

# 两种三维无机-有机杂化材料的溶剂热法合成及反射光谱研究

李增和\* 白海丹

(北京化工大学理学院, 北京 100029)

**摘 要:** 文中采用溶剂热法合成了两种三维网状无机-有机杂化材料  $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2(\quad)$  和  $\text{Ni}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2(\quad)$ 。分别以  $n(\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{吡嗪}) : n(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 1 : 2 : 2$  和  $n(\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) : n(\text{吡嗪}) : n(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 1 : 2 : 2$  的摩尔比、纯水为溶剂, 在 140 °C 下反应 3 d, 分别得到了紫黑色块状晶体 和绿色块状晶体。对影响溶剂热反应的主要因素如反应温度、pH 值、反应物摩尔比等进行了系统研究, 确定了合成这两种化合物的最佳反应条件。并对产物晶体进行了 UV-VIS-NIR 漫反射光谱分析和热重分析(TG)。漫反射光谱研究表明, 这两种晶体的光学能隙分别为 2.13 eV 和 2.56 eV, 都属于半导体, 对太阳辐射具有选择吸收特性, 它们在温度分别低于 410 °C 和 210 °C 时是稳定的。

**关键词:** 无机-有机杂化材料; 溶剂热法; 反应条件; 光学性能

**中图分类号:** O641

钒氧无机-有机杂化材料作为多金属氧酸盐无机-有机杂化材料的一个重要分支, 由于其丰富的结构及其在催化和材料领域的潜在应用而越来越受关注<sup>[1-3]</sup>。这类无机-有机杂化化合物共价骨架的化学式可表示为  $\text{M}_x\text{L}_y(\text{A}_n\text{O}_m)_z$ , 其中, M 为过渡金属离子, L 为多齿有机配体,  $(\text{A}_n\text{O}_m)$  为多酸根。无机-有机杂化化合物  $[\text{M}_x\text{L}_y(\text{A}_n\text{O}_m)_z]$  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。在已报道的这类化合物中,  $(\text{A}_n\text{O}_m)$  多为多磷酸根  $(\text{P}_n\text{O}_m)$  和多钼酸根  $(\text{Mo}_n\text{O}_m)$ , 多钒酸根  $(\text{V}_n\text{O}_m)$  也是一类重要的无机构筑块。利用水热技术和  $(\text{M}_x\text{L}_y)$  对多酸根或氧化物的结构导向作用, 已制备出许多新型的 0 维、1 维、2 维、3 维的钒氧无机-有机杂化多孔材料<sup>[4-6]</sup>, 成为固体配位化学的一个新领域。

本文报导了  $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2(\quad)$  和  $\text{Ni}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2(\quad)$  的溶剂热法合成, 并对晶体的热稳定性和光谱性能分别进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 合成

**1.1.1 化合物 的合成** 将氯化钴( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.0476 g, 0.2 mmol, 分析纯)、吡嗪( $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ , 0.0320 g, 0.4 mmol, 分析纯)和偏钒酸铵( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , 0.0468 g, 0.4 mmol, 高纯)置于 25 mL 内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 加入 13 mL 去离子水, 均匀混合, 在 140 °C 下反应 3 d, 自然冷却至室温。过滤, 用蒸馏水、无水乙醇分别洗涤, 自然干燥, 得到紫黑色块状晶体。

**1.1.2 化合物 的合成** 将 0.0475 mg (0.20 mmol) 的  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (分析纯)、0.0320 mg (0.40 mmol) 的吡嗪(分析纯)、0.0468 mg (0.40 mmol) 的  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (试剂纯) 以及 13 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , 加入容积为 25 mL 的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中, 在 140 °C 下反应 3 d, 然后自然冷却至室温。过滤后, 用蒸馏水、无水乙醇分别洗涤, 室温下自然干燥, 得到绿色块状晶体。

### 1.2 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) 对产物晶体中所含重金属元素进行半定量测定。工作条件: 加速电压为 20 kV, 探针电流为 10 mA, 校正方法是 ZAF 法。

收稿日期: 2004-11-23

第一作者: 男, 1966 年生, 副教授

\*通讯联系人

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

经能谱(EDS)分析,晶体 所含 Co 与 V 原子的摩尔比近似为 1 2;产物晶体 所含 Ni 与 V 的摩尔比近似为 1 2。产物晶体用 Elementar Vario EL 型元素分析仪进行微量元素分析,结果得化合物 中各元素的质量分数( $w/\%$ ):C 13.78, H 1.18, N 8.40,而化合物 的计算值为 C 14.26, H 1.20, N 8.32,二者基本一致。晶体 中各元素的质量分数( $w/\%$ ):C 13.54, H 1.69, N 7.89;化合物 的计算值为 C 13.34, H 1.635, N 7.8,二者基本一致。

### 1.3 热分析

分别称取纯的两种晶体粉末 2.995 mg 和 6.540 mg,用 Universal V2.6DTA Instruments 热分析仪上进行热重分析。以 10 /min 的速度从室温升到 600 ,空气环境,纸速 2.5 mm/min,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  作为参比。

### 1.4 UV-VIS-NIR 反射光谱

为研究这两种化合物的本征导电性和光吸收特性,测定其粉末样品在 UV-VIS-NIR 区的漫反射光谱。以  $\text{BaSO}_4$  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 反射率数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂热反应

溶剂热反应是在密闭的高压釜内进行的,反应温度控制在溶剂沸点以上的合适温度,通常在 120~260 ,利用溶剂的低沸点在不太高的温度下自生高压来形成溶液中的前驱体,再利用这些前驱体来组装产品。由于釜内存在温差,产生强烈对流,使底部饱和溶液在上部生长,形成过饱和溶液,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。

影响溶剂热反应的因素很多,以合成 和 的溶剂热反应为例,研究一些主要影响因素,如温度、pH 值及反应物的摩尔比等对溶剂热反应的影响。

**2.1.1 反应温度的影响** 反应温度不同会导致晶体的结构不同。在保持其他反应条件不变的情况下,分别在 120,140,160 下进行合成 的反应,结果发现在 120 没有晶体生成,只有一些粉末状物质;140 和 160 这两个温度下都有晶体生成,但 160 时生成的晶体很小,而 140 时生成的晶体长得很完整,并且晶体里几乎没有杂质。这可能是因为 120 温度太低,还没有达到加入的这些物质反

应需要的温度,因而没有晶体生成;160 温度过高,这样可能生成的晶体在过高的温度下又溶解到了溶液中,从而导致晶体较小,因而温度过高也不利于晶体的生成。合成 的反应时,同样选择了 120,140,160 ,结果在 120 和 160 时都没有晶体生成,只有 140 时有晶体生成,且晶体很完整,因而可以看出,过低和过高的温度都不利于晶体的生成。140 是这两个反应的最佳反应温度。

**2.1.2 pH 值的影响** 在溶剂热环境下,合理的控制体系的 pH 值,不仅会得到较高的产率,还会得到不同结构的聚合物。分别调整两种溶液的 pH 值为 5,6 和 8,实验结果表明,合成化合物 的实验当 pH=5 时,没有任何晶体出现,当 pH=6 和 pH=8 时都得到了晶体,pH=6 时,晶体长得比较完整,基本上没有杂质,在 pH=8 时,晶体长得比 pH=6 时的晶形更大更完整,但杂质较多。这可能是因为 pH=8 时, $\text{Co}^{2+}$  易形成  $\text{Co}(\text{OH})_2$  沉淀,当体系温度逐渐升高时,沉淀会逐渐溶解并缓慢释放出  $\text{Co}^{2+}$  离子,这样溶液中的结晶中心少,有利于完整单晶的生成。化合物 的实验现象同化合物 的实验现象基本一致。因此可以看出这两个反应的最佳 pH 值都为 6。

**2.1.3 反应物摩尔比的影响** 一般来说,在适当的反应溶剂中,反应物的摩尔比是决定溶剂热产物组成和结构的一个重要因素,不同的摩尔比组装成不同的共价骨架<sup>[7]</sup>。在这两个体系中,因为选择的是中性配体吡嗪,因而为了保持电荷平衡,中心离子和反粒子的电荷数应该相等,即  $n(\text{Co}^{2+}) = n(\text{VO}_3^-) = 1/2$ ,  $n(\text{Ni}^{2+}) = n(\text{VO}_3^-) = 1/2$ ,而配体的量可以改变。在这两组实验中, $\text{CoCl}_2$ ,吡嗪, $\text{NH}_3\text{VO}_3$  和  $\text{NiCl}_2$ ,吡嗪, $\text{NH}_3\text{VO}_3$  分别以 1/2/2,1/1/2 的摩尔比进行反应,发现产物晶体除了颜色的深浅稍有差别外,形状基本相同,但是后者的产率明显降低。试验结果表明,反应物之间的摩尔比的改变对反应的结果没有明显影响。吡嗪在水中溶解度较小,真正对反应物摩尔比有贡献的只是反应中被溶解的那部分,而并非是实际加入的吡嗪的量。因而在这两个反应中,反应物的摩尔比影响非常小。

### 2.2 热稳定性

图 1 为化合物 和 的 TG 曲线。在室温至 600 的升温过程中,粉末样品出现 2 次质量损失。在 60~270 约 2% 的表面吸附水缓慢损失;在 410~490 ,晶体中的配位键断裂,失去有机配体吡嗪,质量损失约 25% (理论值为 23.7%);当温度升至

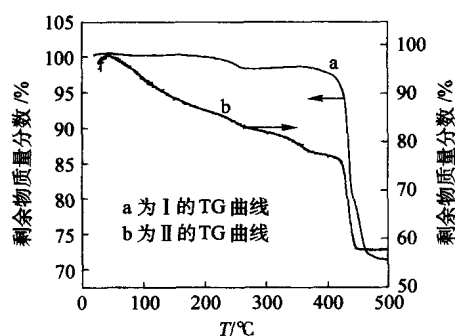


图1 化合物 I 和 II 的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves for compounds I and II

490 以上时,有机配体被完全解离和氧化,只有无机组分 $[\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_6]$ 被残留下来。当温度低于 410 时,晶体具有很好的热稳定性。

在室温至 600 的升温过程中,粉末样品出现 3 次明显的质量损失。该晶体温度在 40 ~ 210 出现约 10 %失质量,可能是晶体吸附水和杂质脱出形成的;在 210 ~ 400 出现约 10 %失质量,这和理论的晶体内结晶水分子(10.15 %)的失去相符;在 400 ~ 460 时,出现约 20 %的失质量,这跟理论的有机配体(22.5 %)相吻合,表明晶体失去有机配体吡嗪;当温度升至 460 以上,有机配体被完全解离和氧化,只有无机组分 $[\text{Ni}_2\text{V}_4\text{O}_{12}]$ 被残留下来。当温度低于 210 时,晶体具有很好的热稳定性。

### 2.3 光吸收性能

UV-Vis-NIR 漫反射光谱是测定粉末样品固体能隙( $E_g$ )来判断样品的本征导电性能的有效方法<sup>[8]</sup>。从 UV-Vis-NIR 反射光谱数据可计算入射波长对应的 Kubelka-Munk 函数,即  $F = (1 - R)^2 / 2R$ ,  $R$  为试样为无限厚时的反射率<sup>[9]</sup>。将 Kubelka-Munk ( $F$ ) 对入射光子能量( $E$ , eV)作图,得到  $F$ - $E$  曲线(见图 2),以表征样品的光吸收特

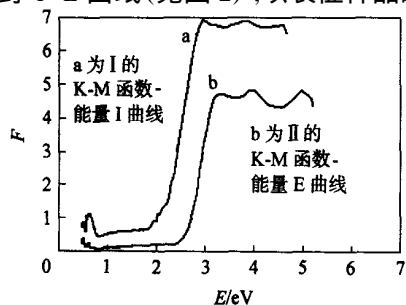
图2 化合物 I 和 II 的 K-M 函数-能量  $E$  曲线

Fig. 2 K-M function versus energy curves for compounds I and II

性。对于半导体, $F$ - $E$  曲线会在 UV-Vis-NIR 区出现一个吸收突跃,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<sup>[10]</sup>。由图 2 得到 I 和 II 的光学能隙分别为 2.13 eV 和 2.56 eV,都属于半导体。

在 UV-Vis 区, I 和 II 都有很强的吸收,吸收区处于太阳能量密度较大的光谱区,因此, I 和 II 是值得继续研究的太阳能利用和光-电转换的新材料。

### 参 考 文 献

- [1] Liu C M, Gao S, Kou H Z. Dehydrogenative coupling of phenanthroline under hydrothermal conditions: crystal structure of a novel layered vanadate complex constructed of 4, 8, 10-net sheets  $[(2,2\text{-bipyridine})\text{Co}]\text{V}_3\text{O}_{8.5}$  [J]. Chem Commun, 2001(6): 1670
- [2] Zhang L R, Shi Z, Yang G Y, et al. Hydrothermal synthesis and crystal structure of a layered vanadium oxide with an interlayer metal coordination complex:  $\text{Cd}[\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_{11}]_2[\text{V}_8\text{O}_{20}]$  [J]. J Chem Soc, Dalton Trans, 2000, 5: 275
- [3] Zhang Y P, DeBord J R D, O'connor C J, et al. Solid-state coordination chemistry: Hydrothermal synthesis of layered vanadium oxides with interlayer metal coordination complexes [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1996, 35: 989
- [4] Xu L, Li M, Wang E. Nanosized inorganic-organic hybrid between polyoxometalate anion  $[\text{PW}_9\text{Co}_3\text{O}_{37}]^{9-}$  and p-phenylenediamine [J]. Materials Letters, 2002, 54: 303 - 308
- [5] Hegetschweiler K, Finn R C, Zubieta J. Surface complexation of  $[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{8-}$  with Ni: solvothermal synthesis and X-ray structural characterization of the two novel heterometallic Ni-Nb-polyoxometalates [J]. Inorganica Chimica Acta, 2002, 337: 39 - 47
- [6] Rarig R S Jr, Bewley L, Zubieta J. Hydrothermal synthesis and characterization of a novel bimetallic polyoxocation,  $[\text{Cu}_6(\text{dtbbpy})_6\text{Mo}_7\text{O}_{26}]^{2+}$  (dtbbpy = 4,4 ditert-butyl-2,2-bipyridine) [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2003(6): 539 - 542
- [7] Carlucci L, Gianfranco C. 1-, 2-, and 3-Dimensional polymeric frames in the coordination chemistry of  $\text{AgBF}_4$  with pyrazine the first example of three interpenetrating 3-dimensional triconnected nets [J]. Am Chem Soc, 1995, 117: 4562 - 4569
- [8] McCarthy T J, Ngeyi 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  $\text{K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$  Springer-Verlag, 1969  
 [J]. Chem Mater, 1993, 5: 331 [10] Pankove J I. Optical processes in semiconductors [M].  
 [9] Kortun G. Reflectance Spectroscopy [M]. New York: New Jersey Englewood Cliffs: Prentice-Hall Inc, 1971

## Solvothermal synthesis and diffuse reflectance spectra of two inorganic-organic hybrid compounds

LI Zeng-he BAI Hai-dan

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

**Abstract:** In this paper, two novel inorganic-organic hybrid compounds  $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2$  ( ) and  $\text{Ni}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$  ( ) were synthesized by solvothermal reaction. A mixture of  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , pyrazine and  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  with a molar ratio 1 : 2 : 2 was reacted at 140 °C for 3 d and the mixture of  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , pyrazine and  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  with a molar ratio 1 : 2 : 2 was reacted at 140 °C for 3 d, respectively. The reaction conditions such as the reaction temperature, pH value and the mole ratio of reactants were systematically investigated and the optimum conditions of the reaction were determined. Studies on the optical properties of the powder sample suggest that the two compounds are semiconductor with band gaps of 2.13 eV and 2.56 eV, respectively. The results given by thermogravimetric (TG) analysis indicate that  $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)(\text{VO}_3)_2$  is thermally stable up to 410 °C and  $\text{Ni}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)\text{V}_4\text{O}_{12}(\text{H}_2\text{O})_2$  up to 210 °C.

**Key words:** inorganic-organic hybrid materials; solvothermal reaction; reaction conditions; optical property

(责任编辑 曾宪玉)

(上接第 83 页)

## Degradation of DDVP in a solution of potassium ferrate and method of detection of its residues

YANG Ru-chun<sup>1</sup> WAN Ping-yu<sup>1</sup> XU Hui-min<sup>2</sup> GAO Xi-wu<sup>3</sup>

(1. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Department of Functional Examination Checking, General Hospital of Coal Industry, Beijing 100028;

3. College of Plant Protection, China Agricultural University, Beijing 100094, China)

**Abstract:** The antiseptic affection of potassium ferrate in the aqueous solution of DDVP was studied by a rapid determining method —enzyme inhibition technology. It is discovered that carbon dioxide is a perfect neutralization agent in this method. A relationship between the change of the absorbency of three minutes and the concentration of DDVP was found:  $A = -0.10961g + 0.2227$ . The result shows that by treating with 800 mg/L potassium ferrate for 15 minutes, the content of DDVP can be decreased from 80 mg/L to lower 0.05 mg/L.

**Key words:** enzyme inhibition technology; potassium ferrate; DDVP; pesticide residue

(责任编辑 曾宪玉)