

Humidity Sensing Properties of the Copper(II)-Ciprofloxacin

Ting Li^{1,2}, Yanyan Yin^{1,2*}, Mingwei Li³

¹Nankai University Binhai College, Tianjin

²Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry (Ministry of Education), Nankai University, Tianjin

³School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin

Email: liting8118@163.com, *155171563@qq.com

Received: Mar. 1st, 2019; accepted: Mar. 20th, 2019; published: Mar. 27th, 2019

Abstract

In recent years, as humidity sensor, metal-organic coordination materials become more popular. Ciprofloxacin-copper coordination (CIF-Cu) was synthesized at room temperature. Its crystal structure was characterized by X-ray diffraction and its humidity sensitivity was tested. The results show that $[\text{Cu}(\text{CIF})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is a kind of 2D super-molecular. Under middle and high humidity, the linearity of impedance-relative humidity curve of CIF-Cu is good, and the response time is only 13 s. The development of this material provides a good candidate material for the application of humidity sensor, and opens up a new direction for the development of new sensing technology.

Keywords

Ciprofloxacin, Metal-Organic Coordination, Humidity Sensing

环丙沙星 - 铜配合物的湿敏性质研究

李 挺^{1,2}, 殷艳艳^{1,2*}, 李明伟³

¹南开大学滨海学院, 天津

²南开大学先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津

³天津理工大学, 材料科学与工程学院, 天津

Email: liting8118@163.com, *155171563@qq.com

收稿日期: 2019年3月1日; 录用日期: 2019年3月20日; 发布日期: 2019年3月27日

*通讯作者。

摘要

近年来有机-无机杂化配位化合物作为湿敏传感器异军突起。常温下合成了环丙沙星-铜配合物(CIF-Cu)，通过X射线单晶衍射对其进行了晶体结构表征，并对其湿敏性质进行了测试。结果表明，该晶体单元结构为 $[\text{Cu}(\text{CIF})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，配合物为二维超分子网络，其具有大量裸露的可以与水分子形成氢键的-O-、-N-、-F-等活性位点，在中高湿条件下，阻抗随湿度变化曲线线性关系良好，响应时间仅为13 s，湿敏性能优异。该材料的开发为湿敏传感器的应用提供了良好的候选材料，同时为新型传感技术的研发开拓了新的方向。

关键词

环丙沙星，配位化合物，湿敏

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

湿度传感器是检测环境湿度的重要工具，而湿敏材料是湿敏传感器的核心部件，传统的湿敏材料主要是金属氧化物[1]、聚合物[2]等。配位化合物作为新型晶态有机-无机杂化材料，具有独特的物理化学性质，诸如种类丰富、结构可控、合成条件温和等，在光、电、磁、催化等多方面均有应用[3] [4]。

近来配位化合物作为湿敏材料的研究及应用开始受到重视。Liu [5]等用配位化合物 $\text{Cu}_3(\text{TBC})_2$ 为湿敏材料制备电容式湿敏传感器，灵敏度可达 1.499PF/% RH。Yin [6]等用 CdL 涂覆在 Ag-Pd 叉指电极上做成湿敏传感器，在中高湿条件下，阻抗-湿度变化曲线线性良好，响应时间快，湿滞低。Zhang [7] [8]等分别采用 $\text{FeCl}_3\text{-NH}_2\text{-MIL-125}(\text{Ti})$ 及 $\text{MIL-101}(\text{Cr})$ 做成湿敏传感器，具有较好的湿敏特性。其他学者也用配位化合物作为湿敏材料，在湿敏传感器的应用方面也进行了积极尝试[9] [10]。

截至目前为止，应用到湿敏材料的配位化合物多是三维(3D)结构[5]-[10]，对于 0~2 维配位化合物作为湿敏材料的研究报道较少。本文合成了 2 维超分子环丙沙星-铜配位化合物，其结构中存在大量裸露的-O-、-N-、-F-等活性位点，可以和水形成氢键，因此将其作为湿敏材料，以陶瓷叉指电极为衬底制备湿敏传感器，对器件的湿敏特性如感湿特性、频率特性、湿滞和响应恢复时间进行了一系列测试研究。

2. 试剂、仪器与方法

2.1. 试剂和仪器

实验中所有试剂为分析纯，环丙沙星盐酸一水合物购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司，其他金属盐等化学药品购自天津渤海天航试剂有限公司。CHS-1 型智能湿敏分析系统：北京艾立特科技有限公司；XtaLAB PRO 单晶衍射仪：日本 Rigaku。

2.2. 配位化合物的合成

室温下将环丙沙星($\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{FN}_3\text{O}_3$ ，简称 CIF，0.5 mM，0.1929 g)加入 10 ml 水中溶解，再加入 CuSO_4

(0.5 mM, 0.0798 g), 置于磁力搅拌器上搅拌半小时, 室温放置约 12 h 后即出现蓝色块状晶体 $[\text{Cu}(\text{CIF})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{CIF-Cu})$ 。常压过滤后经乙醇洗涤干燥后称重, 得到 0.2018 g 晶体, 回收率为 73.0%。

2.3. 单晶衍射实验

用单晶衍射仪, 在 298 K 下, 以 ω/φ 扫描方式, 采用石墨单色器的 Mo-K α 辐射($\lambda = 0.71073, \text{\AA}$)作为衍射光源收集晶体衍射数据。使用 SHELXS-97 对配合物结构进行解析。采用最小二乘法通过 SHELXS-97 对晶体结构进行精修。用直接法解出非氢原子坐标, 用全矩阵最小二乘法修正。用理论加氢得到氢原子的位置。

2.4. 制备湿敏元件和湿敏特性测试

将制备好的 CIF-Cu 放入研钵中充分研磨, 再按照质量比 1:4 加入水, 继续研磨形成粘稠状浆料。蘸取少量 CIF-Cu 浆料涂覆在有五对 Ag-Pd 叉指电极的 Al_2O_3 陶瓷衬底($8 \times 4 \times 0.5 \text{ mm}$)上, 即得湿敏元件。将湿敏元件于 80°C 干燥 5 h, 随后置于相对湿度为 98% 的湿度源中, 老化 24 h。

湿敏特性测试采用饱和盐溶液法进行[11], 选用 LiCl、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、NaCl、KCl 及 K_2SO_4 饱和溶液, 在 20°C 下, 其相对湿度分别为 11%、33%、54%、75%、85%、97%。

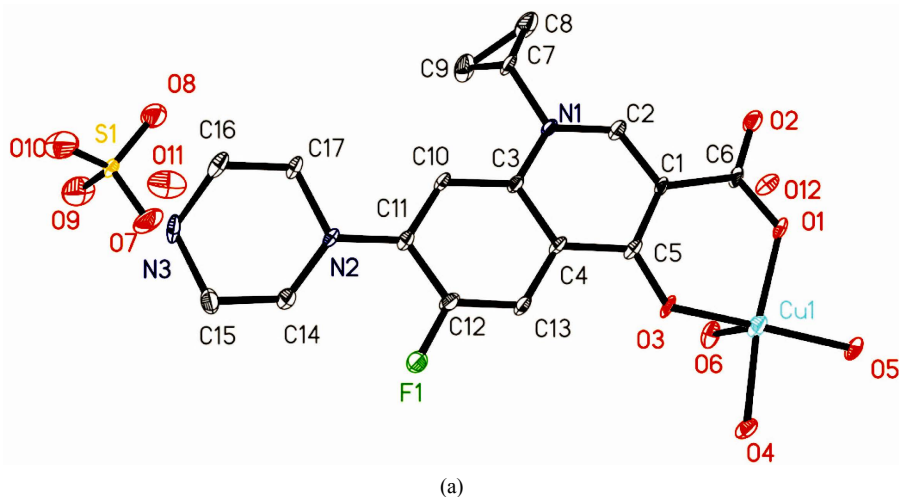
2.5. 数据处理

CIF-Cu 结构图根据 X-射线单晶衍射结果采用 Diamond 3.0 进行绘制; 湿敏相关测试图根据湿敏分析系统测试数据导出 txt 文档后采用 Origin 8.0 进行绘制。

3. 结果与讨论

3.1. 结构

配位化合物 $[\text{Cu}(\text{CIF}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为三斜晶系, P-1 空间群。图 1(a)表明每个不对称单元包括一个 Cu(II)离子, 一个环丙沙星配体, 一个硫酸根离子, 三个配位水分子和两个结晶水分子。环丙沙星通过吡啶环中 3 位羧基的一个氧原子和 4 位酮基氧原子与铜离子配位, Cu(II)离子为五配位, 其中两个氧原子分别来自于环丙沙星的吡啶环 3 位羧基氧和 4 位酮基氧, 另外三个氧原子为配位水分子。图 1(b)表明 CIF-Cu 通过 Cu 的配位水和 SO_4^{2-} 上的氧产生的氢键, 配合物单元连成了二维超分子。



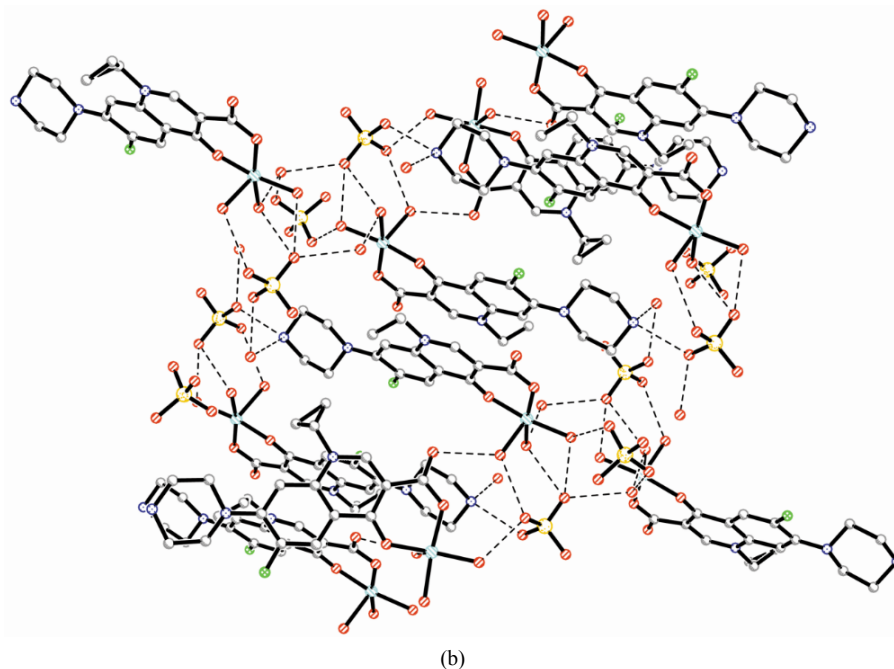


Figure 1. (a) Structure of Crystal CIF-Cu; (b) The 2D super-molecular of CIF-Cu through the connection of hydrogen bonds

图 1. (a) CIF-Cu 晶体结构图; (b) CIF-Cu 晶体二维超分子网络图

3.2. 湿敏特性研究

3.2.1. 频率特性

当交流电压为 1 V, 频率由 10 Hz 变化到 100 kHz, 湿度由 11% 变化为 98%RH 时, CIF-Cu 的阻抗随湿度变化的曲线如图 2 所示。

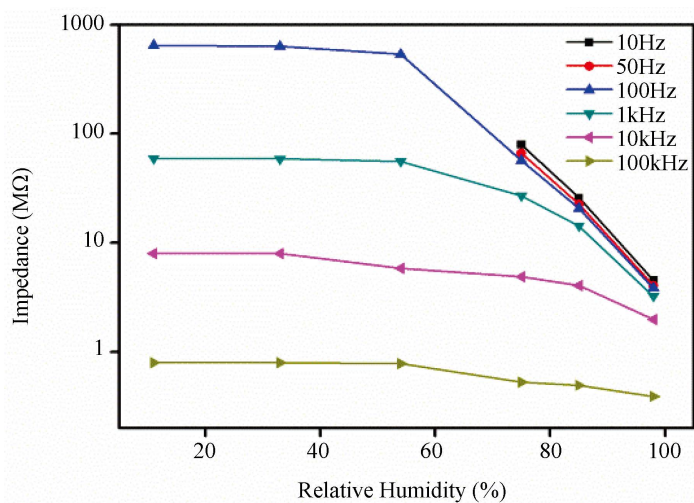


Figure 2. Impedance-RH relationships of CIF-Cu at different frequencies

图 2. 不同频率下 CIF-Cu 的阻抗随湿度变化曲线

在低湿(11%~54% RH)时, CIF-Cu 的阻抗随频率变化不明显, 相邻频率之间的阻抗变化值也较小。

在中高湿(54%~98% RH)频率为 100 Hz 时, 阻抗值变化显著, 由 $5.34 \times 10^2 \text{ M}\Omega$ 变化为约 $4 \text{ M}\Omega$, 阻抗值随湿度下降了 2 个数量级且线性关系良好, 说明 CIF-Cu 适合于作为检测中高湿环境的湿敏材料。为保持良好灵敏度, 后续湿敏测试实验均选用 100 Hz 进行。

3.2.2. 湿滞特性

CIF-Cu 的湿滞特性曲线如图 3 所示。由图可见, 脱湿时的阻抗比吸湿时小一些, 其最大湿滞约为 14% RH, 说明响应与恢复过程中化学吸附相较于物理吸附更具主导作用。

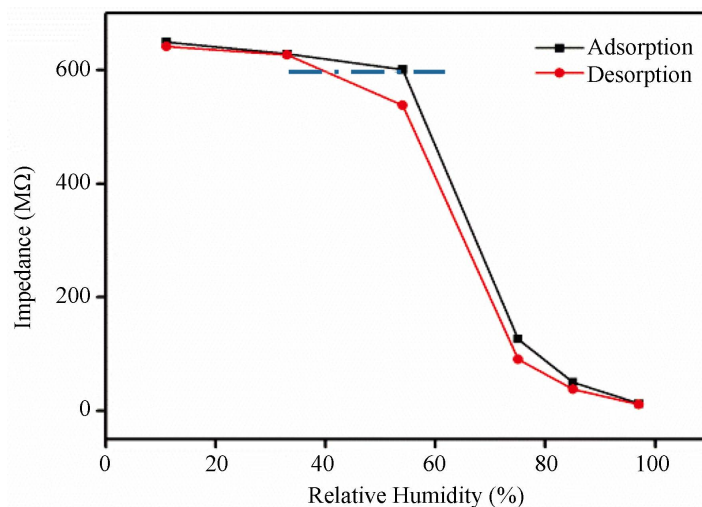


Figure 3. The humidity hysteresis of CIF-Cu

图 3. CIF-Cu 的湿滞特性曲线

3.2.3. 响应恢复特性

CIF-Cu 的响应恢复特性曲线如图 4 所示。当相对湿度由 11% 逐渐升高到 98% 时, 响应时间为 13 s, 非常快速, 其他同类材料湿敏测试过程中响应时间为 17 s 和 45 s [7] [8]。然而当相对由 98% 降到 11% 时, 恢复时间为 50 s, 响应和恢复特性均良好。

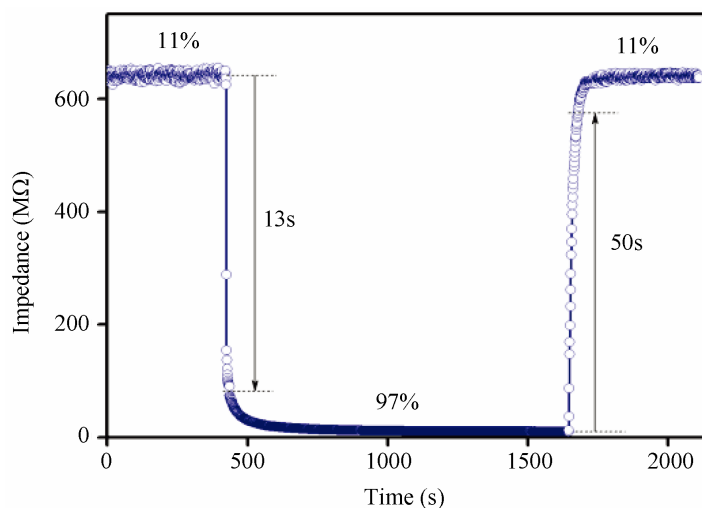


Figure 4. Response-recovery behavior of CIF-Cu

图 4. CIF-Cu 的响应恢复曲线

4. 结论

本实验在室温下于 12 h 内合成了有机-无机配位化合物 $[\text{Cu}(\text{ClF})\cdot(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{ClF-Cu})$ ，通过 Cu 的配位水和 SO_4^{2-} 上的氧产生的氢键，配合物单元连成了二维超分子。该晶体具有大量裸露的可以与水分子形成氢键的-O-、-N-、-F-等活性位点，表现出优异的湿敏性能。该材料的开发为湿敏传感器的应用提供了良好的候选材料，同时为新型传感技术的研发开拓了新的方向。

参考文献

- [1] 陈青. 金属氧化物湿敏复合材料的制备及应用[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [2] Fei, T., Dai, J., Jiang, K., Zhao, H. and Zhang, T. (2016) Stable Cross-Linked Amphiphilic Polymers from a One-Pot Reaction for Application in Humidity Sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **227**, 649-654. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.01.038>
- [3] 钱文浩, 李富盛, 黄玮, 丛玉凤. MOFs 材料在传感器的应用[J]. 化学通报, 2019, 82(2): 99-107.
- [4] 高柯玄, 庙荣荣, 何亮. 金属有机配合物的合成及其在催化领域中的应用研究进展[J]. 广东化工, 2018, 45(20): 81-83.
- [5] Liu, J., Sun, F., Zhang, F., *et al.* (2011) *In Situ* Growth of Continuous Thin Metal-Organic Framework Film for Capacitive Humidity Sensing. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 3775-3778. <https://doi.org/10.1039/c0jm03123b>
- [6] Yin, Y.-Y., Xing, Y., Li, M.-W., *et al.* (2018) A 3D Pillared-Layer Cadmium (II) Metal-Organic Framework for Chemiresistive Humidity Sensing with High Performance. *Inorganic Chemistry Communications*, **97**, 49-55. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.09.014>
- [7] Zhang, Y., Fu, B., Liu, K., *et al.* (2014) Humidity Sensing Properties of $\text{FeCl}_3\text{-NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ Composites. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **201**, 281-285. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.04.075>
- [8] Zhang, J., Sun, L., Chen, C., *et al.* (2017) High Performance Humidity Sensor Based on Metal Organic Framework MIL-101(Cr) Nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, **695**, 520-525. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.129>
- [9] Lv, X.J., Yao, M.S., Wang, G.E., Li, Y.-Z. and Xu, G. (2017) A New 3D Cupric Coordination Polymer as Chemiresistor Humidity Sensor: Narrow Hysteresis, High Sensitivity, Fast Response and Recovery. *Science China Chemistry*, **60**, 1197-1204. <https://doi.org/10.1007/s11426-017-9079-5>
- [10] 程鑫, 张莹, 王广平, 等. 金属有机骨架材料 ZIF-8(I_2)的湿敏性能[J]. 中国科技论文, 2013, 8(4): 355-358.
- [11] 张广学, 郝雁, 周明军, 等. 湿敏元件及湿度传感器常用的测量装置[J]. 中国科技信息, 2005(12): 62-63.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2168-6122, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: japc@hanspub.org