LDHs薄膜基纳米荧光传感器的制备及其研究进展

马瑞丽¹, 李冉¹, 杨雪婷¹, 林彦军¹, 张慧¹, 陆军^{1,2*}

1. 北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029

2. 北京化工大学, 北京软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京 100029

*通讯作者, E-mail: lujun@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2019-06-25; 接受日期: 2019-08-14; 网络版发表日期: 2019-11-26

国家自然科学基金(编号: 21571013, 21838007)和长江学者大学创新研究团队(编号: IRT1205)资助项目

摘要 层状复合氢氧化物(LDHs)是一种层板金属元素和层间离子可调的无机层状材料, 利用其独特的插层组装特性, 基于静电、氢键、范德华力等相互作用力, 功能性荧光客体分子可与LDHs纳米片复合构筑多功能荧光薄膜材料. LDHs薄膜基荧光材料用于荧光传感器, 在有机挥发性气体(VOCs)、温度、压力、重要生物分子等的检测中显示了良好性能. 本文总结了LDHs复合薄膜的制备方法以及近年来其在纳米荧光传感领域的进展, 并对其未来发展做出了展望.

关键词 层状双金属氢氧化物(LDHs), 插层组装, 制备, 多功能复合薄膜, 纳米荧光传感器

1 引言

层状复合氢氧化物(layered double hydroxides, LDHs)是一种典型的无机二维层状材料, 又称阴离子黏土, 由带正电荷的氢氧化物层板和层间阴离子组成, 其化学组成为 $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, 其中 M^{II} 和 M^{III} 分别为二价和三价离子, $x=0.2\sim0.33$; A^{n-} 为层间 n 价阴离子. LDHs是一种三价金属阳离子异价取代二价金属离子, 阴离子进入层间平衡过量层板正电荷的层状有限固溶体. 因特殊的层状结构和组成, 使其层板金属元素和层间离子在一定的范围内具有可调控性. 利用LDHs粉体材料独特的插层组装特性, 可以与众多的功能性客体分子构筑LDHs基功能复合材料, 广泛应用于光电、催化、吸附、储能和生物传感等众多领域^[1-5].

早在1995年, Ogawa和Kuroda^[6]提出了充分利用LDHs二维层状材料的插层特性的想法, 将光功能性客体分子插入LDHs层间, 使得插层复合材料既能保持主体LDHs的结构特征, 又能调控和优化光功能性客体分子. 因LDHs插层的功能性客体分子多为带负电的小分子量的阴离子, 为数众多的中性功能性有机客体分子由于尺寸较大和憎水特性而无法与LDHs有效复合, 从而限制了此类材料的设计与新性能的探索. 进而, 人们采用剥层LDHs纳米片与功能性客体分子进行组装. Wang等^[7]总结了LDHs纳米片的合成方法和应用, 常用剥层方法是將LDHs在甲酰胺或水溶液中剧烈搅拌或超声剥层为少层的LDHs纳米片, 剥层的LDHs纳米片富含羟基且具有二维各向异性^[8]、正电荷密度高^[7]、比表面积大^[9]、刚性强^[10,11]等性质, 利用剥层LDHs纳米片与功能客体分子组装, 大大拓宽了可组装客体分

引用格式: Ma R, Li R, Yang X, Lin Y, Zhang H, Lu J. The preparation and recent research progress of LDHs-based film fluorescent nanosensors. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 18–29, doi: [10.1360/SSC-2019-0078](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0078)

子的范围, 不仅可以实现小分子量的阴离子、中性分子甚至小分子量的阳离子的组装, 还成功实现了中性聚合物分子的组装. LDHs基光功能复合体系的系列化构筑扩展了LDHs的应用范围. 近年来, 人们通过静电力、氢键、范德华力等弱相互作用力使多种荧光客体分子进入LDHs层间, 实现了客体分子固载化, 通过组装条件的优化来提高荧光功能性客体分子的光热稳定性和发光性能, 为其薄膜器件的应用开发提供了较好的研究基础^[12,13].

近年来, 负载荧光功能性客体分子的LDHs薄膜被广泛用作荧光传感器, 其荧光信号对外界刺激具有显著而快速的响应, 如LDHs薄膜基荧光传感器的发射光强度、发射位置、激发态寿命等随着外部刺激而发生特定的变化. LDHs薄膜基荧光传感器因其具有制备操作简便、可视化检测、灵敏度高的特点已经被广泛应用到温度、压力、pH、金属离子、挥发性有机气体(VOCs)、生物分子等的检测中^[14-19]. 本文围绕LDHs薄膜基荧光传感器的研究工作, 介绍了近年来LDHs薄膜的构筑方法及其荧光传感器的研究进展.

2 LDHs薄膜基荧光传感器的制备方法

随着对LDHs薄膜基材料的深入研究, 现已发展了多种组装方法用于LDHs薄膜的构筑. 例如, 层层组合法、旋转涂膜法、溶剂挥发法、原位生长法和Langmuir-Blodgett (LB)法, 其中层层组合法是基于静电相互作用、氢键、范德华力等作用力, 自下而上的层层交替沉积的技术, 其因操作简单、不需要复杂精密的仪器、成膜材料丰富、不受成膜基底限制等优点, 成为构筑超薄膜材料中广受欢迎的方法^[20-27]. 研究者不仅丰富了LDHs基薄膜的组装方法, 还扩大了用于与LDHs主体层板复合的有机功能性客体分子的范围, 图1为近年来本课题组为了解决组装客体为单一的聚阴离子的限制, 发展了适用于多种有机功能性客体分子的LDHs基薄膜组装方法: 基于传统的聚阴离子的静电相互作用组合法, 拓展并实现了有机发光小分子的组装; 利用阴离子胶束包裹中性分子的特性, 实现了中性发光小分子的组装; 利用氢键相互作用, 实现了中性发光聚合物的组装; 利用分子间范德华力, 扩展到中性共轭聚合物的组装, 同时也实现了一些重要生物分子的组装. 因此基于不同的驱动力已经实现了众多功能性

图1 LDHs基薄膜制备的发展历史(网络版彩图)

Figure 1 The development progress of LDH based ultrathin films (color online).

客体分子与LDHs的层层组装, 构筑LDHs基无机功能性复合薄膜材料, 以下介绍近年来构筑LDHs复合薄膜的发展历程.

2.1 静电驱动组装的LDHs基薄膜

由于LDHs纳米片正电荷密度高, 使得基于静电相互作用的组装相对容易实现. 随着LDHs静电组装技术的不断优化, 我们不仅实现了聚阴离子客体分子与LDHs纳米片的组装, 还实现了基于静电相互作用的其他客体分子(如小分子量的阴/阳离子、中性分子、金属配合物)与LDHs的成功组装. 除此之外, 我们对客体分子与LDHs的成膜机理和客体分子的调控及主客体之间的相互作用有了更深一步的认识和理解.

2.1.1 聚阴离子/LDHs基薄膜的组装

聚阴离子因为带有大量的负电荷, 基于静电相互作用, 比较容易与LDHs纳米片组装, 每层组装后的薄膜会存在电荷过剩的现象, 使得每层的薄膜表面电荷极性反转, 可以反复循环层层组装形成稳定的有序多层复合薄膜. 2005年, Sasaki等^[28]首先报道了Mg-Al LDHs在甲酰胺中可以剥层为带正电荷的纳米片, 并且成功利用静电层层组装技术, 与聚苯乙烯磺酸钠(PSS)交替沉积组装成超薄膜, 紫外-可见吸收、小角XRD等表征表明此超薄膜在膜法线方向上有序线性沉积, 每层的组装性质近乎相同, 因此, 基于静电相互作用为驱动力, 富含正电荷的Mg-Al LDHs纳米片可以作为一种理想的主体基质, 来构筑具有周期性结构的有机无机复合薄膜材料. Han等^[29]进一步证实了不同金属层板元素的LDHs-NO₃在甲酰胺中剥层具有一定的普适性, 而且剥层的纳米片可以作为主体基质与聚合物

阴离子进行静电层层组装. 他们先通过离子交换法和尿素法制备易于剥层的 $M(x)Al-NO_3$ LDHs ($M=Co, Ni, Mg$), 并且这三种LDHs都可以在甲酰胺中剥层为带有负电荷的薄层纳米片, 并基于静电相互作用, 实现了三种水滑石纳米片与带负电荷的聚合物PSS的层层交替组装, 构筑了 $CoAl-LDHs/PSS/NiAl-LDHs/PSS$ 超薄膜材料(图2), 并且提出一些功能性聚合物(如具有生物活性、光响应性、导电性和电致发光等性质的聚合物)有望通过静电层层组装技术制备性能可调的有机无机复合薄膜材料, 丰富LDHs基有机无机复合薄膜材料种类, 拓展LDHs基有机无机复合薄膜的应用范围.

LDHs纳米片不仅可以作为主体基质与功能性客体分子一起通过静电作用层层交替组装构筑有机无机复合薄膜, 还可以对层间的客体聚阴离子的性质和结构排列进行优化和调控. 如图3所示, Yan等通过静电层层组合法, 将阴离子聚合物磺化聚苯撑乙烯(APPV)^[30]、磺化聚对亚苯(APPP)^[31]、磺化聚噻吩(SPT)^[32]与在甲酰胺溶液中剥层的LDHs纳米片复合构筑了有机无机发光薄膜, 该薄膜不仅具有均匀有序的结构, 而且与滴涂成膜法相比, 其发光阴离子聚合物的发光特性得到了提升. 他们对LDHs基复合薄膜增强发光客体分子性能的机理进行了研究, 借助电化学表征和密度泛函数理论计算, 发现在发光客体分子/LDHs复合体系的电子结构中, LDHs层板与层间聚阴离子发光聚合物可以形成具有低能带的有机无机杂化多层量子阱, 为发光客体分子提供限域环境, 减弱层间或者层内发光客体分子之间的相互作用, 进而避免其发光的红移、宽化与淬灭.

2.1.2 小分子/LDHs基薄膜的组装

众多分子量小的分子, 如阴离子小分子、阳离子小分子以及中性小分子等, 将其与LDHs复合有利于拓展LDHs基复合薄膜的应用范围. 由熵效应原理可知, 聚阴离子和富带负电荷的生物大分子相对容易与LDHs纳米片组装构筑复合薄膜. 但是这些小分子因为所带电荷少、电荷排斥的原因, 很难与LDHs组装形成稳定的复合薄膜, 因此需要借助阴离子聚合物才能提高这些小分子与LDHs组装成功的概率和稳定性. Li等^[33]为了解决LDHs对阴离子小分子负载量少、不稳定的问题, 将阴离子聚合物聚丙烯酸(PAA)、聚(苯乙烯4-磺酸盐)(PSS)和聚[5-甲氧基-2-(3-磺基丙氧基)-

图2 $(CoAl-LDHs/PSS/NiAl-LDHs/PSS)_n$ 薄膜的制备简图. (1) $CoAl-LDHs$ 纳米片; (2) PSS; (3) $NiAl-LDHs$ 纳米片^[29] (网络版彩图)

Figure 2 Schematic illustration of $(CoAl-LDHs/PSS/NiAl-LDHs/PSS)_n$. (1) $CoAl-LDHs$ nanosheets; (2) PSS; (3) $NiAl-LDHs$ nanosheets^[29] (color online).

图3 (a) 聚阴离子磺化聚苯撑乙烯(APPV)的化学结构式; (b) $Mg-Al-LDHs$ 的结构示意图; (c) $(APPV/LDHs)_n$ 薄膜的构筑示意图^[30] (网络版彩图)

Figure 3 (a) Chemical structural formula of APPV; (b) structure scheme of $Mg-Al-LDHs$; (c) preparation scheme of $(APPV/LDHs)_n$ films^[30] (color online).

1,4-亚苯基乙烯(PPV)作为载体, 把三(8-羟基喹啉)铝-5磺酸盐(AQS)与上述三种聚阴离子化合物共混调至溶液为碱性, 与LDHs纳米片利用静电层层组合法构筑了 $(AQS-聚阴离子/LDHs)_n$ 薄膜(图4), 与无阴离子聚合物的 $(AQS/LDHs)_n$ 薄膜相比, 其发光强度、寿命、偏振光发射等性质都得到了明显的提升, 表明阴离子聚合物在电荷少的小分子与LDHs组装的过程中起了至关重要的作用, 共组装阴离子聚合物可以明显提高阴离子小分子的负载量, 形成稳定的多层无机有机杂化复合超薄膜.

基于库仑相互作用原理, 带正电荷的LDHs层板不能与带正电荷的功能性客体分子进行直接组装成薄膜, 这在很大程度上限制了LDHs功能性复合薄膜的发展, 因此需要设计合适的组装策略实现LDHs与功能性

图4 制备(AQS-聚阴离子/LDHs)_n薄膜的简图以及AQS³⁻和聚阴离子化合物的结构式^[33] (网络版彩图)

Figure 4 Schematic preparation illustration of (AQS-polyanion/LDHs)_n ultrathin films and structure formula of AQS³⁻ and polyanion [33] (color online).

阳离子客体分子的组装, 进而扩展LDHs基薄膜的应用范围. Yan等^[34]提出将分子量小的功能性阳离子客体分子, 二价阳离子双(*N*-甲基吡啶) (BNMA), 与聚阴离子聚-亚硫酸乙烯酯(PVS)在一定比例范围内共混形成带有负电荷稳定的BNMA@PVS离子对, 该离子对同时具有BNMA与PVS的特性, 利于BNMA@PVS离子对与剥离LDHs纳米片进行静电交替层层组装, 形成长程有序的复合薄膜结构. 因此利用聚阴离子作为载体, 可以实现阳离子功能性客体分子与LDHs纳米片的组装, 为制备新型的LDHs复合材料奠定基础.

中性客体小分子可以借助两亲性的嵌段共聚物作为媒介实现与LDHs纳米片的静电层层组装, 构筑中性客体分子与LDHs的有机无机超薄膜体系. Qin等^[15]利用两亲性嵌段共聚物胶束的包裹作用(图5), 使聚(苯乙烯)-*b*-丙烯酸(PS-*b*-PAA)在一定pH和PS-*b*-PAA浓度下, 形成内部疏水外部亲水的带负电荷胶束, 包裹疏水性中性染料4-(二氰基亚甲基)-2-甲基-6-(4-二甲氨基苯乙烯基)-4*H*-吡喃(DCM). 本课题组首先将微量的DCM的*N,N*-二甲酰胺溶液加入到PS-*b*-PAA水溶液中, 然后超声混合形成PS-*b*-PAA@DCM胶束, 最后, 利用静电层层组装法, 将PS-*b*-PAA@DCM胶束溶液与LDHs组装制备PS-*b*-PAA@DCM/LDHs超薄膜材料. 由此两亲性的嵌段共聚物可以作为组装载体, 通过其内部疏水特性包裹中性分子, 与LDHs静电层层组装, 实现LDHs对中性疏水性分子的固载化, 进而扩大LDHs基薄膜的应用范围.

2.2 氢键驱动组装的LDHs基薄膜

1997年, Rubner等^[35]实现了基于氢键驱动力, 利用层层组合法制备聚苯胺与中性聚合物超薄膜的体系. 剥离后的LDHs纳米片不仅含有高密度的正电荷, 还含有丰富的-OH基团, 因此理论上也可以基于氢键作用与含有-OH、COO⁻、-NH₂⁺基团的中性聚合物进行层层交替组装, 构筑中性聚合物/LDHs多功能性复合薄膜. 如图6所示, Huang等^[36]报道了中性聚合物聚乙烯醇(PVA)分别与LDHs和蒙脱土(MMT)纳米片在氢键作用的驱动下自发吸附层层组装构筑了(PVA/MMT/PVA/LDHs)_n复合薄膜. 该体系中, PVA作为中间媒介在LDHs纳米片与MMT纳米片之间形成氢键作用, 提高薄膜的稳定性. 之后, Han等^[37]也报道了LDHs可以基于氢键相互作用, 与PVA进行交替层层组装, 自发形成(PVA/LDHs)_n超薄膜, 该薄膜结构呈现周期性, 并且有很好的抗压性和延展性. 他们推测不带电荷的PVA与LDHs层层组装体系, 不同于常规的静电层层组装, 但是因为PVA含有大量的-OH可以与LDHs层板上的-OH形成氢键, 从而使得PVA可自发吸附到LDHs层

图5 PS-*b*-PAA和DCM的结构图, PS-*b*-PAA@DCM胶束和 (PS-*b*-PAA@DCM/LDHs)_n的制备示意图^[15] (网络版彩图)

Figure 5 Schematic preparation illustration of (PS-*b*-PAA@DCM/LDHs)_n, PS-*b*-PAA@DCM, PS-*b*-PAA and DCM [15] (color online).

图6 (PVA/MMT/PVA/LDHs)_n复合薄膜的制备简图^[36] (网络版彩图)

Figure 6 Schematic preparation illustration of (PVA/MMT/PVA/LDHs)_n composite films [36] (color online).

板上, 层层组装形成多层稳定的复合薄膜. 进一步通过衰减全反射傅里叶变换红外光谱和分子动力学模拟, 证实了PVA与LDHs之间存在氢键作用. 因此, 基于氢键驱动力的层层组装体系的研究有利于LDHs对含有大量 $-OH$ 、 COO^- 、 $-NH_2$ 基团中性聚合物的固载, 拓展LDHs基薄膜负载的客体分子种类, 为进一步研究LDHs薄膜的应用奠定基础.

基于氢键驱动构筑中性聚合物LDHs基薄膜的成功, 为进一步利用中性聚合物作为载体, 实现中性小分子、中性金属配合物与LDHs纳米片的氢键驱动组装体系的构建提供了很好的基础. Li等^[38]将含有N原子的中性发光聚合物聚乙烯吡唑(PVK)与中性分子四苯乙烯(TPE)共混形成稳定的共轭对PVK@TPE, 然后通过氢键作用, 与LDHs纳米片层层组装, 如图7所示, 在基底上形成高度有序均匀的 $(TPE@PVK/LDHs)_n$ 复合薄膜. 他们进一步通过红外光谱的移动也证明了氢键的存在, 说明PVK中的大量N原子可以与LDHs层板上的 $-OH$ 形成氢键, 进而利于TPE@PVK与LDHs的组装. 除此之外, 他们还证明了LDHs提供的二维量子限域空间有利于TPE@PVK能量转移的发生, 在层内供体PVK的能量更容易传递给受体TPE. 因此基于氢键的共组装方法是对静电共组装的进一步拓展, 为客体分子与LDHs的复合提供了一条新的组装途径.

2.3 范德华力驱动组装的LDHs基薄膜

为了进一步研究与扩展基于层层组装法制备LDHs基薄膜的组装驱动力, Zhang等^[39]将聚3-烷基噻吩、聚(9,9-二己基苝)、聚苯撑乙炔、聚(9,9-*n*-二己基-2,7-苝-*alt*-9-苯基-3,6-吡唑)、聚[(9,9-二己基苝-2,7-二基)-*co*-(9-乙基吡唑-2,7-二基)]、聚3-烷基噻吩-富勒烯7种中性共轭聚合物分别与剥离的LDHs纳米片利用层层组装技术组装, 制备出无机-有机复合薄膜, 通过紫外和荧光光谱对薄膜的生长进行检测, 表明薄膜呈现线性生长, 小角XRD表明薄膜具有长程有序结构. 而且根据该7类中性聚合物具有无电荷、无电负性基团、无可提供氢键的基团特性, 推测出这类结构特征的中性聚合物与LDHs组装成功的机理既不同于静电驱动的组装, 也不同于基于氢键驱动的组装, 这些共轭聚合物具有大的 π 电子共轭体系, 整个电子高度离域化, LDHs的正电荷可以与中性聚合物离域 π 电子相互作用而驱动该类中性聚合物与LDHs多层组装的成功.

图7 $(TPE@PVK/LDHs)_n$ 薄膜的制备过程^[38] (网络版彩图)
Figure 7 Schematic preparation illustration of $(TPE@PVK/LDHs)_n$ ultrathin films ^[38] (color online).

该类薄膜的组装成功拓展了LDHs组装薄膜的驱动力和负载客体分子的范围.

综上所述, 研究者们致力于推动LDHs基薄膜的组装驱动力发展的同时, 也实现了众多功能性客体分子的固载化. 对LDHs组装驱动力的深入认识和探究, 为未来LDHs基功能性复合薄膜的制备和应用奠定了重要的基础. 与此同时, 层层组装驱动力的多样化与协同性将为以后薄膜组装的构筑提供更宽广的途径.

3 LDHs薄膜基荧光传感器

LDHs具有刚性的主体层板、良好的光热稳定性和显著的紫外阻隔等优点, 人们基于各种作用力的驱动下, 已经成功层层组装出多种荧光客体分子/LDHs复合薄膜材料, 该复合薄膜具有长程有序结构和良好的发光特性. LDHs薄膜基荧光材料具有可调的发光性质, 其荧光性质, 如发光强度、发射峰位置、发射峰的形状和寿命等可以对外部环境特定刺激, 如温度、压力、气体等产生响应, 因此LDHs基荧光超薄膜材料已经广泛地被应用到各类荧光传感器中, 以下对近年来LDHs薄膜基荧光传感器的研究进展进行了总结.

3.1 热致荧光传感器

热致荧光传感器一般指对外部温度刺激能及时作出响应的一类传感器. 人们通过热致荧光传感器的发光强度、峰位置、寿命等来指示温度的变化. Yan等^[14]用层层组装技术将荧光增白剂联苯乙烯二苯基二磺酸二钠阴离子(BSB)与LDHs纳米片静电层层组装成超分子薄膜, 该薄膜具有周期性结构、表面均匀连续且无色透明. 如图8所示, BSB/LDHs薄膜对温度刺激产生响应, 当该薄膜从20℃加热至100℃时, 其荧光

强度发生了明显降低, 发射峰位置随着温度的增加从 444 nm 红移至 473 nm、发光颜色从蓝色变为蓝绿色. 当将该薄膜冷却至 20°C 时, 荧光发射峰位置和荧光强度以及薄膜的颜色都发生了可逆的恢复. 为了进一步得到 BSB/LDHs 薄膜发光激发态对温度响应的更多信息, 作者分别对比了 20 和 100°C 时衰减寿命和偏振荧光的不同. 在 100°C 下, BSB/LDHs 薄膜激发态的衰减变得更慢, 这一现象归因于 100°C 薄膜形成了激子复合物; 从 20°C 加热至 100°C 时, 薄膜的荧光各向异性值从 0.15 降低到 0.02, 这表明高温下增强了分子的振动能量, 破坏了薄膜的有序度. BSB/LDHs 薄膜冷却-加热循环 5 次, 该薄膜的寿命和各向异性值都具有良好的可逆性. 他们将 BSB/LDHs 薄膜对温度的可逆响应归因于温度对发光分子 BSB 在 LDHs 纳米片之间分子排列的影响. 因此, 该工作基于静电层层组装方法, 设计了一种 LDHs 基薄膜热致变色发光的体系, 该体系具有良好的发光性能, 可以对外界热刺激及时作出荧光响应, 为设计和构筑发光超分子薄膜在温度传感器的应用提供了一种简便实用的策略.

Liang 等^[40]通过层层组装技术, 交替组装 CdTe 量子点和 LDHs 纳米片, 制备了有序 CdTe QDs-LDHs 超薄膜, 并应用于热致荧光传感器, 该薄膜对温度表现出双参数信号和高的响应灵敏度. 如图 9(A) 所示, CdTe QDs-LDHs 超薄膜的发光强度和发射峰位置都随着温

图 8 (BSB/LDHs)₈ 薄膜在 20 和 100°C 的荧光光谱和连续 5 次循环的荧光响应(a)、寿命衰减曲线(b)、各向异性对温度的可逆响应(c)^[14] (网络版彩图)

Figure 8 Fluorescence spectra and reversible response (a), fluorescence lifetime decay curve (b), anisotropy response (c) of (BSB/LDHs)₈ films at 20 and 100°C [14] (color online).

度的升高发生了明显的变化. 当把超薄膜从 23°C 加热至 80°C 时, (CdTe QDs-LDHs)₃₀ 超薄膜的荧光强度以每度 1.47% 的速度降低, 与此同时, 其发射峰位置以每度 0.193 nm 的速度向长波长方向移动. 已有文献报道, 随温度的升高, 荧光传感器的荧光强度以每度 1% 的速度降低, 发射峰位置以 0.1 nm 的速度发生红移^[41]. 所以, 与上述文献相比, CdTe-QDs/LDHs 超薄膜对温度的变化呈现出更高的灵敏度, 而且该过程具有良好的可逆性(图 9(B)). 进一步探究 CdTe QDs-LDHs 超薄膜对温度响应的机理, 如图 9(C) 所示, 该课题组用不同温度下的小角 XRD 来说明加热-冷却循环过程对 CdTe QDs-LDHs 超薄膜结构的影响, 随着温度从 23°C 加热至 80°C, 该超薄膜的层间距从 12.33 nm 降低到 10.50 nm. 层间距的降低可以归因于: 高温下, LDH 层间的 CdTe 量子点发生了聚集, 导致其荧光强度淬灭, 波长发生红移. 为了进一步验证机理, 如图 9(D) 所示, 对 CdTe QDs-LDHs 超薄膜进行了寿命测试, CdTe QDs-LDHs 超薄膜的寿命在 80°C 为 17.12 ns, 比 23°C 的 14.25 ns 快了 2.87 ns,

图 9 (A) (CdTe QDs-LDHs)₃₀ 在温度为 23~80°C 的发光光谱 (插图: 为发射峰位置和强度与温度的关系); (B) (CdTe QDs-LDHs)₃₀ 的 8 次可逆的荧光响应; (C) (CdTe QDs-LDHs)₃₀ 在 23°C (a), 80°C (b) 和恢复至 23°C (c) 的小角 XRD 图; (D) (CdTe QDs-LDHs)₃₀ 在 23°C (绿线), 80°C (红线) 的荧光衰减曲线^[40] (网络版彩图)

Figure 9 (A) The fluorescence spectra of (CdTe QDs-LDHs)₃₀ at 23–80 °C (the inset: the relationship between emission peak/intensity and temperature); (B) the reversible fluorescence response of (CdTe QDs-LDHs)₃₀; (C) the small angle XRD patterns of (CdTe QDs-LDHs)₃₀ at (a) 23 °C, (b) 80 °C and (c) cooling to 23 °C; (D) the fluorescence decay curves of (CdTe QDs-LDHs)₃₀ at 23 °C (green line), 80 °C (red line) [40] (color online).

表明在高温下, CdTe QDs-LDHs超薄膜激发态衰减得更快, 高温下产生了更多的非辐射跃迁, 因此导致CdTe QDs-LDHs超薄膜的荧光强度的降低. 该工作设计了一种负载CdTe无机半导体纳米晶的有序LDHs基薄膜材料, 可作为对温度有高灵敏度、良好可逆性的双参数LDHs基热致荧光传感器.

3.2 压致荧光传感器

压致荧光传感是对外部压力刺激能做出荧光响应的一类传感器. Li等^[42]制备了一种有机无机苯乙烯基衍生物BTBS和LDHs复合的超薄膜体系, 首先通过混合聚丙烯酸钠(PAA)和BTBS形成BTBS@PAA胶束溶液, 然后通过层层组装法制备出表面均匀、具有良好的光稳定性的(BTBS@PAA/LDHs)_n超薄膜, 该薄膜对外部压力刺激有很好的响应. 如图10(a)所示, (BTBS@PAA/LDHs)₃₀薄膜在0~12 MPa压力范围内, 随着压力的增加, 其荧光强度以一定的速度增加, 其施压前后的荧光强度比与压力呈现线性关系(图10(b)). 更重要的是, 如图10(c)所示, 施压后的(BTBS@PAA/

图 10 (a) 不同外部压力下, (BTBS@PAA/LDHs)₃₀薄膜的荧光发射光谱; (b) (BTBS@PAA/LDHs)₃₀薄膜的发光强度在450 nm与压力的关系; (c) (BTBS@PAA/LDHs)₃₀薄膜在不同压力下的荧光循环图; (d) (BTBS@PAA/LDHs)₃₀薄膜在施加压力前后和恢复后的小角XRD谱图^[42] (网络版彩图)

Figure 10 (a) The fluorescence spectra of (BTBS@PAA/LDHs)₃₀ at different external pressure; (b) the relationship between fluorescence intensity and external pressure; (c) the reversible fluorescence response of (BTBS@PAA/LDHs)₃₀; (d) the small angle XRD patterns of (BTBS@PAA/LDHs)₃₀ at original, pressed, recovered states ^[42] (color online).

LDHs)₃₀薄膜的荧光强度可以在70℃下加热5 min恢复到原来的状态, 该薄膜经历7个可逆循环, 都能恢复到最初的状态, 具有良好的可逆性. 作者同时对(BTBS@PAA/LDHs)₃₀薄膜的激发态寿命进行了表征, 发现其寿命随压力增加而增大, 说明增加压力有助于延长激发态的衰减过程. 为了进一步研究(BTBS@PAA/LDHs)_n超薄膜对压力的荧光响应行为, 该课题组分别对施压前后薄膜进行了红外和小角XRD的表征, 如图10(d)所示, (BTBS@PAA/LDHs)₃₀超薄膜在施加压力前后都保持着周期性层状结构, 但是其层间距随着压力的增加而变小, 施加10 MPa的压力后, 2θ 由最初的约为 $0.708^\circ/12.46$ nm, 变为 $0.973^\circ/9.07$ nm, 而且该薄膜具有较好的可逆性. 通过红外光谱分析, 发现BTBS的 R_2N-H 、 $-CH_3$ 、 $C-N$ 基团的强度在高压下降低, 说明高压抑制了BTBS基团的振动, 因此抑制了非辐射跃迁, 提高了荧光发射强度. 该工作通过胶束包裹客体分子通过静电共组装法制备了(BTBS@PAA/LDHs)_n超薄膜以胶束包裹客体分子通过静电共组装法制备, 可以作为一种潜在的压力传感器检测压力的变化, 为LDHs基薄膜压力传感器提供了一种简便的制备和检测方法.

3.3 有机挥发性气体(VOCs)荧光传感器

有机挥发性气体(VOCs)对人类的危害日益严重, 快速有效地检测常见的VOCs至关重要. VOCs荧光传感器是指荧光分子在VOCs氛围中能及时有效地产生荧光响应. Li等^[18]设计了一种能量转移体系, 利用供受体的发射峰、发射峰强度以及寿命等发光性能的变化来对外部VOCs的刺激产生响应. 如图11(a)所示, 本课题组基于LDHs与荧光客体分子之间的氢键相互作用, 利用层层组装法制备了二萘嵌苯@聚乙烯吡唑/水滑石LDHs基新型薄膜材料, 该薄膜以负载的聚乙烯吡唑(PVK)为供体, 二萘嵌苯为受体, 在合适激发光照射下, 可以有效地发生能量转移, 聚乙烯吡唑的发光淬灭而二萘嵌苯的发光增强, 实现LDHs二维限域层间的荧光共振能量转移. 而且, 该薄膜暴露在常见的VOCs氛围中时, 其二维能量转移过程会被抑制(off), 去除VOCs时, 能量转移得到恢复(on). 本课题组根据该LDHs基能量转移过程可以被VOCs调控的特性, 将薄膜应用到VOCs的检测中. 如图11(b)为薄膜置于丙酮蒸气氛围前后的发光光谱, 无丙酮蒸气存在时, 聚苯乙烯吡

图 11 (a) 制备(PVK@perylene/LDHs)_n的简易图; (b) (perylene@PVK/LDHs)₁₂在丙酮蒸气中(虚线)和真空干燥去除丙酮后(实线)的荧光发射光谱图, 以及5个可逆性循环图; (c) (PVK@perylene/LDHs)_n的响应机理图^[18]

Figure 11 (a) The schematic preparation illustration of (PVK@perylene/LDHs)_n films. (b) The fluorescence spectra of (perylene@PVK/LDHs)₁₂ in the presence (dot line) or absence (solid line) of acetone, and reversible cycle scheme. (c) The response mechanism scheme of (PVK@perylene/LDHs)_n [18].

唑可以将能量传递给受体二萘嵌苯分子, 薄膜的发光只来源于受体分子; 而将薄膜置于丙酮蒸气中, 薄膜中的能量转移过程被打断, 出现了供体的发光. 将薄膜放进真空干燥箱去除丙酮后, 能量转移过程得以恢复, 表明该过程具有很好的可逆性. 对于其他VOCs如甲苯、氯仿、四氢呋喃都有相似的现象. 为了进一步探究二萘嵌苯@聚乙烯吡唑/水滑石薄膜能量转移的“on-off”机理, 对比了暴露在VOCs气体前后的小角XRD图, 对比发现, 当薄膜暴露于VOCs氛围后, 它的XRD峰位置向低角度移动, 表明VOCs气体进入层间导致薄膜的层间距变大. 图11(c)为二萘嵌苯@聚乙烯吡唑/水滑石薄膜对VOCs气体的荧光响应图, 将薄膜置于VOCs气体氛围内, 气体分子渗入到薄膜的憎水层间, 在能量转移的供体和受体之间扩散聚集, 增大了供体和受体之间的距离, 导致供体的能量不能传递给受体, 能量转移呈现off态; 当去除VOCs时, 供体和受体之间的层间距变小, 可以有效地发生能量转移. VOCs诱导能量转移off-on现象归因于二萘嵌苯@聚乙烯吡唑/水滑石薄膜的亲水/亲油的混合结构, 该双亲性结构可以有效地使VOCs进入二萘嵌苯@聚乙烯吡唑/水滑石薄膜层间, 从而可以显著地影响薄膜的能量转移现象.

Qin等^[15]利用嵌段共聚物胶束包裹法制备DCM@聚(苯乙烯)-丙烯酸(PS-B-PAA)/LDHs薄膜, 实现了中性小分子的组装, 同时提高了发光分子的荧光性能(如荧光寿命和偏振明显提高). 该复合薄膜对不同极性的VOC具有不同强度的荧光响应. 本课题组基于多步能量转移过程设计了一种无机有机复合LDHs基超薄膜体系, 而且该体系具有VOCs选择性传感的性质. 如图12所示, 本课题组^[43]进一步实现了基于LDHs的二维二步能量转移体系, 将聚乙烯吡唑(PVK)、8-羟基喹啉铝(Alq₃)或Ir(F₂ppy)₃和激光染料DCM共同与LDHs组装构筑了PVK@DCM/LDHs、PVK@Alq₃@DCM、PVK@Ir(F₂ppy)₃@DCM/LDHs超薄膜, 该体系提供两个荧光开关, 具有4种不同的荧光模式, 可选择性响应4种不同的VOC, 实现了基于LDHs的两步荧光能量转移过程, 通过二维多步能量转移的调控, 实现

图 12 (a) PVK@Ir(F₂ppy)₃@DCM/LDHs薄膜对VOCs的荧光响应发射光谱图和荧光响应信号模式图、PVK@Ir(F₂ppy)₃@DCM/LDHs薄膜在硝基苯氛围以及干燥后的365 nm激发发光图(b)及可逆性重复实验(c)、PVK@Ir(F₂ppy)₃@DCM/LDHs的响应机理图(d)^[43] (网络版彩图)

Figure 12 (a) The fluorescence response spectra and signal patterns of PVK@Ir(F₂ppy)₃@DCM/LDHs; (b) the pictures in the presence or absence of nitrobenzene at 365 nm excitation. The reversible fluorescence response (c) and response mechanism (d) of PVK@Ir(F₂ppy)₃@DCM/LDHs [43] (color online).

不同VOC的选择性检测而且该检测是完全可逆的. 为了进一步探究薄膜对VOC的选择性响应的原因, 通过实验和理论计算 $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_3$ 和DCM的最高占据分子轨道(HOMO)和最低未占据分子轨道(LUMO)能级位置, 利用分子轨道理论推测了薄膜对VOCs选择性响应的机理. 当供体的激发光激发薄膜时, PVK的电子从LUMO通过能量转移过程传递给 $\text{Ir}(\text{F}_2\text{ppy})_3$, 然后其作为“二传手”作用把能量转移给DCM, 使得薄膜发出DCM的荧光. 但是, 薄膜暴露于硝基苯时, 电子直接从PVK的LUMO能级跃迁硝基苯的LUMO能级, 从而中断了能量转移的过程, 导致薄膜的荧光发生淬灭. VOCs通过进入薄膜的聚合物和LDHs疏水层板, 造成供受体对之间的距离增大, 使得薄膜不能有效地发生能量转移. 另外具有溶剂效应的DCM分子在极性环境其发射波长会发生红移, 进而VOCs会影响到薄膜的发光性能. VOCs可以影响薄膜的两步能量转移过程, 从而调控薄膜的发光性能, 因此, 该LDHs薄膜可以用于VOCs荧光传感器.

3.4 重要生物分子荧光传感器

现在, 特定生物分子的变化与某些重大疾病的早期检测直接相关, 因此高灵敏、高选择性的LDHs薄膜基生物荧光传感器的设计至关重要. Zheng等^[19]通过共沉淀法制备了2-苯基苯并咪唑-5-磺酸(PBS)和癸烷磺酸(DES)共插层产物, 并通过改变层间共插层的客体的摩尔比例, 得到最佳的蓝光粉体材料PBS(15%)-DES/LDHs, 最后通过溶剂挥发法制备PBS(15%)-DES/LDHs薄膜, 并应用于ATP、ADP、AMP的检测, 该薄膜荧光对AXP有正响应, 与ADP/AMP的检测相比, 具有更高的选择性, 且荧光强度对AXP浓度具有线性响应. 本课题组进一步探究了薄膜荧光响应机理, 推测AXP与层间PBS有氢键相互作用(图13), 可增强PBS荧光; AXP的负电荷导致其吸附量不同, 影响薄膜的荧光强度. 该薄膜可实现快速选择性地检测AXP、GXP、UXP和CXP核苷酸, 而且检测具有很好的可逆性. 因此, PBS(x%)-DES/LDHs薄膜是一种新型的核苷酸分子检测器件.

Zhang等^[44]基于静电层层组装法制备了8-苯胺-1-萘磺酸盐(ANS)/LDHs发光复合薄膜(图14). 该薄膜的荧光性能得到了显著的提高, 实现LDHs与分子量小的阴离子的组装, 而且该复合薄膜对极性不同的气体呈

现可逆性荧光响应、对生物大分子血清蛋白以及其生物状态也有选择性荧光响应, 因此该薄膜在生物传感检测上具有潜在应用价值. 为了拓展LDHs基荧光薄膜在生物传感检测上的应用, Zhang等^[45]进一步通过成核-晶化法得到水溶性LDHs然后通过层层组装法与绿色荧光蛋白(EGFP)复合构筑了(EGFP/LDHs)生物-无机复合薄膜, 如图15所示, 实现了EGFP的固载化, 而且该薄膜具有长程有序结构和良好的荧光性能. 该复合薄膜具有对pH值和环境湿度的可逆性荧光响应, 如图14所示, 其在生物传感方面具有很大的潜在应用. 本课题

图13 PBS(x%)-DES/LDHs薄膜与AXP相互作用示意图^[19] (网络版彩图)

Figure 13 The interaction scheme between PBS(x%)-DES/LDHs and AXP ^[19] (color online).

图14 ANS/LDHs薄膜制备示意图及其对不同极性溶剂的荧光响应示意图^[44] (网络版彩图)

Figure 14 The schematic preparation illustration of ANS/LDHs films and their fluorescence response scheme to solvents with different polarities ^[44] (color online).

图 15 EGFP/LDHs 复合薄膜及其荧光传感示意图^[45] (网络版彩图)

Figure 15 The EGFP/LDHs films and its fluorescence response scheme^[45] (color online).

组进一步将(EGFP/LDHs)生物-无机复合薄膜应用到了生物分子原卟啉的检测, 该复合薄膜在卟啉溶液中有一定的荧光响应, 其荧光强度随着原卟啉浓度的增加而线性减弱, 而且薄膜对原卟啉的检测有良好的可逆性, 可以循环5个周期. 为了深入地探究(EGFP/LDHs)生物-无机复合薄膜对原卟啉荧光响应的机理, 对原卟啉的吸收光谱进行了观察, 发现原卟啉的吸收范围与薄膜的发射和激发范围有较好的重叠, 而且原卟啉的吸收很强, 进而推测出(EGFP/LDHs)生物-无机复合薄膜对原卟啉的检测是基于(EGFP/LDHs)生物-无机复合薄膜与原卟啉的内滤效应. 该工作基于静电

层层组装技术利用LDHs良好的生物相容性实现了生物大分子EGFP的固化, 使层间EGFP的结构和发光性能得以保持, 并且(EGFP/LDHs)生物-无机复合薄膜是一种良好的原卟啉生物型荧光传感器, 为LDHs基薄膜成为新型的生物杂荧光传感器提供了研究基础.

4 总结与展望

本文总结了构筑LDHs复合薄膜的组装驱动力发展历程, 以及LDHs薄膜基荧光纳米传感器的应用进展. 近年来, 多种组装驱动力成功地用于薄膜组装, 并已发展出基于层层组装法构筑LDHs基复合薄膜的多种方法. 与此同时, 开发了众多有机功能性分子与LDHs纳米层的复合体系, 为研究此类复合体系的结构特性、主客体相互作用和光电性质等提供了重要的实验基础. LDHs薄膜基纳米荧光传感器不仅保持了LDHs二维层状特性, 还可以调控和优化功能性客体分子的发光性质, 并且对VOCs、温度、压力和生物分子等外界刺激显示了良好的荧光响应性能, 使LDHs基复合薄膜成为可应用于传感领域的新一代无机-有机复合材料. 将来有望实现LDHs薄膜基发光材料在光催化、光电催化和化学储能等重要领域的新应用, 利用其发光现象为重要的光电催化、化学储能过程提供研究依据.

参考文献

- 1 Rives V. *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. Hauppauge: Nova Science Publishers, Inc., 2001
- 2 Lu J, Liu Q, Shi W, Wang X, Wei M, Duan X. *Petrochem Technol*, 2008, 37: 539–547 (in Chinese) [陆军, 刘晓磊, 史文颖, 王心蕊, 卫敏, 段雪. 石油化工, 2008, 37: 539–547]
- 3 Liu Z, Ma R, Osada M, Iyi N, Ebina Y, Takada K, Sasaki T. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4872–4880
- 4 Omwoma S, Chen W, Tsunashima R, Song YF. *Coordin Chem Rev*, 2014, 258–259: 58–71
- 5 Zhang P, Duan X, Lu J. *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 3454–3464 (in Chinese) [张平, 段雪, 陆军. 科学通报, 2015, 35: 3454–3464]
- 6 Ogawa M, Kuroda K. *Chem Rev*, 1995, 95: 399–438
- 7 Wang Q, O'Hare D. *Chem Rev*, 2012, 112: 4124–4155
- 8 Sun P, Ma R, Bai X, Wang K, Zhu H, Sasaki T. *Sci Adv*, 2017, 3: e1602629
- 9 Wang Q, O'Hare D. *Chem Commun*, 2013, 49: 6301–6303
- 10 Solin SA, Hines D, Yun SK, Pinnavaia TJ, Thorpe MF. *J Non-Crystal Solids*, 1995, 182: 212–220
- 11 Hines DR, Solin SA, Costantino U, Nocchetti M. *Phys Rev B*, 2000, 61: 11348–11358
- 12 Tian R, Zhang S, Li M, Zhou Y, Lu B, Yan D, Wei M, Evans DG, Duan X. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 5006–5015
- 13 Ardanuy M, Velasco JI. *Appl Clay Sci*, 2011, 51: 341–347
- 14 Yan D, Lu J, Ma J, Wei M, Evans DG, Duan X. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 720–723

- 15 Qin Y, Zhang P, Lai L, Tian Z, Zheng S, Lu J. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 5246–5252
- 16 Shi W, He S, Wei M, Evans DG, Duan X. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 3856–3863
- 17 Xu RX, Yu XY, Gao C, Liu JH, Compton RG, Huang XJ. *Analyst*, 2013, 138: 1812–1818
- 18 Li Z, Lu J, Li S, Qin S, Qin Y. *Adv Mater*, 2012, 24: 6053–6057
- 19 Zheng S, Lu J, Li W, Qin Y, Yan D, Evans DG, Duan X. *J Mater Chem C*, 2014, 2: 5161–5167
- 20 Han J, Yan D, Shi W, Ma J, Yan H, Wei M, Evans DG, Duan X. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 5678–5685
- 21 Lee JH, Rhee SW, Jung DY. *Chem Commun*, 2003, 21: 2740–2741
- 22 Haroone MS, Hu Y, Zhang P, Ma R, Zhang X, Kaleem QM, Khan MB, Lu J. *Dyes Pigments*, 2019, 166: 422–432
- 23 Taviot-Guho C, Prvot V, Forano C, Renaudin G, Mousty C, Leroux F. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1703868
- 24 Zmreoglu-Karan B, Ay A. *Chem Papers*, 2012, 66: 1–10
- 25 Guo X, Zhang F, Evans DG, Duan X. *Chem Commun*, 2010, 46: 5197–5210
- 26 Ma R, Tian Z, Hu Y, Huang Y, Lu J. *Langmuir*, 2018, 34: 11354–11363
- 27 Yan D, Lu J, Wei M, Evans DG, Duan X. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 1381–1388
- 28 Li L, Ma R, Ebina Y, Iyi N, Sasaki T. *Chem Mater*, 2005, 17: 4386–4391
- 29 Han JB, Lu J, Wei M, Wang ZL, Duan X. *Chem Commun*, 2008, 5188–5190
- 30 Yan D, Lu J, Wei M, Han J, Ma J, Li F, Evans DG, Duan X. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 3073–3076
- 31 Yan D, Lu J, Ma J, Wei M, Wang X, Evans DG, Duan X. *Langmuir*, 2010, 26: 7007–7014
- 32 Yan D, Lu J, Ma J, Wei M, Evans DG, Duan X. *AIChE J*, 2011, 57: 1926–1935
- 33 Li S, Lu J, Ma H, Xu J, Yan D, Wei M, Evans DG, Duan X. *Langmuir*, 2011, 27: 11501–11507
- 34 Yan D, Lu J, Chen L, Qin S, Ma J, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Commun*, 2010, 46: 5912–5914
- 35 Stockton WB, Rubner MF. *Macromolecules*, 1997, 30: 2717–2725
- 36 Huang S, Cen X, Peng H, Guo S, Wang W, Liu T. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 15225–15230
- 37 Han J, Dou Y, Yan D, Ma J, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Commun*, 2011, 47: 5274–5276
- 38 Li Z, Lu J, Qin Y, Li S, Qin S. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 5944–5952
- 39 Zhang P, Li H, Shi J, Lu J. *RSC Adv*, 2016, 6: 94739–94747
- 40 Liang R, Xu S, Yan D, Shi W, Tian R, Yan H, Wei M, Evans DG, Duan X. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 4940–4948
- 41 Walker GW, Sundar VC, Rudzinski CM, Wun AW, Bawendi MG, Nocera DG. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 3555–3557
- 42 Li M, Tian R, Yan D, Liang R, Wei M, Evans DG, Duan X. *Chem Commun*, 2016, 52: 4663–4666
- 43 Qin Y, Shi J, Gong X, Tian Z, Zhang P, Lu J. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 6752–6759
- 44 Zhang P, Li L, Zhao Y, Tian Z, Qin Y, Lu J. *Langmuir*, 2016, 32: 9015–9022
- 45 Zhang P, Hu Y, Ma R, Li L, Lu J. *J Mater Chem B*, 2017, 5: 160–166

The preparation and recent research progress of LDHs-based film fluorescent nanosensors

Ruili Ma¹, Ran Li¹, Xueting Yang¹, Yanjun Lin¹, Hui Zhang¹, Jun Lu^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

² Beijing Advanced Innovation Center for Soft Mater Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author (email: lujun@mail.buct.edu.cn)

Abstract: Layered double hydroxides (LDHs) are a class of two dimensional anionic lamellar materials, which are made up of metal cations within the hydroxide layers and adjustable interlayer anions. Taking advantage of intercalation and assembly properties of LDHs, LDHs-based fluorescent films have been fabricated based on the electrostatic interaction, hydrogen bonding, van der Waals interaction. Furthermore, LDHs-based fluorescent films have prospective application to fluorescent nanosensors, which can detect the leakage of volatile organic compound (VOCs), and monitor temperature, pressure and some significant biomolecules. This review summarizes the preparation and recent research progress of LDHs-based fluorescent nanosensors.

Keywords: LDHs, intercalation and assembly, preparation, multifunctional composite film, fluorescent nanosensor

doi: [10.1360/SSC-2019-0078](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0078)