

纳米 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 制备工艺的研究

余 鸿¹, 李敏娇¹, 张述林², 司玉军¹, 曾微微¹

(1. 四川理工学院化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000; 2. 材料腐蚀与防护四川省重点实验室, 四川 自贡 643000)

摘 要:用微乳液法制备纳米 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 研究不同反应温度和煅烧温度对其晶型结构和形貌的影响, 并用 X 射线衍射仪(XRD)对其进行表征、用扫描电子显微镜(SEM)观察其形貌。结果表明, 当煅烧温度大于 600 °C 时, 所得样品均为 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 随着反应温度和煅烧温度的增加, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 粒子的粒径逐渐增大, 表面呈现蓬松多孔状, 而且出现少量团聚现象。

关键词:纳米材料; 微乳液; 纳米 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$

中图分类号: TB3

文献标志码: A

引 言

众所周知, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 作为常温下最稳定的铁的氧化物, 具有廉价、原料丰富、环境友好、高抗腐蚀性等优点, 可应用于颜料、气敏元件、催化剂以及各种软硬磁性材料^[1], 此外, $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 与锂反应具有良好的嵌脱性能, 可作为可逆转换电极材料。大量研究发现 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒的大小和结构对其电化学性能有重要的影响, 因此, 为了提高 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 电化学性能, 研究者们相继合成了纳米颗粒^[2]、纳米薄膜^[3]、纳米线^[4]、纳米棒和纳米簇^[5-7]、纳米管^[8]、纳米空心球^[9]和纳米薄片^[10]等不同形貌的 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米电极材料。

在自然界存在的赤铁矿是 α 型^[10], $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 属于六方晶系, 其晶格常数分别为: $a = 0.5043 \text{ nm}$, $c = 1.375 \text{ nm}$ 。纳米 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 微粒具有 n 型半导体^[11]的特性, 其禁带宽度为 2.2 eV, 在可见区具有很强的吸收, 其吸收光谱与太阳光谱较为匹配, 可以更好地利用太阳能, 所以很多人对其光电化学性质也进行了广泛研究, 了解和掌握纳米 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 各种制备方法无疑具有重要的现实意义。

近二十年来, 材料科学的研究更为强调材料的制

备, 要想获得优越性能的材料, 其制备是至关重要的。纳米材料的制备方法归纳起来可分为两大类: 物理方法和化学方法^[12-14]。化学方法主要包括: 胶体化学法、沉淀法、溶胶-凝胶法、水热法、微乳液法、化学气相沉积法等。微乳液法是二十一世纪被研究和应用的制备纳米微粒的方法, 与传统的制备方法相比, 微乳液法具有明显的优势, 故迅速发展起来。

本文用微乳液法制备纳米 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 主要研究了不同反应温度下和不同煅烧温度下对其表面形貌、晶形和粒径大小的影响。

1 实验部分

1.1 主要实验药品和仪器

HJ-8 集热式恒温加热磁力搅拌器(郑州长城科工贸有限公司), SE601F 电子天平(奥豪斯仪器(上海)有限公司), SHB-B 型循环水式多用真空泵(郑州长城科工贸有限公司), 干燥箱(上海市实验仪器总厂), KXX-5-12A 型马弗炉(普瑞塞斯仪器有限责任公司), DX-2600 型 X 射线衍射仪(丹东方圆仪器有限公司), VEGA 3 型扫描电子显微镜(TESCAN)。正己烷、正丁醇、硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、亚硝酸钠(NaNO_2)、十六烷基三

收稿日期: 2013-08-28

基金项目: 绿色催化四川省高校重点实验室资助项目(LYJ03; LYJ1203)

作者简介: 余 鸿(1963-), 男, 四川自贡人, 讲师, 主要从事材料化学方面的研究, (E-mail) 120173538@qq.com

甲基溴化铵 (CTAB) (A · R, 成都市科龙化工试剂厂), 氯化四乙胺 ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$) (A · R, 上海源叶生物科技有限公司), 无水乙醇 (A · R, 重庆川东化工有限公司), 蒸馏水 (实验室自制)。

1.2 实验原理

制备两个微乳液体系, 微乳液体系 I 由 CTAB/正丁醇/正己烷/ FeSO_4 溶液组成, 微乳液体系 II 由 CTAB/正丁醇/正己烷/ NaNO_2 溶液组成, CTAB 作表面活性剂, 正丁醇作助表面活性剂, 正己烷作油相, 微乳液 I 是以 FeSO_4 溶液为分散水相, 该微乳液中加入氯化四乙胺溶液, 氯化四乙胺透过表面活性剂单层进入水核, 使得离子水解。微乳液 II 含有 NaNO_2 溶液作被分散的水相, 将微乳液 II 加入到微乳液 I 中, 保持一定温度搅拌 1 h, 由于水滴间不断碰撞和聚结, 被水解的 Fe^{2+} 离子和亚硝酸钠反应使得水解产物在微乳的水核中被氧化生成 FeOOH , 将生成的 FeOOH 放在马弗炉中煅烧, 使之转化成 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

1.3 纳米 Fe_2O_3 的制备

1.3.1 微乳液体系 I 的制备

以 CTAB (0.6 g) 作表面活性剂, 正丁醇作助表面活性剂, 正己烷作油相, FeSO_4 溶液作水相。正丁醇与正己烷的用量为 1:1, 称取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 3.0 g, 并用适量蒸馏水溶解, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ 2.0 g, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ 是透过表面活性剂单层进入水核, 使得离子水解。将 CTAB、正己烷和 FeSO_4 溶液混合均匀后, 向该体系中加入正丁醇, 搅拌均匀后再加入 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NCl}$ 。

1.3.2 微乳液体系 II 的制备

以 CTAB (0.6 g) 作表面活性剂, 正丁醇作助表面活性剂, 正己烷作油相, NaNO_2 溶液作水相。正丁醇与正己烷的用量为 1:1, 称取 NaNO_2 4.0 g, 并用适量水溶解。将 CTAB、正己烷和 NaNO_2 溶液混合均匀后, 向该体系中加入正丁醇。

1.3.3 纳米 Fe_2O_3 的制备

按照步骤配制微乳液体系 I 和微乳液体系 II 各 9 份。将微乳液 II 加入到微乳液 I 中, 分别在 40 °C、50 °C、60 °C 下搅拌 1 小时, 抽滤, 用蒸馏水反复洗涤, 直至滤液成无色, 再用无水乙醇洗涤 3 次。再将产品放在干燥箱中干燥, 将干燥后的产品 (40 °C、50 °C、60 °C 各取一份) 放入马弗炉中煅烧 2 小时, 分别制备 500 °C、600 °C 和 700 °C 条件下的纳米 Fe_2O_3 。

1.4 纳米 Fe_2O_3 的结构表征

1.4.1 X 射线衍射仪 (XRD) 表征

采用丹东方圆仪器有限公司 DX-2600 型 X 射线

衍射仪对煅烧后的产品分别进行结构表征。辐射源为 $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ nm}$, 管压 40 kV, 电流 25 mA, 扫描速度 $2^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。根据 Scherrer 公式计算纳米材料的尺寸。 $L = k\lambda / (B\cos\theta)$, 式中 L 是材料的尺寸, λ 是衍射角辐射的波长, 本实验中 $\lambda = 1.5405$; k 为常量, 取值 0.89; B 是半波高的线宽; θ 为衍射角。

1.4.2 扫描电子显微镜 (SEM) 观察纳米 Fe_2O_3 的表面形貌

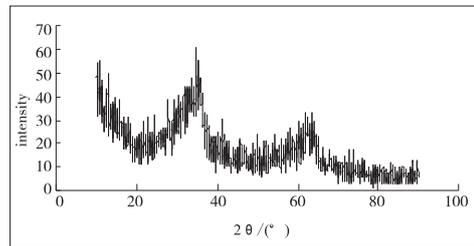
用 VEGA 3 型扫描电子显微镜对煅烧后的产品分别进行扫描, 观察它们的表面形貌。

2 实验结果与讨论

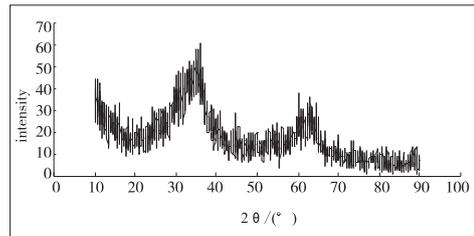
2.1 X 射线衍射 (XRD) 图谱分析

2.1.1 煅烧温度为 500 °C 的 XRD 图谱分析

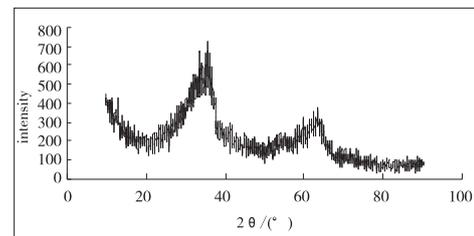
图 1 为煅烧温度为 500 °C、反应温度分别为 40 °C、50 °C 和 60 °C 所得到的纳米 Fe_2O_3 的 XRD 图。



(a) 反应温度为 40 °C



(b) 反应温度为 50 °C



(c) 反应温度为 60 °C

图 1 煅烧温度为 500 °C 的 Fe_2O_3 XRD 图

将图 1 中的 (a)、(b)、(c) 图对比可知: 煅烧温度为 500 °C 反应温度分别为 40 °C、50 °C 和 60 °C 所得的三个样品的衍射角 2θ 大致相同, 将其与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 XRD 标准图谱对比, 这三个样品没有出现 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征吸收峰, 晶型特征不明显, 因而得知: 煅烧温度为 500 °C 所得的样品都不是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。

2.1.2 煅烧温度为 600 °C 的 XRD 图谱分析

图 2 为煅烧温度为 600 °C, 反应温度分别为 40 °C、50 °C 和 60 °C 所得到的纳米 Fe₂O₃ 的 XRD 图。

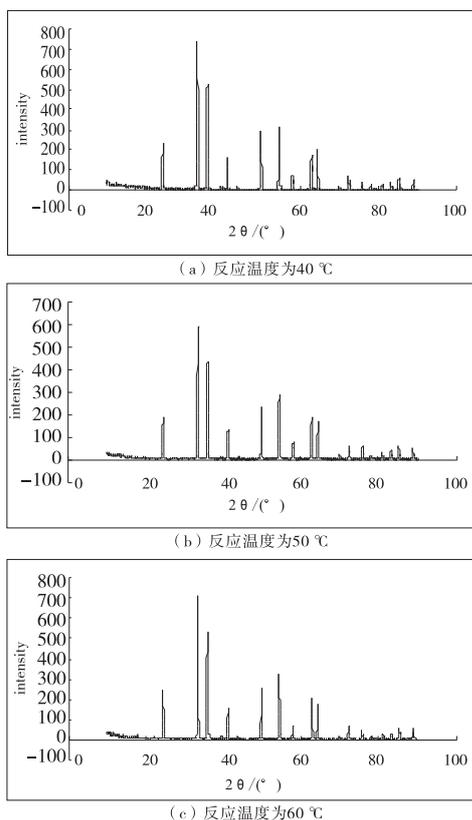


图 2 煅烧温度为 600 °C 的 Fe₂O₃ XRD 图

将图 2 中的(a)、(b)、(c)图对比可知:煅烧温度为 600 °C 反应温度分别为 40 °C、50 °C 和 60 °C 所得的三个样品的衍射角 2θ 大致相同, 将其与 α -Fe₂O₃ 的 XRD 标准图谱对比, 在 2θ 为 24.3°、33.3°、35.8°、41.1°、49.6°、54.3°、62.6°、64.2° 处有明显的衍射峰, 所以这三个样品均是 α -Fe₂O₃。对比三个图的衍射峰的最大吸收值, 可以看出: 在反应温度为 40 °C 时, 最大吸收值是最大的, 说明煅烧温度为 600 °C 反应温度为 40 °C 所得的样品具有良好的结晶性。再对比三个图的最大吸收值的衍射峰的半高峰宽, 可以得到, 煅烧温度为 600 °C 反应温度为 50 °C 是最大的, 根据 Scherrer 公式 $D = k\lambda / \beta \cos \theta$ 分别计算煅烧温度为 600 °C 反应温度为 40 °C、50 °C 和 60 °C 可得粒径分别为 $D = 45.6$ nm、27.4 nm 和 34.2 nm, 所以煅烧温度为 600 °C 反应温度为 50 °C 样品的粒径最小。

2.1.3 煅烧温度为 700 °C 的 XRD 图谱分析

图 3 为煅烧温度为 700 °C、反应温度分别为 40 °C、50 °C 和 60 °C 所得到的纳米 Fe₂O₃ 的 XRD 图。

将图 3 中的(a)、(b)、(c)图对比可知:煅烧温度为

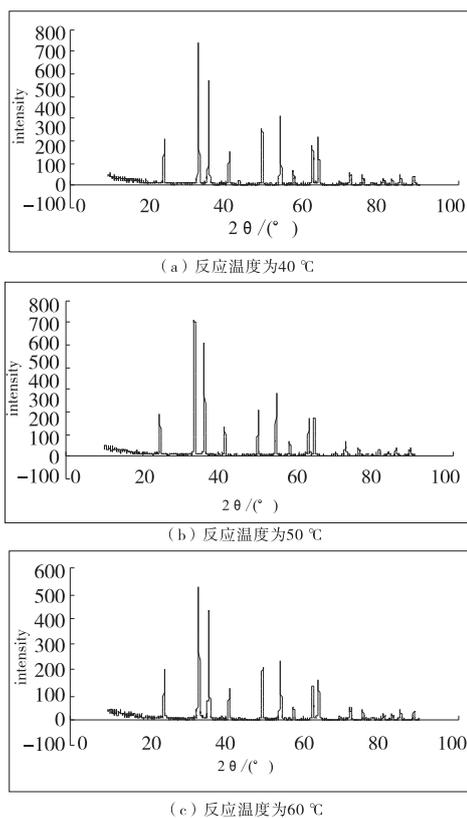


图 3 煅烧温度为 700 °C 的 Fe₂O₃ XRD 图

700 °C 反应温度分别为 40 °C、50 °C 和 60 °C 所得的三个样品的衍射角 2θ 大致相同, 将其与 α -Fe₂O₃ 的 XRD 标准图谱对比, 在 2θ 为 24.3°、33.3°、35.8°、41.1°、49.6°、54.3°、62.6°、64.2° 处有衍射峰, 所以这三个样品均是 α -Fe₂O₃。对比三个图的衍射峰的最大吸收值, 在反应温度为 40 °C 时, 最大吸收值是最大的, 说明该样品具有更好的结晶性。再对比三个图的最大吸收值的衍射峰的半高峰宽, 它们的半高峰宽的大小都一样, 根据 Scherrer 公式 $D = k\lambda / \beta \cos \theta$, 计算可得粒径 $D = 68.4$ nm, 所以这三个样品的粒径大小都相同。

从以上分析可知, 煅烧温度在 600 °C、700 °C 时均可以得到纳米 α -Fe₂O₃。

2.2 扫描电子显微镜 (SEM) 图片分析

2.2.1 煅烧温度为 600 °C 的 SEM 图分析

图 4 为煅烧温度为 600 °C, 反应温度分别为 40 °C、50 °C 和 60 °C, 不同放大倍数下的纳米 α -Fe₂O₃ 的 SEM 图。

图 4(a)、(a') 图可以看出, 所测样品微粒比较均匀, 当观测倍数放大到 5.00 kx 时, 所得纳米 α -Fe₂O₃ 表面形状呈现蓬松状, 像雪花样。图 4 中(b)、(b') 图中可以观测到纳米 α -Fe₂O₃ 颗粒表面有较多的孔洞, 当倍数放大到 4.98 kx 时, 可以看到纳米 α -Fe₂O₃ 表面形状呈

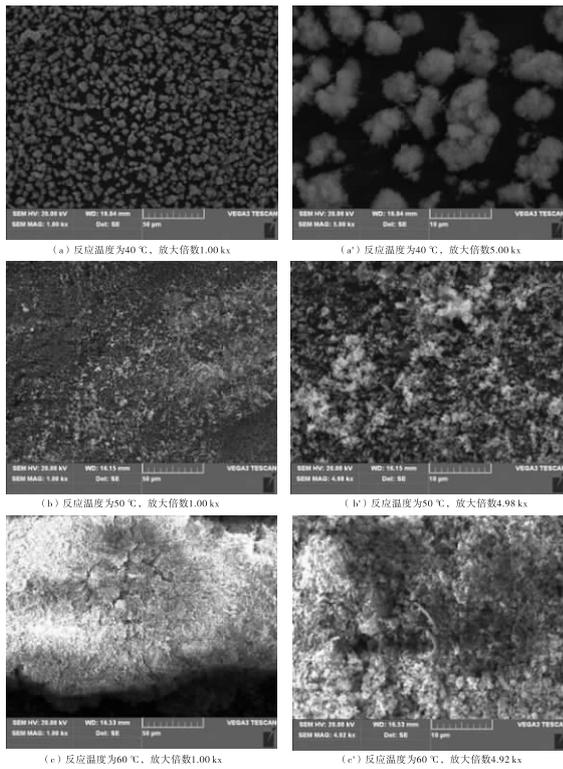


图 4 600 °C 煅烧温度下纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ SEM 图

现絮状。从图 4(c)、(c') 图可以看出,有较多纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的颗粒聚结在一起,相对于反应温度为 50 °C,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面的孔洞较少。

2.2.2 煅烧温度为 700 °C 的 SEM 图分析

图 5 为煅烧温度为 700 °C,反应温度分别为 40 °C、50 °C、60 °C,不同放大倍数所得到的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的 SEM 图。

图 5(a) 图可以看出,该样品表面有较多的孔洞,而且有部分颗粒聚结在一起,当放大至 4.99 kx 时,观察到的样品是呈珊瑚礁状(图 5(a'))。从图 5(b) 图可以看出,该样品表面有较多的孔洞,而且该样品有较多的颗粒聚结在一起,当放大到 5.09 kx 时,观察到的样品表面形貌呈珊瑚礁状(图 5(b'))。从图 5(c) 图可以观察到,该样品有较多的孔洞,与反应温度为 40 °C、50 °C 样品相比较,反应温度为 60 °C 所得样品聚结在一起的颗粒相对较少,当放大至 5.02 kx 时,观察到的样品表面呈现蘑菇状,显得更加蓬松(图 5(c'))。

3 结论与展望

3.1 结论

本文用微乳液法制备纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,研究了不同反应温度和煅烧温度对其晶型结构和形貌的影响,得到以下结论:

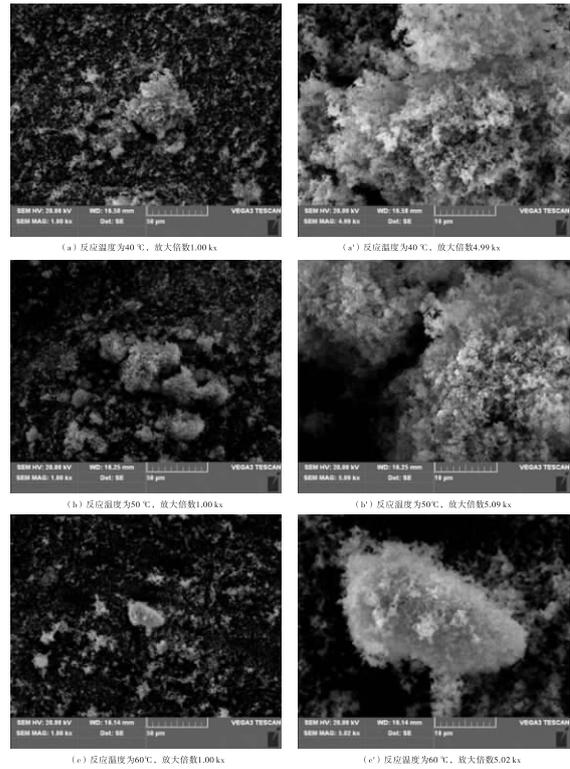


图 5 700 °C 煅烧温度下的纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ SEM 图

(1) 经 XRD 图谱分析,当煅烧温度相同时,样品的 XRD 图谱都相似,所以反应温度对样品的晶型结构影响不大。在 500 °C 下煅烧得到的样品均不是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$,当煅烧温度大于 600 °C 所得样品均为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。在所有制备得到的样品中,在煅烧温度为 600 °C,反应温度为 40 °C 时得到的样品的衍射峰的最大吸收值是最大的,所以该 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品的结晶性是最好的,并且 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒径大小在 27 ~ 46 nm 之间,当煅烧温度为 700 °C 时,其 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒径大小为 68.4 nm。

(2) 经 SEM 图分析,反应温度和煅烧温度对其形貌都有影响。当煅烧温度为 600 °C 时,在反应温度为 40 °C, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品粒径大小比较均匀,随着反应温度的增加, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品表面出现孔洞,且聚结的颗粒也在增多;当煅烧温度为 700 °C,在反应温度为 40 °C 和 50 °C 的时候, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 样品表面孔洞较多,而且存在团聚现象,当反应温度为 60 °C 时,团聚现象有所减少。

3.2 展望

纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 是一种应用十分广泛的纳米材料,随着对纳米材料的不断深入研究,纳米 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的合成方法将越来越多样化,而微乳液法制备纳米材料具有粒径均匀、可通过改变微乳液组成调节纳米材料的粒径大小的优点。纳米材料的制备在以后还将不断吸收基础科学和工程学的最新成果,实现纳米材料结构的控制

和粒径大小的调整,扩大纳米材料的应用范围和改进其性能。纳米科学的发展,很大程度上取决于纳米材料的制备,纳米材料的制备是纳米材料学发展的基础,这方面的研究需要各方面的研究人员共同努力。

参考文献:

- [1] Zhu L Z, Han E S, Cao J L. Optimization of synthesis condition for LiFePO_4/C cathode material [J]. 2011, 236-238:698-7021.
- [2] 靳素芳, 韩恩山, 朱令之, 等. 高温固相法合成锂、铁位掺杂的 LiFePO_4/C [J]. 电池, 2011, 41(2):66-681.
- [3] Hyun G, Chang W, Young H, et al. Preparation and characterization of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorod-thin film by metal-organic chemical vapor deposition [J]. Thin Solid Films, 2009, 517:1853-1856.
- [4] Chen Xiangying, Zhang Zhong Jie, Qiu Zhi guo, et al. A facile biomolecule-assisted approach for fabricating $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanowires in solution [J]. Solid State Commun, 2006, 140:267-269.
- [5] Wu C Z, Yin P, Zhu X, et al. Synthesis of hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanorods: diameter-size and shape effects on their applications in magnetism [J]. lithium ion battery, and gas sensor, J. Phys. Chem. B, 2006, 110:17806-17812.
- [6] Zeng suyuan, Tang kaibin, Tan Weili. Controlled synthesis of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods and its size-dependent optical absorption, electrochemical, and magnetic properties [J]. Colloid Interface Sci, 2007, 312:513-521.
- [7] Saikat M, Axel H E, Müller. Facile route to the synthesis of porous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods [J]. Materials Chemistry and Physics, 2008, 111:438-441.
- [8] Chen J, Xu L, Li W X, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanotubes in Gas Sensor and Lithium-Ion Battery Applications [J]. Advanced Materials, 2005, 15:582-586.
- [9] Wu zhengcui, Yu kuai, Zhang shudong, et al. Hematite Hollow Spheres with a Mesoporous Shell: Controlled Synthesis and Applications in Gas Sensor and Lithium Ion Batteries [J]. Phys. Chem. C, 2008, 112:11307-11313.
- [10] Reddy M V, Ting Y, Chong H S, et al. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoflakes as an Anode Material for Li-Ion Batteries [J]. Adv. Funct. Mater., 2007, 17:2792-2799.
- [11] 党胜男, 王悦. 纳米三氧化二铁的制备方法小结 [J]. 科技创新报导, 2009, 13:38-45.
- [12] 本宏. 超微粒在生物和医学上的应用 [J]. 金岭松, 译. 日本的科学与技术, 1985(1):55-61.
- [13] 麦振洪, 赵永男. 微乳液技术制备纳米材料 [J]. 物理, 2001, 30(2):106-111.
- [14] 李竞先, 李涛. 微乳液法制备纳米颗粒及其在陶瓷材料中的应用 [J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(增):145-151.

Study on Fabrication of Nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

YU Hong¹, LI Min-jiao¹, ZHANG Shu-lin², SI Yu-jun¹, ZENG Wei-wei¹

(1. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China; 2. Material Corrosion and Protection Key Laboratory of Sichuan Province, Zigong 643000, China)

Abstract: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is prepared by micro-lacteous method and characterized by X-ray diffraction (XRD) and observed by scanning electron microscopy (SEM). The effects of reaction and calcining temperature on the crystal structure and morphology of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ are studied. The results show that the samples obtained are $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ when the calcining temperature is higher than 600°C , the size of particles increases as the reaction and calcining temperature increasing, the surface is porous and puffy with a small amount of agglomerations.

Key words: nano materials; microemulsion; nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

1,2,4,5-均苯四甲酸铜配位化合物的合成及晶体结构

何林芯^{a,b}, 路璐^{a,b}, 谢斌^a, 张秀兰^{a,b}, 费艳^b

(四川理工学院 a. 功能材料研究所; b. 化学与制药工程学院, 四川 自贡 643000)

摘要:采用水热合成法,利用均苯四甲酸为桥联配体得到两种新型配位化合物 $[\text{Cu}_2(\text{BTEC}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)和 $[\text{Cu}(\text{BTEC})_{1/2} \cdot (\text{H}_2\text{O})_5]$ (2)[$\text{H}_4\text{BTEC} = 1,2,4,5$ -均苯四甲酸],并通过 X-射线单晶衍射分析对产物进行了表征。研究表明,配合物 1 中心铜离子为六配位的八面体结构,并通过羧酸和铜的连接构成 1D 的链状结构,再通过氢键 $\text{O} \cdots \text{O}$ 构筑成 2D 网络结构。配合物 2 中心铜离子也为六配位的八面体结构,在配合物 2 中包含一个 $10.918 \times 10.918 \text{ \AA}^2$ 的 2D 菱形拓扑网络结构。

关键词:水热合成;晶体结构;配位化合物

中图分类号:0614.121;0625.621

文献标志码:A

引言

由于人们对金属-有机骨架配合物在拓扑结构和潜在应用的性质上的极大兴趣,近年来这方面的研究得到了迅速发展^[1-6]。配合物通过改变金属离子配位结构、选择有机配体以及调控溶液的 pH 值自组装构筑具有 0D、1D、2D 和 3D 网络的配位化合物。同时,可以对这些新型体系结构和性能的研究进一步拓展其在光电、催化、磁学及生物等领域的广阔应用前景^[7-12]。

pH 值的调控和有机桥连配体的选择是影响制备和合成金属-有机骨架配合物中两大重要影响因素。反应体系的 pH 值可以调控有机羧酸配体中的质子,使配体表现出多种灵活的配位模式,得到不同结构的化合物。较低的 pH 值可产生共价键和氢键协同作用的化合物,较高的 pH 值可避免小的溶剂分子配位到金属中心,产生共价键连接多维的配位化合物^[13-15]。

1,2,4,5-均苯四甲酸(简称为均苯四甲酸)是理想的有机羧酸配体,它能够桥联金属节点,可以以多元化的方式与金属连接,从而形成结构新颖和性质独特的配

位化合物。均苯四甲酸具有较高的对称性,有利于形成规则结构的配合物。同时,均苯四甲酸的四个羧基在不同的 pH 值条件下可以完全或者部分脱去质子,有助于构建新颖的配位化合物^[16-17]。

利用水热合成法,选择羧酸配体 1,2,4,5-均苯四甲酸(H_4BTEC),与硝酸铜在不同的 pH 值的条件下合成两种新型的配位化合物 $[\text{Cu}_2(\text{BTEC}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)和 $[\text{Cu}(\text{BTEC})_{1/2} \cdot (\text{H}_2\text{O})_5]$ (2)。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

BRUKER SMART APEX CCD 面探单晶衍射仪(德国 BRUKER 公司)。

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、甲醇、氢氧化钾及其它试剂(中国科龙化工试剂厂)均为分析纯。

1.2 配合物 $[\text{Cu}_2(\text{BTEC}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)的合成

0.127 g 均苯四甲酸(0.5 mmol)溶于 8 mL 的无水甲醇溶液中,将 7 mL $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.121 g,

收稿日期:2013-07-17

基金项目:四川省教育厅重点项目(12ZA090);四川理工学院科研基金项目(2011KY02;2012KY12);四川理工学院大学生创新基金项目(CX20121309);国家级大学生创新创业训练计划项目(201210622012)

作者简介:何林芯(1982-),女,四川南江人,实验师,硕士生,主要从事配位化学方面的研究,(E-mail)869890963@qq.com

0.5 mmol)的水溶液加到上述溶液中,用氢氧化钾溶液调节溶液的pH值为4.5,将混合液密封在聚四氟乙烯为内衬的反应釜中,在140℃下保持3天,再控温1℃/10 min冷却至室温。将溶液过滤,滤液放置20天析出蓝色片状晶体,产率74%。

1.3 配合物 $[Cu(BTEC)_{1/2} \cdot (H_2O)_5]$ 的合成

0.127 g 均苯四甲酸(0.5 mmol)溶于8 mL的无水甲醇溶液中,将7 mL $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (0.121 g, 0.5 mmol)的水溶液加到上述溶液中,用氢氧化钾溶液调节溶液的pH值为6.0,将混合液密封在聚四氟乙烯为内衬的反应釜中,在140℃下保持3天,再控温1℃/10 min冷却至室温。溶液结晶出蓝色块状晶体,产率81%。

2 结果和讨论

2.1 晶体结构分析

2.1.1 配合物1和2晶体结构的测定

取大小为 $0.28 \times 0.20 \times 0.11$ mm和 $0.22 \times 0.15 \times 0.09$ mm的晶体置于APEX CCD面探衍射仪上,在 $2.61^\circ \leq \theta \leq 25.20^\circ$ 和 $3.22 \leq \theta \leq 28.33^\circ$ 范围内收集到3101个和2449个衍射数据点,经最小二乘法修正确定晶胞参数用于求解结构。结构解析和精修采用SHELX-TL97软件包进行。对所有的非氢原子坐标及其各向异性温度因子进行了全矩阵最小二乘法精修。配合物1和2的主要晶体数据见表1,CIF数据已经保存在英国剑桥晶体结构数据中心(CCDC No. 909339和909340)。

2.1.2 配合物1的晶体结构

配合物1的分子结构图如图1所示,晶体数据见表1,键长和键角见表2。单晶X-射线分析表明配合物1为单斜晶系,空间群为 $P21/c$ 。在配合物1中,铜离子与两个均苯四甲酸中的3个氧原子以及3个配位水分子中的3个氧配位配位,构成变形的八面体空间结构(图1)。配位中Cu-O的键长分别在 $1.938(2) \sim 2.827(4)$ Å之间,Cu1(II)与O6、O9、O10、O11或Cu2(II)与O1、O12、O13、O14构成一个平面位于八面体的赤道位置,另外两个配位氧原子O4、O5或O2、O7位于八面体的两个轴向位置。Cu1-O5或Cu2-O2的键是弱成键^[18]。配合物1中配体均苯四甲酸的四个羟基质子氢脱去,与2个铜离子达到电荷守恒。

配合物1中铜离子与均苯四甲酸的羧基氧配位有两种模式:一种为羧基中的羟基氧与铜离子配位;另外一种为羧基中的两个氧原子都参与配位,配位方式比较

表1 配合物1和2的晶体参数数据

	1	2
Mr	521.32	1071.51
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	$P21/c$	$C2/c$
Cryst color	Blue	Blue
a (Å)	12.950(6)	12.184(3)
b (Å)	20.089(9)	18.121(4)
c (Å)	6.721(3)	9.644(2)
α (°)	90.00	90.00
β (°)	97.792(7)	113.373(2)
γ (°)	90.00	90.00
$V/\text{Å}^3$	1732.3(14)	1954.5(7)
μ (mm^{-1})	2.541	2.266
Z	4	8
Dc (Mg/m^3)	1.999	1.894
F(000)	1056	1136
Reflections collected	3101	2449
Unique	2203	2355
R(int)	0.1771	0.0326
R1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0470	0.0344
wR2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.1063	0.0916
R1 (all data)	0.0847	0.0351
wR2 (all data)	0.1199	0.0922

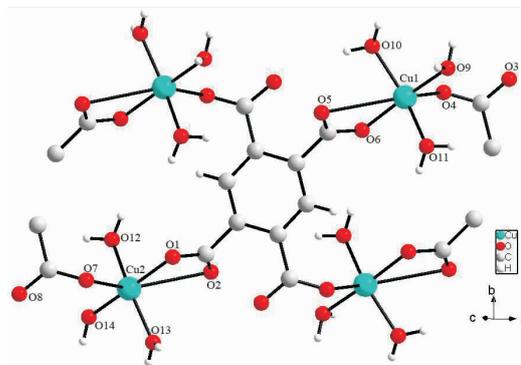


图1 配合物1的配位环境图

新颖^[19-20]。另外,均苯四甲酸阴离子与铜离子通过这两种模式形成C-O-Cu-O-C的连接,从而构筑成一维的链状结构(图2)。

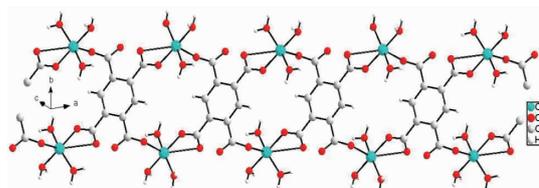


图2 配合物1的一维链状结构图

同时,均苯四甲酸阴离子与铜离子通过不同的氢键O9-H9WB \cdots O3、O10-H10A \cdots O4和O13-H13A \cdots O7等构成1个2D的网络结构(图3),这些氢键的键长分别为2.6177、2.6720和2.6869Å。

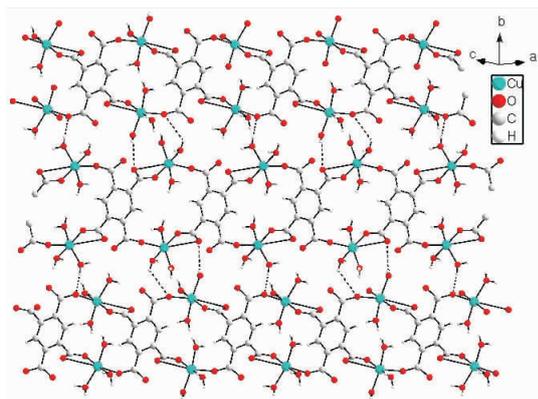


图 3 配合物 1 的二维网络结构图

表 2 配合物 1 和 2 的部分主要键长 (Å) 和键角 (°)

配合物 1				配合物 2			
Cu2 - O12	1.942(3)	O12 - Cu2 - O1i	89.73(12)	Cu1 - O1	1.9560(17)	H112 - O1 - H111	112. (4)
Cu2 - O1 ⁱ	1.946(2)	O12 - Cu2 - O14	84.83(12)	Cu1 - O2	2.2534(16)	C12 - C11 - C11i	119.32(10)
Cu2 - O14	1.956(3)	O1i - Cu2 - O14	173.32(12)	Cu1 - O3	1.9539(17)	C12 - C11 - C14	116.60(15)
Cu2 - O13	1.993(3)	O12 - Cu2 - O13	161.82(15)	Cu1 - O13	1.9563(15)	C11i - C11 - C14	124.05(10)
Cu2 - O7	2.242(3)	O1i - Cu2 - O13	90.44(12)	Cu1 - O141	2.0122(14)	O142 - C14 - O141	122.40(17)
Cu2 - O7	2.827(4)	O14 - Cu2 - O13	93.52(12)	Cu1 - O142	2.676(10)	O142 - C14 - C11	118.29(17)
Cu1 - O6 ⁱⁱ	1.938(2)	O12 - Cu2 - O7	103.00(12)	O3 - Cu1 - O1	173.88(8)	O141 - C14 - C11	119.27(16)
Cu1 - O11	1.950(3)	O1i - Cu2 - O7	93.54(11)	O3 - Cu1 - O13	91.44(8)	Cu1 - O3 - H312	124. (3)
Cu1 - O9	1.952(3)	O14 - Cu2 - O7	91.47(12)	O1 - Cu1 - O13	86.38(7)	Cu1 - O3 - H311	123. (3)
Cu1 - O10	1.990(3)	O13 - Cu2 - O7	95.14(13)	O3 - Cu1 - O141	93.44(7)	H312 - O3 - H311	104. (4)
Cu1 - O4	2.290(3)	O6 ⁱⁱ - Cu1 - O11	90.19(12)	O1 - Cu1 - O141	88.82(7)	C12 - C13 - C13i	119.53(10)
Cu1 - O5	2.827(4)	O6 ⁱⁱ - Cu1 - O9	171.55(13)	O13 - Cu1 - O141	175.10(6)	C12 - C13 - C15 ⁱⁱ	119.00(16)
O6 - Cu1 ⁱⁱ	1.938(2)	O11 - Cu1 - O9	84.59(12)	O3 - Cu1 - O2	90.92(7)	C13i - C13 - C15 ⁱⁱ	121.41(10)
O9 - H9WB ⁱⁱⁱ O3	2.6177	O6 ⁱⁱ - Cu1 - O10	93.40(12)	O1 - Cu1 - O2	94.91(7)	C13 - C12 - C11	121.14(16)
O9 - H9WA ⁱⁱⁱ O3	2.7868	O11 - Cu1 - O10	165.64(14)	O13 - Cu1 - O2	92.97(6)	C13 - C12 - H12	119.400
O10 - H10A ⁱⁱⁱ O4	2.6720	O9 - Cu1 - O10	90.11(12)	O141 - Cu1 - O2	86.45(6)	C11 - C12 - H12	119.400
O10 - H11A ⁱⁱⁱ O5	3.0412	O6 ⁱⁱ - Cu1 - O4	90.67(10)	C15 - O13 - Cu1	127.05(13)	O14 - C15 - O13	126.26(18)
O13 - H13A ⁱⁱⁱ O7	2.6869	O11 - Cu1 - O4	97.56(12)	C14 - O141 - Cu1	106.77(12)	O14 - C15 - C13 ⁱⁱⁱ	118.41(18)
O14 - H22W ⁱⁱⁱ O8	2.5965	O9 - Cu1 - O4	96.59(12)	Cu1 - O1 - H112	120. (3)	O13 - C15 - C13 ⁱⁱⁱ	115.32(17)
O14 - H23W ⁱⁱⁱ O8	2.7127	O10 - Cu1 - O4	96.29(12)	Cu1 - O1 - H111	118. (3)	Cu1 - O2 - H212	118. (3)

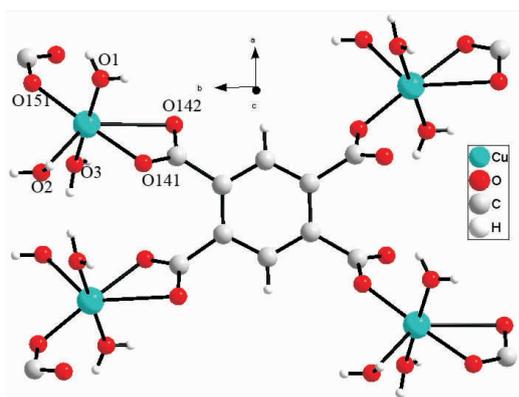
配合物 1 的对称代码:(i) $2-x, 2-y, 1-z$; (ii) $1-x, 2-y, 2-z$ 配合物 2 对称代码:(i) $-x, y, 1.5-z$; (ii) $0.5-x, -0.5+y, 1.5-z$; (iii) $0.5-x, 0.5+y, 1.5-z$ 

图 4 配合物 2 的分子结构图

2.1.3 配合物 2 的晶体结构

配合物 2 的分子结构图如图 3 所示,晶体数据见表 1,键长和键角见表 2。单晶 X-射线分析表明配合物 2 为单斜晶系,空间群为 $C2/c$ 。在配合物 2 中,铜离子与两个均苯四甲酸中的 3 个氧原子以及 3 个配位水分子中的 3 个氧配位配位,形成扭曲的八面体空间结构(图 4)。配位中 Cu-O 的键长分别在 $1.956(17) \sim 2.676(10) \text{ \AA}$ 之间,Cu1(II)与 O1、O3、O141、O151 构成一个平面位于八面体的赤道位置,另外配位水分子 O2 和 O142 位于八面体的两个轴向位置。同时,Cu1-O142 的键是比较弱的键^[18]。

配合物 2 中铜离子与均苯四甲酸阴离子的羧基氧配位同样也是有两种模式,与配合物 1 的配位模式相同。虽然配合物 1 和 2 的配位方式相同,但是均苯四甲酸和铜配位的位置发生了变化,配合物 1 的配位位置相同的是 1,4 位,而配合物 2 配位位置相同的是 1,2 位。

均苯四甲酸的羧基氧与两个中心铜离子连接配位,通过两种模式构筑从而形成了一个 2D 菱形格子网络结构(图 5),2D 空腔大小为 $10.918 \times 10.918 \text{ \AA}^2$ (基于铜原子的对角线距离)。

配合物 1 和 2 的均苯四甲酸与铜配位模式虽然相同,但是均苯四甲酸在固体中羧基配位的位置却发生了变化。配合物 1 中均苯四甲酸 1 位和 4 位的羧基氧全部与铜配

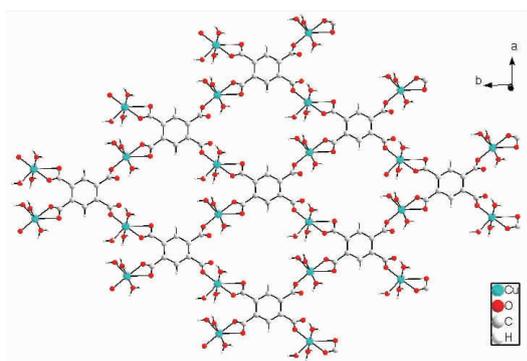


图5 配合物2的菱形格子网络结构图

位,但是配合物2中均苯四甲酸却是1位和2位。主要原因可能是由于溶液pH值的不同而造成的,导致配合物1构筑成1D的链状结构,而配合物2却是2D的菱形格子网络结构。但配合物1和2的合成只有pH值发生改变,从而为pH值不同可以调控配合物的合成提供证据。

3 结束语

利用水热合成法,利用均苯四甲酸与硝酸铜溶液反应得到两种新型化合物 $[\text{Cu}_2(\text{BTEC}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)和 $[\text{Cu}(\text{BTEC})_{1/2} \cdot (\text{H}_2\text{O})_5]$ (2),通过X-射线单晶衍射分析对它们进行了表征。配合物1通过均苯四甲酸和铜连接形成1D的链状结构,再通过O-H...O氢键构筑成2D的网络结构。配合物2中铜离子与均苯四甲酸形成了一个2D菱形格子网络的拓扑结构。pH值不同可以调控铜配合物的合成,为制备配合物材料提供了有效理论依据。

参考文献:

- [1] Kitagawa S, Kitaura R, Noro S. Functional Porous Coordination Polymers[J]. *Angew Chem Int Ed*,2004, 43(18):2334-2375.
- [2] Lu Lu, Wang Jun, Zeng Feng Chun, et al. Synthesis and structural characterization of two new complexes with coligands[J]. *Synth React Inorg M*,2013,43 (9): 1319-1322.
- [3] Zeng Y F, Hu X, Liu F C, et al. Azido-mediated systems showing different magnetic behaviors[J]. *Chem Soc Rev*, 2009,38(2):469-480.
- [4] Wang X Y, Wang Z M, Gao S. Constructing magnetic molecular solids by employing three-atom ligands as bridges[J]. *Chem Commun*,2008,44(3):281-294.
- [5] Zhao H, Qu Z R, Ye H Y, et al. In situ hydrothermal synthesis of tetrazole coordination polymers with interesting physical properties[J]. *Chem Soc Rev*,2008,37(1):84-100.
- [6] Wang Jun, Wu Wei Ping, Lu Lu, et al. Self-assembly of water cluster in Cu(II) complexes and magnetic property [J]. *J Mol Struct*,2013,1036(3):174-179.
- [7] Du M, Bu X H, Guo Y M, et al. Ligand design for alkali-metal-templated self-assembly of unique high-nuclearity CuII aggregates with diverse coordination cage units: Crystal structures and properties[J]. *Chem Eur J*, 2004, 10(6):1345-1354.
- [8] Lu W G, Su C Y, Lu T B, et al. Two stable 3D metal-organic frameworks constructed by nanoscale cages via sharing the single-layer walls[J]. *J Am. Chem. Soc.*,2006, 128(1):34-35.
- [9] Wang Jun, Lu Lu, Wu Wei Ping, et al. Synthesis and structural characterization of a new coordination polymer with rigid co-ligands [J]. *Synth React Inorg M*,2013,43 (6): 791-794.
- [10] Li J R, Tao Y, Yu Q, et al. Selective Gas Adsorption and unique structural topology of a highly stable guest-free zeolite-type MOF material with n-rich chiral open channels[J]. *Chem Eur J*,2008,14(9):2771-2776.
- [11] Wang S, Zuo J L, Gao S, et al. The observation of superparamagnetic behavior in molecular nanowires [J]. *J Am Chem Soc*,2004,126(29):8900-8901.
- [12] Wang Jun, Lu Lu, Wu Wei Ping, et al. Synthesis and crystal structure of a new coordination polymer constructed from rigid tetracarboxylate and N-donor ligands [J]. *Synth React Inorg M*,2012,42(9):1217-1221.
- [13] Li J R, Tao Y, Yu Q, et al. A pcu-type metal-organic framework with spindle $[\text{Zn}_7(\text{OH})_8]^{6+}$ cluster as secondary building units[J]. *Chem Commun*,2007,43(15): 1527-1529.
- [14] Wang X L, Qin C, Wang E B, et al. Self-assembly of nanometer-scale $[\text{Cu}_{24}\text{I}_{10}\text{L}_{12}]^{14+}$ cages and ball-shaped keggian clusters into a (4,12)-connected 3D framework with photoluminescent and electrochemical properties [J]. *Angew Chem Int Ed*,2006,45(44):7411-7414.
- [15] Wang Jun, Lu Lu, Wu Wei-Ping, et al. Three lanthanide coordination polymers directed by rigid dicarboxylate

- ligand: syntheses, structure and luminescent properties [J]. *J Chem Res*, 2013, 37(2): 73-76.
- [16] Cao R, Shi Q, Sun D F, et al. Syntheses and characterizations of copper (II) polymeric complexes constructed from 1, 2, 4, 5-benzenetetracarboxylic acid [J]. *Inorg Chem*, 2002, 41 (23): 6161-6168.
- [17] Li Y G, Hao N, Wang E B, et al. A Novel Three-dimensional metal-organic framework constructed from two-dimensional interpenetrating layers based on Trinuclear Cobalt Clusters: $[\text{Co}_3(\text{btcc})(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2003, 2003(14): 2567-2571.
- [18] Billing D E, Hathaway B J, Nicholls P. The single-crystal electronic and electron spin resonance spectra of calcium copper(II) acetate hexahydrate [J]. *J Chem Soc A*, 1970(2): 1877-1881.
- [19] Renata D, Heitor A A, Wagner B A, et al. X-ray crystal structure of triaquacopper(II) dihydrogen 1,2,4,5-benzene-tetracarboxylate trihydrate and raman spectra of Cu^{2+} , Co^{2+} , and Fe^{2+} salts of 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic (pyromellitic) acid [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2002 (5): 1115-1123.
- [20] Guo J Y, Zhang T L, Zhang J G, et al. Non-isothermal kinetics and crystal structure of one-dimensional coordination polymer $\{[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btcc})(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$ [J]. *无机化学学报*, 2006, 22(12): 2179-2185.

Syntheses and Crystal Structures of Cu (II) Complex Formed through 1, 2, 4, 5-Benzenetetracarboxylic Acid

HE Lin-xin^{a,b}, LU Lu^{a,b}, XIE Bin^a, ZHANG Xiu-lan^{a,b}, FEI Yan^b

(a. Institute of Functional Materials; b. School of Chemistry and Pharmaceutical Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, China)

Abstract: Two new coordination compounds, $[\text{Cu}_2(\text{BTEC}) \cdot (\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) and $[\text{Cu}(\text{BTEC})_{1/2} \cdot (\text{H}_2\text{O})_5]$ (2), have been synthesized through hydrothermal synthesis method with H_4BTEC [H_4BTEC = 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid], and structurally characterized by single-crystal X-ray diffraction. The research result shows that the structure of the compound **1** exhibits octahedral coordination, and 1D chain formed through BTEC and copper (II) ions. Besides, a structural feature of the compound **1** is that one 2D networks running along hydrogen bonding O-H \cdots O in the crystal. In compound **2**, the copper (II) ion is six-coordinated with distorted octahedral coordination geometry. This arrangement gives rise to a connecting 2D diamond topologic grid sheet with large rings of $10.918 \times 10.918 \text{ \AA}$ in diagonal distances.

Key words: hydrothermal synthesis; crystal structure; complex