

## 基于LDHs荧光材料的组装及二维限域效应研究

田锐, 卫敏 and 段雪

Citation: 中国科学: 化学 **47**, 420 (2017); doi: 10.1360/N032016-00221

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/N032016-00221>

View Table of Contents: <http://engine.scichina.com/publisher/scp/journal/SSC/47/4>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

---

### Articles you may be interested in

[LDHs生物医学复合材料的制备及其在药物输送和诊疗方面的应用](#)

中国科学: 化学 **47**, 431 (2017);

[ZnAl-LDHs热致拓扑转变的理论及实验研究](#)

中国科学: 化学 **47**, 493 (2017);

[LDHs基柔性复合薄膜材料的研究进展: 制备与功能化](#)

中国科学: 化学 **47**, 442 (2017);

[层状复合金属氢氧化物纳米复合薄膜的层层组装](#)

科学通报 **60**, 3454 (2015);

[层状材料及催化](#)

中国科学: 化学 **42**, 390 (2012);

---



# 基于LDHs荧光材料的组装及二维限域效应研究

田锐, 卫敏\*, 段雪

化工资源有效利用国家重点实验室, 北京化工大学, 北京 100029

\*通讯作者, E-mail: weimin@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2016-12-06; 接受日期: 2017-02-10; 网络版发表日期: 2017-03-30

国家自然科学基金(编号: 21671013)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2014CB932103)资助项目

**摘要** 近年来, 层状双金属氢氧化物(LDHs)因其特殊的二维结构及限域环境, 作为主体材料构筑了一系列性能优异的插层结构材料, 在发光、成像、传感等领域显示了广泛的应用前景. 本文从插层客体、组装方法及LDHs的二维限域效应等方面详细介绍了基于LDHs荧光材料的最新研究进展, 讨论了二维限域效应与发光性能的内在关联, 并探讨了LDHs材料在该领域面临的挑战和发展趋势.

**关键词** 层状双金属氢氧化物(LDHs), 插层结构, 二维限域, 荧光性能

## 1 引言

层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)是一种二维无机材料, 典型代表是自然存在的水滑石, 其结构来源于 $\text{Al}^{3+}$ 取代的八面体共边的水镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (图1(a)). 目前, 多种金属元素(如2价 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 及3价 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}$ 等)可以构筑复合金属氢氧化物体系, 得到化学组成为 $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{A}^n)_{x/n}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ 的LDHs材料<sup>[1,2]</sup>. LDHs层间为平衡层板电荷的阴离子 $\text{A}^n$ , 可通过离子交换引入功能性客体分子<sup>[3,4]</sup>. 另外, LDHs可以通过剥层得到单片层的纳米片<sup>[5]</sup>, 作为构筑基元制备性能优异的LDHs基复合材料(图1(c))<sup>[6]</sup>. 近年来, LDHs基复合材料在催化<sup>[7,8]</sup>、生物医药<sup>[9,10]</sup>、光学<sup>[11]</sup>、电学材料<sup>[12]</sup>等领域表现出优异的性能, 具有重要的理论研究意义和实际应用价值<sup>[13,14]</sup>.

LDHs作为主体材料为客体分子提供了弹性二维限域空间, 显著提升了荧光客体的发光性能, 获得了

一系列二维荧光材料. 目前, 随着插层组装方法的不断发展, 研究者将不同电性(正电、负电以及电中性)的客体分子, 通过各种组装驱动力(如静电作用、氢键作用及共价键作用)构筑一系列性能优异的LDHs基荧光复合材料, 在智能响应、显示、传感、生物成像等方面表现出广泛的应用前景<sup>[15]</sup>. 为了进一步提升其发光性能, 对LDHs基荧光材料插层组装方法、构效关系以及二维限域效应的研究具有重要意义. 本文总结了LDHs基荧光材料的客体种类、插层组装方法、设计及构筑原则, 从微观角度揭示了LDHs二维限域效应对客体分子排布方式、分散状态、振动转动及电子辐射跃迁的影响规律, 并讨论了结构优化、性能可调的LDHs基荧光材料的发展方向.

## 2 LDHs荧光材料的插层组装

LDHs具有层间离子可交换性, 并且能够通过剥层得到单层纳米片, 由此为构筑LDHs荧光材料提供了基

**引用格式:** 田锐, 卫敏, 段雪. 基于LDHs荧光材料的组装及二维限域效应研究. 中国科学: 化学, 2017, 47: 420-430  
Tian R, Wei M, Duan X. Assembly of LDHs-based fluorescent materials and investigations on their two-dimensional confinement effect. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 420-430, doi: 10.1360/N032016-00221

础. 由于LDHs层板的正电性, 研究初期主要与荷负电的客体分子组装得到复合材料. 随着理论研究和实验技术的发展, 采用层层自组装、共组装、共沉淀、离子交换、共插层等方法可将不同种类、不同电性、不同大小的荧光客体物种引入LDHs层间, 获得结构可调、性能优化的荧光材料. 按照插层客体的种类, 分为有机材料和无机材料两大部分进行介绍.

## 2.1 有机客体材料

有机荧光材料因其具有较高的量子产率、发射光谱范围宽、较好的机械性能和可规模化生产等特点, 在光学器件、传感材料、智能材料等方面得到了广泛的应用. 然而由于其易老化、易聚集导致其光学稳定性和热稳定性较差, 从而影响了材料的使用寿命及效果. 为了解决这些问题, 研究者通过引入刚性的LDHs层板, 实现对有机客体分散情况、排布状态的调控, 从而抑制客体分子的热振动等非辐射跃迁能量损失; 基于主客体之间的相互作用(静电、氢键等)显著提升其光热稳定性, 进一步拓展了材料的应用范围.

## 2.1.1 共轭聚合物

聚合物类荧光材料由于其可加工性良好, 在光致发光、电致发光等领域受到了广泛的关注. 为了有效抑制聚合物分子之间的缠绕、聚集, 获得荧光性能及稳定性良好的材料, Yan等<sup>[16-19]</sup>将多种负电共轭聚合物插层组装进入LDHs层间, 构筑了蓝、橙、红及白光的多色显示薄膜(图2). 通过LDHs层板隔离作用, 有效实现了有机发光客体的分散, 为提升聚合物分子稳定性以及光学性能提供了保证. 例如, 通过将磺化的聚对亚苯阴离子(APPP)与剥离的LDHs纳米片进行层层组装得到均匀有序的超薄膜材料<sup>[16]</sup>, 刚性LDHs层板的引入实现了对聚合物的分散, 有效减少了聚合物分子之间的相互作用并抑制了聚集的产生. 制备的薄膜材料具有显著增强的蓝色荧光以及优良的光稳定性. 将同样具有共轭结构的聚合物聚亚苯基乙烯(APPV)与LDHs纳米片组装超分子复合结构<sup>[17]</sup>, 得到了发光增强、具有偏振荧光特性的橙色荧光薄膜, 并进一步作为基元实现了多色及白光薄膜材料的构筑<sup>[19]</sup>.

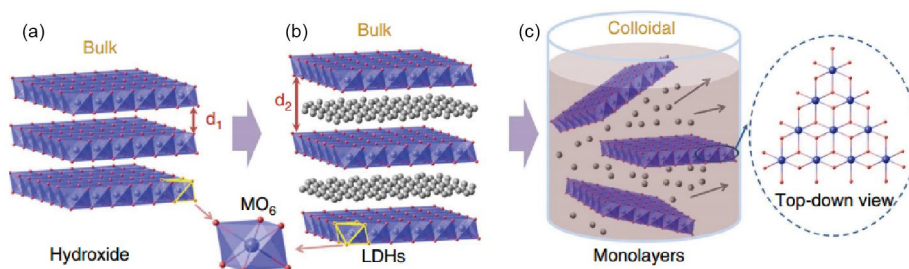


图1 LDHs结构示意图. (a) 层状氢氧化物; (b) LDHs (层间含有水和阴离子); (c) LDHs单层纳米片. 金属元素: 紫色; 氧: 红色; 层间水和阴离子: 灰色<sup>[6]</sup> (网络版彩图)

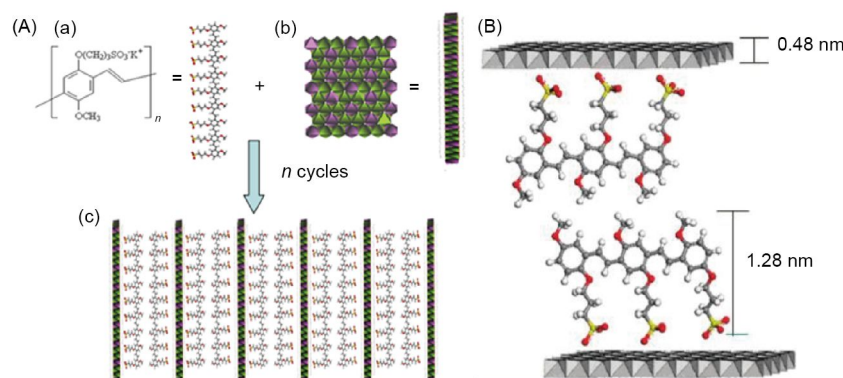


图2 (APPV/LDH)<sub>n</sub>超薄膜的组装过程示意图(A)和结构模型图(B)<sup>[17]</sup> (网络版彩图)

### 2.1.2 有机小分子

有机小分子是一类发展较为成熟的荧光材料,为了解决有机小分子易聚集、热稳定性差的问题,将有机小分子插层进入LDHs的限域层间,有望改善其分散状态,从而提升其发光性能。Li等<sup>[20]</sup>通过水热合成将羧基修饰的抗癌药阿霉素(DOX)插层进入LDHs层间,将得到的复合材料用于不同pH条件下对药物DOX的缓释,同时实现了成像和治疗的良好功效(图3(a))。Costa等<sup>[21]</sup>将磺化萘(PS)与表面活性剂庚烷磺酸钠(HS)共插层进入LDHs层间,通过调变插层比例,实现了对层间磺化萘单体和二聚体的调控,有效改善了其荧光性能(图3(b))。Shi等<sup>[22,23]</sup>将萘乙酸( $\alpha$ -NAA及 $\beta$ -NAA)插层进入LDHs层间,研究发现,层间的NAA呈现有序排布并与LDHs层板保持特定的夹角( $60^\circ$ 及 $65^\circ$ );进一步通过调节插层方法及插层比例,实现了对层间NAA取向角的调控。限域层间的NAA的荧光寿命有了较大提升,并表现出偏振荧光性能。

层层自组装是构筑复合薄膜的重要方法,基于静电相互作用可以直接将带负电的有机小分子与LDHs纳米片通过自组装构筑复合材料。Shi等<sup>[24]</sup>将钙黄绿素阴离子和LDHs纳米片组装得到复合薄膜,同时实现了对pH、 $Hg^{2+}$ 和 $Cl^-$ 的多级逻辑门响应(图4(a))。而对于带正电的荧光分子,可以选取合适的负电载体与客体阳离子作用形成带负电的“共生结构”,再与LDHs纳米片进行组装。例如, Yan等<sup>[25]</sup>制备了甲基吡啶/聚乙烯磺酸钠共生结构, Shi等<sup>[26]</sup>制备了溴化乙锭与DNA共生结构,分别与LDHs进行组装得到功能化的LDHs基超薄膜材料。对于电荷密度较低的客体或中性分子(如吡喃类物种),研究者将其包裹在胶束中,得到带负电的胶束并与LDHs进行组装(图4(b))<sup>[27,28]</sup>。解决了客体分子水溶性差的问题,同时实现了超薄膜原型器件的构筑,获得了稳定的、具有溶剂响应特性或光控开关特性的复合多功能薄膜材料,具有潜在的应用前景。

### 2.1.3 金属配合物

金属配合物类荧光物质由金属元素和配体组成,既保持了无机材料的良好稳定性,又具备有机材料较高的量子产率<sup>[29]</sup>。Li等将8-羟基喹啉铝(AQS)<sup>[30]</sup>及8-羟基喹啉锌(ZQS)<sup>[31]</sup>与表面活性剂共插层到LDHs层间,通过改变客体分子的插层比例、层板金属组成及电荷密度,对层间客体的排列方式、分散状态进行了

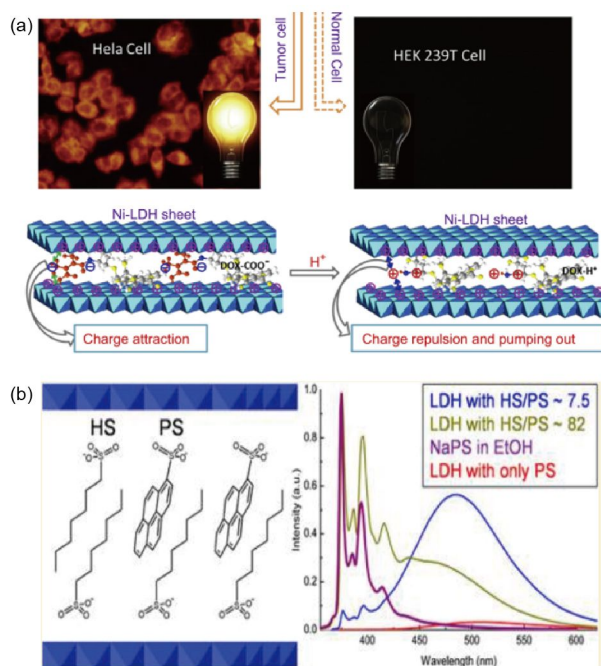


图3 (a) DOX插层LDHs复合物及其缓释机理<sup>[20]</sup>; (b) PS插层LDHs及其在层间排布方式示意图<sup>[21]</sup>(网络版彩图)

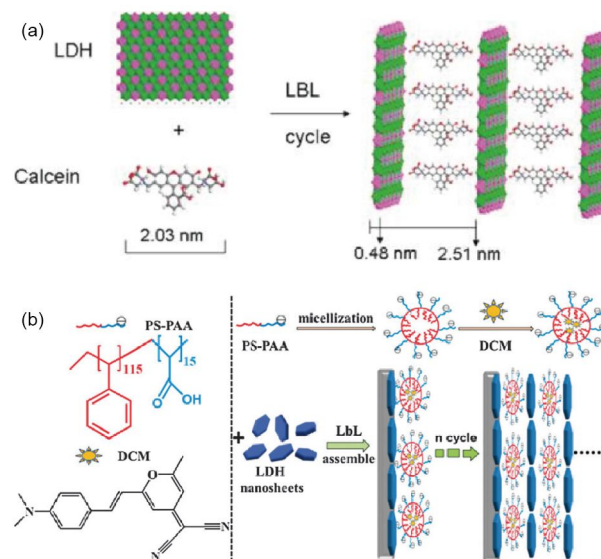


图4 (a) 钙黄绿素阴离子与LDHs纳米片的静电自组装过程<sup>[24]</sup>; (b) 胶束包裹吡喃与LDHs纳米片层层自组装过程示意图<sup>[28]</sup>(网络版彩图)

精细调控,获得了发射光颜色、量子产率及荧光寿命可调的复合荧光材料(图5)。Lang等将一系列吡啶类化合物:羧基苯基吡啶锌( $ZnTPPC$ )<sup>[32]</sup>、羧基苯基吡啶钨



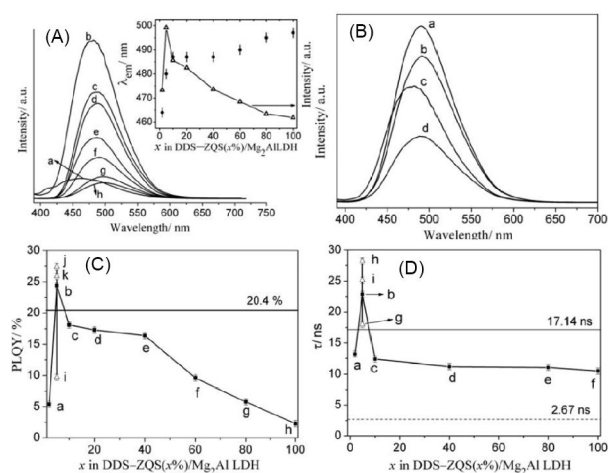


图5 ZQS插层LDHs复合材料在不同插层比例、不同层板组成的荧光光谱(A, B)、量子产率(C)、荧光寿命(D)<sup>[31]</sup>

(PdTPPC)<sup>[33]</sup>、对磺基苯卟啉(TPPS)<sup>[34]</sup>以及对磺基苯卟啉钯(PdTPPS)<sup>[35]</sup>等插层进入LDHs层间,研究了层间限域分子的荧光和自旋状态,并探索了复合材料在生物医药领域的潜在应用. Qin等<sup>[36]</sup>将铱的配合物Ir(F<sub>2</sub>ppy)<sub>3</sub>与聚合物聚(*N*-乙基吡啶) (PVK)共混后与LDHs进行层层自组装,构筑了荧光共振能量转移(FRET)薄膜,将其用于对挥发性有机化合物的检测,具有良好的可逆性和稳定性.

## 2.2 无机客体材料

无机荧光材料,如量子点类、金属团簇等,因其具有量子效应、尺寸效应和表面效应等,表现出优异的光学性能. 与有机荧光物质相比,无机荧光物质具有显著提升的光、热以及存储稳定性,近年来受到了研究者的广泛关注. 本文以无机量子点、金属纳米团簇为代表,介绍无机荧光物质与LDHs复合材料的研究进展.

### 2.2.1 量子点

量子点(quantum dots, QDs),是指3个维度的尺寸均在100 nm以下的纳米材料,如CdTe、ZnSe以及核壳型InP/ZnS、CdSe/CdS/ZnS等<sup>[37,38]</sup>. QDs具有显著的量子限域效应,表现出优异的光、电性能,如良好的光稳定性、高量子产率、发射光谱较窄且色纯度高,从而被应用于成像、照明和显示<sup>[39,40]</sup>. 构筑器件化的薄膜材料,对其微观排列状态、堆积密度进行调控,是实现QDs应用的重要途径<sup>[41]</sup>. 研究者通过层层

自组装法将QDs与聚合物复合,但聚合物的柔性结构及较差的光热稳定性对复合薄膜的有序性和发光性能会产生一定影响<sup>[42,43]</sup>. 目前,研究者将QDs与刚性的LDHs纳米片进行组装,有效解决了上述问题,得到了易于调控、均匀致密的复合薄膜材料. Bendall等<sup>[44]</sup>将QDs与LDHs层层自组装构筑了全无机的QDs复合薄膜材料,实现了对QDs的均匀分散,并保持了QDs的发光性能(图6). 通过对其荧光以及电致发光性能的研究发现,得到的超薄膜材料在常温及高温下均具有较高的电致发光效率和较好的热稳定性,为QDs的器件化做了探索. Liang等<sup>[45]</sup>进一步将QDs和聚合物共混后与LDHs纳米片组装得到柔性薄膜,保持了QDs的高量子产率、高光热稳定性等优点. 将该薄膜与商业化的LED灯复配使用,能够有效改善白光LED的光源品质,降低其色温,提高显色指数,具有应用前景. Zhou等<sup>[46]</sup>将QDs与LDHs纳米片层层自组装制备了具有光致发光和电致化学发光的超薄膜材料,并显示出对温度的灵敏响应.

### 2.2.2 金纳米团簇

金属纳米团簇,是指由几个到几十个金属原子组成的核,并由配体(如蛋白、多肽或聚合物等)包裹得到的纳米材料<sup>[47-49]</sup>. 由于分立的能级结构,金属纳米团簇在光激发下表现出光吸收和光发射<sup>[50]</sup>. Tian等<sup>[51]</sup>将带负电、2 nm的谷胱甘肽包裹的金纳米簇(Au NCs)与剥层的LDHs纳米片(ELDH)进行自组装,得到光学性能优异的Au NCs/ELDH复合材料,其量子产率由原溶液的2.60%上升到19.05%,荧光寿命也提高了7倍(图7). 实验和理论计算的研究结果表明, MgAl-ELDH抑制了Au NCs的受激电子转移,从而显著提升了Au NCs的辐射跃迁过程,使其荧光性能大幅提升. 复合材料Au NCs/ELDH具有良好的生物相容性,可用于人宫颈癌细胞系(HeLa)细胞的生物成像,表现出分辨率高、荧光信号强的优势. 另外, Yu等<sup>[52]</sup>采用层层自组装法将牛血清蛋白(BSA)包裹的Au NCs、三联吡啶钌与LDHs纳米片构筑了电化学发光的能量转移体系,并进一步用于对疏嘌呤的检测,表现出灵敏、快速的线性检测特性.

此外,对于其他无机荧光客体/LDHs复合材料的探索也在不断进行中. 例如, Song等<sup>[53,54]</sup>将多酸类化合物(如Na<sub>9</sub>[EuW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>]·32H<sub>2</sub>O、[EuW<sub>10</sub>O<sub>36</sub>]<sup>9-</sup>及[Eu(BW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sup>6-</sup>等)通过层层自组装或离子交换

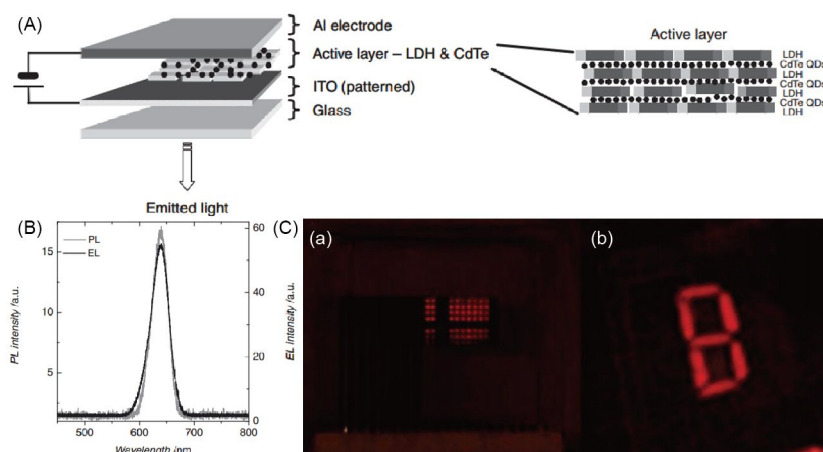


图6 QDs/LDHs超薄膜的结构示意图(A), 荧光及电致发光光谱(B)和电致发光性能(C)研究<sup>[44]</sup> (网络版彩图)

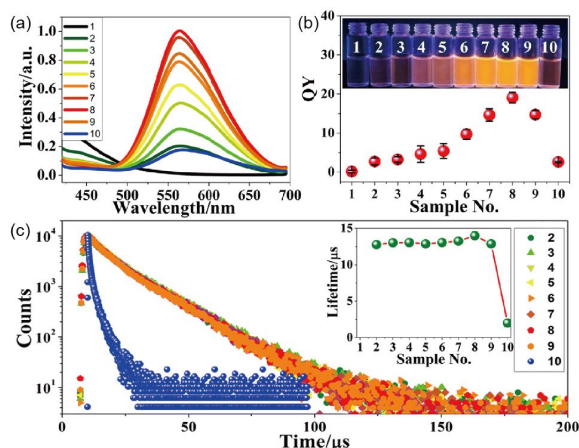


图7 Au NCs及复合材料Au NCs/ELDHs的荧光光谱(a)、相对量子产率(b)和荧光寿命分析(c). 其中样品1~10分别为  $x:y=0:1, 0.5:1, 0.75:1, 1:1, 1.25:1, 1.5:1, 2:1, 3:1, 4:1$  及  $1:0$ <sup>[51]</sup> (网络版彩图)

法插层组装到LDHs层间, 获得了颜色可调、性能优异、稳定性好的多酸-LDHs复合荧光材料<sup>[55]</sup>. 随着对无机荧光材料研究和认识的深入, 对插层组装方法的拓展, 将进一步推动无机荧光材料的发展.

### 3 LDHs的二维限域效应

LDHs因其可调的层板组成、弹性的层内空间而具有独特的二维限域环境, 对层间客体分子表现出二维限域效应, 从而用于构筑结构清晰、功能可调的插层复合材料, 优化和提升层间受限客体分子的荧光性能. 为了从微观角度深入分析LDHs的二维限域作用对于客体分子荧光性能的影响, 本文从二维空间限域、

二维电子限域两个角度, 对层间客体的排布、分散状态、电子分布、跃迁过程进行综述和讨论.

#### 3.1 二维空间限域

带有正电荷且电荷密度可调的LDHs层板, 为插层客体分子提供了限域的层间环境. 基于LDHs的二维空间限域作用, 通过调节LDHs层板及插层组装方法, 能够实现层间客体的排布方式、分子间距以及振动/转动状态的调控, 从而得到结构可控、性能优化的二维多功能复合材料.

##### 3.1.1 对客体分子排布方式的限域

溶液中的荧光分子呈现自由运动的状态, 其分子排布方式、聚集情况均处于无序态. 而将荧光分子插层进入LDHs层间后, 荧光分子在垂直方向上受到两侧层板的空间限域, 水平方向上受到LDHs层板电荷密度的限制, 分子的分散状态、排列方式呈现特定的规律. 例如, Yan等<sup>[56]</sup>将磺化酞菁锌(ZnTSPc)组装进入LDHs层间构筑了超薄膜材料, 通过荧光以及紫外可见吸收光谱观察到客体分子在层间的单分散状态. 通过X射线衍射(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)测得重复单元的厚度为2.6 nm, 由此确定ZnTSPc在LDHs层间呈现单层有序的排布方式. 进一步对ZnTSPc溶液和组装薄膜的各向异性进行研究发现, 溶液中的ZnTSPc以及溶剂蒸发薄膜由于分子的无序排列导致偏振各向异性很低; 而组装的ZnTSPc/LDHs超薄膜材料, 客体分子均匀、有序排列, 从而表现出良好的偏振发光特性, 其各向异性因子 $r$ 达到0.25~0.28 (图8), 为构筑荧光偏振材料提供了基础.

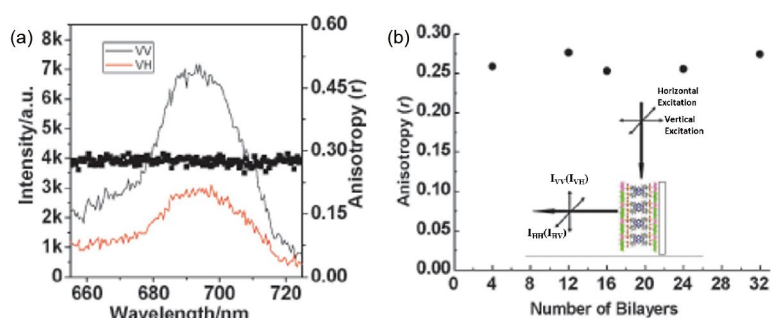


图8 (a)  $(\text{ZnTSPc/LDH})_{32}$  薄膜的荧光偏振图及各向异性 $r$ 值; (b) 不同组装层数薄膜的各向异性 $r$ 值分布<sup>[56]</sup> (网络版彩图)

类似地, 通过插层方式将苯并咪唑(BCZC)限域到LDHs层间, 并通过对层间客体分子排列方式的研究, 进而实现了对复合材料荧光偏振各向异性的调控<sup>[57]</sup>. BCZC固体粉末各向异性为0.017, 插层后复合材料的各向异性大幅提高. 通过调变层板Mg/Al比(分别为2.0和3.5), 得到的插层复合物的各向异性分别为0.043和0.076, 而这一变化正是由于LDHs对层间限域客体排列状态、取向的影响而实现的.

### 3.1.2 对客体分子间距的调控

荧光共振能量转移(FRET)是一种常见的荧光现象, 在荧光给体和荧光受体满足光谱重叠、能级匹配及距离符合要求的情况下发生. LDHs由于其特殊的二维结构, 为FRET提供了特定的限域微环境, 从而满足客体分子之间的距离要求. 例如, Liang等<sup>[58]</sup>选用了发射波长分别为535、635 nm的量子点QD-535和QD-635, 前者的发射光谱和后者的吸收光谱相重叠, 在满足距离要求的情况下, 能够发生FRET过程. Liang等的工作中以LDHs为结构基元构筑了 $(\text{QD-535/LDH})@(\text{QD-635/LDH})$ 复合薄膜, 基于LDHs的二维空间限域作用, 控制了两种QDs之间的距离, 实现了从绿光QD到红光的FRET过程(图9). 理论计算研究表明, 对于QD-535/QD-635体系, 在给体和受体距离小于13.94 nm时, 能够发生有效的FRET过程. 该体系中LDHs的限域环境保证了两客体之间的距离, 从而实现了FRET, 能量转移效率达到56%, 使得红光大幅度增强.

为了进一步实现对限域客体分子间距以及FRET过程的调控, Li等<sup>[59]</sup>设计了能量给体聚乙烯咪唑(PVK)-能量受体芘体系, 并以LDHs为结构基元构筑了二维有序复合薄膜材料(图10). 由于LDHs的二维限域作用, 层间的PVK和芘间距保持在43 Å, 由于光谱和能级匹

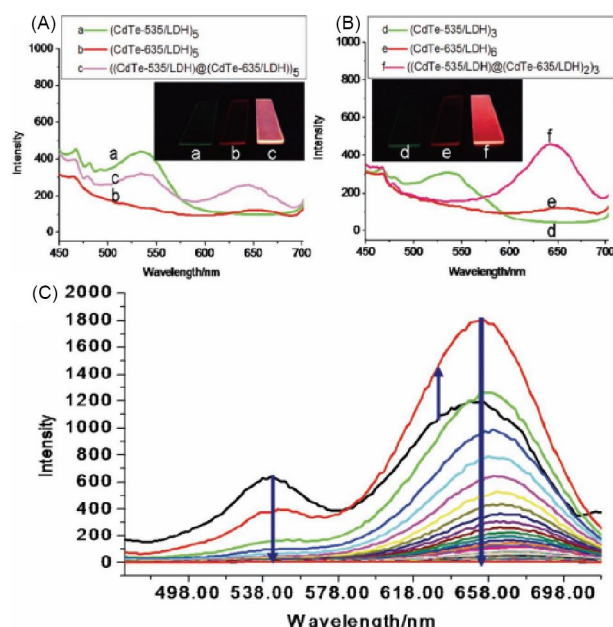


图9  $(\text{QD-535/LDH})@(\text{QD-635/LDH})$  复合薄膜的荧光光谱(A, B)和时间分辨光谱(C)<sup>[58]</sup> (网络版彩图)

配实现了从PVK到芘的FRET过程, 使得PVK在407 nm的荧光峰消失, 而将能量转移给芘, 在475 nm处发出较强的青色光. 通过对二者浓度的控制, 实现了FRET程度的调控(最高效率达到90.4%). 进一步将丙酮蒸气引入LDHs层间, 发生溶胀作用使得层间距增大至104 Å, 使得给体-受体间距变大, 从而阻断了能量转移的发生, 表现为芘的荧光消失, 而PVK的荧光恢复. 通过丙酮气体的引入/除去, 在LDHs的层间限域环境中实现了可逆的FRET过程, 表现出薄膜荧光颜色的变化.

### 3.1.3 对客体分子振动/转动的抑制

聚集诱导荧光材料(AIE)由于其特殊的性质受到



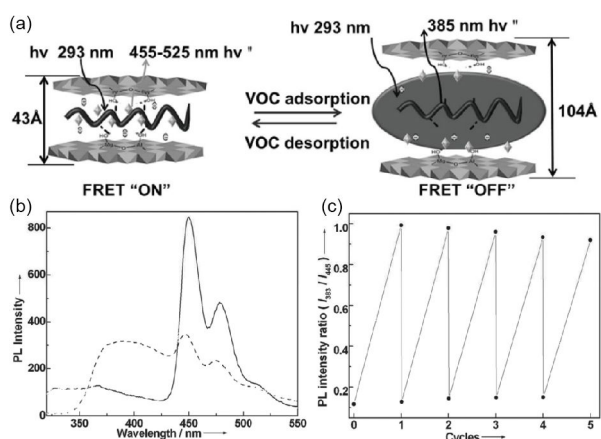


图 10 (a) (perylene@PVK/LDH)<sub>n</sub>超薄膜的刺激响应型FRET示意图; (b) 超薄膜在丙酮蒸气(虚线)和空气中(实线)的荧光发射谱图; (c) 薄膜的循环测试<sup>[59]</sup>

研究者的广泛关注. AIE分子在聚集状态下, 其分子振动、转动被抑制, 减少了非辐射跃迁过程, 从而表现出荧光增强性质. 基于此, Guan等<sup>[60]</sup>合成了具有AIE性质的二苯基乙烯衍生物(BSPSA)分子, BSPSA在水溶液中无荧光, 仅在其良溶剂中显示出荧光. 而将BSPSA水溶液与LDHs进行层层自组装, 构筑的有序超薄膜显示出明亮的黄色荧光, 其量子产率达到46.2%. 这是由于LDHs的二维空间限域作用, 使得层间的BSPSA分子的振动/转动等能量耗散过程被抑制, 而其辐射跃迁效率提升(图11). 同时引入聚苯乙烯磺酸钠(PSS)可以进一步改变BSPSA周围环境, 得到具有绿色荧光的超分子材料. 类似地, Li等<sup>[61]</sup>将AIE分子四苯乙烯组装到LDHs层间, 获得了荧光性能优异的超薄膜材料. 另外, Li等<sup>[62]</sup>将荧光分子2,2'-(1,2-二乙基)双[5-4-(二乙氨基)-6-(2,5-苯基)氨基-1,3,5-三嗪-2-氨基]六苯磺酸钠(BTBS)和聚丙烯酸钠(PAAS)共组装进入LDHs层间, 由于LDHs的二维空间限域作用, 得到的超薄膜在外界压力条件下, 层内空间被压缩, 层间的BTBS分子的振动/转动受到抑制, 从而表现出荧光增强性能.

### 3.1.4 二维限域合成

LDHs的限域空间为材料合成提供了二维纳米反应器, 可在层间的微环境中合成具有特定形貌、结构的功能材料<sup>[63,64]</sup>. 通过将碳源前体插层进入LDHs层间, 经原位合成得到片层的石墨烯材料; 通过对碳源插层量的调节, 分别制备出单层、双层以及多层的石墨烯<sup>[63]</sup>. 进一步利用层板金属离子的催化作用、调控合

成条件, 可以获得具有特殊环状结构的碳纳米管, 并在锂电池中表现出优异的性能<sup>[64]</sup>. 基于此, 为了得到结构单一、性能可调的石墨烯量子点材料, Song等<sup>[65]</sup>借助LDHs限域的层间环境, 将柠檬酸钠插层进入LDHs层间, 通过水热合成法在LDHs层间制备了石墨烯量子点(图12). 基于LDHs的二维限域作用, 层间合成的石墨烯量子点呈现单片层的结构, 并且发射较强的蓝色荧光, 实现了对石墨烯量子点材料的可控制备和调节.

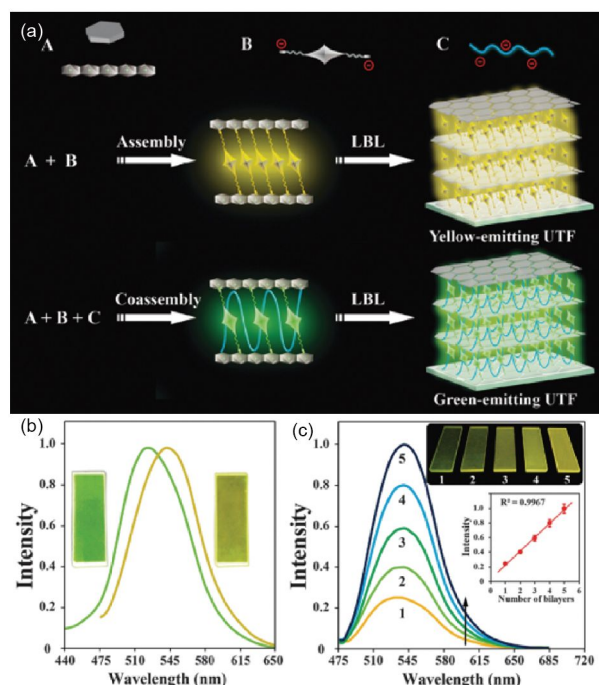


图 11 (a) LDHs纳米片、BSPSA及PSS构筑的超薄膜示意图; (b) (BSPSA/PSS-LDH)<sub>20</sub>和(BSPSA/LDH)<sub>5</sub>超薄膜在365 nm激发下的荧光光谱及照片; (c) 不同层数(BSPSA/LDH)<sub>n</sub>超薄膜在365 nm激发下荧光光谱及照片<sup>[60]</sup> (网络版彩图)

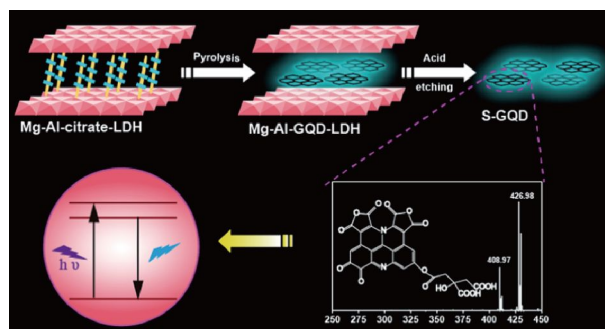


图 12 LDHs层间单片层石墨烯量子点的合成示意图<sup>[65]</sup> (网络版彩图)



## 3.2 二维电子限域

### 3.2.1 对客体电子电荷分布的调控

带有正电荷的LDHs主体层板为客体提供了正电场, 通过主客体静电相互作用, 影响客体分子的电荷分布情况, 从而实现对其荧光性能的优化和提升.

以金纳米簇(Au NCs)为例, 由多肽包裹的Au NCs由于尺寸小、制备简单、光学性能优异受到了广泛关注. 研究者发现, Au NCs中Au(I)的含量是其荧光性能的主要影响因素<sup>[49,50]</sup>, 因此对其电荷分布的调变是提高Au NCs量子产率的关键问题. Tian等<sup>[66]</sup>将Au NCs与LDHs纳米片进行层层组装, 构筑了一种量子产率高、荧光寿命长、光稳定性好的超分子薄膜材料. 通过X射线光电子能谱对Au NCs中主要发光基元Au(I)含量进行研究, 发现LDHs的强正电性诱导了Au NCs的电子向LDHs层板偏移, 使得Au(I)含量显著上升(图13(a)). 通过密度泛函计算进一步证实由于LDHs的二维限域作用, 层间Au NCs的构型发生变化, Au NCs与LDHs之间形成了大量的氢键; 同时, LDHs层板的正电场使得Au NCs发生了电子偏移(图13(b)). 得到的复合薄膜材料实现了荧光性能的提升: 量子产率从Au NCs溶液的2.69%上升到14.11%, 其光致发光、电致化学发光特性均对温度显示了响应行为.

### 3.2.2 对客体分子辐射跃迁的调控

荧光材料的量子产率是指分子吸收能量从基态跃迁至激发态并释放能量回到基态的过程中, 发射出的光子数和吸收的光子数的比例. 因此, 提高分子激发态电子和空穴复合、并通过辐射跃迁释放光子, 是提高材料量子产率的关键因素. 例如, 在QDs表面包裹一层能隙更大的材料, 能够有效提高电子-空穴复合几率, 从而提高量子产率<sup>[67]</sup>. 研究者选择合适的二维LDHs纳米片, 调控LDHs和客体分子的相对能带位置, 实现对客体分子的二维电子限域和发光性能的增强.

碳量子点(CDs)作为一种成本低、无毒无害的新型量子点材料受到了广泛的关注, 对其结构、发光机理的认识也在不断探索研究中<sup>[68]</sup>. Liu等<sup>[69]</sup>将剥层的MgAl-LDHs纳米片与聚合物PSS包裹的碳量子点(CDs)层层自组装, 通过LDHs的二维电子限域效应, 提高了碳量子点的受激辐射跃迁过程, 从而提高其荧光量子产率. 电化学阻抗研究发现, 与CDs相比, 复合材料CDs@PSS/LDH的电子迁移能力降低, 限制了被激发

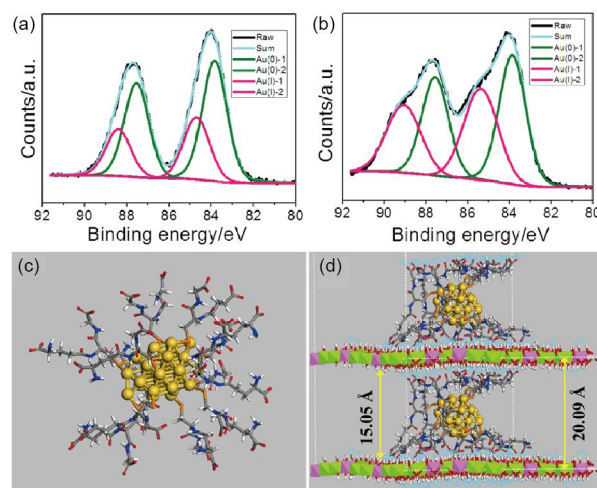


图13 Au NCs溶液和(Au NCs/LDH)<sub>20</sub>超薄膜的XPS谱图(a, b)及理论模型分析(c, d)<sup>[66]</sup> (网络版彩图)

电子的传输. 进一步通过密度泛函理论研究发现, MgAl-LDHs的最高占据轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO)能级位置分别在-5.41、-0.98 eV, 而CDs的HOMO和LUMO位置在-5.42、-2.34 eV. 由于MgAl-LDHs的LUMO能级高于CDs, 限制了CDs被激发电子的转移, 增加了电子-空穴的复合几率, 从而提升了复合材料CDs@PSS/LDH的辐射跃迁效率和量子产率(图14).

Tian等<sup>[51]</sup>通过研究不同金属组成的LDHs (MgAl-、CoAl-及CoNi-LDH)的能带结构, 选择与Au NCs能级结构匹配的MgAl-LDHs构筑复合材料, 从而实现Au NCs的荧光增强. 通过光化学、电化学以及密度泛函模拟的方法研究发现, 由于能带位置匹配, Au NCs被激发的电子能够传递给CoAl-LDH及CoNi-LDH纳米片的导带; 而MgAl-LDH的能带结构无法接受Au NCs的被激发电子, 从而抑制了受激电子转移. LDHs的二维电子限域效应促进了Au NCs的受激电子-空穴复合, 显著提高了Au NCs的荧光性能.

Yan等<sup>[16,17]</sup>通过将有机高分子荧光材料与LDHs纳米片层层组装, 构筑了无机/有机复合超薄膜, 通过对构效关系的深入研究, 提出了无机/有机量子阱结构. 以聚对亚苯阴离子(APPP)为例<sup>[16]</sup>, 从组装薄膜体系的总态密度和分波态密度分布图中可以看出, APPP/LDH的价带顶和导带底主要由APPP中碳原子的2p( $\pi$ )和2p( $\pi^*$ )轨道组成. LDHs层板的O(2p)、Mg/Al(3s)和H(1s)轨道分别高于价带顶、低于导带底. 由此构成了无机/有机

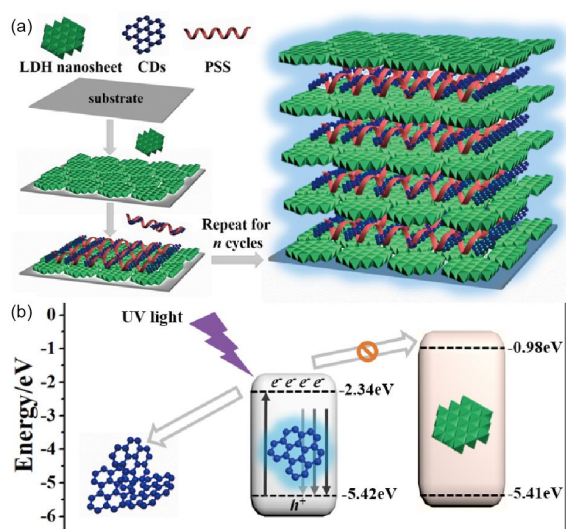


图 14 (a) CDs、PSS和LDHs纳米片的组装过程; (b) CDs、LDHs的能带位置示意图<sup>[61]</sup> (网络版彩图)

多重量子阱结构, LDHs作为能量阻隔层, 实现了对APP价电子的限域作用, 使APP的荧光效率和稳定性得到显著提高(图15)。相似的LDHs基多重量子阱结构也体现在APPV/LDH<sup>[17]</sup>及ZnTSPc/LDH<sup>[56]</sup>体系, LDHs表现出对客体分子价电子的限域, 从而提升了其荧光性能。

#### 4 结论与展望

基于插层化学理论的研究和组装方法的拓展, 研究者已将不同种类、不同尺寸、不同电性的有机/无机荧光客体插层组装进入LDHs层间, 得到结构可控、性能可调的LDHs基荧光材料。通过LDHs的二维限域效应, 能够实现对客体分散状态、排布方式、振动/转动以及电子跃迁行为的调控。LDHs的空间限域和电子限域效应相辅相成、密不可分, 共同影响并决定了客体分子的发光行为, 从而构筑了结构清晰、性能可控、量子产率高、光热稳定性好的LDHs基多功能插层材料。然而, 在LDHs层板和层间精细结构(如缺陷及界面作用等)对荧光分子的构型及其光学性能的作用机理方面, 尚缺乏深入认识, 因此对LDHs基荧光材料的构效关系以及荧光增强机理研究还存在一定挑战。

#### 参考文献

- 1 Zou X, Goswami A, Asefa T. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 17242–17245

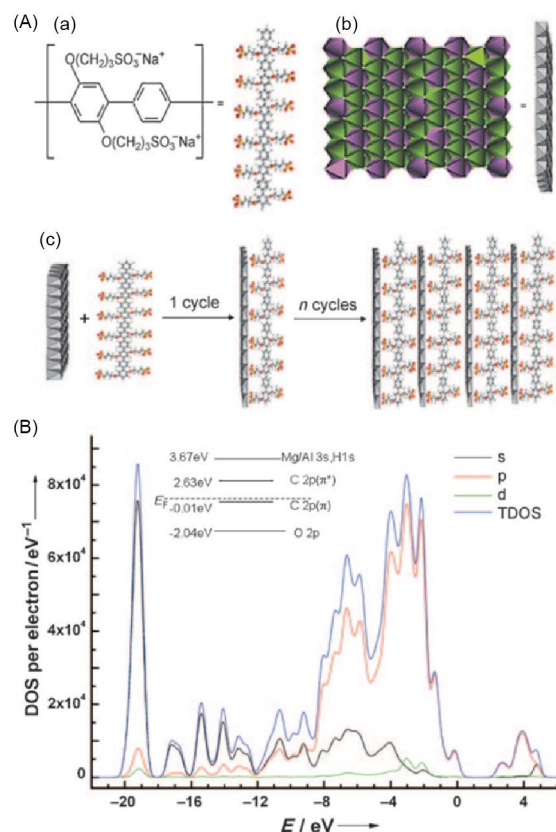


图 15 APPP/LDH体系的组装过程示意图(A)及电子态密度分析(B)<sup>[16]</sup> (网络版彩图)

另外, LDHs层板是否会吸收并消耗部分激发能量, 从而在一定程度上限制复合材料荧光性能的提升, 仍是值得关注的问题。

因此, 基于LDHs的二维限域作用, 设计有序复合结构, 不断优化LDHs基荧光材料的制备技术, 拓展插层组装方法, 实现材料的精细结构调控, 并根据发光客体的特性构筑不同类型的发光材料, 为其实际应用提供制备基础。进一步, 研究主客体相互作用和二维限域效应对层间客体发光性能的影响机制, 采用多种先进的表征手段和研究方法, 揭示其发光机理和构效关系。通过理论研究和实验研究的结合, 将进一步促进LDHs基荧光功能材料的发展, 推动该类材料的实际应用。

- 2 Long X, Li J, Xiao S, Yan K, Wang Z, Chen H, Yang S. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 7584–7588
- 3 Gu Z, Atherton JJ, Xu ZP. *Chem Commun*, 2015, 51: 3024–3036
- 4 Lee Y, Choi JH, Jeon HJ, Choi KM, Lee JW, Kang JK. *Energy Environ Sci*, 2011, 4: 914–920
- 5 Li L, Ma R, Ebina Y, Iyi N, Sasaki T. *Chem Mater*, 2005, 17: 4386–4391
- 6 Song F, Hu XL. *Nat Commun*, 2014, 5: 4477–4486
- 7 Gunjakar JL, Kim TW, Kim HN, Kim IY, Hwang SJ. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 14998–15007
- 8 Song F, Hu X. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 16481–16484
- 9 Choy JH, Jung JS, Oh JM, Park M, Jeong J, Kang YK, Han OJ. *Biomaterials*, 2004, 25: 3059–3064
- 10 Gu Z, Rolfe BE, Xu ZP, Campbell JH, Lu GQM, Thomas AC. *Adv Healthcare Mater*, 2012, 1: 669–673
- 11 Yan D, Lu J, Wei M, Evans DG, Duan X. *J Mater Chem*, 2011, 21: 13128–13139
- 12 邵明飞, 卫敏, 段雪. 中国科学: 化学, 2015, 45: 109–123
- 13 Wang Q, Tay HH, Zhong Z, Luo J, Borgna A. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 7526–7530
- 14 Chen H, Zhang F, Fu S, Duan X. *Adv Mater*, 2006, 18: 3089–3093
- 15 Tian R, Yan D, Wei M. *Struct Bond*, 2015, 166: 1–68
- 16 Yan D, Lu J, Wei M, Han J, Ma J, Li F, Evans DG, Duan X. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 3073–3076
- 17 Yan D, Lu J, Ma J, Wei M, Wang X, Evans DG, Duan X. *Langmuir*, 2010, 26: 7007–7014
- 18 Yan D, Lu J, Ma J, Wei M, Evans DG, Duan X. *AIChE J*, 2011, 57: 1926–1935
- 19 Yan D, Lu J, Wei M, Qin S, Chen L, Zhang S, Evans DG, Duan X. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 2497–2505
- 20 Li D, Zhang YT, Yu M, Guo J, Chaudhary D, Wang CC. *Biomaterials*, 2013, 34: 7913–7922
- 21 Costa AL, Gomes AC, Pillinger M, Gonçalves IS, Seixas de Melo JS. *Langmuir*, 2015, 31: 4769–4778
- 22 Shi W, Wei M, Lu J, Li F, He J, Evans DG, Duan X. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 19886–19895
- 23 Shi W, Wei M, Lu J, Evans DG, Duan X. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 12888–12896
- 24 Shi W, Ji X, Wei M, Evans DG, Duan X. *Langmuir*, 2012, 28: 7119–7124
- 25 Yan D, Lu J, Chen L, Qin S, Ma J, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Commun*, 2010, 46: 5912–5914
- 26 Shi W, Fu Y, Li Z, Wei M. *Chem Commun*, 2015, 51: 711–713
- 27 Qin Y, Zhang P, Lai L, Tian Z, Zheng S, Lu J. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 5246–5252
- 28 Li Z, Wan S, Shi W, Wei M, Yin M, Yang W, Evans DG, Duan X. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 7428–7435
- 29 Demel J, Lang K. *Eur J Inorg Chem*, 2012, 2012: 5154–5164
- 30 Li S, Lu J, Wei M, Evans DG, Duan X. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 2848–2856
- 31 Li S, Lu J, Xu J, Dang S, Evans DG, Duan X. *J Mater Chem*, 2010, 20: 9718–9725
- 32 Robins DS, Dutta PK. *Langmuir*, 1996, 12: 402–408
- 33 Káfuňková E, Lang K, Kubát P, Klementová M, Mosinger J, Šlouf M, Troutier-Thuilliez AL, Leroux F, Verney V, Taviot-Guého C. *J Mater Chem*, 2010, 20: 9423–9432
- 34 Káfuňková E, Taviot-Guého C, Bezdička P, Klementová M, Kovář P, Kubát P, Mosinger J, Pospíšil M, Lang K. *Chem Mater*, 2010, 22: 2481–2490
- 35 Jiříčková M, Demel J, Kubát P, Hostomský J, Kovanda F, Lang K. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 21700–21706
- 36 Qin Y, Lu J, Li S, Li Z, Zheng S. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 20538–20544
- 37 Greytak AB, Allen PM, Liu W, Zhao J, Young ER, Popović Z, Walker BJ, Nocera DG, Bawendi MG. *Chem Sci*, 2012, 3: 2028–2034
- 38 Ki W, Li J. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 8114–8115
- 39 Kim S, Kim T, Kang M, Kwak SK, Yoo TW, Park LS, Yang I, Hwang S, Lee JE, Kim SK, Kim SW. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 3804–3809
- 40 Rosson TE, Claiborne SM, McBride JR, Stratton BS, Rosenthal SJ. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 8006–8009
- 41 Kwak J, Bae WK, Lee D, Park I, Lim J, Park M, Cho H, Woo H, Yoon DY, Char K, Lee S, Lee C. *Nano Lett*, 2012, 12: 2362–2366
- 42 Bae WK, Kwak J, Lim J, Lee D, Nam MK, Char K, Lee C, Lee S. *Nano Lett*, 2010, 10: 2368–2373
- 43 Lin YW, Tseng WL, Chang HT. *Adv Mater*, 2006, 18: 1381–1386
- 44 Bendall JS, Paderi M, Ghigliotti F, Li Pira N, Lambertini V, Lesnyak V, Gaponik N, Visimberga G, Eychmüller A, Torres CMS, Welland ME, Gieck C, Marchese L. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3298–3302
- 45 Liang R, Yan D, Tian R, Yu X, Shi W, Li C, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Mater*, 2014, 26: 2595–2600
- 46 Zhou Y, Yan D, Wei M. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 10099–10106
- 47 Kawasaki H, Hamaguchi K, Osaka I, Arakawa R. *Adv Funct Mater*, 2011, 21: 3508–3515
- 48 Tao Y, Ju E, Li Z, Ren J, Qu X. *Adv Funct Mater*, 2014, 24: 1004–1010
- 49 Shang L, Brandholt S, Stockmar F, Trouillet V, Bruns M, Nienhaus GU. *Small*, 2012, 8: 661–665



- 50 Luo Z, Yuan X, Yu Y, Zhang Q, Leong DT, Lee JY, Xie J. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 16662–16670
- 51 Tian R, Yan D, Li C, Xu S, Liang R, Guo L, Wei M, Evans DG, Duan X. *Nanoscale*, 2016, 8: 9815–9821
- 52 Yu Y, Lu C, Zhang M. *Anal Chem*, 2015, 87: 8026–8032
- 53 Han Z, Guo Y, Tsunashima R, Song YF. *Eur J Inorg Chem*, 2013, 2013: 1475–1480
- 54 Qin B, Chen H, Liang H, Fu L, Liu X, Qiu X, Liu S, Song R, Tang Z. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 2886–2888
- 55 Sousa FL, Pillinger M, Sá Ferreira RA, Granadeiro CM, Cavaleiro AMV, Rocha J, Carlos LD, Trindade T, Nogueira HIS. *Eur J Inorg Chem*, 2006, 2006: 726–734
- 56 Yan D, Qin S, Chen L, Lu J, Ma J, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Commun*, 2010, 46: 8654–8656
- 57 Yan D, Lu J, Ma J, Wei M, Evans DG, Duan X. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 15085–15092
- 58 Liang R, Xu S, Yan D, Shi W, Tian R, Yan H, Wei M, Evans DG, Duan X. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 4940–4948
- 59 Li Z, Lu J, Li S, Qin S, Qin Y. *Adv Mater*, 2012, 24: 6053–6057
- 60 Guan W, Lu J, Zhou W, Lu C. *Chem Commun*, 2014, 50: 11895–11898
- 61 Li Z, Lu J, Qin Y, Li S, Qin S. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 5944–5952
- 62 Li M, Tian R, Yan D, Liang R, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Commun*, 2016, 52: 4663–4666
- 63 Sun J, Liu H, Chen X, Evans DG, Yang W, Duan X. *Chem Commun*, 2012, 48: 8126–8128
- 64 Sun J, Liu H, Chen X, Evans DG, Yang W, Duan X. *Adv Mater*, 2013, 25: 1125–1130
- 65 Song L, Shi J, Lu J, Lu C. *Chem Sci*, 2015, 6: 4846–4850
- 66 Tian R, Zhang S, Li M, Zhou Y, Lu B, Yan D, Wei M, Evans DG, Duan X. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 5006–5015
- 67 Reiss P, Bleuse J, Pron A. *Nano Lett*, 2002, 2: 781–784
- 68 Shih CC, Chen PC, Lin GL, Wang CW, Chang HT. *ACS Nano*, 2015, 9: 312–319
- 69 Liu W, Xu S, Li Z, Liang R, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Mater*, 2016, 28: 5426–5431

## Assembly of LDHs-based fluorescent materials and investigations on their two-dimensional confinement effect

Rui Tian, Min Wei\*, Xue Duan

State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

\*Corresponding author (email: [weimin@mail.buct.edu.cn](mailto:weimin@mail.buct.edu.cn))

**Abstract:** Layered double hydroxides (LDHs) are a family of inorganic host materials which have been widely used in fluorescence display, imaging and sensor, due to their specific layered structure and two-dimensional confined interlayer space. In this review, we summarized the recent progress in the fluorescent guests, assembly methods of layered structure and host-guest interactions. Furthermore, the influences of 2D confinement effects of LDHs matrix (geometry confinement and electron confinement) on the fluorescence property of guests are discussed.

**Keywords:** layered double hydroxides (LDHs), intercalated structure, 2D confinement effect, fluorescence performances

**doi:** [10.1360/N032016-00221](https://doi.org/10.1360/N032016-00221)