

文章编号: 1000-5862(2016)04-0410-05

铕-镉异金属配位聚合物的制备及 向 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ 异质结转化的研究

马丹阳, 王 雷, 李 苑, 钟声亮*

(江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022)

摘要: 以 2,3-二巯基丁二酸(DMSA)为配体,以 Eu^{3+} 和 Cd^{2+} 为中心金属离子,采用低温水热合成方法成功制备了粒径为 20~40 nm 的铕-镉异金属配位聚合物纳米粒子.在氮气氛围保护下将该配位聚合物进行热处理得到了 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ 的异质结构.详细考察了煅烧温度对合成产物的影响,结果表明:温度是制备异质结材料的关键因素.对合成的产物进行了表征,并对配位聚合物的荧光性能进行了研究.

关键词: 水热合成; 配位聚合物; 异质结; 荧光性能

中图分类号: O 611.4 文献标志码: A DOI: 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2016.04.16

0 引言

自从配位聚合物问世以来,由于其迷人的结构和优异的性能,一直是众多科研工作者研究的热点.配位聚合物包括 2 个主要部分:金属中心离子和有机配体.将不同金属离子和有机配体进行自组装就可以得到具有各种新颖结构的配位聚合物^[1-3].近年来,其在气体的吸收与分离^[4-6]、催化^[7-8]、传感器^[9]、生物医药^[10-11]等方面都存在着极大的应用潜力.过去,人们集中于利用不同配体合成单一金属的配位聚合物,但随着科学的逐步发展和技术的进步,单一的金属配位聚合物在实际应用中的局限性开始显现出来,迫切需要合成性质更加优越的多功能材料^[12-14].因此,通过引入双金属离子的方法,制备具有多种性能的稀土-过渡金属配位聚合物引起了人们的关注^[15-18].其中,利用含多个配位点的有机配体或混合配体来制备异金属配位聚合物是目前最常用的方法.

内消旋 2,3-二巯基丁二酸(DMSA)配体是一个有机硫醇,它具有羧基氧和巯基硫多个配位点.它被选择作为连接体合成配位聚合物主要是基于以下几个方面:1)它是一个同时具备羧基和巯基的螯合配位体,具有多个配位模式;2)由于 2,3-二巯基丁二酸具有构象灵活性的优势,可以形成各种有趣的分

子和超分子结构;3)它是一个简单的线性配位体,没有复杂的内部结构,便于分析与金属离子相结合的有机取代基电子和位阻的影响^[19].众所周知,羧基是稀土离子的优良配体,而巯基是过渡金属离子如 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 等的优良配体.基于此,本文选择其为配体来构筑铕-镉异金属配位聚合物.无机复合材料是众多科学家非常关注的研究课题,由 2 种或多种无机材料进行复合而成,具有综合的优良性质.近年来,关于复合材料的合成方法也是层出不穷.但是,通过煅烧多金属配位聚合物来获得形态各异的无机复合功能材料还鲜有报道^[20-21].

本文采用低温水热合成过程,选取 DMSA 与 Eu^{3+} 和 Cd^{2+} 进行配位,获得了纳米结构的铕-镉异金属配位聚合物.进而,将该配位聚合物置于 N_2 中煅烧 4 h,制备了 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ 异质结复合纳米粒子.此外,还讨论了该异金属配位聚合物在室温下的荧光性能.

1 实验

1.1 铕-镉异金属配位聚合物与 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ 异质结的合成

实验过程中使用的所有化学药品均为分析纯,没有进一步地纯化.典型实验过程如下:首先,称取

收稿日期: 2016-04-02

基金项目: 国家自然科学基金(21201089, 21261010, 61201104), 江西省教育厅科技落地计划(GJJ11382)和江西省科技厅青年科学家培养对象(20144BCB23039)资助项目.

通信作者: 钟声亮(1977-),男,江西赣州人,教授,博士后,主要从事稀土功能材料的研究.

0.1 mmol 2,3-二巯基丁二酸 (DMSA) 于 25 mL 小烧杯中,加入 25 mL 去离子水,在磁力搅拌的条件下加热使其溶解.待冷却到室温后,加入 0.1 mmol $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 0.1 mmol $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,搅拌使其溶解后用 NaOH 的稀溶液将溶液的 pH 值调节至 7 左右.然后,将混合溶液置于反应釜中,在 80 °C 条件下反应 3 h.反应结束后离心洗涤,60 °C 真空干燥得到铈-镉双核异金属配位聚合物.将以上已干燥的样品置于管式炉中,在氮气氛围中,于不同的温度下煅烧 4 h,冷却至室温后得到 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ 异质结复合物.

1.2 表征

样品的 XRD 衍射图用 Rigaku/Max-3A X-射线衍射仪测定($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda = 0.154\ 178\ \text{nm}$).扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱 (EDX) 图是在配备有电子探针能谱仪的扫描电子显微镜上进行拍摄 (S-3400N, 30 kV).透射电子显微镜 (TEM) 图像在 Hitachi H-800 透射电子显微镜上进行观察,加速电压为 200 kV.红外数据是在室温下于 Magna-IR750 FTIR 红外光谱仪上进行测试,使用 KBr 颗粒进行压片,测量范围是 $400 \sim 4\ 000\ \text{cm}^{-1}$.热重曲线是在 TA-50 热分析仪进行测量,以 $10\ ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从室温上升到 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$.用 FLS-980 瞬态荧光光谱仪对样品荧光性能进行测试.

2 结果与讨论

2.1 铈-镉异金属配位聚合物前驱体的表征

图 1 和图 2 分别是所制备双金属配合物的 SEM 图和 TEM 图,从图中可看到样品是由大量粒径大小为 $20 \sim 40\ \text{nm}$ 的纳米颗粒组成,但分散性较差. XRD 结果显示(见图 3),所得产物没有明显的特征峰,说明产物为非晶无定形结构,这也和许多无定形配位聚合纳米材料的结构类似^[22].由于产物为无定形结构,其确切的结构无法获得.由产物的 EDX 图可知,样品中含有 Eu、Cd、O、S、C 等元素(见图 4),基本可以确定样品是铈与镉的配位聚合物.

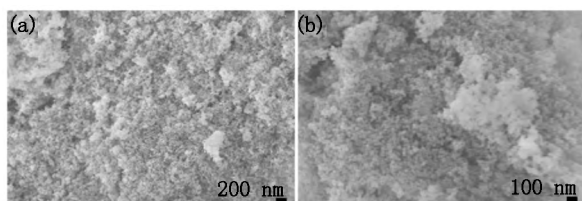


图 1 铈-镉异金属配位聚合物前驱体的 SEM 图

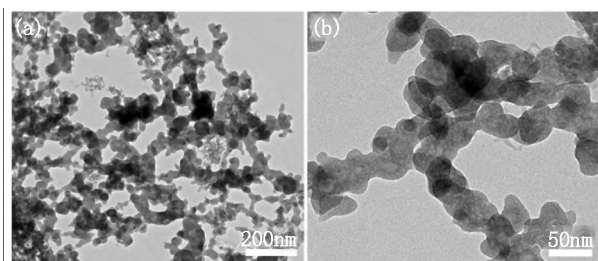


图 2 铈-镉异金属配位聚合物前驱体的 TEM 图

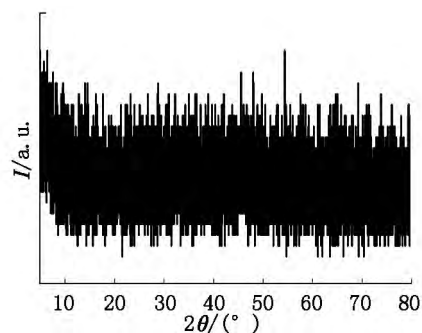


图 3 铈-镉异金属配位聚合物前驱体的 XRD 图

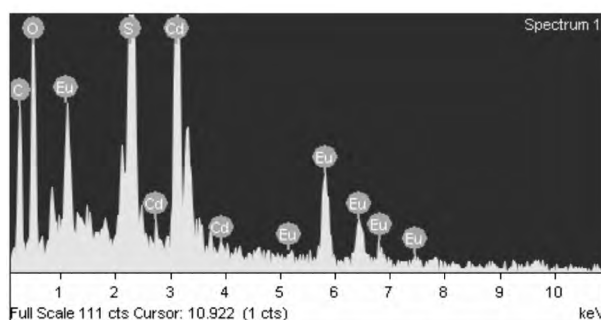


图 4 铈-镉异金属配位聚合物前驱体的 EDX 图

为了更深入地研究这个配位聚合物的配位情况,对其进行了红外和热分析测试.图 5 (a) 和图 5 (b) 分别是二巯基丁二酸配体及其配位聚合物前驱体的红外光谱,由图 5 可得到如下信息:其中配体在 $2\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 左右的巯基特征峰,在形成配位聚合物后消失了,说明该巯基与金属离子成功配位^[23].另外,配体在 $1\ 703.8\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是羧基的伸缩振动峰,而配合物中 $1\ 569\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 398\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别归属于羧基的不对称和对称伸缩振动峰,表明了配体中的羧基与金属离子发生了配位^[24].将典型样品在氮气氛围中进行热分析,得到如图 6 所示的 TG 曲线.样品从室温到 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 热分解过程大概分 3 个阶段: $200\ ^\circ\text{C}$ 之前为第 1 阶段,这一阶段主要是物理水和分子结构水的失去; $200 \sim 600\ ^\circ\text{C}$ 是第 2 阶段,这个阶段主要是有机配体的分解与燃烧; $600 \sim 980\ ^\circ\text{C}$ 为第 3 阶段,该阶段主要是因为 CdS 在高温时发生了升华.

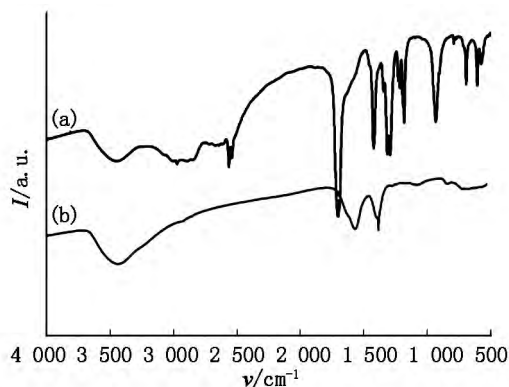


图5 配体 DMSA (a) 和前驱体 (b) 的 FT-IR 谱图

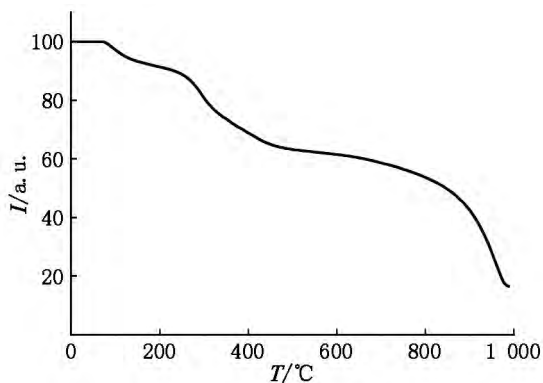


图6 铕-镉异金属配位聚合物前驱体的 EDX 图

2.2 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ 异质结构的表征

图7是将所得的铕与镉的配位聚合物在氮气氛围中在不同温度下热处理得到的煅烧产物的XRD图。从图7可知,该产物所有的衍射峰基本上都能与六方晶相的CdS(JCPDS 41-1049)和六方晶相的 Eu_2O_3 (JCPDS 65-3450)相匹配。当煅烧温度设为500℃时,产物的结晶性很差,特征衍射峰不明显。当温度增加至550℃和600℃时,产物的结晶性良好。分别与CdS和 Eu_2O_3 的特征峰互相吻合,并且随着温度的增加,产物的结晶性越来越好。当温度高于700℃时,发现CdS的部分特征峰消失了,可

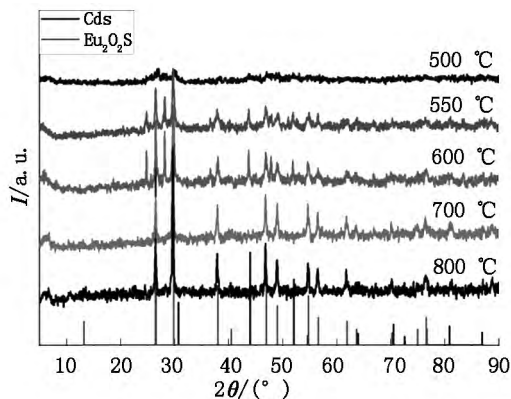


图7 一系列不同温度下煅烧产物的XRD图谱

能是由于高温使CdS分解所致。总之,配合物前驱体在适宜的温度下煅烧,可以得到 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ 复合物。图8(EDX图)是550℃煅烧后所得产物的EDX图,从图8可知,产物含有Eu、Cd、O、S、C等元素,与以上XRD分析结果一致。碳的存在是因为氮气中燃烧不完全有部分碳元素转化生成了无定形碳,因此在XRD中检测不到碳的峰。另外,煅烧产物的颜色为黑色也进一步说明碳的存在。

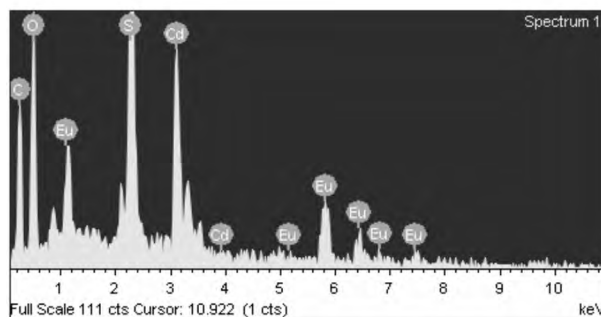


图8 550℃下的煅烧产物的EDX图谱

图9是前驱体在550℃下煅烧得到的产物的SEM图,从图9可知,经过高温煅烧所得样品保留了其配位聚合物前驱体的大致形貌,仍为粒径较小的纳米粒子。图10是其TEM、HRTEM及SAED图,结果与SEM图所描述一致。此外,经过高温煅烧作用,产物变得比前驱体更加分散了。由SAED图10(c)可知,所得产物为多晶结构。对样品进行高分辨透射得到如图10(d)的结果,图中清晰地展示了产物包含晶格间距为0.315 nm的晶格条纹和晶格间距为0.296 nm的晶格条纹。经过分析,它们分别对应六方晶相的CdS的(101)晶面和 Eu_2O_3 的(101)晶面。而且这2种晶格条纹是相邻的,由此确定成功制备了 $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ 异质结构。

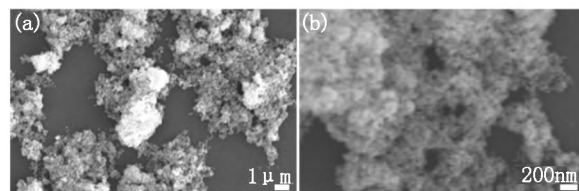


图9 550℃下的煅烧产物的SEM图谱

2.3 铕-镉异金属配位聚合物的荧光性质

在室温下对制备的配合物前驱体进行荧光测试,研究了其荧光性能。图11是样品在波长348 nm的激发光下的光致发光图谱。从图11可知,样品在430、591、615和697 nm处有4个发射峰。经过对比与分析可知,在430 nm处最强的荧光峰为镉离子的特征发射峰,其余3个峰分别对应于铕离子的

$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (591 nm) ; $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (615 nm) 和 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (697 nm) 的特征发射^[25-26].

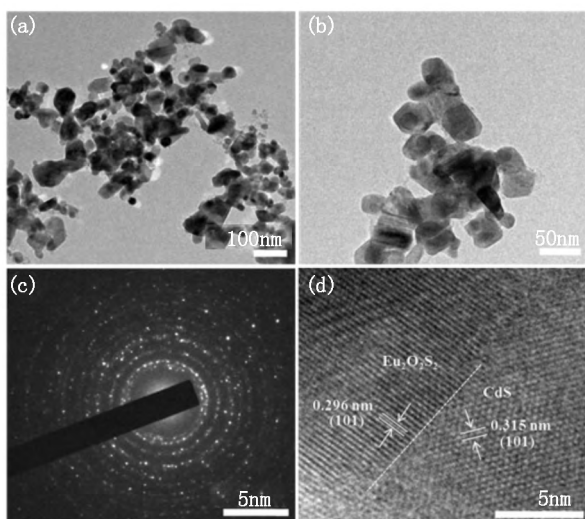


图 10 550 °C 下的煅烧产物的 SEM 图谱

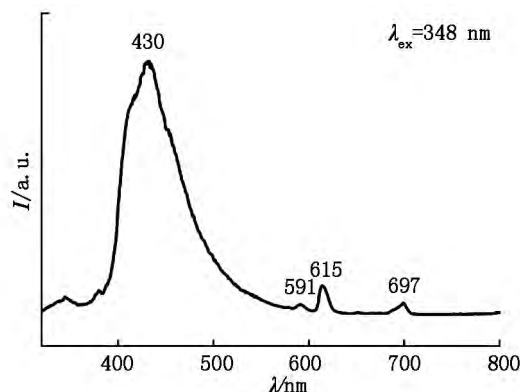


图 11 铕-镉异金属配位聚合物前驱体的荧光光谱图

3 结论

以二巯基丁二酸为有机配体,以水为溶剂,通过水热合成法制备了粒径尺寸在 20 ~ 40 nm 的铕-镉异金属配位聚合物. 然后,在氮气氛围保护下,将配位聚合物于不同的温度下进行热处理. 结果表明,当煅烧温度为 550 ~ 600 °C 时,煅烧产物为结晶性良好的 $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{S}/\text{CdS}$ 异质结. 对制备的铕-镉异金属配位聚合物进行了荧光测试,结果显示制得的样品同时具有镉离子与铕离子的特征峰,有较好的发光性质,能够成为潜在的荧光材料. 此外, $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{S}/\text{CdS}$ 异质结在发光、催化、吸附等领域也有潜在的应用,正在做进行下一步的研究.

4 参考文献

[1] Safarifard V, Morsali A. Applications of ultrasound to the

synthesis of nanoscale metal-organic coordination polymers [J]. *Coord Chem Rev* 2015 292: 1-14.

[2] 乔亚莉, 高楼军, 陈小利, 等. 环状双核铈配合物的合成、晶体结构及其性质 [J]. *江西师范大学学报: 自然科学版* 2012 36(4): 407-411.

[3] Zhang Xiaowei, Xing Peiqi, Geng Xiujuan, et al. Transition metal coordination polymers based on tetrabromoterephthalic and bis (imidazole) ligands: Syntheses, structures, topological analysis and photoluminescence properties [J]. *J Solid State Chem* 2015 229: 49-61.

[4] Murray L J, Dinca M, Long J R. Hydrogen storage in metal-organic frameworks [J]. *Chem Soc Rev* 2009 38(5): 1294-1314.

[5] Wang Xiaojun, Li Peizhou, Chen Yifei, et al. A rationally designed nitrogen-rich metal-organic framework and its exceptionally high CO_2 and H_2 uptake capability [J]. *Sci Rep* 2013 3: 1149.

[6] Li Jiangrong, Kuppler R J, Zhou Hongcai. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks [J]. *Chem Soc Rev* 2009 38(5): 1477-1504.

[7] Liu Jiwei, Chen Lianfen, Cui Hao, et al. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis [J]. *Chem Soc Rev* 2014 43(16): 6011-6061.

[8] Corma A, Garcia H, Xamena F X L. Engineering metal-organic frameworks for heterogeneous catalysis [J]. *Chem Rev* 2010 110(8): 4606-4655.

[9] Kreno L E, Leong K, Farha O K, et al. Metal-organic framework materials as chemical sensors [J]. *Chem Rev* 2012 112(2): 1105-1125.

[10] Zhu Xi, Zheng Hanyue, Wei Xiaofeng, et al. Metal-organic framework (MOF): a novel sensing platform for biomolecules [J]. *Chem Commun* 2013 49(13): 1276-1278.

[11] Horcajada P, Gref R, Baati T, et al. Metal-organic frameworks in biomedicine [J]. *Chem Rev* 2012 112(2): 1232-1268.

[12] Bencini A, Benelli C, Caneschi A, et al. Crystal and molecular structure of and magnetic coupling in two complexes containing gadolinium (III) and copper (II) ions [J]. *J Am Chem Soc* 1985 107: 8128.

[13] Shanmuga Bharathi K, Sreedaran S, Kalilur Rahiman A, et al. Synthesis and characterization of new unsymmetrical "side-off" tetra and hexa coordinate homobinuclear Cu(II) and heterobinuclear Cu(II)-Zn(II) complexes: Magnetic, electrochemical and kinetic studies [J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2012 94: 334-339.

[14] Zafar H, Kareem A, Sherwani A, et al. Synthesis, characterization and biological studies of homo and hetero-binuclear 13-membered pentaaza bis (macrocyclic) complexes [J]. *J Mol Struct* 2015 1079: 337-346.

[15] Gheorghe R, Andruh M, Muller A, et al. Heterobinuclear

- complexes as building blocks in designing extended structures [J]. *Inorg Chem* 2002 41(21): 5314-5316.
- [16] Zheng He ,Cheng He ,Gao Enqing ,et al. Lanthanide-transition heterometallic extended structures with novel orthogonal metalloligand as building block [J]. *Inorg Chem* , 2003 42(7): 2206-2208.
- [17] Cai Songliang ,Zheng Shengrun ,Wen Zhenzhen ,et al. A series of new three-dimensional d-f heterometallic coordination polymers with rare 10-connected bct net topology based on planar hexanuclear heterometallic second building units [J]. *Cryst Growth Des* ,2012 ,12(11): 5737-5745.
- [18] Zhang Yu ,Huang Lian ,Miao Hao ,et al. Hydrothermal synthesis ,structure ,and optical properties of two nanosized $\text{Ln}_2\text{6@CO}_3$ (Ln = Dy and Tb) cluster-based lanthanide-transition-metal-organic frameworks (Ln MOFs) [J]. *Chem-Eur J* 2015 21(8): 3234-3241.
- [19] Ma Cunlin ,Zhang Qingfu. A supramolecular assembly of organotin complexes: syntheses ,characterization and crystal structures of organotin complexes with meso-2,3-dimercaptosuccinic acid [J]. *Eur J Inorg Chem* ,2006 ,2006(16): 3244-3254.
- [20] Hu Lin ,Zhang Ping ,Sun Yukun ,et al. $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ porous nanocomposites derived from MOFs: room-temperature ferromagnetism and high catalytic oxidation of CO [J]. *Chem Phys Chem* 2013 14(17): 3953-3959.
- [21] Zhong Shengliang ,Jing Hongyu ,Li Yuan ,et al. Coordination polymer submicrospheres: fast microwave synthesis and their conversion under different atmospheres [J]. *Inorg Chem* 2014 53(16): 8278-8286.
- [22] Oh M ,Mirkin C A. Chemically tailorable colloidal particles from infinite coordination polymers [J]. *Nature* 2005 438(7068): 651-654.
- [23] Negishi Y ,Tsukuda T. One-pot preparation of subnanometer-sized gold clusters via reduction and stabilization by meso-2,3-dimercaptosuccinic acid [J]. *J Am Chem Soc* , 2003 125(14): 4046-4047.
- [24] Liu Xuan ,Cheng Lingxiao ,Lei Jianping ,et al. Formation of surface traps on quantum dots by bidentate chelation and their application in low-potential electrochemiluminescent biosensing [J]. *Chemistry* 2010 16(35): 10764-10770.
- [25] Ablet A ,Li Shumu ,Cao Wei ,et al. Luminescence tuning and white-light emission of Co-doped Ln-Cd-organic frameworks [J]. *Chem-Asian J* 2013 8(1): 95-100.
- [26] Liu Qi ,Wan Fang ,Qiu Lixia ,et al. Four 2D Ln-Cd heterometal-organic coordination polymers based on tetranuclear Ln-Cd oxo-cluster with highly selective luminescent sensing of organic molecules and metal cations [J]. *RSC Adv* , 2014 4(51): 27013-27021.

The Eu-Cd Heterometallic Coordination Polymer: Preparation and Their Conversion to $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ Heterojunctions

MA Danyang ,WANG Lei ,LI Yuan ,ZHONG Shengliang*

(College of Chemistry and Chemical Engineering ,Jiangxi Normal University ,Nanchang Jiangxi 330022 ,China)

Abstract: Eu-Cd heterometallic coordination polymer nanoparticles with diameters of 20-40 nm has been successfully synthesized by employing meso-2,3-dimercaptosuccinic acid(DMSA) as ligand and Eu^{3+} and Cd^{2+} as central metal ions under hydrothermal method at lower temperature. $\text{Eu}_2\text{O}_3/\text{CdS}$ heterojunctions were fabricated through a high-temperature treatment of the as-prepared coordination polymer under the N_2 atmosphere. The influence of calcination temperature on the synthesis of the product was investigated in detail. Results show that the temperature is the critical factor to prepare heterojunction materials. The as-prepared products were characterized using different methods. In addition the luminescent property of the coordination polymer was also studied.

Key words: hydrothermal method; coordination polymer; heterojunction; fluorescence property

(责任编辑: 刘显亮)