

含铜配合物CuL合成及湿敏性能研究

张清倩*, 赵行柏, 胡王可汗, 吴婷婷, 康鼎基, 石建钊, 阎天惠, 龚霄芸, 胡芮冰, 冯学英, 殷艳艳#

南开大学滨海学院环境科学与工程系, 天津

收稿日期: 2022年4月26日; 录用日期: 2022年5月24日; 发布日期: 2022年5月31日

摘要

本文通过氨三乙酸和乙酸铜为原料成功合成了一例含铜配合物材料(CuL), 单晶衍射表明该材料为零维的单核结构。CuL分子内存在大量羧基氧原子与结晶水分子, 通过氢键作用构成三维超分子网络结构。湿敏性能研究发现该配合物材料具有较好的湿度敏感特性, 在湿敏传感器方面具有潜在的应用价值。

关键词

铜, 配合物, 氢键, 湿敏

Synthesis and Humidity Sensitive Properties of Copper Containing Complex CuL

Qingqian Zhang*, Xingbai Zhao, Wangkehan Hu, Tingting Wu, Dingji Kang, Jianzhao Shi, Tianhui Yan, Xiaoyun Gong, Ruibing Hu, Xueying Feng, Yanyan Yin#

Department of Environmental Science and Engineering, Nankai University Binhai College, Tianjin

Received: Apr. 26th, 2022; accepted: May 24th, 2022; published: May 31st, 2022

Abstract

In this paper, a copper containing complex material (CuL) was successfully synthesized from aminotriacetic acid and copper acetate. Single crystal diffraction showed that the material had a zero dimensional mononuclear structure. There are a large number of carboxyl oxygen atoms and crystalline water molecules in CuL molecule, which form a three-dimensional supramolecular network structure through hydrogen bonding. It is found that the complex material has good humidity sensitivity and has potential application value in humidity sensor.

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 张清倩, 赵行柏, 胡王可汗, 吴婷婷, 康鼎基, 石建钊, 阎天惠, 龚霄芸, 胡芮冰, 冯学英, 殷艳艳. 含铜配合物 CuL 合成及湿敏性能研究[J]. 自然科学, 2022, 10(3): 373-378. DOI: 10.12677/ojns.2022.103045

Keywords

Copper, Complex, Hydrogen Bond, Humidity Sensitivity

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

随着科技的发展和人民生活水平的提高,空气湿度对生产生活的重要性越来越重要。传感器是一种监测装置,能感受到被测量的信息,同时能将接收到的讯息,以不同规律变换为可视的电信号方式将信息传递给人类[1] [2] [3]。作为空气湿度的重要监测器件,湿敏传感器可以及时报告大气干燥程度或者是空气中水蒸气的含量。作为湿敏传感器的核心部件,湿敏材料的研究已成为化学、环境以及材料学科的研究热点。

配位化合物(简称配合物)是金属离子中心,通过配位键与有机配体结合,形成的系列从零维到三维的化合物结构[4] [5] [6]。配合物具有种类多样、结构丰富、空洞尺寸可调、合成条件温和、合成技术简单等优点。结合湿敏材料的特性,如果活性位点较多,将大大提高该材料的湿度敏感性,因此具有大量金属活性位点以及 N、O 等配位原子可作为活性位点的配合物材料有望成为优良的湿敏材料[7] [8] [9]。

本文采用氨三乙酸配体与铜离子配位,制备具有丰富活性位点的含铜配合物材料。测试类该材料在 11%~97%湿度范围内的湿敏性能,发现该材料具有较好的湿度敏感性,是潜在的优良传感材料。

2. 实验

2.1. 仪器与试剂

本文中,乙酸铜、氨三乙酸均购于 aladdin 生化科技股份有限公司,使用前未经过进一步的纯化。本文所做测试: X 射线衍射数据由 xtalab Pro X-射线单晶衍射仪测定。

2.2. 配合物 CuL 的合成

将 5.0 mL $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.99 g, 0.50 mmol)的水溶液加入到 10.0 mL 氨三乙酸 $[\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_3]$ 配体(0.96 g, 0.50 mmol)的水溶液中,搅拌 0.5 h 后过滤。滤液置于室温(298 K, 25°C),一周后都得到了较大尺寸的蓝色片状晶体(见图 1, 记为 CuL)。以 Cu 为基准所得产物的产率分别为 58%。

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构的测定

将尺寸为 0.2 mm × 0.2 mm × 0.05 mm 的配合物单晶置于型号为 xtalab Pro X-射线单晶衍射仪上,以石墨单色器单色化的 Cu-K α 射线($\lambda = 1.5423 \text{ \AA}$)为辐射源。非氢原子用直接法解出,并对它们的坐标及其各向异性热参数用全矩阵最小二乘法修正(具体数据见表 1)。通过分析单晶测试结果,该配合物结晶在正交(Orthorhombic)晶系, Pbc a 空间群。进一步研究发现该晶体结构为零维的配合物结构。分子结构图如图 2 所示,配合物 CuL 的最小不对称单元包含一个六配位模式的 Cu^{2+} 离子,一个氨三乙酸配体,三个配位水以及一个结晶水分子(O10)。

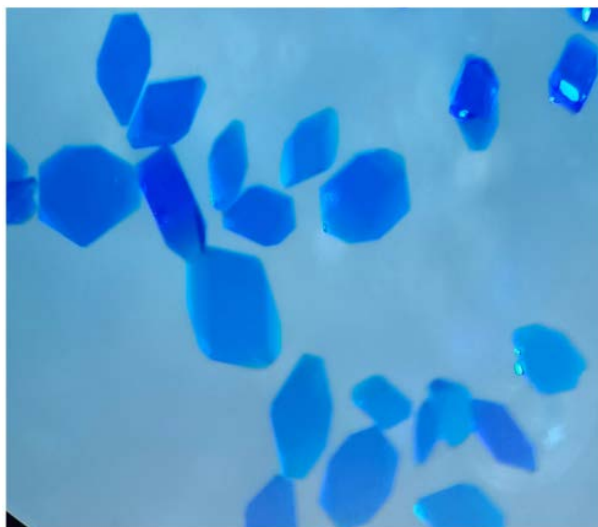


Figure 1. CuL crystal morphology under microscope
图 1. 显微镜下的 CuL 晶体形貌图

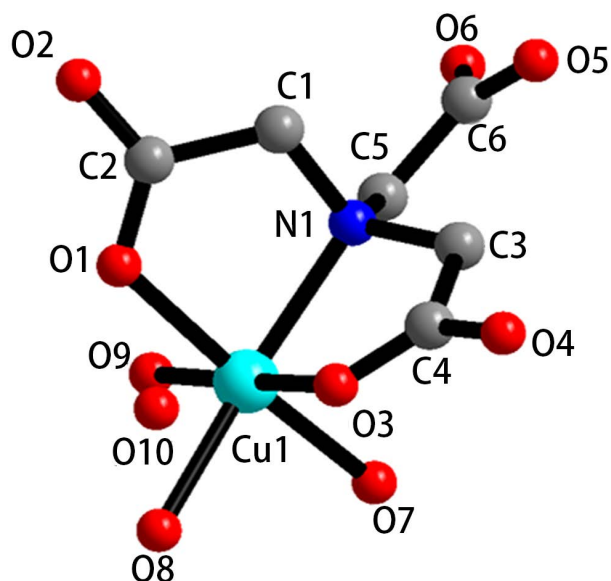


Figure 2. Molecular structure diagram of CuL complex
图 2. CuL 配合物分子结构图

CuL 配合物中，中心铜离子与五个氧原子、一个氮原子配位，其中两个氧原子(O1, O3)一个氮原子(N1)来自同一个氨三乙酸，另三个氧原子是配位水分子(O7, O8, O9)。由于该配合物结构中，存在大量羧基氧原子以及配位水、结晶水分子，所以氧与氧之间就能形成许多氢键充斥于整个晶体结构之中。这些氢键作为次级键，将相邻的 CuL 单核结构连接起来，构成一个结构复杂的超分子三维网络结构(见图 3)。

为了测试该配合物的湿敏性能，我们将收集到的大块 CuL 配合物晶体片在研钵中研磨 10 分钟，使所得样品完全的研磨粉碎。称取研磨后的粉蓝色晶体 1.00 g 放入小玛瑙研钵中，用胶头滴管滴入 6 滴蒸馏水，形成蓝色的糊状物。将此糊状物均匀涂覆于提前准备好的空白的交指电极上，最后形成一层 CuL 配合物的湿敏薄膜。将该自制 CuL 湿敏传感器器件放在 60℃ 烘箱中烘烤 12 小时，然后取

出备用。

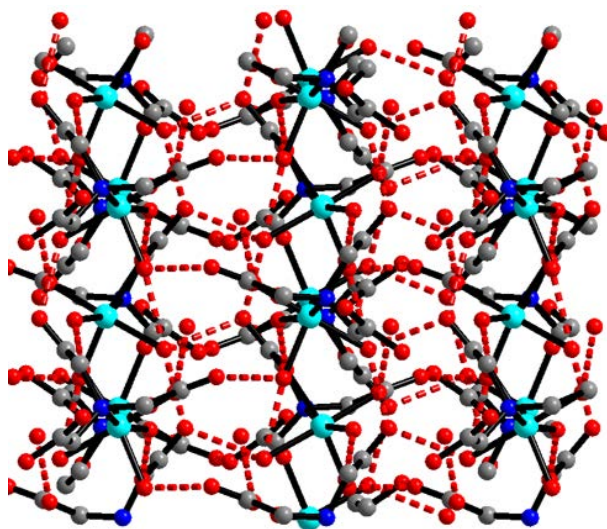


Figure 3. Three-dimensional supramolecular network structure of CuL complexes

图 3. CuL 配合物三维超分子网络结构

Table 1. Crystallographic data of the complex CuL

表 1. 配合物 CuL 的晶体学数据

分子式	$C_6H_{15}NO_{10}Cu$	μ (mm^{-1})	1.972
分子量	324.73	F(000)	1336
温度(K)	293(2)	θ ($^\circ$)	1.46~26.98
晶系	正交		
空间群	Pbca	指标范围	$-15 \leq h \leq 15$ $-8 \leq k \leq 8$ $-34 \leq l \leq 27$
a (\AA)	12.300(3)		
b (\AA)	6.6200(13)	最大和最小透过率	0.8272, 0.5891
c (\AA)	27.910(6)	GOF on F^2	1.096
β ($^\circ$)	90	R1, wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.1092, 0.2937
体积(\AA^3)	2272.6(8)	R1, wR2	0.1190, 0.3046
Z	8	最大峰顶和峰谷($e.\text{\AA}^{-3}$)	2.438, -1.422
密度(mg/cm^3)	1.898		

3.2. 配合物湿敏性能测试

本工作所有湿敏测试所用的电流为 1 V 的交流(AC)电压, 频率为 100 Hz。对样品的湿度特性进行了测量所用的监测仪器为 CHS-1 型湿度传感分析系统, 该系统提供的频率范围为 10~100 kHz, 交流电压值为 1 V。湿度环境由 NaCl 等不同的饱和盐溶液营造, 产生的湿度分别为 11%、33%、54%、75%、85% 和 97% 的相对湿度水平[10]。我们将湿度传感器敏感性定义为: $S_{RH} = Z_{11\%}/Z_{RH}$, 其中 $Z_{11\%}$ 和 Z_{RH} 表示在 11% 相对湿度(基准)和当前检测相对湿度条件下, 基于 CuL 配合物的传感器的阻抗值。

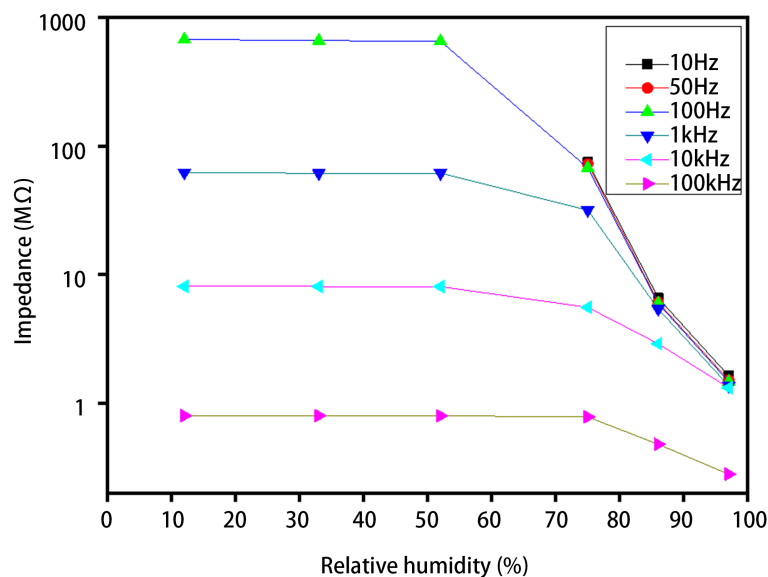


Figure 4. Variation of impedance of CuL complexes with relative humidity
图 4. CuL 配合物阻抗随相对湿度的变化图

图 4 是 CuL 配合物的湿敏测试结果，通过分析本实验结果可以发现，100 Hz 湿度 11% 时候，CuL 配合物的阻抗值为 679.43 MΩ，97% 的阻抗值为 1.47 MΩ，湿度敏感性达到 2 个数量级，为 4.62×10^2 。将该配合物材料，放置于室温空气中，30 天后进一步重复测试，发现该配合物在 11% 到 97% 湿度范围内，可以被多次重复使用，仍然保持稳定的湿敏性能。整个湿敏性能测试结果充分表明了本论文所设计、制备出的 CuL 配合物晶体材料对于环境湿度的变化都是可以做出准确响应的，可以作为优良的湿敏传感器的候选材料。

4. 结论

以乙酸铜、氨三乙酸为原料利用简单方法在室温条件下合成一例单核 CuL 配合物晶体。该配合物 CuL 中存在大量羧酸氧原子、配位水分子以及结晶水分子，这些氧原子通过氢键作用力结合在一起，将配合物连接成一例复杂结构的三维超分子网络湿敏性能测试发现该配合物具有较好的湿敏特性，在气湿敏传感、质子电导等领域具有广阔的应用前景。

基金项目

大学生创新创业计划项目(项目号：202113663038)。

参考文献

- [1] Farahani, H., Wagiran, R. and Hamidon, M.N. (2014) Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review. *Sensors*, **14**, 7881-7939. <https://doi.org/10.3390/s140507881>
- [2] Chen, Z. and Lu, C. (2005) Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms. *Sensor Letters*, **3**, 274-295. <https://doi.org/10.1166/sl.2005.045>
- [3] Li, Y., Xiao, A.S., Zou, B., Zhang, H.X., Yan, K.L. and Lin, Y. (2018) Advances of Metal-Organic Frameworks for Gas Sensing. *Polyhedron*, **154**, 83-97. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.07.028>
- [4] Yin, Y.Y., Shi, W., Cheng, P., et al. (2012) Temperature-Directed Structural Recurrence in Low-Symmetric Co(II) Complexes and Nanocrystals. *Chemical Communications*, **48**, 705-707. <https://doi.org/10.1039/C1CC16336A>
- [5] Kitagawa, S., Kitaura, R. and Noro, S. (2004) Functional Porous Coordination Polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, **43**, 2334-2375. <https://doi.org/10.1002/anie.200300610>

- [6] 吴事剑, 王荷英, 李晗, 等. MIL 系列 MOFs 材料的合成及应用研究进展[J]. 广东化工, 2012, 39(15): 3-4.
- [7] 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>
- [8] Zhang, Y., Chen, Y., Zhang, Y., Cong, H., Fu, B., Wen, S. and Ruan, S. (2013) A Novel Humidity Sensor Based on NH₂-MIL-125(Ti) Metal Organic Framework with High Responsiveness. *Journal of Nanoparticle Research*, **15**, Article No. 2014. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-2014-6>
- [9] Achmann, S., Hagen, G., Kita, J., Malkowsky, I.M., Kiener, C. and Moos, R. (2009) Metal-Organic Frameworks for Sensing Applications in the Gas Phase. *Sensors*, **9**, 1574-1589. <https://doi.org/10.3390/s90301574>
- [10] Greenspan, L. (1977) Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards—A Physics and Chemistry*, **81A**, 89-96. <https://doi.org/10.6028/jres.081A.011>