

$\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的水热合成及性能研究

李增和 徐耀辉

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

摘要: 以 $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、4,4-联吡啶和 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (摩尔比 3:6:2) 为原料, 采用溶剂热法合成出了新的无机-有机杂化材料 $\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 。该化合物为绿色块状晶体, 最佳的形成条件是: 去离子水为溶剂, $\text{pH} = 6.140$ 下反应 3 d。漫反射光谱研究表明, 该晶体的光学能隙为 2.12 eV, 属于半导体材料, 对太阳辐射具有选择吸收特性, 在温度低于 366 K 时可稳定存在。

关键词: 无机-有机杂化材料; 水热合成; 光学吸收性能

中图分类号: O782.1

引言

无机-有机杂化材料是近年来无机化学和材料科学研究热点之一^[1]。其中配位聚合物由于其多样化的结构和重要的应用价值而倍受人们关注^[2]。配位聚合物是由金属离子(模板)和多齿有机配体(构件)以配位键的形式通过自组装生成的, 已有多种新的配位聚合物被合成出来^[3]。同多酸根和杂多酸根作为无机构筑块, 由于其特殊的性能, 在建造新型无机-有机杂化功能材料中具有重要作用。这类含多酸根的无机-有机杂化化合物结构新颖, 性能独特, 具有类似分子筛的孔道结构, 使其在选择催化、分子识别、分子离子交换等方面具有潜在的应用价值^[4]。

这类无机-有机杂化材料的化学式可表示为 $\text{M}_x\text{L}_y(\text{A}_n\text{O}_m)_z$, 其中 M 为过渡金属离子, L 为多齿有机配体, (A_nO_m) 为多酸根。其共价骨架可以看作是由过渡金属离子和多齿有机配体形成的配位聚合物正离子 $[\text{M}_x\text{L}_y]$ 与多酸根负离子 $[\text{A}_n\text{O}_m]$ 依靠一定的结合力构建而成的。

一般用均相法或溶剂热法(solvothermal method)合成配位聚合物。溶剂热法适合于含难溶反应物的体系, 具体方法是将这些难溶物与溶剂一

起放在密闭的耐高压容器(即反应罐)里, 反应温度在溶剂的沸点以上, 难溶物的溶解性在高压状态下会升高, 所以可使反应发生。溶剂热法在晶体合成中是非常有用的。用水作溶剂时, 称为水热法(hydrothermal method)。本文采用 4,4-联吡啶(4,4-bpy)、Ni 离子和磷钨酸根进行水热反应, 合成出了含杂多酸的无机-有机杂化材料, 并分析研究了产物的晶体结构和光吸收性能。

1 实验部分

1.1 试剂

4,4-联吡啶, 北京化学试剂公司; 六水合氯化镍, 北京双环化学试剂厂; 磷钨酸铵, 北京化工厂。以上试剂均为化学纯。

1.2 晶体的合成

取 0.3 mmol (0.0712 g) 六水合氯化镍 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、0.6 mmol 4,4-联吡啶 ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$) 和 0.2 mmol (0.6045 g) 磷钨酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$, 加入装有 13 mL 去离子水、容积为 23 mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢压力反应罐中, 混合均匀, 将溶液的 pH 值调节为 6, 于 140 °C 下反应 3 d, 冷却至室温。过滤后用水洗涤, 室温下晾干, 得到绿色块状晶体。

1.3 化学组成的测定

用 EPM-8100Q 电子探针显微分析仪 (Electron Probe Microanalyzer, 日本岛津) 对产物中的重金属元素进行半定量测定。加速电压为 20 kV, 探针电

收稿日期: 2006-04-26

第一作者: 男, 1966 年生, 副教授

E-mail: lizh@mail.buct.edu.cn

流为 10 mA,校正方法为 ZAF 法。

用 Elementar Vario EL 型元素分析仪进行 C、H 和 N 元素分析。

采用 Nicolet 公司的 MAGNA-IR 750 测试产物的红外光谱。

1.4 性能表征

称取 4.0890 g 产物,在 Universal V2.6 DTA Instruments 热分析仪上进行热重分析测试。以 10 /min 的速度从室温升到 800 ,空气环境,纸速为 2.5 mm/min,以 $\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作为参比样品。

为研究产物晶体的本征导电性和光吸收特性,测定样品在 UV-Vis-NIR 区的漫反射光谱。以 BaSO_4 为参比(反射率 100%),在积分球直径为 60 mm 的 UV-3100 光谱仪上记录波长范围为 300 ~ 2500 nm 的反射率数据。

2 结果与讨论

2.1 组成和结构

经能谱(EDS)分析,产物晶体中所含的 N 原子与 W 原子的摩尔比近似为 1:8。由元素分析可知,产物中 C 元素、H 元素和 N 元素的质量分数分别为 10.51%、0.73% 和 2.45%。按化学式 $\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 计算, Ni 原子与 W 原子的摩尔比为 1:8, C 元素、H 元素和 N 元素的质量分数分别为 10.24%、0.76% 和 2.39%。

产物晶体的红外光谱如图 1 所示。3431 cm^{-1} 处为 O—H 伸缩振动峰,在 1640 cm^{-1} 左右有较弱的吸收带(H—O—H 弯曲振动),表明化合物里含有结晶水。1612 cm^{-1} 处为 C=N 伸缩振动吸收峰,1557、1490 和 1415 cm^{-1} 处为杂环的伸缩振动峰,强度不同,归属为吡啶类杂环。跟磷钨酸盐的标准红外谱图比较,可以发现 1062、954、891、813、593 和 517 cm^{-1} 等处的峰都是 $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ 的特征吸收峰,表明化合物内含有磷钨酸根 $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$ 。

以上的结果证明,产物含有 $\text{Ni}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2$ 、联吡啶($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$)和 H_2O ,因此,将产物晶体的结构式写为 $\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是合理的。

2.2 热稳定性

图 2 为化合物 $\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 TG 曲线。在室温至 800 的升温过程中,出现了 3 次明显的质量损失。该晶体温度在 60 ~ 156 ,出现约 3.1% 的质量损失,是晶体吸附水和杂质脱出形成的;在 366 ~ 518 出现约 0.8% 的质

量损失,这和理论的晶体内结晶水分子(0.77%)的失去相似;在 686 时,出现约 14.0% 的失重,这跟理论的有机配体(13.3%)相吻合,表明晶体中的配位键断裂,失去有机配体 4,4'-联吡啶;当温度升至 790 以上,有机配体被完全解离和氧化,只有无机组分 $[\text{Ni}_3(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2]$ 被残留下来。当温度低于 366 时,晶体具有很好的热稳定性。

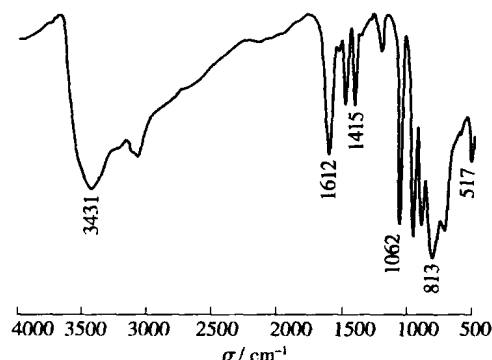


图 1 $\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的红外光谱

Fig. 1 IR spectrum of $\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

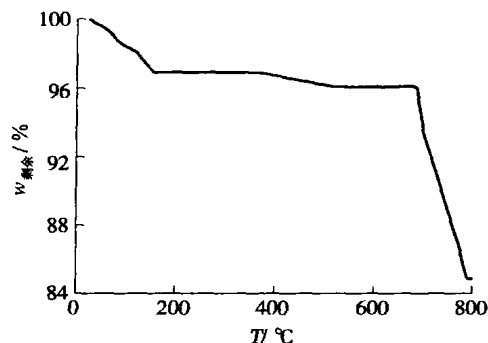


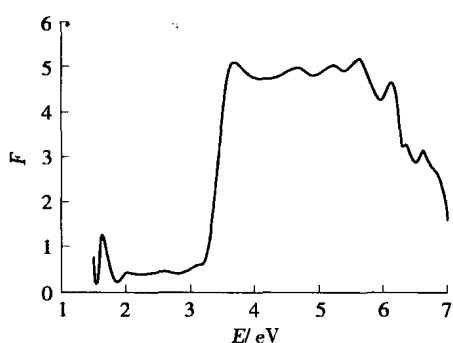
图 2 $\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 TG 曲线

Fig. 2 TG curve of $\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

2.3 光吸收性能

采用 UV-Vis-NIR 漫反射光谱测定粉末样品的光学能隙(E_g),以判断样品的本征导电性能^[5]。从 UV-Vis-NIR 反射光谱数据可计算入射光子能量(E)对应的 Kubelka-Munk(K-M)函数,即 $F = (1 - R)^2 / (2R)$,式中 R 为试样为无限厚(透射为零)时的反射率^[6]。将 K-M 函数 F 对 $E(\text{eV})$ 作图,得到 $F-E$ 曲线,以表征样品的光吸收特性。 $F-E$ 曲线中出现一个吸收突跃,沿此突跃边的线性部分外推至 E 轴,交点能量即为样品的能隙(E_g)的近似值,称作光学能隙^[7]。由图 3 得到产物晶体的光学能隙,为 2.12 eV,表明该晶体属于半导体。

在 UV-Vis-NIR 光谱区, $\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

图 3 $\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 $F-E$ 曲线Fig. 3 $F-E$ curve of $\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 产生很强的吸收,吸收峰正处于太阳能能量密度较大的光谱区,是值得继续研究的太阳能利用和光-电转换的新材料。

2.4 合成反应

溶剂热反应是在密闭的高压反应罐内进行的,反应温度在溶剂沸点以上,通常在 $120 \sim 260$ 之间,利用溶剂的低沸点在不太高的温度下自生高压,形成溶液中的前驱体(Precursors),再利用这些前驱体来组装产品。由于釜内温差的存在,产生强烈对流,使底部饱和溶液流到上部,形成过饱和溶液,并在釜壁四周形成晶体。釜内过饱和溶液分布取决于釜内对流强烈程度,不断循环,晶体就在釜内不断生长^[8-9]。

溶剂热法的优点在于提高了反应体系的温度和压力,增加了反应物的溶解性,进而扩大了模板和构件的选择范围,有利于设计和组装更多的新型配位聚合物。同时,对于不溶于溶剂的模板和构件,在溶剂热条件下会产生一定的溶解性,在反应过程中,这些反应物在液相中始终维持一个稳定的低浓度,有利于产物晶体的形成和生长,实现配位聚合物的可控合成。影响溶剂热反应的因素很多,如反应温度、pH 值以及反应物的摩尔比等。

2.4.1 反应温度的影响 不同反应温度会导致晶体的结构差异。在保持其他反应条件不变的情况下,分别在 120 、 140 和 160 下进行合成反应。结果表明,在 120 只有一些粉末状物质生成。在 140 和 160 下都有晶体生成,但 160 时生成的晶体非常小,而 140 时生成的晶体相对大得多。这可能是因为温度太低(120),没有达到反应需要的温度,因而没有晶体生成;温度过高(160),生成的晶体又溶解到了溶液中,所以生成晶体较小,不利

于晶体的长大。上述实验表明,过低和过高的温度都不利于晶体的生成。 140 是此反应的较佳反应温度。

2.4.2 pH 值的影响 在溶剂热反应中改变体系的 pH 值,不但会改变晶体的产率,还会得到不同结构的聚合物。当 $\text{pH} = 5$ 时,没有任何晶体出现。当 $\text{pH} = 6$ 和 8 时都得到了晶体, $\text{pH} = 6$ 时,晶体长得比较规整,杂质相对也比较少。 $\text{pH} = 8$ 时,得到的晶体虽然比 $\text{pH} = 6$ 时的晶形更大更完整,但杂质较多。可能是因为 $\text{pH} = 8$ 时, Ni^{2+} 会形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀,当体系 pH 值逐渐升高时,沉淀溶解释放出 Ni^{2+} 离子(成核中心)较少,晶体生长的速率大于晶核形成的速率,有利于较大晶体的生成,但是相应也会包覆较多的杂质,晶体的纯度降低。

2.4.3 反应物摩尔比的影响 在适当的反应溶剂中,反应物的摩尔比是决定产物组成和结构的一个最重要因素,不同的摩尔比应组装成不同的共价骨架^[10]。在这个体系中,为了保持电荷平衡,中心离子和反离子的电荷数应该相等,即 $n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}) = 3/2$,而配体的量可以改变。在这组实验中反应温度 140 、 $\text{pH} = 6$ 和反应时间 3d 的相同条件下,选择 $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、4,4-联吡啶和 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 $3/6/2$ 和 $3/3/2$ 进行反应,发现都能生成绿色的晶体,并且经微量元素分析、红外分析和热分析后证明是同一种晶体。但当摩尔比为 $3/3/2$ 时,产率明显小于摩尔比为 $3/6/2$ 的一组,晶体的体积也比较前小,颜色也浅。而且摩尔比为 $3/3/2$ 时,固体中的杂质含量也明显多,据分析所产生白色固体杂质主要是过量的磷钨酸铵。上述实验表明,反应物摩尔比的改变虽然对反应的产物种类没有明显影响,但是对反应产物的产率和纯度有不小的影响。 $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、4,4-联吡啶和 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比为 $3/6/2$ 应该是较为理想的摩尔比。

2.4.4 其他因素的影响 反应时间为 2d 时没有生成晶体, 3d 时生成了规整的绿色晶体,反应时间为 4d 后只得到了灰绿色的粉末。可能是因为 2d 内反应物没有得到充分的反应;而加热时间过长(4d)晶体结构被破坏。

反应结束后分别在烘箱内和从烘箱中取出在空气中直接冷却。用后一种方法无法合成晶体,原因是冷却速度过快不利于晶体生成。

先后取 12 、 13 和 15mL 溶剂,得到产物的外观

与产量没有明显的区别。表明溶剂的用量只要在一个合适的范围内(比如反应釜容积的 1/2 至 2/3)即可,对反应没有太大影响。

3 结论

(1) 采用水热法合成了无机-有机杂化材料 $\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 最佳反应条件是: $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、4,4'-联吡啶和 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的摩尔比 3 : 6 : 2, 反应温度 140 °C, pH = 6, 反应时间 3 d。

(2) $\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体的光学能隙为 2.12 eV, 属于半导体, 对太阳辐射具有选择吸收特性。在温度低于 366 °C 时可稳定存在。

参考文献:

- [1] DAVIS M E. Cyclization enzymes in the biosynthesis of monoterpenes, sesquiterpenes and diterpenes [J]. Nature, 2002, 417: 813.
- [2] GOUZERH P, PROUST A. Main-group element, organic and organometallic derivatives of polyoxometalates [J]. Chem Rev, 1998, 98: 77 - 111.
- [3] OTERO T F, CHENG S A, ALONSO D, et al. Hybrid materials polypyrrole/ $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. 2. Physical, spectroscopic and electrochemical characterization [J]. J Phys Chem B, 2000, 104(45): 10528 - 10533.
- [4] BORRAS-ALMENAR J J, CLEMENTE-JUAN J M, CORONADO E, et al. Sandwich-type phosphor-tungstates: structure, electrochemistry, and magnetism of the trinickel-substituted polyoxoanion $[\text{Ni}_3\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{11-}$ [J]. Inorg Chem, 1999, 38(26): 6081 - 6088.
- [5] MCCARTHY T J, N GEYI S P, LIAO J H, et al. Molten salt synthesis and properties of three new solid state ternary bismuth chalcogenides $-\text{CsBiS}_2$, $-\text{CsBiS}_2$ and $\text{K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$ [J]. Chem Mater, 1993 (5): 331.
- [6] KORTUN G. Reflectance spectroscopy [M]. New York: Springer-Verlag, 1969.
- [7] PANKOVE J I. Optical processes in semiconductors [M]. New Jersey Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc, 1971.
- [8] NATARAJAN S. Hydro/solvothermal synthesis and structures of new zinc phosphates of varying dimensionality [J]. Inorg Chem, 2002, 41(21): 5530 - 5537.
- [9] SPETZLER V, NANTHER C, BENSCH W. Template-assisted solvothermal synthesis of five copper(II)-thioantimonate(III) composites: crystal structures and optical and thermal properties of $(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{18})_0.5\text{Cu}_2\text{SbS}_3$, $(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{15})_0.5\text{Cu}_2\text{SbS}_3$, $(\text{C}_8\text{N}_4\text{H}_{22})_0.5\text{Cu}_2\text{SbS}_3$, $(\text{C}_4\text{N}_3\text{H}_{14})\text{Cu}_3\text{Sb}_2\text{S}_5$, and $(\text{C}_6\text{N}_4\text{H}_{20})_0.5\text{Cu}_3\text{Sb}_2\text{S}_5$ [J]. Inorg Chem, 2005, 44(16): 5805 - 5812.
- [10] CARLUCCI L, CIANI G, PROSERPIO D M, et al. 1-, 2-, and 3-dimensional polymeric frames in the coordination chemistry of AgBF_4 with pyrazine. The first example of three interpenetrating 3-dimensional triconnected nets [J]. J Am Chem Soc, 1995, 117: 4562 - 4569.

Hydrothermal synthesis and diffuse reflectance spectra of inorganic-organic hybrid compounds $\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

LI ZengHe XU YaoHui

(School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A novel inorganic-organic hybrid compound $\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has been synthesized by hydrothermal reaction. The reaction conditions such as reaction temperature, pH value and the molar ratio of reactants were systematically varied and the optimum conditions for the reaction determined. Studies on the optical properties of the powdered sample suggest that the compound is a semiconductor with a band gap of 2.12 eV. The results of thermogravimetric (TG) analysis indicate that $\text{Ni}_3(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_6(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ is thermally stable up to 366 °C.

Key words: inorganic-organic hybrid materials; hydrothermal reaction; optical property