

摘 要

将阳光中的紫外光和绿光转换成蓝光和红光是提高植物光合作用的一种途径。添加光致发光材料的农用塑料薄膜称之为转光膜。转光膜具有光转换功能,并能够有效地促进植物的生长。

水滑石因其特殊的层状结构和化学组成而具有选择性红外吸收功能。所以,它已经被当作一种新型的塑料助剂,用于农膜增加保温效果。普通水滑石不具有发光性能,若在水滑石的层板或层间引入发光离子或基团,则有望成为一种同时具有选择性红外吸收和发光性质的双功能农膜添加助剂。

稀土元素由于其独特的 4f 层电子结构,具有良好的光电磁性质,近年来逐渐成为光电磁等新型功能材料的重要掺杂元素。因此,我们立意在水滑石中引入稀土离子或稀土配合物,研究具有选择性红外吸收性能和转光性能的有机-无机杂化材料。

本学位论文设计了两条合成路线:(1)利用水滑石层板阳离子的同晶取代性将稀土 Eu^{3+} 掺入水滑石层板,然后再利用水滑石层间阴离子的可交换性将有机配体插层进入水滑石层间,敏化稀土离子的发光,得到无机-有机杂化的层状材料。(2)先合成可插层组装的稀土有机配合物,以 MgAl-NO_3 LDHs 为前体采用离子交换法将稀土配合物插层组装进入水滑石层间,得到另一种无机-有机杂化的层状材料。主要内容如下:

1. 层板掺杂镁铝类水滑石的制备和性质

采用共沉淀法水热合成了稀土铕掺杂的镁铝类水滑石层状化合物($\text{MgAlEuCO}_3\text{-LDHs}$)。探讨了溶液 pH 值、组分配比和陈化时间、温度对水滑石晶体结构的影响。控制体系的合成条件可得到结晶好、

纯度高的镁铝铈类水滑石； $\text{MgAlEuCO}_3\text{-LDHs}$ 保持了水滑石的层状结构，在 $600\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 有红外吸收；荧光光谱测试发现掺杂稀土 Eu^{3+} 离子的 $\text{MgAlEuCO}_3\text{-LDHs}$ 具有 Eu^{3+} 的 ${}^5D_0\rightarrow{}^7F_J$ 特征光谱。 Eu^{3+} 成功地插层组装进入 LDHs 层板， $\text{MgAlEuCO}_3\text{-LDHs}$ 化合物是一种具有选择性红外吸收和红色发光性质的双功能材料。

2. 有机配体阴离子插层镁铝铈类水滑石的制备和发光性质

通过离子交换法，以硝酸根型的镁铝铈类水滑石为前体，制备了结晶度高的苯甲酸、对苯二甲酸、水杨酸和吡啶-2,6-二羧酸插层柱撑的镁铝铈类水滑石。稀土铈离子和有机配体阴离子分别进入水滑石层板和层间，保持了良好的水滑石层状结构，增加了水滑石在中红外区域的吸收；有机配体阴离子的插入，增加了材料的发光效率，获得了典型的稀土铈离子的红色发光，尤以吡啶-2,6-二羧酸插层水滑石发光效果最好。通过 XRD 和 FT-IR 的表征结果，结合理论计算有机配体阴离子的电荷布居，建立了有机阴离子插层柱撑镁铝铈类水滑石的超分子结构模型，并初步探讨了材料的发光机理。

3. 铈配合物插层柱撑镁铝类水滑石的合成与性质

我们通过离子交换法在水热条件下成功的制备了铈配合物插层镁铝类水滑石 ($\text{MgAl-Eu(DPA)}_3\text{LDHs}$)。稀土铈配合物作为整体插层进入水滑石层间，保持良好的层状结构，分析表明 Eu(DPA)_3 采取 C3 轴垂直于层板方式定向在层间。由于在层间引入了有机配体，所以插层后的水滑石也增加了在 $1100\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 的红外吸收， $\text{MgAl-Eu(DPA)}_3\text{LDHs}$ 保持了高效 Eu^{3+} 的特征红色发光，与纯稀土铈配合物相比，其荧光强度增强。

关键词：水滑石；铈；红外吸收；发光；双功能杂化材料。

Abstract

A possible way to increase the photosynthetic effective of plants is to convert the ultraviolet (UV) and green (G) component in sunlight into blue (B) and red (R). The plastic farm film containing special photoluminescent materials is called light-conversion farm film, which can considerably increase the growth of plants.

Layered double hydroxides (LDHs) have selectivity absorption of infrared light owing to their special layers structure and chemical composition. So, LDHs have been used as a new additive in the plastic farm film to enhance temperature of greenhouse. However, the common LDHs don't have luminescent properties. But novel layered double hydroxide (LDH) phases containing rare earth (RE) have been prepared by ion-exchange method using complexes as guest anions. It is suggestion that it is possible to synthesis a novel dual-function additives for plastics farm film with selectivity absorbing infrared wavelength and light conversion function by ion exchange or intercalation method in the base of LDHs.

Rare earths have better optical, electronic and magnetic properties due to their distinctive 4f shell electronic structure. So, the aim of our investigation focuses on the synthesis inorganic/organic hybrid materials with dual-functional by the method of intercalation the rare earth or rare earth ligand into LDHs structure.

In this thesis, in order to getting dual-functional LDHs materials, two strategies are designed. (1) First, Al^{3+} cations within LDHs layers were replacement of Eu^{3+} by using the isomorphous substitution; then

intercalation of organic anions intercalate into LDHs interlayer by the ion-exchange method, to enhance the luminescence of LDHs doped with Eu^{3+} ions. (2) The rare earth complexes were prepared; it was intercalated into MgAl-NO_3 LDHs precursor by ion-exchange method. The details are as follow:

1. Preparation and luminescence of LDHs doped with Eu^{3+} ions

The samples of MgAl -hydrotalcites containing Eu^{3+} (MgAlEu-CO_3 LDHs) were prepared by co-precipitation and through hydrothermal treatment. Various preparative factors such as system pH value, content, aging time and temperature, were studies. Through controlling the reaction condition, the results of product may give rise to high purity and better crystal form of MgAlEu-CO_3 LDHs. MgAlEu-CO_3 LDHs hold the layered structure and have infrared absorption at $600\sim 1350\text{ cm}^{-1}$. Under excitation by 399 nm, there are three sharp emissions peaked at 594, 620 and 700 nm in emission spectrum of MgAlEu-CO_3 LDHs, which belong to the $^5D_0\rightarrow^7F_J(J=1,2,4)$ transition of Eu^{3+} ion. Besides, the luminescent intensity changed with the increasing of $\text{Eu}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ molar ratio. All of results revealed that a few Al^{3+} ions within layers of LDHs were replaced by Eu^{3+} ions in our sample. It was found that the MgAlEu-CO_3 LDHs is a novel dual-function material with selectivity absorbing infrared wavelength and red emitting.

2. Preparation and luminescence of Eu-LDHs intercalated organic ligand

Benzoate, terephthalate, salicylate and pyridine-2,6-dicarboxylic(DPA) were intercalated into the interlayer MgAlEu-NO_3 LDHs precursor by ion-exchange method. It is still good layered structure and infrared

absorption. At the same time, organic anions intercalation LDHs enhance the relative intensity of red luminescent of Eu^{3+} ion. Pyridine-2,6-dicarboxylic (DPA) Pillared MgAlEu- LDHs have the best luminescence in above hybrid materials. The samples thus obtained were characterized by XRD and FT-IR, then combining the mulliken charge density of organic guest anions using an ab initio(HF/6-31G) method by Gaussian 03w, the supermolecule structure model of organic guest anions intercalated MgAlEu- LDHs were build, and its luminescent mechanism was also discussed.

3. Synthesis and properties of europium ligand intercalation in LDHs

Having been prepared, $\text{Eu}(\text{DPA})_3^{3-}$ complex was intercalated into the interlayer of MgAl-NO_3 LDHs by ion-exchange method through hydrothermal treatment ($\text{MgAl-Eu}(\text{DPA})_3$ LDHs). The analyses indicated that $\text{Eu}(\text{DPA})_3^{3-}$ complex as an entirety intercalated into LDHs interlayer space, and $\text{Eu}(\text{DPA})_3^{3-}$ molecules steadily arranged with C3 axis perpendicular to the layer plane. The luminescence studies showed that $\text{MgAl-Eu}(\text{DPA})_3$ LDHs have keeping typical red luminescence of Eu^{3+} ion and exhibits enhanced red luminescence compared with those of pure powder samples.

Keywords: Layered double hydroxides; Europium; IR absorption; Luminescence; Dual-functional hybrid materials.

湖南师范大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：刘建才

2007年 6月 4日

湖南师范大学学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属湖南师范大学。同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权湖南师范大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

- 1、保密□，在-----年解密后适用本授权书。
- 2、不保密☒。

(请在以上相应方框内打“√”)

作者签名：

刘建才

日期：

2007年 6月 4日

导师签名：

郭卫

日期：

2007年 6月 4日

第一章 绪 论

1.1 水滑石类层状材料的研究背景

层柱材料的发展已经有一百多年的历史,但是直到 20 世纪 60 年代才真正引起人们的注意。层柱材料显示了丰富的光电磁催化等功能,是一类具有极为广阔开发前景的功能性材料。研究较多的层柱材料按层间离子种类可分为三类^[1]:

- (1) 阳离子型层柱材料:蒙脱土、磷酸锆等;
- (2) 阴离子型层柱材料:主要有水滑石类离子粘土;
- (3) 非离子型层柱材料:石墨、云母等。

其中水滑石类离子粘土包括:水滑石(Hydrotalcite, 简写为 HT、类水滑石(Hydrotalcite like compounds, 简写为 HTlcs)^[2]。由于它们的主体成份一般是由两种金属的氢氧化物构成,因此又称为双金属氢氧化物(Layered Double Hydroxide, 简写为 LDH),它们的插层化学产物称为柱撑水滑石(pillared LDH)^[3]。水滑石、类水滑石和柱撑水滑石统称水滑石类层柱材料(LDHs)。水滑石作为天然矿物之一,自从 1842 年在瑞典被发现之后,关于水滑石的研究就不断进行着^[2]。70 年代 Miyata 等人^[4,5]对 LDHs 的合成和结构进行了详细的研究,并探索了其在催化材料方面的应用。在 1942 年,Feitknecht 等首次通过混合金属盐溶液与碱金属氢氧化物反应合成了 LDHs,并提出所谓的双层结构模型^[2]。进入 20 世纪 90 年代以来,化学家、物理学家借助大量的现代分析测试手段,如 X-射线粉末衍射、红外、热重分析、电子能谱、电镜等,使人们对水滑石类化合物的层状结构和物理性能的认识逐渐加深^[6-8]。且随着交叉学科研究领域的拓展,人们利用水滑石层板上金属阳离子同晶取代性和层间阴离子交换性,通过调控水滑石层

板组成和层间阴离子来扩展其应用范围，如在功能材料方面的应用，适当改性的类水滑石材料在选择性红外吸收^[9]、紫外吸收和阻燃^[10]、光学材料等方面都有良好的应用前景^[12]。

1.1.1 水滑石类化合物的结构和组成

典型的水滑石类化合物是天然存在的水滑石，其化学组成为 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[21]，具有与水镁石(brucite) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相同的层状结构， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的层板由 MgO_6 八面体共用棱边形成主体层板，层板不带电，层与层之间通过氢键作用相互堆积。当位于层板上的二价金属阳离子 M^{2+} 在一定的比例范围内被离子半径相近的三价金属阳离子 M^{3+} 同晶取代后，使得 M^{2+} 、 M^{3+} 、OH 层板带正电荷，层间存在可以交换的阴离子 CO_3^{2-} 与层板上的正电荷平衡，使得 LDHs 的整体结构呈电中性（其结构见图 1-1）。此外层板之间除有平衡层板电荷的阴离子以外还存在一些水分子，这些水分子起平衡层状结构的作用，且在不破坏层状结构的条件下可以去除。

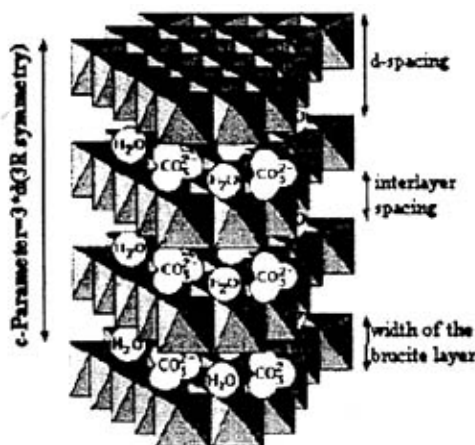


图 1-1 LDHs 的结构示意图

Fig. 1-1 LDHs structure consisting of brucite-like layers

LDHs 的组成可用通式表示： $[\text{M}_{1-x}^{2+}\text{M}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}_n^{n-})_x \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ^[2]，其中 M^{2+} 、 M^{3+} 分别代表二价和三价金属阳离子，下标 x 指金属元素的

含量变化, A^{n-} 代表阴离子。这一分子式反映了水滑石类层状化合物结构所含元素的种类, 表明合成各种各样化学计量不同的化合物是可能的。

(1) M^{2+} 和 M^{3+} 金属阳离子: 一般而言, 进入 LDHs 层板的 M^{2+} 和 M^{3+} 离子的半径与 Mg^{2+} 相近, 半径愈接近愈容易形成稳定的层板。形成 LDHs 常见的二价金属离子通常是 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 等^[13]; 三价金属离子有 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 、 V^{3+} 等。由这些 M^{2+} 和 M^{3+} 离子组合, 可形成二元、三元甚至多元的 LDHs^[14]。最近, 一些稀土和贵金属元素如 La、Rh、Ru 也被引入到 LDHs 层板^[15, 16]。

(2) x 、 m 、 n 的意义: 人们发现, 除了天然镁铝 LDHs 以外在一定程度内调变 M^{2+} 、 M^{3+} 的比例和选择层间阴离子, 也可得到纯相的 LDHs。在一定范围为内调变原料配比, 层板化学组成则发生变化, 进而导致层板化学性质、层板电荷密度等相应变化。一般认为 x 值在 0.1 ~ 0.5 之间能得到 LDHs, 而合成纯净的 LDHs 必须满足 $0.2 < x < 0.33$, 在此范围内, 随 x 值增大, 层板上三价金属离子含量增大, 层板电荷密度增大。 m 代表层间水的数目。水分子在层间占据没有被阴离子占有的空间。水分子数量和层间阴离子的数目、体积及电荷数对层间距产生影响。 n 为层间阴离子电荷, 由于整个晶体呈电中性, 因此 n 值应满足 $1/n \leq A^{n-}/M^{3+} \leq 1$ 。

(3) A^{n-} 基团种类: 由于 LDHs 的结构特征, Al^{3+} 同晶取代层板 Mg^{2+} 的结果使 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 OH 离子层带正电荷, 因此层间必须有阴离子与层板上正电荷平衡, 使得这一结构呈电中性。可形成 LDHs 的层间阴离子有: 无机阴离子: CO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CrO_4^{2-} 等; 有机阴离子: 苯甲酸根、丙二酸根、乙二酸根、对苯二甲酸根、水杨酸根、草酸根等^[17]; 配合物阴离子:

$(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}$ 、 $(\text{Zn}(\text{BPS})_3)^{3-}$ 、 $(\text{Ru}(\text{BPS})_3)^{3-}$ 、 EuEDTA^- 等^[18, 19]；同多和杂多阴离子： $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$ 、 $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$ 、 $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{2-}$ 、 $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ 等^[20]。阴离子的数目、体积、所带电荷及阴离子与层板的化学键作用等决定了层间距的大小。

1.1.2 LDHs 的主要性质

(1)酸碱双功能性：LDHs 的碱性与层板上阳离子 M 的性质、 M -O 键的性质都有关系。但由于它一般具有很小的比表面积，约 $5\sim 20\text{ m}^2/\text{g}$ ，表观碱性较小，其较强的碱性往往在其煅烧产物双金属氧化物 (Layered Double Oxide, 简称为 LDO) 中表现出来。LDHs 一般也带有酸性特征，不同 LDHs 的酸性强弱既与组成中三价金属离子酸性强弱有关，也与二价金属氢氧化物的碱性有关。柱撑水滑石的酸性有时来自于层间阴离子。总体来说，LDHs 为弱碱性化合物，在碱性环境下比酸性环境下稳定^[21]。

(2)层间阴离子的可交换性：LDHs 的结构特点使其层间阴离子可与各种阴离子如无机和有机阴离子、同多和杂多阴离子以及配合物阴离子进行交换。对于无机阴离子其交换能力大小顺序为 $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$ ^[22]。一般而言，高价阴离子易于交换进入层间，而低价阴离子易于被交换出来。利用 LDHs 的这种性质可以调变层间阴离子的种类，赋予水滑石不同的性质，合成多种具有高层间距和特殊性能的柱撑水滑石。

(3)记忆效应：LDHs 在低于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧后形成的金属复合氧化物(LDO)，在 H_2O 和 CO_3^{2-} 存在条件下可以复原为 LDHs 的层状结构^[23]。如果将 LDHs 的焙烧产物(LDO)在适当的溶液中处理，插入不同种类的阴离子，则形成不同柱撑结构的 LDH，达到不同的研究目的。但是，记忆效应与热分解的温度有关，当温度过高时分解产物无法恢复至水滑石的结构，同时这种恢复不是百分之百的恢复，且在恢复过程

中，其结晶度会有所降低。

(4)热稳定性: 加热 LDHs 时, 随温度的升高其将发生逐步分解。热分解过程一般认为包括脱层间水、脱层间阴离子、层板羟基脱水等步骤。在空气氛围中低于 200 °C 时, 仅失去层间水分, 对层状结构没有影响; 当加热到 250 °C~450 °C 时, 失去更多水分, 同时有 CO₂ 生成; 加热到 450 °C~500 °C, 脱水比较完全, CO₃²⁻ 消失, 完全转变成 CO₂, 生成双金属复合氧化物 (LDO)。在加热过程中, LDHs 的有序层状结构被破坏, 表面积增加, 孔容增大。当加热温度超过 600 °C 时, 则分解后形成金属氧化物, 并开始烧结致使表面积降低, 孔体积减小^[24, 25]。

(5)粒径的可调控性: 依据胶体化学和晶体学理论, LDHs 的粒子大小及粒径分布可以通过改变合成方法及条件而得以控制。通过调变 LDHs 成核时的浓度、温度可以控制晶体的成核速度, 同时调变 LDHs 晶化时间、温度及溶液浓度可以控制晶体生长速度^[26, 27]。另外, 因为 LDHs 的层板厚度为纳米级, 所以还可采用适宜的复合技术, 使其以层板尺寸分散于有机体中, 形成纳米复合材料, 将无机物的刚性、尺寸稳定性与聚合物的可加工性和其它性能结合在一起, 大幅度改善聚合物的物理化学性质^[28]。

1.1.3 类水滑石化合物制备方法

人们对 LDHs 的制备已经做了大量的研究, 发现要得到纯的 LDHs 类化合物, 首先要选取离子半径与 Mg²⁺ 相当的阳离子, 保证二价阳离子和三价阳离子的正确摩尔配比: $0.2 < [M^{2+}/(M^{2+} + M^{3+})] < 0.4$ 。还要求引入到 LDHs 中的阳离子必须在溶剂中以较高浓度存在, 且和 LDHs 层板有较强的亲和力。在制备非碳酸根阴离子的 LDHs 时, 大气中的二氧化碳很容易进入反应体系, 所以需要采用离子交换法并在氮气保护下制备。现在比较成熟的制备方法有以下几种:

(1)共沉淀法:共沉淀法是制备 LDHs 的基本途径,也可以一步组装得到 LDHs 柱撑物质。共沉淀法是以构成 LDHs 层板的金属离子的混合溶液在碱作用下,在过饱和条件下发生共沉淀。该法的优点是几乎满足合成水滑石离子半径条件的所有的 M^{2+} 和 M^{3+} 都可形成相应的 LDHs,应用范围广。调整 M^{2+} 和 M^{3+} 的原料比例,可制得一系列不同 M^{2+}/M^{3+} 比的 LDHs,所得 LDHs 品种多。可使不同功能的阴离子存在于层间,制备一系列层间阴离子不同的 LDHs。根据合成过程中具体操作方法的不同,共沉淀法又可分为以下几种:

a. 变化 pH 值法(又称单滴法)

将 M^{2+} 和 M^{3+} 离子的混合盐溶液在剧烈搅拌条件下缓慢滴加到含有所要求的阴离子基团的混合碱溶液中,滴加后浆液在一定温度下晶化一定时间,经抽滤、洗涤、干燥得 LDHs 产品^[29]。

b. 恒定 pH 值法(又称双滴法)

将两种溶液(其中一种是 M^{2+} 和 M^{3+} 离子的混合盐溶液,另一种是含有所要合成组分阴离子基团的碱溶液)通过控制相对滴加速度的同时缓慢加到另一种搅拌容器中,pH 值由控制相对滴加速度来调节。滴加后浆液在一定温度下晶化一定时间,经抽滤、洗涤、干燥得 LDHs 产品。该法的特点是在滴加的过程中体系 pH 值保持恒定不变,易得到相纯度较高的 LDHs 的样品,是实验室常用的合成方法^[30, 31]。

c. 成核/晶化隔离法

该方法是将混合盐溶液和混合碱溶液在常温下分别迅速加入到全返混液膜反应器中混合瞬间反应成核,利用反应器液膜间的高剪切力使两物料发生强的相互作用,在瞬间形成大量晶粒。然后将浆液于一定温度下晶化,经抽滤、洗涤、干燥得 LDHs^[32]。

d. 尿素法(又称平衡移动法)

将合成 LDHs 所需的二价和三价金属盐与尿素一起配成混合溶

液, 将该溶液放入高压釜中, 在较高温度条件下使尿素分解。分解的氨水中提供共沉淀的碱性环境。分解出的 CO_2 溶于水形成 CO_3^{2-} 可进入层间, 从而形成 LDHs^[33]。

(2)离子交换法: 当 M^{2+} 或 M^{3+} 金属离子在碱性介质中不稳定或当阴离子 A^- 没有可溶性的盐类及共沉淀无法进行时, 可采用离子交换法。此法是从给定的 LDHs 出发, 将所需插入的阴离子与 LDHs 层间阴离子在一定条件下交换。一般是用层间为一价的阴离子, 如 Cl^- 和 NO_3^- 的 LDHs 作为交换前体。欲插入的阴离子与一价阴离子进行交换, 组装出结构有序的超分子柱撑材料。这种方法插入的客体一般是具有较高电荷密度的二价或更高价态的阴离子, 且反应时间较短, 是合成一些特殊组成 LDHs 的重要方法。通过控制离子交换的反应条件, 不仅可以保持 LDHs 原有的层状结构, 还可以对层间阴离子的种类和数量进行设计和组装, 从而得到具有不同结构和功能的阴离子插层结构材料^[34, 35]。

(3)焙烧复原法: 这一方法是建立于 LDHs 的结构“记忆效应”特性基础上的制备方法。将 LDHs 在一定温度下煅烧一定时间后(此时样品通常是金属的复合氧化物 LDO), 于一定条件下与所需插入的阴离子溶液混合, LDHs 的层状结构的部分恢复, 阴离子进入层间, 形成新结构的 LDHs 产品^[36]。柱撑过程的选择性与层板组成元素、反应介质、柱撑有机阴离子的空间结构和电子结构相关。焙烧复原法所使用的前体通常为碳酸根型柱撑水滑石。这种方式多用于插入较大体积的客体分子, 但由于 LDHs 的结构只能部分恢复, 用焙烧复原法容易生成非晶相物质, 很难得到纯的晶相结构, 而且合成过程比较繁琐。

(4)水热合成法: 水热合成法是将金属氧化物或氢氧化物如 Al_2O_3 , MgO , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等, 与混合碱溶液一起在高温高压

下进行水热处理,金属氧化物和氢氧化物在水热条件下进行原子重排而得到 LDHs。谢鲜梅等人^[37]发现水热处理温度、时间、投料比等对 LDHs 的制备具有较大的影响。

除此之外,还出现了其它的方法,如返混沉淀法、微波合成法、溶胶-凝胶法、熔融交换法、预撑法、模板法等等^[38-41]。在阴离子层柱材料的插层组装时,各途径有不同的特点,要根据具体情况来选择合适的插层组装方法。

1.1.4 类水滑石材料的应用

(1)催化方面: LDHs 及其煅烧产物 LDO 具有独特的结构特性,因此 LDHs 可用作碱性和酸性催化剂、氧化还原催化剂以及催化剂载体。如:它可以作为加氢、重整、缩聚、加聚及醇类转化等许多反应的催化剂^[42, 43]。

(2)离子交换和吸附方面: LDHs 由于其层间阴离子的可交换性可用做阴离子交换剂,可利用 LDHs 的选择性和异构体的不同插入能力来分离异构体。由于有机阴离子柱撑 LDHs 具有独特的孔隙结构和较大的内表面积及层间有机阴离子的存在,使得 LDHs 层间具有亲油性,因此有机阴离子插层 LDHs 可以作为吸附剂,用于从废水中吸附三氯苯酚等有机污染物^[44]。

(3)医药方面:利用阴离子的可交换性,将药物分子或生物分子引入 LDHs 层间可形成 Bio-LDHs,作为药物稳定剂、缓释剂、助溶剂等。如改变 LDHs 的阴离子组成,得到一些含磷酸盐阴离子的类水滑石,它们作为抗酸药,将继承传统抗酸药的优点,并且可以避免导致软骨病和缺磷综合症等副作用的发生^[12]。

(4)紫外吸收和阻隔材料: LDHs 经煅烧后表现出优异的紫外吸收和散射效果,利用表面反应还可进一步强化其紫外吸收能力,使之兼备物理和化学两种作用。大量实践证明,以其作为光稳定剂效果明显

优于传统材料,可广泛应用于塑料、橡胶、纤维、涂料等领域^[45]。

(5)选择性红外吸收材料:段雪及其合作者^[9]通过对水滑石的组成和结构研究表明,LDHs的组成决定其对红外具有显著的吸收效果,即选择性红外吸收主要来自于层间阴离子,层板组成对选择性红外吸收有一定的协同作用。通过在LDHs的层间插入其它对红外有吸收作用的有机分子,如此组装得到的层柱材料对红外的吸收范围及能力可根据需要进行设计和调整。将其用于农膜、织物及涂料等,可大幅度提高保温效果。特别是应用于农膜时,LDHs组成和结构特点使其兼备抗迁移性能(阻止及延缓小分子如雾滴剂和增塑剂等的迁移)、抗老化性能、改善力学性能、提高阻隔性能、抗静电性能、防尘性能等^[46]。

(6)新型阻燃材料:LDHs的结构中含有相当量的结构水,控制合成条件可使层间具有碳酸根,而且还可在层间引入自由基捕获剂。大量实验证明,其具有优异的阻燃性能且无毒,可广泛用于合成材料、涂料、油漆等^[47]。

(7)其它应用:LDHs层柱材料还可以作为电化学和电催化材料、油田化学品、新型杀菌材料、PVC稳定剂等^[48,49]。

1.2 稀土发光材料的研究背景

所谓的稀土元素(Rare Earth,简称RE),是指周期表中原子序数从57~71的15个镧系元素(Ln)加上同属IIIB族的钪(Sc)和钇(Y),共17种元素。这些元素具有外层电子结构基本相同,内层4f电子能级相近的电子层构型、以及未充满的受外层屏蔽的4f、5d电子组态。

稀土是一个巨大的发光材料宝库,稀土元素无论是用作发光(荧光)材料的基质成分,还是被用作激活剂、共激活剂或者敏化剂,所制成的发光材料,一般统称为稀土发光材料或稀土荧光材料。因为稀土元素原子的电子构型中存在4f轨道,当4f电子从高的能级以辐射

的方式跃迁至低能级时就发出不同波长的光。稀土元素原子具有丰富的电子能级，它们的能级跃迁多达 20 余万个，为多种能级跃迁创造了条件，从而获得多种发光性能^[50]。稀土发光材料的优点是发光谱带窄，色纯度高，色彩鲜艳；吸收激发能量的能力强，转换效率高；发射光谱范围宽，从紫外到红外；荧光寿命从纳秒到毫秒，磷光最长可达十多个小时。材料的物理化学性能稳定，能承受大功率的电子束，高能射线和强紫外光的作用等。今天，稀土发光材料已广泛应用于显示显像，新能源，核物理探测，农用转光剂等，并向其它高技术领域拓展^[51]。

根据激发源的不同，稀土发光材料可分为光致发光材料、阴极射线(CRT)发光材料、X 射线发光材料以及电致发光材料。其中，光致发光材料又可分为无机光致发光材料和有机光致发光材料两大类。

1.2.1 稀土无机光致发光材料

稀土无机光致发光材料是由基质和激活剂组成的，其中基质是不发光的物质，但是当基质中加入少量的离子或原子时，这些被称为激活剂的离子或原子被结合到基质的晶格中，引起某个中心的激活而发光。有时，激活剂还需要与敏化剂配合使用，敏化剂能吸收外界能量并将其传递给激活剂而使其发光。常见的稀土无机光致发光材料有 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ^[52]， $\text{Ca}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{TiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ ， Na^{+} ^[53]等。

1.2.2 稀土有机光致发光材料

光致发光稀土有机配合物荧光材料(Photoluminescent Organic Rare earth Complex)作为无机发光、有机发光研究的交叉学科，有着十分重要的理论研究意义和实际应用价值。

1.2.2.1 光致发光稀土有机配合物的发光机理

自从 1942 年 Weissman^[54]第一次用紫外光激发 β -二酮类 Eu^{3+} 配合物观察到中心离子 Eu^{3+} 的特征发射以来，人们就对光致发光稀土有机

配合物的发光机理和分子内能量的传递过程进行了大量的探索。稀土有机配合物发光的分子内能量传递过程如下：有机配体受光激发吸收辐射能量后，迅速从单重基态(S_0)跃迁至单重激发态(S_1)后，可能以两种方式传递能量，如果发生 $S_1 \rightarrow S_0$ 辐射跃迁，则显示配体荧光，如果以非辐射跃迁形式系间窜跃至三重激发态(T_1)，若此时三重态的能级低于中心离子可发射荧光的能级，则通过自旋禁阻的辐射方式回到基态而发生配体磷光；若高于，则将它吸收的能量以非辐射跃迁方式将能量传递给稀土离子适宜的 $4f$ 能级(共振能级)，而发射出稀土离子的特征荧光。稀土有机配合物的荧光是受激发配体通过无辐射分子内能量传递，将受激发能量传递给中心离子，中心离子发出特征荧光，这种发光现象称为“稀土敏化发光”。由于镧系中的 Eu^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Tb^{3+} 和 Dy^{3+} 的配合物特别容易发生这种现象，所以通常称这种现象“镧系敏化发光”，这种配体敏化中心离子发光成为 Antenna 效应^[51]。由于有机化合物通常较稀土离子在近紫外区有较宽的吸收带和较强的吸收；因此配合物的发光效率和强度都较原有稀土离子有明显的增强。

1.2.2.2 稀土有机配合物的类型

在稀土有机配合物中，配体要能有效地把激发态能量传递给中心离子，因此对配体要求有：a.配体吸光强度好；b.配体-金属间能量传递地效率高；c.发射态具有适当地能量且寿命适中。人们通过长期地研究发现了以下三类配体：

(1) 稀土- β -二酮配合物(RE- β -DK)

β -二酮具有被亚甲基隔开的二个羰基，易于形成烯醇式结构，对稀土离子有很强的配位能力，形成稳定的六元环。 β -二酮具有很强的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收，易于把吸收的光能传递给中心稀土离子，从而极大的提高了稀土离子的发光强度。常见的几种 β -二酮有：噻吩甲酰三氟丙酮(TTA)、苯甲酰三氟丙酮、二苯甲酰甲烷、乙酰丙酮等^[55, 56]。

(2) 稀土-羧酸配合物

芳香环多羧酸和氨基酸(如吡啶-2,6 二羧酸(DPA)、EDTA、对苯二甲酸等)与稀土离子配位的能力较强,形成的配合物比较稳定^[57, 58]。由于羧基氧离子与金属离子可以形成螯合双齿、桥式双齿和多齿等多种配位形式,使得稀土羧酸配合物具有层状、无限链状和网状聚合物等多种特殊结构,深入研究它们的空间结构与发光性质的关系可以为开发新型有机-无机杂化发光材料提供理论依据。

(3) 稀土超分子配合物

稀土超分子配合物是以大环为主体和多个其它分子或离子作为客体,主客体组成超分子,配合物配体之间通过静电、氢键、分子间力等作用形成了特殊的配体环境,构成配体包结稀土离子的笼状结构。这类结构三个突出特征是包结、保护与能量转移功能。近年报道的镧系离子 Eu^{3+} 与 Tb^{3+} 和联吡啶组成的穴醚配合物有光转换功能,经吡啶环吸收紫外光传递给稀土离子,转换后发出可见光^[59]。另外,超分子大环配合物与异核配合物结合产生多核间浓聚效应也可发出强荧光。

1.3 水滑石稀土掺杂和发光性质研究的现状

水滑石层板阳离子在较宽范围内可以被离子半径相近的金属离子同晶取代,获得不同层板组成的二元、三元甚至多元类水滑石。稀土元素具有独特的电子层结构,具有优异的催化性能和光电磁效应,近年来得到了广泛的应用。李连生等人^[15]将稀土元素镧成功的引入水滑石层板,作为酯化反应的催化剂,获得很好的催化效果。Ulibarri 等人^[60]通过灼烧含稀土钇的镁铝水滑石来获得尖晶石结构的化合物。由于稀土离子半径比镁离子大很多,所以,稀土离子取代层板中的镁离子比较困难。如果要得到稀土掺杂结晶好的水滑石常常需要提高反应温度、增加反应压力。谢鲜梅等人^[37, 61]通过水热反应将稀土元素

Ce、La 等引入锌铝水滑石中得到了很好的晶体。还有一些其它小组也将成功的制备了用做催化剂的稀土掺杂的水滑石材料^[62-64]。稀土元素是发光材料的基质或激活剂的重要组成部分,特别是其中的铈和铽元素,具有独特的 $f-f$ 发射,单色性好,是发光材料的中重要掺杂元素。稀土掺杂的水滑石材料在催化方面的成功为我们提供了参考,如果把发光性能良好的稀土铈或者铽引入水滑石中,将使水滑石具有发光性能。Eliseev 小组^[65,66]曾报道过稀土铈、铽有机配合物取代水滑石层间的 CO_3^{2-} 阴离子有发光的现象。段雪等人^[19,67-69]研究了将 Eu^{3+} 分别引入水滑石层间和层板后的发光性能,为 LDHs 型稀土发光材料的研究创造了一个良好的开端。此外,一些其他的研究组也制备了具有发光性能的水滑石材料^[70,71]。

除了在水滑石中掺入稀土及其配合物有发光现象外,还有其它一些有机配合物也可以使水滑石发光。Tagaya 和其合作者^[72,73]成功的把一种光致变色分子柱撑到水滑石中得到可用的光响应材料。Costantino 等^[74,75]将甲基橙阴离子,荧光素阴离子柱撑锌铝水滑石,研究了其荧光性能,表明其荧光性质受主体-客体间的相互作用影响。国内的王恩波等人^[76]将四-(8-羟基喹啉)硼配合物和 3,3',4,4'-苯酮四羧酸柱撑进入水滑石层间,考查结构变化与发光性能的关系。

1.4 论文选题的意义和研究思路

基于类水滑石特殊的层状结构、良好的红外吸收性质和稀土离子优异的发光性能,我们立意研究同时具有选择性红外吸收和发光性能的双功能类水滑石层状材料,以期用于太阳能转换的功能农膜中,促进作物生长。为此,我们设计了以下研究思路:

(1) 首先利用水滑石层板阳离子的可取代性,将稀土元素 Eu^{3+} 引入 LDHs 层板,通过共沉淀法水热合成层板铈掺杂的镁铝类水滑石 (MgAlEu-CO_3 LDHs),考察最佳的制备条件,并对其进行表征和发

光性质研究。

(2) 其次, 选取对稀土 Eu^{3+} 有敏化发光作用同时又易于插层进入 LDHs 层间的羧酸类配体 (L), 以层板掺铕类水滑石为前体, 通过离子交换法, 将对苯二甲酸、水杨酸、苯甲酸和吡啶-2,6-二羧酸等插层进入 LDHs 层间, 得到有机阴离子插层的镁铝铕类水滑石 (MgAlEu-L LHDs), 通过表征和结构分析手段考察有机配体对材料发光的影响。

(3) 将稀土元素 Eu^{3+} 制备成带负电荷的稀土配合物(EuA), 然后以硝酸型镁铝水滑石为交换前体, 通过离子交换将其插层组装进入 LDHs 层间, 得到稀土配合物插层柱撑的镁铝铕类水滑石 (MgAl-EuA LDHs), 对其进行表征和发光性质研究。

(4) 采用量子化学计算手段即利用 Gaussian 03w 中的 HF/6-31G 方法计算插层的有机阴离子的电子结构和空间构型, 并结合实验数据从微观作用的角度分析插层过程的主客体的相互作用, 建立有机阴离子和稀土铕配合物在水滑石层间排列的超分子模型。

第二章 层板钨掺杂镁铝类水滑石的制备和性质

Eu离子丰富的能级使得它成为发光材料中常用的激发剂,并在发光材料中起着非常重要的作用,但在水滑石中引入稀土Eu³⁺并研究它们的发光性质还少有报道。段雪等人^[19, 67, 68]以Mg₃Al-NO₃ LDH为前体,首次将EuEDTA⁻经离子交换插入LDH层间,研究了Mg₃Al-EuEDTA LDHs及其焙烧产物的发光性质;他们同时还在高温高压的条件下将稀土Eu³⁺成功地插层组装进入LDHs层板,并对其插层条件和发光性能做了简单的探讨。段雪等人为LDHs型稀土发光材料的研究创造了一个良好的开端,但是由于[EuEDTA]⁻插入层间的量太少,Mg₃Al-EuEDTA LDHs发光很弱,而且他们也没有仔细研究Eu³⁺插层组装进入LDHs层板的条件和发光性质。为了获得同时具有选择性红外吸收和优异发光性能的一类水滑石材料,我们对层板和层间掺Eu³⁺的类水滑石进行了进一步的研究。

在本文中,我们利用LDHs层板阳离子的可取代性,通过共沉淀法水热合成了层板掺稀土Eu³⁺的镁铝类水滑石(MgAlEu-CO₃LDHs),详细地探讨了溶液pH值、组分配比、陈化时间和温度对水滑石晶体结构的影响,并利用XRD、FT-IR和荧光光谱对其进行表征和发光性质研究。

2.1 实验部分

2.1.1 实验试剂及仪器

Eu₂O₃(99.99%),湖南稀土研究所。Al(NO₃)₃·9H₂O、Mg(NO₃)₂·6H₂O、NaOH、HNO₃、NaCO₃均为分析纯试剂,湖南师大化学试剂厂生产。水为新制去离子水。

320 型 pH 计（梅特勒-托利多仪器（上海）有限公司）。

2.1.2 MgAlEu-CO₃LDHs 的制备

将 Eu₂O₃ 溶于稍微过量的浓硝酸和去离子水中，并加热悬浊液以提高溶解速度，在电炉上蒸发多余的 HNO₃，然后加入一定量的新制去离子水配成 1.0×10^{-4} mol/L 的 Eu(NO₃)₃ 溶液。其它试剂均用新制去离子水直接溶解，配制成一定浓度的溶液。

采用共沉淀法水热合成碳酸根型的镁铝铕类水滑石 (MgAlEu-CO₃LDHs)。将镁、铝、铕的硝酸盐溶液按 $n(M^{2+})/n(M^{3+})=3$, $n(Eu^{3+})/(n(Al^{3+})+n(Eu^{3+}))$ 为一定值混和。在不停的强烈搅拌下，以 1.0 ml/min 的速度滴加到一定量的 0.8 mol/L NaOH 和 0.05 mol/L Na₂CO₃ 混合溶液中，然后用 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液调至所需的 pH 值。迅速将浆液放入高压釜中，将高压釜放入烘箱中，使浆液在一定的温度下进行不同时间晶化。晶化后浆液经抽滤、洗涤至滤液 pH 为 7，将所得样品放入 70 °C 烘箱中，干燥 24 h 得到 MgAlEu-CO₃LDHs 样品，干燥，研磨待用。

在保持其它物料配比不变的条件下，改变反应体系的 pH 值，水热反应时间和温度，考察它们对水滑石晶体结构的影响。

在相同的反应条件下，改变反应物的配料比，考察组分配比对水滑石晶体结构和发光性能的影响。

2.1.3 表征仪器

对不同条件下合成的 MgAlEu-CO₃LDHs 进行 X-射线固体粉末衍射(XRD)分析，采用日本理学 Rigaku D/max-2500 型衍射仪，Cu 靶，Ni 滤波，40 KV，30 mA；用日本日立的 F-4500 荧光分光光度计在室温下检测样品的荧光光谱，激发源为 150 w 氙灯，光电倍增管电压为 400 V，激发和发射狭缝均为 5 nm，扫描速度 1200 nm/min，安装适当滤波片。红外吸收用 AVATAR 370 型红外光谱仪(Thermo Nicolet)

测定 (KBr 压片)。

2.2 结果与讨论

2.2.1 pH 值对合成 $\text{MgAlEu-CO}_3\text{LDHs}$ 的影响

将镁铝铜的硝酸盐按摩尔比 3: 0.8: 0.2 混和, 在不同 pH 值条件下进行共沉淀, 经水热晶化后所得样品的 XRD 分析结果如图 2-1 所示。由图 2-1 可知, 当反应体系 pH 值在 6.5~8.5 和 11.5~12.0 时, 虽可得到类水滑石相 (水滑石的特征峰 d_{003} , d_{006} , d_{009} 和 d_{110}), 但是有 $\text{Eu}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 杂质峰出现; 当 pH 值在 9.5~10.5 之间时, 可以得到晶型单一的类水滑石相。这是因为 Mg^{2+} 在 $\text{pH}=9.5\sim12.5$, Al^{3+} 在 $\text{pH}=3.3\sim8.0$, Eu^{3+} 在 $\text{pH}=6.82$ 条件下各自形成氢氧化物沉淀, 所以要得到结构单一的 $\text{MgAlEuCO}_3\text{-LDHs}$ 的适宜的 pH 值应该在 9.5~10.5 之间, 与实验结果相符。我们后面的实验选择 $\text{pH}=10\pm0.1$ 。

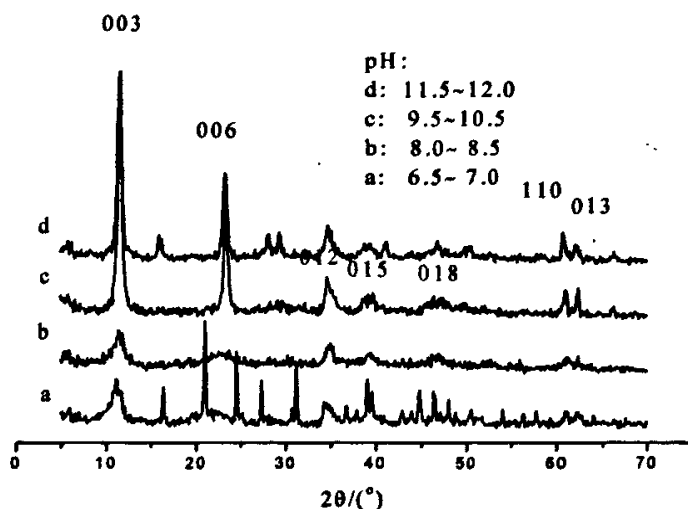


图 2-1 不同 pH 值合成物的 XRD 图

Fig.2-1 XRD patterns of $\text{MgAlEuCO}_3\text{-LDHs}$ at different pH values

2.2.2 陈化时间和温度对合成 $\text{MgAlEu-CO}_3\text{LDHs}$ 的影响

陈化是获得晶形完整, 结晶度高的过程。由表 2-1 可知, 随着陈化温度的升高, 类水滑石特征衍射峰 $d(003)$ 的峰强变大, 半峰宽变小, 晶体的结晶度越高, 晶体一次粒子越大。经 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水热处理可以在 8 h 内达到晶化平衡, 且样品结晶度最好。当温度低于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 离子运动速度较慢, 晶化过程中离子的重排受到一定的限制; 但温度过高又会使水滑石的结构遭到破坏, 并伴有杂晶产生。表 2-2 说明随着陈化时间的增加, 类水滑石特征衍射峰强度越大, 结晶趋于完善。在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 陈化 8 h 结晶就达到 90%, 因为晶体已近完善, 晶体颗粒的增长也很慢。综合考虑: 得到类水滑石 $\text{MgAlEu-CO}_3\text{ LDHs}$ 的水热处理条件为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 8 h 为宜。

表 2-1. 陈化温度对水滑石晶形的影响

Table 2-1. Effect of temperature upon crystal form of hydrotalcite

Sample	陈化温度/ $^{\circ}\text{C}$	$d(003)/\text{\AA}$	(003)峰强	(003)半峰宽/ $\text{\AA}$
$\text{MgAl}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{-LDH A}$	60	7.795	534	1.500
$\text{MgAl}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{-LDH B}$	80	7.604	762	0.900
$\text{MgAl}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{-LDH C}$	100	7.636	1461	0.750
$\text{MgAl}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{-LDH D}$	120	8.880	1305	0.600
$\text{MgAl}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{-LDH E}$	140	7.845	1812	0.600

表 2-2. 陈化时间对水滑石晶形的影响

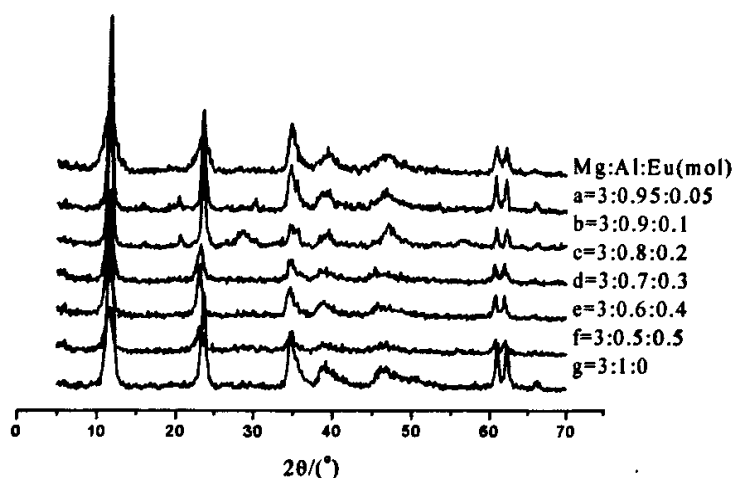
Table 2-2. Effect of aging time upon crystal form of hydrotalcite

Sample	陈化时间/h	$d(003)/\text{\AA}$	(003)峰强	(003)半峰宽/ $\text{\AA}$
$\text{MgAl}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{-LDH F}$	4	7.718	642	1.350
$\text{MgAl}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{-LDH G}$	8	7.636	1461	0.750
$\text{MgAl}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{-LDH H}$	12	7.577	1338	0.750
$\text{MgAl}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}\text{-LDH I}$	16	7.601	1680	0.750

2.2.3 Eu^{3+} 掺杂浓度对类水滑石结构的影响

天然水滑石的分子式 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[2]}$ ，其中 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{Al}^{3+})=3:1$ ，认为自然界的水滑石结构是最合理的，因此采用 $n(\text{Mg}^{2+})/(n(\text{Al}^{3+})+n(\text{Eu}^{3+}))=3:1$ （物质的量比，后同）的固定比例，在 $\text{pH}=10\pm0.1$ 条件下，选取不同 $\text{Eu}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ 的盐溶液经过 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ，8 h 回流陈化，产物经 XRD 分析，结果如图 2-2。由图 2-2 可知， $\text{MgAlEu-CO}_3\text{LDHs}$ (110)晶面的 2θ 值明显小于经典的 $\text{MgAl-CO}_3\text{LDHs}$ (110)晶面的 2θ 值，也就是说类水滑石 $\text{MgAlEu-CO}_3\text{LDHs}$ 与经典的 $\text{MgAl-CO}_3\text{LDHs}$ 层板组成不同，即组成层板阳离子的离子半径不一样。这是因为水滑石属于六方晶系，其晶胞参数 $a(a=2d_{110})$ 为相邻两个六方晶胞中金属原子的距离，它反应的是 003 晶面的原子排列密度， a 值与该晶面中原子组成比以及原子半径有关^[7]。当 Eu^{3+} 同晶取代进入水滑石层板后，由于 Eu^{3+} 的有效离子半径($r=0.0947\text{ nm}$)比 Al^{3+} ($r=0.0535\text{ nm}$)大很多，会使 Mg-O 八面体发生变形，从而使得层板金属离子中心的距离增大，反应到 XRD 衍射图为 2θ 值变小，即 d_{110} 值变大，为 Eu^{3+} 进入水滑石层板提供了直接证据。

此外，稀土离子的掺杂量对合成产物有较大的影响，当 $n(\text{Eu}^{3+})/[n(\text{Al}^{3+})+n(\text{Eu}^{3+})]$ 的摩尔分数在 5%~50% 范围时，可以得到结晶良好的含铈的水滑石，且 XRD 谱峰与普通水滑石基本相同。当 $n(\text{Eu}^{3+})/[n(\text{Al}^{3+})+n(\text{Eu}^{3+})]$ 较小时，水滑石衍射峰尖锐，对称性好，结晶完整；随着 $n(\text{Eu}^{3+})/[n(\text{Al}^{3+})+n(\text{Eu}^{3+})]$ 值的增大，衍射峰逐渐变宽且弥散，说明虽然形成水滑石结构，但结晶不完整。当 $n(\text{Eu}^{3+})/[n(\text{Al}^{3+})+n(\text{Eu}^{3+})]$ 于 50% 时，由于大量的 Eu^{3+} 存在，使共沉淀形成的 MO_6 严重变形以致断裂，不能形成水滑石相，而成为无定形相。这表明：欲保持水滑石独特层状结构， Eu^{3+} 离子取代 Al^{3+} 离子的量不能超过 50%。

图 2-2. 不同 $\text{Al}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 比的 XRD 图Fig.2-2 Effect of $\text{Al}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ ratio on composition

2.2.4 $\text{MgAlEu-CO}_3\text{LDHs}$ 的 FT-IR 分析

IR 分析可以得到水滑石层间阴离子、结晶水及层中晶格氧振动的有关信息。从图 2-3 中可见, $\text{MgAlEu-CO}_3\text{LDHs}$ 在约 $3300\sim 3600\text{ cm}^{-1}$ 处出现层板中 OH 键的伸缩振动峰; 3000 cm^{-1} 左右的吸收峰属于层间 OH 伸缩振动峰, 它的强度与层间的碳酸根离子和水分子的数量有关。在 1360 cm^{-1} 处出现 CO_3^{2-} 中 CO 不对称伸缩振动的分裂峰^[78]; 在 1654 cm^{-1} 附近出现结晶水 OH 的弯曲振动峰。在 $600\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 出现宽峰, 峰尖位置为 746 cm^{-1} , 其中包含有 CO_3^{2-} 在约 870 cm^{-1} 处的面外变形 CO 伸缩振动峰和约 700 cm^{-1} 处的面内弯曲振动特征峰。在 $400\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰归属为板层中的‘Mg-OH’、‘Al-OH’、‘Eu-OH’振动峰^[79]。对比 $\text{MgAl-CO}_3\text{LDHs}$ 的红外光谱发现, 稀土离子的引入使 $\text{MgAlEu-CO}_3\text{LDHs}$ 的谱峰位置稍有偏移, 峰型基本相同, 这也间接地说明 Eu^{3+} 取代了 $\text{MgAlCO}_3\text{-LDHs}$ 中的部分 Al^{3+} , 同时表明 $\text{MgAlEu-CO}_3\text{LDHs}$ 在 $600\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 和 $1250\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ 也有红外吸收功能, 即在散热波长范围内($8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$)具有选择性红外吸收功能, 可以用作保温材料。

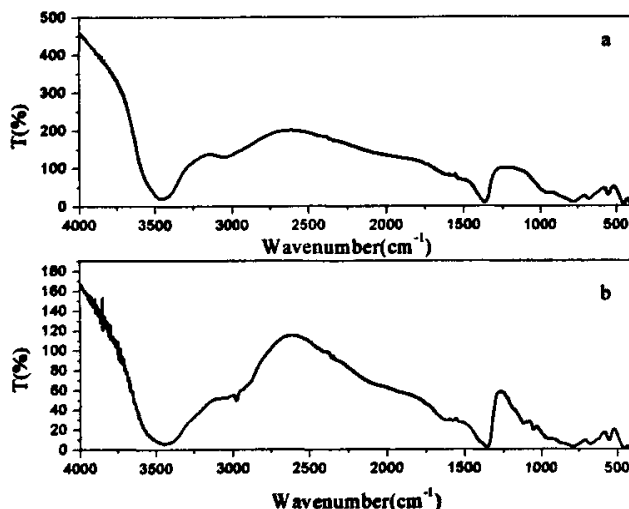


图 2-3 层板掺铈类水滑石(a)和未掺铈(b)的 FT-IR 分析图

Fig.2-3 FT-IR spectra of MgAlEu-CO₃LDHs (a) and MgAl-LDHs(b)

2.2.5 MgAlEu-CO₃LDHs 的发光性质

图 2-4 是 MgAlEuCO₃-LDHs 的激发和发射光谱。在 620 nm 的监控波长下，激发光谱具有 Eu³⁺ 典型 $f \rightarrow f$ 激发带特征。在 399 nm 激发下，得到 594 nm, 620 nm 和 700 nm 处的发射峰，分别归属于 Eu³⁺ 离子的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 、 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 和 $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ，而 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的发射峰强度小于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 。Eu³⁺ 的最低激发态是 5D_0 ，通常发光都是从这里开始向下跃迁产生的。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (相当于 620 nm) 是电偶极子跃迁，对自由离子是禁戒的； $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (相当于 594 nm) 是磁偶极子跃迁，对自由离子是容许的。当 Eu³⁺ 在晶体中处于反演对称中心时，对 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的发射强度没有改变，但是当 Eu³⁺ 处在非对称中心的位置时，打破了宇称性选择定则， $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 成为可能，620 nm 的发射大大加强，而相应于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 跃迁的 594 nm 则相对的减弱。由发射光谱主峰在 620 nm 处得出 MgAlEu-CO₃LDHs 中的 Eu³⁺ 处于反演对称中心的位置^[50, 51]，这也说明 Eu³⁺ 成功的取代了 MgAl-HT 中的 Al³⁺ 进入层板。可见，MgAlEu-CO₃LDHs 是一种新型的单色性好的红色发光材料。

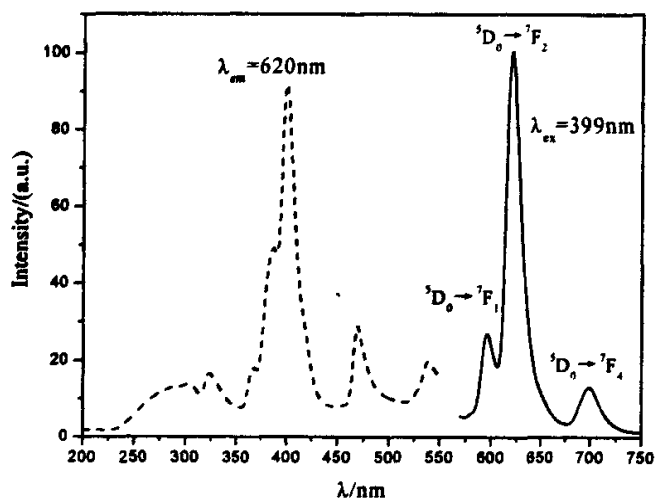


图 2-4. MgAlEu-CO₃LDHs 的激发和发射光谱

Fig.2-4 Excitation and emission spectra of MgAlEu-CO₃LDHs

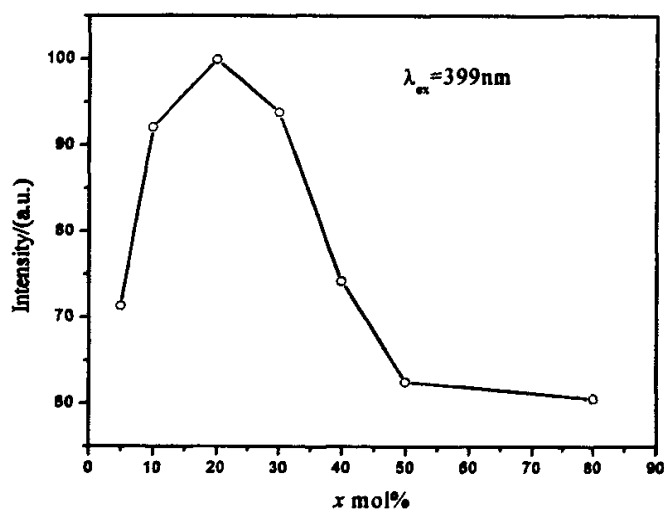


图 2-5 MgAlEu-CO₃LDHs 相对发光强度与 Eu³⁺离子浓度的关系

Fig.2-5 Dependence luminescence intensity of MgAlEuCO₃-LDHs on different Eu³⁺ molar concentration [$x = \text{Eu}^{3+} / (\text{Al}^{3+} + \text{Eu}^{3+})$]

稀土掺杂离子 (Eu³⁺) 的浓度是影响样品发光强度的重要因素。

图 2-5 是掺杂不同 Eu^{3+} 浓度条件下所得样品的相对发光强度。图 2-5 表明当掺入 Eu^{3+} 摩尔分数 $n(\text{Eu}^{3+})/[n(\text{Al}^{3+})+n(\text{Eu}^{3+})]$ 为 20% 时, 样品的发光强度达到最大值, Eu^{3+} 过高或过低都会导致发光强度降低, 其原因可能是类水滑石层板中 Eu^{3+} 离子含量过低, 发光中心少, 发光强度较低; 随着 Eu^{3+} 离子含量的增加, 发光中心也增加, 发光强度增大, 但当 Eu^{3+} 摩尔分数超过 20% 时, 出现发光猝灭现象。有报道说稀土金属 Eu, Gd, Tb 等的化合物在过度掺杂稀土离子的时候会引起浓度猝灭, 稀土离子过量, 相邻稀土离子能量转移变难, 也就减少了发光中心的数量^[80]。

2.3 小 结

采用共沉淀法水热合成结晶度高、发光效果好的 $\text{MgAlEuCO}_3\text{-LDHs}$ 的最优条件是反应温度 100 °C, 反应时间 8 h。 Eu^{3+} 成功地取代了 MgAl-LDH 中的 Al^{3+} 进入层板, 并在 $\text{MgAlEuCO}_3\text{-LDHs}$ 中的处于反演对称中心位置。当 Eu^{3+} 摩尔分数处于 5%~50% 范围时, $\text{MgAlEuCO}_3\text{-LDHs}$ 保持水滑石独特层状晶体结构, 在散热波长范围 (8 ~ 14 μm) 内有红外吸收功能。在 399 nm 激发下, $\text{MgAlEuCO}_3\text{-LDHs}$ 在 620 nm 有窄带红色发光, 属于 Eu^{3+} 的 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 特征跃迁发射, 发射光强度在 Eu^{3+} 摩尔分数 $n(\text{Eu}^{3+})/[n(\text{Al}^{3+})+n(\text{Eu}^{3+})]$ 等于 20% 时达到最大值。 $\text{MgAlEuCO}_3\text{-LDHs}$ 是一种具有红外吸收和红色发光的双功能材料。

第三章 有机配体插层镁铝铈类水滑石的制备和发光性质

将有机阴离子引入水滑石层间制备成柱撑水滑石,不仅可以作为吸附剂提高对有机污染物的吸附量,还可使材料具有红外吸收、紫外阻隔及优异的催化性能,应用于特殊复合材料和新型催化材料的制备[9, 46, 81, 82]。在前面我们考察了掺铈的碳酸盐类水滑石的发光性质,为了获得发光性能更好的类水滑石,我们尝试在水滑石层间引入对稀土离子发光具有敏化作用的有机阴离子。芳香羧酸有机阴离子配体因其化学结构上的特点可与稀土离子形成稀土配合物,能够有效的敏化稀土离子的发光。若将这些配体组装进入水滑石层间,将与水滑石层板上的稀土 Eu^{3+} 络合成配合物,也许会大大改善铈掺杂类水滑石的发光性能。在这里苯甲酸(benzoic acid,缩写为 BA)、对苯二甲酸(terephthalate,缩写为 TA)、水杨酸(salicylic acid,缩写为 SA) 和均苯四甲酸(PMA)^[83]等带有苯环的羧酸被选择作为插层的客体,研究层板掺 Eu^{3+} 类水滑石的发光。选择这些插层客体是基于这些羧酸能够敏化稀土离子的发光,和这些羧酸可以变成带负电荷的阴离子,易于插层柱撑进入带正电荷的水滑石层间^[17, 84, 85]。

LDHs 阴离子交换能力与其层间的阴离子种类有关,一般而言,高价阴离子易于交换进入层间,而低价阴离子易于被交换出来。对于无机阴离子交换难易顺序是: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^-$ ^[22], 所以本文选用易于交换且制备方法简单的硝酸根型镁铝铈水滑石作为交换前体,交换阴离子为苯甲酸、对苯二甲酸、水杨酸和均苯四甲酸。

3.1 苯环类羧酸插层柱撑镁铝铈类水滑石的制备及发光性质

3.1.1 实验部分

3.1.1.1 实验试剂和仪器

Eu_2O_3 (4N 99.99%)在湖南稀土研究所购买; $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 HNO_3 、苯甲酸、对苯二甲酸、水杨酸、均苯四甲酸酐、均为 A.R. 试剂; 水为新制去离子水。

320 型 pH 计(梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司)。

3.1.1.2 样品的制备

(1) 镁铝铈类水滑石前体的制备 (MgAlEu-NO_3 LDH)

采用共沉淀法制备硝酸根型的镁铝铈类水滑石前体 $\text{MgAlEu-NO}_3\text{LDH}$ 。将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.06 mol)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.016 mol)和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (0.004 mol)用去离子水配成 100ml 溶液, 另取 NaOH (0.16 mol)溶于 50 ml 脱 CO_2 的去离子水中, 在氮气保护下, 将所配制的镁铝铈混合液缓慢滴入 NaOH 溶液中, 强烈搅拌。然后调节混和液 $\text{pH}=10\pm0.1$ 。生成胶状沉淀在 95 °C 恒温晶化 24 h。用去离子水水洗至 $\text{pH}\approx 7$, 然后抽滤得镁铝铈类水滑石滤饼 ($\text{MgAlEu-NO}_3\text{LDHs}$)。

(2) 苯环类羧酸阴离子插层镁铝铈类水滑石的制备

称取一定量的上述镁铝铈类水滑石滤饼, 置于乙二醇中充分分散制成浆液。按有机配体/镁铝铈水滑石前体摩尔比为 2 的比例取对苯二甲酸(TA)1.66 g 溶于乙二醇中配成溶液。在氮气保护下, 在三口瓶将二者混合并用 1.0 mol/L 的 NaOH 溶液调节反应液的 pH。在一定的温度下晶化回流 10 h, 晶化后沉淀物经过滤、洗涤、干燥得水滑石样品: 对苯二甲酸插层的镁铝铈类水滑石 (MgAlEu-TA LDHs)。

把有机配体换成其它的苯环羧酸: 苯甲酸、水杨酸和均苯四甲酸酐等, 用相同方法制备得到有机插层镁铝铈类水滑石, 分别记为

MgAlEu-BALDHs、MgAlEu-SALDHs 和 MgAlEu-MPALDHs。

3.1.1.3 表征仪器

用日本理学 Rigaku D/max-2 500 型 X 射线衍射仪对材料进行物相分析, $\text{CuK}\alpha$ 管压为 40 KV, 电流为 300 mA; 用日本日立 F-4 500 荧光分光光度计在室温下检测材料的荧光光谱, 激发源为 150 w 氙灯, 光电倍增管电压为 400 V, 激发和发射狭缝均为 5 nm, 扫描速度 1 200 nm/min, 350 nm 滤波片过滤。样品的红外吸收用 AVATAR 370 FT-IR(Thermo Nicolet 公司)测定(KBr 压片)。

3.1.2 结果与讨论

3.1.2.1 有机配体插层的条件控制

实验合成的 MgAlEu- NO_3 型水滑石的 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Al}^{3+}+\text{Eu}^{3+})$ 摩尔比为 3:1, 具有典型的层状结构特征, 反映其晶体结构的 X-射线衍射谱图如图 3-1 曲线(a)所示。据文献报道可知, 有机阴离子交换插层组装类水滑石主要受体系的 pH 值、温度、有机阴离子/水滑石前体的摩尔比和分散溶剂等条件的影响^[86]。固定有机配体/MgAlEu- NO_3 水滑石前体的摩尔比为 2:1^[17], 对苯环类羧酸插层以乙二醇为分散溶剂, 对插层过程的 pH 值和反应温度进行了详细研究。结果表明, 苯甲酸、对苯二甲酸和水杨酸三种带有苯环的羧酸阴离子均可在一定条件下插入前体的层间; 而均苯四甲酸没有得到水滑石的层状结构, 为未知相, 原因可能是均苯四甲酸根阴离子半径太大, 不易交换进入水滑石层间。实验还发现, 碱性环境对有机阴离子插层不利, 体系 pH 呈弱酸性时或接近中性对离子交换有利; 低温对离子插层不利, 提高温度插层过程加速进行。表 3-1 中列出了四种苯环类羧酸阴离子柱撑水滑石的制备条件, 其 XRD 谱图如图 3-1 曲线(b)-(e)所示。

表 3-1 有机配体插层水滑石的制备条件

Table 3-1 Preparation conditions of organic anion interlayer hydrotalcite

Sample	pH	T(°C)	Molar ratio of organic acid to hydrotalcite precursor	Sovent	Phase
MgAlEu-BA LDHs	4.5	130	2:1	glycol	LDH
MgAlEu-TA LDHs	5.0	130	2:1	glycol	LDH
MgAlEu-SA LDHs	4.0	130	2:1	glycol	LDH
MgAlEu-PMA LDHs	5.0	130	2:1	glycol	Unknown phase

3.1.2.2 X-射线衍射结果分析

图 3-1 是镁铝镨水滑石前体和苯环类羧酸插层柱撑 MgAlEu LDHs 的 X-射线衍射谱图。图 3-1 中谱线 a 是层间阴离子为 NO_3^- 的 Mg_3AlEu LDHs 的 X 射线衍射谱图，谱线中出现相对衍射强度较大的 (003), (006), (012), (110) 晶面的水滑石的特征衍射峰，未发现其它衍射峰，基线低且平稳，结晶度较好，层间距为 0.76 nm。图 3-1 中谱线 b、c、d 和 e 为通过离子交换有机配体插层柱撑 MgAlEu LDHs 的 XRD 谱图。从谱线 b、c 和 d 可以看出，因为插层羧酸的体积都比 NO_3^- 大，离子插层后的层板间距随阴离子的不同相应的增加，表现为苯甲酸、对苯二甲酸、水杨酸插层柱撑 LDHs 的特征衍射峰 (003) 都向小角度移动， 2θ 分别为 5.4° 、 6.3° 和 5.5° ，对应的层间距分别为 1.61 nm、1.44 nm 和 1.59 nm，与文献^[17,84]基本相符。

图 3-1 还表明苯甲酸、对苯二甲酸和水杨酸三种苯环酸插层柱撑的水滑石呈现出层状结构所特有的规则衍射峰，峰形高且尖锐，表明制备的 LDHs 晶相单一，晶体结构一致，晶面生长的有序程度较高。此外，从表 3-2 可以看出这三种苯环酸插层柱撑的 LDHs 和未柱撑的 LDHs (003) 衍射峰与各高级衍射峰所对应的值之间具有良好的倍数关系，表明所有苯环类羧酸插层柱撑 LDHs 晶相结构良好。从表 3-2 数

据知, 苯环类羧酸插层组装过程中,在 2θ 为约 60.0° 的(110)晶面衍射峰位置没有发生变化,而(110)衍射峰的位置代表层板上原子的排列密度,这说明随苯环酸根进入层间,仅使层间距发生了变化,对层板结构没有影响。因层间离子插层作用没有改变层板结构和组成,所以反映层板结构的(110)衍射峰位置基本保持不变。

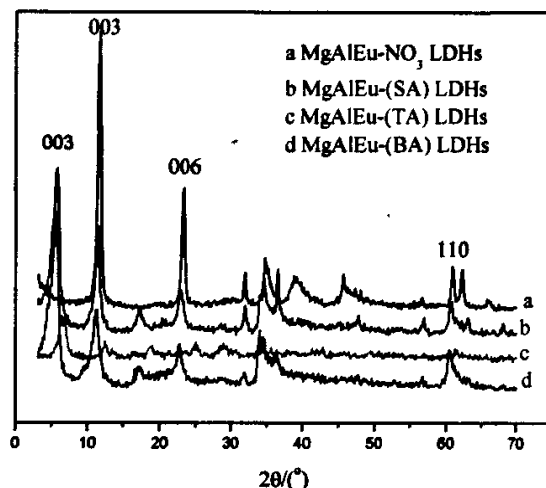


图 3-1 水滑石前体和苯环类阴离子插层水滑石的 XRD 谱图

Fig.3-1 XRD patterns of hydrotalcite precursor and organic anion interlayer hydrotalcites

表 3-2 MgAlEu-*N* LDHs(*N*= BA、SA、TA)的 XRD 衍射峰数据

Table 3-2 XRD Date of Diffraction Peaks of MgAlEu-*N* LDHs (*N*= BA、PA、TA)

Sample	d_{hkl}/nm			
	d_{003}	d_{006}	d_{012}	d_{110}
MgAlEu-BA LDH	1.616	0.804	0.394	0.153
MgAlEu-TA LDH	1.438	0.72	0.355	0.152
MgAlEu-SA LDH	1.592	0.784	0.390	0.153

3.1.2.3 FT-IR 分析

MgAlEu-NO₃ 水滑石前体及对苯二甲酸 (TA)、水杨酸(SA)、苯甲酸(BA)等苯环类羧酸插层柱撑 MgAlEu 类水滑石的 FT-IR 光谱如图 3-2 所示。从图 3-2 可以看出,原来在 MgAlEu-NO₃ 水滑石中出现的 NO₃⁻在 1383 cm⁻¹ 处的特征吸收峰,在苯环类羧酸根阴离子柱撑水滑石中已经完全消失,出现了苯环类羧酸根阴离子的官能团和基团的特征吸收峰。苯甲酸、水杨酸和对苯二甲酸插层柱撑的水滑石分别在 1391~1415 cm⁻¹ 和 1510~1565 cm⁻¹ 处出现了-COO⁻基团的特征吸收峰,且同样出现了 O-M-O 振动峰,上述表征结果进一步证明,有机阴离子已经成功进入层间。对照 3 种有机酸的标准 IR 谱图可以发现,在形成有机阴离子柱撑水滑石后,反映-COO⁻基团特征的各振动吸收峰均不同程度地发生位移。这说明在层间阴离子和层板之间存在着静电吸引以及 C=O 与层板羟基之间的氢键相互作用。

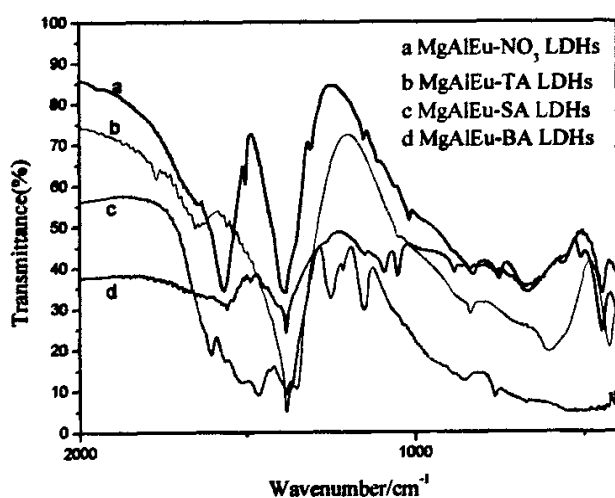


图 3-2 水滑石前体和苯环类阴离子插层水滑石的 FT-IR 谱图

Fig.3-2 FT-IR spectral of hydrotalcite precursor and organic anion interlayer hydrotalcites

3.1.2.4 荧光分析

图 3-3 是对苯二甲酸 (TA)、水杨酸(SA)、苯甲酸(BA)等苯环类羧酸插层柱撑镁铝铈类水滑石的激发和发射光谱图。在 620 nm 的监控波长下, 三种苯环酸插层柱撑的镁铝铈类水滑石的激发光谱都具有两个激发带。MgAlEu-BA LDHs、MgAlEu-SA LDHs 和 MgAlEu-TA LDHs 的最大激发主峰值为 287 nm, 297 nm 和 312 nm, 分别属于有机配体苯甲酸、水杨酸和对苯二甲酸吸收紫外光后的激发跃迁。另外, 三种苯环酸插层柱撑的水滑石都有以 399 nm 为最大值的 Eu^{3+} 典型 $f \rightarrow f$ 特征激发带。三种苯环酸插层柱撑水滑石的发射光谱都展示了 Eu^{3+} 的特征跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=1, 2, 4)$, 分别在 594 nm, 620 nm 和 700 nm 处有发射峰。 $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 的发射峰强度小于 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, 以跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的红色发射为主要发射峰(620 nm), 说明所制备的材料为 Eu^{3+} 的发光, 而且 Eu^{3+} 处于反演对称中心。

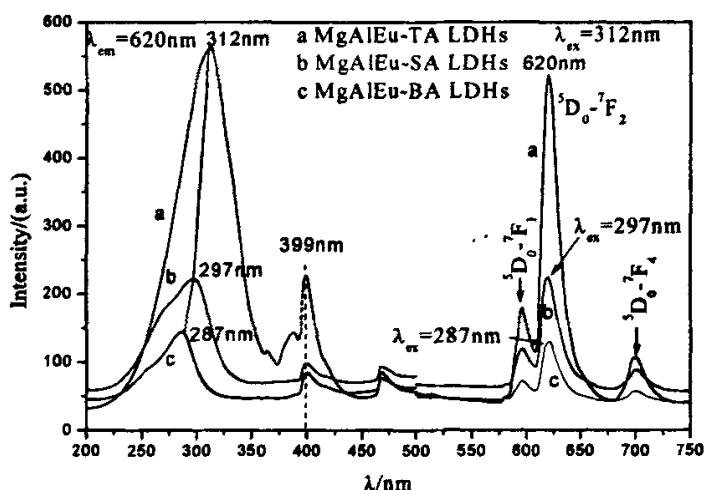


图 3-3 MgAlEu- N LDHs(N = BA、SA、TA)的激发和发射光谱

Fig.3-3 Excitation and emission spectra of MgAlEu- N LDHs

(N = BA、SA、TA)

由图 3-3 可知, 三种苯环酸插层水滑石的发射峰型相同, 都属于 Eu^{3+} 的特征发射, 但是激发主峰值按照苯甲酸、水杨酸、对苯二甲酸顺序发生蓝移, 而激发和发射峰强度大小顺序为苯甲酸 < 水杨酸 < 对苯二甲酸。这可能是因为苯环类羧酸阴离子插层进入水滑石层间后, 苯环类羧酸酸根离子直接与水滑石层板的 Eu^{3+} 离子配位, 形成稀土有机配合物。有机配体吸收短波紫外光后发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 从单重基态(S_0)跃迁到单重激发态(S_1), 然后以非辐射跃迁形式系间窜跃至三重激发态(T_1), 再以非辐射跃迁形式将能量直接传递给稀土 Eu^{3+} 的 $4f$ 能级(共振能级), 而发射出稀土 Eu^{3+} 的特征荧光。因为插入的苯环类羧酸 $p-\pi$ 共轭程度按照苯甲酸 < 水杨酸 < 对苯二甲酸增大, 所以有机配体插层进入镁铝铈水滑石层间后, 激发峰按照苯甲酸、水杨酸、对苯二甲酸顺序发生蓝移。此外, 对苯二甲酸插层的镁铝铈水滑石的发光强度比苯甲酸、水杨酸插层的强很多, 一个原因对苯二甲酸的共轭程度好, 与 Eu^{3+} 能量匹配程度也高; 另外一个原因可能是因为对苯二甲酸是两端的阴离子都与层板直接相接, 形成了固定的刚性结构, 有助于发光性能的增强。

由于均苯四甲酸插层没有进入水滑石层间, 得到的是一未知相, 不是我们需要的层状结构, 所以本文不详细讨论他们的发光行为, 仅附上他们的激发和发射光谱图, 见图 3-4。

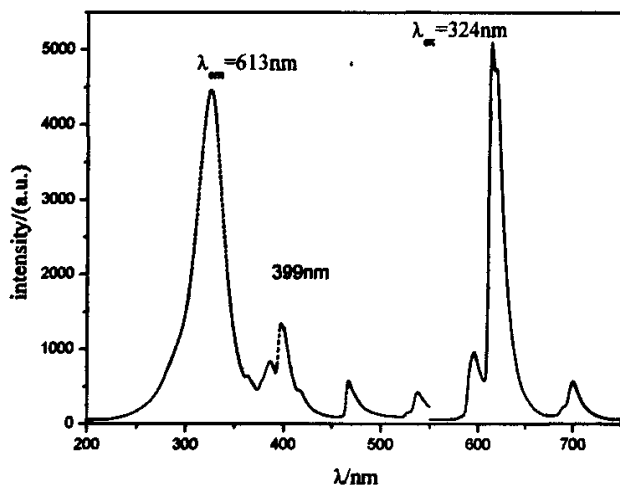


图 3-4 均苯四甲酸插层镁铝镧水滑石的激发和发射光谱

Fig.3-4 Excitation and emission spectra of PMA interlayer MgAlEu-LDH

3.1.2.4 苯环类酸根离子插层的水滑石结构

众所周知 LDHs 的层板与层间阴离子存在静电相互作用及氢键作用，当层间阴离子电荷相同时，Mg-Al LDHs 层板与层间阴离子的相互作用以氢键为主，其强弱与阴离子中氧的电荷布居、阴离子的空间排布方式密切相关。为了从微观角度分析对苯二甲酸、苯甲酸、水杨酸等苯环类羧酸阴离子与 LDHs 插层过程中表现出的选择性，确定插层选择性的影响规律及插层机理，本论文采用 Gaussian 03w 软件包中 *ab initio* 分子轨道法 (HF/6-31G) 对苯甲酸、对苯二甲酸、水杨酸等苯环类羧酸阴离子的分子结构进行了计算，从理论上计算研究了有机阴离子几何构型及电子结构对层状水滑石插层选择性的影响。

计算采用的苯环类羧酸阴离子模型是 GaussView 模拟的，见图 3-5，然后利用 HF/6-31G 方法计算氧原子的电荷布居结果见表 3-3，三种苯环类羧酸中各个氧原子的电荷分布是不一样的，其中对苯二甲

酸中的氧原子电荷密度最大。

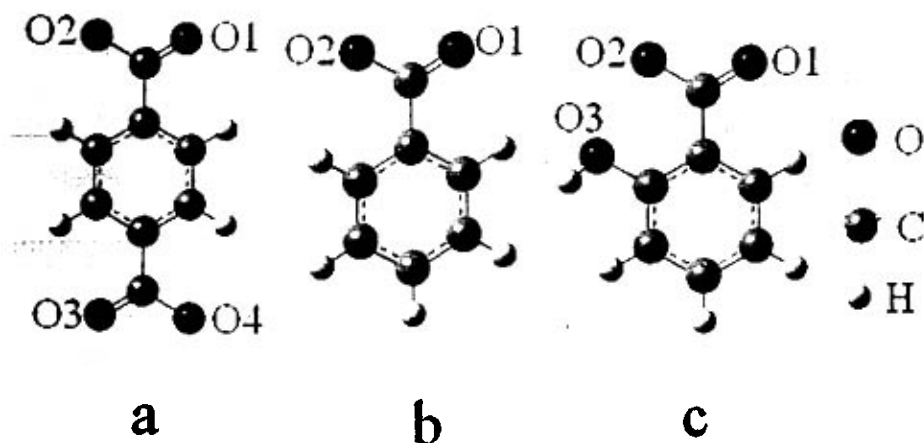


图 3-5 苯环类羧酸阴离子的分子结构:

(a)对苯二甲酸阴离子, (b)苯甲酸阴离子和(c)水杨酸阴离子。

Fig.3-5 Structural formulas of the anions of the benzene Ring:

(a)TA anion, (b) BA anion and (c) SA anion

表 3-3 苯环类羧酸阴离子中氧原子的电荷布居

Table3-3 Mulliken atomic charges of oxygen in benzene Ring ion

Organic anion	Mulliken atomic charges			
	O1	O2	O3	O4
TA anion	-0.7418	-0.8684	-0.7418	-0.8684
BA anion	-0.7208	-0.8429		
SA anion	-0.7322	-0.7954	-0.6979	

表 3-4 列出了有机苯环类酸根阴离子插层柱撑镁铝镧类水滑石的层间距, 并与理论预测值进行了比较。其中的离子半径是利用图 3-5 的模型计算出的酸根阴离子长轴方向的距离。层间距的预测值为苯环类酸根阴离子在长轴方向上的长度与水滑石层板厚度 (0.48 nm)^[2] 之和。同时结合理论计算氧原子的电荷布居, 从而确定苯环类羧酸阴

离子在层间的空间排列结构如图 3-6 所示。

表 3-4 有机阴离子尺寸对柱撑水滑石层间距的影响

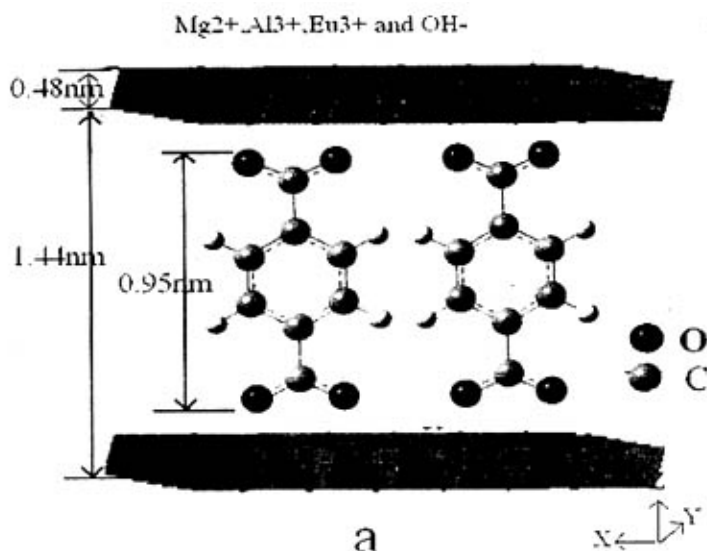
Table3-4 Effect of size of organic anion on the distance between two sheets

Organic anion	Size of organic anion(nm)	Distance between two sheets	
		Prediction(nm)	Experiment(nm)
BA	0.80	1.28	1.61
TA	0.95	1.43	1.44
SA	0.80	1.28	1.59

由表 3-4 和 XRD 数据可知, 对苯二甲酸插层柱撑水滑石层间距的试验值与预测值基本相同, 说明对苯二甲酸根阴离子在层间通过羧基与层板相连, 羧基的氧原子与层板的羟基形成氢键, 并单层垂直有序的排列在层间, 见图 3-6a。同时理论计算也说明, 对苯二甲酸根阴离子的苯环两端都带有负电荷, 电负性相等, 所以应该是两端同时接触带有正电荷的层板。苯甲酸和水杨酸插层柱撑的水滑石层间距实验值与预测值之间产生了较大偏差, 可能是层间苯甲酸和水杨酸阴离子与层板的作用方式特殊所致。与对苯二甲酸相比, 苯甲酸根离子只有一个 $-\text{COO}-$ 基团与层板相互作用, 且离子另一端的苯环有憎水性, 不能与极性较强的层板直接接触。苯甲酸根离子在长轴方向的尺寸为 0.8 nm, 苯甲酸根插层后的 LDHs 层内空间高度为 1.13 nm, 比单层垂直排列的值 0.8 nm 大, 证明其不能呈单层排列。同时比双层垂直排列的值 1.6 nm 小, 也否定了这一较高能量排列方式存在的可能。由于苯甲酸根离子另一端的苯环具有憎水性, 使其很难与 LDHs 层板直接接触, 因而在苯环与层板之间有单层水分子存在以使层间结构更加稳定。理论计算出单层水分子的厚度为 0.27 nm, 加上苯甲酸阴离子的长度, 与实验得出的层间距 1.13 nm 相符。水滑石的上下层板都

带正电荷，所以苯甲酸根阴离子在层间需要双层首尾交错排列，才能分别平衡上下层板的正电荷。同时，这种排列必须使体系保持较低的能量，所以苯环所在平面需要相互平行，使得两个苯环上的 P 分子轨道有机会部分重叠，从而形成更加离域的 P 分子轨道^[84]。与单个苯环的 P 轨道相比这种重叠方式在能量上要低得多，因而会增加结构的稳定性。分子模型如图 3-6b 所示。

水杨酸根阴离子的长轴半径与苯甲酸根阴离子相同，都是 0.8 nm，而且都是只有一端具有能够与层板相接的阴离子，另一端的苯环具憎水性，很难直接接触层板，但是水杨酸插层水滑石的层间距试验值 1.59 nm 比苯甲酸插层的小。这可能是由于当水杨酸阴离子在层间也采用了苯甲酸相同的排列方式时，因为水杨酸根的羟基能与层板产生氢键作用，很可能使水杨酸根离子的长轴方向与层板呈一定角度以图 3-6c 所示的平行方式排列。水杨酸阴离子的电荷布居也证明这点，它的三个氧原子的电荷分布是不均衡的，O2 原子的电子密度最大，O1 和 O3 原子的电子密度较小，说明当水杨酸阴离子插层进入水滑石层间时，O2 原子最容易和层板的羟基形成氢键，所以它最接近层板。同时由于水杨酸根上的羟基也与层板也有一定的氢键作用，因此水杨酸根阴离子倾斜一定的角度。



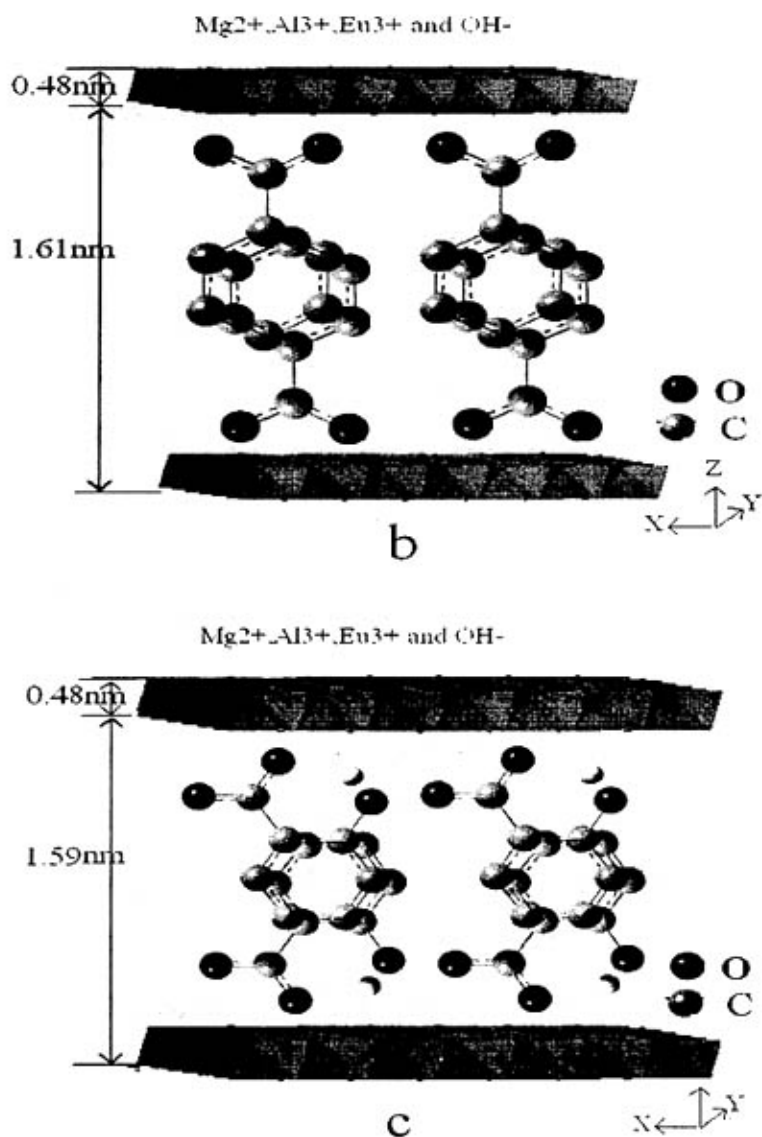


图 3-6 有机阴离子在镁铝铕水滑石层间的排列模型

a.对苯二甲酸, b.苯甲酸和 c.水杨酸

Fig.3-6 Model of stacking of organic anions between layers double hydroxides:(a) MgAlEu-TA LDHs,(b) MgAlEu-BA LDHs and (c)MgAlEu-SA LDHs.

3.1.3 本节小结

(1) 以共沉淀法合成了层间阴离子为 NO_3^- 的镁铝铈类水滑石前体, 采用离子交换法, 控制反应体系的条件, 制备了苯甲酸、对苯二甲酸、水杨酸和均苯四甲酸插层柱撑的镁铝铈类水滑石, 其中苯甲酸、对苯二甲酸和水杨酸三种有机阴离子插层柱撑的水滑石具有较好的晶体结构, 而均苯四甲酸插层得到一未知相。

(2) 苯甲酸、水杨酸和对苯二甲酸插层的镁铝铈类水滑石在中红外区域能够吸收红外光, 同时在 620 nm 附近发射 Eu^{3+} 的特征红色发光, 单色性好, 色纯度高。按苯甲酸<水杨酸<对苯二甲酸的顺序插层水滑石的激发峰发生蓝移, 并且发光强度也逐渐增大。

(3) 根据表征和测试结果, 建立芳香羧酸插层镁铝铈类水滑石的超分子结构模型。其中苯甲酸插层的水滑石, 层间阴离子一端与层板以氢键相连并双层交错整齐的垂直层板方向排列; 水杨酸长轴方向与层板以一定角度倾斜, 在层间呈双层有序排列; 对苯二甲酸插层的水滑石, 层间阴离子两端分别与层板相连, 垂直于层板方向单层有序的排列。

3.2 吡啶-2, 6-二羧酸插层镁铝铈类水滑石的合成及发光性质

有文献报道吡啶-2,6-二羧酸(DPA)与 Eu^{3+} 配位时具有较强的荧光^[57, 87]。同时, 通过分析吡啶-2,6-二羧酸的性质可知, 它易于形成阴离子, 可望交换进入水滑石层间。在本节中, 首先利用水滑石的同晶取代将 Eu^{3+} 取代层板的 Al^{3+} 进入水滑石层板, 得到 MgAlEu-NO_3 LDHs; 然后再将对稀土发光具有强烈敏化效果的吡啶-2, 6-二羧酸(DPA)通过离子交换进入水滑石层间, 获得了发光性能优异的无机-有机杂化层状发光材料 MgAlEu-DPA LDHs , 对所得杂化材料进行了表征, 考查了有机阴离子配体对镁铝铈水滑石发光性质的影响, 并对发光性质进行了解释, 并通过 Gaussian 03w 计算插层阴离子的电荷布居, 进而研究有机阴离子插层水滑石的主客体的相互作用和超分子结构模型。

3.2.1 实验

3.2.1.1 试剂与仪器

吡啶-2, 6-二羧酸(DPA)是上海邦成化工公司产品。 Eu_2O_3 纯度为 99.99%; 其它试剂 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、氢氧化钠以及浓硝酸均为分析纯。 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液的制备: 搅拌下将计算好的 Eu_2O_3 溶于热的稀硝酸中, 加热除去多余的硝酸, 然后加一定量的去离子水配成 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ 溶液。实验用水均为新制脱 CO_2 的去离子水。

3.2.1.2 制 备

(1) MgAlEu-NO_3 LDH 和 MgAl-NO_3 LDH 的合成

采用共沉淀法制备硝酸根型的镁铝铈类水滑石前体 $\text{MgAlEu-NO}_3\text{LDH}$ 。将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.06 mol)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.016 mol) 和 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (0.004 mol) 用去离子水配成 100ml 溶液, 另取 NaOH (0.16 mol) 溶于 50ml 脱 CO_2 的去离子水中, 在氮气保护下, 将

所配制的镁铝镧混合液缓慢滴入 NaOH 溶液中, 强烈搅拌。然后调节混和液 $\text{pH}=10\pm0.1$ 。生成胶状沉淀在 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温晶化 24 h。用去离子水水洗至 $\text{pH}\approx7$, 然后抽滤得镁铝镧类水滑石滤饼 ($\text{MgAlEu-NO}_3\text{ LDHs}$)。

(2) MgAlEu-DPA LDH 的制备

按有机阴离子/水滑石前驱体摩尔比为 2:1 称取吡啶-2, 6-二羧酸 (DPA) 和水滑石前驱体 $\text{MgAlEu-NO}_3\text{ LDH}$ 。将一定量的吡啶-2,6-二羧酸 (DPA), 用少量的 NaOH 溶液溶解, 然后在氮气保护和剧烈搅拌下, 加入到计量比的 $\text{MgAlEu-NO}_3\text{ LDH}$ 浆液中, 得到胶状沉淀, 调节 $\text{pH}=6.0\pm0.2$, 继续搅拌 30 min, 然后将胶状沉淀转移到反应釜中, 放置到烘箱, $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 晶化 3 d。然后抽滤, 水洗。 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h, 研磨得白色粉末 MgAlEu-DPA LDH 。

3.2.1.3 表征仪器

用日本理学 Rigaku D/max-2 500 型 X-射线衍射仪对材料进行物相分析, $\text{CuK}\alpha$ 管压为 40 KV, 电流为 300 mA; 用日立 F-4500 荧光分光光度计在室温下检测材料的荧光光谱, 激发源为 150 w 氙灯, 光电倍增管电压为 400 V, 激发和发射狭缝均为 5 nm, 扫描速度 1200 nm/min, 350 nm 滤波片过滤。样品的红外吸收用 AVATAR370 FT-IR (Thermo Nicolet) 测定 (KBr 压片)。

3.2.2 结果与讨论

3.2.2.1 X-射线分析

图 3-7 为镁铝水滑石前驱体和稀土镧离子进入水滑石层板以及有机阴离子吡啶-2-羧酸 (DPA) 插层进入镁铝镧水滑石层间的 XRD 图谱。所有谱图都表明形成了良好类水滑石层状结构, 在低角度出现一系列强的 (001) 反射峰, 同时在高角度出现弱的反射峰。图 3-7 中 b 说明 Eu^{3+} 进入镁铝水滑石层板不会改变水滑石的层状结构。因为组成层板

阳离子的离子半径不一样, 导致层板阳离子间距略有变化, 体现为 MgAlEu-NO_3 LDH(110) 晶面的 2θ 值略大于经典的 $\text{MgAl-NO}_3\text{LDH}$ (110) 晶面的 2θ 值, 即 d_{110} 峰值变小。镁铝铕水滑石层距的(d_{003})为 0.75 nm (Fig.3-7b), 随着 DPA 阴离子的插入, (003)衍射峰向低 2θ 角度移动。此外, 除了(003)衍射峰位置移向小角度外, 其它的(006)(009)(012)等水滑石的特征峰位置也向低 2θ 角度移动, 这就说明 XRD 峰位置发生改变不是测试误差而是由于水滑石层间插入了半径较大的阴离子, 这表明我们成功的合成了新的层状材料: DPA 插层的镁铝铕类水滑石(MgAlEu-DPA LDH)。在 $\text{MgAlEu-NO}_3\text{LDH}$ 前体中, (003)反射峰高于(006)反射峰, 但是 DPA 插层后情况相反, 这可能是因为 DPA 上的羧基阴离子比硝酸根的电子云密度更大, 电负性更大, 具有更强的吸引力, 所以导致(003)晶面反射峰强度变小^[16]。

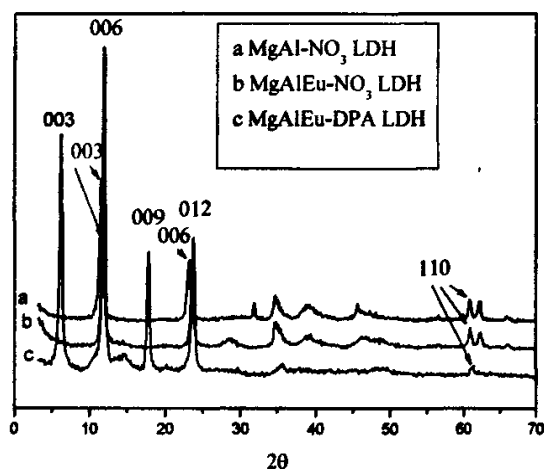


图 3-7 样品的 XRD 图谱

Fig.3-7 X-ray powder diffraction patterns of (a) $\text{MgAl-NO}_3\text{LDH}$, (b) $\text{MgAlEu-NO}_3\text{LDH}$ and (c) MgAlEu-DPA LDH .

3.2.2.2 红外分析

图 3-8 为 MgAl-NO_3 LDH 前驱体、稀土铕取代层板阳离子的类水滑石和稀土铕进入层板并且 DPA 插层的进入层间的镁铝铕水滑石的

红外吸收谱图。所有的类水滑石都在 $3500\sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 处有较强的宽谱带吸收峰，对应的是物理吸附的水的 OH-或层板 M-OH-的振动谱带。在 1383 cm^{-1} 的强吸收峰属于 NO_3^- 的 ν_3 振动峰。在 447 cm^{-1} 和 667 cm^{-1} 左右处出现的吸收峰归属为板层中的“Mg-OH”、“Al-OH”、“Eu-OH”振动峰。只在层板掺铈的水滑石与 MgAl-NO_3 LDH 峰型基本相同，而在层间同时进行 DPA 插层的镁铝铈水滑石还在 1617 cm^{-1} 和 1575 cm^{-1} 处出现两个新峰，对应为吡啶-2,6-二羧酸阴离子的 -COO-基团的反对称伸缩振动峰，在 $1415\sim 1391\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 -COO-基团的对称伸缩振动峰，同时在 $780\sim 660\text{ cm}^{-1}$ 处出现了吡啶环在“指纹区”的特征吸收峰，表明产物中确实存在着吡啶-2,6-二羧酸阴离子。

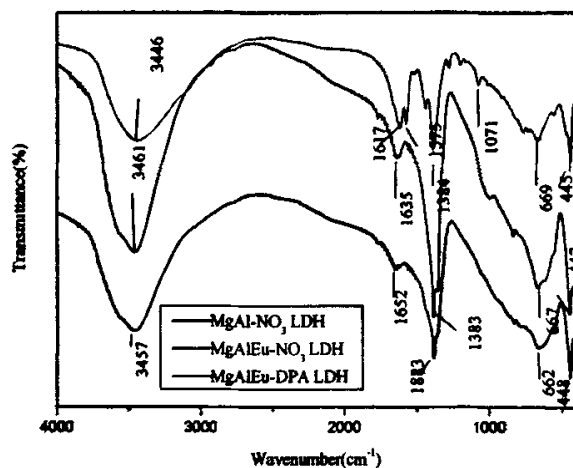


图 3-8 样品的红外光谱

Fig.3-8 FT-IR spectra of (a) MgAl-NO_3 LDH, (b) MgAlEu-NO_3 LDH and (c) MgAlEu-DPA LDH.

3.2.2.3 荧光分析及发光机理

图 3-9 为 MgAlEu-NO_3 LDH 和 MgAlEu-DPA LDH 粉末的激发和

发射光谱图。两种粉末都展示了 Eu^{3+} 的特征跃迁 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J (J=1,2,4)$, 并以跃迁 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的红色发射为主要发射峰(618 nm)。MgAlEu-DPA LDH 的激发波长为 284 nm(Fig.3-9a 左), 与 MgAlEu- NO_3 LDH 的激发波长 398 nm (Fig.3-9b 左)相比, 其激发光谱发生蓝移, 这可能是因为 DPA 离子交换进入水滑石层间后, DPA 上的羧酸根直接与水滑石层板的 Eu^{3+} 离子配位, 形成稀土有机配合物。配体 DPA 吸收短波紫外光后发生 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁, 从单重基态(S_0)跃迁到单重激发态(S_1), 然后以非辐射跃迁形式系间窜跃至三重激发态(T_1), 再以非辐射跃迁形式将能量直接传递给稀土 Eu^{3+} 的 4f 能级(共振能级), 而发射出稀土 Eu^{3+} 的特征荧光(Fig.3-10)^[51]。所以有机配体 DPA 插层进入镁铝铈水滑石层间后, 除了激发峰蓝移外, 还发生配体敏化中心离子发光的 Antenna 效应, 表现为 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁的特征发射峰(618 nm)强度增大了许多, 比 MgAlEu- NO_3 LDH 的强度增大约 20 倍。 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁的特征发射峰(618nm)强度增强的另一个原因是由于 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁属于电偶极跃迁, 受 Eu^{3+} 所处的为环境影响很大, 当 DPA 柱撑进入镁铝铈水滑石层间之后, Eu^{3+} 的格位对称性降低, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 跃迁所对应的发射光谱强度增大, 而 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 跃迁属于磁偶极跃迁, 受 Eu^{3+} 周围的微环境影响小^[51]。这说明 Eu^{3+} 与有机阴离子配体 DPA 的羧基配位, 导致 Eu^{3+} 变为非对称中心, 为形成稀土有机配合物提供了证据。

另外, 插层后的层状材料 MgAlEu-DPA LDH 的发射谱线尖锐。表明 DPA 插层的镁铝铈水滑石中仍具有很高的色纯度, 这主要是因为稀土离子的辐射跃迁是 $f \rightarrow f$ 跃迁, 它受外界环境的影响较小, 而且由谱图可见, DPA 插层的镁铝铈水滑石中的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 强度比值比未插层的镁铝铈水滑石的 ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 强度比值大, 说明插层的镁铝铈类水滑石的荧光单色性更好, 色纯度更高, 更有利于实际应用。

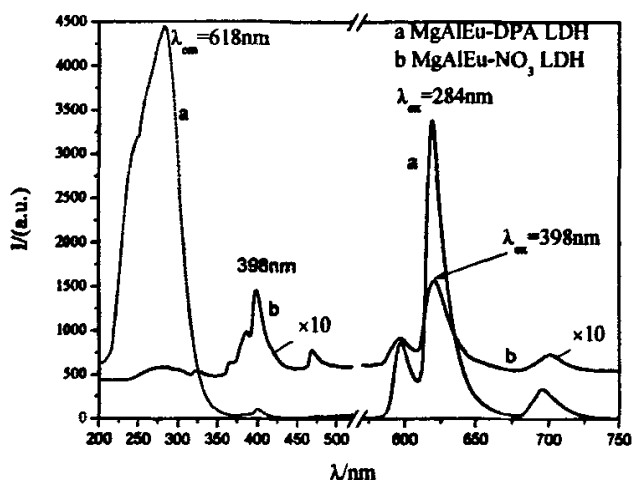


图 3-9 吡啶-2,6-二羧酸插层及其前体的激发和发射光谱

Fig.3-9 Excitation(dashed line) and emission(solid line) spectra of the fluorescence of (a) MgAlEu-DPA LDH and (b) MgAlEu-NO₃ LDH.

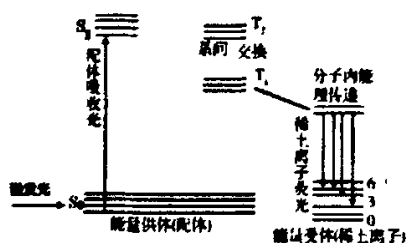


图 3-10 MgAlEu-DPA LDH 能量转移示意图

Fig.3-10 Scheme of energy transfer in MgAlEu-DPA LDH

3.2.2.4 分子结构模型

众所周知 LDHs 的层板与层间阴离子存在静电相互作用及氢键作用, 当层间阴离子电荷相同时, Mg-Al LDHs 层板与层间阴离子的相互作用以氢键为主, 其强弱与阴离子中氧的电荷布居、阴离子的空间排布方式密切相关。为了从微观角度分析吡啶-2,6-二羧酸异构体阴离子与 LDHs 插层过程中表现出的选择性, 确定插层选择性的影响

规律及插层机理，本论文采用 Gaussian 03w 软件包中 ab initio 分子轨道法 (HF/6-31G) 对吡啶-2,6-二羧酸根阴离子的分子结构进行了计算，从理论上计算研究了有机阴离子几何构型及电子结构对层状水滑石插层选择性的影响。计算模型如图 3-11a。

表 3-5 吡啶-2,6-二羧酸根阴离子中氧原子的电荷布居及偶极矩
Table 3-5. Mulliken atomic charges of oxygen in DPA ion and its dipole

Sample		电荷布居				偶极矩
吡啶-2,6-	O12	O13	O15	O16		
二羧酸	-0.7255	-0.8097	-0.7255	-0.8097	9.6709	

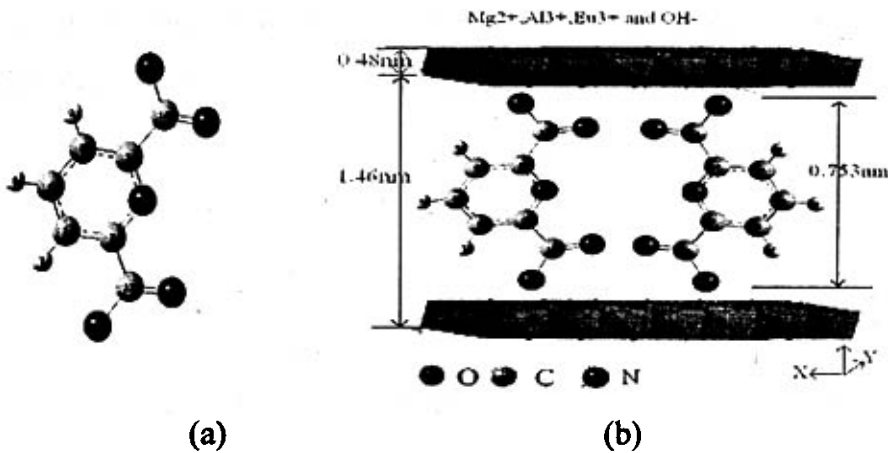


图 3-11 DPA 阴离子的分子结构(a)及其插层水滑石分子模型(b)
Fig.3-11 the molecule of DPA ion(a)and model of DPA interlayer LDHs(b)

对吡啶-2,6-二羧酸根阴离子的计算结构如表 3-5。由表可知，该阴离子的-COO-基团中，O 原子的电荷布居分布不均衡，其中 O13 和 O16 电子密度最大，O12 和 O15 电子密度较小。当吡啶-2,6-二羧酸根阴离子进入 LDHs 层间时的-COO-基团中 O13 和 O16 的电子可与层板羟基形成最强的氢键，这与 IR 表征结果相一致。根据 XRD

的表征结果,吡啶-2,6-二羧酸根阴离子插层的水滑石的层间距为 1.46 nm,减去水滑石层板厚度 0.48 nm,得出插层后的层内空间高度为 0.98 nm。同时根据吡啶-2,6-二羧酸根阴离子的尺寸,推测其以阴离子长轴方向与层板垂直有序的排列于层间,结构如图 3-11b 所示。

3.2.3 本节小结

采用共沉淀法水热合成了结晶度高,发光效果好的无机-有机杂化层状发光材料 MgAlEu-DPA LDH。稀土铈离子和有机配体 DPA 分别进入水滑石层板和层间,保持了良好的水滑石层状结构,增加了水滑石在中红外区域的吸收;获得了典型的稀土铈离子的红色发光, Eu^{3+} 格位处于反对称中心, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 强度比值大,荧光单色性好,色纯度高。通过 XRD 和 FT-IR 的表征和测试结构,结合理论计算 DPA 阴离子的电荷布居,建立了 DPA 插层镁铝铈水滑石的超分子结构模型,并初步探讨了材料的发光机理。

3.3 不同有机配体插层镁铝铈类水滑石的发光性质比较

3.3.1 激发光谱

图 3-12 是在 620 nm 的监控波长下测出不同有机配体阴离子插层镁铝铈类水滑石的激发光谱,图谱强度经过标准化处理,有图可以直接得出吡啶-2,6-二羧酸插层柱撑的镁铝铈类水滑石具有最大的激发效果。

3.3.2 发射光谱

图 3-13 是不同有机配体阴离子插层柱撑镁铝铈类水滑石的发射光谱图,激发峰分别为各种有机配体插层镁铝铈水滑石的最大激发。此图表明所有样品都显示 Eu^{3+} 的特征红色发光,其中 MgAlEu-DPA LDHs 发光强度最好, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 强度比值最大,所以发光单色性也最好。

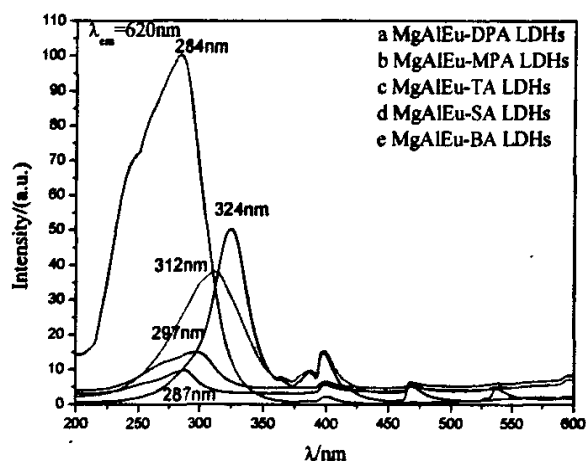


图 3-12 有机配体阴离子插层镁铝铕类水滑石的激发光谱
Fig.3-12 Excitation spectral of organic ion interlayer MgAlEu-LDHs

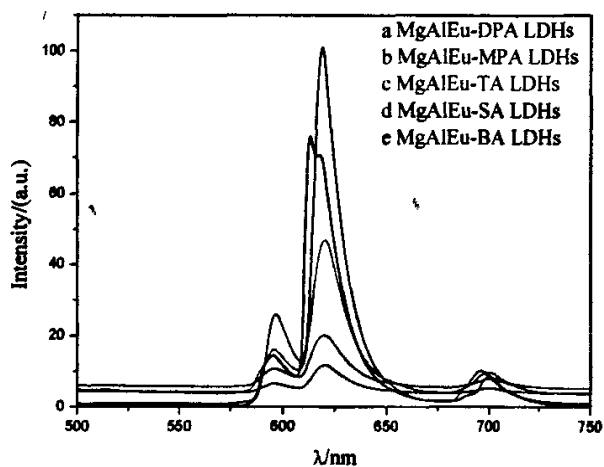


图 3-13 有机配体阴离子插层镁铝铕类水滑石的发射光谱
Fig.3-13 Emission spectral of organic ion interlayer MgAlEu-LDHs

3.4 小 结

(1) 以共沉淀法合成了层间阴离子为 NO_3^- 的镁铝铕类水滑石前体, 采用离子交换法, 控制反应体系的条件, 制备了苯甲酸、对苯二

甲酸、水杨酸、均苯四甲酸等苯环类羧酸和氮杂环的吡啶-2,6-二羧酸插层柱撑的镁铝铈类水滑石，其中苯甲酸、对苯二甲酸、水杨酸和吡啶-2,6-二羧酸四种有机阴离子插层柱撑的水滑石具有较好的晶体结构，而均苯四甲酸插层得到一未知相。

(2)所有有机阴离子插层柱撑的镁铝铈类水滑石都增加了材料在中红外区域的红外吸收，同时发射 Eu^{3+} 的特征红色发光，并且单色性好，色纯度高，其中吡啶-2,6-二羧酸插层柱撑的镁铝铈类水滑石的发光效率最高。

(3) 利用 HF/6-31G 方法从理论上分析插层有机阴离子的电荷分布和空间构型，结合表征和测试结果，建立有机羧酸阴离子插层柱撑镁铝铈类水滑石的超分子结构模型。

第四章 铕配合物插层镁铝类水滑石的合成与性质

在前面,我们把稀土铕离子掺杂进入水滑石层板中,并通过离子交换法把一系列的有机羧酸阴离子插层柱撑进入水滑石层间,通过 XRD、FT-IR 和荧光光谱分析,研究了插层化学结构和性质的关系。为了进一步得到发光性能优异并且结构稳定的无机-有机杂化层状发光材料,我们直接利用水滑石的离子交换性把具有优异发光性能稀土配合物 $\text{Eu}(\text{DPA})_3$ 嵌入镁铝水滑石中,获得稀土配合物插层的 $\text{MgAl-Eu}(\text{DPA})_3$ LDHs,通过 XRD、FT-IR 和荧光光谱对所得杂化材料进行了表征,考查稀土配合物插层的镁铝水滑石的结构和发光性能。

4.1 实 验

4.1.1 试剂与仪器

吡啶-2, 6-二羧酸(DPA)是上海邦成化工公司产品。 Eu_2O_3 纯度为 99.99%; 其它试剂 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、氢氧化钠以及浓硝酸均为分析纯。 EuCl_3 溶液由一下方法制得:搅拌下将计算好的 Eu_2O_3 溶于热的稀硝酸中,加热除去多余的硝酸,然后加一定量的去离子水配成 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的 EuCl_3 溶液。实验用水均为新制的去离子水。

4.1.2 制备

4.1.2.1 MgAl-NO_3 LDH 的合成

共沉淀法制备 MgAl-NO_3 LDH。将 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.04 mol)、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0.02 mol) 用去离子水配成 100 ml 溶液,另取 NaOH (0.12 mol) 溶于 50 ml 脱 CO_2 的去离子水中,在氮气保护下,将所配制的镁铝液缓慢滴入 NaOH 溶液中,强烈搅拌。然后调节混和液

pH=10.0±0.1。生成胶状沉淀在 95 °C 恒温晶化 24 h。然后抽滤，用去离子水水洗至 pH=7。固体在 70 °C 干燥 24 h 得到 Mg₂Al-NO₃ LDH。

4.1.2.2 MgAl-Eu(DPA)₃ LDH 的制备

按文献方法制备 Na₃Eu(DPA)₃^[87]，具体为：称取 0.01 mol Eu₂O₃ 放入烧杯中，加入 1:1 的硝酸，在电炉上加热搅拌使之溶解，反复加双蒸水，蒸去多余的硝酸，直到溶液的 pH 值接近 3，加入适量的去离子水制成 Eu(NO₃)₃ 溶液。称取 0.08 mol 吡啶-2,6-二羧酸(DPA)，用 100ml 双蒸水溶解滴加少许氢氧化钠水溶液使之易于溶解。把 Eu(NO₃)₃ 溶液和 DPA 配体混合，pH=7 搅拌回流，抽滤，水洗多次，干燥得白色粉末铈配合物 Na₃Eu(DPA)₃。

按有机配合物/水滑石前体摩尔比为 2:1 称取铈配合物和水滑石前体 MgAlEu-NO₃，将计量比的 MgAlEu-NO₃LDHs 分散在 100 ml 的去离子水中，然后在氮气保护和剧烈搅拌下，加入稀土铈吡啶羧酸配，调节体系 pH=7.0±0.1，继续搅拌 30 min，然后将胶状沉淀转移到反应釜中，放置到烘箱，120 °C 晶化 3 d。然后抽滤，水洗。50 °C 干燥 24 h，研磨得粉末样品 MgAl-Eu(DPA)₃ LDH。

4.1.3 表征仪器

用日本理学 Rigaku D/max-2 500 型 X-射线衍射仪对材料进行物相分析，CuK_α 管压为 40 KV，电流为 300 mA；用日立 F-4500 荧光分光光度计在室温下检测材料的荧光光谱，激发源为 150 w 氙灯，光电倍增管电压为 400 V，激发和发射狭缝均为 5 nm，扫描速度 1200 nm/min，350 nm 滤波片过滤。样品的红外吸收用 AVATAR370 FT-IR(Thermo Nicolet)测定(KBr 压片)。

4.2 结果与讨论

4.2.1 X-射线分析

图 4-1 为镁铝水滑石前体及稀土配合物 Na₃Eu(DPA)₃ 离子交换插

层的镁铝水滑石层间的 XRD 图谱。通过与 $\text{MgAl-NO}_3\text{LDH}$ 比较发现, 当 Eu(DPA)_3^{3-} 离子交换取代 NO_3^- 插层进入镁铝水滑石后, 反映层间距的 003 晶面的角度值的也向低 2θ 角度移动, 说明层间距增大, 层厚度由 $\text{MgAl-NO}_3\text{LDH}$ 的 $7.6 \text{ \AA}$ 增加到 $11.9 \text{ \AA}$ 。但是因为 Eu(DPA)_3^{3-} 配体太大, 羧基与 Eu^{3+} 配位后, 其配位能力大大减小, 即电负性变小, 不能大量取代层间的硝酸根离子, 而只有少量进入层间, 所以 $\text{MgAl-Eu(DPA)}_3\text{LDH}$ 结晶度较低, (003)峰强度偏小。此外, 反映层板组成的 110 晶面的 2θ 值基本没有变化, 说明配合物 Eu(DPA)_3^{3-} 插层进入镁铝水滑石后只改变水滑石的层间距, 不会改变水滑石的层板组成。

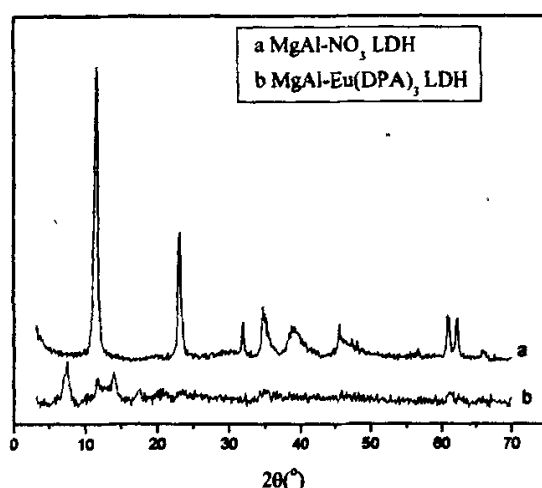


图 4-1 $\text{MgAl-NO}_3\text{LDH}$ (a)和 $\text{MgAl-Eu(DPA)}_3\text{LDH}$ (b)的 XRD 图谱

Fig.4-1 X-ray powder diffraction patterns of (a) $\text{MgAl-NO}_3\text{LDH}$ and (b) $\text{MgAl-Eu(DPA)}_3\text{LDH}$.

4.2.2 红外分析

图 4-2 为 $\text{MgAl-NO}_3\text{LDH}$ 前驱体、DPA 和 $\text{Na}_3\text{Eu(DPA)}_3$ 及其插层镁铝水滑石的 FT-IR 光谱图。图中谱线 a 为吡啶-2,6-二羧酸特征吸

收峰, 在 $1670\sim1550\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一 COO^- 基团的反对称伸缩振动峰, 在 $1415\sim1391\text{ cm}^{-1}$ 处出现了一 COO^- 基团的对称伸缩振动峰, 同时在 $780\sim660\text{ cm}^{-1}$ 处出现了吡啶环在“指纹区”的特征吸收峰。稀土铈离子与配体 DPA 反应后的产物图谱如 b, 也出现了吡啶-2,6-二羧酸特征吸收峰, 其中的 $-\text{COO}^-$ 基团的反对称伸缩振动峰向低波数方向移动表明羧酸根与铈离子配位, 形成了稀土配合物。图中 c 为稀土配合物 $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{DPA})_3$ 插层镁铝水滑石的红外光谱, 与前体 $\text{MgAl-NO}_3\text{ LDH}$ 相比, 出现了明显的吡啶-2,6-二羧酸根离子的特征吸收峰, 同时与稀土配合物 $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{DPA})_3$ 的出峰位置基本相同, 说明 $\text{Eu}(\text{DPA})_3$ 是作为整体插层进入水滑石层间的。此外在 $3500\sim3200\text{ cm}^{-1}$ 处比较宽的谱带对应的是物理吸附的水的 OH 或层板 M-OH 的振动谱带。

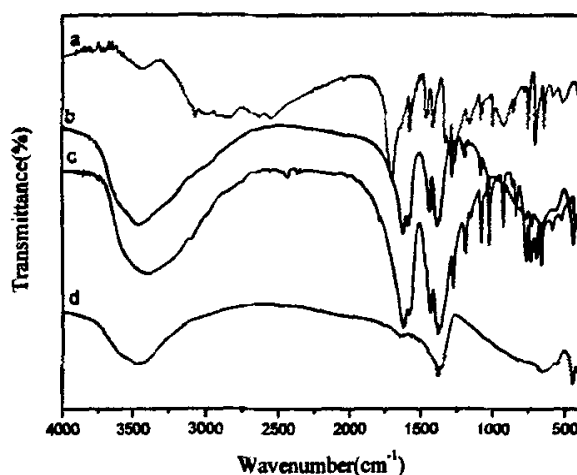


图 4-2 样品的 FT-IR 光谱:(a) DPA,(b) $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{DPA})_3$,
(c) $\text{MgAl-Eu}(\text{DPA})_3\text{LDH}$ (d) $\text{MgAl-NO}_3\text{ LDH}$

Fig.4-2 FT-IR spectral of the samples: (a) DPA,(b) $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{DPA})_3$,
(c) $\text{MgAl-Eu}(\text{DPA})_3\text{LDH}$ (d) $\text{MgAl-NO}_3\text{ LDH}$

4.2.3 荧光分析

图 4-3 为稀土配合物 $\text{Na}_3\text{Eu}(\text{DPA})_3$ 及其插层镁铝水滑石 $\text{MgAl-Eu}(\text{DPA})_3\text{LDH}$ 的激发和发射光谱图。在 618 nm 监控波长下, 激发光谱在 250~350 nm 之间出现强的宽带, 最大值为 282 nm, 属于配体吡啶-2,6-二羧酸的吸收带, 归功于 $\pi^*-\pi$ 跃迁; 在 360~450 nm 之间出现了弱吸收带, 属于 Eu^{3+} 的 $4f \rightarrow 4f$ 特征跃迁吸收。在主激发峰 282 nm 激发下, 两种粉末都展示了 Eu^{3+} 的特征跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J=1,2,4)$, 并以跃迁 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ 的红色发射为主要发射峰(618 nm)。考虑到 $\text{Eu}(\text{DPA})_3$ 分子是一种常见的优异的红色发光材料, 并且它的性质取决于吡啶二羧酸配体的电子发射和由 Eu 原子组建的刚性结构的形成。因此 如果 $\text{Eu}(\text{DPA})_3$ 分子被刚性化, 例如被限制在水滑石的层间, 那么, 荧光强度就可能提高, 并且受客体间产生的电荷转移控制, 这在器件和传感器方面有重要的应用前景。这里我们证实了与纯的固体 $\text{Eu}(\text{DPA})_3$ 分子相比, $\text{Eu}(\text{DPA})_3$ 插层进入镁铝水滑石后, 激发和发射光谱强度都增加, 这种荧光的增强归因于主客体超分子化合物的形成。Arbeloa 和其合作者^[88]也已经表明一个更加限制性的环境会提高客体分子的刚性, 这会降低内转化过程, 进而提高了荧光的强度, 这种提高的荧光强度被定义为荧光增强。

此外, 由谱图可见, 杂化的层状材料 $\text{MgAl-Eu}(\text{DPA})_3\text{LDH}$ 的发射谱线尖锐。表明稀土铕配合物在镁铝水滑石中仍具有很高的色纯度, 这主要是因为稀土离子的辐射跃迁是 $f \rightarrow f$ 跃迁, 它受外界环境的影响较小, 而且由谱图可见, 柱撑水滑石中的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 强度比值比相应的稀土配合物的 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ 强度比值大, 说明柱撑水滑石的荧光单色性更好, 色纯度更高。

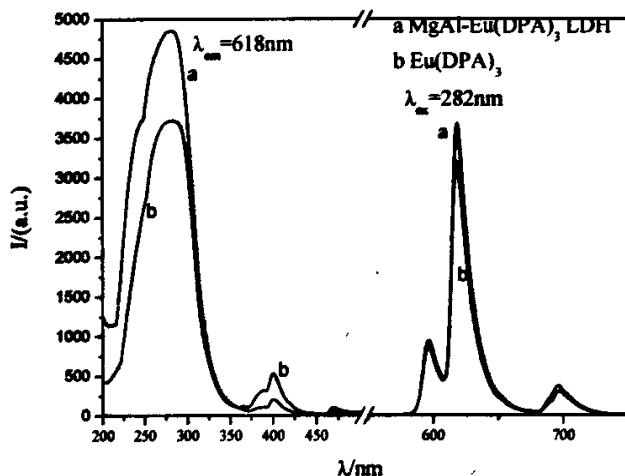


图 4-3 $\text{MgAl-Eu(DPA)}_3\text{LDH}$ (a)和 $\text{Na}_3\text{Eu(DPA)}_3$ (b)激发光谱(虚线)和发射光谱(实线)

Fig.4-3 Excitation(dashed line) and emission(solid line) spectra of the fluorescence of (a) $\text{MgAl-Eu(DPA)}_3\text{LDH}$ and (b) $\text{Na}_3\text{Eu(DPA)}_3$.

4.2.4 结构模型

根据文献^[57]用计算机模拟出 Eu(DPA)_3 的分子结构, 见图 4-4a。其中, 铕与来自三个吡啶-2,6-二羧酸的吡啶环上的 3 个氮原子 N6、N23、N32 和六个氧原子 O13、O15、O27、O30、O42、O45 配位, 配位数为 9, 配位多面体为畸变三帽三棱柱体。由 XRD 数据知, $\text{MgAl-Eu(DPA)}_3\text{LDH}$ 具有 11.9 Å 的基本层间距, 当从中减去层板的厚度 4.80Å 时, 其通道高度接近 7.10Å, 这个数值是与 Eu(DPA)_3 的高度 7.0Å 相近的, 因此 Eu(DPA)_3 采取 C3 轴垂直于层板的方式排列于主体层间, 见图 4-4b。这被认为 Eu(DPA)_3 分子间形成了一种复杂的聚集方式, 也许这种定向方式使主体层和客体 Eu(DPA)_3 有最大的相互作用, 因此 Eu(DPA)_3 采取 C3 轴垂直于层板的方式排列于主体层间。

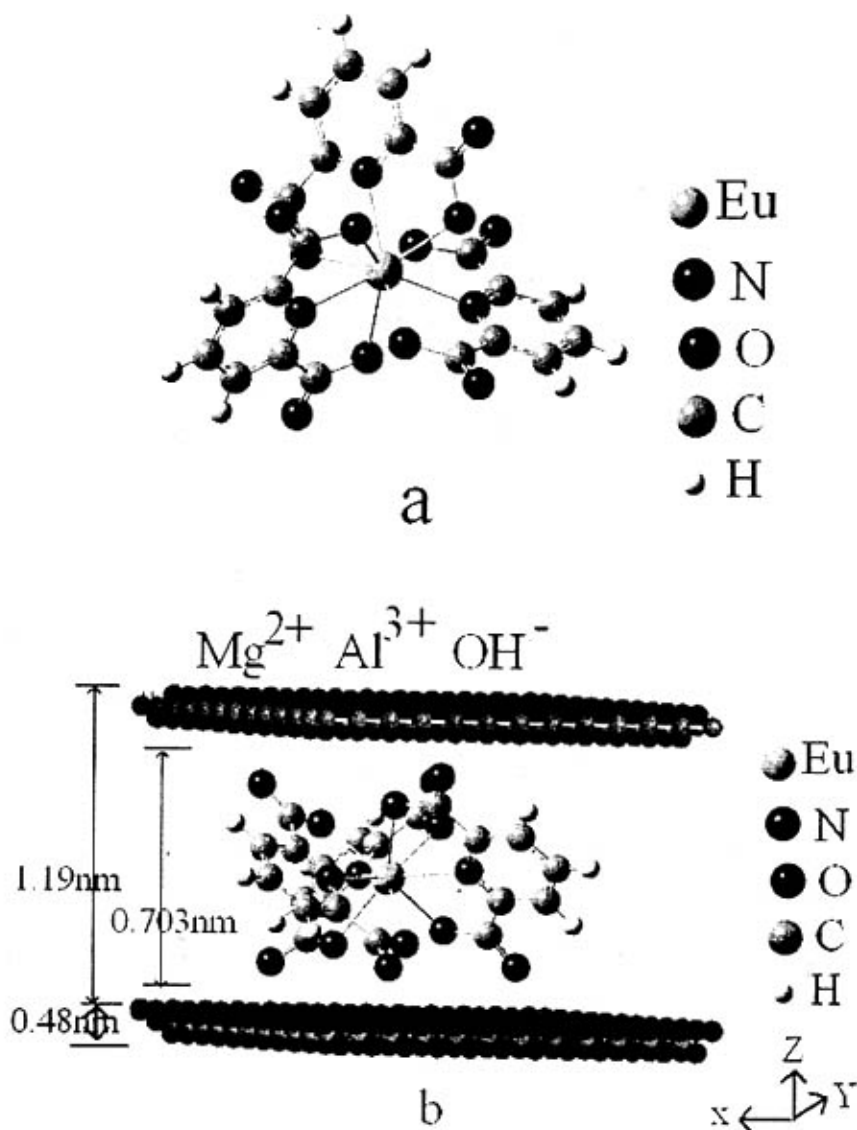


图 4-4 $\text{Eu}(\text{DPA})_3$ 分子结构图(a)及其插层超分子模拟(b)

Fig.4-4 Molecule dimensions of $\text{Eu}(\text{DPA})_3$ (a) and schematic illustrations of the orientation of the intercalates(b)

4.3 小 结

我们通过离子交换法在水热条件下成功的制备了一种结晶度高, 发光效果好的无机-有机杂化层状发光材料 $\text{MgAl-Eu}(\text{DPA})_3\text{LDHs}$ 。

稀土铕配合物作为整体插层进入水滑石层间,保持良好的层状结构,分析表明 $\text{Eu}(\text{DPA})_3$ 采取 C3 轴垂直于层板方式定向在层间。由于在层间引入了有机配体,所以插层后的水滑石也增加了在 $1100\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 的红外吸收, $\text{MgAl-Eu}(\text{DPA})_3\text{LDHs}$ 保持了高效 Eu^{3+} 的特征红色发光,与纯稀土铕配合物相比,其荧光强度增强,这是由于稀土配合物在层间形成更硬的限制性环境引起的。

结语与展望

论文的主要结论如下:

1. 采用共沉淀法水热合成结晶度高、发光效果好的 $\text{MgAlEuCO}_3\text{-HTlcs}$ 。合成的最优条件是反应温度 $100\text{ }^\circ\text{C}$ ，反应时间 8 h 。当 Eu^{3+} 摩尔分数处于 $5\%\sim 50\%$ 范围时， $\text{MgAlEuCO}_3\text{-HTlcs}$ 保持水滑石独特层状晶体结构，并在散热波长范围 ($8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$) 内有红外吸收功能。 Eu^{3+} 成功地取代了 MgAl-HT 中的 Al^{3+} 进入层板，并在 $\text{MgAlEuCO}_3\text{-HTlcs}$ 中的处于反演对称中心位置。在 399 nm 激发下， $\text{MgAlEuCO}_3\text{-HTlcs}$ 在 620 nm 有窄带红色发光，属于 Eu^{3+} 的 ${}^5\text{D}_0\rightarrow{}^7\text{F}_2$ 特征跃迁发射，发射光强度在 Eu^{3+} 摩尔分数 $n(\text{Eu}^{3+})/[n(\text{Al}^{3+})+n(\text{Eu}^{3+})]$ 等于 20% 时和 $\text{Mg}^{2+}/(\text{Al}^{3+}+\text{Eu}^{3+})=3$ 时达到最大值。 $\text{MgAlEuCO}_3\text{-HTlcs}$ 是一种具有红外吸收和红色发光的双功能材料。

2. 以共沉淀法合成了层间阴离子为 NO_3^- 的镁铝铈类水滑石前体，采用离子交换法，在弱酸性条件下，制备了苯甲酸、对苯二甲酸、水杨酸、均苯四甲酸等苯环类羧酸和氮杂环的吡啶-2,6-二羧酸插层柱撑的镁铝铈类水滑石，其中苯甲酸、对苯二甲酸、水杨酸和吡啶-2,6-二羧酸四种有机阴离子插层柱撑的水滑石具有较好的晶体结构，而均苯四甲酸插层得到一未知相。所有有机阴离子插层柱撑的镁铝铈类水滑石都增加了材料在中红外区域的红外吸收，同时发射 620 nm 处的 Eu^{3+} 特征红色发光，单色性好，色纯度高，其中吡啶-2,6-二羧酸插层柱撑的镁铝铈类水滑石的发光效率最高。

3. 通过离子交换法在水热条件下成功的制备了一种结晶度高，发光效果好的无机-有机杂化层状发光材料 $\text{MgAl-Eu(DPA)}_3\text{LDHs}$ 。稀土铈配合物 Eu(DPA)_3^- 作为整体插层进入水滑石层间，保持良好的

层状结构, 分析表明配体阴离子 $\text{Eu}(\text{DPA})_3^-$ 采取 C3 轴垂直于层板方式定向在层间。 $\text{MgAl-Eu}(\text{DPA})_3\text{LDHs}$ 增加了在 $1100\sim1600\text{ cm}^{-1}$ 的选择性红外吸收功能, 保持了高效 Eu^{3+} 的特征红色发光; 与纯稀土铈配合物相比, 其荧光强度增强, 这是由于稀土配合物在层间形成更硬的限制性环境引起的。

4. 通过 XRD、FT-IR 和荧光光谱分析, 结合 HF/6-31G 理论计算有机配体阴离子的氧原子的电荷布居结果, 建立了有机配体阴离子在水滑石层间的排列模型。其中苯甲酸插层的水滑石, 层间阴离子一端与层板以氢键相连并双层交错整齐的垂直层板方向排列; 水杨酸长轴方向以一定角度倾斜与层板, 在层间呈双层有序排列; 对苯二甲酸插层的水滑石, 层间阴离子两端分别与层板相连, 垂直于层板方向单层有序的排列; 吡啶-2,6-二羧酸阴离子以长轴方向的两个氧原子分别与上下层板氢键相连。

从以上结论可以看出, 通过在水滑石层板和层间分别引入稀土 Eu^{3+} 和稀土配合物, 可以得到保持水滑石选择性红外吸收功能, 同时还能吸收紫外光发射红光的双功能层状材料。因此, 具有光转换功能的水滑石在农用太阳能转换方面有很好的应用前景。寻找其他能够促进稀土发光的有机配体和稀土配合物并将它们插层柱撑类水滑石将成为我们的下一步工作的目标, 将双功能的类水滑石与高分子树脂复合成具有日光转换功能的转光膜在实际中的应用也有待进一步研究。

参考文献

- [1] 李益成. 离子型层柱材料研究进展[J]. 天津化工, 2003, 17(01):31-32.
- [2] Cavani F, Trifirb F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications[J]. Catal. Today, 1991, 11:173-301.
- [3] 杜以波, Evans D G, 孙 鹏,等. 阴离子型层柱材料研究进展[J]. 化学通报, 2000,(05):20-24.
- [4] Miyata S, Kumura T. Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physicochemical properties[J]. Chem. Lett., 1973(8):843-848.
- [5] Miyata S. Syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physicochemical properties .1. Systems $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-NO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-ClO}_4^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ and $\text{Zn}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ [J]. Clay. Clay. Miner, 1975, 23(5):369-371.
- [6] Wang S L, Wang P C. In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecular orientation of interlayer nitrate in Mg/Al-layered double hydroxides in water[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 292(2-3):131-138.
- [7] Frost R L, Musumeci A W, Martens W N, et al. Raman spectroscopy of hydrotalcites with sulphate, molybdate and chromate in the interlayer[J]. J. Raman. Spectrosc, 2005, 36(10):925-931.
- [8] Busca G, Lorenzelli V, Escibano V S. Preparation, solid-state characterization, and surface-chemistry of high surface-area $\text{NiAl}_2\text{-O}_3$ mixed oxides[J]. Chem. Mater., 1992, 4(3):595-605.
- [9] 矫庆泽, 赵 芸, 谢 晖,等. 水滑石的插层及其选择性红外吸收性能[J]. 应用化学, 2002, 19(10):1011-1013.
- [10] 刘俊杰, 李 峰, Evans D G,等. 新型 $\text{Fe(II)Fe(III)-SO}_4^{2-}$ 水滑石的制备及结构研究[J]. 无机化学学报, 2003, 19(08):813-818.
- [11] 邢 颖, 李殿卿, 郭灿雄,等. Zn-Al-CO_3 水滑石晶粒尺寸控制与光屏蔽作用研究[J]. 精细化工, 2003, 20(01):1-4.
- [12] 王忠良. 功能特性分子柱撑水滑石类层状材料的合成、结构及其性能研究:[硕

士学位论文]. 吉林长春:东北师大,2006.

- [13] Malherbe F, Forano C, Besse J P. First coprecipitation of an LDH containing manganese as the divalent cation[J]. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1999, 18:1217-1219.
- [14] 谢鲜梅, 刘洁翔, 宋健玲, 等. 含铜三元类水滑石化合物的合成及其性质[J]. *催化学报*, 2003, 24(08):569-573.
- [15] 李连生, 马淑杰, 惠建斌, 等. 稀土水滑石催化合成邻苯二甲酸二戊酯的研究[J]. *高等学校化学学报*, 1995, 16(08):1164-1167.
- [16] Beaudot P, De Roy M E, Besse J P. Intercalation of noble metal complexes in LDH compounds[J]. *J. Solid State Chem*, 2004, 177(8):2691-2698.
- [17] 李殿卿, 冯桃, Evans D G, 等. 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, 2(04):355-360.
- [18] Nijs H, De Bock M, Vansant E F. Evaluation of the microporosity of pillared $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -MgAl-LDHs[J]. *Micropor. Mesopor. Mat*, 1999, 30(2-3):243-253.
- [19] Li C, Wang G, Evans D G, et al. Incorporation of rare-earth ions in Mg-Al layered double hydroxides: Intercalation with an $[\text{Eu}(\text{EDTA})]^-$ chelate[J]. *J. Solid State Chem*, 2004, 177(12):4569-4575.
- [20] Hibino T, Tsunashima A. Synthesis of paramolybdate intercalates of hydrotalcite-like compounds by ion exchange in ethanol/water solution[J]. *Chem. Mater.*, 1997, 9(10):2082-2089.
- [21] Carlino S, Hudson M J, Husain S W, et al. The reaction of molten phenylphosphonic acid with a layered double hydroxide and its calcined oxide[J]. *Solid State Ionics*, 1996, 84(1-2):117-129.
- [22] Miyata S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds[J]. *Clay. Clay. Miner.*, 1983, 31(4):305-311.
- [23] Hibino T, Tsunashima A. Characterization of repeatedly reconstructed Mg-Al hydrotalcite-like compounds: Gradual segregation of aluminum from the structure[J]. *Chem. Mater.*, 1998, 10(12):4055-4061.
- [24] Mackenzie K J D, Meinhold R H, Sherriff B L, et al. Al-27 and Mg-25 solid-state magic-angle-spinning nuclear-magnetic-resonance study of hydrotalcite and its thermal-decomposition sequence[J]. *J. Mater. Chem.*, 1993, 3(12):1263-1269.
- [25] Carlino S, Hudson M J. Thermal intercalation of layered double hydroxides - capric acid into an Mg-Al LDH[J]. *J. Mater. Chem.*, 1995, 5(9):1433-1442.
- [26] 冯桃, 李殿卿, Evans. D G, 等. 水滑石晶体长厚比及晶粒尺寸控制方法研究

- [J]. 无机化学学报, 2002,18(11):1156-1160.
- [27] 赵 芸, 矫庆泽, 李 峰,等. 非平衡晶化控制水滑石晶粒尺寸[J]. 无机化学学报, 2001,17(06):830-834.
- [28] 郭冰之, 矫庆泽. 聚对苯二甲酰对苯二胺/水滑石纳米复合材料的制备与表征[J]. 高等学校化学学报, 2005,26(07):1372-1374.
- [29] Kannan S, Swamy C S. Synthesis and physicochemical characterization of cobalt aluminum hydrotalcite[J]. J. Mater. Sci. Lett, 1992, 11(23):1585-1587.
- [30] Newman S P, Williams S J, Coveney P V, et al. Interlayer arrangement of hydrated mgal layered double hydroxides containing guest terephthalate anions: Comparison of simulation and measurement[J]. J. Phys. Chem. B, 1998, 102(35):6710-6719.
- [31] Morioka H, Tagaya H, Karasu M, et al. Preparation of new useful materials by surface modification of inorganic layered compound[J]. J. Solid State Chem.; 1995, 117(2):337-342.
- [32] 段 雪, 矫庆泽, 李 蕾. 均分散超细阴离子层状材料的新合成方法[P]. 中国. CN1288078.20010321.
- [33] 杨飘萍, 宿美平, 杨霄微, 等. 尿素法合成高结晶度类水滑石[J]. 无机化学学报, 2003,19(05):485-490.
- [34] Meyn M, Beneke K, Lagaly G. Anion-exchange reactions of layered double hydroxides[J]. Inorg. Chem., 1990, 29(26):5201-5207.
- [35] 张伟锋, 李殿卿, 孙劭, 等. 超分子结构甲基橙插层水滑石的组装及其光热稳定性研究[J]. 高等学校化学学报, 2004,25(10):1799-1803.
- [36] 蒋 维, 衣兰平, 赖闻玲, 等. 用焙烧复原法插层组装有机层柱双氢氧化物[J]. 化学研究与应用, 2004,16(06):828-830.
- [37] 谢鲜梅, 安 霞, 李晋平, 等. Zn-Al-Ce 三元类水滑石的制备及性质研究[J]. 分子催化, 2004, 18(01):36-40.
- [38] Leroux F, Besse J P. Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites[J]. Chem. Mater, 2001, 13:3507-3515.
- [39] Ren L G, He J, Zhang S C, et al. Immobilization of penicillin G acylase in layered double hydroxides pillared by glutamate ions[J]. J. Mol. Catal. B-enzym, 2002, 18(1-3):3-11.
- [40] 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(01):169-173.
- [41] Valente J S, Cantu M S, Cortez J G H, et al. Preparation and characterization of sol-gel MgAl hydrotalcites with nanocapsular morphology[J]. J. Phys. Chem. C, 2007, 111(2):642-651.
- [42] 于琴琴, 王 庶, 白荣献, 等. Zn-Al 水滑石催化碳酸二甲酯与苯酚酯交换反应的研究[J]. 高等学校化学学报, 2005,26(08):1502-1506.
- [43] Dula R, Janik R, Machej T, et al. Mn-containing catalytic materials for the total combustion of toluene: The role of Mn localisation in the structure of LDH precursor[J]. Catal. Today, 2007, 119(1-4):327-331.
- [44] 倪哲明, 俞卫华, 王力耕, 等. Cu-Co-Al 类水滑石的合成、表征及吸附 NO_x 性能的研究[J]. 高校化学工程学报, 2005,19(02):223-227.
- [45] Sun W L, He Q L, Luo Y. Synthesis and properties of cinnamic acid series organic UV ray absorbents-interleaved layered double hydroxides[J]. Mater. Lett., 2007, 61(8-9):1881-1884.
- [46] 许国志, 郭灿雄, 段 雪, 等. PE 膜中层状双羟基复合氢氧化物的红外吸收性能[J]. 应用化学, 1999,16(03):45-48.
- [47] 史 翎, 李殿卿, 李素锋, 等. Zn-Mg-Al- CO_3 LDHs 的结构及其抑烟和阻燃性能[J]. 科学通报, 2005,50(04):327-330.
- [48] Lin Y J, Li D Q, Evans D G, et al. Modulating effect of Mg-Al- CO_3 layered double hydroxides on the thermal stability of PVC resin[J]. Polym. Degrad. Stabil., 2005, 88(2):286-293.
- [49] Zhang X, Wen Z, Yang X, et al. Synthesis and electrochemical behavior of a new layered cathode material $\text{LiCo}_{1/2}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/6}\text{O}_2$ [J]. Mater. Res. Bull., 2006, 41(3):662-666.
- [50] 苏 锵. 稀土化学[M]. 河南: 河南科学技术出版社, 1993.
- [51] 徐叙瑒, 苏勉曾. 发光学与发光材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [52] 李玮捷, 石士考. $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ 荧光粉的制备方法及其性质研究进展[J]. 稀土, 2000, 21(5):60-63.
- [53] Lian S X, Zuo C G, Yin D L. Preparation and characterization of red luminescence $\text{Ca}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{TiO}_3\text{:Pr}^{3+}, \text{Na}^+$ nanophosphor[J]. J. Rare Earths, 2006, 24(1):29-33.
- [54] Weissman S I. Intramolecular energy transfer. The fluorescence of complexes of europium[J]. J. Chem phys, 1942, 10(4):214-217.

- [55] Li H, Inoue S, Machida K i, et al. Preparation and luminescence properties of organically modified silicate composite phosphors doped with an europium(III) β -diketonate complex[J]. Chem. Mater, 1999, 11(11):3171-3176.
- [56] 杨 红, 王则民, 余锡宾, 等. 乙酰丙酮铈掺杂配合物的荧光光谱研究[J]. 上海师范大学学报(自然科学版), 2003, 32(1):53-56.
- [57] 李林书, 陈殿歧, 陈学太, 等. 吡啶-2, 6 二甲酸铈配合物的晶体结构研究[J]. 无机化学学报, 1993, 9(4):418-422.
- [58] Mathur J N, Thakur P, Dodge C J, et al. Coordination modes in the formation of the ternary Am(III), Cm(III), and Eu(III) complexes with EDTA and NTA: TRLFS, ^{13}C NMR, EXAFS, and thermodynamics of the complexation[J]. Inorg. Chem, 2006, 45(20):8026-8035.
- [59] 李 勇, 张 珂, 徐怡庄. 苯甲酸氯代衍生物稀土配合物的荧光表征[J]. 物理化学学报, 2002, 18(4):292-296.
- [60] Fernandez J M, Barriga C, Ulibarri M A, et al. New hydrotalcite-like compounds containing yttrium[J]. Chem. Mater., 1997, 9(1):312-318.
- [61] 谢鲜梅, 宋健玲, 安 霞. 含铈类水滑石的制备及其衍生物催化研究[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(Spec.Issue):49-53.
- [62] 陈春霞, 徐成华, 冯良荣, 等. $\text{La-Cu}_4\text{FeAlCO}_3$ 水滑石催化苯酚羟基化反应的动力学及反应机理[J]. 中国科学 B 辑, 2005, 35(03):220-226.
- [63] 温 斌, 何鸣元, 宋家庆, 等. 铈镁铝混合氧化物催化剂的脱 NO_x 性能[J]. 催化学报, 2000, 21(01):31-34.
- [64] 覃柯敏, 徐建昌, 李雪辉, 等. 铈镁铝混合氧化物同时吸附 NO 、 SO_2 的研究[J]. 广州化工, 2004, 32(01):29-32.
- [65] Zhuravleva N G, Andrei A. Eliseev A A, et al. Energy transfer in luminescent Tb- and Eu-containing layered double hydroxides[J]. Mendeleev. Commun., 2004, 14(4):176-178.
- [66] Zhuravleva N G, Eliseev A A, Lukashin A V, et al. Luminescent materials based on Tb- and Eu-containing layered double hydroxides[J]. Doklady Chemistry, 2004, 396(1):87-91.
- [67] 李 仓. 超分子结构稀土功能材料的设计、组装和结构研究[硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2004.

- [68] 李 仓, 王连英, 王戈,等. 以水滑石为模板制备新型稀土无机功能材料[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(Spec Issue):138-140.
- [69] Chang Z, Evans D G, Duan X, et al. Preparation and characterization of rare earth-containing layered double hydroxides[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2006, 67(5-6):1054-1057.
- [70] Gago S, Pillinger M, SaFerreira R A, et al. Immobilization of lanthanide ions in a pillared layered double hydroxide[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(23):5803-5809.
- [71] Sousa F L, Pillinger M, Ferreira R A S, et al. Luminescent polyoxotungstoeuropate anion-pillared layered double hydroxides[J]. *Eur. J. Inorg. Chem*, 2006(4):726-734.
- [72] Tagaya H, Kuwahara T, Sato S, et al. Photoisomerization of indolinespiro benzopyran in layered double hydroxides[J]. *J. Mater. Chem*, 1993, 3(3):317-318.
- [73] Tagaya H, Sato S, Kuwahara T, et al. Photoisomerization of indolinespiro benzopyran in anionic clay matrices of layered double hydroxides[J]. *J. Mater. Chem.*, 1994, 4(12):1907-1912.
- [74] Costantino U, Coletti N, Nocchetti M, et al. Anion exchange of methyl orange into Zn-Al synthetic hydrotalcite and photophysical characterization of the intercalates obtained[J]. *Langmuir*, 1999, 15(13):4454-4460.
- [75] Costantino U, Coletti N, Nocchetti M, et al. Surface uptake and intercalation of fluorescein anions into Zn-Al-hydrotalcite. Photophysical characterization of materials obtained[J]. *Langmuir*, 2000, 16(26):10351-10358.
- [76] Wang Z L, Kang Z H, Wang E B, et al. Intercalation and photophysical properties of the tetra-(8-hydroxyquinolinato) boron complex and 3,3', 4,4'-benzophenone tetracarboxylic anion into Mg-Al layered double hydroxides[J]. *Inorg. Chem.*, 2006, 45(11):4364-4371.
- [77] Frost R L, Weier M L, Clissold M E, et al. Infrared spectroscopic study of natural hydrotalcites carboydite and hydrohonessite[J]. *Spectrochim. Acta A*, 2003, 59(14):3313-3319.
- [78] Klopogge J T, Frost R L. Fourier transform infrared and raman spectroscopic study of the local structure of Mg-, Ni-, and Co-Hydrotalcites[J]. *J. Solid State Chem.*, 1999, 146(2):506-515.
- [79] Klopogge J T, Hickey L, Frost R L. FT-Raman and FT-IR spectroscopic study of synthetic Mg/Zn/Al-hydrotalcites[J]. *J. Raman. Spectrosc*, 2004, 35(11):967-974.

- [80] Blasse G, Grabmaier B C, Luminescent materials[M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1994.
- [81] Sasaki S, Aisawa S, Hirahara H, et al. Synthesis and adsorption properties of p-sulfonated calix[4,6]arene-intercalated layered double hydroxides[J]. J. Solid State Chem., 2006, 179(4):1129-1135.
- [82] 段 雪. 一种新型无机-有机复合的选择性紫外阻隔材料及制备方法[P]. 中国. CN00105870, 20010124.
- [83] 李承志, 廉世勋, 丁立稳, 等. SiO₂ 粉末中均苯四甲酸铈稀土配合物的发光性质[J]. 光谱实验室, 2003, 20(4):617-620.
- [84] 邢 颖, 李殿卿, 任玲玲, 等. 超分子结构水杨酸根插层水滑石的组装及结构与性能研究[J]. 化学学报, 2003, 61(02):267-272.
- [85] Kooli F, Chisem I C, Vucelic M, et al. Synthesis and properties of terephthalate and benzoate intercalates of Mg-Al layered double hydroxides possessing varying layer charge[J]. Chem. Mater., 1996, 8(8):1969-1977.
- [86] 卫 敏, 何 静, 李 峰, 等. TPPTS 柱撑水滑石的制备及表征[J]. 石油学报(石油加工), 1999, 15(01):71-74.
- [87] 尹显洪, 谭民裕. 吡啶-2, 6-二甲酸类配体稀土配合物的荧光性能[J]. 中国稀土学报, 2001, 19(6):555-560.
- [88] Martínez V M, Arbeloa F L, Prieto J B, et al. Characterization of rhodamine 6G aggregates intercalated in solid thin films of laponite clay. 2 fluorescence spectroscopy [J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109(15):7443-7450.

附 录

攻读硕士学位期间发表的论文:

- [1] 刘建才,廉世勋,朱爱玲,等.铈掺杂类水滑石的发光性质及其选择性
红外吸收[J].发光学报,2007,28(1):67-73.

致 谢

本论文是在导师廉世勋教授三年悉心指导下完成的。廉老师严谨求实的治学态度、善良谦和的高尚品质以及对我学习、工作和生活无微不至的关怀，我将终生难忘。在此，我谨向我敬爱的廉老师表达我最诚挚的感谢。

在样品的分析测试过程中，湖南师大分析测试中心、长沙矿冶研究院测试中心、中南大学材料学院做了大量的工作，给予了我热情而耐心的帮助。在此，我向给予我帮助的上述单位和老师表示由衷的谢意。

感谢国家自然科学基金项目（20371017）的资助。

感谢本研究室李承志老师、张华京老师、朱爱玲老师的指导和关心！

感谢师姐李秀英，师兄左成钢、田科明对我的指导和热情帮助！

感谢夏志科、荣春英、周明明、谢俊杰、周文理、祁媛等同学在实验过程以及论文的写作过程中的积极支持和热情的指点。

特别感谢何红运老师及其实验室成员对我实验的帮助。

感谢湖南师范大学化学化工学院的领导以及全体老师。

感谢我的家人和我的朋友对我的支持和我做出的奉献。

刘建才

2007年5月