容为 1246.8 F/g 是 NiAl-LDH (380.1 F/g)的 3 倍。Ag 纳米线@NiAl-LDH 的比电容在 5000 次循环之后仍保持在 80.3%，稳定性较好。Li 等人[26]利用简单的两步水热法合成了无黏结剂的 $\text{Co}_3\text{O}_4@LDH$ 核壳混合结构的纳米线阵列。有着较大电活性面积的 LDH 纳米片均匀分散在 Co_3O_4 纳米线表面上，快速的电子传输增强了 LDH 纳米片的电化学性能。 $\text{Co}_3\text{O}_4@LDH$ 的高比电容(电流密度为 1 A/g 时，比电容为 1104 F/g)、高倍率性能和较好的循环稳定性(5000 次循环后维持在 87.3%)归因于 Co_3O_4 的纳米线阵列及 LDH 纳米片之间的协同效应。

3.4. 生物医学

基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料不仅具有 LDH 的低细胞毒性和高生物兼容性，而且整合了其他材料的特定性能，从而提高了 LDH 的生物学性能和改善了 LDH 自身的缺陷，因此在生物医学上逐渐发挥了越来越重要的作用。

很多研究发现，带正电荷的 LDH 纳米颗粒在很大程度上阻碍了癌细胞吸收和治疗效果。基于此，Yan 等人[27]报道了在 LDH 表面上覆盖了一层聚乙二醇化的磷脂膜。脂质膜的涂层是一个简单通用的方法，尽管脂质膜可能减少了纳米颗粒-细胞相互作用的速率，但它可以防止血液特别是网状内皮系统中的带正电荷的 LDH 纳米颗粒和带负电荷的蛋白质之间的相互作用；并且延长了循环时间，药物输送更有效，提高了肿瘤抑制能力，改善了药代动力学和抗肿瘤活性。研究表明，LDH 纳米颗粒可以有效地被树突状细胞吸收并具有对细胞成熟的佐剂活性。为了进一步提高 LDH 的免疫佐剂活性，Wang 等人[28]合成了核壳结构的 $\text{SiO}_2@LDH$ 纳米颗粒。 $\text{SiO}_2@LDH$ 纳米颗粒在体外转染效率很高，可以作为一个潜在的非病毒基因递送系统。与单纯的 DNA 疫苗和 LDH 纳米颗粒相比，DNA 疫苗装载- $\text{SiO}_2@LDH$ 纳米颗粒不仅可以引起更高的血清抗体反应，而且能够明显促进 T 细胞增殖，增强了对乙型肝炎病毒的免疫应答。Bi 等人[29]通过一种特殊的双滴共沉淀策略，用成本低的阿司匹林和 Zn、Al 硝酸盐合成了插入 SA(salicylate)的 ZnAl-LDH 磁性纳米车的新型分层核壳结构，改善了 LDH 的可调节靶向药物传递能力的不足，应用于药物释放。不同摩尔比例的 Zn、 Fe_3O_4 得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SA-LDHs$ 具有不同的形态，并且展现了适中的载药量和强的超顺磁性。Bi 等人这项工作中的形态控制原理也可以延伸应用到生物吸附/分离，可持续多相催化以及靶向性药物传递系统。

4. 结论与展望

近年来, 由于具有组成结构多样化、组分间呈现协同效应、性能容易调控等特点, 基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料受到了越来越多的关注。独特的结构和优秀的物理化学性能使得它们在废水净化、催化、药物输送、能量转换和存储以及超级电容器等领域展现出广阔的应用前景和令人欣喜的作用。然而, 目前基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料的制备与应用仍存在诸多问题: (1) 缺乏大小、组分和结构可调的纳米复合材料的制备方法; (2) 大多数合成过程比较复杂耗时; (3) 得到的纳米复合材料热稳定性较差, 必须由表面活性剂加以保护, 并且难以对其回收和再利用; (4) 内核和外壳之间的协同作用比较复杂, 需要探索合适的方法手段对其进行更加深入的理解。这些都是基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料进一步发展的障碍; 设计简单有效、成本低、耗时少的合成方案, 制备出稳定性好、易回收再利用、可精确调控的基于 LDH 的核壳结构纳米复合材料将成为研究人员今后的工作重点。随着相关理论研究和制备工艺的深入研究, 这种新型纳米复合材料的必将得到广泛应用, 在不同领域中大放异彩。

基金项目

国家自然科学基金项目(51372141); 济南市自主创新计划(201303068)。

参考文献 (References)

- [1] Gawande, M.B., Goswami, A., Asefa, T., *et al.* (2015) Core-Shell Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis and Electrocatalysis. *Chemical Society Reviews*, **44**, 7540-7590. <https://doi.org/10.1039/C5CS00343A>
- [2] Han, D.Y., Wang, C.Q., Li, D.D., *et al.* (2015) NiO/ZnO Core-Shell Nanoparticles *In Situ* Synthesis via Microemulsion Method. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, **46**, 794-797. <https://doi.org/10.1080/15533174.2014.989595>
- [3] Galvão, T.L.P., Neves, C.S., Caetano, A.P.F., *et al.* (2016) Control of Crystallite and Particle Size in the Synthesis of Layered Double Hydroxides: Macromolecular Insights and a Complementary Modelling Tool. *Journal of Colloid and Interface Science*, **468**, 86-94. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.01.038>
- [4] Liu, J.Q., Song, J.Y., Xiao, H.D., *et al.* (2014) Synthesis and Thermal Properties of ZnAl Layered Double Hydroxide by Urea Hydrolysis. *Powder Technology*, **253**, 41-45. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.11.007>
- [5] Gu, Z., Atherton, J.J. and Xu, Z.P. (2015) Hierarchical Layered Double Hydroxide Nanocomposites: Structure, Synthesis and Applications. *Chemical Communications*, **51**, 3024-3036. <https://doi.org/10.1039/C4CC07715F>
- [6] Zhao, X.L., Liu, S.G., Wang, P.F., *et al.* (2015) Surfactant-Modified Flowerlike Layered Double Hydroxide-Coated Magnetic Nanoparticles for Preconcentration of Phthalate Esters from Environmental Water Samples. *Journal of Chromatography A*, **1414**, 22-30. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.07.105>
- [7] Li, X.C., Shen, J.J., Sun, W., *et al.* (2015) A Super-High Energy Density Asymmetric Supercapacitor Based on 3D Core-Shell Structured NiCo-Layered Double Hydroxide@ Carbon Nanotube and Activated Polyaniline-Derived Carbon Electrodes with Commercial Level Mass Loading. *Journal of Materials Chemistry A*, **3**, 13244-13253. <https://doi.org/10.1039/C5TA01292A>
- [8] Shao, M.F., Li, Z.H., Zhang, R.K., *et al.* (2015) Hierarchical Conducting Polymer@ Clay Core-Shell Arrays for Flexible All-Solid-State Supercapacitor Devices. *Small*, **11**, 3530-3538. <https://doi.org/10.1002/smll.201403421>
- [9] Huo, X.L., Dai, C.F., Li, S.P., *et al.* (2015) Synthesis of Au yolk/LDH Shell Nanoparticles as Anticancer Vehicles. *RSC Advances*, **5**, 8689-8692. <https://doi.org/10.1039/C4RA14585B>
- [10] Yan, L.G., Yang, K., Shan, R.R., *et al.* (2015) Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Investigations of Phosphate Adsorption onto Core-Shell Fe₃O₄@ LDHs Composites with Easy Magnetic Separation Assistance. *Journal of Colloid and Interface Science*, **448**, 508-516. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.048>
- [11] Zhou, Q.X., Lei, M., Li, J., Zhao, K. and Liu, Y. (2016) Determination of 1-Naphthol and 2-Naphthol from Environmental Waters by Magnetic Solid Phase Extraction with Fe@MgAl-Layered Double Hydroxides Nanoparticles as the Adsorbents Prior to High Performance Liquid Chromatography. *Journal of Chromatography A*, **1441**, 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.02.061>
- [12] Ji, X.Q., Zhang, W.L., Shan, L., Tian, Y. and Liu, J. (2015) Self-Assembly Preparation of SiO₂@Ni-Al Layered Double Hydroxide Composites and Their Enhanced Electrorheological Characteristics. *Scientific Reports*, **5**, 18367.

- <https://doi.org/10.1038/srep18367>
- [13] Jiang, S.D., Song, L., Zeng, W.R., *et al.* (2015) Self-Assembly Fabrication of Hollow Mesoporous Silica@Co-Al Layered Double Hydroxide@ Graphene and Application in Toxic Effluents Elimination. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 8506-8514. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00176>
- [14] Ning, F.Y., Shao, M.F., Zhang, C.L., *et al.* (2014) Co₃O₄@Layered Double Hydroxide Core/Shell Hierarchical Nanowire Arrays for Enhanced Supercapacitance Performance. *Nano Energy*, **7**, 134-142. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.05.002>
- [15] Chen, C.P., Felton, R., Buffet, J.C. and O'Hare, D. (2015) Core-Shell SiO₂@LDHs with Tunable Size, Composition and Morphology. *Chemical Communications*, **51**, 3462-3465. <https://doi.org/10.1039/C4CC10008E>
- [16] Lin, Y., Zeng, Z.K., Zhu, J.R., *et al.* (2015) Facile Synthesis of ZnAl-Layered Double Hydroxide Microspheres with Core-Shell Structure and Their Enhanced Adsorption Capability. *Materials Letters*, **156**, 169-172. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.04.032>
- [17] Kartsonakis, I.A., Karaxi, E.K. and Charitidis, C.A. (2016) Evaluation of Polymer Composites Based on Core/Shell Polystyrene/Mg-Al-NO₃ Layered Double Hydroxides for Chloride Entrapment. *Plastics, Rubber and Composites*, **45**, 50-57. <https://doi.org/10.1080/14658011.2015.1133116>
- [18] Yan, Q.J., Zhang, Z., Zhang, Y.L., *et al.* (2015) Hierarchical Fe₃O₄ Core-Shell Layered Double Hydroxide Composites as Magnetic Adsorbents for Anionic Dye Removal from Wastewater. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2015**, 4182-4191. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500650>
- [19] Xia, S.X., Du, W.C., Zheng, L.P., Chen, P. and Hou, Z. (2014) A Thermally Stable and Easily Recycled Core-Shell Fe₂O₃@CuMgAl Catalyst for Hydrogenolysis of Glycerol. *Catalysis Science & Technology*, **4**, 912-916. <https://doi.org/10.1039/c3cy00990d>
- [20] Chen, C.P., Byles, C.F.H., Buffet, J.C., *et al.* (2016) Core-Shell Zeolite@Aqueous Miscible Organic-Layered Double Hydroxides. *Chemical Science*, **7**, 1457-1461. <https://doi.org/10.1039/C5SC03208C>
- [21] Dou, Y.B., Zhang, S.T., Pan, T., *et al.* (2015) TiO₂@Layered Double Hydroxide Core-Shell Nanospheres with Largely Enhanced Photocatalytic Activity toward O₂ Generation. *Advanced Functional Materials*, **25**, 2243-2249. <https://doi.org/10.1002/adfm.201404496>
- [22] Guo, Q.X., Zhang, Q.H., Wang, H.Z., Zhao, Z. and Liu, Z. (2016) Core-Shell Structured ZnO@Cu-Zn-Al Layered Double Hydroxides with Enhanced Photocatalytic Efficiency for CO₂ Reduction. *Catalysis Communications*, **77**, 118-122. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.01.019>
- [23] Shao, M.F., Ning, F.Y., Wei, M., Evans, D.G. and Duan, X. (2014) Hierarchical Nanowire Arrays Based on ZnO Core-Layered Double Hydroxide Shell for Largely Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting. *Advanced Functional Materials*, **24**, 580-586. <https://doi.org/10.1002/adfm.201301889>
- [24] Li, Z.H., Shao, M.F., Zhou, L., *et al.* (2016) A Flexible All-Solid-State Micro-Supercapacitor Based on Hierarchical CuO@Layered Double Hydroxide Core-Shell Nanoarrays. *Nano Energy*, **20**, 294-304. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.12.030>
- [25] Wu, S.X., Hui, K.S. and Hui, K.N. (2015) One-Dimensional Core-Shell Architecture Composed of Silver Nanowire@Hierarchical Nickel-Aluminum Layered Double Hydroxide Nanosheet as Advanced Electrode Materials for Pseudocapacitor. *The Journal of Physical Chemistry C*, **119**, 23358-23365. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07739>
- [26] Li, X., Yang, Z.C., Qi, W., *et al.* (2016) Binder-Free Co₃O₄@NiCoAl-Layered Double Hydroxide Core-Shell Hybrid Architectural Nanowire Arrays with Enhanced Electrochemical Performance. *Applied Surface Science*, **363**, 381-388. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.039>
- [27] Yan, M.N., Zhang, Z.G., Cui, S.M., *et al.* (2014) Improvement of Pharmacokinetic and Antitumor Activity of Layered Double Hydroxide Nanoparticles by Coating with PEGylated Phospholipid Membrane. *International Journal of Nanomedicine*, **9**, 4867-4878.
- [28] Wang, J., Zhu, R.R., Gao, B., *et al.* (2014) The Enhanced Immune Response of Hepatitis B Virus DNA Vaccine Using SiO₂@LDH Nanoparticles as an Adjuvant. *Biomaterials*, **35**, 466-478. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.09.060>
- [29] Bi, X., Fan, T. and Zhang, H. (2014) Novel Morphology-Controlled Hierarchical Core@Shell Structural Organo-Layered Double Hydroxides Magnetic Nanovehicles for Drug Release. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **6**, 20498-20509. <https://doi.org/10.1021/am506113s>

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：japc@hanspub.org