

双配体铜配合物合成及湿敏性能研究

冯学英*, 胡芮彬, 李挺, 龚霄芸, 方子双, 谢宜萱, 王秋童, 李如茵, 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: 2024年5月13日; 录用日期: 2024年7月19日; 发布日期: 2024年7月26日

摘要

本工作以3-噻吩丙二酸为主配体, 以3-氰基吡啶为辅助配体, 采用简单的挥发法制备了一例双配体铜配合物Cu-TCP。该配合物具有二维网格结构, 且网格上含有大量亲水原子(N和S), 有利于吸附环境中的水分子。进一步以Cu-TCP为敏感材料组装了阻抗型湿敏传感器, 初步探究了其湿敏特性。结果表明, 基于Cu-TCP的湿敏传感器件显示了良好的感湿性能。

关键词

双配体, 铜, 配合物, 湿敏传感器

Synthesis and Humidity Sensing Performance of Dual-Ligand Cu Complex

Xueying Feng*, Ruibing Hu, Ting Li, Xiaoyun Gong, Zishuang Fang, Yixuan Xie, Qiutong Wang, Ruyin Li, Yanyan Yin#

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

Received: May 13th, 2024; accepted: Jul. 19th, 2024; published: Jul. 26th, 2024

Abstract

In this work, a dual-ligand Cu complex Cu-TCP was prepared using a simple volatilization method using 3-thiophene malonic acid as the main ligand and 3-cyanopyridine as the auxiliary ligand. This complex has a two-dimensional grid structure and contains a large number of hydrophilic

*第一作者。

#通讯作者。

文章引用: 冯学英, 胡芮彬, 李挺, 龚霄芸, 方子双, 谢宜萱, 王秋童, 李如茵, 殷艳艳. 双配体铜配合物合成及湿敏性能研究[J]. 自然科学, 2024, 12(4): 761-765. DOI: 10.12677/ojns.2024.124087

atoms (N and S) on the grid, which is beneficial for adsorbing water molecules from the environment. Furthermore, an impedance-type humidity sensor was prepared using Cu-TCP as the humidity sensitive material, and the humidity sensing characteristics were preliminarily explored. The results indicate that the humidity sensor based on Cu-TCP exhibits good humidity sensing performance.

Keywords

Dual-Ligand, Cu, Complex, Humidity Sensor

Copyright © 2024 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/>



1. 引言

作为一项重要的环境指标,湿度控制在农业生产、工业制造、医疗健康等领域具有非常重要的意义[1]。湿度传感设备的特性已经取得了巨大进步。然而,目前市场上常用的湿度传感器在满足复杂应用环境以及精确数据测量等方面依然有所不足[2]。湿敏材料作为传感器的核心材料以及环境、材料、电子等学科的研究热点,成为研发新型高效湿度传感器的重中之重[3]。

金属-有机配合物兼具无机材料和有机材料的优势,近年来在金属离子、有毒气体、生物小分子等领域作为分子探针展现了巨大的研究价值[4]-[6]。同样,利用其对小分子敏感的特点,配合物作为湿敏材料对环境中的水分子含量(湿度)表现了优异的检测功能[7] [8]。金属-有机框架材料(MOF, Metal-Organic Framework)是一类具有规则孔道和巨大比表面积的配合物。2014年,Zhang等人报道经典MOF材料NH₂-MIL-125(Ti)用于湿度检测[9]。2018年,Yin等人首次发现一维(1D)超分子配合物也具有比肩MOF的湿敏响应[10],并将晶体构筑推广到二维(2D)结构[11]。这些工作为研究者从配合物家族中筛选高性能湿敏材料提供了有益借鉴。

本工作以开发新型高效湿敏材料为研究目的,选用3-噻吩丙二酸、3-氰基吡啶为双配体通过简单的室温挥发法合成了一例双配体铜配合物材料Cu-TCP。基于单晶结构解析结果,研究了Cu-TCP的晶体结构以及二维网格状构筑特点。利用Cu-TCP组装了湿敏传感器件并探索了感湿性能,发现该材料对环境中的湿气能做出快速响应且具有较高的敏感度。

2. 实验

2.1. 试剂

本文中,一水合乙酸铜由天津市江天统一科技有限公司提供,3-噻吩丙二酸和3-氰基吡啶均购于阿拉丁生化科技股份有限公司,使用前未经过进一步的纯化。

2.2. 材料合成

称取0.1990 g的一水合乙酸铜(1 mmol)和0.1040 g的3-氰基吡啶配体(1 mmol)置于100 mL烧杯之中,向混合物中加入30 mL水和30 mL乙醇,搅拌0.5 h。然后,向烧杯中加入0.1860 g的3-噻吩丙二酸配体(1 mmol),再搅拌30 min。将上述溶液过滤,用保鲜膜封口(戳少许小孔方便溶剂挥发)并置于通风厨中在

室温下静置一周，得到了针状的蓝色晶体(记为 Cu-TCP)。图 1 的光学照片展示了 Cu-TCP 配合物的海胆状外形，说明其具有一维取向的生长特性及较好的结晶度。以 Cu 为基准计算所得产物的产率约为 58%。



Figure 1. The microscopic photo of Cu-TCP crystals
图 1. Cu-TCP 晶体的显微照片

3. 结果与讨论

3.1. 晶体结构

本工作所合成的 Cu-TCP 结晶于单斜晶系，空间群为 $P21/n$ [12]。图 2 是该 Cu-TCP 结构的最小不对称单元。该单元中含有双配体，其一为 3-噻吩丙二酸分子，其二为 3-氰基吡啶，中心金属是铜离子。铜离子为五配位结构，四个配位氧原子(O1、O2、O3、O4)分别来自于三个不同的 3-噻吩丙二酸分子，第五个配位点被 3-氰基吡啶的 N1 原子所占据。

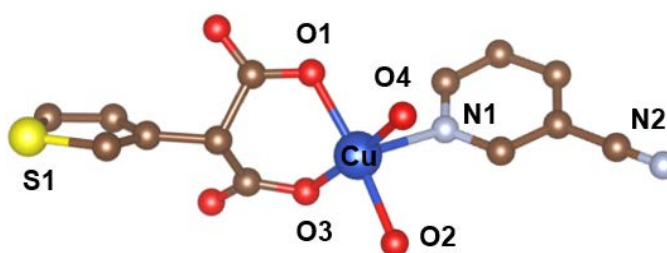


Figure 2. Molecular structure diagram of the Cu-TCP complex
图 2. Cu-TCP 配合物的分子结构图

铜离子与相邻的四个铜离子之间被 3-噻吩丙二酸的两个羧酸基团桥连，共同构成二维的网络状结构，见图 3。值得一提的是，在此二维结构的网格两侧，众多噻吩环以及氰基-吡啶环悬挂于上，而格子是由羧酸基团与金属铜离子共同构成，这些特点使其有望对水分子具有较强的吸附作用。网格上大量亲水性原子(N 和 S)和结构中丰富的氧原子(羧基氧)有利于形成氢键网络，揭示了 Cu-TCP 配合物作为湿敏材料的可能性。

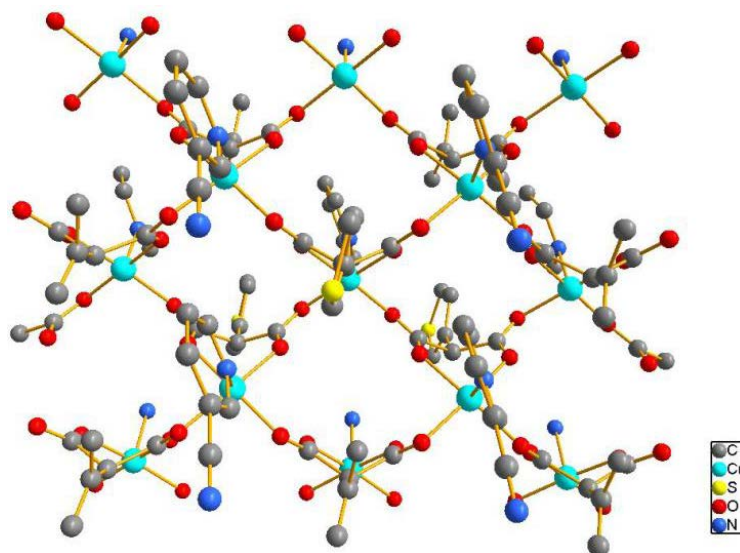


Figure 3. The two-dimensional network-like structure of the Cu-TCP complex
图 3. Cu-TCP 配合物的二维网络结构图

3.2. 湿敏性能

鉴于晶体网络结构中存在大量杂原子与铜离子,有望作为活性中与环境水分子产生亲和作用,因此,将该配合物制备成传感器件应用于湿度检测。在本工作中,湿度传感器件的制备流程为集样、干燥和涂覆。首先合成大量 Cu-TCP 配合物晶体,置于烘箱中于 60℃ 下干燥后研磨成粉末。其次称取 0.10 g Cu-TCP 蓝色粉末置于玛瑙研钵中,滴入 6 滴无水乙醇,研磨形成蓝色糊状物。将糊状物均匀涂覆在平面叉指电极表面,室温晾干,即制成了 Cu-TCP 湿敏传感器件。

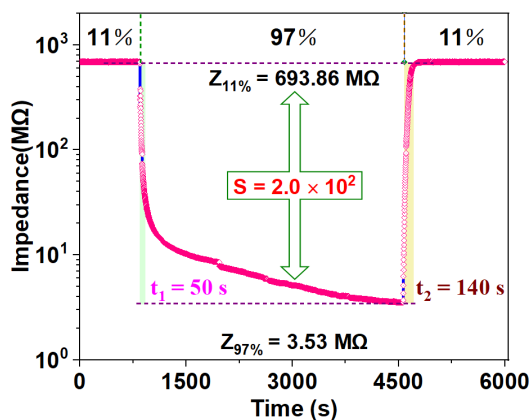


Figure 4. The dynamic response-recovery curve of the Cu-TCP sensing material switching between 11% RH and 97% RH

图 4. Cu-TCP 配合物在 11%~97%RH 间切换的动态响应 - 恢复曲线

在 CHS-1 湿敏分析仪(北京艾立特公司)上测试 Cu-TCP 配合物的湿敏性能,测试条件为 100 Hz 频率、1 V 交流电压。在湿敏性能测试中,选定由低到高 6 个不同的湿度环境,分别为 11%、33%、54%、75%、85% 和 97%,由密闭的饱和盐溶液提供湿度梯度。灵敏度定义为 $S = Z_{11\%}/Z_{RH}$,其中, $Z_{11\%}$ 表示在 11% 的相对湿度(RH, Relative humidity)下,以 Cu-TCP 配合物为敏感层所构建传感器的阻抗值,而 Z_{RH} 表示传感

器在一定待测湿度状况下的阻抗值。响应时间(t_1)或恢复时间(t_2)定义为在吸附或者脱附条件下,传感器分别达到总阻抗改变 90%所需要的时间。

通过测试结果可知,见图 4, Cu-TCP 配合物在湿度为 11% RH 时的阻抗值为 $Z_{11\%} = 693.86 \text{ M}\Omega$, 而 97% RH 下的阻抗值为 $Z_{97\%} = 3.53 \text{ M}\Omega$, 得出灵敏度为 $S = 2.0 \times 10^2$ 。此外, Cu-TCP 配合物对湿气也表现出较快的动态响应行为, 其中响应时间仅为 $t_1 = 50 \text{ s}$ 而恢复时间为 $t_1 = 140 \text{ s}$ 。从晶体结构分析, Cu-TCP 网络结构上悬挂有丰富的活性位点, 包括配位不饱和的金属中心和含氧有机配体, 见图 1。金属离子可视为氢键供体, 有机配体中的羧基是氢键供体, 这些亲水位点均有利于吸附环境中的水分子。丰富的吸附位点使 Cu-TCP 配合物的灵敏度提高, 而完全可逆的吸湿-脱湿循环使其响应-恢复时间缩短, 见图 4。总之, 这些结构协同作用共同赋予了 Cu-TCP 配合物对水分子的吸附能力, 进而表现出优异的湿敏性能。较高的灵敏度以及快速的响应-恢复行为说明 Cu-TCP 配合物具有良好的湿敏性能, 有望成为未来湿敏传感器较好的候选材料之一。

4. 结论

本论文以乙酸铜、3-噻吩丙二酸以及 3-氰基吡啶为原料利用室温挥发法合成了一例 Cu-TCP 二维配合物晶体。Cu-TCP 具有二维网格状结构, 上面布满了 Cu、N、O 等众多亲水原子。鉴于 Cu-TCP 配合物的结构特点, 探究了其室温感湿行为。在 11%~97% RH 范围内, Cu-TCP 湿度传感器的灵敏度超过两个数量级($S = 2.0 \times 10^2$), 响应时间和恢复时间分别为 50 s 和 140 s。优异的综合湿敏性能, 特别是较高的灵敏度与较短的响应-恢复时间, 说明 Cu-TCP 配合物有望作为候选材料应用于湿度传感领域。

基金项目

大学生创新创业计划项目(项目号: 202313663007)。

参考文献

- [1] 王志刚, 石凤良, 刘先焯. 电阻和电容型湿度传感器的物理性能及其应用[J]. 物理通报, 2008(2): 55-56.
- [2] 汪婉婉, 赵蒙蒙. 传感器在智能监测服装中的应用[J]. 产业用纺织品, 2024, 42(1): 8-14.
- [3] 王艺历, 梁晨, 刘欣悦, 等. 湿敏功能材料的制备及应用研究进展[J]. 首都师范大学学报(自然科学版), 2021, 42(4): 88-96.
- [4] 扈靖. 香豆素类金属离子探针的设计、合成及性能研究[D]: [博士学位论文]. 天津: 天津大学, 2009.
- [5] 康书赫. 金属有机骨架材料检测客体分子的发光机理研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [6] 刘斌, 段广彬, 刘宗明. 稀土有机配合物荧光材料的研究进展[J]. 中国粉体技术, 2018, 24(3): 6-10.
- [7] 李挺, 刘刚, 殷艳艳, 等. 均苯三甲酸-镍配合物的湿敏性质[J]. 吉林大学学报(理学版), 2020, 58(5): 1273-1277.
- [8] 吕思佳, 万军民, 王秉. 基于 MIL-88A 的柔性湿敏纤维制备及其性能表征[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2021, 45(3): 302-308.
- [9] Zhang, Y., Chen, Y., Zhang, Y., *et al.* (2013) A Novel Humidity Sensor Based on NH_2 -MIL-125(Ti) Metal Organic Framework with High Responsiveness. *Journal of Nanoparticles Research*, **15**, Article No. 2014. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-2014-6>
- [10] Yin, Y.Y., Xing, Y., Li, Y.N., *et al.* (2018) A Novel Impedimetric Humidity Sensor Based on A One Dimensional $[\text{Pb}_{0.5}(\text{TAA})]_n$ (HTAA = 3-Thiopheneacetic Acid) Coordination Polymer. *Inorganic Chemistry Communications*, **97**, 103-108. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.09.023>
- [11] Yin, Y.Y., Zhang, L.X., Feng, X.L., *et al.* (2023) Intermolecular Interactions Enabled A Semiconducting 2D Supermolecular Complex with Robust Humidity Sensing Performance. *Sensors and Actuators B Chemical*, **394**, Article ID: 134314. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2023.134314>
- [12] Xu, H., Zhang, L.X., Xing, Y., *et al.* (2022) Self-Assembled Mononuclear Complexes Open Metal Sites and Inverse Dimension-Dependent Catalytic Activity for the Knoevenagel Condensation and CO_2 Cycloaddition. *Nanoscale*, **14**, 15897-15907. <https://doi.org/10.1039/D2NR04103K>