

基于柔性苯二乙酸 CM6@Zn-MOF 纳米材料的构筑和光电性能研究

李鹏云¹, 张军¹, 孙朋涛¹, 张钢强¹, 马雅菲², 张美丽^{*2}

(1.新疆宜力环保能源股份有限公司, 新疆维吾尔自治区 哈密 963000;

2.延安大学 化学与化工学院, 陕西 延安 716000)

摘要:金属有机框架(Metal-organic frameworks, 简称 MOFs)作为有效能量转移的供体,在人工光采集材料领域中已引起许多专家的关注。特别是二维 MOFs 纳米片,因每个活性位点暴露在外易靠近受体,可以有效地将内部能量转移给外部受体,具有更为非凡的光电性能。通过选用柔性的 1,2-苯二乙酸(H₂opda)和刚性的 3,5-二(三氮唑)吡啶(btyp)作为有机配体,合成了一种新型的二维配位聚合物[Zn₃(btyp)₂(opda)₃(H₂O)₃]·(btyp)(H₂O)₃(Zn-MOF),晶体属于三斜晶系、*P*-1 空间群。在该晶体结构中,反式 opda 配体的 2 个羧基均以双齿螯合模式与 Zn(II) 离子配位,形成一维无限链;btyp 配体桥链支撑相邻一维链,构成二维网面;通过 opda 羧基 O 与结晶 H₂O 之间多个 O—H···O 的相互作用形成三维超分子网络结构。Zn-MOF 且具有完整的循环伏安曲线(还原、氧化电位分别为-0.22、0.05 V),良好的扫描速率。使用超声粉碎法将 Zn-MOF 层状结构剥离形成二维纳米片,再与香豆素 6(CM6)掺杂形成 CM6@Zn-MOF 纳米材料,荧光从蓝光向绿光移动,将光收集范围从紫外光扩展到可见光,加之良好的电化学循环伏安性能(还原、氧化电位分别为-0.21、0.08 V),有望成为光电应用新材料。

关键词:水热合成;苯二乙酸;香豆素 6;晶体结构;掺杂材料;光电性能

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2025)01-0026-07

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0362

Construction and Photoelectric Properties of CM6@Zn-MOF Nanophase Materials Based on Flexible Phenylldiacetate LI Peng-yun¹, ZHANG Jun¹, SUN Peng-tao¹, ZHANG Gang-qiang¹, MA Ya-fei², ZHANG Mei-li^{*2} (1.Xinjiang Shinning Environmental Protection Energy Co., Ltd., Hami 963000, China; 3.College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China)

Abstract: Metal-organic frameworks (MOFs), as the donors of efficient energy transfer, have attracted the attention of many experts in the field of artificial light-harvesting materials. In particular, the two-dimensional MOFs nanoplates have more remarkable photoelectric properties because each active site can be easily accessible to the receptor when exposed to the outside, thus effectively transferring the internal energy to the external receptor. In this study, flexible 1,2-phenylldiacetic acid (H₂opda) and rigid 3,5-bis (triazole) pyridine (btyp) were selected as organic ligands, a novel coordination polymer [Zn₃(btyp)₂(opda)₃(H₂O)₃]·(btyp)(H₂O) (Zn-MOF) was synthesized, which belonged to triclinic crystal system and *P*-1 space group. In the crystal structure, the two carboxyl groups of trans-opda ligand form one-dimensional infinite chain with Zn(II) ion by double-tooth chelating coordination; btyp ligands support adjacent one-dimensional chains to form two-dimensional network surface; the three-dimensional supramolecular network structure was formed by the interaction of O—H···O between opda and H₂O. Zn-MOF had a complete cyclic voltammetric curve (reduction and oxidation potentials are -0.22 and 0.05 V, respectively), and a good scanning rate. The layered structure of Zn-MOF was peeled off to form two-dimensional nanomaterials by ultrasonic comminution and then doped with Coumarin 6 (CM6) to form CM6@Zn-MOF nanomaterials. The fluorescence moved from blue to green light, and expanded the light collection range from ultraviolet to visible light. Combined with the good electrochemical cyclic voltammetry performance (reduction and oxidation potentials are -0.21 and 0.08 V, respectively), CM6@Zn-MOF is expected to become a new material for photoelectric applications.

Key words: hydro-thermal synthesis; phenylldiacetic acid; Coumarin 6; crystal structure; mixed materials; photoelectric properties

收稿日期: 2024-07-11; 修回日期: 2024-08-14

基金项目: 新疆维吾尔自治区重大科技专项项目(2021A01002-3); 榆林市科技局资助项目(CXY-2021-126)。

作者简介: 李鹏云(1989-), 男, 湖北孝感人, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为新材料开发。

通讯作者: 张美丽, E-mail: zml2332041@163.com。

受自然光采集系统在日常生活中广泛应用的启发,人工光采集系统(ALHS)逐渐受到人们的重视,如树枝状分子、蛋白质体系、纳米晶体和具有聚集诱导发光的超分子等人工光采集系统^[1-6]。与自然光采集系统相比,这些人工系统拥有更强的集光能力和更高的能量转移效率。在构建ALHS时,需考虑两个主要因素:首先,供体和受体结合时不能出现聚集引起的猝灭(Aggregation-caused quenching, ACQ)现象;其次,供体的荧光发射与受体的吸收光谱之间要有良好的光谱重叠^[7-9]。大部分ALHS的发展应用都是基于荧光共振能量转移(FRET)机制,例如,用于检测病态生物体、信号传导和生物大分子间的相互作用^[10-12]。FRET机制指的是供体将非辐射能量转移给受体,从而激发受体发出荧光^[13-15]。为了达到明显的FRET效果,除了光谱的有效重叠外,还需要考虑供体与受体之间的距离以及它们的适当排列方式^[16,17]。

众所周知,金属有机骨架(MOFs)因其独特的晶体结构引起了广泛的研究兴趣^[18,19],并且MOFs能在分子水平上有序排列,可以避免染色团直接接触引起的聚集猝灭,为光的采集及能量的转移提供了帮助^[20-22]。对于传统的三维MOFs,其向外部受体传递能量的效率受到了距离的限制,从而导致能量传递效率的降低^[23,24]。然而,二维MOFs纳米片的每个染色团分子都靠近受体并暴露在外表面上,所以可以有效地将内部能量转移给外部受体^[25-27]。并且二维MOFs拥有更大的比表面积,能够提供丰富的反应位点,可以通过氢键、静电相互作用与各种功能化的分子或纳米颗粒相互作用,极大的扩展了二维MOFs材料的应用范围。因此,具有非凡物理化学性质的二维MOFs已被用于ALHS的开发,并已展现出一定的潜力。例如,Jiang等^[28]构建出具有叶绿体仿生结构的二维MB/Yb-TCPP-SO₄纳米片,通过Yb-TCPP-SO₄供体与亚甲基蓝(Methylene blue, MB)受体的完全耦合,展现出100%的太阳光谱效率,并且供受体之间具有高效的能量转移效率(高达78.6%)。Zhao等^[29]则基于tppe配体设计合成了3种新型MOFs材料,其中二维MOF-3与Rhodamine 6G(Rho6G)受体实现了显著的能量转移效率(高达96%)。尽管高效的光捕获和转换方面已经有重大的发展,但二维MOFs纳米片的光捕获和转换仍然是巨大的挑战。

基于以上研究现状,本文选用柔性的1,2-苯二乙酸(H₂opda)和刚性的3,5-二(三氮唑)吡啶(btyp)作为有机配体,Zn(II)作为中心阳离子,合成一种新型的二维配位聚合物Zn-MOF。使用超声粉碎法将Zn-MOF层状结构剥离形成二维纳米片,再与香豆素6(CM6)掺杂形成CM6@ Zn-MOF。通过荧光能量转移和光电转换研究说明CM6@ Zn-MOF具有很好的人工光采集性能和光电流响应,有望成为光采集材料。

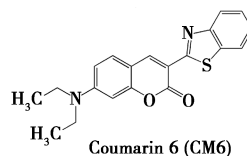


图1 香豆素6(CM6)的结构图

Fig.1 Structure diagram of CM6

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

TA Q550 型热重分析仪(上海昊扩科墨有限公司);UV-2700 型紫外-可见分光光度计、XRD-7000 型粉末 X 射线衍射仪、IRAFFINITY-1S 型傅里叶变换红外光谱仪(日本岛津仪器有限公司);Bruker SMART APEX CCD 型单晶 X 射线衍射仪(德国 Bruker 公司);ASAP 2460 3.01 型比表面及孔隙度分析仪(美国麦克默瑞提克仪器有限公司);WN-040S 型超声波清洗机(苏州唯能超声设备有限公司);F-7100 型荧光光谱仪(日本 Hitachi 公司);CHI660E 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)。

间苯二乙酸、1,3,5-三(1-咪唑基)苯、香豆素6、乙醇、浓硫酸、硫酸奎宁、无水硫酸钠(分析纯,山东聊城化学试剂公司),未经进一步处理直接使用。

1.2 实验方法

1.2.1 Zn-MOF 的合成

分别将 0.1 mmol Zn(Ac)₂、0.1 mmol 3,5-二(三氮唑)吡啶、0.1 mmol 邻苯二乙酸、1 mL 乙腈,3 mL 水混合于 20 mL 玻璃瓶内,超声 30 min 后放入反应釜中在温度为 140 °C 的烘箱中反应 120 h,冷却至室温得到透明块状晶体[Zn₃(btyp)₂(opda)₃(H₂O)₃]·(btyp)(H₂O)₃(Zn-MOF)。元素分析,C₅₇H₅₇Zn₃N₂₁O₁₈,实测值(计算值),%:C 45.64(45.03);H 3.92(3.78);N 19.56(19.35)。

1.2.2 CM6@ Zn-MOF 的合成

按照文献[30]的合成方法,制备了 CM6@ Zn-MOF 材料。

将 Zn-MOF 晶体置于乙醇溶液中并经过 30 min 的超声处理,得到 Zn-MOF 纳米片悬浮液。然后,将 10 mL 悬浮液与 400 μ L (1 μ mol/L) 的 CM6 乙醇溶液,8 000 r/min 离心分离 5 min,固态干燥得到 CM6@ Zn-MOF 材料。

1.2.3 电化学测试的准备

采用标准三电极,2 cm $\times$ 2 cm 的氟掺杂氧化锡(FTO)导电玻璃为工作电极、Ag/AgCl 为参比电极、铂为对电极,电解液为 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液。将 CM6、Zn-MOF、CM6@ Zn-MOF 悬浮液逐一滴加于 FTO 导电玻璃片,干燥后可得工作电极。

1.2.4 晶体结构测定与解析

通过 Bruker Smart 1000 CCD 单晶衍射仪 (Mo-K α , λ =0.071 073 nm) 采集 X 射线单晶衍射数据。晶体结构采用 SHELXS-2014 直接法求解^[31]。表 1、2 分别为 [Zn₃(btyp)₂(opda)₃(H₂O)₃]·(btyp)(H₂O)₃ 的晶体学参数和部分键角、键长。该晶体数据已在英国剑桥晶体数据中心保存,CCDC 编号为 2363414。

表 1 配合物的晶体结构数据^注

Tab.1 Crystal structure datas of the complex

Complex	[Zn ₃ (btyp) ₂ (opda) ₃ (H ₂ O) ₃]· (btyp)(H ₂ O) ₃
Empirical formula	C ₅₇ H ₅₇ Zn ₃ N ₂₁ O ₁₈
Formula weight	1 520.34
Crystal system	Triclinic
Space group	<i>P</i> -1
<i>a</i> /nm	1.231 1(4)
<i>b</i> /nm	1.620 3(6)
<i>c</i> /nm	1.654 3(6)
α /(°)	80.637(6)
β /(°)	78.328(6)
γ /(°)	88.431(6)
<i>V</i> /nm ³	3.188 6(19)
<i>Z</i>	2
<i>D_c</i> /(g·cm ⁻³)	1.583
μ /mm ⁻¹	1.208
<i>R</i> _{int}	0.051 8
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.967
<i>R</i> ₁ ^a / <i>wR</i> ₂ ^b [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.051 8/0.101 2
<i>R</i> ₁ ^a / <i>wR</i> ₂ ^b (All data)	0.122 3/0.125 5

注: $R_1^a = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$, $wR_2^b = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$ 。

表 2 [Zn₃(btyp)₂(opda)₃(H₂O)₃]·(btyp)(H₂O)₃ 主要的键长和键角数据

Tab.2 Data of main bond lengths and bond angles of [Zn₃(btyp)₂(opda)₃(H₂O)₃]·(btyp)(H₂O)₃

Bond	Length/nm	Bond	Length/nm
Zn1—O5	0.198 9(3)	Zn1—O1	0.193 9(3)
Zn1—N1	0.203 2(3)	Zn2—O6	0.204 5(3)
Zn2—O2	0.209 7(3)	Zn2—O1B	0.213 8(3)
Zn2—N1A	0.206 3(3)	Zn3—O7	0.203 7(3)
Zn3—O4	0.234 7(3)	Zn3—O3A	0.199 9(3)
Zn3—N7A	0.216 8(3)	Zn1—O3	0.195 0(3)
Zn2—O1A	0.227 9(3)	Zn3—O3	0.216 5(3)
Zn2—O2B	0.224 5(3)	Zn3—N7	0.216 9(3)
Bond	Angle/(°)	Bond	Angle/(°)
O5—Zn1—N1	100.22(13)	O6—Zn2—N1A	92.56(12)
O1—Zn1—N1	114.69(13)	O2—Zn2—O2A	105.27(12)
O6—Zn2—O1	95.56(13)	O2A—Zn2—O1	85.56(13)
O6—Zn2—O2A	152.12(11)	N1—Zn2—O1A	101.27(12)
O2—Zn2—O1A	155.25(12)	O7—Zn3—O4	90.89(11)
O1A—Zn2—O2A	59.61(10)	O3—Zn3—O4	57.84(10)
N1—Zn2—O2	99.88(12)	O3—Zn3—O7	120.41(12)
O7—Zn3—O3	148.57(11)	O3—Zn3—N7	92.31(11)
O7—Zn3—N7	88.69(12)	N7—Zn3—O4	87.05(11)
O3—Zn3—N7	92.41(12)	N1—Zn2—O2A	96.65(12)
O3A—Zn3—O4	148.70(12)	O7—Zn3—N7	89.40(12)
N7—Zn3—O4	87.59(11)	O3—Zn3—N7	86.41(12)
O1—Zn1—O5	105.88(13)	O3A—Zn3—O3	90.90(11)
O3—Zn1—O5	111.41(13)	O3A—Zn3—N7	93.30(11)
O6—Zn2—O2	98.94(12)	N7A—Zn3—N7	174.28(12)

2 结果与讨论

2.1 [Zn₃(btyp)₂(opda)₃(H₂O)₃]·(btyp)(H₂O)₃ 的晶体结构分析

[Zn₃(btyp)₂(opda)₃(H₂O)₃]·(btyp)(H₂O)₃ 属于三斜晶系、*P*-1 空间群。晶体不对称单元由 3 个 Zn(Ⅱ)、3 个 opda、3 个 btyp、6 个 H₂O 组成。Zn(Ⅱ) 离子有 3 种不同配位环境,其中两种为 6 配位的扭曲八面体,一种为 7 配位的扭曲十面体(图 2a)。反式 opda 配体的 2 个羧基均以双齿螯合配位与 Zn(Ⅱ) 离子,形成一维无限链。btyp 配体桥链支撑相邻一维无限链,构成二维网面(图 2b),厚度为 0.826 9 nm。二位网面中还有未配位的 btyp 分子,它与晶体中 H₂O 分子共同形成氢

键,拓展网格达到 $2.0079\text{ nm} \times 1.8516\text{ nm}$,而未拓展的网格仅为 $1.1775\text{ nm} \times 1.8516\text{ nm}$ 。再通过 opda 羧基 O 与 H_2O 之间多个 $\text{O} \cdots \text{O}$ 的相互作用 ($\text{O} \cdots \text{O} = 0.2655 \sim 0.3210\text{ nm}$, $\angle \text{O} \cdots \text{O} = 114.2 \sim 177.3^\circ$) 形成三维超分子网络结构 (图 2c)。

机械碾碎样品,进行扫描电镜 (SEM),发现二维层堆叠形成三维超分子配位聚合物 Zn-MOF (图 2d)。同时有洒落的单层碎片,说明可以通过机械剥离技术打破 Zn-MOF 层间弱超分子作用力,得到二维纳米片,这些纳米片可以有效地与客体小分子组装,用于能量传递和光采集应用。

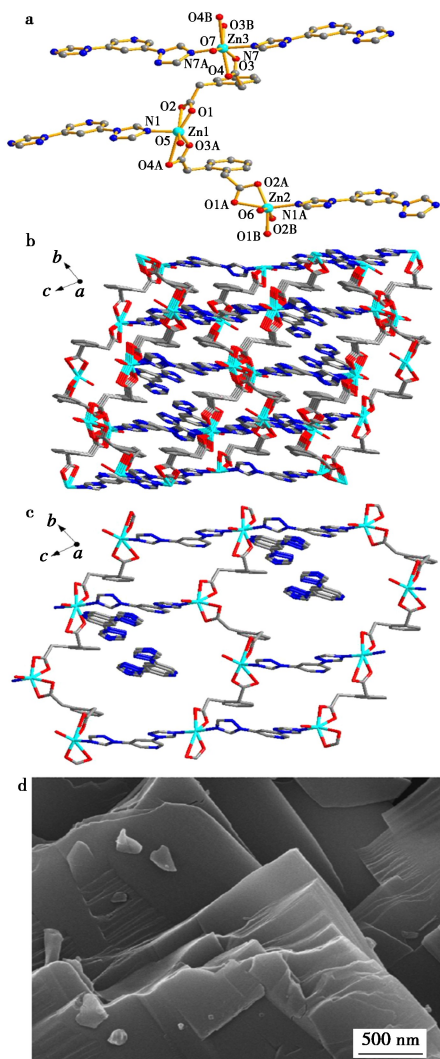


图 2 a. $\text{Zn}(\text{II})$ 的配位环境图; b. btvp, opda 和 $\text{Zn}(\text{II})$ 形成二维面图; c. 二维面堆叠构成三维超分子结构; d. Zn-MOF 的扫描电镜 (SEM) 图

Fig.2 a. Coordination environment of $\text{Zn}(\text{II})$; b. 2D mesh formed by btvp, opda and $\text{Zn}(\text{II})$; c. 3D supramolecular structure formed by the accumulation of 2D mesh; d. SEM image of Zn-MOF

2.2 TGA、PXRD、BET、FT-IR、EDX 分析

$[\text{Zn}_3(\text{btvp})_2(\text{opda})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{btvp})(\text{H}_2\text{O})_3$ 的热重分析图可以看出,有 3 个失重阶段:第一段失去结晶水和配位水,失重率为 7.08% ($94 \sim 263^\circ\text{C}$),计算值为 7.104%;第二段失去苯二乙酸;第三段失去 3,5-二(三氮唑)吡啶配体,最终生成 ZnO 。说明该配位聚合物的热稳定性良好。

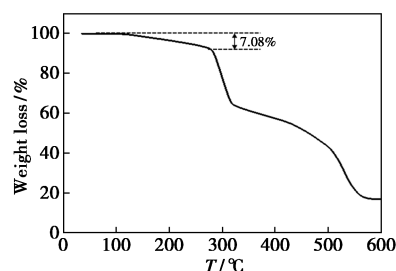


图 3 $[\text{Zn}_3(\text{btvp})_2(\text{opda})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{btvp})(\text{H}_2\text{O})_3$ 的热重曲线

Fig.3 Thermogravimetric curve of $[\text{Zn}_3(\text{btvp})_2(\text{opda})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{btvp})(\text{H}_2\text{O})_3$

图 4 为 $[\text{Zn}_3(\text{btvp})_2(\text{opda})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{btvp})(\text{H}_2\text{O})_3$ 的粉末 X 射线衍射 (PXRD) 图,电压为 40 kV、电流为 30 mA、扫描范围为 $5^\circ \sim 60^\circ$ 。单晶的实验和模拟峰位置基本一致,证实了该配位聚合物相纯度较好,少部分衍射峰强度有差异可归因于晶体与粉末样品的机器扫描取向偏差。

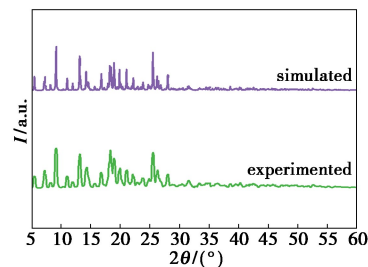
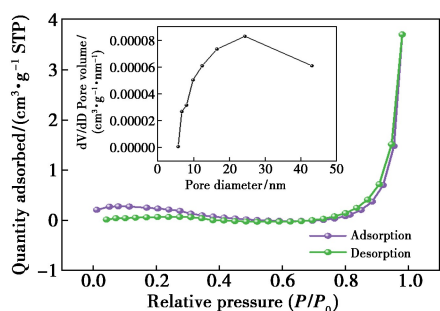


图 4 $[\text{Zn}_3(\text{btvp})_2(\text{opda})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{btvp})(\text{H}_2\text{O})_3$ 的 PXRD 图谱

Fig.4 PXRD patterns of $[\text{Zn}_3(\text{btvp})_2(\text{opda})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{btvp})(\text{H}_2\text{O})_3$

图 5 为 $[\text{Zn}_3(\text{btvp})_2(\text{opda})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{btvp})(\text{H}_2\text{O})_3$ 的 N_2 吸附-脱附图,测试温度为 77 K。从图中可以看出该配位聚合物的比表面积为 $1.17\text{ m}^2/\text{g}$;吸附-脱附等温线属于 II 型等温线;属于介孔材料,平均孔径为 28.37 nm (采用 Barret-Joyner-Halenda 方法计算)。

图 6 为 $[\text{Zn}_3(\text{btvp})_2(\text{opda})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{btvp})(\text{H}_2\text{O})_3$ 的红外光谱图,无水 KBr 压片。 $3600 \sim 3200\text{ cm}^{-1}$ 归属为 H_2O 中 $\text{O}-\text{H}$ 基团的伸缩振动



插图为对应的孔径分布

图 5 77 K 下 $[\text{Zn}_3(\text{btyp})_2(\text{opda})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{btyp})(\text{H}_2\text{O})_3$ 的 N_2 吸附-解吸等温线

Fig.5 N_2 adsorption-desorption isotherms of $[\text{Zn}_3(\text{btyp})_2(\text{opda})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{btyp})(\text{H}_2\text{O})_3$ at 77 K

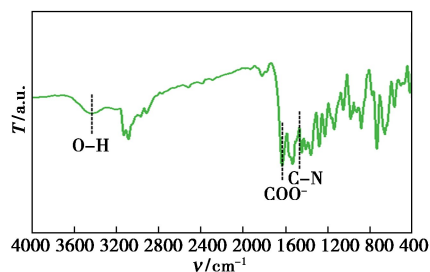
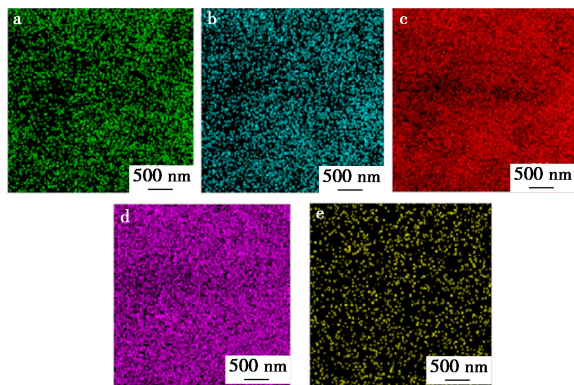


图 6 $[\text{Zn}_3(\text{btyp})_2(\text{opda})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{btyp})(\text{H}_2\text{O})_3$ 的 FT-IR 谱图

Fig.6 FT-IR spectra of $[\text{Zn}_3(\text{btyp})_2(\text{opda})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{btyp})(\text{H}_2\text{O})_3$

峰; $1700 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 归属为 COO^- 的对称以及不对称伸缩振动峰; $1600 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ 归属于为 C—N 键的伸缩振动峰, 说明 3,5-二(三氮唑)吡啶、间苯二乙酸配体合成了该配位聚合物, 与晶体结构分析结果一致。

能量色散 X 射线 (Energy dispersive X-ray, EDX) 谱学方法对 CM6@Zn-MOF 的元素组成进



a. N; b. O; c. C; d. Zn; e. S

图 7 CM6@Zn-MOF 对应的元素映射图像

Fig.7 Corresponding element mapping images of CM6@Zn-MOF

行了详细的表征。结果表明 C、O、N、Zn、S 元素均匀分布 (图 7a~7e), 说明 CM6@Zn-MOF 已成功制备。

2.3 荧光性能分析

光采集系统的性能取决于 Zn-MOF 供体的荧光发射光谱与 CM6 受体的紫外吸收光谱之间高效的重叠 (图 8), 这种重叠对于能量共振转移的有效耦合非常重要。CM6 具有宽阔的吸收波段 ($200 \sim 550 \text{ nm}$) 和卓越的荧光特性, 但在溶于水时产生集成猝灭效应 (ACQ)。Zn-MOF 的引入提供了一种刚性结构来优化 CM6 的排列, 可以有效限制 ACQ 效应, 荧光从蓝光向绿光移动, 将光收集范围从紫外光扩展到可见光 (图 9)。掺杂后的 CM6@Zn-MOF 可以增大比表面积、扩展紫外吸收带宽、缩小带隙, 有望成为能量传递和光采集应用的候选材料。

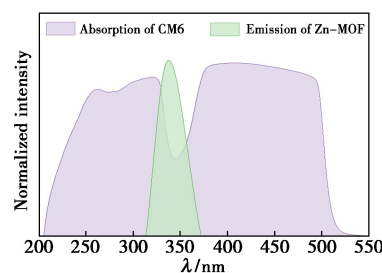


图 8 Zn-MOF 供体和 CM6 受体的光谱重叠

Fig.8 Spectral overlap of Zn-MOF donor and CM6 acceptor

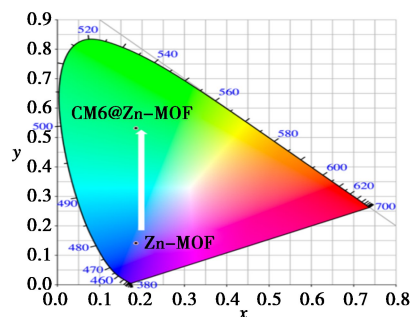


图 9 Zn-MOF 和 CM6@Zn-MOF 的 CIE-1931 色度图

Fig.9 CIE-1931 chromaticity diagram of Zn-MOF and CM6@Zn-MOF

2.4 循环伏安法分析

图 10 为不同扫描速度下 Zn-MOF、CM6 和 CM6@Zn-MOF 的循环伏安图 (Cyclic voltammetry, CV), 均显示出一对可逆的氧化还原峰, 还原电位分别为 -0.22 、 -0.29 、 -0.21 V ; 氧化电位分别为 0.05 、 0.03 、 0.08 V , 表明这些材料具有良好的电化学可逆性。且在较高的扫描速率下, 曲线的形

状几乎没有变形,这表明材料具有良好的扫描速率性能。对比发现 CM6@ Zn-MOF 的 CV 曲线有更为显著的氧化还原峰,说明掺杂可以提高材料的电化学性能,加之拥有较宽的集光区域,有望成为光电应用新材料。

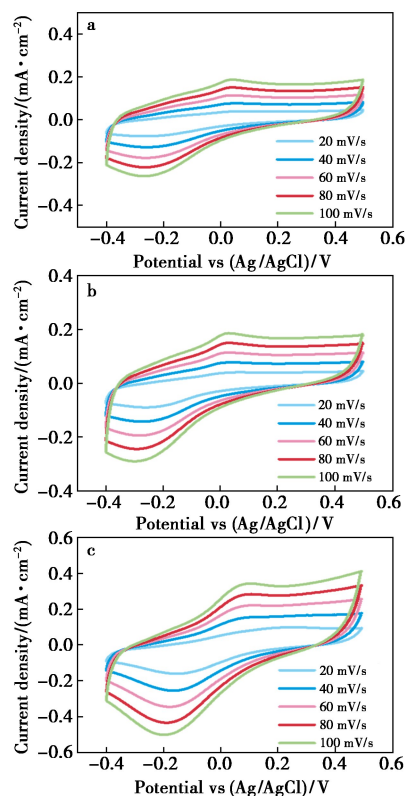


图 10 在 0.5 mol/L Na_2SO_4 溶液中 CM6(a)、Zn-MOF(b) 和 CM6@ Zn-MOF(c) 在不同扫描速度下的 CV 曲线

Fig.10 CV curves at different sweep speeds of CM6(a), Zn-MOF(b) and CM6@ Zn-MOF(c) in 0.5 mol/L Na_2SO_4 solution

3 结论

水热法合成配位聚合物 Zn-MOF。晶体结构中, opda 配体与 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子配位形成一维链, btyp 配体支撑相邻一维链构成二维网面(厚度为 0.826 9 nm), 多个 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 作用形成三维超分子网络结构。进一步利用 PXRD、FT-IR、TG、BET 等表征手段确定该配位聚合物的基本性能。通过超声克服层间氢键作用力, 剥离得到 Zn-MOF 纳米片, 便于 CM6 掺杂形成 CM6@ Zn-MOF 复合材料。EDX 结果表明 C、O、N、Zn、S 元素均匀分布, 说明 CM6@ Zn-MOF 已成功制备。CM6 受体的吸收光谱与 Zn-MOF 供体的荧光发射光谱充分重叠, 达到两者之间 FRET 的必要条件。同时

CM6@ Zn-MOF 的 CV 曲线有更为显著的氧化还原峰, 说明掺杂可以提高材料的电化学性能, 加之拥有较宽的集光区域, 有望成为光电应用新材料。总体而言, 本研究提供了一种可行的方法来构建新型发光金属有机骨架, 并强调了二维 Zn-MOF 在人工光采集系统中的潜在应用。

参考文献:

- [1] Lian Z, He J, Liu L, Fan Y Q, Chen X B, Jiang H. *Nat. Commun.*, 2023, **14**: 2 752.
- [2] Wang P, Miao X, Meng Y, Wang Q, Wang J, Duan H, Li Y, Li C, Liu J, Cao L. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**: 22 630-22 639.
- [3] Xia Y, Chen M W, Li S W, Li M, Li X Y, Yi T, Zhang D Q. *J. Mater. Chem.*, 2022, **10**: 12 332-12 337.
- [4] Li C, Liu Q, Tao S. *Nat. Commun.*, 2022, **13**: 6 034.
- [5] Liu L, Lu X Y, Zhang M L, Ren Y X, Yang X G. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, **9**: 2 676-2 682.
- [6] Yang X G, Qin J H, Huang Y D, Zhai Z M, Ma L F, Yan D P. *J. Mater. Chem.*, 2020, **8**: 17 169-17 175.
- [7] Liu M, Zhang X, Yang B, Li Z, Deng F J, Yang Y, Zhang X Y, Wei Y. *Carbohydr. Polym.*, 2015, **121**: 49-55.
- [8] Hu Y X, Jia P P, Zhang C W, Xu X D, Niu Y F, Zhao X L, Xu Q, Xu L, Yang H B. *Org. Chem. Front.*, 2021, **8**: 5 250-5 257.
- [9] Xiao T, Wu H, Sun G, Diao K, Wei X Y, Li Z Y, Sun X Q, Wang L Y. *Chem. Commun.*, 2020, **56**: 12 021-12 024.
- [10] Knopp D, Tang D, Niessner R. *Anal. Chim. Acta*, 2009, **647**: 14-30.
- [11] Jares-Erijman E A, Jovin T M. *Nat. Biotech.*, 2003, **21**: 1 387-1 395.
- [12] Sharma P, Brown S, Walter G, Santra S, Moudgil B. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2006, **123**: 471-485.
- [13] Zhang Y Z, Xiang X, Mei P, Dai J, Zhang L L, Liu Y. *Spectrochim. Acta A*, 2009, **72**: 907-914.
- [14] Liu X, Qiu J. *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**: 8714-8 746.
- [15] Turro N J, Ramamurthy V, Scaiano J C. *Photochem. Photobiol.*, 2012, **88**: 1 033-1 033.
- [16] Prevo B, Peterman E J G. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**: 1 144-1 155.
- [17] Peng H Q, Niu L Y, Chen Y Z, Wu L Z, Tung C H, Yang Q Z. *Chem. Rev.*, 2015, **115**: 7 502-7 542.
- [18] Gao W K, Xu Y, Li Y, Wang H W, Chang J W. *Chem. Reagents*, 2024, **46**(2): 61-66.

高文康, 徐艳, 李艳, 王慧玟, 常嘉汶. 化学试剂, 2024,

- 46(2)**:61-66.
- [19] Luo S C, Peng Q P, Zhang H T, Liu C H, Jiang S K, Wang Y, Guan L. *Chem. Reagents*, 2024, **46(6)**:26-32.
罗仕超, 彭庆鹏, 张洪涛, 刘楚湖, 江尚坤, 王莹, 关磊. 化学试剂, 2024, **46(6)**:26-32.
- [20] Lin T H, Zhang J, Ge Q, Zhang G Q, Zhang M L. *J. Synth. Cryst.*, 2024, **53(3)**:534-540.
林涛海, 张军, 葛庆, 张钢强, 张美丽. 人工晶体学报, 2024, **53(3)**:534-540.
- [21] Yu J, Li X, Deria P. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2019, **7**:1 841-1 854.
- [22] Li X L, Yu J R, Gosztola D, Fry H C. *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**:16 849-16 857.
- [23] Zhang B, Fan T, Xie N, Nie G H, Zhang H. *Adv. Sci.*, 2019, **6**:1 901 787.
- [24] Tan C L, Cao X H, Wu X J, He Q Y, Yang J, Zhang X, Chen J Z, Zhao W, Han S K, Nam G H, Sindoro M, Zhang H. *Chem. Rev.*, 2017, **117**:6 225-6 331.
- [25] Galzaferrri G, Huber S, Maas H, Minkowski C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**:3 732-3 758.
- [26] Wang Y, Li H, Feng Y, Zhang H J, Calzaferri G, Ren T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**:1 434-1 438.
- [27] Galzaferrri G, Lutkouskaya K. *Photoch. Photobio. Sci.*, 2008, **7**:879-910.
- [28] Jiang Z W, Zhao T T, Zhen S J, Li C M, Li Y F, Huang C Z. *J. Mater. Chem.*, 2021, **9**:9 301-9 306.
- [29] Zhao X, Song X, Li Y, Chang Z, Chen L. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2018, **10**:5 633-5 640.
- [30] Liu L, Lu X Y, Zhang M L, Ren Y X, Wang J J, Yang X G. *Inorg. Chem. Front.*, 2022, **9**:2 676-2 682.
- [31] Sheldrick G M. Program for the Refinement of Crystal Structures. Germany: University of Göttingen, 1997.