

Mg/Zn/Al 类水滑石的热性质和水化性能研究

张 波, 郑遗凡, 卢晗锋, 廖江芬, 葛忠华

(浙江工业大学 化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310032)

摘要: 采用共沉淀法制备了 Mg_2Al_1, Zn_2Al_1 和 $Mg_1Zn_1Al_1$ 类水滑石(LDHs), 利用 XRD, FTIR 和 TG/DTA 等表征手段, 对三种 LDHs 的热分解性质及焙烧物在 Na_2CO_3 水溶液中水化恢复层状结构的能力进行对比研究. 结果表明: 在 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内, Zn_2Al_1 LDH 和 Mg_2Al_1 LDH 的焙烧物中均出现氧化物相(ZnO 和 MgO)和尖晶石相($ZnAl_2O_4$ 和 $MgAl_2O_4$ 相), 而 $Mg_1Zn_1Al_1$ LDH 的焙烧物中始终以 ZnO 相为主, 仅在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现微弱的 $MgAl_2O_4$ 相. 三种 LDHs 的焙烧物经 Na_2CO_3 溶液处理后恢复层状结构的能力大小为: $Mg_1Zn_1Al_1$ LDH $>$ Mg_2Al_1 LDH $>$ Zn_2Al_1 LDH, 其与焙烧物的组成有关. 原始 LDHs 的层间含 CO_3^{2-} 和 NO_3^- , 而恢复后的 LDHs 层间仅含 CO_3^{2-} . 随 LDHs 中 Mg 含量增加, 热失重温度向高温区移动.

关键词: 类水滑石; 热分解; 水化; 层状结构

中图分类号: O 611.4; O 614.81

文献标识码: A 文章编号: 1006-4303(2006)01-0037-06

Study on the thermal properties of Mg/Zn/Al hydrotalcite like materials and the hydration of their decomposition products

ZHANG Bo, ZHENG Yi fan, LU Han feng, LIAO Jiang fen, GE Zhong hua

(College of Chemical Engineering & Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China)

Abstract: $Mg_2Al_1, Zn_2Al_1, Mg_1Zn_1Al_1$ hydrotalcite like materials (LDHs) were synthesized by a co precipitation method. The thermal decomposition behavior of these LDHs and the reconstruction of their decomposition products in Na_2CO_3 aqueous solution were investigated by employing Power x ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and Thermal analysis. In the temperature range from $400\text{ }^\circ\text{C}$ to $700\text{ }^\circ\text{C}$, the calcinations of Zn_2Al_1 LDH and Mg_2Al_1 LDH resulted in an oxide phase (ZnO or MgO) and a spinel phase ($MgAl_2O_4$ or $ZnAl_2O_4$), but for $Mg_1Zn_1Al_1$ LDH the oxide phase of ZnO is always dominant in the decomposition products. The thermal decomposition products of these LDHs could rehydrate in the Na_2CO_3 solution and reconstructed their layered structures. The order of the reconstruction ability was $Mg_1Zn_1Al_1$ LDH $>$ Mg_2Al_1 LDH $>$ Zn_2Al_1 LDH, which was possibly related to the components in the thermal decomposition products. There were anions CO_3^{2-} and NO_3^- in the interlayer of the original LDHs, but only CO_3^{2-} existed in the interlayer of the reconstructed LDHs. In addition, the losing weight temperature increased with the increase of the Mg^{2+} content in LDHs.

Key words: hydrotalcite like materials; thermal decomposition; hydration; layered structure

收稿日期: 2005-04-26

作者简介: 张 波(1972-), 女, 四川开江人, 助理研究员, 博士, 主要研究方向为纳米功能及催化新材料.

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

0 引言

类水滑石,也称为层状双金属氢氧化物(LDHs)、阴离子粘土,通式为 $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$,是一种层状结构的无机功能材料,在纳米有机/无机复合材料^[1]、新型电极^[2]、吸附剂^[3]、催化剂和催化剂载体^[4]等方面有巨大应用前景.它的最著名的性质“记忆效应”对扩展其应用领域有重要促进作用^[5].目前对该性质的研究多集中在Mg/Al,Zn/Al,Ni/Al,Cu/Al等二元LDHs体系^[6],对多元LDHs体系的研究较少,尤其是多元LDHs中金属离子之间的相互作用对该性质有何影响,还未见报道.随着对该材料的研究深入,多元LDHs的应用范围愈加广泛,例如Mg-Zn-Al- CO_3 LDH可成为聚氯乙烯(PVC)塑料的优异热稳定剂^[7].LDH与PVC复合时,一般是先将LDH通过离子交换改性,使其具有疏水性后,再与PVC复合,但由于离子交换改性法的局限性,使得改性步骤比较复杂和改性程度难以控制,而利用LDHs的记忆效应,则有可能较好解决这些问题.本文通过对Mg-Zn-Al,Mg-Al,Zn-Al LDHs的热分解性质及其焙烧物的水化性能进行比较研究,来探讨Mg-Zn-Al三元LDH中金属离子间的相互作用对其记忆效应的影响.

1 实验部分

1.1 LDHs 制备

Mg₂Zn₁Al₁LDH制备:采用共沉淀法^[8-11],Mg(NO₃)₂·6H₂O,Zn(NO₃)₂·6H₂O和Al(NO₃)₃·9H₂O各0.1mol共同溶解于100mL去离子水后,在室温、磁力搅拌下,滴加入已加入200mL 1M Na₂CO₃溶液的1L三颈瓶中,同时滴加1M NaOH溶液以调节悬浮液的pH在9.5~10.0之间,pH值通过pHC-3CpH计即时监控.混合盐溶液滴加完毕后,悬浮液继续在室温下搅拌3h,期间通过滴加NaOH溶液维持pH稳定.然后将悬浮液转移至不锈钢晶化釜中,在65℃下水热晶化20h.然后过滤、去离子水洗涤5次,65℃烘箱中过夜干燥,得所需样品.

同法制备Mg₂Al₁LDH和Zn₂Al₁LDH.所用金属盐均为硝酸盐,无需进一步纯化.

1.2 LDHs 的热处理

取3gLDHs放置于马弗炉中,升温速率10℃/min,升温至所指定焙烧温度后保持4h,然后冷却至室温后取出.焙烧温度为400℃,500℃,600℃,700℃.样品标记为:如Mg₂Al₁-400,500,600,700等.

1.3 LDHs 焙烧物的水化处理

取0.5g 1.2节中制备的LDHs焙烧物放入50mL带塞锥形瓶中,再加入15mL 0.5M Na₂CO₃溶液和10mL去离子水,25℃下,在SHA-C恒温振荡器中振荡5h后,过滤、去离子水洗涤两次,65℃烘箱中过夜干燥,得所需样品,标记为:如rh-Mg₂Al₁-400,500,600,700等.

1.4 材料的化学分析与表征

取一定量的LDHs用0.1M的HCl溶解后,用Hitachi 180-80原子吸收仪测定材料中Mg²⁺,Zn²⁺,Al³⁺含量.用Thermo ARL SCINTAG X'TRA X射线衍射仪,Cu Kα靶,20Kv,20mA,步径0.02°,对样品进行X射线衍射分析,扫描范围3°~70°.用Sehimadzu TGA-40热分析仪,氮气氛下对样品进行DTA/TG分析,升温速率10℃/min,温度范围40~800℃,参比样品为氧化铝.用Nicolet 370红外光谱仪对样品进行FTIR分析,KBr压片,扫描范围400~4000cm⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图1为Zn₂Al₁,Mg₂Al₁和Mg₂Zn₁Al₁LDHs及其焙烧物和水化物的XRD图谱.由图可知,初始合成的三种材料的图谱与文献报道的典型的LDHs的图谱^[5-10]一致.从表1中可以看出,所合成LDHs中的金属离子之比与投料比基本一致,说明各种金属离子在合成过程中沉淀完全.

Zn₂Al₁LDH经400℃焙烧后,表征LDH结构的几个特征衍射峰完全消失,即层状结构完全坍塌,同时出现了ZnO相的衍射峰,随焙烧温度升高,ZnO的衍射峰更加明显,当焙烧温度升至700℃时,又出现ZnAl₂O₄相;Mg₂Al₁LDH经400~600℃焙烧后,除出现MgO凝聚相外,仍保留微弱的11°,22°,34°附近处的(003),(006)和(009)LDH晶面衍射峰,700℃焙烧产物凝聚相主要由MgO和MgAl₂O₄组成,层状结构完全消失.

与两种二元LDHs相比,三元Mg₂Zn₁Al₁LDH在该温度范围内的焙烧物中,凝聚相始终以ZnO为

主;700 °C 焙烧下,虽出现微弱的 $Mg_1Al_2O_4$ 相,却没有出现明显的 MgO 和 $ZnAl_2O_4$ 相.较高焙烧温度下,可能由于 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 之间的相互阻隔作用使 $Zn_1Al_2O_4$ 和 $MgAl_2O_4$ 尖晶石相推迟形成, Mg^{2+} ,

Al^{3+} 基本均匀分布在焙烧物中,类似于固体溶液.

三种 LDHs 对比, Mg_2Al_1 LDH 的热稳定性略高.焙烧物的凝聚相中, ZnO 比 MgO 容易产生, $MgAl_2O_4$ 比 $ZnAl_2O_4$ 容易形成.

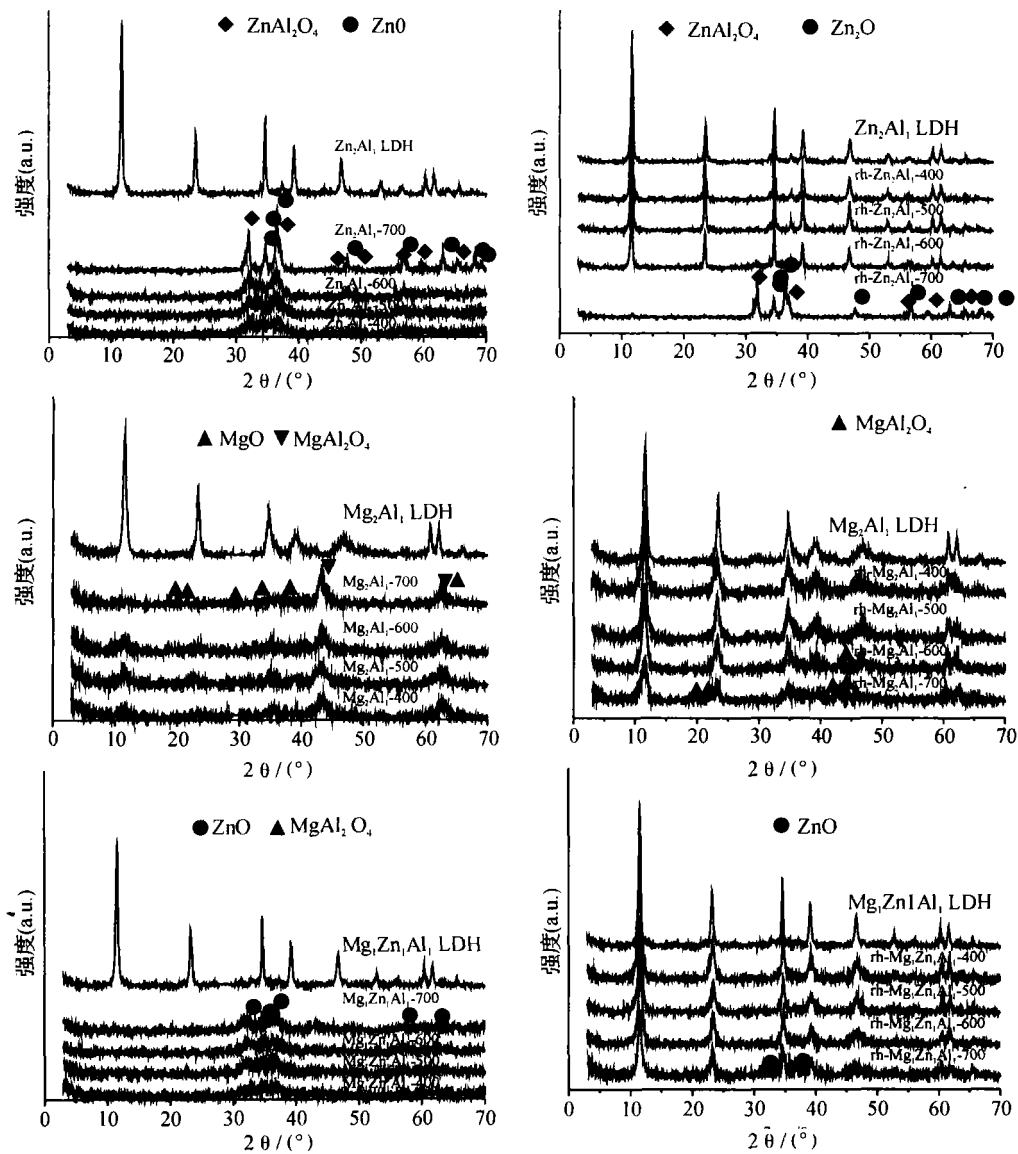


图 1 LDHs 及其焙烧物和水化物的 XDR 图谱

从图 1 中可知,经水化处理, Zn_2Al_1 LDH 在 400 °C 和 500 °C 的焙烧物完全恢复为纯 LDH 相, 600 °C 的焙烧产物恢复 LDH 相外还存在一些 $ZnAl_2O_4$ 相, 700 °C 的焙烧物基本没有恢复层状结构,物相组成与原焙烧物类似,以 ZnO 和 $ZnAl_2O_4$ 相为主. Mg_2Al_1 LDH 在 400 °C 和 500 °C 的焙烧物也完全恢复为 LDH 相, 600 °C 的焙烧物在恢复 LDH 相的同时还残留微弱的 $MgAl_2O_4$ 相, 700 °C 焙烧物的水化物的 XRD 图中表征层状结构的衍射峰明显出现了前三个,但残留的 $MgAl_2O_4$ 相还比较多.从本实验结果可看出, Mg_2Al_1 LDH 在 600 °C 和

700 °C 的焙烧物水化重新恢复层状结构的能力明显比 Zn_2Al_1 LDH 相应的焙烧物高,即水化处理过程中, MgO 和 $Mg_1Al_2O_4$ 中金属离子转变为 LDH 层板结构中配位状态的能力比对应的 ZnO 和 $Zn_1Al_2O_4$ 的高;另外,与 MgO 和 ZnO 相比, $Mg_1Al_2O_4$ 和 $Zn_1Al_2O_4$ 中金属离子较难恢复到层板结构中的配位状态.该结果与文献报道一致, Vincente R 等人^[6]认为,若 LDHs 的层板中含过渡金属离子,其焙烧物较难恢复层状结构,原因是由于晶体场稳定化作用增加了过渡金属焙烧形成尖晶石物相的稳定性.

与以上二元 LDHs 不同的是,水化处理后,三元 $Mg_2Zn_1Al_1LDH$ 在 $400\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 的焙烧物完全恢复为纯层状结构, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 的焙烧物除残留微弱的 ZnO 相外,恢复 LDH 相的程度较高.若按已有文献^[6]结论进行推论,因 $Mg_2Zn_1Al_1LDH$ 中过渡金属离子 Zn^{2+} 的含量多于 Mg_2Al_1LDH 而少于 Zn_2Al_1LDH ,则其焙烧物水化后恢复层状结构的能力应介于二者之间,但实验结果是, $Mg_2Zn_1Al_1LDH$ 的记忆效应明显高于 Mg_2Al_1LDH 和 Zn_2Al_1LDH ,原因是 $Mg_2Zn_1Al_1LDH$ 在不同温度下焙烧时主要出现的是 ZnO 相,即使 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时焙烧,出现的 $MgAl_2O_4$ 相也很微弱,即基本不出现尖晶石相,而尖晶石相远比氧化物相难于恢复到层状结构,由此明显提高了 $Mg_2Zn_1Al_1LDH$ 焙烧物水化恢复层状结构的能力,即多元 LDHs 的层板中不同金属阳离子之间的相互作用也会影响材料的记忆效应.

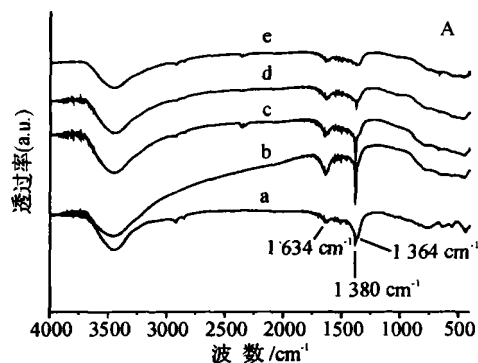
11° 附近处(003)衍射峰的 d 值等于 LDH 的层板厚度与层间距之和, 62° 附近处的(110)衍射峰的 d 值的 2 倍相当于层板中金属离子间的距离.从表 1 可知,原始 LDHs 与水化后恢复的 LDHs 的 $d_{(003)}$ 和 $d_{(110)}$ 基本相同,说明前后两种材料的层间距($d_{(003)}$)和层板中离子间距离($2d_{(110)}$)基本一致,而且恢复后的层状结构的 X 射线衍射峰也比较尖锐对称,与原始 LDHs 相似,即水化后材料的晶体规整性也比较好.

表 1 LDHs 中的 M(II)/M(III)比以及 $d_{(003)}$ 和 $d_{(110)}$ 值

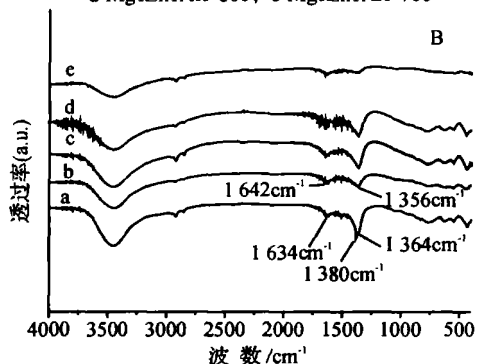
LDHs	原料中 M(II)/M(III)	LDHs 中 M(II)/M(III)	$d_{(003)}$ /(Å)	$d_{(110)}$ /(Å)
Mg_2Al_1LDH	2/1	1.96/1	7.63	1.52
rh- Mg_2Al_1-400			7.73	1.52
rh- Mg_2Al_1-500			7.65	1.52
rh- Mg_2Al_1-600			7.65	1.53
rh- Mg_2Al_1-700			7.75	1.52
Zn_2Al_1LDH	2/1	1.92/1	7.58	1.54
rh- Zn_2Al_1-400			7.61	1.54
rh- Zn_2Al_1-500			7.61	1.54
rh- Zn_2Al_1-600			7.61	1.54
$Mg_2Zn_1Al_1LDH$	1/1/1	1/0.97/0.98	7.65	1.53
rh- $Mg_2Zn_1Al_1-400$			7.65	1.54
rh- $Mg_2Zn_1Al_1-500$			7.63	1.53
rh- $Mg_2Zn_1Al_1-600$			7.61	1.53
rh- $Mg_2Zn_1Al_1-700$			7.65	1.53

2.2 FTIR 分析

图 2 为 $Mg_2Zn_1Al_1LDH$ 及其焙烧物和水化物的红外光谱图. 3400 cm^{-1} 处的宽吸收带是由层间水和层板羟基的 $\nu(OH)$ 振动引起, 1634 cm^{-1} 处的吸收带由层间水的 $\delta(H_2O)$ 振动引起, 1380 cm^{-1} 处的吸收带由 NO_3^- 的伸缩振动引起, 1364 cm^{-1} 处的吸收带由 CO_3^{2-} 的 ν_3 振动引起, 1364 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 的吸收带发生重叠, $500\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收带由 $O-M-O$ 伸缩振动引起. 存在 1364 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 红外吸收带说明 $Mg_2Zn_1Al_1LDH$ 的层间同时存在 CO_3^{2-} 和 NO_3^- 两种阴离子.



a- $Mg_2Zn_1Al_1LDH$; b- $Mg_2Zn_1Al_1-400$; c- $Mg_2Zn_1Al_1-500$
d- $Mg_2Zn_1Al_1-600$; e- $Mg_2Zn_1Al_1-700$



a- $Mg_2Zn_1Al_1LDH$; b- $Mg_2Zn_1Al_1-400$; c- $Mg_2Zn_1Al_1-500$
d- $Mg_2Zn_1Al_1-600$; e- $Mg_2Zn_1Al_1-700$

图 2 $Mg_2Zn_1Al_1LDH$ 及其焙烧物和水化物的红外光谱图

从图 2 可看出, $Mg_2Zn_1Al_1LDH$ 经 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后,归属于 CO_3^{2-} 和 NO_3^- 的 1364 cm^{-1} 和 1380 cm^{-1} 处的红外吸收带随焙烧温度升高,强度逐渐减弱,在焙烧过程中, $Mg_2Zn_1Al_1LDH$ 层间的 CO_3^{2-} 和 NO_3^- 会发生分解而脱除,焙烧温度越高,分解脱除越完全.

在水化后所得 LDHs 的红外光谱图中,归属于 NO_3^- 的 1380 cm^{-1} 处的红外吸收带消失,只有属于 CO_3^{2-} 的 1356 cm^{-1} 处的红外吸收带,且比原始 LDH 红外光谱图中对应的吸收带向低波数漂移 8 cm^{-1} ,而

$\delta(\text{H}_2\text{O})$ 振动吸收峰向高波数漂移至 1642cm^{-1} .

原始 LDHs 经 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后,焙烧物中仍残留有少量 NO_3^- 和 CO_3^{2-} ,但经 Na_2CO_3 溶液处理后,残留的 NO_3^- 可被 CO_3^{2-} 彻底交换,层间阴离子分布与原始 LDH 中有所不同,导致 CO_3^{2-} 中 C—O 键能以及层间水的 O—H 键能发生一些变化,从而引起其红外吸收波数发生一些变化. $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{LDH}$ 和 $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{LDH}$ 的这方面情况与此类似.

2.3 TG/DTA 分析

图 3 为三种 LDHs 的 TG/DTG 曲线图.从 TG 曲线上可知,三种 LDHs 的失重阶段皆可大致分为三个阶段,与文献报道的基本一致^[2-6],即第一阶段, $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{LDH}$: $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以前, $\text{Mg}_1\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{LDH}$: $210\text{ }^\circ\text{C}$ 以前, $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{LDH}$: $230\text{ }^\circ\text{C}$ 以前,是由于 LDH 晶体外表面物理吸附的水和层间水的脱附引起;第二阶段, $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{LDH}$: $200\sim 370\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Mg}_1\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{LDH}$: $210\sim 430\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{LDH}$: $230\sim 480\text{ }^\circ\text{C}$,属于层板上羟基的缩合脱水及部分层间阴离子 CO_3^{2-} 和 NO_3^- 的热分解脱除;第三阶段, Zn_2Al_1 : $370\sim 660\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{Mg}_1\text{Zn}_1\text{Al}_1$: $430\sim 680\text{ }^\circ\text{C}$, Mg_2Al_1 : $480\sim 720\text{ }^\circ\text{C}$,主要属于层间阴离子 CO_3^{2-} 和 NO_3^- 的热分解脱除.即随 LDH 材料中 Mg 含量的增加,二、三失重阶段明显向高温区扩展移动,这是由于 Mg 含量增加,LDHs 焙烧物的碱性也增大^[12,13], CO_3^{2-} 和 NO_3^- 的热分解脱除也较困难所致.

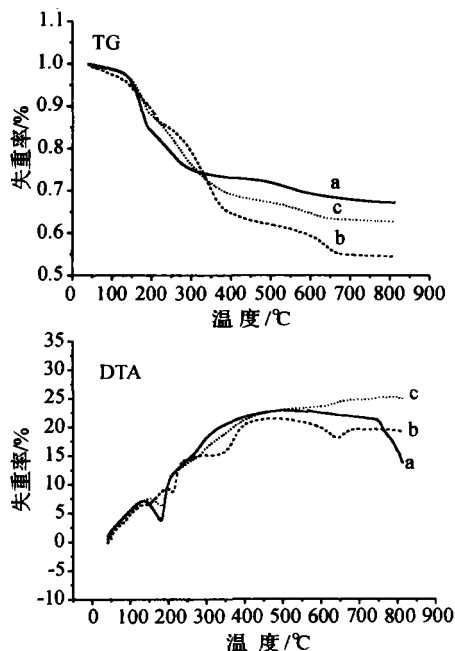


图 3 LDHs 的 TG/DTA 曲线

Zn_2Al_1 和 $\text{Mg}_1\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{LDHs}$ 的 DTA 曲线中仅在第一失重阶段对应的温度区间内有一吸热峰,而 $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{LDH}$ 则在三个失重阶段对应的温度区间均有吸热峰.研究^[11,12]表明 MgO 的碱性强于 ZnO,即对酸性物质 CO_2 和 NO_2 的吸附力较强.从图 1 可知, $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{LDH}$ 焙烧物中凝聚相以 MgO 和 MgAl_2O_4 为主,而 $\text{Mg}_1\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{LDH}$ 的焙烧物以 ZnO 为主, $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{LDH}$ 的焙烧物以 ZnO 和 ZnAl_2O_4 为主,所以 $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{LDH}$ 在热处理过程中,层间 CO_3^{2-} 和 NO_3^- 热分解为 CO_2 和 NO_2 而脱除需克服的吸附力比另外两种 LDHs 的强,因此造成其 DTA 曲线上出现三个吸热峰.

3 结 论

(1) 在 $400\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧温度范围内, $\text{Zn}_2\text{Al}_1\text{LDH}$ 和 $\text{Mg}_2\text{Al}_1\text{LDH}$ 的焙烧物中均出现氧化物相 (ZnO 和 MgO) 和尖晶石相 (ZnAl_2O_4 和 MgAl_2O_4 相),而 $\text{Mg}_1\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{LDH}$ 的焙烧物中始终以 ZnO 相为主,仅在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现微弱的 MgAl_2O_4 相.三种 LDHs 的焙烧物经 Na_2CO_3 溶液处理后恢复层状结构的能力大小为: $\text{Mg}_1\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{LDH} > \text{Mg}_2\text{Al}_1\text{LDH} > \text{Zn}_2\text{Al}_1\text{LDH}$,原因是 $\text{Mg}_1\text{Zn}_1\text{Al}_1\text{LDH}$ 中由于 Mg^{2+} 和 Zn^{2+} 之间的相互阻隔作用使其在焙烧过程中 ZnAl_2O_4 和 MgAl_2O_4 尖晶石相推迟形成,从而提高它的记忆效应.

(2) 原始 LDHs 的层间含 CO_3^{2-} 和 NO_3^- ,而恢复后的 LDHs 层间仅含 CO_3^{2-} .

(3) 随 LDHs 中 Mg^{2+} 含量增加,热失重温度向高温区移动.

参考文献:

- [1] FABRICE L, JULIEN G, BESSE J P. Biopolymer immobilization during the crystalline growth of layered double hydroxide [J]. J Solid State Chem, 2004, 177: 245-250.
- [2] DAN S, SERGE C, CHRISTINE M. Layered double hydroxides: an attractive material for electrochemical biosensor design [J]. Anal Chem, 2003, 75(15): 3872-3879.
- [3] EI M M, JÉRÔME I, BESSE J P. Adsorption of styrene sulfonate vs. polystyrene sulfonate on layered double hydroxides [J]. Microporous and Mesoporous Mater, 2003, 57: 37-46.
- [4] VELU S, SHAH N, JYOTHI T M, et al. Effect of manganese substitution on the physicochemical properties and catalytic toluene oxidation activities of Mg-Al layered double hydroxides [J]. Microporous and Mesoporous Mater, 1999, 33: 61-75.

- [5] MARCHI A J, APESTEGUÍA C R. Impregnation induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides [J]. *Appl Clay Science*, 1998, 13:35-48.
- [6] VICENTE R. Characterisation of layered double hydroxides and their decomposition products [J]. *Mater Chem and Phys*, 2002, 75:19-25.
- [7] MIYATA S. Synthetic resin composition having reduced corrosion causing tendency and coloration: EP 0189899 [P]. 1986-08-06.
- [8] SUMIO A, HIDETOSHI H, HIROAKI U, et al. Synthesis and Thermal Decomposition of Mn-Al Layered Double Hydroxides [J]. *J Solid State Chem*, 2002, 167:152-159.
- [9] EIJI K. Thermal behavior of the hydrotalcite like layered structure of Mg and Al layered double hydroxides with interlayered carbonate by means of in situ powder HTXRD and DTA/TG [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 106:279-284.
- [10] EDUARDO L C, PAULO C P, JAIRÓ T, et al. Chemical, Structural and Thermal Properties of Zn(II)-Cr(III) Layered Double Hydroxides Intercalated with Sulfated and Sulfonated Surfactants [J]. *J Coll Interf Science*, 2002, 248:429-442.
- [11] ASMAH H Y, MOHD Z B H, WONG S S. Ion exchange study of carbonate nitrate and dioctyl sulfosuccinate with anthraquinone-2-sulphonate encapsulated in inorganic layered structures [J]. *J Phys Chem Solid*, 2003, 64:1113-1118.
- [12] VALENTE J S, FIGUERAS F, GRAVELLE M, et al. Basic Properties of the Mixed Oxides Obtained by Thermal Decomposition of Hydrotalcites Containing Different Metallic Compositions [J]. *J Catal*, 2000, 189:370-381.
- [13] KIYOSHI O, ATSUSHI K, YOSHIKAZU K, et al. Acidic and basic gas adsorption properties in composites of layered double hydroxide / aluminosilicate xerogels [J]. *Mater Research Bulletin*, 2002, 37:209-219.

(责任编辑:陈石平)

(上接第 26 页)

料发光体,具有原料易得,操作简单等优点,工业化可行性强.较佳的工艺条件为:氰乙酸乙酯、4-N,N-二乙基氨基水杨醛、2-氨基-4-氯-苯酚、苯甲酸(催化剂)的摩尔比为 1:1:1:0.5,以正丁醇为溶剂,反应温度 115℃,反应时间 6~8 h,产物收率可达到 65%.

参考文献:

- [1] MEIER M, BUCHWALD E, KARG S, et al. Heterolayer light emitting diodes based on new oxadiazole polymers [J]. *Synth. Met*, 1996, 76:95-99.
- [2] ZHU W H, YAO R, TIAN H. Synthesis of novel electrotransporting emitting compounds [J]. *Dyes Pigm*, 2002, 54:147-149.
- [3] XU B B, PAN Y C, ZHANG J H, et al. Syntheses and optical properties of conjugated polymers containing cross conjugated oxadiazole units [J]. *Synth. Met*, 2000, 114:337-345.
- [4] ERA M, KOGANEMARU J I, TSUTSUI T, et al. Spatial distribution of electroluminescence from oriented phenylenevinylene oligomer Langmuir-Blodgett film [J]. *Synth. Met*, 1997, 91:83-85.
- [5] SUNY F, SONG H C, SUN X Z, et al. Synthesis and structural characterization of new 3-substituted-6-arylazocoumarins [J]. *Chin. J. Org. Chem*, 2003, 23:162-166.
- [6] KRASOVITAKII B M, BOLOTIN B M. Organical amines - cent [J]. *Materials*, 1998, 10(8):663-666.
- [7] HERCULES D M. Fluorecence and phosphorescence analysis [M]. New York: Interscience Publishers, 1996.
- [8] AYYANGER N R, SRINIVASAN K V, THOMAS D. Recent progress in organic electroluminescent materials [J]. *Dyes and Pigments*, 1990, (13):301-310.
- [9] 花文廷. 杂环化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1995.

(责任编辑:刘 岩)