

## 摘 要

无机层状化合物的结构具有良好的规整性和可设计性,将不同性能的层状主体化合物与不同功能的插层客体相结合,由于主客体之间的相互作用,可得到具有特殊性能的插层材料。有机-无机插层复合材料在催化、光、电、磁等众多领域表现出良好的应用前景,正在成为材料领域中一个极富生命力的研究方向。本文以层状的 $V_2O_5$ 和 $V_3O_8$ 为无机主体,不同烷基链的烷基紫精(alkylviologens)为有机客体,制备了两个系列十四种新型的有机-无机插层化合物: $V_2O_5$ /烷基紫精插层化合物 $RV_2$ (其中R为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、壬基、十二烷基), $V_3O_8$ /烷基紫精插层化合物 $RV_3$ (其中R为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基)。运用元素分析、X射线粉末衍射(XRD)、红外(FT-IR)、X射线光电子能谱(XPS)、紫外-可见漫反射(UV-vis DRS)等方法对所制备的插层化合物进行组成、结构和性质分析,同时考察了这些插层化合物作为光催化剂在染料降解、 $\alpha$ -甲基苯乙烯光催化氧化反应、乙酸苯酯Photo-Fries等方面的应用。

分析表征结果证明插层化合物的组成通式分别为 $(RV)_{0.25}V_2O_5$ 和 $(RV)V_3O_8$ ,有机-无机插层化合物的层间距随着烷基紫精中碳原子数的增大而增大,但其结晶度随着烷基紫精阳离子中烷基链的增加而降低。插层化合物中钒原子以 $V^{4+}$ 和 $V^{5+}$ 两种混合价态存在、氧原子处于三种不同的化学环境、氮原子处于两种不同的化学环境。客体烷基紫精阳离子的引入对主体五氧化二钒或 $V_3O_8$ 的骨架结构影响不大,主体的层状结构保存完好;主-客体之间相互修饰的协同效应,可能起到了延长客体分子激发态寿命的作用,插层化合物在紫外和可见光区域有很强的吸收。磁性研究的结果表明,在温度低于15K时,插层化合物具有反铁磁性的有序结构;当温度高于15K时,转变为顺磁性,表现出磁无序结构。

以 $V_2O_5$ /烷基紫精、 $V_3O_8$ /烷基紫精形成的插层化合物为光催化剂,在选定的条件下,对靛红等染料有很好的降解效果。在相同的条件下, $V_2O_5$ /烷基紫精比 $V_3O_8$ /烷基紫精插层化合物光催化性能好。在靛红的光催化降解实验中,光源为13W紫外光,催化剂浓度为0.10g/L,靛红的浓度为20mg/L,室温下反应5个小时,靛红的降解率可达到99%以上。与有关文献的光催化靛红降解相比,本论文在进行染料的光催化降解的过程中,节省了能源、降低了成本。实验结果证明,

PeV<sub>2</sub> 在所用的催化剂中，表现出最高的催化活性。通过对亚甲基蓝、柠檬黄、碱性品红、罗丹明、甲基橙、阳离子黄、茜素红、酸性品红等染料降解的实验发现，V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/烷基紫精插层化合物对这些染料都有一定的降解效果。

在  $\alpha$ -甲基苯乙烯光催化的反应中，常温、常压下， $\alpha$ -甲基苯乙烯浓度 0.15mol/L，O<sub>2</sub> 流速为 25ml/min，催化剂 PeV<sub>2</sub> 浓度为 0.20g/L，反应 6 小时后，苯乙酮的产率可达 32%。

当选用插层化合物(RV)<sub>0.25</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和(RV)V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 为光催化剂，反应物乙酸苯酯的浓度为 0.1mol/L，反应进行 6 小时后，乙酸苯酯的转化率可达 91%以上，目标产物邻羟基苯乙酮和对羟基苯乙酮的总产率超过 60%。乙酸苯酯的 Photo-Fries 重排反应遵循自由基反应机理。

关键词：插层化合物；五氧化二钒；烷基紫精；协同效应；光催化

## Abstract

Layered inorganic materials have been extensively studied due to their ability to intercalate different guest molecules. On the basis of this function, many novel assembly structures can be tailored at the molecular level through the design of the host and the guest species. These organic-inorganic intercalation compounds have been utilized widely in various fields such as catalysts, optical, electric and magnetic materials. In this thesis, layered vanadium pentoxide and  $V_3O_8$  were investigated as host, alkylviologen dications were selected as guest, respectively. In the system of two phases of the liquid and the solid, two novel series of inorganic-organic intercalation compounds were prepared, which were abbreviated  $RV_2$  (R=methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, octyl, nonyl, dodecyl) and  $RV_3$  (R=methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl). These intercalation compounds were characterized by element analysis, XRD, FTIR, XPS, UV-vis DRS and so on. The photocatalytic performance of prepared intercalation materials were evaluated by the dye degradation, oxygenation of  $\alpha$ -methylstyrene and Photo-Fries rearrangement of phenyl acetate.

The analytical results confirmed that the molecular formula of the intercalation compounds were presented as  $(RV)_{0.25}V_2O_5$  and  $(RV)V_3O_8$ . The interlayer spacing of the organic-inorganic intercalation compounds increases with the increase of the alkyl chain in the alkylviologen cations and the structural regularity of the intercalation compounds is decreased with the increase of the alkyl chain in the alkylviologen cations. The phase of vanadium oxides in the intercalation compounds is composed of mixed-valence vanadium oxides, oxygen atoms are in three different chemical environments, nitrogen atoms are in two different chemical environments. The introduction of alkylviologen cations has little effect on the framework of the layered  $V_2O_5$  or  $V_3O_8$ , and the lamellar structure of hosts is basically intact. The synergic effect of the guest and the host can lead to the stabilization of the excited state of organic guest, which is testified by the intensity change of characteristic bands in aromatic rings in FT-IR spectra. The analysis of UV-Vis DRS shows that the

intercalation compounds have the absorption character within ultraviolet and visible light region owing to the interaction between such guest and host. The study of the magnetic susceptibility has testified that the intercalation compounds were antiferromagnetic with ordered magnetic structure below 15 K. At above 15 K, such compounds exhibited paramagnetic behavior and the disordered magnetic structure.

The photocatalytic degradation of indigo carmine were investigated in the aqueous heterogeneous suspensions with  $(RV)_{0.25}V_2O_5$  and  $(RV)V_3O_8$  as photo-catalysts irradiating with 13W UV lamp, the aqueous indigo carmine solution (100ml, 20mg.L<sup>-1</sup>, PH=6) containing the photocatalyst at a concentration of 0.10g.L<sup>-1</sup>. After reacting for 5 hours, the decomposition of indigo carmine can be reached 99% above. Comparison with the photocatalytic degradation of indigo carmine in the literature, the result of the thesis exhibits lower energy exhausted and lower cost. The experimental results confirmed  $PeV_2$  behaved best catalytic activity among the intercalation compounds used. It is found that the alkylviologen/  $V_2O_5$  intercalation compounds have good photocatalytic activity through the photocatalytic degradation of methylene blue, methyl orange, cationic yellow X-8GL, tartrazine, fuchsin basic, rhodamine B, alizarin S and fuchsin acid.

The synthesis of acetophenone from the oxygenation of *a*-methylstyrene using the organic-inorganic intercalation compounds as catalysts was attempted. The results show that the yield of acetophenone can be up to 32% under appropriate experimental conditions.

In the Photo-Fries rearrangement of phenyl acetate, when the intercalation compounds  $(RV)_{0.25}V_2O_5$  and  $(RV)V_3O_8$  using as catalysts, the reactant concentration is 0.1mol.L<sup>-1</sup>, the conversion of phenyl acetate is above 91% after reacting for 6 hours, the yield of aimed products *o*- and *p*-hydroxyacetophenones is over 60%. The mechanism of the Photo-Fries rearrangement of phenyl acetate accorded with a radical mechanism.

**Key words:** Intercalation compound; Vanadium pentoxide; Alkylviologen;  
Synergic effect; Photocatalysis

## 学位论文独创性声明

本人所呈交的学位论文是我在导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含其他个人已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中作了明确说明并表示谢意。

作者签名： 赖克强 日期： 2006.5.12

## 学位论文授权使用声明

本人完全了解华东师范大学有关保留、使用学位论文的规定，学校有权保留学位论文并向国家主管部门或其指定机构送交论文的电子版和纸质版。有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅。有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索。有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

学位论文作者签名： 赖克强

日期： 2006.5.12

导师签名：



日期： 2006.5.12

# 第一章 绪 论

## § 1.1 前 言

二维空间结构的层状化合物的层间距具有可调控特征,作为多功能性的主-客体复合材料引起了许多化学和材料科学家的广泛关注,已经成为目前化学及材料科学领域中的活跃课题之一。自1841年文献报道世界上第一个插层化合物-硫酸-石墨插层化合物以来<sup>[1]</sup>,插层化合物化学经历了漫长的发展历程。二十世纪二十年代,碱金属原子-石墨插层化合物的诞生使得科学家将关注的目光投向了插层化学<sup>[2]</sup>。然而插层化学真正得到迅速发展是在1960年以后。上世纪六十年代末,Gamble<sup>[3]</sup>发现层状化合物 $2\text{H-TaS}_2$ 经过胺插层后,其超导转变温度( $T_c$ )由0.8K上升到7K,由此引起了物理学家和化学家对于插层化合物的极大兴趣,从而有力地推动了插层化学的发展。此后新的主、客体被相继发现,它们形成的插层化合物展现出了许多超乎人们意料的功能<sup>[4]</sup>。

层状化合物的层间可以通过插层反应插进或容纳多种多样无机、有机或复合物客体,从而形成一系列种类繁多、性质特殊的插层化合物。层状化合物的层间提供了一种特殊的合成反应空间,从而有可能控制插入分子的取向、粒度或聚集尺寸,有利于拓扑控制的固相反应。由于主客体间的协同作用,使得其各自的化学、物理性质得到改变,从而展现出较单纯主、客体而言更为丰富的光、电、磁、催化等性能,因此如何制备出适合需要的高性能、特殊功能的插层化合物材料已经成为了最具挑战性的课题之一<sup>[5]</sup>。多年来,国外关于插层化学的研究十分活跃<sup>[6]</sup>,特别是近年来,随着合成技术的不断改进和创新,蒙脱土<sup>[7-11]</sup>、水滑石<sup>[12-15]</sup>、五氧化二钒<sup>[16-20]</sup>、石墨<sup>[21-24]</sup>、磷酸铅<sup>[25-30]</sup>等插层化合物不断见诸报道,我国也开展了有关的研究工作<sup>[31]</sup>。插层化合物的研究呈现出蓬勃发展的景象,同时也为上述多种学科培育了新的生长点。由于插层化合物所表现出来的特殊性能,它在催化、光、电、磁等众多领域表现出良好的应用前景。本章主要是扼要地介绍插层化合物的基本概念、特点、制备方法及应用上的所取得的研究进展,然后在此基础上提出本论文的设计思想。

## § 1.2 插层化合物概述

### 1.2.1 基本概念

具有层状结构的材料，层内存在强烈的共价键作用，层间则是一种弱的相互作用力，对于电中性层，这种作用力一般是范德华力；对于电正性或电负性层，层与层间离子之间是静电力作用。在一定的条件下，某些物质(原子、分子或离子)可以克服层状材料层与层之间的作用力而可逆地插入层间空隙(有时候是离子交换)，将层与层之间距离撑开，并与层板形成较强的相互作用，但不破坏其原有的层状结构，这种作用称为插层作用(intercalation)，由此形成的化合物叫插层化合物(intercalation compound)，常常把层状材料形象地称为主体(host)，而把被插入的物质称为客体(guest)；研究客体对主体插层作用的化学称为插层化学(intercalation chemistry)。图1.1 形象地描述了插层化合物的形成过程。

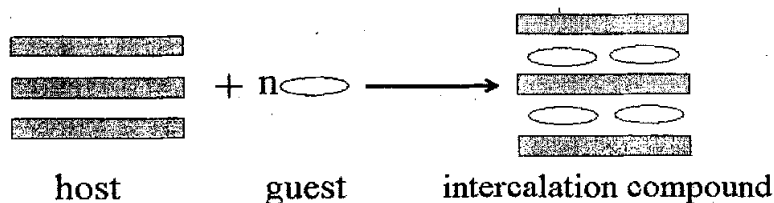


图1.1 插层化合物的形成过程

以下从主体层状化合物种类，无机层状化合物的特点、客体材料种类、插层化合物的制备方法这几个方面进行介绍。

### 1.2.2 层状主体材料的种类

无机层状化合物，根据其化学组成可分为以下七大类<sup>[32,33]</sup>：

- (1) 石墨；
- (2) 天然或人工合成的层状硅酸盐化合物，如天然的层状硅酸盐(水滑石、蒙脱石、云母、粘土和蛇纹石等)以及人工合成的层状沸石等；
- (3) 层状金属氧化物，常见的氧化钒、氧化铝、氧化钨等，这些氧化物往往具有

特殊的功能性，如半导体、电致变色等性质；

(4) 钙钛矿结构的氧化钛氧化铌以及它们的多金属氧化物；

(5) 层状双氢氧化物；

(6) 硫属化合物，如一些过渡金属二硫化物、硫代亚磷酸盐，以及与它们相应的硒化物和碲化物；

(7) 其它化合物，包括磷酸盐、金属多卤化物、过渡金属氧化物等。

无机层状化合物典型的结构特征是纳米量级的二维层板纵向有序排列形成三维晶体结构，层板内原子间多为共价键结合，层间为范德华力(中性层板骨架)或其它弱的静电相互作用力，所以这种材料沿平行于层面方向容易发生层间解离。层间的作用力在电中性层时，一般为范德华力；在电正性或电负性层时则是弱的静电引力。下表1.1是根据层板性质所列的一些典型的无机层状结构材料。

表1.1 无机层状化合物分类列表

类型	名称及分子式
(1) 不带电层	
(a) 绝缘体	
粘土矿	高岭土, 地开石, 叶腊石等
氧化物	Hoffmann 型化合物: $Ni(CN)_2NH_3$
(b) 导体	
单元素	石墨
金属二硫化物	$MX_2$ 其中 $M=Sn, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W; X=S, Se, Te$
氧化物	五氧化二砷, 三氧化铝
(2) 带电层	
(a) 正电荷层	
粘土矿	水滑石
层状双氢氧(类水滑石)	$[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2][A^{n-}]_m mH_2O$
	( $M^{II}=Mg, Fe, Co, Ni, Mn, Zn; M^{III}=Al, Fe, Cr, Mn, V; A^{n-}$ 为阴离子)
(b) 负电荷层	
(a) 绝缘体	
粘土	蒙脱石, 皂石, 蛭石, 白云石
金属氧化物	过渡金属的二氧化物
	$M^I M^{III} O_2$ ( $M^I$ 为碱金属离子, $M^{III}=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ )
	层间为碱金属离子钛酸盐, 铌酸盐以及铌钛酸盐
(b) 导体	
多元硫化物	$AMS_2$ ( $M=Cr, V; A=Na, K$ ), $ACuFeS_2$ ( $A=Li, Na, K$ ), $Li_2FeS_2$ 和 $K_2Pt_4S_6$



层板骨架有的不带电, 有的带正电荷或负电荷(见表1.1)。若带电荷, 则层间存在带相反电荷的离子与之相平衡, 整体呈现电中性。因此, 根据层板骨架带电荷情况, 又可将其分为两大类, 如表1.1所示, 即电中性和带电荷层板骨架, 再根据整体化合物的导电性还可将其具体分类。在带电荷层板骨架中, 根据其电荷种类可分为带正电荷层板骨架和带负电荷层板骨架, 其层内分别分布着阴离子和阳离子, 习惯上将前者称为阴离子型层状化合物, 后者称为阳离子型层状化合物。无机层状化合物的性质主要取决于层板骨架的电荷种类及整体化合物的导电情况, 因此这种分类方法更具系统性和科学性。由层板电导性不同也可分成以下两类: 一类结构的层板相是绝缘体或者能隙比较大的半导体, 具有一定的惰性, 常用作各种催化剂载体; 另一类结构层板相具有导电性或者能隙较小的半导体, 展示了很好的氧化还原性, 常用作电极材料和传感材料等。

### 1.2.3 无机层状化合物的结构特点

层状化合物结构上最明显的特征是层一层叠加。层状化合物中, 处于同一层板上的原子之间的相互作用力比分布于不同层板上的各原子之间的相互作用力要强。在典型的层状化合物中, 如: 石墨、粘土、磷酸盐等, 同一平面内原子之间的作用力是共价键。而相邻的层板间的原子是以较弱的分子间作用力相连, 所以层板之间可以相互错位平移或者层间的距离可以在外界的影响下发生变化。

对于层状化合物, 其每一个层板都可以看作是巨大的平面分子, 整个固体则可以看作是这些平面大分子平行堆积而成的分子晶体。因而, 层状固体材料在物理性质上, 通常显示出高度的各向异性。描述层状化合物, 经常使用的术语有: 层板厚度(layer thickness), 层间距(相邻层板的中心线IJJ的距离, 英文书写成 interlamellar (or interlayer) distance或interlayer spacing或basal spacing或简写 d-spacing), 自由层间距(由层间距减掉层板厚度得到, 可用free space或gallery height或 $d_f$ 来表示), 见图1.2

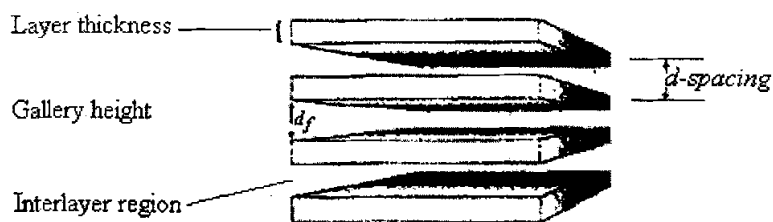


图1.2 无机层状化合物示意图

层状化合物的层板可以带电荷，如正电荷或负电荷；层板也可以不带电荷。层板不带电荷的化合物，各层板之间主要以范德华力相连接。层板带电荷的层状化合物，层间是由较弱的静电引力连接，层板之间全部或部分由离子或溶剂化离子填充，以平衡电荷，保持整个化合物电中性，见图1.3

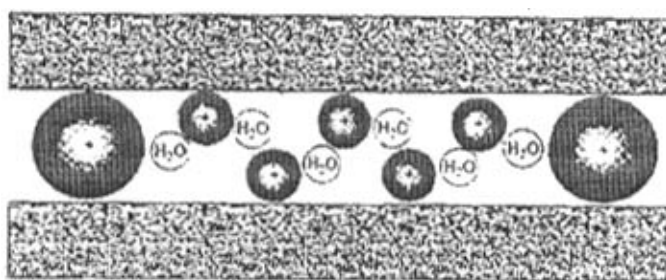


图1.3 溶剂化离子填充在无机层状化合物层间

层状化合物可以是绝缘体(如:粘土)、半导体(如:石墨)、超导体(一些双硫金属化合物)。属于绝缘体的层状化合物，其所含的客体离子的浓度在经历溶剂交换，酸碱反应或溶剂交换反应后不发生变化。而导电的主体层状化合物，除石墨外，在经历氧化-还原和离子嵌入后，其所含的客体离子浓度将随着氧化-还原反应而改变，同时层板的物理、化学性质也随着反应发生而产生一定的变化。

层电荷密度是层状化合物的很重要的参数。层电荷密度是每平方厘米的层板上所带的电荷数。 $\alpha$ -磷酸氢锆层板的电荷密度为 $4.12 \times 10^{14} \text{ e} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，粘土的电荷密度是 $7.4 \times 10^{13} \text{ e} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。层电荷密度可以使我们了解层状化合物的离子交换性质以及客体分子在层状化合物层间的存在状态及如何在层间分布等一些重要信息。

层板的刚性是实际存在的层状化合物的性质，在外部的客体分子嵌入到层状

化合物后，层板因嵌入的分子和原有的层间分子大小不一致，层板可能会弯曲变形<sup>[34]</sup>，见图1.4，这涉及到层状化合物层板的刚性问题。

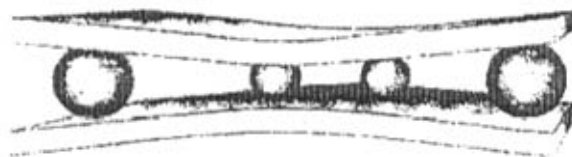


图 1.4 无机层状化合物层板在层间离子作用下弯曲示意图

### 1.2.4 客体的分类

作为插层材料中一个重要的组成部分-客体，按照其在主体中存在形式主要分为以下几种：原子离子、分子离子、中性分子和聚合物单体。下表是一些典型的客体物质：

表1.2 一些典型的客体物质

客体类别	客体	相应主体
原子离子	$H^+$	$MoO_3$
	$Li^+, Na^+, K^+, Cs^+$	$MS_2, FeOCl$
	$Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}$	$MS_2, VOPO_4$
	$La^{3+}, Ce^{3+}$	$TaS_2$
分子离子	$NH_4^+, NR_4^+$	$MS_2$
	$[M(CP)_2]^+$ $M=Co, Cr$	$MS_2, MPS_3$
	$[Cr(en)_3]^{2+}, [Pt(NH_3)_4]^{2+}$	$TaS_2$
	$[Cu(en)_2]^{2+}, [Cu(phen)_2]^{2+}$	$Zr(HPO_4)_2$
	$NH_3, NR_3, NHR_2, NH_2R$	$TaS_2, MPS_3$
中性分子	$H_2O, RCH_2OH, RCOOH$	$Zr(HPO_4)_2$
	Perylene( $C_{10}H_{12}$ )	$FeOCl$
	$[M(CP)_2]^+$ ( $M=Co, Cr, Fe, Ni$ )	$MS_2, FeOCl$
	TTF, TTN, TTT, TMTTF	$FeOCl$
	$[Fe(Cp(\eta-C_5H_4Me)_4(\mu^3-S)_4)]$	$MoO_3$
$[Fe(Cp(\eta-CH_2CH_2NH_2))]^+$	$\alpha-Zr(HPO_4)_2$	

### § 1.3 插层化合物的制备方法

层状插层化学已有 160 多年的历史, 作为一门涉及无机、有机、分析、物理化学, 并与固体化学、物理学、材料学相互联系的交叉领域, 正在快速发展<sup>[35-37]</sup>。插层化合物的制备就是以层状结构材料为前驱体, 经超分子设计和插层组装得到的结构高度有序的新型复合材料。这类材料主、客体之间的作用力一般为共价键、离子键、氢键、静电力、亲疏水力、范德华力及其协同作用。层状构筑单元和结构的多样化和可调控性, 为此类复合材料的迅速发展提供了广阔的空间。由前面的叙述可知, 能做主体的层状化合物很多, 而且还有众多的客体分子可供选择, 从而使制备方法呈现多样化, 如目前常用的就有离子交换法、小分子嵌入法、大分子柱撑法和电化学插层法等, 各种方法均有独立的特点, 现分述如下:

#### 1.3.1 离子交换法<sup>[38-43]</sup>

离子交换反应是具有带电荷片层骨架的层状化合物, 即阳离子型和阴离子型层状化合物所特有的反应类型。这类层状化合物的片层之间分布着与带电荷骨架相平衡的离子, 这种游离状态的离子具有较高活性, 很容易与外界的同类离子进行交换, 同时保持层状骨架不变。层状化合物经离子交换以后, 层间距会随着层内离子尺寸大小的改变而改变。因此, 通过选择适当的交换离子, 可以实现对层状化合物层间距的有效调控。另外, 层状化合物还可与有机阳离子、有机阴离子进行离子交换反应, 制备层间为有机离子的层状化合物<sup>[40-43]</sup>。在某些情况下, 一些体积较大的客体阳离子不能通过直接反应而形成插层化合物, 这时, 可先用碱金属离子预先插入, 然后再用较大的阳离子交换出碱金属离子。

离子交换能力受离子种类、浓度及片层骨架性质的综合影响, 很难具体分清哪一种的因素独立影响的程度, 一般有如下规律:

① 离子的价态越高, 取代能力越强, 若高价态的离子已处于层间则难于被交换; 对同一价态的离子, 尺寸越大, 取代能力强, 即极化能力强, 则其处于层间时离子交换反应也越难以进行。

② 离子浓度太高, 易在表面吸附; 若太低, 交换不完全。

③ 层状主体粒径小,比表面积大,电荷密度低,层间相互作用力弱,有利于离子交换。

④ 离子尺寸和层状结构的几何匹配性也是决定取代能力的主要因素。只有尺寸匹配的交换反应才能进行完全,产物才能稳定存在。

⑤ 离子交换速率因固体的种类、阴阳离子的性质和浓度不同而不同。

虽然对用离子交换法来制备插层化合物有一定的研究,总结出一些规律,但插层化合物中离子交换反应的机理研究比较困难,在交换过程中,离子不仅被交换进入层间,也会吸附在固体外表面,在表面形成古依-查普曼(Gouy/Chapman)双电层,从而影响到离子在固体中的扩散,所以层状化合物的离子交换过程是一个看似简单,实际上是个很复杂的过程,对离子交换过程影响因素的具体影响方式还有待于进一步深入探讨。

### 1.3.2 小分子嵌入法<sup>[44-58]</sup>

嵌入法几乎发生在所有的层状化合物中,这里的嵌入法特指在层状化合物片层之间插入中性分子如水、烷基胺、其它有机溶剂等的过程。嵌入法与离子交换法的共同点是均不破坏其骨架结构,区别是离子交换法伴随着层间离子的迁出,而嵌入法仅是中性分子的迁入。当然,嵌入的中性分子可能会与层间离子作用,最终以离子形式存在。如嵌入的 $H_2O$ 与 $H^+$ 作用,以 $H_3O^+$ 的形式存在,而一般的烷基胺嵌入到层间以后均以铵盐( $-NH_4^+$ )的形式存在<sup>[45-51]</sup>。最早发现的嵌入过程是石墨的阳极膨胀现象,研究表明:石墨与硫酸和硝酸的混合物一起加热形成所谓酸式硫酸石墨,硫酸分子嵌入石墨层中<sup>[1]</sup>。

嵌入反应的影响因素也很多,除了嵌入物质种类、浓度,还与层状化合物层间电荷密度密切相关。一般来说,对于具有带电荷片层骨架的层状化合物而言,其电荷密度越低,越有利于嵌入反应的进行。因为此类化合物层与层之间主要是通过与其层间离子的库仑力作用而稳定存在的,层间电荷密度低,则相对而言其层与层之间的作用力较弱,有利于嵌入反应的进行。层状化合物的层板厚度及其硬度也将对其嵌入过程产生影响,一般来说,层板越薄,硬度越低,嵌入反应越容易进行。

小分子嵌入法的反应机理主要有氧化还原反应过程、配位反应过程和酸碱中和过程。大多数嵌入反应为氧化还原过程，主、客体之间存在着电子转移，因此，主体和客体的氧化还原能力对形成嵌入化合物非常重要。所谓配位插层反应过程是指客体与主体层间形成了一定的配位键。还有一类嵌入反应的过程类似于酸碱中和过程，例如通过四烷基氢氧化铵和层状化合物层间的质子反应从而将四烷基铵引入到层间形成插层化合物<sup>[57]</sup>。

### 1.3.3 大分子柱撑法

柱撑法一般是特指在层状主体中引入特定的客体大分子的方法，通过此方法可制备大孔的纳米复合材料，目前这部分工作主要集中在层间的负电荷密度比较低的蒙脱土，层状金属氧化物及层状双氢氧化物等柱撑系统上，这主要是因为蒙脱土等有优异的溶胀性和阳离子交换性能。

蒙脱土具有较低的电荷密度，在水中具有很好的溶胀性，客体前驱体很容易进入层间。其制备过程一般是将蒙脱土悬浮液与客体前驱体如铝阳离子溶液在一定条件下混合搅拌一定时间，经热处理后即得目标产物。通过此方法已经成功引入铝、铅、铬、铁等无机聚合含氧阳离子，然后脱羟基形成它们的金属氧化物柱撑结构。柱撑蒙脱土比单纯蒙脱土具有更大的孔径、大的比表面积和高的表面活性<sup>[59,60]</sup>。另外还可以利用蒙脱土层间作用力小的特点，将有机聚合物插入到蒙脱土层间，使蒙脱土层间扩展，最终使有机聚合物分散在蒙脱土片层之中形成插层化合物<sup>[61-70]</sup>，这种有机聚合物-无机插层复合材料的制备主要有以下三种方法：

第一种方法是有机聚合物单体插层原位聚合。插层原位聚合是将有机改性的层状无机物加入到有机聚合物单体溶液中搅拌，有机聚合物单体嵌入到夹层间，接着在层间域原位聚合，形成插层复合材料。这种方法是常用的方法，近来用这种方法已制备出许多有机聚合物-无机插层复合材料<sup>[61-67]</sup>。

Usuki 等<sup>[62, 64]</sup>将己内酰胺在不同氨基酸改性的蒙脱土中嵌入，接着在夹层间原位开环聚合反应，合成出尼龙6/蒙脱土纳米复合材料。中科院化学所对尼龙6/蒙脱土复合体系也进行了深入的研究，蒙脱土是由1nm厚，中间吸附有可交换的钾、钠、钙、镁、铯、铷等离子的硅酸片层组成<sup>[64]</sup>，片层之间的距离一般在

0.96~2.1nm之间。X-射线衍射和透射电镜分析表明, 尼龙6/蒙脱土插层化合的层间距随蒙脱土含量降低而增大。当蒙脱土含量为4.5%时层间距由1.26nm 增加到1.96nm, 而蒙脱土含量为15%时, 层间距增加到6.2nm, 所制得的尼龙6/蒙脱土纳米复合材料的机械性能与纯的尼龙6相比有显著的提高, 具有高强度, 高模量, 高热变形温度, 良好的阻隔性能等<sup>[71]</sup>。

苯胺、吡咯、咪唑、噻吩等<sup>[72-77]</sup>很容易嵌入到层状无机物夹层间, 在氧化剂作用下, 发生原位氧化聚合反应, 形成结构规整的有机聚合物-无机纳米复合导电材料。如果层状无机物含有过渡金属离子如 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 等, 则无需另加氧化剂。例如, 将吡咯插入经 $\text{Cu(II)}$ 交换的氟锂蒙脱石夹层间发生原位氧化聚合,  $\text{Cu}^{2+}$ 在聚合过程中起到氧化中心的作用, 形成聚吡咯/氟锂蒙脱石复合材料, 发现其夹层间的聚合物的厚度为0.45nm, 由杂环联结成的聚合物链定向平铺于夹层间的平面上<sup>[78]</sup>。

第二种方法为聚合物溶液直接插入法。此法是将处理后的蒙脱土微粒浸泡在一些线形聚合物的溶液中, 加热、搅拌一定时间后, 这些聚合物可通过吸附作用, 直接插入到蒙脱土层间, 然后再把此溶液分散在长方玻璃板上, 蒸发掉溶剂, 在氮气保护下加热至一定温度和一定时间, 就可以得到聚合物/蒙脱石纳米复合材料。Ruiz-Hitzky 等<sup>[78]</sup>将聚环氧乙烷(PEO)与钠离子改性和锂离子改性的蒙脱石制得了具有二维结构的纳米复合材料。这种材料经不同的溶剂处理以后, 其PEO含量保持不变, 显示其具有很好的稳定性。X射线衍射测定, 复合材料中蒙脱石的夹层的层间距由原来的0.92nm 膨胀到1.72nm, 膨胀了约0.8nm, 可能是由于聚合物链以螺旋形构象或锯齿形构象平行地置于蒙脱石的夹层间的基面上, 导致夹层的层间距的扩张。此外用这种方法对吡咯、噻吩、聚四氢咪唑、聚己内酯和丁苯橡胶的研究也取得了成功<sup>[79-82]</sup>。

第三种方法为聚合物熔融直接插入法。熔融插层复合方法是将经有机改性的层状无机物与聚合物混合并压成小球团, 然后在高于聚合物玻璃转化温度( $T_g$ )的温度下加热小球团, 聚合物熔体嵌入到无机物基质的夹层间形成纳米复合材料。Vaia等<sup>[83]</sup>首次将烷基铵蒙脱土与聚苯乙烯粉末混合并压成小球团, 接着在真空条件下在165℃的温度(聚苯乙烯的玻璃转化温度为96℃)加热小球团, 从而制备出二维纳米结构的聚苯乙烯/有机蒙脱土复合材料。Krawiec<sup>[84]</sup>和Vaia<sup>[85]</sup>采用这种

方法合成了PEO/Na<sup>+</sup>或Li<sup>+</sup>/蒙脱石聚合物电解质纳米复合材料。X-射线衍射和红外线光谱分析均表明,熔融插层制得的PEO/Li<sup>+</sup>蒙脱石纳米复合材料的特征与从溶液中插层得到的一致,前者具有更高的电导率和更好的各向异性。

由于这种方法不需要溶剂,也不受聚合物的溶解性的限制,是一种最直接、最简单、无污染、适用性广的制备有机聚合物-无机纳米复合材料的新方法。用这种方法已成功用于多种类型的极性和非极性高分子量的聚合物,除聚苯乙烯和PEO外,还用聚酯、聚醚、聚碳酸酯、尼龙、聚硅氧烷和硅橡胶等制成了性能优良的有机聚合物-无机插层复合材料<sup>[86-88]</sup>。有机聚合物在其它层状材料中的柱撑也有一定的报道,例如用聚苯胺插层氧化钒和聚氧乙烯插层磷酸锆等<sup>[89-91]</sup>。

一般的层状金属氧化物,因为其表面电荷密度相对较高,层间作用力大,在水中不易溶胀。上述柱撑蒙脱土的方法对一般的层状金属氧化物并不适用,目前采用的方法一般是由Choy等<sup>[92]</sup>提出的所谓模板工艺或称之为“客体取代法”。首先,将阳离子型层状金属氧化物与酸作用,生成质子型层状化合物,如KTiNbO<sub>5</sub>转变成HTiNbO<sub>5</sub>, K<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>转变成H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>。质子型层状金属氧化物一般具有弱酸性,是一种固体酸,其本身就具备良好的催化活性。然后通过酸碱作用,将有机碱如烷基胺类化合物引入层间,与层间H<sup>+</sup>作用以胺盐形式(-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)固定在层间。此时,层状化合物的层间距会因长链胺的嵌入而增大,再将客体前驱体引入层间就相对简单。由于这种方法较复杂,且反应周期较长,所以人们正致力于寻找其它更简便的柱撑方法。

水滑石型层状双氢氧化物,因其层板具有的正电荷可吸附带负电的聚合阴离子,这些聚合阴离子如[V<sub>10</sub>O<sub>28</sub>]<sup>6-</sup>和[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>6-</sup>等容易进入到层板之间形成柱撑结构,由于这些插层化合物在医药、催化、环保等领域有广泛的应用前景,因而引起人们兴趣<sup>[93]</sup>。

此外,层状金属氧化物半导体(layered metal oxide semiconductors 简称为LMOS)的柱撑过程也获得很大的重视。蒙脱土的层状骨架是化学惰性的,而LMOS的层状骨架为半导体金属氧化物具有光化学活性,其柱撑体系具有更优异的催化活性<sup>[94-101]</sup>。

### 1.3.4 电化学插层法



电化学插层法的原理是用有电子导电能力的主体材料(如:石墨、金属双卤化物、过渡金属氧卤化物、一些金属氧化物等)作为阳极,在客体金属离子配成溶液作为电解反应的电解质,通电后客体金属离子在电场的作用下,还原主体化合物,并且与主体化合物发生插层反应,最终形成插层化合物。例如以  $\text{TiS}_2$  作为阴极,铜作为阳极,在  $\text{CuCl}$  的乙腈溶液中进行电解,可得到层状化合物  $\text{Cu}_x\text{TiS}_2$  ( $x=0\sim 0.9$ )<sup>[102,103]</sup>,如下图 1.5 所示:

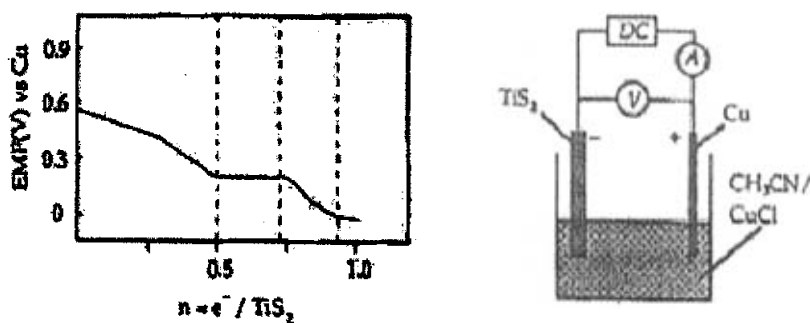


图1.5 电化学插层法, 阴极:  $\text{TiS}_2$ ; 阳极: 金属铜

另外,在制备插层化合物的过程中,为加速反应进程和提高反应效率,超声波辐射<sup>[104]</sup>和微波加热<sup>[105]</sup>等辅助技术得到了较为广泛的应用。

## § 1.4 插层材料的表征

要想深入地了解有机-无机插层主-客体材料的微观结构和特殊性能,需要采用多种实验表征测试技术。许多现代物理、化学、电子学和分子动力学实验分析技术都已被应用到杂合体的研究中,使人们对其微结构和微环境有了更为深入的认识,表1列出了常用的8种表征测试手段与用途。

表1 有机-无机插层主-客体材料表征与性能测试一览表

测试手段	功能与用途
X 射线衍射 (XRD)	表征层状化合物的纵向结构信息, XRD 可确定层状结构同时可以推测有机客体在无机主体中的排列结构, 由 Bragg 方程得到层间距及晶格结构。
电子衍射 (ED)	可判断有机-无机膜中的无机组分是否为晶体, 并取得晶体学数据。
红外光谱 (IR)	检测分子间相互作用, 研究层状杂合体的横向结构, 测定特定官能团存在, 某些有机官能团与无机层成键后有些特征峰会发生红移或者蓝移, 可作为有机-无机层结合的依据; 可研究生色团的取向。
紫外可见吸收光谱	测定半导体纳米粒子的能级结构; 根据吸收边蓝移的数值, 计算纳米微粒大小; 观察生色团聚集状态; 可测定生色团的取向; 根据特定吸收峰的变化监测气固反应进程。
透射电子显微镜 (TEM)	分析生成纳米材料结构的最直接、最有力手段, 观察纳米粒子的微观形貌、结构、大小和分布。
X 射线光电子能谱 (XPS)	可得原子中各种轨道电子的结合能, 进行元素分析; 通过化学位移研究元素的价态和成键情况, 提供层状纳米杂合体的分子组成, 并推断有机-无机组分的结合方式, 进行结构分析。
差示扫描量热	分析晶型转变、热量变化等, 并由此分析有机-无机层状杂合体中有机链取向。
低能光电子能谱	有机-无机层状杂合体中, 无机粒子可以为超点阵中构建的半导体量子点, 利用低能光电子能谱可研究无机粒子周围环境(有机组分) 对其电性影响, 从而提供半导体量子点的电子态信息。
石英晶体微天平 (QCM)	高灵敏度的质量检测手段。可用 QCM 检测质量变化来监控气固反应进程并进行动力学研究。

## § 1.5 插层材料的应用

插层材料功能的多样性, 使其在导电、机械性能、对蛋白质的固定、磁性、非线性光学、光化学、催化等诸多方面都显示了其优良性能, 是一类多功能材料, 现将分类作如下简介:

### 1.5.1 催化领域的应用

层状材料作为催化剂或催化剂载体的应用非常广泛,其中最早研究的还是无机金属氧化物柱撑的多孔蒙脱土,这是因为层状粘土特别是柱撑以后的粘土层间可以允许所催化的反应物和产物的扩散类似于分子筛材料。虽然层状粘土本身也具备孔结构,但相对于分子筛来说结构稳定性差,而在其层间引进金属氧化物或硫化物以后,就能显著提高其孔结构的热稳定性。柱撑后蒙脱土的层间距一般可增大0.6 nm到1.2 nm,因层间距与柱撑的孔径密切相关故平均孔径增大。通过柱撑处理后,蒙脱土的比表面一般增大4到9倍,同时其热稳定性明显提高,因此被广泛用作催化剂或催化剂载体<sup>[106,107]</sup>。另外,粘土及修饰过的粘土还广泛用于催化各种有机反应,Liu等<sup>[108]</sup>发现大环金属络合物 $[M(\text{trans-1,4-diene})]^{2+}$ 插入到蒙脱土中之后对2-丙醇和2-丁醇的脱水反应具有一定的催化能力,并且发现催化活性与材料的表面积和插层物的强酸量有关。无机层柱磷酸盐具有基底结构稳定规整,孔径大,耐酸性强和活性位易于调控等特点,在重油或其它大分子气相催化反应以及液相催化反应中有潜在的应用前景。Clearfield等<sup>[109]</sup>曾用丁胺或丙胺等预先使磷酸盐层间距扩大或完全剥离(胶体化),再引入金属物种的方法制备了氧化铝和氧化铬交联的层状磷酸盐,所得到的材料比表面积为228~386 m<sup>2</sup>/g。它们在异丙醇转化反应中表现出酸催化和氧化还原催化性能。

石墨插层化合物(graphite intercalated compounds, 简称GIC)也是一类被广泛研究并具有商业前景的插层复合材料。GIC材料不仅对许多有机化学反应具有催化作用,并且具有独特的催化性能<sup>[110]</sup>,GIC材料作为各种有机化学的非金属催化剂已引起人们的广泛关注。GIC能够促进有机化学反应的一个重要原因就是它的内表面积非常大,而且具有独特的选择性吸附作用。Podall等发现在温度为200℃、压强为6.8 MPa的条件下利用金属钾插层的石墨(化学式为KC<sub>8</sub>)进行乙烯聚合反应,可达到很高的转化率。同时,发现其他碱金属GIC对乙烯、苯乙烯、二烯烃等有机物的聚合反应均有催化作用。GIC在合成氨的化学反应中也表现出了很强的催化能力。Ichikawa等利用FeCl<sub>3</sub>-K-GIC作为催化剂,在350℃和低压条件下合成氨,10 h后转化率就达到90%,比单独使用碱金属、石墨、金属氯化物作为催化剂高出许多,也高于工业上常用的合成氨催化剂。总之,使用GIC材料作为催化剂有诸多优点,可以使反应在更加温和的条件下进行,节省能源,提高

效率、降低成本。

层状磷酸锆 ( $\alpha$ -ZrP) 等作为质子酸催化剂在化工生产中具有重要的意义。例如由丙酮合成甲基异丙酮, 传统工业需要分三步进行, 非常复杂, 但是用含有 0.5%Pd 的层状磷酸锆插层材料作为催化剂, 可以一步合成甲基异丙酮, 磷酸锆使丙酮脱水为  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$ , 而钯作为加氢催化剂将其还原为甲基异丁酮。Perriam 等将铑的配合物  $[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{NHMe}_2)_2]^{2+}[\text{BF}_4]^-$  插入由  $\alpha$ -ZrP 制备的层状催化剂中, 发现其对苯乙烯的醛化反应具有较高的催化活性, 与相应的均相催化剂相比, 催化活性没有降低, 而正构醛选择性提高, 催化剂铑在反复使用过程中没有流失<sup>[111]</sup>。其它如乙烯、环氧乙烷的聚合反应, 烯烃的氢化反应, 丁烷氧化成马来酸的反应都可用层状磷酸锆作为催化剂。这种催化活性均与磷酸锆的结构和表面酸性有关。

层状双氢氧化物材料 (layered double hydroxide, 简称为 LDH) 和它的焙烧产物 LDO 本身均存在碱性中心, 因而可用于碱催化反应, 主要被用于烯烃氧化物聚合、醇醛缩合、烷基化反应及离子交换反应等。另外层状双氢氧化物材料还可以作为主体材料, 在层间插入复合杂多酸、聚合金属阳离子, 形成插层化合物, 其中同多和杂多阴离子为客体的层状双氢氧化物材料有独特的催化性能<sup>[112-116]</sup>, 如手性的磺化 salen-Mn(III) 络合物插入到 LDH 中后对于 (R)-(+)- 莱烯的立体选择性环氧化反应具有很好的催化效果, 催化剂重复使用多次后活性仍然保持很高<sup>[113]</sup>; Guo 等<sup>[114]</sup> 将  $\text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 、 $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\text{Z}(\text{H}_2\text{O})^{6-}$  (Z 为  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ )、 $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$ 、 $\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}^{14-}$ 、 $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})^{6-}$  等钨系多阴离子插入到层状双氢氧化物之中, 制备出插层化合物, 以这些插层化合物作为光催化剂, 成功应用于有机氯污染物的脱卤反应, 它们对该反应具有很高的光催化活性, 近紫外光照射痕量有机氯污染物水溶液, 通过控制反应条件可将有机氯污染物完全矿化, 并且催化剂易于从反应体系中回收和循环使用。

近年来为了开发新的功能性催化剂, 特别是高活性的光催化剂, 科学家们又相继研究了层状金属氧化物半导体的插层化合物。光催化的基本原理是: 当半导体氧化物 (如  $\text{TiO}_2$ ) 受到大于禁带宽度能量的光照射后, 电子从价带跃迁到导带, 产生了电子-空穴 (载流子) 对。光生电子-空穴被光激发产生以后, 经历多个变化途径, 主要存在电子-空穴的分离、复合两个相互竞争的过程。对于反应底物

来说,电子具有还原性,空穴具有氧化性。当光激发载流子被底物俘获,并且两者之间发生作用,这样的光生电子或空穴在催化中才是有效的。空穴可与半导体表面的OH反应生成氧化性高的·OH自由基,活泼的·OH自由基可以把许多难降解的有机物氧化为CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。研究表明层状金属氧化物半导体层内插入合适的半导体氧化物、硫化物,制成纳米复合物后,因为载流子能从客体输运到主体,从而有效地使电子-空穴二者分离,抑制了光生电子-空穴的复合,显示出优异的光催化活性<sup>[117-129]</sup>,成为近年来光催化体系中重点研究方向之一。经TiO<sub>2</sub>柱撑的H<sub>x</sub>Ti<sub>2-x/4</sub>R<sub>x/4</sub>O<sub>4</sub>(R为空位缺陷,x约为0.7)在光催化裂解水中表现出较高的活性,H<sub>2</sub>产率为8.86 μmol·h<sup>-1</sup>,是未柱撑钛酸盐的四倍(2.00 μmol·h<sup>-1</sup>)。经TiO<sub>2</sub>柱撑的H<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>,H<sub>2</sub>产率能达到41.7 μmol·h<sup>-1</sup><sup>[121]</sup>。若在层间引入贵金属如Pt,Ru等,则光催化活性还将进一步提高。Uchida报道,H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/(TiO<sub>2</sub>,Pt)和H<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>/(TiO<sub>2</sub>,Pt)光催化裂解水时,H<sub>2</sub>产率可分别提高到88 μmol·h<sup>-1</sup>和104 μmol·h<sup>-1</sup><sup>[123]</sup>。通常光催化剂只能在紫外光照射下才具有活性,若在层间柱撑合适的客体,能使光催化剂的适用范围拓展到可见光区。Sato曾报道过,H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>/Fe<sub>2</sub>和H<sub>4</sub>Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>能在可见光作用下实现对水的裂解<sup>[124]</sup>。

### 1.5.2 吸附分离方面应用

对柱撑蒙脱土的研究表明,蒙脱土插层材料对某些化学物质具有良好的选择吸附性。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MMT对有机污染物如苯、甲苯、氯苯、氯酚和水中农药八氯二苯并吡啶等有很好的吸附作用,可以富集这些有机污染的浓度,给后处理带来许多方便之处,同时这些材料对重金属Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>等具有很好的吸附作用,可作为这些重金属污染离子的吸附剂<sup>[130-132]</sup>。一些层状金属磷酸盐插层化合物(如Zr(RPO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)有较大的内表面积、良好的离子交换性能,而且耐高温、耐强氧化剂、耐电离辐射,因此常用来作为吸附剂和离子交换剂,在环境保护中得到了广泛的应用,如可用于从铀裂变产物中分离Pu<sup>2+</sup>以及锕系元素的分离<sup>[133]</sup>。

以层状双氢氧化物材料为主体的插层化合物,由于主体具有较大的内表面积,所以这类插层化合物可用来作为吸附剂<sup>[134-141]</sup>。如用LDHs通过离子交换去除溶液中某些金属离子的配合阴离子Ni(CN)<sub>4</sub><sup>2-</sup>,CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>等;用直链酸插层

UAI-LDHs作为疏水性化合物的吸附剂;利用LDHs的选择性以及对其异构体不同的插层能力来分离异构体,从废水中吸附三氯苯酚(TCP)、三硝基苯酚(TNP)等。LDHs的离子交换性能与阴离子交换树脂相似,但与阴离子交换树脂相比其离子交换容量更大,且具有耐高温、耐辐射、不老化、密度大、体积小等特点,尤其适合于核工业中放射性废水的处理。LDO同时具有碱性和催化氧化还原性能,可以作为催化氧化还原吸附剂来吸附SO<sub>x</sub>,在环保方面有较高的应用价值。有机物插层的LDHs也可以作为具有分离功能的新型薄膜材料。如十四烷酸或己酸插层LiAl-LDHs可将萘从多环芳香族化合物的甲醇水溶液中分离出来,此外有机物插层的LiAl-LDHs也可以作为气相色谱的固定相<sup>[141]</sup>。

### 1.5.3 电极材料和导电材料

石墨插层化合物(GIC)是一类具有很好电学性质的材料<sup>[142,143]</sup>。石墨其电性属半金属,沿碳层方向的电导率约为 $2.5 \times 10^6$  S/m。对于离子型GIC,客体的插入使其载流子的浓度随施主型GIC中传导电子或受主型GIC中空穴的增加而增大。因此离子型GIC的电导率远远大于石墨;被称为“合金金属”。目前发现的高电导率GIC的插入物质主要有四类:五氟化物(AsF<sub>5</sub>, SbF<sub>5</sub>)、金属氯化物(CuCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>)、氟(F<sub>2</sub>)和掺铯的碱金属(K)。由五氟化物制备的GIC其室温电导率比金属铜还高,可达 $10^8$  S/m。然而五氟化物的腐蚀性和毒性以及相应的GIC在空气中的不稳定性限制了它的使用。由金属氯化物等合成的GIC,其电导率并不很高,仅与金属铜相当为 $10^7$  S/m,但这种材料在空气和许多有机溶剂中有相当高的稳定性。由于这类材料密度低于铜,其在飞行材料方面的性能(电导率/密度)要好于铜。

Nakajima等在有极微量金属氟化物MgF<sub>2</sub>, CuF<sub>2</sub>共存的条件下低温合成了离子型GIC,其电导率可达 $10^7$  S/m,并且在空气也很稳定。由碱金属和铯构成的三元GIC则有很好的稳定性和较高的电导率,所以目前国际上对高电导率材料研究朝着三元GIC的方向发展, GIC电极的共同特征是高电导率、石墨层间的电化学反应活性物质易扩散,可作为电极材料。

过渡金属二硫化物和一些层状氧化物能可逆插入碱金属离子,可以满足电极对离子流动性和导电性的要求,在固态电池的电极材料上有着很好的应用。这类

材料包括层状过渡金属氧化物、硫化复合物、硫代亚磷酸盐等,例如 $\text{VS}_2$ ,  $\text{MOS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{NaTiS}_2$ ,  $\text{KCrS}_2$ ,  $\text{MgPS}_3$ ,  $\text{ZnPS}_3$ 。这些层状化合物及其插层复合物具有有趣的电学性质,人们纷纷将它们作为未来的高能可逆电池的电极材料来研究<sup>[144,145]</sup>。 $\text{Li}/\text{TiO}_2$ 体系已经在高密度二次电池方面有着商业应用了。另外,以 $\text{V}_2\text{O}_5$ 为主体的材料,作电池的阴极也已有了系统的研究<sup>[146]</sup>,各种不同种类的 $\text{LiMO}_2$ 材料<sup>[147]</sup>以及新型的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料<sup>[148]</sup>的研制也取得了较大的进展,在未来几年内,性能更优、容量更大、体积更小、价格更低廉而使用寿命更长的电池有可能出现,这样必然定给人类的生产、生活提供更大的便利。

将能形成有机导体或有机超导体的有机给体如茈(perylene),四硫代富瓦烯(TTF)及其衍生物插入半导体或绝缘体的无机层状化合物如 $\text{FeOCl}$ ,  $\text{MPS}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cd}$ )<sup>[149]</sup>或磷酸盐<sup>[150]</sup>的层间,能形成较高导电性的插层化合物。此外,Yamanaka等发现一类新的层状化合物 $\beta\text{-MnCl}$  ( $\text{M} = \text{Zr}, \text{Tc} = 13 \text{ K}, \text{M} = \text{Hf}, \text{Tc} = 25.5 \text{ K}$ )经锂离子插层后由半导体变成金属导体进而在 $\text{Tc}$ 以下成为超导体<sup>[151]</sup>。另外,最近层状钴酸盐及其插层化合物作为超导材料也获得了很大的重视<sup>[152-154]</sup>。

#### 1.5.4 磁学材料

许多层状主体在经过客体的插层作用之后在低温下展现出自发磁化,通过插层作用而改变层状主体的磁学性质并诱发宏观铁磁性或亚铁磁性,提供了一个设计并合成分子磁体的新途径。

过渡金属硫代亚磷酸盐 $\text{MPS}_3$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ )主体为典型的反铁磁体,但它们的插层物如吡啶- $\text{MnPS}_3$ 和甲基紫- $\text{FePS}_3$ 分别在 $78\text{K}$ 和 $88\text{K}$ 以下发生自发磁化现象,转变成成为铁磁性<sup>[155,156]</sup>。

层状材料 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ 具有各向异性的低温超导性质,这种层状材料在 $20\text{K}$ 到 $40\text{K}$ 时具有不规则的磁化性质,而此现象在其碘插层物中却消失了。这种磁性上的变化主要是由于空间交叉的阻塞机理以及沿 $c$ 轴上的层间偶合作用的增强所致<sup>[157]</sup>。Laget等<sup>[158]</sup>通过阴离子交换制得层状铜化合物 $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{X})\cdot z\text{H}_2\text{O}$  [ $\text{X} = \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_4; \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CO}_2; \text{O}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{CO}_2^2$ ],发现平面内的铁磁作用与层间距有关。当层间距小于 $10\text{\AA}$ 时,层间为有利于 $3\text{D}$ 反铁磁有序的氢键交换作用,在低温

下观察到的是变磁转变；当 $n$ 值变大，即层间距增大时，化合物表现出自发磁化及磁滞回线，这种现象可以认为是由于层状铜化合物中层与层之间的空间偶合作用所产生的结果。

### 1.5.5 光学材料

对于相同的光物理和光化学反应，其在非均相介质与在均相溶液中的反应有着很大的区别。反应介质对于反应速率的控制、产物的纯度等方面都有重要的影响。层状材料可以为光活性物质的固定及有序排列提供有效的可调控的二维层状空间，而且插层反应有可能使主体和客体的光学或电子性质得到改变。铈交换的蒙脱石已经被用于光氧化醇和酮<sup>[159]</sup>。层间的铈离子被认为是催化活性中心。虽然铈一粘土对于酮的催化选择性要低于沸石，而且催化剂的稳定性也没有沸石高，但是在此催化剂作用下可产生不常见的自由基偶合产物。将稀土离子 $\text{Eu}^{3+}$ 和 $\text{Tb}^{3+}$ 离子插入到层状的蒙脱土和水滑石中，可得到一类新型的发光材料<sup>[160]</sup>。自1876年以来，光致变色材料就受到关注。Takagi等<sup>[161]</sup>将1',3',3'-三甲基罗吡喃插入到蒙脱土中，并研究了其光致变色现象。近年来，人们将有机非线性光学发色团插入到无机主体中形成的插层化合物，在宏观上表现出非线性效应，如将对硝基苯胺插入到插层化合物四甲基铵/滑石粉，在没有电场存在下得到的插层物观察不到二次谐波生成(SHG)；如果在外加电磁场的存在下合成此插层化合物，则产生了SHG，这些现象表明外加电场导致了客体分子在层间形成具有非中心对称的有序排列<sup>[162]</sup>。Lacroix等<sup>[163]</sup>选择具有较大分子二阶极化率值的有机阳离子发色团4-(4, 一二氨基苯乙烯基)-N-甲基吡啶盐(DAMS)与 $\text{MPS}_3$ ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Cd}$ )反应，插入过程能形成发色团的无心有序排列，得到的插层物其宏观倍频效应分别是尿素的300和750倍，而且在40K下还显示出亚铁磁性，成为了兼具强磁性和非线性光学性质的多功能材料。

### 1.5.6 纳米反应器

插层化合物有时还可以作为纳米粒子生长的场所，用来制备纳米粒子。如



Papp<sup>[164]</sup>以甲醇, PVP/高岭土夹层复合物为媒介, 和Pd<sup>2+</sup>的前驱体溶液混合, 通过原位生成的方法, 得到粒径为2~4nm的Pd纳米晶体粒子, Pd 粒子吸附于高岭土片层间和表面, 同时聚合物PVP的存在, 又进一步防止了Pd粒子的团聚和脱嵌。

### 1.5.7 分子识别和化学传感器

层状无机化合物能与许多有机客体分子或离子结合, 有时这种主、客体结合是基于客体的电性、形状、尺寸大小或结合能力的选择性而结合, 即分子识别作用。分子识别暗示了互补的大小、形状、电荷和化学功能的匹配, 在有机-无机层状杂合体的形成过程中就揭示了这种可能。已报道一种化合物<sup>[165]</sup>, 是在层状主体里嵌入对映体接受器, 然后用这一嵌入化合物从含有外消旋混合物的溶液中分离对映体, 这种诱导手性识别的方法无疑是很简单、实用的。例如对于金属磷酸盐的有机-无机层状化合物, 由于有机层间的空间控制, 就对无机粒子有一定的选择性, 从而决定了制备含有无机粒子的LB膜转移过程是否容易进行<sup>[166]</sup>。

二价金属磷酸盐为主体形成的插层化合物是微孔材料, 易于结合气体氨或烷基胺, 这种选择性结合已用于开发感应气体氨和有机胺的薄膜材料, 如在石英晶体微天平(QCM) 的金电极上有铜磷酸盐的薄膜, 可以从气相中监测气体氨和有机胺的存在, 并且对气体氨和有机胺感应很敏感<sup>[167]</sup>, 因此可以用来作为化学传感器。

### 1.5.8 阻燃方面的应用

随着高分子材料工业的发展, 高分子材料已广泛地应用于建筑、交通、电器、日用家具等领域。由于聚合物的易燃性, 遇火后会发生剧烈的燃烧, 并伴有大量浓烟和有毒气体, 因此造成众多的火灾事故, 给国家经济建设和人民生命财产造成巨大损失。传统工业上为了得到功能型(如阻燃)有机聚合物材料, 常在高分子聚合物中加入无机填料, 这些填料的加入又不可避免地以牺牲材料的某些其它性能为代价。例如, 塑料工业中为达到应用材料阻燃性能的要求, 常在其中加入40~60%(weight)的无机阻燃剂(如Mg(OH)<sub>2</sub>), 由于无机材料和有机材料相容性差,

形成相分离,造成塑料力学性能的极大降低,严重地限制了其在生产和生活中的应用。为了既保护聚合物型材料的原有功能又对其它性能有所改善,人们把目光投向了插层复合技术。

1976年日本学者Fujiwara和Sakamoto<sup>[168]</sup>在尼龙-6的层状硅酸盐(PLS)纳米复合材料的专利申请上提到PLS纳米复合材料在阻燃性能方面存在应用潜力。后来Gilman<sup>[169,170]</sup>, Porter<sup>[171]</sup>, Wilkie<sup>[172]</sup>, Bourbigot<sup>[173]</sup>等研究了聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、尼龙-6 (PA-6)、聚氨酯等聚合物/粘土插层复合材料的燃烧性能,研究发现以纳米尺度分散于聚合物中的粘土即使很少量( $\leq 5\text{wt.}\%$ )就能极大地降低材料的热释放速率尤其是热释放速率的峰值,这样就能在火灾发生时减缓火灾蔓延的速度,为救援和疏散人群赢得宝贵的时间。如采用原位插层法合成的含5 wt%的改性蒙脱土PA6/蒙脱土纳米复合材料,其最大热释放速率比尼龙6纯料下降58%。研究同时还发现在形成聚合物/层状无机物纳米复合材料的结构时,材料本身的性能也将发生变化,除了在结构与性能上表现各向异性,对材料的力学性能和光学性能均有影响,层状无机物在聚合物材料中起到增强增韧作用<sup>[174-185]</sup>。如:聚氨酯蒙脱土(4.7%)纳米复合材料的拉伸强度比纯聚氨酯增加100%,6%的蒙脱土加入聚氨酯形成纳米复合材料后能使其最大热释放速率下降到聚氨酯纯料的47%。这就有望制备出综合性能优越的阻燃高分子复合材料。

有关聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料热稳定和阻燃性能提高的机理目前普遍认为:插层化合物热分解燃烧过程中,层状无机化合物利用其片层结构特性,在高聚物中形成纳米复合微结构材料,硅酸盐本身不燃并且通过增强炭化层强度,使其不易损坏而缩短稳定炭化层形成的时间,进而促进炭化层形成,起到了隔热及减缓可燃性气体逸出的作用,降低了降解产物的质量损失速率,增强了聚合物的阻燃性。

Gardolinski<sup>[186]</sup>等认为,聚合物/高岭土纳米复合材料中,聚合物插入高岭土层间,其分子链的运动受到限制,同时高岭土片层的存在,又避免了氧和聚合物的碳链直接接触,提高了聚合物的热氧稳定性,也就是说聚合物的热分解温度提高。聚环氧乙烷(PEO)/高岭土纳米复合材料中,PEO的热分解温度由220℃提高到243℃。Komori<sup>[187]</sup>研究发现,聚丙烯酰胺/高岭土的纳米复合材料不仅提高了聚丙烯酰胺的热分解温度,而且阻碍了高岭土的高温相转变,为控制层状无机材料高

温处理时的转化提供了新的方法。

除了上述几大应用领域之外,插层化合物还可用于择形吸附<sup>[188]</sup>、离子交换<sup>[189]</sup>和药物载入<sup>[190]</sup>等方面。无机层状材料与其它分子的插层复合研究日益引人注目,主-客体两者复合能够相互改性。其中纳米插层复合是一个重大突破,无机层状材料能够与有机组分在分子水平上相互作用,复合物的性能更易控制和调变。因此,插层化学已经引起了许多化学家和材料科学家的广泛关注,成为目前化学及材料科学研究领域的活跃课题之一。

当然,在插层化学中,还有很多极富创新性和挑战性的工作有待进一步完成。比如利用计算机辅助设计、建立反应动力学模型以及利用量子计算来研究反应机理和如何制备带有特定功能的新型插层材料以及将插层化学更好的用于实际应用等必将是今后需要面对和解决的问题,相信随着研究的不断深入和对机理了解的不断深化,无机-有机插层复合材料领域必将有突破性的进展,根据实际需要人们将能设计并合成出更多性能更优异的插层复合材料。

## § 1.6 论文的选题思路

无机层状化合物的嵌入化学研究在催化,导电和发光等应用领域有着重要的意义,一直是人们研究的热点问题。对于一些已知的主体层状化合物如:粘土、水滑石、石墨等,人们已开展了大量的研究工作,深入到许多领域,涉及到多个学科的内容。钒氧插层化合物因其在光、电、磁等方面具有特殊的性质,从而受到人们的广泛关注。从发现至今,已有吡啶、聚苯胺、聚吡咯、甲基蓝、烷基胺等在内的不同类型的客体成功的插入到了五氧化二钒中,在这些插层化合物中,有的表现出低温强磁性,有的提高了主体的导电性,还有的显示出很大的二阶非线性光学效应。烷基紫精在可见光区域有很强的吸收,与其它分子之间容易发生光电转移现象,是一种良好的电子受体和电子传递的有机客体。烷基紫精阳离子存在形式多种,性质各异,这种结构上的多变性为化合物的设计提供了基础;烷基紫精及其插层化合物在光催化、生物化学和光电材料等多个领域有着广泛的应用,而烷基紫精与钒氧的插层化合物至今未见报道。

本论文正是基于这一出发点,从分子设计的角度,选择了烷基链不同的烷基

紫精碘盐作为一类新型的有机客体,钒氧层状化合物作为主体制备新型插层材料进而探讨这些材料的组成、结构、性质和物理化学性能。

## 参考文献

- [1] D. O'Hare, "Inorganic Intercalation Compounds", in "Inorganic Materials", Edited by D. W. Bruce, and D. O'Hare, John Wiley and Sons Ltd Chichester, UK, 1992, p. 165~235.
- [2] K. Fredenhagen, G. Cadenbach, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1926**, *158*, 249.
- [3] R. D. Gamble, F. J. Disalvo, et al., *Science.*, **1970**, *168*, 568.
- [4] F. Levy, "Intercalated Layered Materials", in "Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures", Vol. 6, 1979, Reidel, Dordrecht.
- [5] P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 163.
- [6] M. S. Whittingham, A. J. Jacobson, (eds), "Intercalation Chemistry", 1982, Academic Press, New York.
- [7] F. M. Dietsche, Y. Thomann, R. Thomann, R. Muelhaupt, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 396.
- [8] W. Chen, Q. Xu, R. Z. Yuan, *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61*, 935.
- [9] T. S. Ellis, *Polymer* **2003**, *44*, 6443.
- [10] Z. Shen, Y. Cheng, G. P. Simon, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1744.
- [11] H.-P. He, J. Galy, J. F. Gerard, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13301
- [12] I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Appl. Catal., A* **2001**, *212*, 175.
- [13] J. J. Bravo-Suárez, E. A. Páez-Mozo, S. T. Oyama, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1214.
- [14] P. Beaudot, M. E. D. Roy, J. P. Besse, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 935.
- [15] A. Kasai, S. Fujihara, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 415.
- [16] A. Bose, P. -G. He, C. Liu, B. D. Ellman, R. J. Twieg, S. -P. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4.
- [17] S. Jouanneau, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, M. Deschamps, S. Lascaud, D. Guyomard, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 921.
- [18] Z. -F. Li, E. Ruckenstein, *Langmuir* **2002**, *18*, 6956.
- [19] F. Huguenin, R. M. Torresi, D. A. Buttry, *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149*, 546.
- [20] O. Durupthy, M. Jaber, N. Steunou, J. Maquet, G. T. Chandrappa, J. Livage,

- Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6395.
- [21] T. Kyotani, H. Moriyama, A. Tomita, *Carbon* **1997**, *35*, 1185.
- [22] P. Xiao, M. Xiao, P. Liu, K. Gong, *Carbon* **2000**, *38*, 623.
- [23] Y. Matsuo, S. Higashika, K. Kimura, Y. Miyamoto, T. Fukutsuka, Y. Sugie, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 1592.
- [24] R. Bissessur, P. K. Y. Liu, W. White, S. F. Scully, *Langmuir* **2006**, *22*, 1729.
- [25] A. Clearfield, *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 371.
- [26] U. Costantino, R. Vivani, V. Zima, L. Beneš, K. Melánová, *Langmuir* **2002**, *18*, 1211.
- [27] A. Martí, J. Colón, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2830.
- [28] H.-J. Sue, K. T. Gam, N. Bestaoui, N. Spurr, A. Clearfield, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 242.
- [29] R. A. Bermúdez, Y. Colón, G. A. Tejada, J. L. Colón, *Langmuir* **2005**, *21*, 890.
- [30] B. Ha, K. Char, H. S. Jeon, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 24434.
- [31] 杨楚罗, 秦金贵, 刘道玉, *化学通报*, **1996**, *3*, 4
- [32] H. S. Nalwa, *Handbook of nanostructured material and nanotechnology*, Chap 1, Academic Press, San Diego, **1999**.
- [33] 何天白, 胡汉杰, *功能高分子与技术*, 化学工业出版社, 北京, **2001**.
- [34] M. F. Thorpe. *Phys. Rev. B*, **1989**, *39*, 10370
- [35] A. J. Jacobson, *Solid state chemistry compounds*, Clarendon Press, Oxford, **1992**.
- [36] J. Rouxel, *Advances in the synthesis and reactivity of solids*, JAI Press, London, **1994**, vol. 2.
- [37] 沈家骢, *超分子层状结构-组装与功能*, 科学出版社, 北京, **2004**, 125-185.
- [38] Y.-J. Liu, J. A. Cowen, T. A. Kaplan, D. C. DeGroot, J. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1616.
- [39] K. Shimizu, S. Itoh, T. Hatamachi, T. Kodama, M. Sato, K. Toda, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 5161.
- [40] H. Izawa, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 5023.
- [41] T. P. Feist, S. J. MocarSKI, P. K. Davies, A. J. Jacobson, J. T. Lewandowski, *Solid State Ionics* **1988**, *28-30*, 1338.

- [42] Y. Izumi, K. Urabe, M. Onaka, Zeolites, clay and heteropolyacids in organic reactions, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992.
- [43] R. Schöllhorn, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 1747.
- [44] S. Kikkawa, M. Koizumi, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 533.
- [45] A. J. Jacobson, J. W. Johnson, J. T. Lewandowski, *Mater. Res. Bull.* **1987**, *22*, 45.
- [46] A. Lerf, R. Schöllhorn, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2950.
- [47] H. Rabbah, M. M. Borel, B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 317.
- [48] M. A. Drezdson, *Inorg. Chem.* **1988**, *28*, 50.
- [49] C. Airoidi, L. M. Nunes, R. F. Farias, *Mater Res. Bull.* **2000**, *35*, 2081.
- [50] M. Ogawa, M. Takizawa, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 3253.
- [51] S. Uma, J. Gopalakrishnan, *Mater. Sci. Eng. B* **1995**, *34*, 175.
- [52] T. Sasaki, F. Izumi, M. Watanabe, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 777.
- [53] R. E. Schaak, I. E. Mallouk, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1455.
- [54] S. Nakano, T. Sasaki, K. Takemura, M. Watanabe, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2044.
- [55] N. T. Whilton, P. J. Vickers, S. Mann, *J Mater Chem.* **1997**, *7*, 1623.
- [56] Q. Gao, A. M. Chippindale, A. R. Cowley, J. Chen, R. Xu, *J. Phys. Chem, B* **1997**, *101*, 9940.
- [57] Q. Gao, B. Li, J. Chen, S. Li, R. Xu, I. D. Williams, J. Zheng, D. J. Barber, *J. Solid State Chem.* **1997**, *129*, 37.
- [58] Q. Gao, J. Chen, R. Xu, Y. Yue, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 457.
- [59] T. Matsuda, *Appl. Cata.* **1986**, *21*, 297.
- [60] 赵东元, 交联蒙脱土的制备与性能研究, 吉林大学博士论文, 1990.
- [61] S. L. Jones, Zirconium pillared clays, *Catal. Today* **1988**, *2*, 233.
- [62] A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J Mater. Res.* **1993**, *8*, 1174.
- [63] P. B. Messersmith, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1719.
- [64] A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Mater. Res.* **1993**, *8*, 1185.
- [65] Z. Wang, J. Pinnavania, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1820.

- [66] D. Kim, A. Blumstein, S. K. Tripathy, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 1916.
- [67] S. T. Lim, Y. H. Hyun, H. J. Choi, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1839.
- [68] M. Alexandre, G. Beyer, C. Henrist, R. Cloots, A. Rulmont, R. Jerome, P. Dubois, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3830.
- [69] J. Bujdak, E. Hackett, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2168.
- [70] C. O. Oriakhi, X. Zhang, M. M. Lerner, *Appl. Clay Sci.* **1999**, *15*, 109.
- [71] 赵竹第, 李强, 欧玉春, 漆宗能, 王佛松. *高分子学报*, **1997**, *5*, 519.
- [72] H. Nakajima, G. Matsubayashi, *J. Mater. Chem.*, **1995**, *5*, 105.
- [73] E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.*, **1993**, *5*, 334.
- [74] P. G. Hill, P. J. S. Foot, R. Davis, *Synth. Meta.* **1996**, *76*, 289.
- [75] E. Shouji, D. A. Buttry, *Langmuir* **1999**, *15*, 669
- [76] A. J. G. Zarbin, M. A. D. Paoli, O. L. Alves, *Synth. Meta.* **1999**, *99*, 227
- [77] 蒋殿录, 翁永良, 童汝亭. *物理化学学报*, **1999**, *15*, 69
- [78] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda et al. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 545
- [79] E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, B. Casal, et al. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 180
- [80] C. O. Oriakhi, M. M. Lerner, *Mater. Res. Bull.* **1995**, *30*, 723
- [81] B. P. Messersmith, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1064
- [82] 张立群, 王一中等. *特种橡胶制品*, **1998**, *19*, 6
- [83] R. A. Vaia, H. Ishii, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1694
- [84] W. Krawiec, L. G. Scanlon, et al. *J. Power Sources*, **1995**, *54*, 310
- [85] R. A. Vaia, S. Vasudevan, et al. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 154
- [86] W. Chen, Q. Xu, R. -Z Yuan, *J. Mater. Sci. Lett.* **1999**, *18*, 711
- [87] S. -J. Wang, C. F. Long, et al. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *69*, 1557
- [88] S. Buruside, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* **1995**, *6*, 1597
- [89] N. Sukpiron, M. M. Lerner, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2179.
- [90] Y. Ding, D. J. Jones, P. Maireles-Tortes, J. Roziere, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 561.
- [91] F. Leroux, J. P. Besse, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3507.
- [92] J. Choy, H. Lee, H. Jung, H. Kim and H. Boo, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2486.
- [93] Y. Guo, Y. C. W. Hu, Y. Wang, E. Wang, Y. Zhou, S. Feng, *Appl. Catal. B* **2001**, *3*, 337.



- [94] T. Sato, K. Masaki and K. Sato, *Tech. Biotech.* **1996**, *67*, 339.
- [95] J. Ovenstone, *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 1325.
- [96] Y. Ebina, T. Sasaki, M. Harada, M. Watanabe, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4390.
- [97] S. Uchida, Y. Yamamoto, Y. Fujishiro, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3229.
- [98] T. Sato, Y. Yamamoto, Y. Fujishiro, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 5089.
- [99] M. Yanagisawa, S. Uchida, Y. Fujishiro, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2835.
- [100] Y. Ebina, A. Tanaka, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2534.
- [101] J. Wu, J. Lin, S. Yin, T. Sato, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3343.
- [102] R. Schollhorn, *Physics of Intercalation Compounds*, Berlin: Springer Verlag, **1981**, 33
- [103] K. T. Holman, A. M. Pivovar, M. D. Ward, *Science* **2001**, *294*, 1907.
- [104] J. Z. Wang, Y. Hu, Y. Tang, Z.-Y. Chen, *Mater Res. Bull.*, **2003**, *38*, 1301.
- [105] U. Costantino, R. Vivani, V. Zima, L. Benes, U. Costantino, *Langmuir* **2002**, *18*, 1211.
- [106] T. Matsuda, *Appl. Catal.* **1986**, *21*, 297.
- [107] S. L. Jones, *Catal. Today* **1988**, *2*, 233.
- [108] G. H. Liu, A. N. Ko, Y. C. Chang, *Micropor. Mesopor. Mater.* **1995**, *5*, 61.
- [109] A. Clearfield, B. D. Roberts, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3237
- [110] M. Inagaki, *J. Mater. Res.* **1989**, *4*, 1560.
- [111] C. Ferragina, M. Massucci, P. Patrono, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, *4*, 851.
- [112] Y. Guo, Y. Wang, C. W. Hu, Y. Wang, E. Wang, Y. Zhou, S. Feng, *Appl. Catal. B* **2001**, *3*, 337.
- [113] S. Bhattacharjee, J. A. Anderson, *Chem. Commun.* **2004**, 554.
- [114] J. Guo, Q. Jiao, J. Shen, D. Jiang, G. Yang and E. Min, *Catal Lett.* **1996**, *40*, 3443.
- [115] I. Yasunobu, K. Toyoyuki, S. Kazunori, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4059.
- [116] T. Sato, K. Masaki, K. Sato, *Tech. Biotech.* **1996**, *67*, 339.

- [117] Y. Kim, S. J. Atherton, E. S. Brigham, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11802.
- [118] J. Ovenstone, *J. Mater. Sci.* **2001**, *36*, 1325.
- [119] J. Choy, H. Lee, H. Jung, H. Kim, H. Boo, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 2486.
- [120] Y. I. Kim, S. J. Atherton, E. S. Brigham, T. E. Mallouk, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 11802.
- [121] Y. Ebina, T. Sasaki, M. Harada, M. Watanabe, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4390.
- [122] M. Shibata, A. Kuto, A. Tanaka, *Chem. Lett.* **1987**, 1017.
- [123] S. Uchida, Y. Yamamoto and Y. Fujishiro, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3229.
- [124] T. Sato, Y. Yamamoto, Y. Fujishiro, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 5089.
- [125] K. A. Tarasov, D. O'Hare, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1919.
- [126] Q. -Z. Yang, D. -J. Sun, C. -G. Zhang, X. -J. Wang, W. -A. Zhao, *Langmuir*, **2003**, *19*, 5570.
- [127] W. Chen, B. Qu, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3208.
- [128] M. Yanagisawa, S. Uchida, Y. Fujishiro, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2835.
- [129] Y. Ebina, A. Tanaka, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2534.
- [130] J. Wu, J. Lin, S. Yin, T. Sato, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 3343.
- [131] K. R. Srinivasan, S. H. Fogler, 1989, 18, 333.
- [132] T. Nolan, *Clays. Clay Mineral* **1989**, *37*, 477.
- [133] R. C. Zeike, T. J. Pinnavaia, *Clays clay mineral* **1988**, *36*, 403.
- [134] B. Lotsch, F. Millange, R.I. Walton, D. O'Hare, *Solid State Sci.*, **2001**, *3*, 883.
- [135] J. Bone, D.G. Evens, J. J. Perriam, R. C. T. Slade, *Angew. Chem.* **1996**, *35*, 1850.
- [136] A. Sood, US Patent 4752397, **1998**.
- [137] P. K. Dutta, M. Puri, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 376.
- [138] T. Ikeda, H. Amoh, T. Yasunaga, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5772.
- [139] S. Miyata, N. Lijima, T. Manabe, Eur. Patent 152010, **1985**.
- [140] M. Botjia, P. K. Dutta, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 5434.
- [141] M. Jakupea, P. K. Dutta, *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 989.

- [142] Z. Zhang and M. Michael, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 257.
- [143] M. Suzuki, P. C. Chow and H. Zabel, *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 6800.
- [144] A. Lerf, R. Schöllhorn, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2950.
- [145] L. L. Wang, J. H. Wu, M. L. Huang, J. M. Lin, *Scripta Materialia*, **2004**, *50*, 465.
- [146] C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J. M. Cocciantelli, M. Menetrier, J.P. Doumerc, *Solid State Ionics*, **1994**, *69*, 257.
- [147] T. Ohzuku, A. Ueda, *Solid State Ionics*, **1994**, *69*, 201
- [148] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, *142*, 1431.
- [149] A. Leautic, J.P. Audiere, R. Clement, et al., *Chem. Mater.* **1995**, *7*, 1103.
- [150] R. Backov, B. Bonnet, D.J. Jones, J. Roziere, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1812.
- [151] H. Kawaji, K. Hotehama, S. Yamanaka, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2127.
- [152] J. Choy, S. Kwon, S. Humang, Y. Kim, W. Lee, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 129.
- [153] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R. A. Dilanian, T. Sasaki, *Nature* **2003**, *422*, 53.
- [154] K. Ishida, Y. Ihara, Y. Maeno, C. Michioka, M. Kato, K. Yoshimura, K. Takada, T. Sasaki, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2003**, *72*, 3041.
- [155] P. A. Joy, S. Vasudevan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7792.
- [156] A. Leautic, J. P. Audiere, D. Cointereau, R. Clement, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1954.
- [157] D. H. Ha, K. W Lee, H. C. Ri, K. H. Yoo, et al, *Physi. C*, **1995**, *247*, 137.
- [158] V Laget, C. Homick, P. Rabu, M. Drillon, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 169.
- [159] S. Suib, K. A. Carrado, *Inorg. Chem.*, **1985**, *24*, 863.
- [160] F. Bergaya, H. Van Damme, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1983**, *79*, 505.
- [161] K. Takagi, Kurematsu, Y. Sawaki, *J Chem. Soc., Perkin Trans.* **1991**, *2*, 1517.
- [162] M. Ogawa, K. Kuroda, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 399.
- [163] P. G. Lacroix, R. Clement, K. Nakatani, J. Zyss, I. Ledoux, *Science*, **1994**, *263*, 558.
- [164] S. Papp, A. Szucs, I. Dekany, *Solid State Ionics*, **2001**, *141*, 169
- [165] G. Cao, M. E. Garcia, M. Alcalá, L. F. Burgess, T. E. Mallouk. *J Am. Chem.*

*Soc.* **1992**, *114*, 7574.

[166] M. A. Petruska, D. R. Talham. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3672.

[167] T.M. Mallouk, H. Kim, P. J. Ollivier et al. *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 6, J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, et al (Ed.) Elsevier Science Inc., New York, **1996**, 208.

[168] Fujiwara S, Sakamoto T. Japanese Patent Application No. 109998 (**1976**)

[169] Jeffrey W. Gilman, *Applied Clay Science*, **1999**, *15*, 31.

[170] Jeffrey W. Gilman, Catheryn L. Jackson, Alexander B. Morgan, et al. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1866

[171] D. Porter, E. Metcalfe, et al. *Fire Mater.* **2000**, *24*, 45.

[172] Jin Zhu, Charles A Wilkie, *Polymer International*, **2000**, *49*, 1158

[173] Serge Bourbigot, Michel Le Bras, Francois Dabrowski, Jeffrey W. Gilman, Takashi Kashiwagi. *Fire Mater.* **2000**, *24*, 201

[174] A. Oya, Y. Kurokawa, *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 1045

[175] Naoki Hasegawa, Hiroataka Okamoto, et al. *J. Appl. Polymer Sci.* **2000**, *78*, 1918

[176] K.A. Carrado, L.Q.Xu, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 1440

[177] Papp S., Szucs A., Dekany I. *Solid State Ionics*, **2001**, *141*, 169.

[178] LeBaron, Peter C.; Wang, Zhen; Pinnavaia, Thomas *J. Applied Clay Science*, **1999**, *1*, 11.

[179] Michael A., Philippe D. *Materials Science and Engineering*, **2000**, *1*, 1.

[180] Ishida H., Campbell S., Blackwell J. *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 1260.

[181] Itagati A., Matsumura A., Kato M., et al. *J. Mater. Sci. Lett.* **2001**, *20*, 1483.

[182] Juan M. Garces, David J. Moll, et al. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1835

[183] M. Zanetti, G. Camino, D. Canavese, et al., *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 189

[184] Jin Zhu, Fawn M. Uhl, A.B. Morgan, et al., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 4649

[185] F. Dabrowski, M.L. Bras, L. Cartier, S. Bourbigot, *J. Fire Sci.*, **2001**, *19*, 219

[186] Gardolinski J. E., Carrera L.M. C., Cantao M. P. et al. *J. Mater. Sci.* **2000**, *35*, 3113.

[187] Komori Y., Sugahara Y., Kuroda K. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 3081.

[188] R. M. Barrer, "Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves",

1978, Academic Press, London.

[189] A. Clearfield, *Chem. Rev.*, **1988**, 88,125.

[190] I. Fejer, M. Kata, I. Eros, I. Dekany, *Colloid Polym. Sci.*, **2002**, 280, 372.

## 第二章 实验部分

本章主要介绍本论文所用的一些实验药品,对材料表征时所用到的仪器以及评价这些材料性能所涉及的一些反应,具体内容如下。

### § 2.1. 常用药品

本论文在材料制备及其反应时所用的一些常见的化学药品如表 2.1 所示:

表 2.1 本论文所用的一些常见的化学药品

试剂名称	纯度	生产厂家
氧气	普通	上海 BOC 气体有限公司
$\alpha$ -甲基苯乙烯	AR	Aldrich
结晶紫	AR	上海试剂三厂
靛红	AR	上海试剂二厂
酸性品红	AR	上海试剂三厂
碱性品红	AR	上海试剂三厂
甲基橙	AR	上海试剂三厂
茜素红	AR	上海试剂三厂
罗丹明	AR	上海试剂三厂
阳离子黄	AR	上海试剂三厂
亚甲基蓝	AR	上海试剂三厂
柠檬黄	AR	上海试剂三厂
4,4-联吡啶	AR	中国医药(集团)上海化学试剂公司
五氧化二钒	99.0%	沈阳试剂厂
1,2-丙二醇	AR	中国医药(集团)上海化学试剂公司
邻苯二胺	AR	中国医药(集团)上海化学试剂公司
乙二胺	AR	中国医药(集团)上海化学试剂公司
乙二胺	AR	中国医药(集团)上海化学试剂公司

丙酮	AR	上海试剂四厂昆山分厂
无水乙醇	AR	上海建鑫化工厂
无水乙醚	AR	中国医药(集团)上海化学试剂公司
乙腈	AR	上海凌峰化学试剂有限公司
碘甲烷	AR	太仓长江轻工助剂厂
冰乙酸	AR	上海试剂有限公司
乙酸苯酯	CP	军事医学科学院药材供应科
甲醇	AR	中国医药集团上海化学试剂公司
异丙醇	AR	中国医药集团上海化学试剂公司
DMF	AR	上海化学试剂公司
正丁醇	AR	上海化学试剂有限公司
叔丁醇	CP	上海东懿试剂公司
正庚烷	AR	上海凌峰化学试剂有限公司
苯	AR	上海凌峰化学试剂有限公司
正己烷	AR	上海试剂一厂
叔戊醇	CP	中国医药集团上海化学试剂公司
六亚甲基四胺	AR	中国医药集团上海化学试剂公司
碘甲烷	AR	中国医药集团上海化学试剂公司
碘乙烷	AR	中国医药集团上海化学试剂公司

## § 2.2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/烷基紫精、V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/烷基紫精插层化合物的表征方法

### 2.2.1. 元素分析

有机-无机插层主-客体复合材料中 C、H、N 含量分析采用德国 Elemental Analysensysteme GmbH 公司 VarioEL III 进行测定。

### 2.2.2. X-射线粉末衍射测试 (XRD)

采用 Bruker 公司 D8 ADVANCE X-射线粉末衍射进行样品的物相分析, 使用 Cu K $\alpha$  为射线源仪 ( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ), 石墨单色器, 管压 40KV, 管流 40 mA,

扫描速率对小角分析为  $1^\circ/\text{min}$ ，高角度物相分析为  $4^\circ/\text{min}$ 。

### 2.2.3. 傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)

采用美国 NICOLET 公司生产的 NEXUS 670 傅立叶变换红外光谱仪进行测试。利用固体 KBr 压片法制样。分辨率： $4\text{cm}^{-1}$ ；扫描次数：32 次；测试范围  $4000\text{cm}^{-1}\sim 400\text{cm}^{-1}$ ，测试温度为  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 2.2.4. X 射线光电子能谱 (XPS)

XPS 在美国 PHI 公司 Perkin-Elmer PHI 5000C 型 ESCA 系统中测定，采用 Al K  $\alpha$  射线 ( $h\nu = 1486.6\text{ eV}$ ) 为激发源，测量环境为  $1\times 10^{-6}\text{ Pa}$  真空，结合能以表面污染碳的 C1s 结合能 ( $BE = 284.6\text{ eV}$ ) 为标准进行校正<sup>[14]</sup>。

### 2.2.5. 紫外可见漫反射 (UV-vis DRS)

紫外可见漫反射测试采用的是日本分光公司生产 JASO V-550 光谱仪，测试范围为  $200\sim 900\text{ nm}$ 。

### 2.2.6. 磁性测试

磁性能测定在美国 Quantum Design 公司 PPMS29 物理特性测试系统上进行，温度范围从  $4\text{ K}$  到  $300\text{ K}$ ，外加磁场强度为  $1\text{ T}$ 。

## § 2.3 光催化反应实验装置

图 2.1 是在进行靛红降解时所用的光催化反应装置。



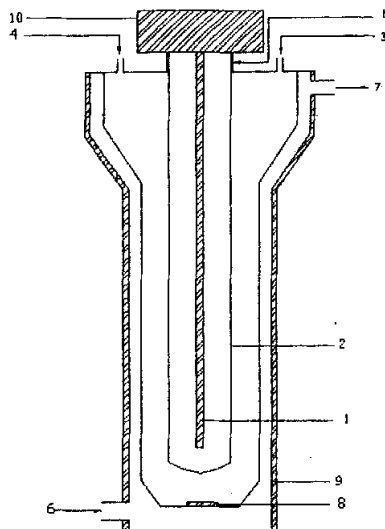


图 2.1 光催化反应器的示意图，1 紫外灯管，2 石英管，3 冷凝管插口，4 通气口，5 光源系统插口，6 冷凝水入口，7 冷凝水出口，8 磁性搅拌子，9 铝箔，10 灯座，上述光催化反应器的详细情况请见中国专利 ZL200420081656.2。

## § 2.4 $V_2O_5$ /烷基紫精、 $V_3O_8$ /烷基紫精插层化合物的光催化性能评价

### 2.4.1 染料光催化降解

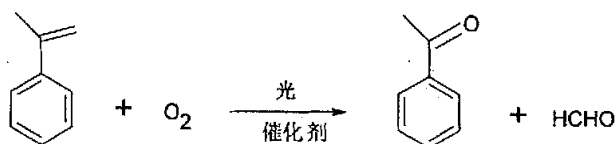
本论文系统地研究了所合成的有机-无机插层主-客体复合材料对靛红的降解，考察了光源的影响、催化剂浓度的影响、反应物浓度的影响、反应温度的影响等诸多影响因素，同时对它们降解的反应动力学进行了研究，在此基础上提出降解机理。

另外还研究了甲基橙、阳离子黄、柠檬黄、碱性品红、罗丹明、茜素红、亚甲基蓝、酸性品红等染料的降解。

### 2.4.2 $\alpha$ -甲基苯乙烯光催化氧化反应

$\alpha$ -甲基苯乙烯 (AMS) 的光催化反应后主产物是苯乙酮。反应在上述光催化反应器中进行的，反应前，原料和催化剂在没有光照的情况下搅拌半个小时，

使得反应物在催化剂的表面达到吸附平衡, 然后再开光源, 进行反应。隔一定的时间取样进行分析, 产物利用 GC (GC-14C, 色谱柱: TS-1) 和 GC-MS6890 气相色谱-质谱联用仪 (GC: Agilent 6890 Series Plus+; Mass: Agilent 59733 NEtwork Mass Delective DEtector; 色谱柱: HP-5MS) 进行组分分析。此反应的方程式为:



### 2.4.3 乙酸苯酯 Photo-Fries 重排反应

反应在上述的光催化反应器中进行, 在室温下, 将 80ml 的乙醇或其它有机溶剂和一定量的乙酸苯酯 (1-8ml) 加入反应器中, 然后再加 10mg 的催化剂, 反应时间为 8 小时, 产物在 GC-14C 型色谱仪上以毛细管色谱柱 (TS-1) 和氢焰检测器上分析, 进样器温度为 300℃, 检测器温度 260℃, 氢气流量 35ml/min, 空气流量 400ml/min, 载气流量 15ml/min, 分析过程中色谱柱程序升温, 初温 100℃, 恒温保持 1min, 升温速率 40℃/min, 终温 250℃, 恒温 1min, 以校正峰面积法确定各产物的摩尔分数。

用 GC-MS 分析时, 用乙醇作溶剂, 程序升温控制柱温, 条件如下: 50℃恒温 3 分钟, 20℃/分升温至 200℃后再以 10℃/分升温至 260℃, 恒温 10 分钟, 载气流速 1ml/min, 在 0~1.8 分钟关闭质谱检测器以扣除溶剂, 对产物进行定性。

乙酸苯酯的 Fries 重排反应如下, 产物主要有邻羟基苯乙酮(2)、对羟基苯乙酮(3)、苯酚(4)和少量对乙酰基乙酸苯酯(5) (见图 2.2)。

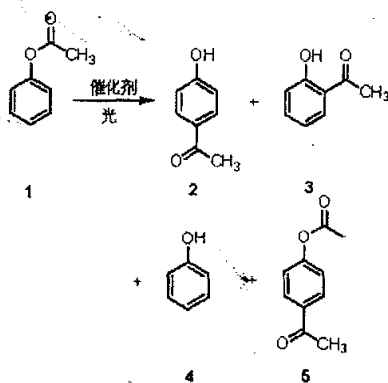


图 2.2 乙酸苯酯的 Fries 重排反应产物分布

## 第三章 五氧化二钒与烷基紫精插层主-客体复合材料的合成及其表征

### § 3.1 引言

无机-有机插层化合物的结构具有良好的规整性和可设计性,将不同性能的层状主体化合物与不同功能的插层客体相结合,可得到具有特殊性能的层状材料。与常规的复合材料相比,这类无机-有机插层材料在热学、力学、光学、电学和磁学性质上有了明显改变,例如可以提高材料的可塑性和强度,降低气体、液体的渗透性。层状化合物层间的化学反应是一种纳米尺度的超分子化学,能够使某些性能在分子或原子水平上具有可调性。对这类插层化合物的制备、组成、结构与功能之间的联系及其变化规律的理解,有利于构建纳米尺度的量子势阱,把固态电子器件缩小到纳米尺度,这些事实证明,插层类层状化合物的研究不仅有非常重要的基础理论上的学术价值,而且有着广阔的实用前景<sup>[1-3]</sup>。

近年来,人们为了解理解和模拟绿色植物的光合作用以及开发高效的太阳能电池,对光生电子和能量转换作了大量的研究工作<sup>[4-11]</sup>。研究的关键问题之一是如何创造出长寿命的处于激发态的电子及空穴或者离子对。因为光生电子和空穴或者处于激发态的离子对的快速复合,导致能量转换有效利用率较低。为了在能量转换时获得高效率,必须提高激发态的稳定性,延缓光生电子和空穴或者处于激发态的离子对的复合速度。层状化合物层间提供了一种特殊的合成反应空间,从而有可能控制插入分子的取向、粒度或聚集尺寸,有利于拓扑控制的固相反应。插层化合物中主客体之间相互修饰的协同效应,有可能起到延长客体分子激发态寿命的作用,使得这种层状材料具有特殊的光学、电学和磁学功能,从而为制备新型的功能材料提供了广阔的技术空间<sup>[12,13]</sup>。

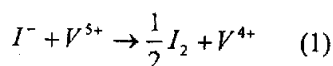
五氧化二钒具有半导体特性和层状结构,有利于电子或离子传输,是一种理想的主体材料,因此多年来备受人们的关注,成为国内外研究的热点。迄今为止,人们已经成功地合成出了许多以五氧化二钒为主体的插层复合材料,如: polyaniline/ $V_2O_5$ <sup>[14]</sup>, polypyrrole/ $V_2O_5$ <sup>[15]</sup>, polythiophene/ $V_2O_5$ <sup>[16]</sup>, methyl yellow/ $V_2O_5$ <sup>[17]</sup>, bezidine/ $V_2O_5$ <sup>[18]</sup>, alkylamines/ $V_2O_5$ <sup>[19]</sup>, melanin/ $V_2O_5$ <sup>[20]</sup>, pyridine/ $V_2O_5$ <sup>[21]</sup>等。我

们的目的就是在以前工作的基础之上<sup>[22,23]</sup>,进一步系统地研究以具有特殊结构和性质的层状五氧化二钒为主体,以具有特定性能的烷基紫精为有机客体,通过五氧化二钒片层提供的特殊的反应空间,有可能控制插入分子的取向、粒度或聚集尺寸,在主客体之间产生相互修饰的协同效应,来合成具有预计结构和功能的插层化合物。

### § 3.2 五氧化二钒与烷基紫精插层主-客体复合材料的制备

五氧化二钒具有半导体特性和层状结构,有利于电子或离子传输、电荷储存密度大,同时高氧化态的钒具有强的氧化性,层板电荷可调,是一种性能独特的主体材料<sup>[25-27]</sup>。烷基紫精在可见光区域有很强的吸收,与其它分子之间容易发生光电转移现象,是一种良好的电子受体和电子传递的有机客体<sup>[28]</sup>,二者主客体的结合可能孕育着具有特殊性能的新材料的出现。然而,利用普通的方法,欲将离子型化合物嵌入电中性的层板之间是非常困难的。但是,如果能够改变层板的带电状况,使层板与相关的离子产生一种静电作用,这就创造出主客体化合物形成的内在推动力,促进插层化合物的形成。

按照这种制备技术思路,选择 $V_2O_5$ 粉体与烷基紫精的碘盐 $RVI_2$ (其中R为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、壬基、十二烷基合成后的产物分别缩写成MV2、EV2、PrV2、BV2、PeV2、HV2、OV2、NV2、DV2)为反应原料,摩尔比为3.8:1,放到盛有100mL水的烧瓶中,在110℃,回流2到8小时,在溶液中逐渐有深绿色的物质形成。反应结束后,进行过滤分离处理,并将分离得到的样品用去离子水和丙酮进行多次洗涤,然后在室温下空气中晾干,得到粉末状化合物,用这种方法我们制备了烷基链为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基的五氧化二钒/烷基紫精插层化合物。在这个反应体系之中,碘负离子具有很强的还原性,五氧化二钒有强的氧化性,所以很容易发生氧化还原反应,五氧化二钒中的 $V^{5+}$ 部分被还原成 $V^{4+}$ ,从而使五氧化二钒层带负电荷;而I被氧化成 $I_2$ ,烷基紫精仍以二价阳离子形式存在,反应过程如下式(1)所示:



正、负电荷之间静电引力的作用,诱使烷基紫精阳离子进入五氧化二钒层间,

形成有机-无机插层化合物。由于产物碘单质不溶于水，在反应温度下，碘升华转变成蒸汽很容易凝结在冷凝器壁上；随着 $I_2$ 的升华，上述反应(1)的化学平衡向右移动，更有利于插层化合物的生成。

但是当烷基紫精碘盐的烷基链为辛基、壬基、十二烷基时，由于它们不溶于水，上述以水为介质的体系无法利用，如果用丙酮替代水作为介质，则制备反应仍可顺利进行。所不同的是由于丙酮不仅对长链的烷基紫精碘盐有很好的溶解性，而且对碘也有很好的溶解性，反应过程中生成的碘不是集结在冷凝器壁上，而是存于丙酮之中，但这并不影响高产率纯净插层化合物的制备，因为碘与插层产物分别处于两种不同的相中，这样很容易将碘与插层化合物分离出来，并将分离得到的产物用去离子水和丙酮进行多次洗涤，然后在室温下空气中晾干，得到粉末状化合物。在丙酮体系中，我们制备了烷基链为辛基、壬基、十二烷基的五氧化二钒 / 烷基紫精插层化合物，插层化合物的形成过程示意图如图3.1所示。



图 3.1 插层化合物的形成过程示意图

从上述的讨论可知，无论水介质体系还是丙酮介质体系，这种多相合成体系有利于纯净化合物的制备和获得高的产率。反应过程生成的 $I_2$ 易回收，没有其它副产物生成，反应时间短、操作简单、产率高，表现了合成过程绿色化的特征。

### § 3.3 五氧化二钒与烷基紫精插层主-客体复合材料的表征

#### 3.3.1 样品的元素分析结果

样品中C、H、N的元素分析是在德国Elemental Analysensysteme GmbH 公司VarioEL III 上进行测定的，插层化合物的元素分析结果如下表3.1所示：

表 3.1 各种化合物元素分析结果

	C(%)	H(%)	N(%)	分子式
MV2	15.3(15.8)	1.6(1.5)	3.0(3.0)	$(C_{12}H_{14}N_2)_{0.25}V_2O_5$
EV2	17.6(17.9)	1.8(1.9)	2.6(2.9)	$(C_{14}H_{18}N_2)_{0.25}V_2O_5$
PrV2	19.4(19.8)	1.9(2.2)	2.5(2.8)	$(C_{16}H_{22}N_2)_{0.25}V_2O_5$
BV2	21.3(21.7)	2.1(2.6)	2.5(2.8)	$(C_{18}H_{26}N_2)_{0.25}V_2O_5$
PeV2	22.9(23.4)	2.4(3.0)	2.4(2.7)	$(C_{20}H_{30}N_2)_{0.25}V_2O_5$
HV2	24.7(25.1)	2.9(3.3)	2.3(2.6)	$(C_{22}H_{34}N_2)_{0.25}V_2O_5$
OV2	26.3(26.8)	3.2(3.7)	2.2(2.6)	$(C_{26}H_{42}N_2)_{0.25}V_2O_5$
NV2	29.1(29.5)	3.8(4.1)	2.1(2.5)	$(C_{28}H_{46}N_2)_{0.25}V_2O_5$
DV2	32.9(33.4)	4.4(4.8)	1.8(2.3)	$(C_{34}H_{58}N_2)_{0.25}V_2O_5$

说明：表1中括号里的数值为理论值；

从表3.1可以看出，插层化合物中C、H、N的含量实验值和理论计算值基本相符，插层化合物组成通式可记为 $(RV)_{0.25}V_2O_5$ 。

### 3.3.2 结构分析

图3.2 为五氧化二钒和烷基紫精/五氧化二钒插层化合物的X-射线粉末衍射谱图。

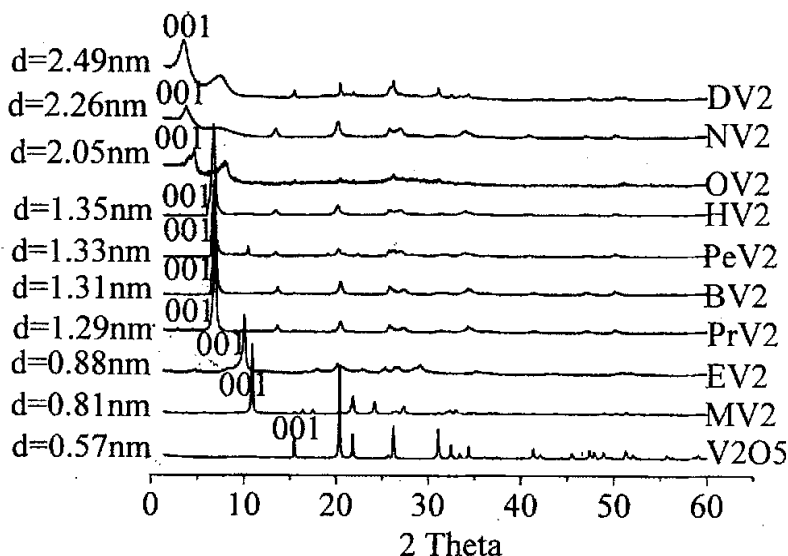


图 3.2  $V_2O_5$ 和 $(RV)_{0.25}V_2O_5$ 的XRD谱图

从图3.2可以看到,五氧化二钒在插层前后XRD图谱发生了很大的变化。五氧化二钒的001晶面衍射峰位于 $2\theta = 17.2^\circ$ ,通过Bragg衍射方程 $2d \sin \theta = n\lambda$ 计算,可得五氧化二钒层间距为0.57nm;但在插层化合物中五氧化二钒的001晶面衍射峰位置 $2\theta$ 逐渐向低角度方向发生位移,表明五氧化二钒的层间距增大。不同烷基直链的烷基紫精阳离子插入到五氧化二钒层间,将会表现出不同的层间距,如当烷基直链为甲基时,五氧化二钒的层间距为0.81nm;当烷基直链为丙基时,层间距为1.29nm;当烷基直链为十二烷基时,层间距为2.49nm;从以上简单分析可知,五氧化二钒的层间距随着烷基紫精中烷基直链的增长而增大,但层间距的增大与烷基紫精阳离子大小的变化并不成线性关系,这表明烷基紫精阳离子并不是平行于五氧化二钒片层,也不是垂直于五氧化二钒片层,而是以一定的倾斜角度位于五氧化二钒层间,其可能的平面结构示意图如图3.3所示<sup>[29]</sup>。

引起五氧化二钒层间距增大呈上述规律变化的原因主要有以下两方面:(1)烷基紫精阳离子中碳链长短和构型;(2)烷基紫精阳离子中联吡啶环平面对五氧化二钒层板平面的倾斜角度的变化。当烷基直链中碳原子数较少时,端基碳原子在空间排布取向受吡啶环空间位阻效应明显;而当烷基链中碳原子数较多时,这种空间位阻效应减弱。这样端基碳原子的伸展有两个方向:一是背向五氧化二钒层伸展;另一种是朝向五氧化二钒层伸展。

例如,当烷基直链为甲基时,烷基紫精阳离子为刚性,联吡啶环两端甲基碳原子之间的最大距离为1.38nm,五氧化二钒的层间距由0.57nm增大到0.81nm,增加了0.26nm,所以烷基紫精阳离子很有可能是以倾斜角度 $\alpha$ 为 $36^\circ$ 位于五氧化二钒的层间,如图3.3中a所示。当烷基直链为乙基时,考虑到碳原子 $sp^3$ 杂化在空间排布以及插层化合物的稳定性,增加的碳原子可能采取背向五氧化二钒板层方向伸展,如图3.3中b所示,这种构型对层间距增大的贡献不大,这可能就是当烷基链从甲基增长到乙基时,五氧化二钒的层间距仅增加了0.07nm的原因。当烷基直链为丙基时,由于吡啶环空间位阻效应,链上端基碳原子可能采取有利构象是朝向五氧化二钒层方向伸展,这种构象可使五氧化二钒的层间距增大较多,如图3.3中c所示,因此产生了烷基直链从乙基增加到丙基,层间距增加了0.41nm的结果。当烷基直链进一步增长时,新增碳原子可占用空间增大,端基碳原子的排布受吡啶环空间位阻的影响越来越小,加之五氧化二钒夹层的束缚,从而迫使长

链中的碳原子大多采取背向五氧化二钒层方向的卷曲伸展,如图3.3中d所示。这种构象所产生的结果是随着碳链的增长不能明显的增加烷基紫精阳离子刚性部分的长度,只能使烷基紫精阳离子中联吡啶环平面对五氧化二钒层板平面的倾斜角度产生变化,来改变五氧化二钒的层间距;在另一方面,碳链增长会产生使吡啶环平面对五氧化二钒层板平面的倾斜角度变小的倾向。两者综合的效果是当烷基直链上的碳原子数增加到一定程度时,随着碳原子数增多五氧化二钒的层间距的变化变小。烷基直链上的碳原子数从9增加到12时,五氧化二钒的层间距仅增加0.23nm,这说明倾斜角度的增加占主导地位,而碳链的增长占次要地位,这一实验结果与前面分析讨论的结论是一致的,当然这仅是一种推测的结论,也可能还存在着其它的因素。

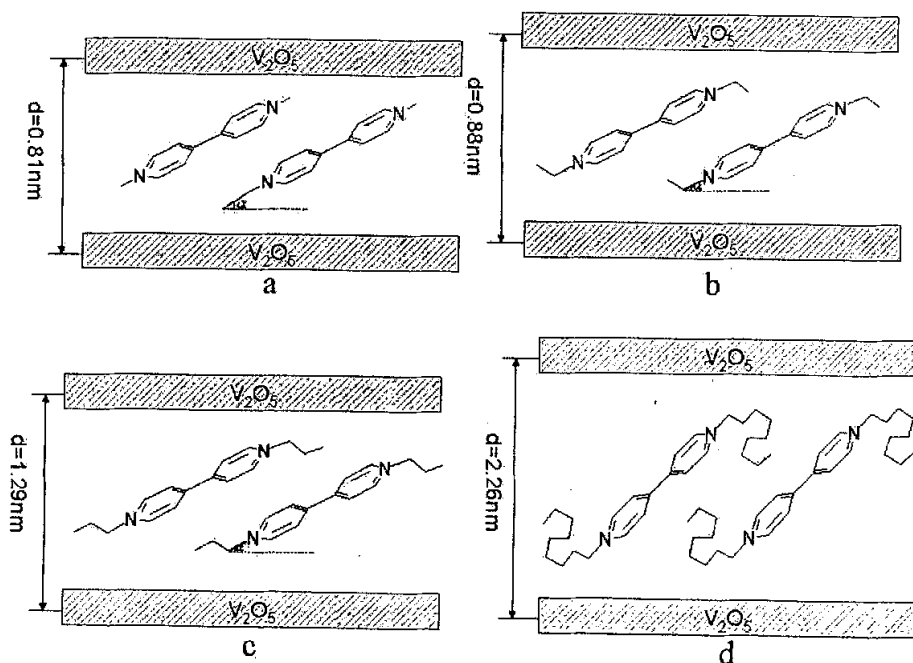


图 3.3 不同烷基直链的烷基紫精在五氧化二钒间的平面结构示意图

另外从图3.2中还可看出,当烷基链比较短时,五氧化二钒的衍射峰尖锐、对称性好,表明其晶相完整;但随着烷基链的增加,在高角度区域有些衍射峰(hkl)强度变弱或者消失,而001晶面的衍射峰变宽且弥散;这是一种混合层状结构的表现,即插层材料中主体五氧化二钒的层状结构虽然保留,但发生向x或y轴方向的位移。另外,高角度衍射峰的数目随着烷基链的增加而减少,这些现象表明插层化合物的结晶度随着烷基紫精阳离子中烷基链的增加而降低<sup>[30]</sup>。



### 3.3.3 FT-IR分析

在 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 范围内测试的插层化合物、甲基紫精碘盐、五氧化二钒的傅立叶红外光谱结果如图3.4所示:

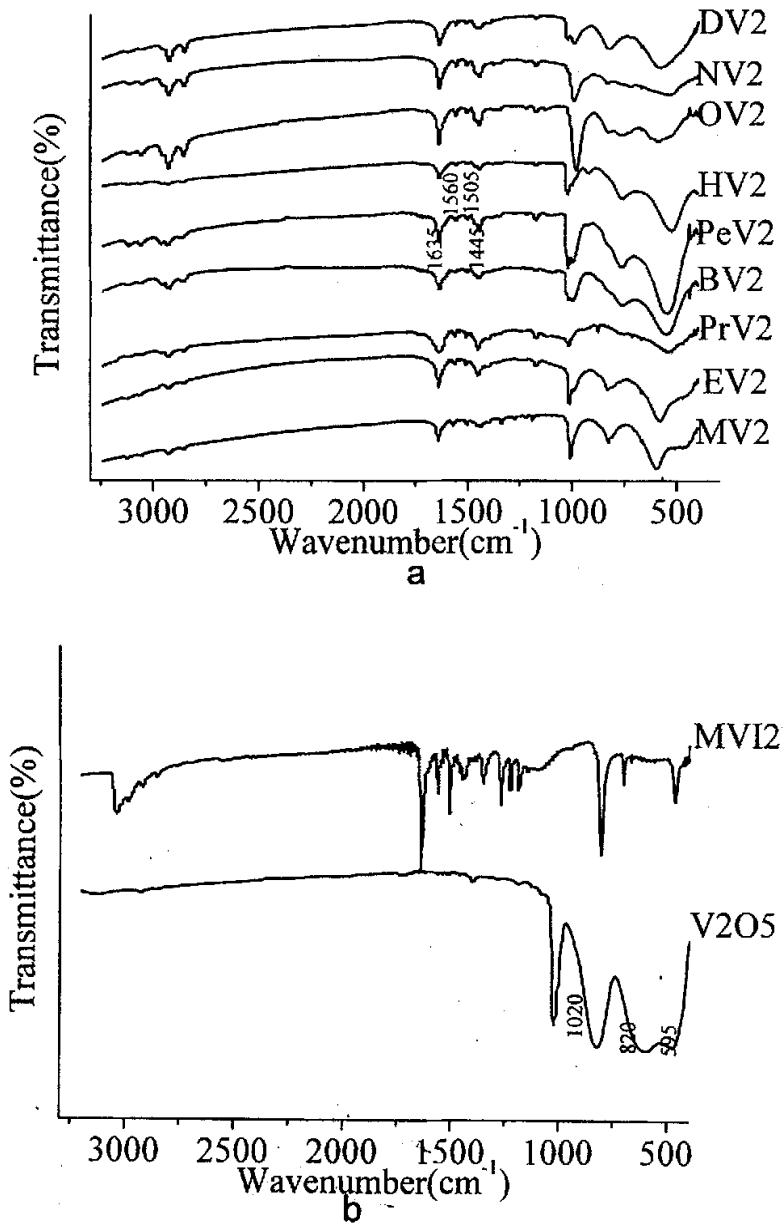
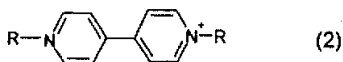


图 3.4 五氧化二钒、甲基紫精碘盐和 $(\text{RV})_{0.25}\text{V}_2\text{O}_5$ 的FT-IR谱图

从图3.4-a中可以观察到, 插层化合物的红外谱图都很相似,  $3120\text{cm}^{-1}$ 、 $3050\text{cm}^{-1}$ 、 $2925\text{cm}^{-1}$ 、 $2855\text{cm}^{-1}$ 谱带分别对应于客体分子烷基紫精中吡啶环和烷基链上C-H伸缩振动。 $1635\text{cm}^{-1}$ 、 $1560\text{cm}^{-1}$ 、 $1505\text{cm}^{-1}$ 、 $1445\text{cm}^{-1}$ 谱带为客体分子中共轭芳香环骨架特征振动谱带。 $1218\text{cm}^{-1}$ 和 $1173\text{cm}^{-1}$ 处的吸收为芳香环的面内弯曲振动所致, 与 $\text{RVI}_2$ 的红外图谱相比(图3.4-b), 相关于芳香环的振动谱带, 除芳香环的面内弯曲振动谱带出现少许红移外, 并没有明显的位置变化, 但是谱带的相对强度发生了很大的变化,  $1635\text{cm}^{-1}$ 、 $1445\text{cm}^{-1}$ 显著增强,  $1560\text{cm}^{-1}$ 、 $1505\text{cm}^{-1}$ 明显减弱。特别是 $1505\text{cm}^{-1}$ 、 $1445\text{cm}^{-1}$ 谱带, 在 $\text{RVI}_2$ 的红外光谱中, 其强度是前者大于后者; 而在插层化合物中则是后者大于前者, 这些红外光谱充分证明 $\text{RVI}_2$ 中的二价阳离子进入主体五氧化二钒的层间后, 处于芳香环对位的两个取代基的电性(斥电子性或吸电子性)发生了明显的改变。因为 $1635\text{cm}^{-1}$ 谱带起源于取代基以相反方向移动引起的分子偶极矩改变,  $1505\text{cm}^{-1}$ 谱带是由于取代基以相同方向移动引起的分子偶极矩变化产生的, 当处于对位双取代基的电性相反时,  $1635\text{cm}^{-1}$ 谱带的相对强度增强,  $1505\text{cm}^{-1}$ 谱带相对强度减弱<sup>[31]</sup>。这一结论预示着一个非常有趣的现象, 即本文所描述的插层化合物中主客体之间相互修饰的协同效应, 有可能起到了延长客体分子激发态寿命的作用, 其可能的结构式示意图如(2)所示:



烷基碳链骨架振动谱带、芳香环上碳氢键的面外弯曲振动谱带以及层状五氧化二钒骨架振动所产生的谱带均出现在 $1000\sim 500\text{cm}^{-1}$ 范围内, 但由于它们的位置的重叠、谱带形状和强度的差异以及主-客体间的强相互作用, 使得相应的谱带不能全部被观察到。从图3.4-a可见, 在所制备的插层化合物中只有氧-钒的骨架结构振动谱带可清晰分辨, 其中 $990\text{cm}^{-1}$ 对应于 $\text{V}=\text{O}$ 伸缩振动,  $810\text{cm}^{-1}$ 和 $560\text{cm}^{-1}$ 对应于 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 反对称伸缩振动和 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 对称伸缩振动。与五氧化二钒红外谱图特征峰吸收位置 $1020\text{cm}^{-1}$ 、 $820\text{cm}^{-1}$ 和 $595\text{cm}^{-1}$ 相比(图3.4-b), 插层化合物中对应的三个吸收峰位置都向低波数方向移动, 位移量分别为 $20\text{cm}^{-1}$ 、 $10\text{cm}^{-1}$ 、 $35\text{cm}^{-1}$ , 这可能是由于部分被还原的五氧化二钒层带有负电荷及其与客体烷基紫精阳离子的静电作用, 使得 $\text{V}=\text{O}$ 键和 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 键削弱, 导致谱带红移<sup>[32-33]</sup>。红外

光谱研究结果表明，在插层化合物中存在着较强的主-客体相互作用。

### 3.3.4 XPS能谱研究

电子结合能的变化反映了原子核外电荷分布的变化。当价电子壳层中的电子密度减小时，内壳层电子受到的屏蔽效应相应减小，内层电子结合能增大；反之电子结合能减小。图3.5为所制备插层化合物中N1s、V2p和O1s的XPS光谱图。

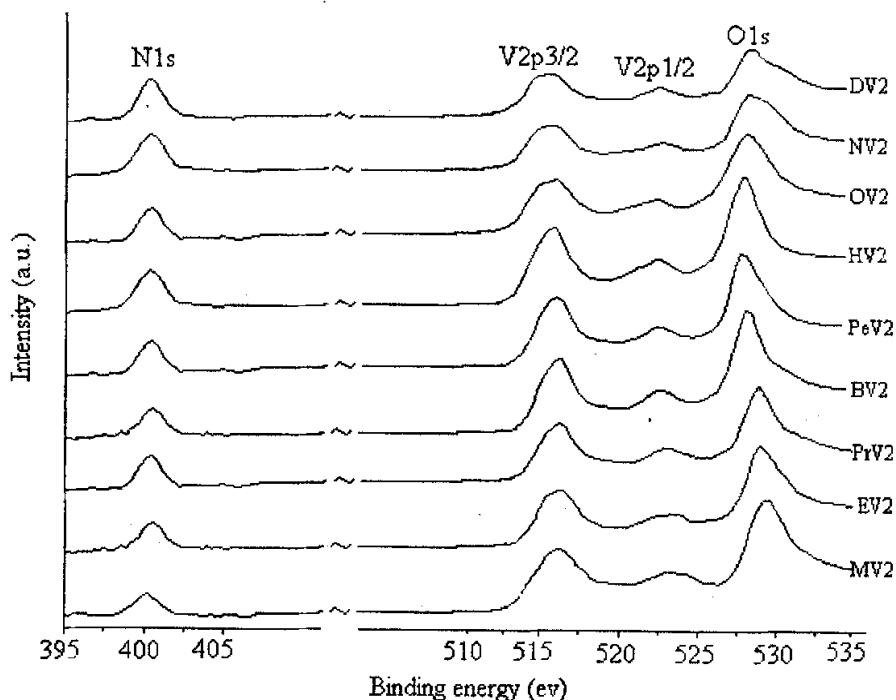


图 3.5  $(RV)_{0.25}V_2O_5$  中 N1s、V2p 和 O1s 的 XPS 图谱

从图3.5中可以看出，插层化合物中所有的N1s、V2p3/2和O1s的峰因有肩峰而展宽，是非对称性的。特征峰最高强度位置所对应的电子结合能和半高宽列于表1中。从特征峰的形状和表3.2中的数值（特别是V2p3/2的结合能介于VO<sub>2</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>中V2p3/2的结合能之间，见表3.3），可知插层化合物中含有不同化学环境的氮、钒或氧物种。

为了进一步确定插层化合物中钒元素不同状态的相对含量，利用分峰拟合技术，对插层化合物的V2p3/2的XPS图谱进行拟合，根据拟合后的各峰面积，求出

钒元素不同状态的相对百分含量，其结果如表3.4所示。

表 3.2 插层化合物中 O1s、V2p3/2 和 N1s 的结合能和半高宽

Compounds		MV2	EV2	PrV2	BV2	PeV2	HV2	OV2	NV2	DV2
O1s	BE(eV)	528.9	529.1	529.0	529.0	529.1	529.0	529.1	529.1	529.1
	FWHM(eV)	2.44	2.51	2.59	2.53	2.92	2.81	3.01	3.04	3.12
V2p3/2	BE(eV)	515.9	515.9	515.9	516.0	516.0	515.9	515.9	516.1	516.0
	FWHM(eV)	2.91	2.71	2.68	2.81	2.78	2.91	2.93	2.97	2.82
N1s	BE(eV)	400.5	400.3	400.4	400.3	400.4	400.5	400.4	400.5	400.4
	FWHM(eV)	2.11	2.53	2.14	2.24	2.21	2.26	2.38	2.54	2.36

表 3.3 O1s和V2p3/2在不同氧化物中的结合能大小及半高宽<sup>[34]</sup>

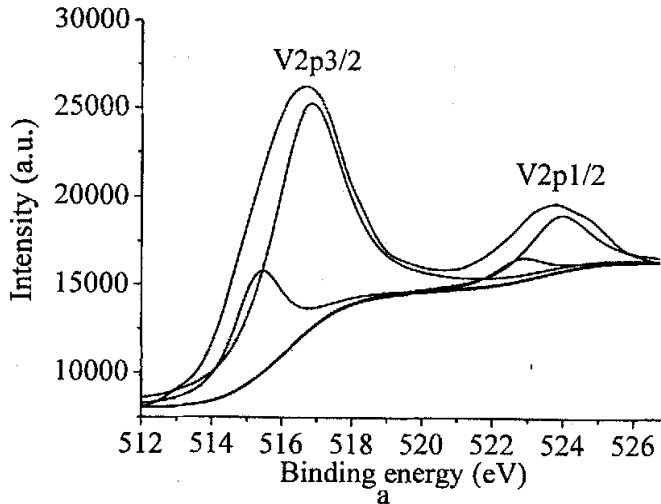
氧化物		VO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
O1s	BE(eV)	530.0	529.8
	FWHM(eV)	2.8	1.6
V2p3/2	BE(eV)	515.6	517.0
	FWHM(eV)	4.0	1.4

表 3.4 插层化合物中的 V2p3/2 的 XPS 图谱分峰拟合结果

Samples	BE(eV)	FWHM(eV)	AT(%)
MV2	515.4	1.63	24.4
	516.8	1.86	75.6
EV2	515.4	1.66	24.6
	516.7	1.91	75.4
PrV2	515.5	1.71	25.2
	516.8	1.95	74.8
BV2	515.5	1.67	25.1
	516.7	1.92	74.9
PeV2	515.4	1.68	24.9
	516.7	1.93	75.1
HV2	515.5	1.66	25.1
	516.8	1.91	74.9
OV2	515.5	1.68	24.9
	516.8	1.95	95.1
NV2	515.6	1.69	25.4
	516.9	1.92	74.6
DV2	515.5	1.68	25.8
	516.8	1.98	74.2

从表 3.4 可知, 插层化合物中 V2p3/2 的结合能接近 515.4eV 和 516.8eV, 可分别归属于五氧化二钒中  $V^{4+}$  和  $V^{5+}$  的吸收峰<sup>[35]</sup>, 表明在插层化合物中四价和五价钒含量的相对比值约为 1: 3, 而且这个比值随着氮原子上烷基链的增长, 没有明显变化。

以样品 MV2 为例, 对 V2p、O1s 和 N1s 图谱进行解析, 其结果见图 3.6-a、3.6-b 和 3.6-c。从图 3.6-a 中 V2p 的 XPS 谱图的分峰分析结果可知, V2p3/2 的结合能各为 516.8eV 和 515.4eV, 分别归属于五氧化二钒中  $V^{5+}$  和  $V^{4+}$  钒的吸收峰, 这证明插层化合物中钒是以  $V^{4+}$ 、 $V^{5+}$  的混合价态存在,  $V^{4+}$  物种来源于在合成该类插层化合物过程中五氧化二钒中部分的  $V^{5+}$  被  $I^-$  还原, 这个结论进一步说明在插层化合物的制备过程中有氧化还原反应发生。



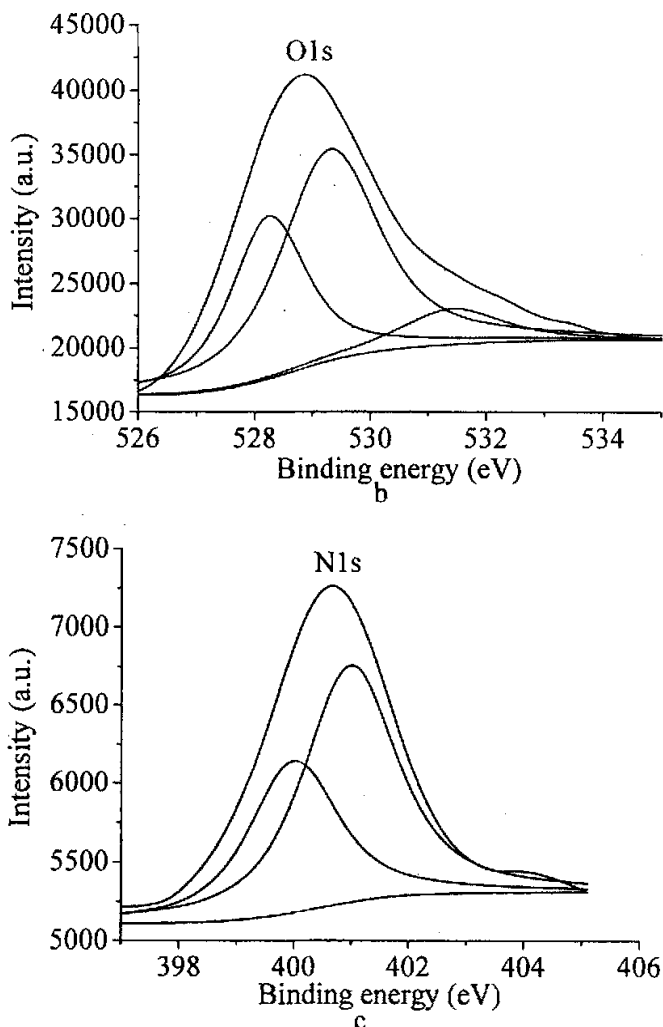


图 3.6 MV2 中 V2p、O1s 和 N1s 的 XPS 谱图及拟合曲线

比较表 3.2 和表 3.3 中 O1s 的结合能数值，可以发现，插层化合物中 O1s 的结合能要比五氧化二钒中的低 0.7~0.9eV，此种现象是与五氧化二钒层板由电中性转变成带负电性，同时仍然保持原有结构基本不变的结果是一致的。此外，从图 3.6-b 分峰拟合分析结果可以看出 O1s 峰中含有三种不同化学状态的氧化物种，结合能各为 528.3eV、529.3eV、531.7eV，分别对应于五氧化二钒结构中双键端基氧(V=O)、双键桥氧(V-O-V)和三键桥氧 $\text{V}-\overset{\text{Y}}{\text{O}}-\text{V}$  [36]，由于  $\text{V}^{4+}$  和  $\text{V}^{5+}$  之间存在电子离域，使得只能观察到 O1s 峰出现展宽现象，从图中看不出与  $\text{V}^{4+}$  和  $\text{V}^{5+}$  结合的三种氧的结合能之间的明显差别，这些证明烷基紫精阳离子的引入对五氧化

二钒的骨架结构影响不大，主体五氧化二钒的层状结构保存完好。

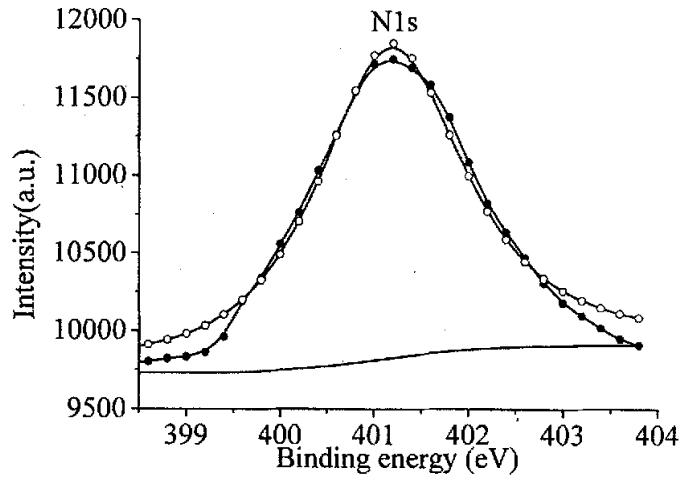


图 3.7 甲基紫精碘盐中 N1s XPS 谱图及拟合曲线：●实验值；○拟合值

从图3.7中可以看出，甲基紫精碘盐中带正电荷氮的内层电子N1s谱峰的结合能为401.3eV<sup>[37]</sup>，其谱峰均匀对称，这表明甲基紫精碘盐中的氮原子处于同一种化学环境。

MV2中N1s峰的分峰拟合分析表示出，它是由两个特征吸收重叠而成的合成谱峰（见图3.6-c），其结合能分别为399.4ev和401.2ev，表明有机客体甲基紫精吡啶环中含有两种不同化学环境的氮原子<sup>[37]</sup>。与甲基紫精碘盐中N1s的结合能相比（图3.7）发生了变化，其结合能均有所降低，引起这种现象的主要原因可能是有少量电子从五氧化二钒板层转移到烷基紫精的吡啶环中，使其中一个氮原子呈中性，形成激发态一价自由基阳离子，结构式如（2）所示。这一结论与IR光谱研究结果一致，并可进一步证实在此类插层化合物中可能含有处于激发态的客体分子。

### 3.3.5 插层化合物的电子光谱性质

图3.8为五氧化二钒，甲基紫精碘盐和插层化合物(RV)<sub>0.25</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的UV-vis DRS谱图。UV-vis DRS谱不仅能表征固体材料的光响应性能，而且还是表征金属原

子存在状态的有效手段，判断其配位状态。

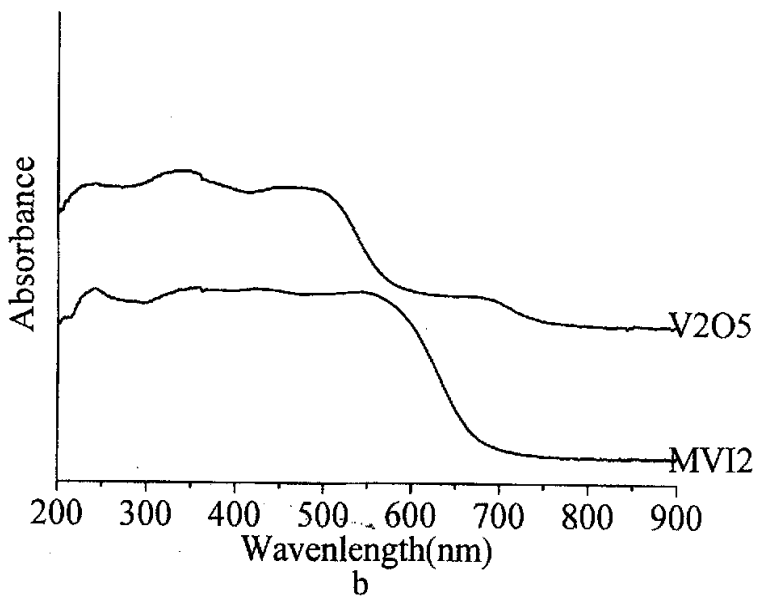
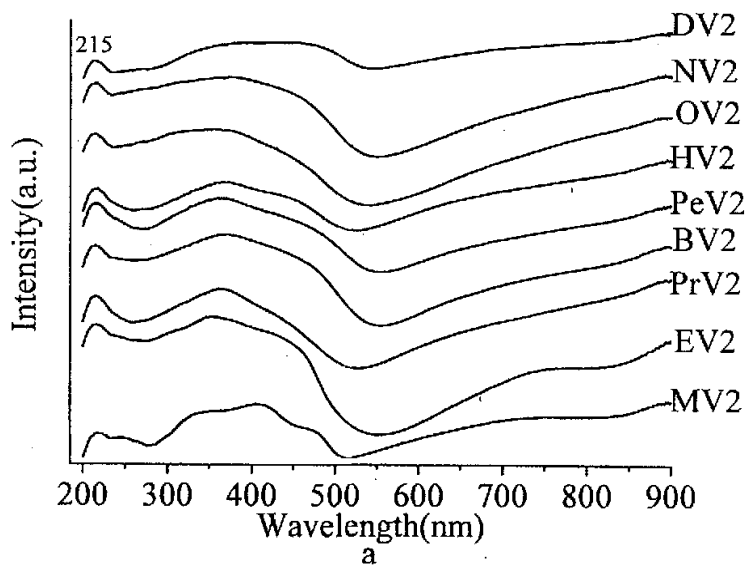


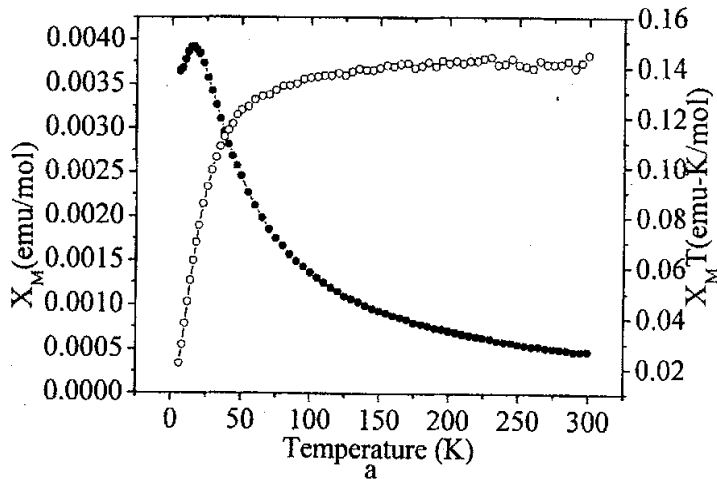
图 3.8 五氧化二钒、甲基紫精碘盐和 $(RV)_{0.25}V_2O_5$ 的UV-vis DRS谱图

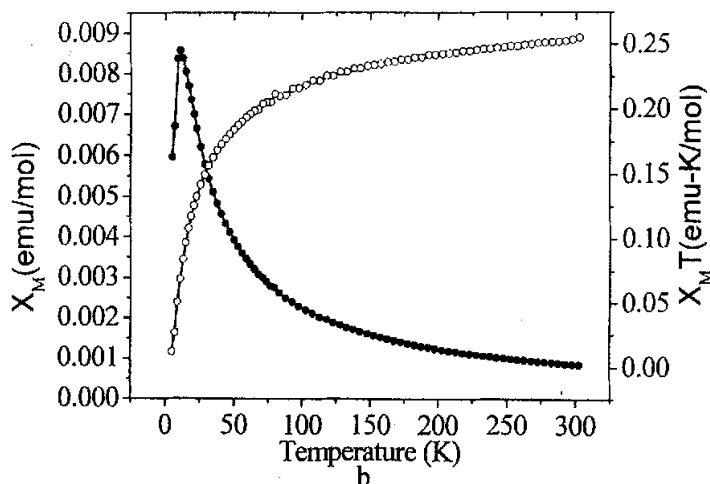
从图3.8-a中可以看出，这类插层化合物在紫外光和可见光区域都有较强的吸



收, 插层化合物在200~500nm范围内的强而宽吸收谱带主要是五氧化二钒中四方锥体配位场中氧与钒之间的电荷转移和烷基紫精自由基阳离子内电子跃迁共同作用的结果<sup>[32,38,39]</sup>, 其中出现在215nm处的锐吸收谱带可能是由于四方锥体配位场的 $O \rightarrow V^{IV}$ 的电荷转移引起的<sup>[32]</sup>, 250nm左右出现的谱带是由于烷基紫精阳离子内电子跃迁引起的<sup>[39]</sup>, 300~500nm之间吸收带可归属为 $O \rightarrow V^V$ 配位钒的电荷转移跃迁吸收<sup>[32,38]</sup>; 与图3.8-b中 $V_2O_5$ 的UV-vis DRS相比, 插层化合物在可见光区域550nm~900nm之间吸收强度有很大的提高, 并随着烷基紫精中氮原子上烷基链的不同呈现出少许的变化。在这一波长范围内, 吸收谱带宽而强的特征表明, 除烷基紫精自由基阳离子内电子跃迁吸收之外,  $\nu_{O_2^+}$ 离子中的 $d-d$ 电子转移和 $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$ 的价间电荷转移吸收也可能是存在的<sup>[32,39,41,42]</sup>。另外, 从光响应的角度来看, 插层化合物 $(RV)_{0.25}V_2O_5$ 对200~900nm间的光都有不同强度的吸收, 拓宽了 $V_2O_5$ 材料(在200~600nm波段吸光)的光响应范围, 说明主体五氧化二钒与客体烷基紫精之间具有显著的相互修饰作用, 增强了插层化合物在紫外和可见光区的吸收性能。

### 3.3.6 磁学性质




 图 3.9 温度对  $\chi_M$  和  $\chi_M T$  的关系图 a: MV2; b: DV2

从图 3.9-a 中可以看出, 当温度小于 15K 时, 摩尔磁化率  $\chi_M$  随着温度的升高而增大, 证明插层化合物 MV2 表现为反铁磁性, 在  $T=15\text{K}$  (奈耳温度) 时,  $\chi_M$  达到最大值  $0.0038\text{emu/mol}$ ; 与文献中类似化合物  $(4\text{-H}_2\text{N-C}_5\text{H}_5\text{NH})\text{V}_2\text{O}_5$  (奈耳温度为  $1.8\text{K}$ )<sup>[23]</sup> 相比提高了  $13.2\text{K}$ , 这证明插层化合物中磁性中心  $\text{V}^{4+}$  与相邻钒原子的作用较强。当温度大于奈耳温度时,  $\chi_M$  则随着温度的升高而降低, 插层化合物表现出顺磁性。摩尔磁化率与温度的关系基本上遵循 Curie-Weiss 定律 [ $\chi_M = C_m / (T - \theta)$ ], 但当温度接近奈耳温度时, 略有偏差。根据公式  $\mu_{\text{eff}} = 2.83(\chi_M \times T)^{1/2}$  计算可知, 顺磁性有效磁矩  $\mu_{\text{eff}}$  为  $1.09\mu_B$ , 与  $\text{V}^{4+}$  纯自旋磁矩  $1.73\mu_B$  相比小很多, 这可能是由于主体五氧化二钒中  $\text{V}^{4+}$  的电子离域或者自旋-轨道耦合相互作用增强引起的, 也可能客体烷基紫精的正电荷对五氧化二钒板层中  $\text{V}^{4+}$  的电子离域现象的发生有关<sup>[43,44]</sup>。从 3.8-b 中可以看出, 插层化合物 DV2 在温度小于 13K 时, 化合物表现为反铁磁性; 当温度大于 13K 时, 化合物则表现为顺磁性, 这证明 DV2 和 MV2 在磁性性质方面是相似的。

### § 3.4 本章小结

- (1) 在液、固两相反应体系中，利用  $I^-$  与  $V^{5+}$  的氧化还原反应，被还原的五氧化二钒与烷基紫精阳离子产生静电引力，诱使烷基紫精阳离子进入五氧化二钒层板之间，合成出一系列新颖的无机-有机插层化合物 RV2(其中 R 为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、壬基、十二烷基)。
- (2) XRD 分析结果表明，五氧化二钒的层间距随着烷基紫精中烷基链的增长而增大，但其结晶度随着烷基紫精阳离子中烷基链的增加而降低。
- (3) XPS 表征证明了插层化合物中钒原子以  $V^{4+}$  和  $V^{5+}$  两种混合价态存在、氧原子处于三种不同的化学环境。
- (4) XPS 和 FT-IR 分析研究证实，烷基紫精阳离子的引入对五氧化二钒的骨架结构影响不大，主体五氧化二钒的层状结构保存完好；氮原子处于两种不同的化学环境；主-客体之间相互修饰的协同效应，有可能起到了延长客体分子激发态寿命的作用。
- (5) UV-vis DRS 分析发现由于主-客体的相互作用使插层化合物在紫外和可见光区域产生特殊的光吸收性质。
- (6) 从磁性研究的结果显示出，在温度低于 15K 时，插层化合物 RV2 具有反铁磁性的有序结构；当温度高于 15K 时，转变为顺磁性，表现出磁无序结构。

## 参考文献

- [1] 上官文峰, *无机化学学报*, **2001**, *17*, 619.
- [2] P. Gomez-Romero, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 163.
- [3] 陈金媛, 彭图治, *化学学报*, **2004**, *62*, 2093.
- [4] A.Datta, A.Dube, B. Jain, A.Tiwari, P.K. Gupta, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *75*, 488.
- [5] M. Kumbhakar, S. Nath, H. Pal, A.V. Sapre, T. Mukherjee, *J.Chem. Phys.* **2003**, *119*, 388.
- [6] K. Das, B. Jain, A. Dube, P.K. Gupta, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *401*, 185.
- [7] A.S.R. Koti, J. Taneja, N. Periasamy, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *375*, 171.
- [8] S.C.M. Gandini, V.E.Yushmanov, I.E. Borissevitch, M.Tabak, *Langmuir.* **1999**, *15*, 6233.
- [9] A.S.R. Koti, N. Periasamy, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2312.
- [10] P.P. Mishra, J. Bhatnagar, A.Datta, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 158.
- [11] B.L. Bales, M. Almgren, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 15153.
- [12] J. Muster, G. T. Kim, J.G. Park, Y. W. Park, S. Roth, M. Burghard, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 420.
- [13] Z.-W. Tong, S. Takagi, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 684.
- [14] Z.-F. Li, E. Ruckenstein, *Langmuir.* **2002**, *18*, 6956.
- [15] G.R.Goward, F. Leroux, L.F. Nazar, *Electrochim. Acta.* **1998**, *43*, 1307.
- [16] M.G. Kanatzidis, C. -G. Wu, H.O. Marcy, D. C. DeGroot, C. R. Kannewurf, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 222.

- [17] T. Kuwahara, H. Tagaya, J. Kadokawa, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 63.
- [18] H. Hasbah, D. Tinet, M.M. Crespin, R. Erre, R. Setton, H. Van-Damme, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 935.
- [19] Y.-P. Zhang, R. C. Haushalter, A. Clearfield, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4950.
- [20] E. Arashiro, E.C. Zampronio, C.A. Brunello, T.A.F. Lassali, H. P. Oliveria, C.F.O. Graeff, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 727.
- [21] E. Ruiz-Hitzky, B. Casal, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1986**, 82, 1597.
- [22] S.-P. Huang, Y.-K. Shan, *Chem. Commun.* **1998**, 1069.
- [23] Y.-K. Shan, R.-H. Huang, S.-P. D. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 1751.
- [24] J.F. Moulder, W. F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; Chastain, J. Ed.; Perkin-Elmer Corporation; **1978**.
- [25] Y.-J. Liu, J.A. Cowen, T.A. Kaplan, D.C. DeGroot, J. Schindler, C.R. Kannewurf, M.G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1616.
- [26] E. Arashiro, E.C. Zampronio, C.A. Brunello, T.A.F. Lassali, H. P. Oliveria, C.F.O. Graeff, *Int. J. Inorg. Mater.* **2001**, 3, 727.
- [27] T. Kuwahara, H. Tagaya, J. Kadokawa, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, 4, 63.
- [28] C.L. Bird, A.T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, 10, 49.
- [29] A. Bose, P.-G. He, C. Liu, B.D. Ellman, R. J. Twieg, S.-P. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 4.
- [30] V. Zima, K. Melánová, L. Beneš, M. Trchová, J. Dybal, *J. Solid State Chem.* **2005**, 178, 314.
- [31] 谢晶曦, *红外光谱在有机化学和药物化学中的应用*, 科学出版社, 北京, 1987, p.158.
- [32] I. L. Botto, M.B. Vassallo, E. J. Baran, G. Minelli, *Mater. Chem. Phys.* **1997**, 50, 267.
- [33] L. Abello, E. Husson, Y. Repelin, G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.* **1985**, 56, 379.
- [34] J. Mendiáldua, R. Casanova, Y. Barbaux, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1995**, 71, 249.
- [35] V. I. Bukhtiyarov, *Catal. Today* **2000**, 56, 403.

- [36] 胡勇胜, 陈文, 徐庆, 郜定山, *硅酸盐通报*, **2001**, 3, 62.
- [37] R. J. Jansen, V. H. Bekkum, *Carbon*, **1995**, 33, 1021 .
- [38] G. Genti, S. Perathoner, F. Trifiró, A. Aboukais, C.F. Aïssi, M. Guelton, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 2617.
- [39] R. J. Mortimer *Chem Soc Rev*, **1997**, 26, 147.
- [40] T. Blasco, P. Concepción, J.M. López Nieto, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* **1995**, 152,1.
- [41] 王世铭, 黄金凤, 郑瑛, 陈丽娟, 吴全发, *合成化学*, **2002**, 10, 131.
- [42] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates* [M]. Berlin : Springer-Verlag, **1983**, P110 - 116.
- [43] L. -L. Hung, S. -L. Wang, H. -M. Kao, K. -H. Li, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3929.
- [44] Z. -M. Dai, Z. Shi, G. -H. Li, D. Zhang, W. -S. Fu, H. -Y. Jin, W. Xu, S. -H. Feng, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7396.

## 第四章 $V_3O_8$ 与烷基紫精插层主-客体复合材料的合成与表征

### § 4.1 引言

三钒酸铵 $(NH_4)_2V_3O_8$ 是一种优良的钒氧化物的取代物,具有层状结构,有利于离子的嵌入和脱嵌,有着良好的充放电容量和循环性,非常适合在原电池和蓄电池中用作电极活性材料<sup>[1,2]</sup>。具有高的电势、高能量密度、比容量大、自放电率低、对环境友好的二次电池已成为一种最有发展前途的绿色能源<sup>[3-8]</sup>。目前,全世界都面临能源问题,如何利用太阳能已成为大家关注的焦点,其中在开发高效的太阳能电池方面人们已经做了大量的研究工作<sup>[9-14]</sup>,研究证明这种能量转换中关键问题之一是如何延缓光生电子和空穴的复合,创造出长寿命的处于激发态的电子及空穴,从而在能量转换时,提高能量转换的效率。

$V_3O_8$ 具有半导体特性和层状结构,电子或离子传输容易发生,同时高氧化态的钒具有强的氧化性,容易形成多环的向多维方向延伸的敞开结构化合物,这些化合物拥有特殊的电子结构以及可控制的拓扑结构,而且层板电荷可调,是一种性能独特的主体材料,因而备受人们的关注<sup>[15-18]</sup>。当钒的价态全部为+5价时, $V_3O_8$ 的层状显示出正弦波动结构如图 4.1.所示:

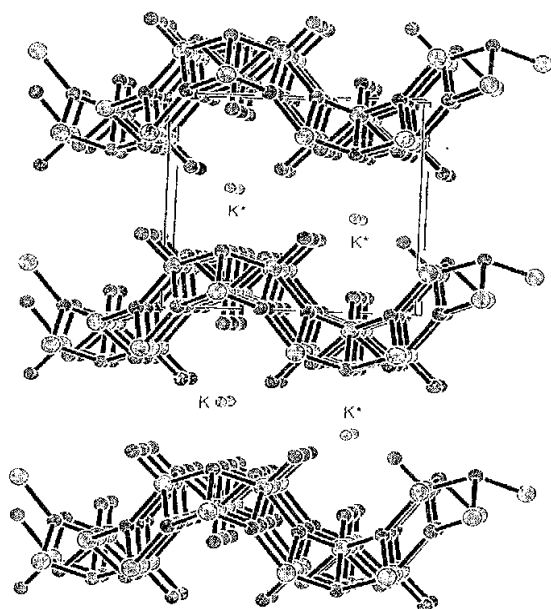


图 4.1 KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 层状结构示意图

如果 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 中的钒元素有一部分被还原时，它的层状结构将发生变化，变成平面形如图 4.2 所示，这种结构因为在嵌入或脱嵌客体分子时，所受到的阻力较小，所以更加有利于客体分子的插入。

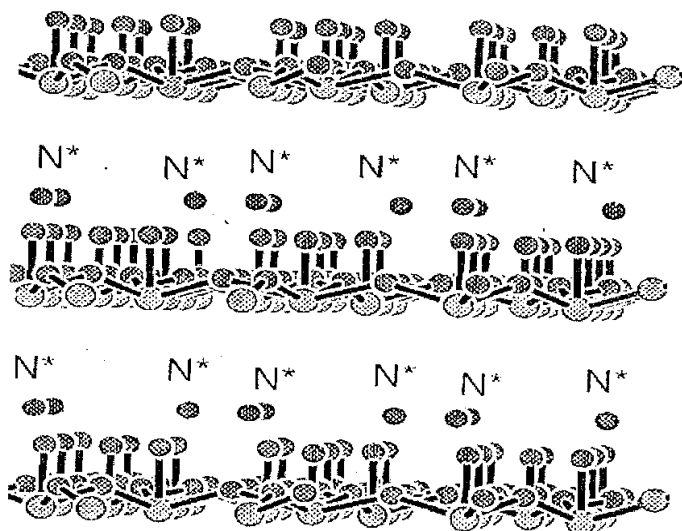


图 4.2 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 层状结构示意图



在层状的 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 主体中插入金属元素已经有许多报道如 Li<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>[19]</sup>、Na<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>[20]</sup>、KV<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>[21]</sup>、Mg(V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub><sup>[22]</sup>、Ca(V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)<sub>2</sub><sup>[23]</sup>、(Na, Li)<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>[24]</sup>、(Li, Cu)<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>[25]</sup>、Ag<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>[26]</sup>、BaV<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>[27]</sup>；但在层间插入有机客体分子未见报道。

烷基紫精由于在可见光区域有很强的吸收，容易与其它分子之间发生光电转移现象，所以可以用来作为电子受体和电子传递的有机客体<sup>[28]</sup>。这里我们选用烷基紫精作为有机客体，设想采用氧化还原和离子交换的方法，将烷基紫精插入到V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>的片层中，合成V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/烷基紫精插层复合材料，期望通过烷基紫精与V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>之间的协同效应，延长有机客体烷基紫精激发态寿命，以获得良好性能的插层复合材料。

#### § 4.2 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 与烷基紫精插层主-客体复合材料的制备

传统的合成三钒酸铵的方法是采用两步反应法，即先将五氧化二钒和过量氯化铵溶于氢氧化钠溶液中，用硼氢化钠作还原剂，再加入盐酸调节 pH 值，合成三钒酸铵(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 整个反应需要在氩气保护下进行<sup>[1]</sup>；或者先用氢气还原五氧化二钒为三氧化二钒，然后再以偏钒酸铵和三氧化二钒为原料，在水热条件下合成三钒酸铵(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>[2]</sup>，这两种方法工艺复杂，原子经济性不高。

本文中 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>与烷基紫精插层主-客体复合材料是利用氧化-还原法和离子交换法分两步合成出来的。首先，将五氧化二钒粉末和六亚甲基四胺按质量比为 1:1.2 混合均匀放入高压反应釜中，然后加入甲醇和水的混合溶液(两者的体积比为 1:1)，直到液体把那些混合粉末刚刚浸没为止。将高压反应釜密封，放在恒温干燥箱里，在 110℃ 温度下，恒温反应 3 天，取出高压反应釜，待其自然冷却至室温后打开，过滤后可以得到三钒酸铵晶体(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>。

以制备的三钒酸铵与烷基紫精碘盐 RVI<sub>2</sub>(其中 R 为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基)为反应原料，按摩尔比为 1:1.2，加入到盛有 100mL 水的烧瓶中，在 100℃ 温度下，回流 2 到 11 天，回流的过程中，溶液中逐渐有深绿色的物质形成。待反应结束后，对反应液进行过滤分离处理，并将分离得到的样品用去离子水和丙酮进行多次洗涤，然后在室温下空气中晾干，得到粉末状化合物，用这种方法我们制备了以 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 为主体，以烷基链为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基的烷基紫

精为客体的插层化合物，合成后的产物分别缩写成 MV3、EV3、PrV3、BV3、PeV3。

与传统的合成方法相比，本论文所采用的合成方法为氧化-还原法与离子交换法相结合，在反应的过程中没有副产物的生成、操作简单、产率高，表现出高原子经济性的绿色化的特征。

### § 4.3 还原态 $V_3O_8^{2-}$ 与烷基紫精插层主-客体复合材料的结构与表征

#### § 4.3.1 样品的元素分析结果

还原态  $V_3O_8^{2-}$  / 烷基紫精插层主-客体复合材料中 C、H、N 的元素分析是在德国 Elemental Analysensysteme GmbH 公司 VarioEL III 上进行测定的，插层化合物的元素分析结果如下表 4.1 所示：

表 4.1 插层化合物元素分析结果

	C (%)	H (%)	N (%)	分子式
MV3	29.6(30.9)	2.8(3.0)	5.8(6.0)	$(C_{12}H_{14}N_2)V_3O_8$
EV3	32.6(34.0)	3.4(3.7)	5.4(5.7)	$(C_{14}H_{18}N_2)V_3O_8$
PrV3	35.4(36.7)	4.1(4.3)	5.1(5.4)	$(C_{16}H_{22}N_2)V_3O_8$
BV3	38.1(39.2)	4.5(4.8)	4.9(5.1)	$(C_{18}H_{26}N_2)V_3O_8$
PeV3	40.2(41.5)	4.9(5.2)	4.5(4.8)	$(C_{20}H_{30}N_2)V_3O_8$

说明：表中括号里的数值为理论值；

从表 4.1 可以看出，插层化合物中 C、H、N 的含量实验值和理论计算值基本相符，插层化合物组成通式可记为  $(RV)V_3O_8$ 。

#### § 4.3.2 X-射线粉末衍射结果

图 4.3 为三钒酸铵和  $V_3O_8$  / 烷基紫精插层化合物的 X-射线粉末衍射谱图。

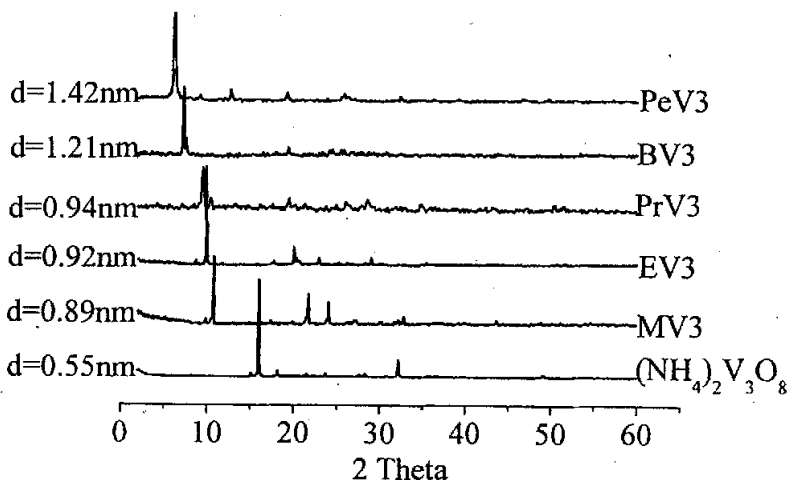


图 4.3  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ 和 $(\text{RV})\text{V}_3\text{O}_8$ 的XRD谱图

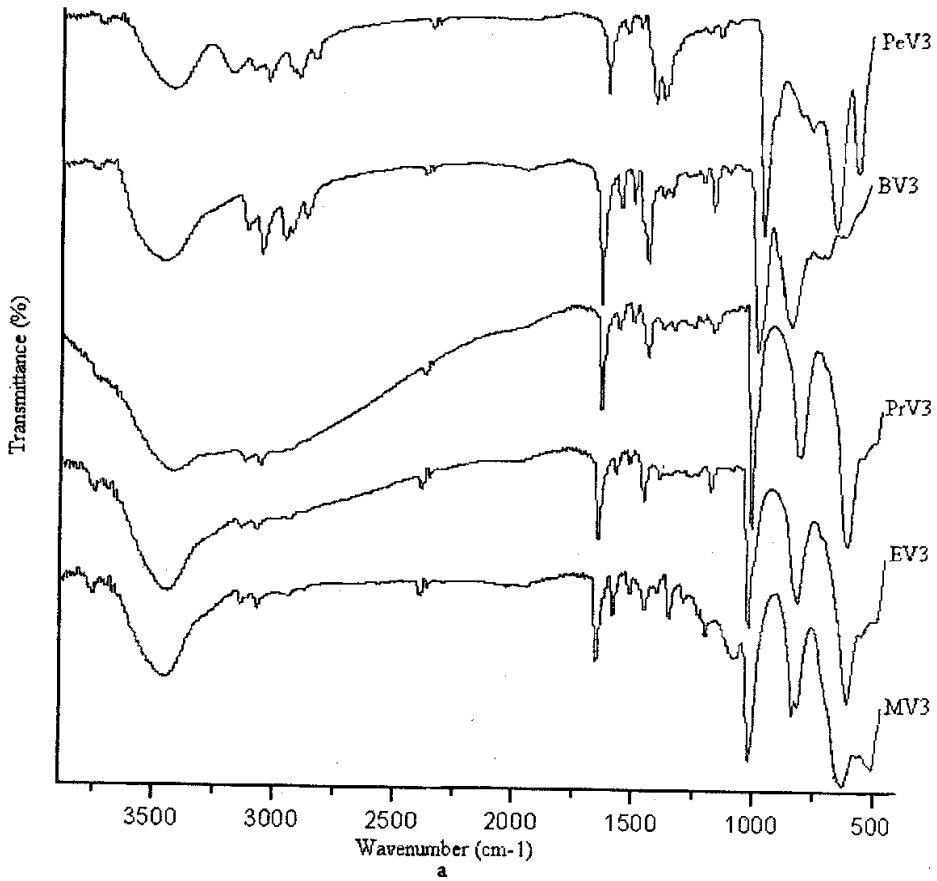
从图4.3可以看出，三钒酸铵在与烷基紫精形成插层化合物之后，XRD图谱发生了很大的变化。没有插层时，三钒酸铵的100晶面衍射峰位于 $2\theta = 17.8^\circ$ ，通过Bragg衍射方程 $2d \sin \theta = n\lambda$ 计算，可得三钒酸铵的层间距为0.55nm；但在插层化合物中相应的100晶面衍射峰位置 $2\theta$ 逐渐向低角度方向发生位移，表明插层化合物中 $\text{V}_3\text{O}_8$ 的层间距增大<sup>[29]</sup>。不同烷基直链的烷基紫精阳离子插入到 $\text{V}_3\text{O}_8$ 层间，将会表现出不同的层间距，如当烷基直链为甲基时， $\text{V}_3\text{O}_8$ 的层间距为0.89nm；当烷基直链为乙基时，层间距为0.92nm；当烷基直链为戊基时，层间距为1.42nm；从以上分析可知， $\text{V}_3\text{O}_8$ 的层间距随着烷基紫精中烷基直链的增长而增大，但层间距的增大与烷基紫精阳离子大小的变化并不成线性关系，这表明烷基紫精阳离子并不是垂直于 $\text{V}_3\text{O}_8$ 片层，也不是平行于 $\text{V}_3\text{O}_8$ 片层，而是以一定的倾斜角度位于 $\text{V}_3\text{O}_8$ 层间<sup>[30]</sup>。

另外从图 4.3 中还可看出，当烷基链比较短时，五氧化二钒的衍射峰尖锐、对称性好，表明其晶相完整；但随着烷基链的增加，在高角度区域有些衍射峰(hkl)强度变弱或者消失，而 100 晶面的衍射峰变宽且弥散；这是一种混合层状结构的表现，即插层材料中主体五氧化二钒的层状结构虽然保留，但发生向 x 或 y 轴方向的位移。另外，高角度衍射峰的数目随着烷基链的增加而减少，这些现象表明插层化合物的结晶度随着烷基紫精阳离子中烷基链的增加而降低<sup>[31]</sup>。

引起 $\text{V}_3\text{O}_8$ 层间距增大呈上述规律变化的原因主要有以下两方面：(1)烷基紫

精阳离子中碳链长短和构型；(2)烷基紫精阳离子中联吡啶环平面对 $V_3O_8$ 层板平面的倾斜角度的变化。当烷基直链中碳原子数较少时，端基碳原子在空间排布取向受吡啶环空间位阻效应明显；而当烷基链中碳原子数较多时，这种空间位阻效应减弱。

### § 4.3.3 傅立叶红外光谱结果



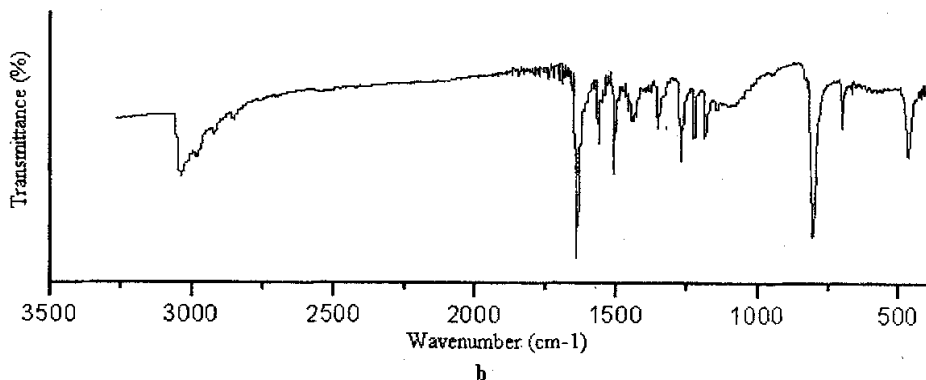
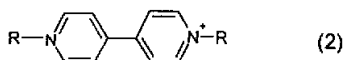


图 4.4 插层化合物(RV) V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>和甲基紫精碘盐的FT-IR谱图

从图4.4-a中可以观察到，插层化合物(RV)V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>的红外谱图都很相似，1640cm<sup>-1</sup>、1560cm<sup>-1</sup>、1500 cm<sup>-1</sup>、1450 cm<sup>-1</sup>谱带为客体分子中共轭芳香环骨架特征振动谱带。3120cm<sup>-1</sup>、3050cm<sup>-1</sup>、2925 cm<sup>-1</sup>、2855cm<sup>-1</sup>谱带分别对应于客体分子烷基紫精中吡啶环和烷基链上C-H 伸缩振动，随着烷基链中碳原子数的增加，这些谱带更加容易被观察到，此现象说明有机客体已经进入主体V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>的层间。与甲基紫精碘盐的红外谱图相比(4.4-b)，插层化合物中相关于芳香环的振动谱带的位置并没有明显的位置变化，但是谱带的相对强度发生了很大的变化，1640cm<sup>-1</sup>、1450 cm<sup>-1</sup>显著增强，1560 cm<sup>-1</sup>、1500 cm<sup>-1</sup>明显减弱。特别是1500 cm<sup>-1</sup>、1450 cm<sup>-1</sup>谱带，在甲基紫精碘盐的红外光谱中，其强度是前者大于后者；而在插层化合物中则是前者小于后者，这种变化意味着处于芳香环对位的两个取代基的电性（斥电子性或吸电子性）发生了明显的改变。因为1640cm<sup>-1</sup>谱带主要是由取代基以相反方向移动引起的分子偶极矩改变而产生的，1500 cm<sup>-1</sup>谱带是因为取代基以相同方向移动引起的分子偶极矩变化而产生的，当处于对位双取代基的电性相反时，1640cm<sup>-1</sup>谱带的相对强度增强，1500cm<sup>-1</sup>谱带相对强度减弱<sup>[32]</sup>。这些变化在插层化合物PeV<sub>3</sub>、BV<sub>3</sub>、PrV<sub>3</sub>、EV<sub>3</sub>中特别明显，而在MV<sub>3</sub>中没有那么显著，具体的原因还有待于进一步探讨。这一结论证明了本文所描述的插层化合物中主客体之间相互修饰的协同效应，有可能起到了延长客体分子激发态寿命的作用，其可能的结构式示意图如(2)所示：



烷基碳链骨架振动谱带、芳香环上碳氢键的面外弯曲振动谱带以及层状 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 骨架振动所产生的谱带均出现在 1010~400cm<sup>-1</sup> 范围内,但由于它们的位置的重叠、谱带形状和强度的差异以及主-客体间的强相互作用,使得相应的谱带不能全部被观察到。从图4.2可见,在所制备的插层化合物中只有氧-钒的骨架结构振动谱带可清晰分辨,其中 1010cm<sup>-1</sup> 对应于 V=O 伸缩振动、815cm<sup>-1</sup> V-O-V 伸缩振动、590cm<sup>-1</sup>、480cm<sup>-1</sup> 为 V-O-V 和 V=O 弯曲振动<sup>[33-35]</sup>,这些特征峰的出现说明主体 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的层状结构在插层化合物中保存完好。

#### § 4.3.4 XPS能谱研究

X 射线光电子能谱的基本原理是当一束特定能量的 X 射线辐照样品,在样品表面发生光电效应,就会产生与被测元素内层电子能级有关的具有特征能量的光电子,对这些光电子的能量分布进行分析,便得到光电子能谱图。元素的特征峰是原子壳层内能级结构的直接反映,而元素所处的化学和物理环境会造成特征峰的移动。当价电子壳层中的电子密度减小时,内壳层电子受核的吸引力增大,内层电子结合能增大;反之电子结合能减小。图 4.5 为 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 与烷基紫精形成的插层化合物(RV) V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 中 N1s、V2p 和 O1s 的 XPS 图谱。

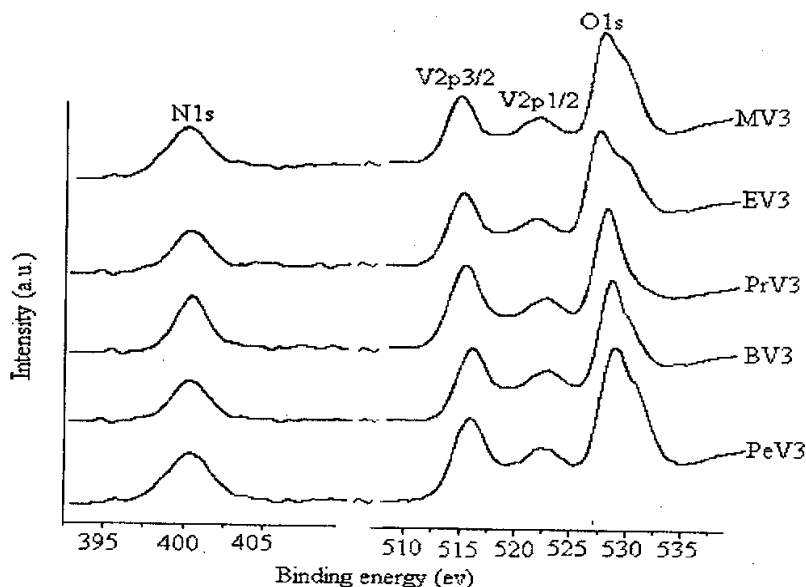


图 4.5 (RV) V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 中 N1s、V2p 和 O1s 的 XPS 图谱

从图 4.5 中可以看出, 插层化合物中所有的 Ni<sub>1s</sub>、V<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> 和 O<sub>1s</sub> 的峰因有肩峰而展宽, 呈现出非对称性现象。插层化合物(RV) V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 中, 这些特征峰最高强度位置所对应的电子结合能和半高宽分别列于表 4.2 中; O<sub>1s</sub> 和 V<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> 在不同氧化物中的结合能大小及半高宽的数值列于表 4.3 中。

表 4.2 插层化合物中 O<sub>1s</sub>、V<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> 和 Ni<sub>1s</sub> 的结合能和半高宽

Compounds		MV3	EV3	PrV3	BV3	PeV3
O <sub>1s</sub>	BE(eV)	529.4	529.3	529.4	529.3	529.2
	FWHM(eV)	2.48	2.51	2.52	2.54	2.82
V <sub>2p<sub>3/2</sub></sub>	BE(eV)	516.1	516.2	516.1	516.2	516.2
	FWHM(eV)	2.81	2.79	2.76	2.83	2.85
Ni <sub>1s</sub>	BE(eV)	400.7	400.6	400.6	400.7	400.7
	FWHM(eV)	3.31	3.15	3.12	3.24	3.41

表 4.3 O<sub>1s</sub> 和 V<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> 在不同氧化物中的结合能大小及半高宽<sup>[36]</sup>

氧化物		VO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
O <sub>1s</sub>	BE(eV)	530.0	529.8
	FWHM(eV)	2.8	1.6
V <sub>2p<sub>3/2</sub></sub>	BE(eV)	515.6	517.0
	FWHM(eV)	4.0	1.4

从这些样品XPS图谱中对应的特征峰的形状以及表4.2中的数值(特别是V<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>的结合能介于VO<sub>2</sub>和V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>中V<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>的结合能之间, 见表4.3), 可以判断插层化合物中氮、钒或氧元素可能处于不同的化学环境之中。

为了进一步确定插层化合物中钒元素不同状态的相对含量, 了解钒元素的价态分布情况, 利用分峰拟合技术, 对插层化合物(RV) V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 的 V<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> 的 XPS 图谱进行拟合, 根据拟合后的各峰面积, 求出钒元素不同状态的相对百分含量, 其结果如表 4.4 所示。

表 4.4 插层化合物中的 V2p3/2 的 XPS 图谱分峰拟合结果

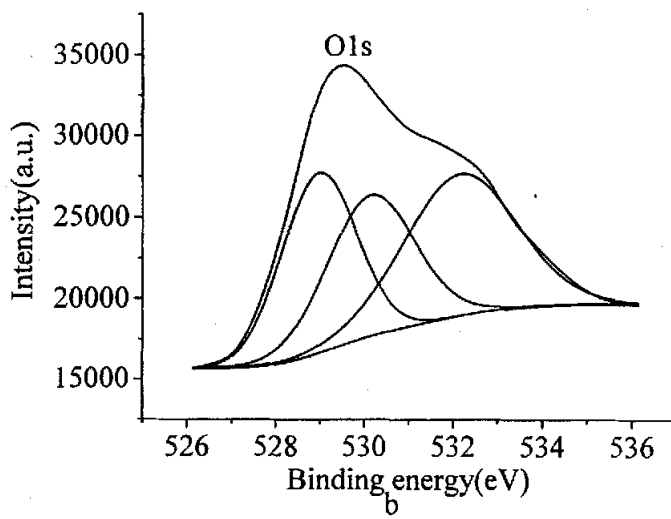
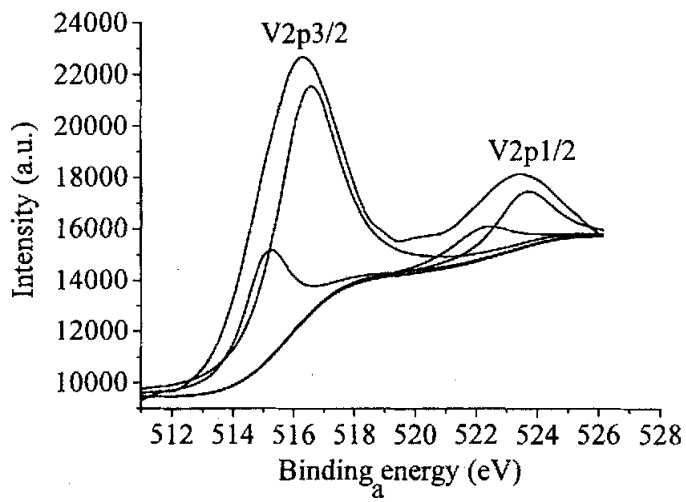
Samples	BE(eV)	FWHM(eV)	AT(%)
MV3	515.4	1.68	33.4
	516.7	1.86	66.6
EV3	515.5	1.69	32.8
	516.7	1.91	67.2
PrV3	515.5	1.71	34.1
	516.6	1.95	65.9
BV3	515.4	1.69	33.3
	516.7	1.92	66.7
PeV3	515.5	1.69	32.8
	516.8	1.94	67.2

注: BE 为结合能; FWHM 为半高峰宽; AT 为相对面积百分比。

从表 4.4 可知, 插层化合物中 V2p3/2 的结合能接近 515.5eV 和 516.7eV, 可分别归属于四价钒和五价钒的吸收峰<sup>[37]</sup>; 拟合后各峰的相对面积计算结果表明在插层化合物中四价和五价钒含量的相对比值约为 1:2, 而且这个比值随着氮原子上烷基链的增长, 没有明显变化。

这里以样品 EV3 为例, 来说明 V2p、O1s 和 N1s 图谱解析过程, 其曲线拟合的结果见图 4.6-a、4.6-b 和 4.6-c 所示。





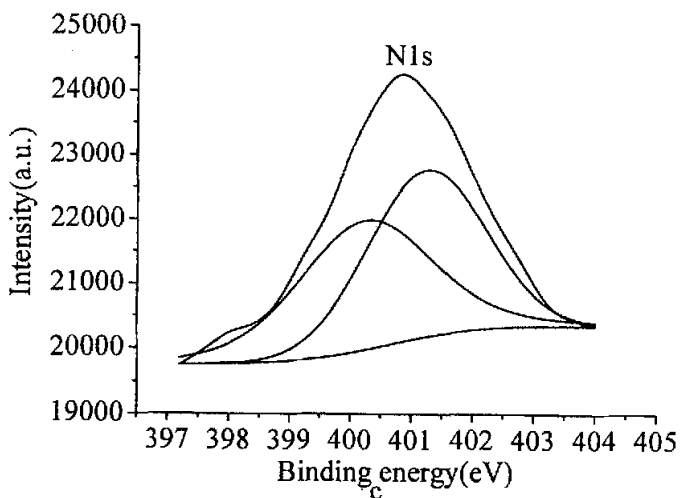


图 4.6 EV3 中 V2p、O1s 和 N1s 的 XPS 谱图及拟合曲线

从图 4.6-a 中 V2p 的 XPS 谱图的分峰分析结果可知, V2p<sub>3/2</sub> 的结合能各为 516.7eV 和 515.4eV, 分别归属于插层化合物中五价钒和四价钒的特征吸收峰, 这现象说明插层化合物中钒是以  $V^{4+}$ 、 $V^{5+}$  的混合价态存在,  $V^{4+}$  物种来源于在合成的过程中, 五氧化二钒中部分钒被六亚甲基四胺还原, 合成无机层状主体材料过程中发生了氧化还原反应。可通过离子交换法将有机客体烷基紫精阳离子引入到层板之间, 制备插层化合物。

根据图 4.6-b 分峰拟合分析结果, 我们可以判断 O1s 峰中含有三种不同化学状态的氧物种, 结合能分别为 528.9eV、530.1eV、532.2eV; 由于  $V^{4+}$  和  $V^{5+}$  之间存在电子离域, 使得只能观察到 O1s 峰出现展宽现象, 从图中看不出与  $V^{4+}$  和  $V^{5+}$  结合的三种氧的结合能之间的明显差别, 这些证明烷基紫精阳离子的引入对  $V_3O_8$  的骨架结构影响不大, 主体  $V_3O_8$  的层状结构保存完好。

EV3 中 N1s 图谱的分峰拟合结果, 说明 N1s 谱带是由两个特征吸收重叠而成的合成谱峰(见图 4.6-c), 其结合能分别为 400.2eV 和 401.2eV, 表明有机客体甲基紫精吡啶环中含有两种不同化学环境的氮原子<sup>[38]</sup>; 与甲基紫精碘盐中 N1s 的结合能相比, 结合能均有所降低, 引起这种现象的主要原因可能是主体中有少量电子转移到烷基紫精的吡啶环上。

### § 4.3.5 紫外-可见漫反射光谱

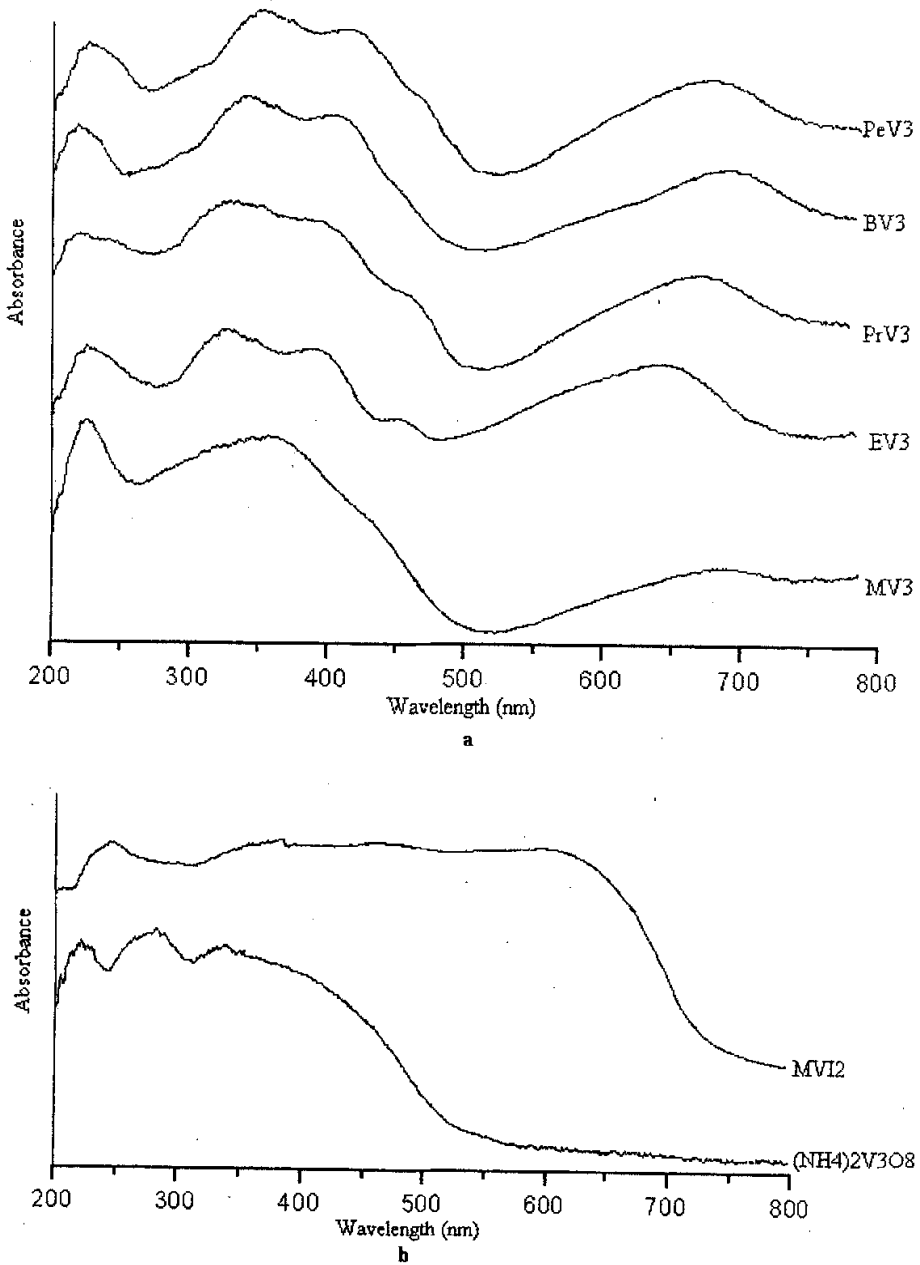


图 4.7 三钒酸铵，甲基紫精碘盐和 (RV)  $V_3O_8$  的UV-Vis DRS谱图

紫外-可见漫反射光谱不仅能表征固体材料的光响应性能，而且还是表征金属原子存在状态的有效手段，判断其配位状态。图4.7为插层化合物(RV) $V_3O_8$ 的

紫外-可见漫反射光谱。

从图4.7 中可以看出,插层化合物(RV)V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>在紫外光区和可见光区域都有较强的吸收,而且这些插层化合物的紫外-可见漫反射光谱图随着烷基链的增长,并没有明显的变化。插层化合物在200~500nm范围内的强而宽吸收谱带主要是V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>中四方锥体配位场氧与钒之间的电荷转移和烷基紫精自由基阳离子内电子跃迁共同作用的结果<sup>[39-41]</sup>,其中出现在215nm处的锐吸收谱带可能是由于四方双锥配位场的 $O \rightarrow V^{IV}$ 的电荷转移引起的<sup>[39]</sup>,300~500nm之间吸收带可归属为 $O \rightarrow V^{IV}$ 四面体配位钒的电荷转移跃迁吸收<sup>[39,40]</sup>;插层化合物在可见光区域550n~900nm之间吸收谱带宽而强的特征表明,除烷基紫精自由基阳离子内电子跃迁吸收之外,VO<sub>2</sub><sup>+</sup>离子中的 $d-d$ 电子转移和 $V^{4+} \rightarrow V^{5+}$ 的价间电荷转移吸收也可能是存在的<sup>[41-43]</sup>。与甲基紫精碘盐(MVI<sub>2</sub>)和三钒酸铵((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)的紫外-可见漫反射光谱图相比(4.7-b),这些插层化合物在200~400nm和600~800nm波段范围内吸收强度更大,特别是在可见光区域吸收强度比三钒酸铵的吸收强度大得多,拓宽了主体材料的光响应范围,这现象表明插层化合物中主、客体之间存在着协同作用,而且这种协同效应增强了插层化合物(RV)V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>在紫外和可见光区的吸收性能。

#### § 4.3.6 磁性表征结果

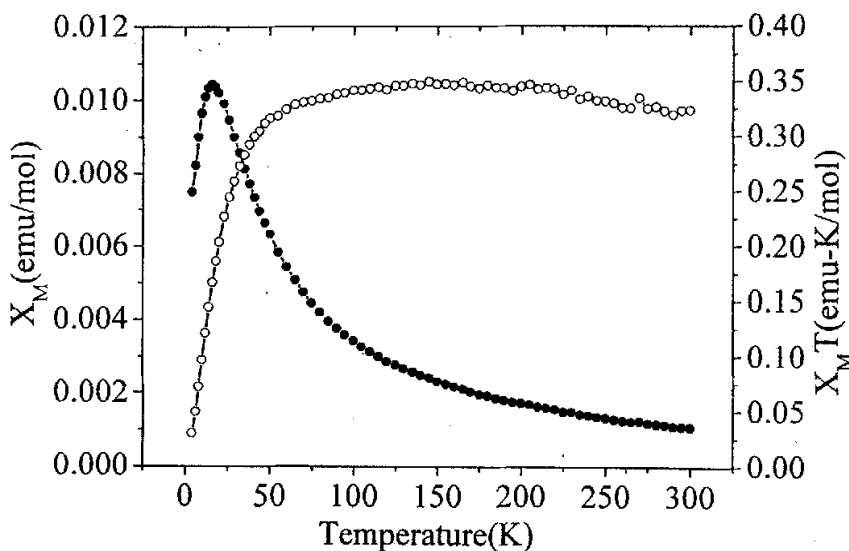


图 4.8 温度对  $\chi_M$  和  $\chi_M T$  的关系图 (样品 EV3)

从图 4.8 中可以看出, 摩尔磁化率  $\chi_M$  在温度等于 15K(奈耳温度)时达到最大值, 0.0106emu/mol; 当温度小于 15K 时, 摩尔磁化率  $\chi_M$  随着温度的升高而增大, 证明插层化合物在温度低于 15K 的情况下表现为反铁磁性; 当温度大于 15K 时, 摩尔磁化率  $\chi_M$  随着温度的升高而降低, 插层化合物表现出顺磁性。摩尔磁化率与温度的关系基本上遵循 Curie-Weiss 定律 [ $\chi_M = C_m / (T - \theta)$ ], 根据公式  $\mu_{eff} = 2.83(\chi_M \times T)^{1/2}$  计算可知, 顺磁性有效磁矩  $\mu_{eff}$  为  $1.12 \mu_B$ 。与  $V^{4+}$  纯自旋磁矩  $1.73 \mu_B$  (理论值) 相比小很多。可能是因为插层化合物中  $V^{4+}$  与相邻钒原子的作用力较强存在电子离域现象或者自旋-轨道耦合相互作用增强产生的, 也可能客体烷基紫精的正电荷促进了  $V_3O_8$  钒板层中  $V^{4+}$  的电子离域现象的发生 [44,45]。

#### § 4.4 本章小结

利用氧化-还原反应和离子交换相结合的方法，在液、固两相反应体系中，合成出一系列新颖的无机-有机插层化合物RV3(其中R为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基)。X-射线粉末衍射分析结果表明，插层化合物的层间距随着烷基紫精中烷基链的增长而增大，但其结晶度随着烷基紫精阳离子中烷基链的增加而降低。XPS表征证明了插层化合物中钒原子以 $V^{4+}$ 和 $V^{5+}$ 两种混合价态存在、氧原子处于三种不同的化学环境、氮原子处于两种不同的化学环境。紫外-可见漫反射光谱分析发现由于主、客体之间的相互作用，插层化合物在紫外和可见光区域产生特殊的光吸收性质。磁性研究的结果表明，当温度低于15K时，插层化合物RV3具有反铁磁性的有序结构；当温度高于15K时，转变为顺磁性，插层化合物RV3表现出磁无序结构。

## 参考文献

- [1] S. Petit, K. David, J. P. Doumerc, J. C. Grenier, T. Seguelong, M. Pouchard, *Solid State Chem. Cryst. Chem.*, **1998**, *1*, 517.
- [2] G. Lin, J.E. Greedan, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 499.
- [3] J.O. Besenhard, R. Schöllhorn, *J. Power Sources* **1976**, *1*, 267.
- [4] F. Bonino, S. Panero, M. Pasquali, G. Pistoia, *J. Power Sources*, **1995**, *56*, 193.
- [5] J. Gao, C.-Y. Jiang, C.-R. Wan, *J. Power Sources*, **2004**, *125*, 90.
- [6] J. Kawakita, Y. Katayama, T. Miura, T. Kishi, *Solid State Ionics*, **1998**, *107*, 145.
- [7] S. Jouanneau, A. Verbaere, D. Guyomard, *J Solid State Chem.* **2003**, *172*, 116.
- [8] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, *30*, 34.
- [9] A.Datta, A.Dube, B. Jain, A.Tiwari, P.K. Gupta, *Photochem. Photobiol.* **2002**, *75*, 488.
- [10] M. Kumbhakar, S. Nath, H. Pal, A.V. Sapre, T. Mukherjee, *J.Chem. Phys.* **2003**, *119*, 388.
- [11] K. Das, B. Jain, A. Dube, P.K. Gupta, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *401*, 185.
- [12] A.S.R. Koti, J. Taneja, N. Periasamy, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *375*, 171.
- [13] A.S.R. Koti, N. Periasamy, *J. Mater. Chem.* **2002**, *12*, 2312.
- [14] P.P. Mishra, J. Bhatnagar, A.Datta, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *386*, 158.
- [15] A. Müller, H. Reuter, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2328.
- [16] A. Müller, F. Peters, M. T. Pope et al. *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, 239.
- [17] M. Dubarry, J.Gaubicher, D. Guyomard, N. Steunou, J. Livage, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4867.
- [18] V. Legagneur, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, *Electrochimica Acta*, **2002**, *47*, 1153
- [19] M. Dubarry, J.Gaubicher, D. Guyomard, O. Durupthy, N. Steunou, J. Livage, N. Dupré C. P. Grey, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2276.
- [20] J. Kawakita, T. Miura, T. Kishi, *Solid State Ionics*, **1999**, *124*, 29.

- [21] Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, O. Tamada, *Mater. Res. Bull.*, **1997**, *32*, 59.
- [22] P. Novák, W. Scheifele, O. Haas, *J. Power Sources*, **1995**, *54*, 479.
- [23] S. Jouanneau, A. Verbaere, D. Guyomard, *J. Solid State Chem.* **2003**, *172*, 116.
- [24] G. Pistoia, G. Wang, D. Zane, *Solid State Ionics*, **1995**, *76*, 285.
- [25] P. Rozier, M. Morcrette, P. Martin, L. Laffont, J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 984.
- [26] P. Rozier, J. Galy, *J. Solid State Chem.* **1997**, *134*, 294.
- [27] Y. Oka, T. Yao, N. Yamamoto, *J. Solid State Chem.* **1995**, *117*, 407.
- [28] C.L. Bird, A.T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 49.
- [29] V. Manev, A. Momchilov, A. Nassalevska, G. Pistoia, M. Pasquali, *J. Power Sources*, **1995**, *54*, 501.
- [30] Bose, A.; He, P.-G.; Liu, C.; Ellman, B.D.; Twieg, R. J.; Huang, S.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4.
- [31] Zima, V.; Melánová, K.; Beneš, L.; Trchová, M.; Dybal, J. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 314.
- [32] 谢晶曦, *红外光谱在有机化学和药物化学中的应用*, 科学出版社, 北京, 1987, p.158.
- [33] E.P. Koval'chuk, O.V. Reshetnyak, Ya.S. Kovalyshyn, J. Błażejowski, *J. Power Sources* **2002**, *107*, 61
- [34] N. V. Kosova, S. V. Vosel, V. F. Anufrienko, N. T. Vasenin, E. T. Devyatkina, *J. Solid State Chem.* **2001**, *160*, 444.
- [35] J. Kawakita, T. Miura, T. Kishi, *Solid State Ionics* **1999**, *118*, 141.
- [36] J. Mendialdua, R. Casanova, Y. Barbaux, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **1995**, *71*, 249.
- [37] V. I. Bukhtiyarov, *Catal. Today* **2000**, *56*, 403.
- [38] R. J. Jansen, V. H. Bekkum, *Carbon*, **1995**, *33*, 1021
- [39] I. L. Botto, M.B. Vassallo, E. J. Baran, G. Minelli, *Mater. Chem. Phys.* **1997**, *50*, 267.
- [40] G. Genti, S. Perathoner, F. Trifiró, A. Aboukais, C.F. Aïssi, M. Guelton, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2617.



- [41] R. J. Mortimer *Chem Soc Rev*, **1997**, *26*, 147.
- [42] 王世铭, 黄金风, 郑瑛, 陈丽娟, 吴全发, *合成化学*, **2002**, *10*, 131.
- [43] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates* [M]. Berlin : Springer-Verlag, **1983**, P110 - 116.
- [44] L. -L. Hung, S. -L. Wang, H. -M.Kao, K. -H. Li, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3929.
- [45] Z. -M. Dai, Z. Shi, G. -H. Li, D. Zhang, W. -S. Fu, H. -Y. Jin, W. Xu, S. -H. Feng, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7396.

## 第五章 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/烷基紫精和 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/烷基紫精插层化合物 在染料降解方面的应用

### § 5.1 引言

随着经济和社会的发展,环境污染越来越成为人们关注的焦点,其中染料废水污染尤为严重。随着染料品种和数量日益增加,由各种途径进入周围环境的染料废水量又呈逐渐增加的趋势。据统计,全世界每年以废弃物形式向环境中排放染料约 60000 吨左右<sup>[1]</sup>。染料废水主要来源于印染工业和纺织工业,是主要有害工业废水之一,这些废水具有成分复杂、色度高、排放量大、毒性大、可生物降解性差的特点,严重污染环境,危害人类健康,因此染料废水已成为国内外难处理的工业废水之一,其处理技术也引起了人们的极大关注<sup>[2-5]</sup>。

目前,染料废水的处理主要有三类方法:物理方法、化学方法和生物方法。染料废水处理中常用的物理方法有吸附法、过滤法、沉淀法、气浮法等。其中又以吸附法最为常见,主要利用活性炭、树脂等吸附剂对水中溶解性有机物进行吸附,这种方法对阳离子染料、直接染料、酸性染料、活性染料等水溶性染料具有良好的富集性能,但它不能去除水中的胶体和疏水性染料,主要用于废水的预处理<sup>[6]</sup>。随着科学技术的发展,新的物理方法如磁分离法等也被逐渐的应用于水处理领域。染料降解常用的化学方法主要包括混凝法、化学氧化法、光催化氧化、超声波降解等方法<sup>[7-14]</sup>,这几种方法是目前文献报道最多的废水处理技术。几种方法各有利弊,混凝法的主要优点是工程投资少、处理量大、对疏水性染料降解效率很高,但对亲水性染料的脱色效果差、COD 去除率低。此外,生成大量的泥渣且脱水困难也是影响该方法广泛应用的主要原因之一。化学氧化法是印染废水脱色的主要方法之一,是利用各种氧化手段将染料发色基团破坏而脱色。按氧化剂和氧化条件的不同,可将化学氧化法分为:臭氧氧化法、芬顿试剂氧化法和深度氧化法<sup>[15,16]</sup>。(1)臭氧氧化法:由于废水排放标准的提高,目前国内外都很重视采用臭氧氧化法进行印染废水脱色。臭氧能将不饱和发色基团的化学键打开,生成分子量较小的物质达到脱色的目的。臭氧氧化法对活性染料、阳离子染

在室温下, 催化剂(BV<sub>2</sub>)浓度为 0.1g/L, 乙醇含量为 3%, 采用以上光源对浓度为 20mg/L 的靛红溶液进行了降解实验, 得到如下结果。

表 5.1 不同光源对靛红降解的结果

光源		1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h
13W 紫外灯	无 cat	19.2	19.3	19.5	19.6	19.7	20.1	20.2	20.4
	有 cat	45.1	72.1	86.2	90.2	92.1	96.3	97.7	99.3
500W 卤钨灯	无 cat	18.6	18.7	18.8	23.1	23.2	23.5	23.8	24.1
	有 cat	18.9	19.1	19.2	21.3	23.5	24.3	24.6	25.1

注: 表中的数值为降解率, 单位为(%)

由表可以看出, 在没有催化剂的情况下, 以太阳光、13W 紫外灯、500W 卤钨灯为光源时, 靛红溶液基本上没有降解; 在有催化剂 BV<sub>2</sub>, 催化剂浓度为 0.1g/L 的情况下, 以 500W 卤钨灯为光源对靛红没有明显降解效果, 但以 13W 紫外灯为光源时, 靛红降解率达到 100%, 这可能是因为催化剂在紫外光的作用下被活化, 产生光生电子和空穴, 使靛红进一步发生降解。这些实验结果表明, 插层化合物在 13W 主波长为 365nm 的紫外光照射下, 对靛红有很好的降解效果, 是一种良好的光催化材料。与文献中报道的相关染料降解反应所采用光源相比<sup>[26,27]</sup>, 本实验中所采用的光源功率低得多, 大幅度降低了反应的总能耗, 节省了能源。产生这种现象的原因可能是烷基紫精与五氧化二钒之间的相互修饰的协同效应, 起到延长激发态分子的寿命, 更加有利于靛红的降解。

### 5.2.2 溶剂的影响

在光催化反应中, 不同的溶剂对反应速率、反应机理、反应产物的分配有较大影响。由于本实验研究的是染料的降解, 所以主要是以水为溶剂进行。但是工业生产产生的染料废水中除水之外往往还有其它有机物质的存在, 而这些物质的存在极有可能改变染料的降解速率。这里我们通过向溶液中加入少量的有机溶剂如乙醇、丙酮等来考察靛红降解情况。

反应，而且光的波粒二相性导致光化学反应是一种“量子”或“阈”反应，因此，光化学研究中首先遇到的问题是针对光催化反应体系选择合适的光源。

本实验分别采用了太阳光、500W 的管形照明卤钨灯、13W 主波长为 365nm 紫外灯和 250W 高压汞灯为光源，对靛红降解实验进行了研究。其中太阳光中包含 5% 的紫外光；500W 卤钨灯、250W 紫外线高压汞灯和 13W 的紫外灯相对光谱能量的分布如下图所示：

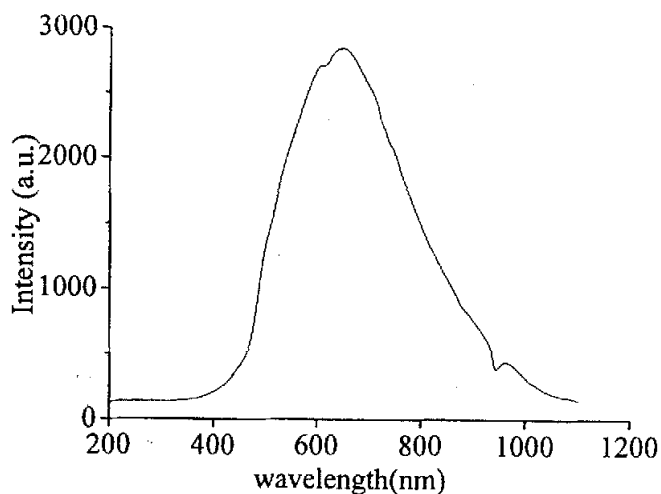


图 5.1 500W 卤钨灯的相对光谱能量分布

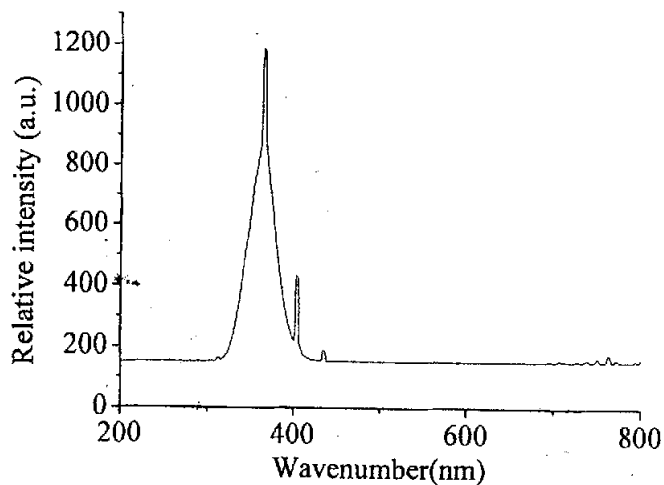


图 5.2 13W 紫外灯的相对光谱能量分布

料、酸性染料和直接染料等水溶性染料的脱色速度快、效果好，但对分散染料、还原染料、硫化染料等疏水性染料的脱色速度慢、效果差且臭氧用量大。臭氧氧化法的优点是不生成污泥和二次污染，而且臭氧发生器简单紧凑、占地少，容易实现自动化控制。缺点是处理成本高，不适合大流量废水的处理。(2)芬顿试剂氧化法是利用芬顿试剂(即： $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$ )产生的强氧化性游离基， $\cdot\text{OH}$ ，使染料分子断键而脱色。优点是流程简单、操作方便、处理效果好。缺点是处理的染料废水要求是强酸或弱酸性，使用范围窄，腐蚀设备。(3)深度氧化法主要包括湿式空气氧化法、超临界水氧化法及焚烧法。这种方法氧化效果很好，但通常需要高温的反应条件，能耗比较大。生物处理法虽然已广泛应用于生活污水和工业废水的处理，但却以牺牲大量稀释水为代价，而且处理时间长、设备占地面积大，对难生物降解的毒性较大的有机废水处理效果差。

光催化氧化法是利用光激发半导体空穴产生电子-空穴对，这些电子-空穴对迁移到催化剂表面后，产生氧化活性极强的羟基自由基，这些活性自由基被底物捕获后发生作用，可将脂肪族碳链氧化为醇、醛、酸，最后脱羧生成 $\text{CO}_2$ 。对于芳香族化合物， $\cdot\text{OH}$ 自由基首先将苯环羟基化，然后与 $\text{O}_2$ 作用生成苯环上的过氧化自由基，进而开环生成脂肪族化合物，并随着氧化程度的加深，碳链逐步断裂，最终产物为 $\text{CO}_2$  [17-25]。由于光催化氧化效率较高，无二次污染，所以光催化氧化法是一种很有发展前景的污水处理方法。这里我们选取 $\text{V}_2\text{O}_5$ /烷基紫精、 $\text{V}_3\text{O}_8$ /烷基紫精形成的有机-无机插层化合物为光催化剂，对靛红等染料的光催化降解进行了详细地研究，考察了这些新型光催化剂对染料降解的影响并对其降解机理进行了初步探讨。

## § 5.2 $\text{V}_2\text{O}_5$ /烷基紫精和 $\text{V}_3\text{O}_8$ /烷基紫精插层化合物对靛红的光催化降解

### 5.2.1 光源的影响

根据光化学反应第一定律，只有被物质吸收的光才能诱发该物质发生光化学

表 2 不同溶剂对靛红降解的结果

不同溶剂	反 应 时 间							
	1h	2h	3h	4h	5h	6h	7h	8h
水	19.2	19.3	19.5	19.6	19.7	20.1	20.2	20.4
水+乙醇	45.1	72.1	86.2	90.2	92.1	96.3	97.7	99.3
水+丙酮	25.1	26.3	27.4	27.6	28.2	29.3	29.4	29.4

注：表中的数值为降解率，单位为(%)。实验条件：室温，催化剂  $BV_2$  浓度为 0.1g/L，乙醇含量为 3%，丙酮含量 3%，13W 的紫外灯为光源，靛红溶液浓度 20mg/L。

从表 2 中的实验结果可以看出，在靛红溶液中加入少量的乙醇可以很大程度上加快靛红降解速率，但丙酮的加入对靛红的降解速率并没有提高。

### 5.2.3 乙醇含量的影响

从前面提到的实验结果可知，乙醇对靛红降解速率有较大影响，少量乙醇的加入会较大的影响乙醇的降解速率。

在室温下，催化剂  $BV_2$  浓度为 0.1g/L，靛红溶液浓度为 20mg/L 时，采用 13W 紫外灯为光源，对乙醇的含量对靛红溶液降解的影响进行了研究。实验中乙醇含量分别为 1%，2%，3%，4%，5%。结果见图 5.3。

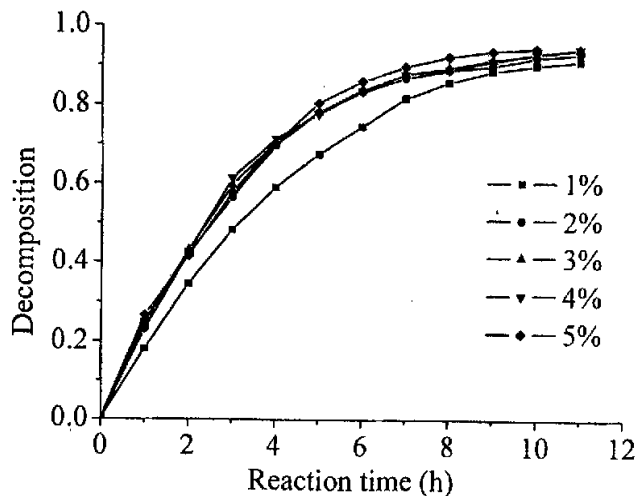


图 5.3 乙醇含量对靛红溶液降解的影响( $BV_2$ )

由图 5.3 可以看出, 与乙醇含量为 1% 时相比, 溶液中乙醇含量增大时, 降解速率有少许加快, 但降解速率并不随乙醇含量的增加而线性增大。当乙醇含量从 2% 增大到 5% 时, 靛红溶液的降解速率基本保持恒定。由此我们可以推断, 在靛红降解过程中, 乙醇所起的作用并不是作为反应物而参加反应, 而可能是改变了靛红或反应中间体在催化剂表面的吸附或脱附。

为验证乙醇在靛红光催化降解中所起的是否是改变反应物在催化剂上的吸收的作用, 我们又改变催化剂进行了如下实验。在室温下, 采用  $\text{PeV}_2$  为催化剂在 13W 光源的照射下对浓度为 20mg/L 的靛红溶液进行了光催化降解实验。实验所采用的靛红溶液中乙醇的含量分别为 5%, 10%, 20%。实验结果见图 5.4。由图 5.4 可以看出, 当乙醇的浓度为 10% 和 20% 时, 靛红的降解速率与反应时间关系图几乎完全一致, 这也验证了我们以前的假设: 乙醇在整个反应中并不是作为反应物参加反应, 而可能是改变了靛红或反应中间体在催化剂表面的吸附或脱附, 从而提高了靛红的降解速率。

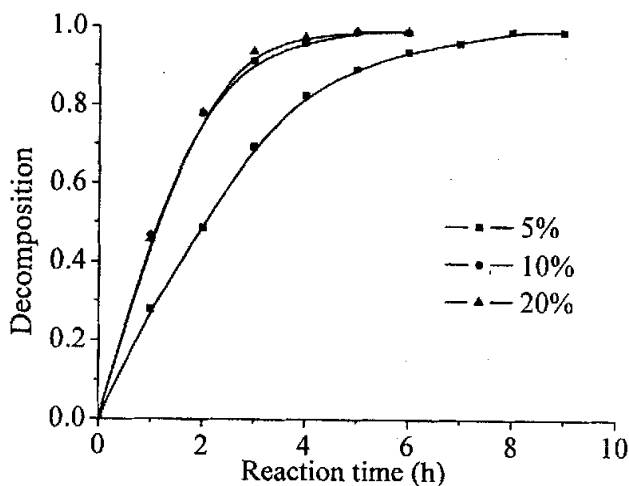


图 5.4 乙醇含量对靛红溶液降解的影响( $\text{PeV}_2$ )

#### 5.2.4 不同催化剂的影响

图 5.5 是  $\text{V}_2\text{O}_5$ /烷基紫精形成的插层化合物作为光催化剂时, 靛红的降解速率随时间的关系曲线。实验条件: 在常温常压下, 靛红的浓度为 20mg/L, 乙醇

含量为 3%，催化剂浓度 0.10g/L，光源 13W 主波长为 365nm 的紫外灯。

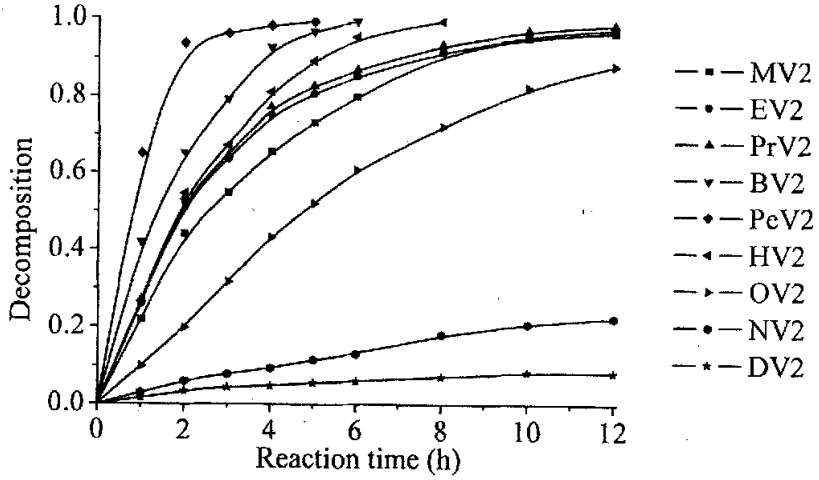


图 5.5 RV<sub>2</sub> 系列催化剂对靛红溶液降解的影响

从图 5.5 中可以看出，烷基链不同的烷基紫精与五氧化二钒形成的插层化合物，对靛红的溶液降解速率不同。为了对它们之间的变化进行详细的分析，我们选取反应时间为 4 小时靛红降解速率，列出了靛红降解速率与不同催化剂之间的关系图，如图 5.6 所示：

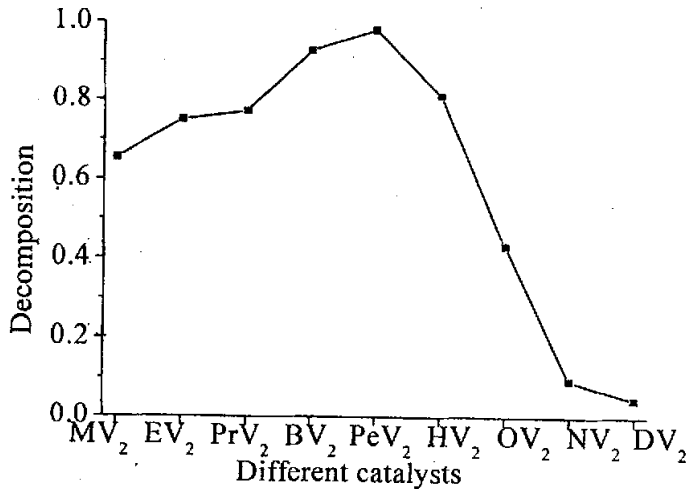


图 5.6 反应时间为 4 小时，RV<sub>2</sub> 系列催化剂对靛红溶液降解的影响



从图 5.6 可以看出, 随着烷基紫精中碳原子数的增加, 靛红降解速率呈现先增加后降低的趋势。当采用 MV<sub>2</sub> 催化剂时, 4 小时靛红降解率为 65.4%。当烷基紫精碳链 R 中碳原子数从 1 到 5 逐渐增大(即催化剂从 MV<sub>2</sub> 变为 PeV<sub>2</sub>)时, 靛红溶液降解率是逐渐增大的。当采用 PeV<sub>2</sub> 催化剂时, 靛红的降解率达到最大为 98%。但当烷基紫精碳链 R 中碳原子数从 5 继续增大时, 靛红溶液的降解速率逐渐降低。当采用 DV<sub>2</sub> 为催化剂时, 4 小时靛红溶液的降解率仅为 4.8%。这可能是因为随着烷基紫精碳链 R 的逐渐增长(当碳原子数大于 6 时), 插层化合物表现出疏水性, 反应时形成两个界面, 分子传递和光子传递都比较困难, 从而导致靛红的降解率下降。

此外我们还研究了 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/烷基紫精插层化合物作为催化剂时, 对靛红溶液的降解情况, 实验条件与 PeV<sub>2</sub> 催化剂相同, 其降解率与反应时间的关系图如 5.7 所示。从图 5.7 中可以看出 V<sub>3</sub> 系列催化剂对靛红也有较好的降解效果, 但降解性能没有 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/烷基紫精插层材料的好。

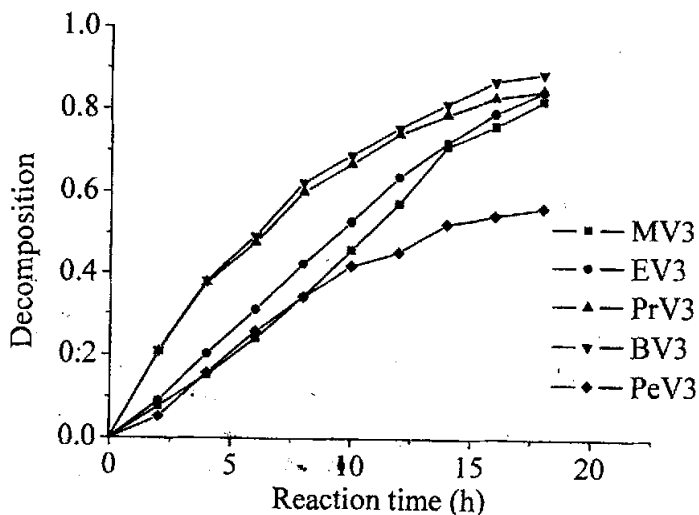


图 5.7 RV<sub>3</sub> 系列催化剂对靛红溶液降解的影响

### 5.2.5 催化剂浓度的影响

图 5.8 是催化剂用量与靛红降解随时间的关系曲线, 图 5.9 为反应时间为 2

小时时, 催化剂用量与靛红降解率之间的关系图。实验条件为室温, 靛红的浓度为 20mg/L, 乙醇的含量为 3%, 催化剂为 BV<sub>2</sub>, 光源 13W 主波长为 365nm 的紫外灯。

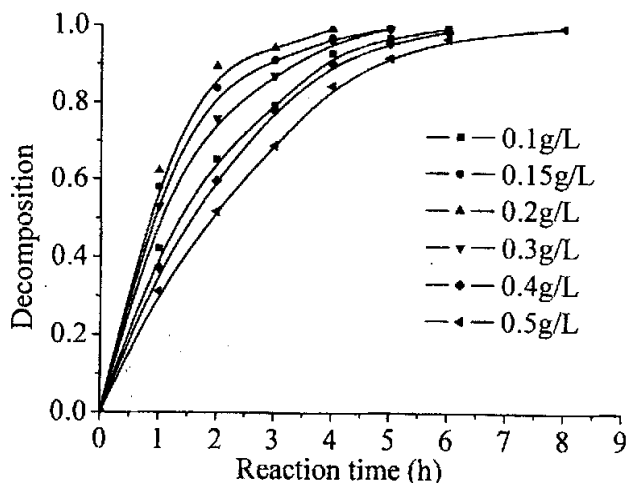


图 5.8 催化剂用量对靛红溶液降解的影响

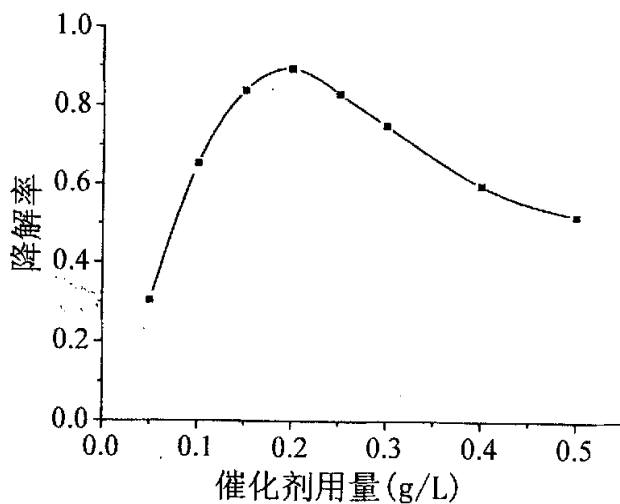


图 5.9 催化剂用量对靛红溶液降解的影响(t=2h)

从图 5.8 和 5.9 中可以看出, 随催化剂用量的增加, 靛红的降解率逐渐增大; 当催化剂的用量为 0.20g 时, 靛红的降解率达到最大; 继续增加催化剂的用量,

靛红的降解率有所下降。这是因为当催化剂的用量较少时, 催化剂吸收光子将光能有效地转变为化学能; 但催化剂的用量过多时, 一方面催化剂对入射产生一定的遮蔽作用, 从而使光子到达催化剂表面数量减少, 导致染料的光催化降解率下降; 另一方面当催化剂浓度较大时, 催化剂颗粒之间的碰撞摩擦作用加大, 缩短了催化剂的寿命<sup>[28-30]</sup>。由此可以看出, 催化剂的用量并不是越多越好, 而是存在一个最佳值, 并且该最佳值与反应器的构成、不同的原料液及催化剂等实验条件有关<sup>[31]</sup>。

### 5.2.6 反应物浓度的影响

为了确定反应的初始浓度对光催化降解率的影响, 我们在其它实验条件相同的情况下: 催化剂 BV<sub>2</sub> 浓度为 0.10g/L, 乙醇的含量为 3%, 光源 13W 主波长为 365nm 的紫外灯, 研究了靛红浓度为 10mg/L, 20mg/L, 30mg/L, 40mg/L 降解率与反应时间的关系, 其详细情况如图 5.10 所示:

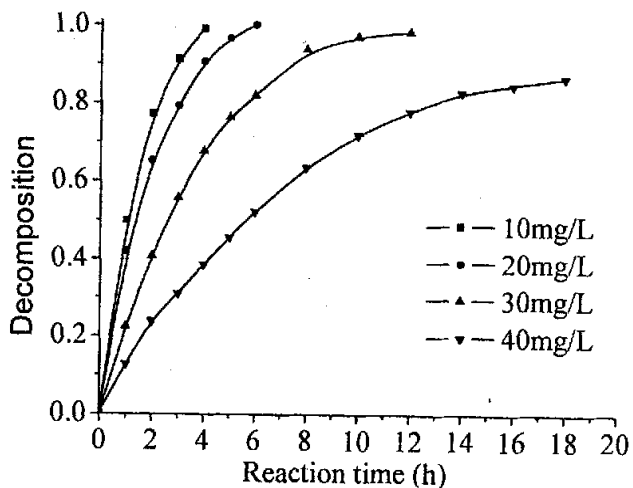


图 5.10 靛红溶液浓度对靛红溶液降解的影响

从图 5.10 中可以看出, 在相同的时间内, 随着反应物浓度的增加, 靛红的降解率逐渐下降; 达到相同的降解率所需要的时间越长。这可能是因为催化剂在光照的作用下, 单位时间内产生的光生电子和空穴的总数量是一定的, 经计算在相

同的时间内, 靛红降解的总量并没有发生多大变化, 这种现象表明无论是在高浓度或是低浓度的靛红溶液中, 催化剂都有较高的活性。因此, 光催化氧化法一般适宜处理较低浓度的溶液。在实际应用中, 选择适当的溶液初始浓度, 应主要从处理工艺的经济角度综合考虑。因为初始浓度过低, 尽管溶液去除率快, 但污染物去除总量低, 不能充分发挥光催化反应体系的降解能力; 如果初始浓度过高, 反应时间又太长, 总能耗较大。

### 5.2.7 反应温度的影响和靛红降解的反应动力学研究

我们为了进一步研究靛红的光催化降解的反应动力学, 做了在不同的温度下, 靛红降解率与反应时间的实验。实验条件如下: 靛红的浓度为 20mg/L, 乙醇的含量为 3%, 催化剂为  $BV_2$ , 催化剂浓度为 0.10mg/L, 光源 13W 主波长为 365nm 的紫外灯, 温度分别为 10℃, 20℃, 25℃, 30℃, 40℃。实验结果如图 5.11 所示:

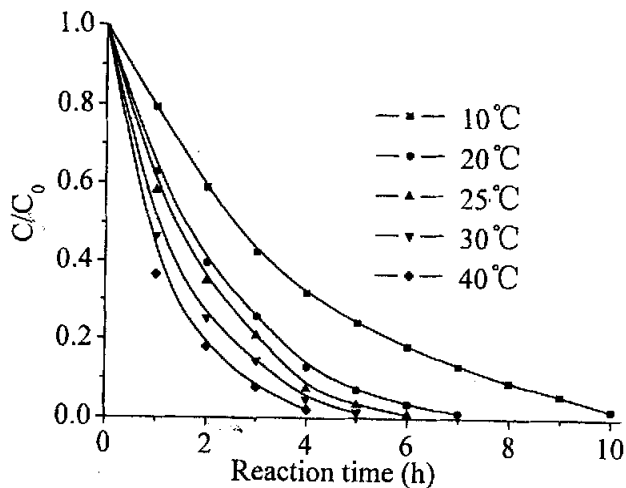


图 5.11 反应温度对靛红溶液降解的影响

从图 5.11 中可知, 反应温度越高, 在相同的时间内靛红降解率越高, 达到完全降解的时间越短。为了确定靛红的降解级数, 根据图 5.11 数据, 对  $\ln(C_0/C_t)$  与反应时间  $t$  作图, 结果如图 5.12 所示:

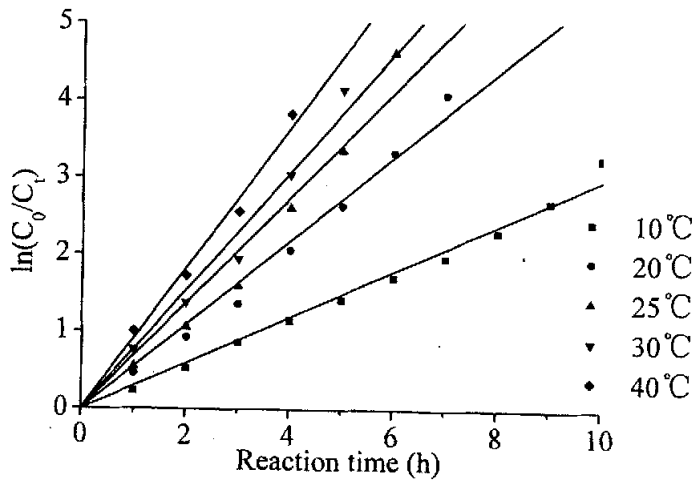


图 5.12 不同温度下  $\ln(C_0/C_t)$  与反应时间  $t$  的关系图

根据图 5.12 的结果可知,  $\ln(C_0/C_t)$  与反应时间  $t$  之间呈现良好的直线关系, 其速率方程可表示为:  $\ln(C_0/C_t) = k_1 t$ 。由此证明靛红的光催化降解反应为一级反应, 其中  $C_0$  和  $C_t$  分别代表靛红的初始浓度和  $t$  时刻靛红的浓度。通过  $\ln(C_0/C_t)$  与  $t$  的线性回归方程, 可以求出不同温度下,  $BV_2$  催化剂光催化降解靛红时的表观一级速率常数  $k_1$ 、半衰期  $t_{1/2}$  等参数, 结果见表 3:

表 3 靛红在不同温度下光降解的一级动力学参数

T/K	283.15	293.15	298.15	303.15	313.15
$k_1/h^{-1}$	0.3057	0.5442	0.6832	0.7664	0.9123
$t_{1/2}/h$	2.26	1.27	1.01	0.90	0.76

为了计算靛红降解的活化能  $E_a$ , 根据表 3 数据, 对  $\ln k$  和  $1/T$  作图, 结果见图 5.13 所示。根据阿累尼乌斯经验公式:  $\ln k = B - E_a/RT$ , 由公式可知,  $\ln k - 1/T$  图的斜率即为:  $E_a/R$ 。

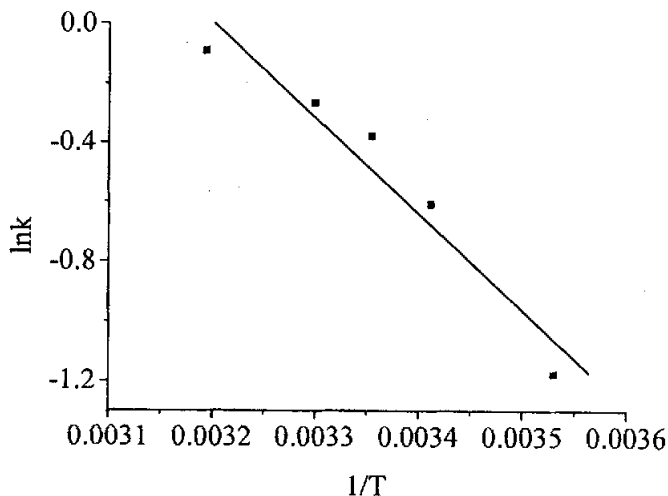


图 5.13  $\ln k$  与  $1/T$  的关系

对  $\ln k - 1/T$  数据进行线性回归分析, 即可得图 5.13 中直线的方程为  $\ln k = 10.33 - 3226.81/T$ , 其中  $B = 10.33$ ,  $-3226.81 = -E_a/R$ , 由此可以求出, 靛红降解的表现活化能为  $E_a = 26.8 \text{ KJ/mol}$ 。

### 5.2.8 靛红降解机理推测

在多数文献中, 光降解反应是以 Langmiur-Hinshelwood 动力学模型<sup>[32,33]</sup>为基础来解释降解机理的。Langmiur-Hinshelwood 动力学模型是建立在以下几个假设的基础上的:

① 光催化氧化是通过光催化剂上吸附的羟基自由基  $\cdot\text{OH}$  来攻击同样吸附在催化剂上的有机污染物来实现的, 并且羟基与有机污染物的表面氧化反应是速率限制步骤;

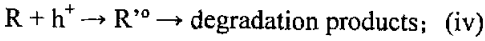
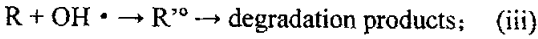
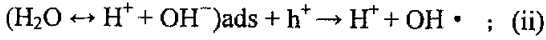
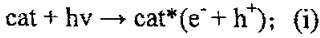
② 光生空穴  $\text{h}^+$  与  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{OH}^-$  结合, 将  $\text{OH}^-$  或  $\text{H}_2\text{O}$  氧化成自由基的过程是一个可逆的过程;

③ 可以与空穴结合的  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{OH}^-$  的浓度要远远高于空穴的浓度;

④ 稳态下羟基自由基的浓度是恒定的;

⑥ 稳态下空穴的浓度也是恒定的。

根据相关文献的报道<sup>[34,35]</sup>, 我们可以假设以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/烷基紫精插层化合物为催化剂的靛红降解光催化反应是由下面几个基本反应组成的:



其中(i)为光激发催化剂产生光生电子和光生空穴的步骤, (ii)为光生空穴 h<sup>+</sup> 与 H<sub>2</sub>O 或 OH<sup>-</sup> 结合生成羟基自由基, (iii)为自由基氧化有机污染物, (iv)为光生空穴直接氧化有机污染物。

根据 Langmiur-Hinshelwood 动力学模型, 可得到降解速率公式:

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1 + KC}$$

因为 KC ≪ 1, 可以忽略分母中的 KC, 并对上式微分, 可得到

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kKt = k_{app}t$$

其 r 为染料降解速率(mg · L<sup>-1</sup> · min<sup>-1</sup>), C<sub>0</sub> 为染料的初始浓度(mg · L<sup>-1</sup>), C 为光照一定时间染料的浓度(mg · L<sup>-1</sup>), t 为光照时间(min), k 为降解反应速率常数(min<sup>-1</sup>), K 为染料在光催化剂上的吸附系数。

由 § 5.2.10 动力学研究可知, 靛红降解符合一级反应动力学方程, 因而可以用 Langmiur-Hinshelwood 动力学模型来解释其机理。

靛红的结构式如下:

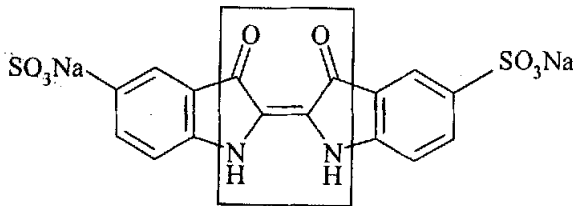


图 5.14 靛红的结构式 (□: 发色基团)

靛红分子中□内部分为发色基团, -SO<sub>3</sub>Na 为助色基团。分子内的共轭结构能吸收波长较长的光, 因此可认为光催化降解染料反应包括光催化反应和直接光分解反应两部分。

理论上我们可以推测, 光催化体系中产生的 h<sup>+</sup>、·OH 和 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup><sup>[36,37]</sup> 等强氧化





在本论文靛红的降解实验中,我们检测到 3、4、7 这三种中间体,其它的中间体或产物并没有检测到。根据上述的反应机理图,可以推测本实验中靛红溶于水后,先生成 1,在催化剂和光的作用下生成中间体 2 和 3,然后中间体氧化变成 4,中间体 4 再进一步分解成产物中间体 5,6,7,最终降解变成 CO<sub>2</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>等无机产物。当然靛红降解可能有其它的降解途径,在降解的过程中生成其它的中间产物,这些都有待于进一步的研究。

### § 5.3 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/烷基紫精插层化合物对其它染料的降解

除靛红外,还利用 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/烷基紫精插层化合物为催化剂,采用 250W 高压汞灯为光源,对其它染料进行了光催化降解。这些染料包括亚甲基蓝、甲基橙、阳离子黄、柠檬黄、碱性品红、罗丹明、茜素红、酸性品红等染料。

亚甲基蓝(Methylene Blue),又名碱性湖蓝、盐基湖蓝。深绿色有铜光的柱状晶体或结晶粉末,无臭。溶于水或乙醇、氯仿,不溶于乙醚。化学分析上用作试剂和指示剂。工业上用其与氯化锌的复盐染棉、麻、纸张、皮革,并用于制色淀和墨水等。

甲基橙(Methyl Orange),橙黄色的鳞状晶体或粉末。稍溶于水而呈黄色。不溶于乙醇。用作 pH 值指示剂,变色范围为 pH 值 3.1~4.4,由红色变黄色。也用作酸碱滴定的指示剂。

阳离子黄 X-8GL(Cationic Yellow X-8GL),桔黄色粉末,易溶于水。一种杂环系的次甲基型阳离子染料。有良好的耐晒、耐洗牢度。用于腈纶及其混纺织物的染色和印花。

柠檬黄(Tartrazine),橙黄色粉末。溶于水呈黄色,其水溶液遇硫酸、硝酸、盐酸及氢氧化钠仍呈黄色。一种偶氮型酸性染料。主要用于食品、饮料、药品及化妆品的着色,也用于羊毛、蚕丝的染色及制造色淀。

碱性品红(Fuchsin Basic),深红色块状。溶于水成深红色溶液,易溶于乙醇。用于染棉、人造纤维、麦秆、纸张、皮革、羽毛、脂肪等,也用于制造色淀。

罗丹明 B(Rhodamine B),又名碱性玫瑰精;盐基玫瑰精 B;玫瑰精。红紫色粉末或绿色晶体。易溶于水成玫瑰红色溶液,鲜艳美观,稀释时有荧光。主要用

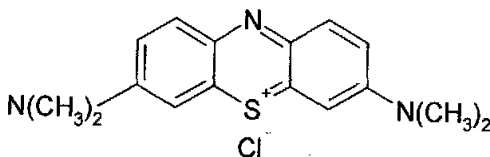
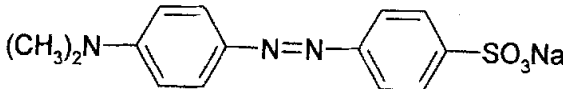
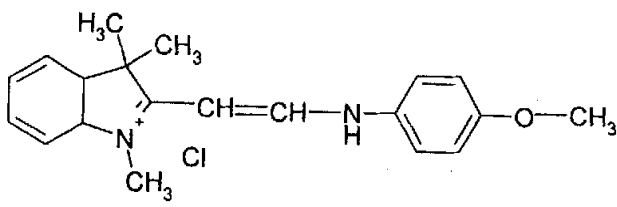
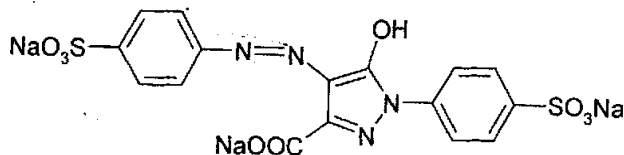
于纸张和化妆品的着色，也用于制色淀和染蚕丝。

茜素红(Alizarin S)，棕黄色粉末，易溶于水，用作染羊毛织物及颜料。用作 pH 值指示剂，第一变色范围为 pH 值 3.7~5.2，由黄色变紫色，第二变色范围为 pH 值 10.0~12.0，由紫色变淡黄色。也用作酸碱滴定的指示剂。

酸性品红(Fuchsin Acid)，酸性染料，呈红色粉末状，能溶于水，略溶于酒精。

以上这八种染料的结构式、分子量及最大吸收波长如表 6 所示：

表 6 八种染料结构式、分子量及最大吸收波长

染料	结构式	分子量	$\lambda_{\max}/\text{nm}$
亚甲基蓝		315.5	660
甲基橙		327.34	465
阳离子黄		342.5	418
柠檬黄		529	428

碱性 品红		229.5	542
罗丹 明		479.28	554
茜素 红		360.28	520
酸性 品红		585.58	544

对浓度为 20mg/L 的亚甲基蓝、甲基橙、阳离子黄、柠檬黄、碱性品红、罗丹明、茜素红、酸性品红等染料溶液进行光催化降解，催化剂浓度为 0.10g/L，反应 8 小时后，实验结果如表 9 所示。

表 9 染料的光催化降解结果

染料	降解率 (%)	催化剂
亚甲基蓝	79.7	PeV <sub>2</sub>
甲基橙	79.5	PeV <sub>2</sub>
阳离子黄	89.2	PeV <sub>2</sub>
柠檬黄	90.2	PeV <sub>2</sub>
碱性品红	87.9	PeV <sub>2</sub>
罗丹明	73.8	PeV <sub>2</sub>
茜素红	79.9	PeV <sub>2</sub>
酸性品红	82.5	PeV <sub>2</sub>

从表 9 中的数据可以看出, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/烷基紫精插层化合物对上述八种染料都有一定的降解,但在相同的时间内,各种染料的降解率有所差别。其中对柠檬黄有较好的降解效果,可达 90.2%,而在相同的条件下,罗丹明的降解率为 73.8%。引起上述变化的原因一方面可能与染料本身的分子结构有关,另一方面也可能和催化剂在光的照射下与染料分子之间的相互作用有关。

## § 5.4 本章小结

以 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/烷基紫精、V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/烷基紫精形成的插层化合物为光催化剂,在选定的条件下,对靛红等染料有很好的降解效果,在相同的条件下, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/烷基紫精比 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/烷基紫精插层化合物光催化性能好。与文献中有关靛红的光催化降解所采用的实验条件相比,本论文中所用的光源功率低很多,文献中大多数是用 250W 的高压汞灯作为光源,本论文用得是 13W 的紫外光,在 5 个小时左右,靛红的降解率能达到 99% 以上,这样在进行染料降解时,可以大幅度地节省能源。另一方面催化剂的浓度也比文献中的低许多,文献中多数是采用催化剂的浓度为 0.50~2.0g/L,而本论文所用的浓度为 0.10g/L,在相同的实验条件下催化剂的用量较少,降低了成本。通过实验发现, PeV<sub>2</sub> 在这些反应中是最好的催化剂,当靛红的浓度为 20mg/L,催化剂浓度为 0.10g/L,13W 的紫外灯为光源,在室温下反应 5 个小时,靛红的降解率即可达到 99% 以上。通过对亚甲基蓝、柠檬黄、碱性品红、罗丹明、甲基橙、阳离子黄、茜素红、酸性品红等染料的降解实验发现,

$V_2O_5$ /烷基紫精插层化合物对这些染料都有一定的降解效果。实验结果表明, 本论文中所制备的  $V_2O_5$ /烷基紫精、 $V_3O_8$ /烷基紫精插层化合物在光催化染料降解领域有着潜在的应用前景。

## 参考文献

- [1] H. Zollinger, *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, VCH Publishers, New York, 1987.
- [2] C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2000**, *130*, 35.
- [3] I. A. Balcioglu, I. Arslan *J. Adv. Oxid. Technol.* **1999**, *4*, 189.
- [4] T. Porada, R. Gade, D. Fabler, K. Günther *J. Adv. Oxid. Technol.* **1999**, *4*, 203.
- [5] S. S. Patil, V.M. Shinde, *Environ. Sci. Technol.* **1988**, *22*, 1160.
- [6] S. Karcher, A. Kommüller, M. Jekel, *Wat. Sci. Tech.*, **1999**, *40*, 425
- [7] J. Wu, M.A. Eiteman, S.E. Law, *J. Environ. Eng.* **1998**, *124*, 272.
- [8] C. Petrier, M. Micolle, G. Merlin et al, *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, *26*, 1639.
- [9] C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa, M. Bouchy, *Dyes and Pigments* **2001**, *49*, 117.
- [10] S. Kenneth, G. Suslick, J. Price, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1999**, 295.
- [11] J. Donlagic, J. Levee, *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32*, 1294.
- [12] K. Gaddam, H. M. Cheung, *Ultrason. Sonochem.*, **2001**, *8*, 103.
- [13] P. B. Dejohn, R. A. Hutchins, *Text. Chem. Color.*, **1976**, *8*, 69,
- [14] A. Houas, I. Bakir, M. Ksibi, E. Elaloui, *J. Chim. Phys.*, **1999**, *96*, 479.
- [15] C. Galindo, Y. Kalt, A. Taufer, *Dyes and Pigments* **1999**, *42*, 199.
- [16] W. Kuo *Wat. Res.*, **1992**, *26*, 881.
- [17] C. Baiocchia, M. C. Brussino, E. Pramauro, A. B. Prevot, L. Palmisanob, G. Marci, *International Journal of Mass Spectrometry*, **2002**, *214*, 247
- [18] P. Cheng, W. Li, T. L. Zhou, Y. P. Jin, M. Y. Gu, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2004**, *168*, 97.
- [19] 张天永, 李祥忠, 赵进才, *催化学报*, **1999**, *20*, 356.
- [20] L. G. Ming, L. X. Zhong, Z. J. Cai, *Environ. Sic. Technol.*, **2000**, *34*, 3982.
- [24] A. Majcen-Le Marechal, Y.M. Slokar, T. Taufer, *Dyes and Pigments*, **1997**, *33*, 281.

- [22] F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizetti, N. Serpone, *Appl. Catal. B: Environ.* **1998**, *15*, 147.
- [23] R. W. Matthews, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3328.
- [24] M. A. Fox, *Chem. Tech.* **1992**, 680.
- [25] H. -Y. Chen, O. Zahraa, M. Bouchy, F. Thomas, J. Y. Bottero, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1995**, *85*, 179.
- [26] Y. Yang, Q. -Y. Wu, Y. -H. Guo, C. -W. Hua, E.-B. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *225*, 203.
- [27] S. Senthilkumaar, K. Porkodi, *J. Colloid Interf. Sci.* **2005**, *288*, 184.
- [28] 胡春, 王怡中, 汤鸿霄, *环境科学*, **1997**, *18*, 1.
- [29] 袁建梅, 安太成, 陈慧, 陈嘉鑫, 丁雪军, 盛国英, 傅家谟, *功能材料*, **2005**, *36*, 477.
- [30] S.-P. Ruan, F. -Q. Wu, T. Zhang, W. Gao, B. K. Xu, M. -Y. Zhao, *Mater. Chem. Phys.*, **2001**, *69*, 7.
- [31] M. Lindner, J. Theurich, D. W. Banhemann, *Water Sci. Technol.*, **1997**, *35*, 79.
- [32] A. Ozkan, M. H. Ozkan, R. Gurkan, M. Akcay, M. Sokmen, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2004**, *163*, 29.
- [33] A. K. Gupta, A. Pal, C. Sahoo, *Dyes and Pigments*, **2006**, *69*, 224.
- [34] M. Vautier, C. Guillard, J. M. Herrmann, *J. Catal.*, **2001**, *201*, 46.
- [35] H. -M. Ding, H. Sun, Y. -K. Shan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2005**, *169*, 101.
- [36] C. Hu, J. -C. Yu, Z. Huo, P. -K. Wong, *Appl. Catal. B: Environ.*, **2003**, *46*, 35.
- [37] M. S. Vohra, K. Tanaka, *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, *35*, 411.
- [38] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M. I. Maldonado, J. M. Herrmann, *Appl. Catal. Environ.*, **2003**, *46*, 319.

## 第六章 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/烷基紫精和 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/烷基紫精插层化合物 在光催化合成反应中的应用

### § 6.1 前言

自从 1972 年日本学者 Fujishima 和 Honda<sup>[1]</sup>在 n-型半导体 TiO<sub>2</sub> 单晶电极上发现水的光催化分解制氢以来,多相光催化技术引起了科技工作者的极大关注。光催化法是以洁净、节能、高选择性为目标的化学合成方法,它为有机合成化学提供了新途径,是合成化学中最活跃、最有生命力的研究领域之一。20 世纪 80 年代初期,以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 沉积 TiO<sub>2</sub> 为光催化剂成功地由氢气和氮气光催化合成氨<sup>[2]</sup>,引起了人们对光催化合成的注意。1983 年,芳香卤代烃的光催化羰基化合成反应的实现,开始了光催化在有机合成中的应用<sup>[3]</sup>。光催化开环聚合反应、烯烃的光催化环氧化反应等陆续有报道<sup>[4-8]</sup>,光催化有机合成已成为越来越活跃的一个研究领域。

目前,在多相光催化反应所应用的催化剂中,普遍使用的是 TiO<sub>2</sub> 光催化剂,但 TiO<sub>2</sub> 光催化剂研究仍存在问题,比如:TiO<sub>2</sub> 光催化太阳能的利用率低,在可见光范围内没有光响应;光生载流子的复合率高。为了在能量转换时获得高效率,利用半导体粒子的表面改性以延缓光生电子和空穴的快速复合,提高电荷的转移效率是必要的,同时提高半导体对污染物吸附也是提高半导体光活性很重要的手段。层状化合物的层间区半导体催化剂的掺杂是一种正在兴起的方法,它可以用来制备含有基质层和层间超细半导体粒子的纳米复合材料。这种复合材料是利用层间插入的客体来修饰层状化合物,因而为制备新型的光催化材料提供了广阔的技术空间和应用前景。

我们选用前面工作中制备的五氧化二钒与烷基紫精、V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 与烷基紫精形成的插层化合物为光催化剂,以  $\alpha$ -甲基苯乙烯氧化和乙酸苯酯 Fries 重排反应来评价这些插层化合物的光催化性能。



## § 6.2 $\alpha$ -甲基苯乙烯光催化氧化反应

以异丙苯为原料生产苯酚和丙酮时,有副产品 $\alpha$ -甲基苯乙烯生成。年产万吨苯酚和丙酮的装置,约生成 $\alpha$ -甲基苯乙烯 500 吨。 $\alpha$ -甲基苯乙烯又称 2-苯丙烯,或 $\alpha$ -甲基代苏合香烯,分子式为  $C_9H_{10}$ ,无色液体,不溶于水,溶于醚、苯、氯仿,可在受热或在催化剂作用下聚合,工业品中通常加入 0.005~0.02% 的对叔丁基邻苯二酚用作阻聚剂。 $\alpha$ -甲基苯乙烯的反应活性不如苯乙烯,聚合速度缓慢,仅仅用于一些特殊反应中,但非常适应高强度、高耐热性方面的要求,如用以制备 ABS 树脂、对异丙基酚,并在涂料、聚酯树脂、热熔胶、合成麝香、抗氧化剂、中间体等的生产中得到应用,但 $\alpha$ -甲基苯乙烯的直接使用用量不大,因此对 $\alpha$ -甲基苯乙烯的应用研究还是很有意义的。

$\alpha$ -甲基苯乙烯氧化产物之一苯乙酮,是一种重要的中间体,可用于制造香皂和香烟,也用作纤维素醚、纤维素酯和树脂等的溶剂,塑料等的增塑剂,有着广泛的应用前景<sup>[9~12]</sup>。本文采用光催化氧化的方法,选取石油化工过程中的副产品 $\alpha$ -甲基苯乙烯为原料,用前部分工作中制备的插层化合物作为光催化剂来合成目标产物苯乙酮。

### 6.2.1 实验部分

在光反应器装置中,加入溶剂如乙醇、乙腈、水等 95ml,在磁力搅拌器搅拌的情况下,用移液管准确加入一定量的 $\alpha$ -甲基苯乙烯(1~5ml),然后再加入催化剂 9 mg,反应器外套接通冷凝水,调节好流量,以保持反应温度恒定,光源为 13W 的紫外灯,主波长为 365nm。打开光源之前,先让溶液在无光照的条件下搅拌半个小时,使 $\alpha$ -甲基苯乙烯在催化剂的表面吸附达到平衡。打开光源进行反应,每到设定的时间,关闭光源停止反应。对反应液进行处理后,用甲苯作内标,对样品进行分析测定。

### 6.2.2 结果与讨论

### 6.2.2.1 溶剂的影响

考察了无水乙醇、乙腈、乙酸、丙酮及它们与水的混合溶液对催化剂光催化反应性能的影响, 反应结果如表 6-1 所示:

表 6.1 不同溶剂对反应性能的影响

溶剂	转化率(%)	选择性(%)	产率(%)
无水乙醇	3	100	3
乙腈	7	100	7
丙酮	10	98	9.8
50ml 水+50ml 乙醇	4	100	4
50ml 水+50ml 丙酮	13	95	12.3
50ml 水+50ml 乙腈	8	100	8
50ml 水+50ml 乙酸	25	99	24.8
75ml 水+25ml 乙酸	32	98	31.3

注: 反应条件  $O_2$  流速 25ml/min, 催化剂  $PeV_2$ , 浓度为 0.2g/L, 反应时间 6h;

$\alpha$ -甲基苯乙烯浓度 0.15mol/L; 常温, 常压; 光源 13W 主波长为 365nm 的紫外灯。

从表 6-1 可以看出, 以无水乙醇、乙腈、丙酮或它们的水溶液为溶剂时, 对催化剂的光催化性能影响不大; 在水与乙酸的混合溶液中,  $\alpha$ -甲基苯乙烯的转化率有了很大的提高。催化剂在光的照射下会产生光生电子和空穴, 这些光生电子和空穴可能会与溶剂发生作用后, 被反应物所捕获, 发生进一步反应, 因此在不同的溶剂中  $\alpha$ -甲基苯乙烯的转化率也不同。这些实验结果表明  $\alpha$ -甲基苯乙烯光催化氧化反应可能与催化剂、溶剂、反应物三者之间的相互作用有关, 由此可以看出, 在针对某一具体反应, 催化剂固定后, 可以通过选择合适的溶剂, 来提高反应物的转化率和产物的产率。

### 6.2.2.2 催化剂用量的影响

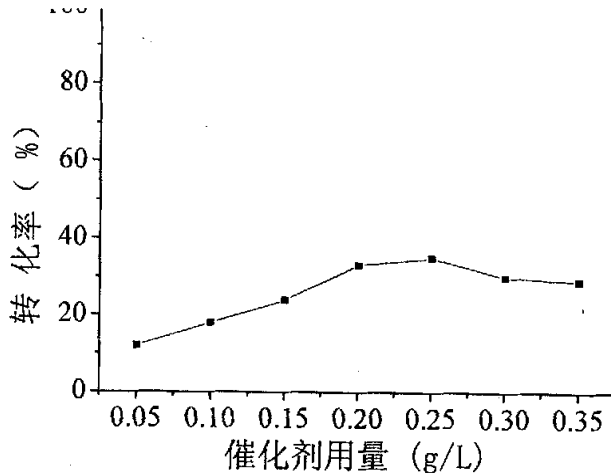


图 6.1 催化剂用量与  $\alpha$ -甲基苯乙烯转化率关系图

注：实验条件为溶剂 75ml 水 + 25ml 乙酸， $O_2$  流速 25ml/min，催化剂  $PeV_2$ ，反应时间 6h； $\alpha$ -甲基苯乙烯浓度 0.15mol/L；常温，常压；光源 13W 主波长为 365nm 的紫外灯。

图 6.1 是催化剂用量对反应性能的影响。从图中可以看出，随催化剂用量的增加，催化剂的活性逐渐提高；当催化剂的用量为 0.25g 时，催化剂的活性最高；继续增加催化剂的用量，催化剂的活性又有所下降。这是因为当催化剂的用量较少时，催化剂吸收光子将光能有效地转变为化学能，所以转化率随着催化剂用量的增加而增大；但催化剂过量后，由于溶液的透光性能差，使得光子到达催化剂表面数量减少，新增的部分不能充分发挥催化活性；另外催化剂浓度大时，催化剂颗粒之间的碰撞摩擦作用加大这样也会减少催化剂的寿命，使较多的催化剂在较短的时间内失去催化性能<sup>[13-15]</sup>。由此可以看出，催化剂的用量并不是越多越好，而是存在一个最佳值，并且该最佳值与反应器的构成、不同的原料液及不同催化剂等实验条件有关<sup>[16]</sup>。

### 6.2.2.3 不同催化剂的影响

表 6.2 和表 6.3 分别是  $V_2O_5$ 、 $V_3O_8$  与烷基紫精形成的插层化合物作为光催化剂时， $\alpha$ -甲基苯乙烯的转化率与苯乙酮的产率。实验条件：在常温常压下，溶剂为 75ml 水和 25ml 乙酸的混合溶液， $O_2$  流速 25ml/min，催化剂浓度 0.25g/L，

$\alpha$ -甲基苯乙烯浓度 0.15mol/L, 反应时间 6h, 光源 13W 主波长为 365nm 的紫外灯。

表 6.2 五氧化二钒系列插层化合物对反应性能的影响

催化剂	转化率(%)	选择性(%)	产率(%)
MV2	31.2	99	30.9
EV2	29.2	98	28.6
PrV2	32.8	98	32.1
BV2	28.9	99	28.6
PeV2	32.1	98	31.5
HV2	24.5	97	23.8
OV2	14.2	99	14.1
NV2	11.7	98	11.5
DV2	10.2	99	10.1

表 6.3 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 系列插层化合物对反应性能的影响

催化剂	转化率(%)	选择性(%)	产率(%)
MV3	4.9	100	4.9
EV3	5.1	100	5.1
PrV3	4.8	100	4.8
BV3	4.3	100	4.3
PeV3	4.5	100	4.5

从表 6.2 和 6.3 中可以看出五氧化二钒系列插层化合物的光催化性能比 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 系列插层化合物的光催化性能好; 当烷基紫精中碳原子数小于或等于 5 时,  $\alpha$ -甲基苯乙烯的转化率基本不变; 但当碳原子数大于 5 时,  $\alpha$ -甲基苯乙烯的转化率随着碳原子数的增多逐渐降低。这主要是因为当碳原子数大时, 插层化合物表现出疏水性, 催化剂悬浮在  $\alpha$ -甲基苯乙烯溶液之中, 催化剂与反应物  $\alpha$ -甲基苯乙烯之间有两个界面存在, 这影响了  $\alpha$ -甲基苯乙烯在催化剂表面的吸附和催化剂对光的吸收, 因而  $\alpha$ -甲基苯乙烯的转化率下降。

但当采用有机溶剂如乙腈或丙酮时, 催化剂与反应物溶液混合均匀, 但最终  $\alpha$ -甲基苯乙烯的转化率仍然不高, 这些表明  $\alpha$ -甲基苯乙烯的转化率不仅与溶剂有关, 而且与在光的照射下, 催化剂、溶剂、反应物之间的相互作用, 反应物反应时经历的途径有关。

### 6.2.2.4 氧气流速的影响

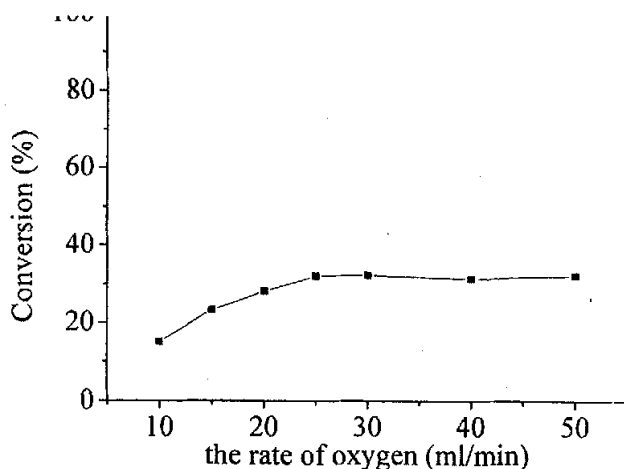


图 6.2 氧气流速与  $\alpha$ -甲基苯乙烯转化率关系图

注：实验条件为溶剂 75ml 水 + 25ml 乙酸，催化剂  $PeV_2$ ，浓度为 0.25g/L，反应时间 6h； $\alpha$ -甲基苯乙烯浓度 0.15mol/L；常温，常压；光源 13W 主波长为 365nm 的紫外灯。

从图6.2中可以看出，当氧气流速比较小时， $\alpha$ -甲基苯乙烯的转化率随着氧气流速的增大而增大，当氧气流速达到25ml/min时， $\alpha$ -甲基苯乙烯的转化率最大32%。此时如果再增加氧气流速，则 $\alpha$ -甲基苯乙烯的转化率基本上保持不变，32%左右。这可能是因为当反应体系加入氧化剂( $O_2$ )后，促进了激发态的 $\alpha$ -甲基苯乙烯自由基阳离子生成过氧自由基阳离子，提高了反应速度；因为激发态的 $\alpha$ -甲基苯乙烯自由基阳离子的产生是该反应的控制步骤<sup>[17]</sup>，所以当氧气流速达到一定值时，过氧自由基阳离子的生成数率达到了一个恒定值， $\alpha$ -甲基苯乙烯的转化率也基本不变。

### 6.2.2.5 反应机理

用分子氧作为氧化剂，在光照的条件下，以  $TiO_2$  或其它物质作为光催化剂，采用光催化氧化的方法氧化  $\alpha$ -甲基苯乙烯来合成苯乙酮反应的机理已有文献报道<sup>[17,18]</sup>。图 6.3 列出了目前研究所提出的假设的反应机理，反应由  $\alpha$ -甲基苯

乙烯接受光生电子形成单线激发态  $\alpha$ -甲基苯乙烯自由基阳离子(1), 与氧气反应进一步反应生成过氧自由基阳离子(2), 再转变成更稳定的环氧自由基阳离子(3), 这些自由基再进一步的反应生成苯乙酮, 其中产生  $\alpha$ -甲基苯乙烯自由基阳离子是反应的控制步骤。

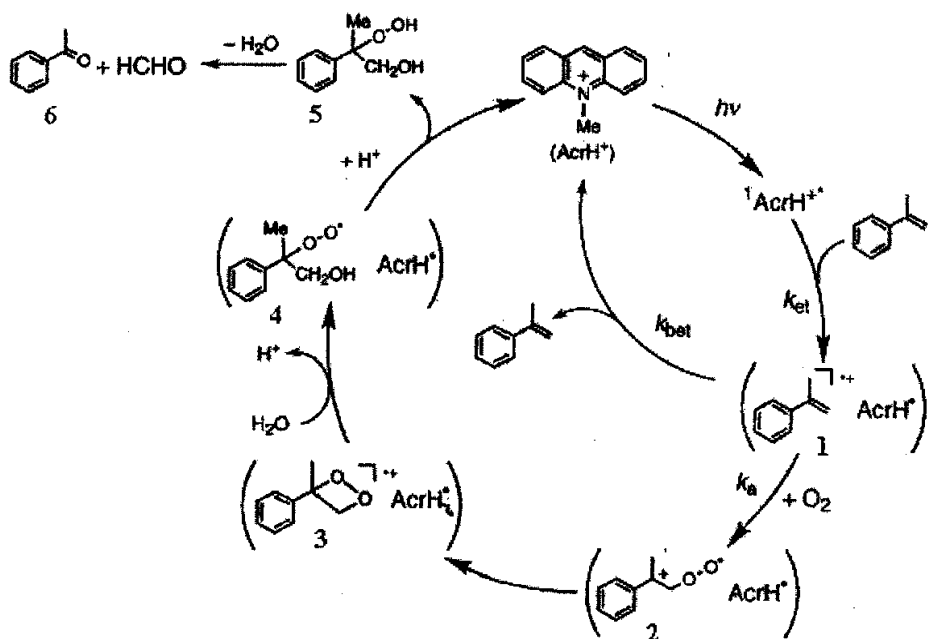


图 6.3  $\alpha$ -甲基苯乙烯光催化氧化反应机理

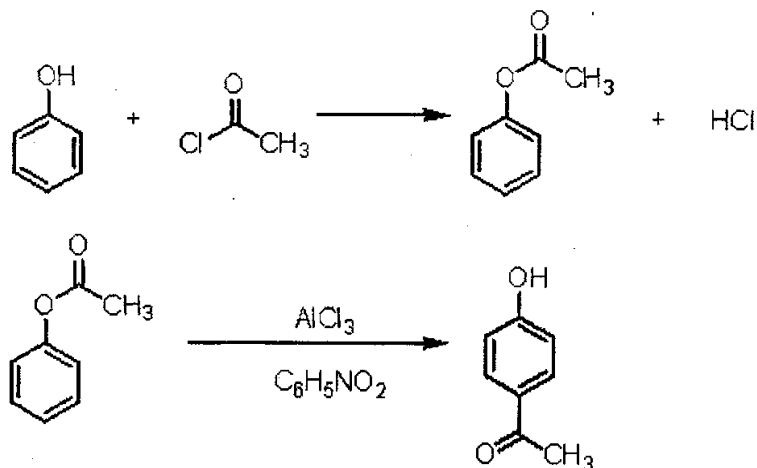
在本文  $\alpha$ -甲基苯乙烯光催化氧化中, 通过对不同时间反应后产物的检测, 我们发现反应的过程中有中间体 5 和产物 6 生成, 而且产物 6 的含量随着反应时间的延长而增大, 由此我们认为本文中  $\alpha$ -甲基苯乙烯光催化氧化反应机理遵循图 6.3 中描述的反应机理。

### § 6.3 乙酸苯酯 Photo-Fries 重排反应

乙酸苯酯 Fries 重排反应自身具有 100%的原子经济性, 具有理论的研究价值。而且, 它的反应产物邻羟基苯乙酮和对羟基苯乙酮在制药、染料、香料等工业有广泛的应用<sup>[19-21]</sup>, 所以对乙酸苯酯的 Fries 重排反应的研究具有理论的和实

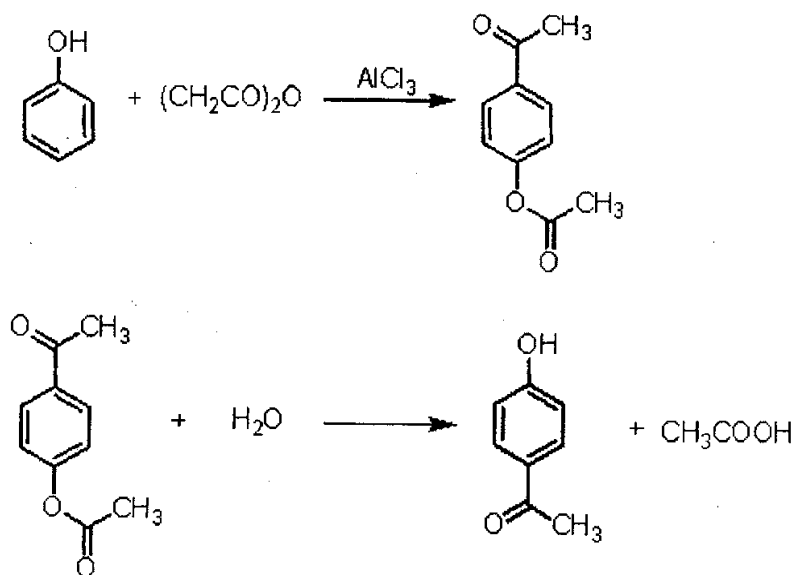
际经济的双重价值。目前工业上合成羟基苯乙酮的工艺路线主要有三种<sup>[22]</sup>：

(1) 苯酚—氯乙酰法：由苯酚与氯乙酰缩合，再经羟基化而得，反应式如下：



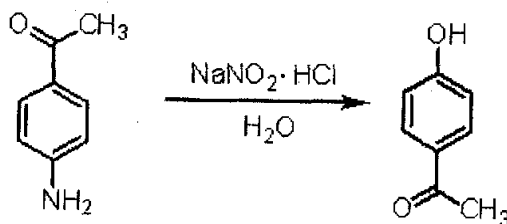
在常温下，将苯酚和氯乙酰均匀混合后，缓缓加热直至没有氯化氢气体逸出，可得到粗制的乙酸苯酯。将其加入硝基苯溶液中，待溶液冷却下后，加入三氯化铝，室温下搅拌 2~3h。然后将溶液倒入冷水中，再加入体积比 1:3 盐酸溶液直到溶液变成清澈透明。用乙醚进行萃取分离，然后进行蒸馏，硝基苯及副产物邻羟基苯乙酮随水蒸气蒸出，对羟基苯乙酮留在残液中。再用乙醚萃取残液，回收乙醚后，残留液在水中冷却结晶，可得到对羟基苯乙酮。

(2) 苯酚—乙酐法：由苯酚与乙酐反应制得对乙酰氧基苯乙酮，再水解而得，其反应式如下：



将苯酚与乙酰加热回流 3h, 生成对乙酰氧基苯乙酮, 再经水解而得产品。

(3) 对氨基苯乙酮法: 由对氨基苯乙酮重氮化、水解而得, 其反应式如下:



通过对以上三种合成方法的研究发现, 这些合成路线存在着以下几方面的缺点: a. 使用均相催化剂, 造成严重的环境污染, 这不符合现代化学化工过程绿色化发展的趋势; b. 利用多相催化剂, 解决了环境污染的问题, 但催化剂的失活现象严重, 而且产物的选择性不高。

乙酸苯酯的光催化(Photo-Fries)重排反应已有文献报道<sup>[23~28]</sup>, 文献结果证明溶剂的影响在乙酸苯酯的 Photo-Fries 重排反应是非常重要的。为了采用反应的最佳条件评价本文所用样品的催化性能, 我们拓宽了反应溶剂的筛选范围, 同时考察了光源、反应物浓度、反应时间等因素的影响, 在此基础上, 利用乙酸苯酯 Photo-Fries 重排反应来评价本论文前部分工作中制备的插层化合物的光催化性能。

### 6.3.1 实验部分

在反应器装置中, 加入溶剂如乙醇、甲醇等 80ml, 在搅拌的条件下, 用干燥的移液管准确加入一定量的乙酸苯酯(1~8ml), 通入回流水, 以保持温度恒定。打开光源之前, 先让溶液在无光照的条件下搅拌半个小时, 以便乙酸苯酯在溶剂中分布均匀, 每隔一定的时间, 用移液管从装置中取出 0.5ml 的样品进行 GC-MS 和 GC 分析测定。进行 GC-MS 分析, 用乙醇作溶剂, 程序升温控制柱温, 条件如下: 50℃恒温 3 分钟, 20℃/分升温至 200℃后再以 10℃/分升温至 260℃, 恒温 10 分钟, 载气流速 1ml/min, 在 0~2 分钟关闭质谱检测器以扣除溶剂, 从而对产物进行定性。进行 GC 分析, 程序升温控制柱温, 条件如下: 100℃恒温 1 分钟, 40℃/分钟升温至 250℃, 恒温 1 分钟, 产物含量用峰面积归一化法计算得出。先测定反应物和产物的校正因子, 以乙醇为溶剂, 配制苯酚和对羟基苯乙酮



的标准溶液 5 个, 进行测定, 得到苯酚与对羟基苯乙酮校正因子的比值为 1.15。产物邻羟基苯乙酮和对羟基苯乙酮进行 Mass 表征。

当采用溶剂不同时, 反应结果也不同。当使用醇类溶剂或 DMF 时, 开始反应溶液为无色透明溶液; 反应结束后, 反应溶液为黄色, 反应时间越长, 颜色越深, 直至 12 小时后反应液成黄褐色。当醇类溶剂中含 3 个以上碳时, 颜色更深, 最后反应液为棕褐色, 灯壁液面处有少量棕色液滴。引起的原因可能由于溶剂的粘度大, 扩散慢, 反应过程中生成的苯酚被深度被氧化所造成的。

### 6.3.2 结果与讨论

#### 6.3.2.1 反应产物的确认

将反应后的溶液进行 GC-MS 测定, 经过分析可确认为邻羟基苯乙酮和对羟基苯乙酮, 其 Mass 谱图如图 6.4 和图 6.5 所示。

图 6.4 中碎片的最大值为 136, 为邻羟基苯乙酮的分子离子峰; 121 是乙酰基脱去甲基得到的碎片峰; 93 是再失去一个羰基后形成苯酚正离子的离子峰; 苯酚正离子变成己二烯酮正离子, 再次失去一个羰基得到 65 的离子峰。通过质谱各峰的确认, 从而证明所得的化合物是邻羟基苯乙酮。图 6.5 与图 6.4 相似, 仅 65 和 93 峰的强度不同, 与邻羟基苯乙酮和对羟基苯乙酮标准谱图<sup>[29]</sup>相符。

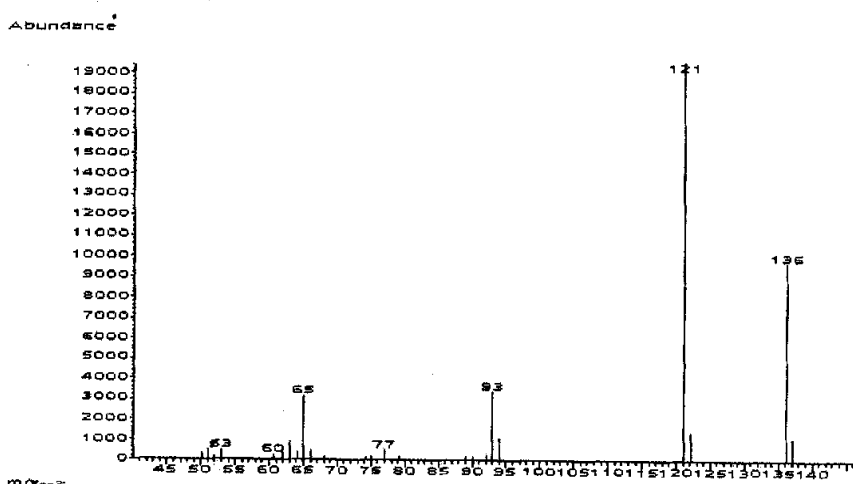


图 6.4 产物邻羟基苯乙酮 Mass 谱图

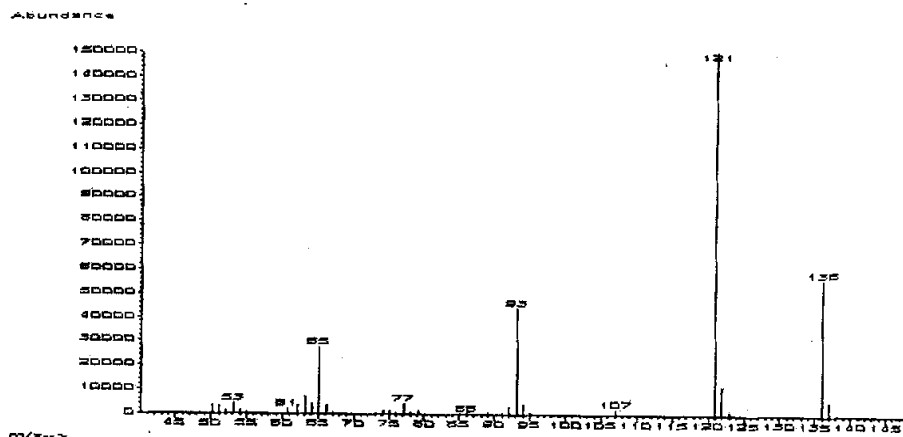


图 6.5 产物对羟基苯乙酮的 Mass 谱图

### 6.3.2.2 光源对乙酸苯酯的 Fries 重排反应的作用

只有当物质吸收光之后,才有可能诱发该物质发生光化学反应。它可以分为两大类,一类是光化学反应,是指由光直接活化反应物引发的反应;另一类是光催化反应,是指光活化催化剂后引发的反应。因此在光化学研究时,对一个反应体系选择合适的光源是相当重要的。光源的选择是受反应物吸收光谱制约的,首先应测量反应物在该体系中的吸收光谱和光源的发射光谱,而后按反应物吸收光谱与光源发射光谱相匹配的原则选择光源。C.E. Kalmus<sup>[30]</sup>报道了乙酸苯酯在正己烷中的主要吸收峰在 259nm 和 266nm 处。

本实验分别采用了 55W 日光灯、500W 卤素灯和 250W 高压汞灯对乙酸苯酯的 Fries 重排反应进行了实验,这些光源的波长分布图见图 6.6 和第五章中图 5.1、图 5.2。

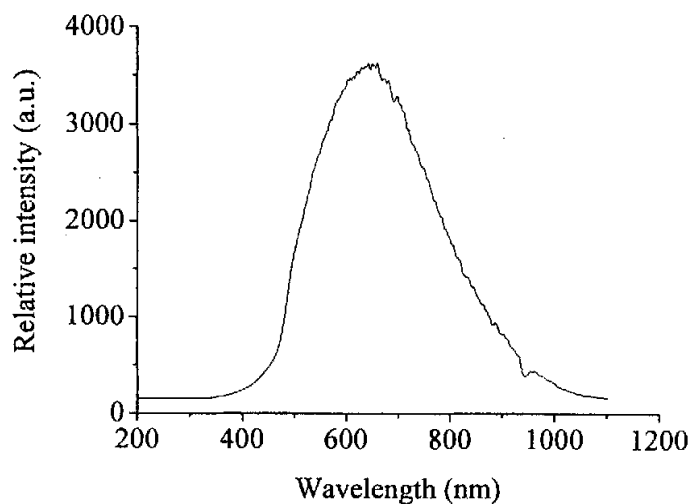


图 6.6 55W 日光灯的相对光谱能量分布

在室温下，以乙醇为溶剂，乙酸苯酯浓度为 0.1mol/L，反应时间为 8 小时，得到反应结果如表 6.4。从表 6.4 的结果可以看出，可见光对乙酸苯酯的 Fries 重排反应没有作用，只有 250W 高压汞灯对该反应有很好的效果。此结果证实了乙酸苯酯在 400~780nm 可见光区没有吸收，不能发生光化学反应。

表 6.4 不同光源对乙酸苯酯 Fries 重排反应的作用

光源	Conv.%	Sel%		
		Phenol	o-hap	p-hap
55W 日光灯	0	0	0	0
500W 卤钨灯	0	0	0	0
250W 高压汞灯	92.5	35.2	30.5	26.8

### 6.3.2.3 溶剂对乙酸苯酯的 Fries 重排反应的影响

已有的文献<sup>[31-36]</sup>研究证明，反应溶剂的不同对反应产物分布有很大的区别，这里我们选用了甲醇、乙醇、叔戊醇、苯等溶剂进行了实验，考察它们对反应的

影响。这些溶剂的介电常数( $\epsilon$ )和粘度<sup>[37-39]</sup>如表 6.5。在室温下, 反应时间为 8 小时, 反应物的浓度为 0.1mol/L, 考察了不同极性和粘度的溶剂对该反应的影响, 结果见表 6.6。

表 6.5 几种溶剂在 20℃的介电常数和粘度

溶剂	介电常数	粘度	备注
正己烷	1.9	0.6	
正庚烷	1.9	0.4	
苯	2.3	0.6	
叔戊醇	5.8	3.7	
叔丁醇	12.5	3.3 <sup>30</sup>	30℃时粘度
正丁醇	17.8	2.9	
异丙醇	18.3	2.3	
乙醇	25.3	1.2	
甲醇	32.6	0.6	
DMF	37.6	0.8 <sup>25</sup>	25℃时粘度

溶剂的极性与其介电常数相关, 溶剂的极性越大, 介电常数值越大。从表 6.6 中看出, 在其它条件相同的条件下, 只改变溶剂, 反应结果的变化也很大。在非极性溶剂, 如正庚烷和苯中, 乙酸苯酯不发生 Fries 重排反应; 在正己烷中虽然反应, 但转化率也很小; 而在极性很大, 粘度很小的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中反应的速度很快, 但基本上都生成了苯酚, o-hap 和 p-hap 的含量很少; 在醇类溶剂中, 随着粘度的增大, 对 o-hap 和 p-hap 的选择性越来越好, 如叔戊醇和叔丁醇; 随着极性的增大, 反应转化率趋于稳定。

在光化反应中, 乙酸苯酯吸收光子, 形成激发态后, 激发态分子需要一个“笼状”环境, 即溶剂包笼激发态分子, 在这种环境中反应重排, 乙酸苯酯才能生成邻位和对位羟基苯乙酮。这个“笼状”环境的强弱与溶剂的粘度有关, 粘度越大, 包笼激发态分子越强, 则邻位和对位羟基苯乙酮的选择性就越好; 溶剂粘度越小, 溶剂包笼激发态分子越弱, 则容易脱笼生成苯酚。因此, 粘度小的 DMF 中反应产物只有苯酚, 而在粘度较大的叔戊醇中反应, 邻位和对位羟基苯乙酮的选择性最好。这些结果表明, 溶剂效应在乙酸苯酯的 Fries 重排反应中起到重要的作用 [23-25]。

表 6.6 不同溶剂对反应的影响

Solvents	Conv.	Sel%		
		Phenol	o-hap	p-hap
正己烷	8.6	3.2	4.4	1.0
正庚烷	0	0	0	0
苯	0	0	0	0
叔戊醇	82.1	15.9	40.1	26.5
叔丁醇	64.6	17.6	36.9	20.2
正丁醇	96.0	43.6	33.9	18.4
异丙醇	93.1	73.2	11.2	8.7
乙醇	92.5	35.2	30.5	26.8
甲醇	91.5	34.5	30.4	26.6
DMF	73.5 <sup>a</sup>	64.9	4.4	4.1

注: a: 反应时间为 12 小时

#### 6.3.2.4 反应物的浓度对乙酸苯酯的 Fries 重排反应的影响

文献<sup>[24]</sup>中报道的反应物浓度最高为 0.01mol/L, 我们选用的浓度为 0.1mol/L、0.2mol/L、0.5mol/L 和 0.8mol/L, 比文献中高十倍以上。以乙醇为溶剂, 反应时间为 8 小时, 常温下反应, 反应结果见表 6.7。

表 6.7 反应浓度对反应的影响

浓度	Conv.%	Sel%		
		Phenol	o-hap	p-hap
0.1mol/L	92.5	35.2	30.5	26.8
0.2mol/L	77.3	29.4	24.7	23.2
0.5mol/L	54.6	21.6	17.9	15.0
0.8mol/L	50.5	20.6	15.4	14.6

随着反应浓度的不断增大, 乙酸苯酯的转化率不断降低, o-hap 和 p-hap 的产率也降低很快, 可能是由于反应物的浓度增大, 分子之间的碰撞几率增加, 提高了激发态分子传能和振动退激的速率和效率, 从而造成化学退激减少, 即光化学反应过程的竞争性降低, 导致反应的转化率和产率有明显的减少。

### 6.3.2.5 反应时间对乙酸苯酯的 Fries 重排反应的影响

以乙醇为溶剂, 浓度为 0.1mol/L, 常温下反应, 反应时间从 2 小时到 12 小时, 反应结果见图 6.7。

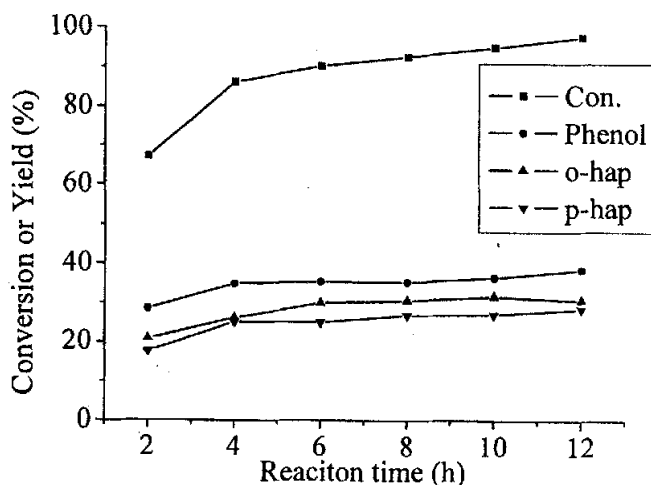


图 6.7 反应时间对反应的影响

从图 6.7 中可知, 反应时间为 2 到 4 小时, 转化率和产率增长迅速; 而当反应进行到 6 小时以后, 转化率和各种产物产率的增长速率都趋于平缓, 基本达到平衡状态。出现这种现象的原因可能与产物和反应物的竞争性吸收光子的因素有关。从标准的紫外可见光谱数据<sup>[24]</sup>中, 可知邻羟基苯乙酮的紫外吸收峰大约在 250~260nm 和 330nm 左右, 对羟基苯乙酮的吸收峰在 260nm 左右, 与乙酸苯酯的吸收峰相近。所以, 随着反应的进行, 生成的产物和乙酸苯酯对光的吸收形成竞争, 可能就会导致反应的速度缓慢, 以致达到平衡。

6.3.2.6 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/烷基紫精和 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/烷基紫精主-客体插层化合物对反应的影响

本论文选用前面所制备得两个系列插层化合物为光催化剂,来评价这些插层化合物对乙酸苯酯 Photo-Fries 重排的影响。根据表 6.6 的实验结果,可知当溶剂为叔戊醇时,邻位和对位羟基苯乙酮的选择性最好;正丁醇作溶剂时,乙酸苯酯的转化率最高,但邻位和对位羟基苯乙酮的选择性不高,经计算在以叔戊醇、乙醇、正丁醇为溶剂时,目标产物邻位和对位羟基苯乙酮的产率分别为 54%、53%、50%。由于在叔戊醇和乙醇中目标产物的产率相差不大,而且乙醇价格便宜,实验操作方便,所以选取乙醇作为溶剂。同时考虑到原料利用率的问题,根据表 6.7 的实验结果,所用反应物乙酸苯酯的浓度为 0.1mol/L 的。利用这样反应条件所得的实验结果列于表 6.8 和 6.9 中。

表 6.8 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系列插层化合物对反应的影响

Catalysts	MV <sub>2</sub>	EV <sub>2</sub>	PrV <sub>2</sub>	BV <sub>2</sub>	PeV <sub>2</sub>	HV <sub>2</sub>	OV <sub>2</sub>	NV <sub>2</sub>	DV <sub>2</sub>
Conv.%	94.1	93.6	92.3	94.8	96.2	97.8	94.4	95.2	94.2
Sel Phenol	32.1	32.3	32.9	32.5	34.2	33.8	33.2	32.0	33.5
% o-hap	32.3	32.2	32.9	32.7	32.0	32.2	31.8	32.7	33.8
p-hap	29.7	29.1	26.6	29.6	30.0	31.8	29.4	30.5	26.9

表 6.9 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 系列插层化合物对反应的影响

Catalysts	MV <sub>3</sub>	EV <sub>3</sub>	PrV <sub>3</sub>	BV <sub>3</sub>	PeV <sub>3</sub>
Conv.%	91.9	90.5	91.0	90.1	92.8
Sel Phenol	31.4	28.6	30.8	32.0	34.3
% o-hap	35.1	34.9	35.1	33.8	32.0
p-hap	25.3	26.9	25.1	24.3	26.5

注:反应时间为 6 小时,催化剂浓度为 0.10g/L。

从表 6.8 和表 6.9 中可以看出, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系列插层化合物比 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 系列插层化合

物对乙酸苯酯的转化率高, 不过相差不大, 当催化剂为 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系列插层化合物时, 产物中的对羟基苯乙酮的含量较高; 当催化剂为 V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 系列插层化合物时, 产物中邻羟基苯乙酮的含量较高。

以 HV<sub>2</sub> 催化剂为例, 在室温下, 以乙醇为溶剂, 乙酸苯酯的浓度为 0.1mol/L, 催化剂浓度为 0.1g/L, 考察了没有加催化剂与加催化剂, 乙酸苯酯的 Photo-Fries 重排反应的影响, 其结果如图 6.8 所示。

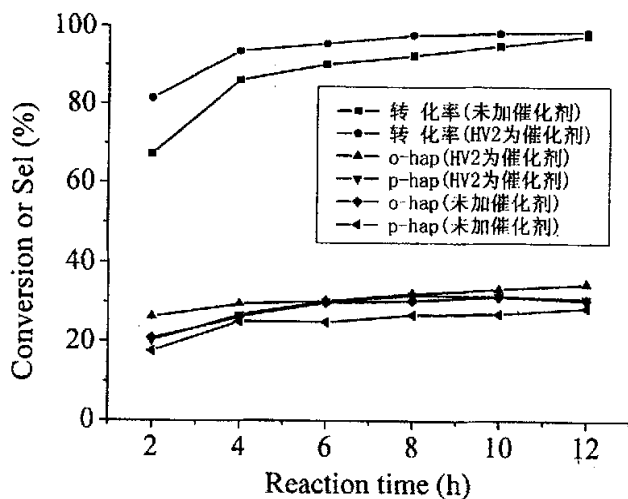


图 6.8 HV<sub>2</sub> 催化剂与未加催化剂时乙酸苯酯 Photo-Fries 重排反应的比较

从图 6.8 中可以看出, 加入 HV<sub>2</sub> 催化剂后, 反应时间在 0~8 h, 乙酸苯酯的转化率比未加催化剂时有较大的提高, 但是随着反应的进行和时间的延长, 两者的差距越来越小, 反应时间为 12 h 时, 转化率基本相等。如当反应进行到 2 小时时, 有催化剂时, 乙酸苯酯的转化率为 82%; 没有催化剂时, 转化率为 66%。另外催化剂的加入提高了产物对羟基苯乙酮的选择性, 有催化剂比未加催化剂高 5% 左右。出现上述现象的原因可能有以下几个: (1) 反应开始时, 由于乙酸苯酯在催化剂表面的富集, 有利于对光的吸收, 加快了反应速度; 催化剂对入射光有一定的反射作用, 使得反应液中的光密度增大, 光子被吸收的几率增大; (2) 随着时间延长, 反应趋近平衡。这些说明此催化剂在一定程度上加快反应速度, 并没有改变反应的途径和反应的机理。



### 6.3.2.7 对反应机理的推测

根据表 6.6 中的实验结果, 可知溶剂的极性和粘度对反应有很大的影响, 粘度越大, 邻位和对位羟基苯乙酮的选择性越好, 这与 L.E. Brus 等人提出的自由基机理<sup>[23-28]</sup>相符, 即处于激发态的乙酸苯酯分子均裂生成两个自由基, 它们必须在溶剂笼的作用下才能生成芳酮, 如果溶剂对反应分子的包笼效应太弱, 则就会生成大量的副产物苯酚, 降低目标产物的选择性。

在本论文乙酸苯酯的光催化反应中, 通过对反应不同时间后产物的分析, 我们发现有 3, 4, 5 和 7 的生成, 参考文献中提出的反应机理<sup>[25]</sup>, 推测乙酸苯酯的 Photo-Fries 重排反应也应为如图 6.9 所示的自由基机理。乙酸苯酯在催化剂和光的作用下, 吸收光子变成激发态分子, 均裂生成解成一对自由基(2), 自由基在溶剂笼中相互之间发生碰撞, 这种碰撞可能产生两种结果: 一种是分解反应的逆反应(反应 II), 回到反应物乙酸苯酯; 一种是酰基自由基加到苯氧自由基的邻位或对位(反应 IV 和 VI)生成中间产物环己二烯酮(4 和 6), 最后中间体再进一步反应, 生成产物邻或对羟基苯乙酮(5 和 7)。如果自由基从溶剂笼中脱离, 则苯氧自由基会抢夺氢原子生成苯酚(3)。

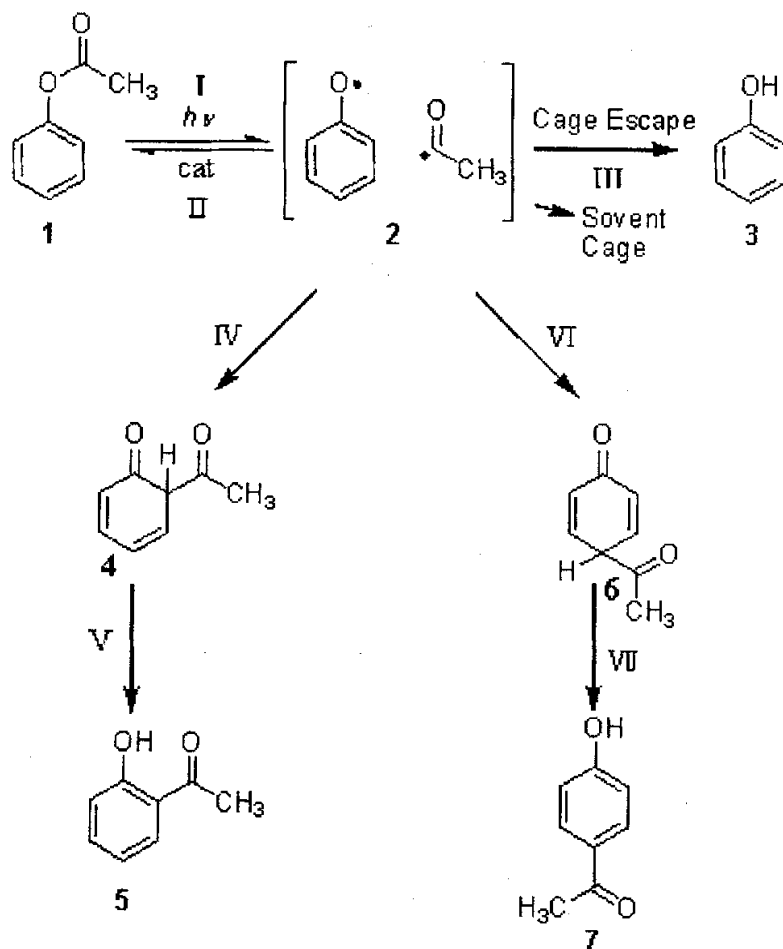


图 6.9 乙酸苯酯 Photo-Fries 重排反应自由基机理<sup>[56]</sup>

## § 6.4 本章小结

以 13W 主波长为 365nm 的紫外灯为光源，五氧化二钒与烷基紫精形成的插层化合物为光催化剂，苯乙酮的产率能达到 32%。在  $\alpha$ -甲基苯乙烯光催化氧化过程中， $\alpha$ -甲基苯乙烯在催化剂的作用下，接受光生电子形成单线激发态  $\alpha$ -甲基苯乙烯自由基阳离子，然后与氧气反应进一步反应生成过氧自由基阳离子，再转变成更稳定的环氧自由基阳离子，这些自由基再进一步的反应生成苯乙酮，其中产生  $\alpha$ -甲基苯乙烯自由基阳离子是反应的控制步骤。在乙酸苯酯

Photo-Fries 重排反应中考察了溶剂对反应的影响, 实验结果证明在相同的条件下, 溶剂的粘度越大, 包笼激发态分子越强, 邻位和对位羟基苯乙酮的选择性越高; 当采用 $(RV)_{0.25}V_2O_5$  和 $(RV)V_3O_8$  为光催化剂, 催化剂浓度为 0.10g/L, 反应物乙酸苯酯的浓度为 0.10mol/L, 反应 6 小时后, 乙酸苯酯的转化率可达 91%以上, 目标产物邻羟基苯乙酮和对羟基苯乙酮的总产率超过 60%; 本论文中乙酸苯酯的 Photo-Fries 重排反应机理遵循文献中提出的自由基反应机理。

## 参考文献

- [1] A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **1972**, 238, 37.
- [2] P. L. Yue, F. Khan, L. Rizzuti, *J. Chem. Engineer. Sci.*, **1983**, 38, 1893.
- [3] J. Brunet, C. Sidot, P. Caubere, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 1166.
- [4] H. Tada, M. Hyodo, H. Kawahara, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 10185.
- [5] H. Yoshida, T. Tanaka, M. Yamamoto, et al. *Chem. Commun.*, **1996**, 2125.
- [6] H. Yoshida, T. Tanaka, M. Yamamoto, et al. *J. Catal.*, **1997**, 171, 351.
- [7] H. Yoshida, C. Murata, T. Hattori, *Chem. Lett.*, **1999**, 901.
- [8] H. Yoshida, C. Murata, T. Hattori *J. Catal.*, **2000**, 194, 364.
- [9] Y. Hayashi, M. Takeda, Y. Miyamoto, M. Shoji, *Chem. Lett.*, **2002**, 414.
- [10] W. G. Becker, M. M. Truong, C.C. Ai, N. N. Hamel, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 4882.
- [11] M. A. Fox, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 314.
- [12] X. Baucherel, J. Uziel, S. Jugé, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 4504.
- [13] 胡春, 王怡中, 汤鸿霄, *环境科学*, **1997**, 18, 1.
- [14] 袁建梅, 安太成, 陈慧, 陈嘉鑫, 丁雪军, 盛国英, 傅家谟, *功能材料*, **2005**, 36, 477.
- [15] S.-P. Ruan, F. -Q. Wu, T. Zhang, W. Gao, B. K. Xu, M. -Y. Zhao, *Mater. Chem. Phys.*, **2001**, 69, 7.
- [16] M. Lindner, J. Theurich, D. W. Banhemann, *Water Sci. Technol.*, **1997**, 35, 79.
- [17] K. Suga, K. Ohkubo, S. Fukuzumi, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 4339.
- [18] M. A. Fox, C.C. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6757.
- [19] 王世玉, 王普善编, *合成药物与中间体手册*, 化学工业出版社
- [20] 王国喜, 马东玲, 鲍改玲, *郑州大学学报(自然科学版)*, **2000**, 32, 89.
- [21] A. Commarieu, W. Hoelderich, J. A. Laffitte, M.P. Dupont, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 182, 137.
- [22] 徐克勋主编, *精细有机化工原料及中间体手册*, 化学工业出版社
- [23] H. Kobsa, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 2293.

- [24] C. E. Kalmus, D. M. Hercules, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 449.
- [25] S. M. Beck, L. E. Brus, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1805.
- [26] R. Nakagaki, M. Hiramatsu, T. Watanabe, Y. Tanimoto, S. Nagakura, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3222.
- [27] A. V. Veglia, A. M. Sanchez, R. H. de Rossi, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4083.
- [28] T. Arai, S. Tobita, H. shizuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3968.
- [29] *NIST Chemistry WebBook*.
- [30] C. E. Kalmus, D. M. Hercules, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 449.
- [31] M. S. Syamala, B. Nageswar Rao, V. Ramamurthy, *Tetrahedron*, **1988**, *44*, 7234.
- [32] A. V. Veglia, A. M. Sanchez, R. H. de Rossi, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4083.
- [33] A. V. Veglia, R. H. de Rossi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4941.
- [34] K. Pitchumani, M. Warriar, V. Ramamurthy, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9428.
- [35] K. Pitchumani, M. Warriar, C. Cui, R. G. Weiss, V. Ramamurthy, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6251.
- [36] H. Garcia, J. Primo, *Synthesis*, **1985**, 901.
- [37] 刘光启, 马连湘, 刘杰主编, *化学化工物性数据手册*, 有机卷
- [38] *化学电子手册*
- [39] *高分子化学实验*, 安徽科学技术出版社.

## 第七章 结 论

本论文主要研究了新型有机-无机插层化合物的制备、表征及其光催化性能,得到以下结论:

1. 制备了两个系列十四种新型有机-无机插层化合物:  $V_2O_5$ /烷基紫精插层化合物  $RV_2$ (其中 R 为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、辛基、壬基、十二烷基),  $V_3O_8$ /烷基紫精插层化合物  $RV_3$ (其中 R 为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基)。
2. 对以上两个系列有机-无机插层化合物进行组成分析, 得到这些插层化合物的组成通式分别为  $(RV)_{0.25}V_2O_5$  和  $(RV)V_3O_8$ 。
3. 用 XRD、FTIR、XPS 等表征方法对其结构进行分析, 结果表明, 有机-无机插层化合物的层间距随着烷基紫精中烷基链的增长而增大, 但其结晶度随着烷基紫精阳离子中烷基链的增加而降低。插层化合物中钒原子以  $V^{4+}$  和  $V^{5+}$  两种混合价态存在、氧原子处于三种不同的化学环境。烷基紫精阳离子的引入对主体五氧化二钒或  $V_3O_8$  的骨架结构影响不大, 主体五氧化二钒或  $V_3O_8$  的层状结构保存完好; 氮原子处于两种不同的化学环境; 主-客体之间相互修饰的协同效应, 有可能起到了延长客体分子激发态寿命的作用。
4. UV-vis DRS 分析发现以上两个系列的插层化合物在紫外和可见光区域有很强的吸收。
5. 从磁性研究的结果显示出, 在温度低于 15K 时, 插层化合物具有反铁磁性的有序结构; 当温度高于 15K 时, 转变为顺磁性, 表现出磁无序结构。
6. 以  $V_2O_5$ /烷基紫精、 $V_3O_8$ /烷基紫精形成的插层化合物为光催化剂, 在选定的条件下, 对靛红等染料有很好的降解效果。在相同的条件下,  $V_2O_5$ /烷基紫精比  $V_3O_8$ /烷基紫精插层化合物光催化性能好。在靛红的光催化降解实验中, 本论文采用的光源为 13W 紫外光比文献中 250W 高压汞灯的功率低得多, 催化剂浓度为 0.10g/L 也比文献中的 0.50~2.0g/L 低很多, 在进行染料的光催化降解时, 节省了能源、降低了成本。实验结果证明,  $PeV_2$  在靛红降解过程中, 表现出最高的催化活性, 当靛红的浓度为 20mg/L, 催化剂浓度为 0.10g/L, 室温下反应 5 个小时后, 靛红的降解率即可达到 99% 以上。通过对亚甲基蓝、柠檬黄、碱性品红、罗丹明、甲基橙、阳离子黄、茜素红、酸性品红等染料降解的实验发现,  $V_2O_5$ /

烷基紫精插层化合物对这些染料都有一定的降解效果。

7. 在  $\alpha$ -甲基苯乙烯的光催化氧化的反应中, 常温、常压下, 当选用 75ml 水和 25ml 乙酸的混合溶液为溶剂, 反应物浓度为 0.15mol/L,  $O_2$  流速为 25ml/min, 催化剂  $PeV_2$  浓度为 0.20g/L, 反应 6 小时后, 苯乙酮的产率可达 32%。

8. 当选用插层化合物  $(RV)_{0.25}V_2O_5$  和  $(RV)V_3O_8$  为光催化剂, 反应物乙酸苯酯的浓度为 0.1mol/L, 催化剂浓度为 0.10g/L, 反应进行 6 小时后, 乙酸苯酯的转化率可达 91% 以上, 目标产物邻羟基苯乙酮和对羟基苯乙酮的总产率超过 60%。

---

## 附录：攻读博士期间完成的论文和专利

### 论文

- 1 **Keqiang Lai**, Aiguo Kong, Fan Yang, Bo Chen, Hanming Ding, Yongkui Shan\*, Songping Huang,  
Intercalation of Alkylviologen Dications into the Layered Vanadium Pentoxide  
Inorganica Chimica Acta, 2006, 359(4): 1050
- 2 **赖克强**, 王一蕾, 杨帆, 孔爱国, 丁昆明, 单永奎\*  
烷基紫精/五氧化二钒插层化合物的组装、结构及性能的研究  
化学学报 (In press)
- 3 Aiguo Kong, **Lai keqiang**, Haiwen Wang, Yingying Gu, Yongkui Shan\*  
Thermal Decomposition Behavior of Metal-oxygen Clusters with Dawson  
Structure  
Thermachimica Acta (submitted)
- 4 **Keqiang Lai**, Yilei Wang, Yongkui Shan\*  
Synthesis and Characterization of a Novel Series of Inorganic-organic  
Intercalation Compounds  
Journal of Materials Chemistry (submitted)
- 5 **Keqiang Lai**, Yilei Wang, Fan Yang, Yongkui Shan\*  
Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of New Hybrid Materials  
Journal of Solid State Chemistry (In preparation)
- 6 **Keqiang Lai**, Yilei Wang, Yongkui Shan\*  
Photocatalytic Degradation of Indigo Red on Intercalation Compounds:  
(RV)<sub>0.25</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry (In preparation)

### 发明与专利

- 1 单永奎 **赖克强** 孔爱国 吕丽莉  
一种新型光催化化反应器  
专利号: ZL 200420081656.2



- 
- 2 单永奎 赖克强 王一蕾 孔爱国 顾颖颖  
一种烷基紫精碘盐的制备方法  
专利申请号：200510029977.7
  - 3 单永奎 李疆 赖克强 杨昕  
新型气体光催化反应器  
专利申请号：200520047134.5
  - 4 单永奎 李疆 赖克强 杨昕  
低压或负压气体采样器  
专利申请号：200520047133.0
  - 5 单永奎 王一蕾 赖克强  
一种水热合成枸橼酸铋的方法  
专利申请号：200510111884.9
  - 6 单永奎 侯亚伟 施沈一 赖克强 顾颖颖  
丙酮酸型离子液体及其制备方法  
专利申请号：20061002493 5.9
  - 7 单永奎 米万宝 王一蕾 赖克强  
一种三钒酸铵的制备方法  
专利申请号：200610025578.8

---

## 致 谢

在本论文完成之际，我要对在完成论文的过程中给予我支持和帮助的老师、同学以及我的家人表示深深的谢意！

首先要感谢我的导师单永奎教授的精心指导。三年来，单老师无论是在学习上还是在生活中都给予我无微不至的关心与帮助，尤其是他渊博的学识、严谨的治学态度、锐意创新的精神、忘我的工作热情和宽广的胸怀，使我终生难忘。在此，本人谨表示最诚挚的敬意和衷心的感谢！

在学习期间，化学系的领导和老师，戴立益教授、陆嘉星教授、丁昆明副教授、张贵荣、戴润昌、彭惠琦、刘秀丽、杜冉老师等，在各方面给予我许多无私的帮助，在此对他们表示衷心的感谢！

本论文的完成还得益于本课题组各位同学的帮助和讨论，他们是王一蕾、顾颖颖、叶生荣、孔爱国、华春燕、侯亚伟、施沈一、杨昕、李疆、米万宝、甘灰芳等同学，还有已毕业的石恒真、蔡清海、陈波、王莉萍、余淑媛、吕丽莉等同学。他们的工作热情与朝气深深地感染了我，给了我很大的鼓励，使我奋进。我为能够在这样的集体中学习、工作而自豪！

最后，我要感谢我的家人以及我的至爱亲朋好友的理解与支持，尤其是我的妻子张云雁，正是她默默地支持与奉献，才使我得以顺利完成学业。在此，把这篇文献给她以及所有支持、关心和帮助过我的人！

赖克强

二〇〇六年五月