



有机杂化锑基主族异金属硫属化物的研究进展

冯美玲 黄小荣*

(中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

摘要: 本文综述了有机杂化锑基主族异金属硫属化物的研究进展, 对它们的结构和异金属次级结构基元进行了描述、归类 and 总结; 探讨了有机组分分别作为结构导向剂和配体两种角色所起到的不同作用; 介绍了这类化合物在离子交换、光催化性能方面的研究; 展望了该体系的发展趋势。

关键词: 锑; 主族金属; 硫属化物; 晶体结构; 次级结构基元; 离子交换; 光催化

中图分类号: O614.53[†]; O643.36

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)08-1599-10

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.306

Recent Progress in Organic Hybrid Main Group Heterometallic Chalcogenides Based on Antimony

FENG Mei-Ling HUANG Xiao-Ying*

(State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002)

Abstract: In this review, the recent research progress of organic hybrid main group heterometallic chalcogenides based on antimony has been summarized. The structures and typical secondary building units of these compounds are described and classified. The roles of organic constituents as structure-directing agents or ligands are explored. The studies on their ion-exchange and photocatalytic properties are reviewed.

Key words: antimony; main group metal; chalcogenide; crystal structure; secondary building unit; ion-exchange; photocatalytic property

0 引言

金属硫属化物作为重要的功能材料在半导体光电、热电、相存储、催化、离子交换、传感等方面已经得到深入的研究, 例如 II-VI 化合物、CuInS₂ 是重要的半导体光电材料, 而 Bi₂Te₃ 和 Ge₂Sb₂Te₅ 分别是良好的热电和相存储材料。近年来, 在金属硫属化物的结构中引入有机组分获得有机杂化的金属硫属化物已成为金属硫属化学的一个重要研究方向。

这主要是由于: (1) 有机组分对结构的强大的调控作用^[1-4]; (2) 无机组分的优良性能和热稳定性等优点与有机组分的柔性和易加工性等优点的结合, 以及有机组分的引入可能导致无机结构的低维化从而发生量子效应, 使得形成的无机有机杂化金属硫属化物在发光、电导、热电、热膨胀等性能方面往往表现出优于或异于纯无机材料的诱人性质^[1-4]; (3) 将含有机组分的硫属化物作为前驱体, 对其进行热分解处理, 是制备硫属化物纳米材料和功能薄膜材料的

收稿日期: 2013-01-29。收修改稿日期: 2013-05-30。

973 项目(No.2012CB821702), 国家自然科学基金(No.21171164 and 21221001), 福建省自然科学基金(No.2010J01056)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xyhuang@fjirsm.ac.cn

一个重要手段^[5-8]。就有机组分与无机组分的作用而言,在有机杂化的金属硫属化合物中,有机组分可扮演两种角色:一种是通过离子键或相对弱的氢键和范德华作用力进入结构,有机组分起模板、结构导向、平衡骨架电荷等作用;另一种是作为配体直接配位键合到无机骨架。

另一方面,与单金属硫属化合物相比,异金属多元硫属化合物结合了两种以上的不同性质的金属,往往具有更为丰富的结构和更为优异的性质。迄今报道的有机杂化的异金属硫属化合物多为过渡金属(或稀土金属)与主族金属结合形成^[9]。相对而言,利用 P 区主族金属杂化形成的主族异金属硫属化合物的研究还方兴未艾。V 族金属 Sb^{3+} 离子含有孤对电子,其硫属配位构型多为 $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Q}_n$ ($\text{Q}=\text{S}, \text{Se}; n=3, 4$) 不对称配位多面体(图 1); 这类不对称配位多面体在构筑硫属骨架时常常自聚形成聚合链或环^[10-11], 因此二元硫属代锑酸盐因锑离子的特殊配位模式和锑硫比的不同产生了丰富多样的结构。将其他金属离子引入到硫属代锑酸盐 $[\text{Sb}_n\text{Q}_n]^{n-}$ 骨架中,一方面可以获得更为新颖多样的结构;另一方面能够将其他金属的一些物理化学性质引入进来,达到对硫属代锑酸盐性质调控的目的。有机杂化的锑过渡和锑稀土异金属硫属化合物主要在磁性、发光等方面具有潜在的应用价值,对这类异金属硫属化合物已有较多的研究^[12-13]。因此,本文将只集中综述有机杂化锑基主族异金属硫属化合物的最新进展。

自 2007 年 Kanatzidis 研究小组报道了首例含有机胺阳离子的锑基主族异金属硫化物 $2\text{D}-[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_3\text{In}_2\text{Sb}_6\text{S}_{19}\cdot 1.45\text{H}_2\text{O}$ 以来^[14], 将四面体构型的主族金属离子(如 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 等)(图 1)与具有其他配位构型的主族金属离子如 Sb^{3+} 离子

组合,形成簇、链、层结构单元作为次级结构单元,在不同构型和功能的有机组分作用下,构筑有机杂化的新型异金属硫属化合物逐渐成为一个研究热点。有意义的是这类新型化合物已在离子交换、光催化等领域显示出潜在的应用前景。本文介绍了有机组分分别作为结构导向剂和配体两种不同角色所构筑的有机杂化锑基主族异金属硫属化合物的研究进展;对它们的结构和异金属次级结构单元进行了描述、归类 and 总结;探讨了该体系中有机组分的作用;列举了这类化合物在离子交换、光催化性能方面的研究。此外,对锑基主族异金属硫属化合物(气)凝胶做了简单介绍。最后,展望了该体系的发展趋势。

Abbreviations: D=dimension; 0D=zero dimensional; 1D=one dimensional; 2D=two dimensional; 3D=three dimensional.

1 有机导向的锑基主族异金属硫属化合物

有机组分作为结构导向剂通过离子键或相对弱的氢键和范德华作用力进入结构,往往可以诱导形成无机开放骨架乃至多孔结构,其作用主要有:(i) 模板作用;(ii) 结构导向作用;(iii) 空间填充剂;(iv) 平衡骨架电荷,(v) 影响产物的骨架电荷密度等^[15]。

在硫属化合物中,最著名的开放骨架化合物当属 Yaghi, Feng 等^[16-17]报道的一系列基于超四面体簇的硫属类沸石材料;这类化合物呈现出良好的荧光、光催化、传感、非线性光学等性能。近年来,人们开始关注将四面体构型的主族金属离子(如 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+})与 Sb^{3+} 离子组合,利用水热和溶剂热法,在有机结构导向剂作用下,构筑新型锑基主族异金属硫属化合物。以下介绍目前报道的有机导向的锑基主族异金属硫属化合物。

1.1 有机导向的 Ga-Sb-S 基异金属硫化物

目前,含有机组分的 Ga-Sb-Q 基异金属硫属化合物的报道较少。我们研究小组于 2009 年报道了两例分别以金属有机胺络合物和质子化的二甲胺为模板的 Ga-Sb-S 基异金属硫化物 $2\text{D}-[\text{Ni}(\text{en})_3][\text{Ga}_2\text{Sb}_2\text{S}_7]$ 和 $2\text{D}-[(\text{Me})_2\text{NH}_2][\text{Ga}_2\text{Sb}_2\text{S}_7]$ ^[18]。在硫属化合物体系中首次实现了 Ga^{3+} 与 Sb^{3+} 的组合。随后,我们利用 1,3-丙二胺原位反应生成的质子化的丙烯脒(pu)和质子化的乙二胺作为模板,分别获得了 $2\text{D}-[\text{puH}]_2[\text{Ga}_2\text{Sb}_2\text{S}_7]$ 、 $2\text{D}-[\text{enH}_2][\text{Ga}_2\text{Sb}_2\text{S}_7]\cdot \text{en}$ ^[19];同时, Feng 等^[20]

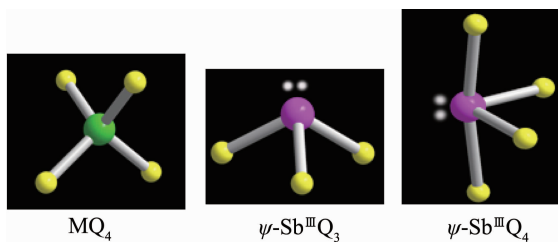


图 1 MQ_4 ($\text{M}=\text{Ga}^{3+}$ 、 In^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+} 等; $\text{Q}=\text{S}, \text{Se}$) 四面体、 $\psi\text{-Sb}^{\text{III}}\text{Q}_3$ 假四面体、 $\psi\text{-Sb}^{\text{III}}\text{Q}_4$ 假三角双锥配位构型

Fig.1 A tetrahedron of MQ_4 ($\text{M}=\text{e.g. Ga}^{3+}, \text{In}^{3+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$; $\text{Q}=\text{S}, \text{Se}$); a tetrahedron of $\psi\text{-Sb}^{\text{III}}\text{Q}_3$; a trigonal bipyramidal coordination geometry of $\psi\text{-Sb}^{\text{III}}\text{Q}_4$

也报道了化合物 $2D-[Haep]_2[Ga_2Sb_2S_7]$, 其抗衡阳离子为 $[Haep]^+$ ($aep=1-(2\text{-氨基乙基})\text{哌嗪}$)。更为有意义的是 Kanatzidis 研究小组^[21]利用二甲胺水溶液作为反应溶剂进行真空封管溶剂热反应, 得到了具有优异的离子交换性能的化合物 $2D-[(CH_3)_2NH_2]_2[Ga_2Sb_2S_7] \cdot H_2O$ 。值得一提的是尽管有机组分的应用较为多样, 但所得的 Ga-Sb-S 化合物均为同一种层状结构, 结构中含新型的 $\{Ga_2Sb_2S_9\}$ 四核簇结构基元, 四核簇通过端基的 S 原子相互连接形成 $[Ga_2Sb_2S_7]^{2-}$ 阴离子型二维层, 质子化的有机胺或金属络合物阳离子位于层之间(图 2)。

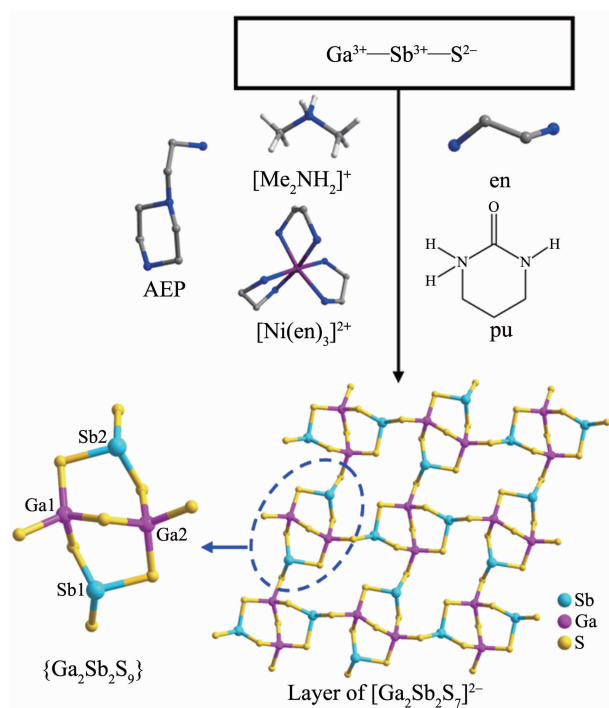


图 2 各种有机组分导向形成的 $[Ga_2Sb_2S_7]^{2-}$ 二维阴离子层以及异金属次级结构基元 $\{Ga_2Sb_2S_9\}$ 簇

Fig.2 2D anionic layer of $[Ga_2Sb_2S_7]^{2-}$ directed by various organic constituents and the heterometallic chalcogenido secondary building unit of $\{Ga_2Sb_2S_9\}$; Abbreviations: AEP=N-(2-aminoethyl)piperazine; en=ethylenediamine; pu=propyleneurea

1.2 有机导向的 In-Sb-Q(Q=S, Se)基异金属硫属化合物

2007 年, Kanatzidis 研究小组^[14]首先报道了含有机结构导向剂的 In-Sb-Q 基异金属硫化物 $2D-[(CH_3CH_2CH_2)_2NH_2]_3[In_5Sb_6S_{19}] \cdot 1.45H_2O$, 其有机结构导向剂为质子化的二正丙胺。它的结构特点是基于 $\{In_5Sb_6S_{24}\}$ 次级结构单元构筑的 $[In_5Sb_6S_{19}]^{5-}$ 二维层, 层内包含有近似椭圆形的 $1.33 \times 0.38 \text{ nm}^2$ 大小的窗

口, 其尺寸可以容纳足够大的分子或离子通过。该化合物对碱金属离子和部分碱土金属离子有良好的离子交换能力。

周健、刘星等以金属有机胺络合物为结构导向剂, 合成了一系列从一维到三维的 In-Sb-S 基异金属硫属化合物, 包括 $1D-[M(dien)_2]_2[In_2Sb_4S_{11}]$ ($M=Ni, Co$)^[22,23]、 $2D-[Ni(dien)_2]_3[In_3Sb_2S_9] \cdot 2H_2O$ ^[22]、 $2D-[Ni(en)_3][In_2Sb_2S_7]$ ^[24]、 $3D-[M(dap)_3][InSb_3S_7]$ ($M=Co, Ni$; $dap=1, 2\text{-丙二胺}$)^[25]、 $3D-[(Co(en)_3)_3(en)In_6Sb_6S_{21}] \cdot H_2O$ ^[26] 和 $3D-[(Ni(en)_3)_3(en)In_6Sb_6S_{21}]$ ^[24]。其中 $3D-[M(dap)_3][InSb_3S_7]$ ($M=Co, Ni$) 是首例报道的三维 In-Sb-S 基异金属硫属化合物, 其结构中包含由 2 个 $\{InS_4\}$ 和 2 个 $\{SbS_3\}$ 交替连接形成的 $In_2Sb_2S_4$ 四核单元^[25]。而 $3D-[Co(en)_3]_3(en)In_6Sb_6S_{21} \cdot H_2O$ ^[26] 和 $3D-[(Ni(en)_3)_3(en)In_6Sb_6S_{21}]$ ^[24] 是由 $\{In_2Sb_2S_9\}$ 簇 $\{[In_2Sb_2S_9]^{4-}\}_n$ 链相互连接而成的三维结构, 它们沿 a 轴方向展现了 20 元环的大孔道, 并且前者在 455 nm 处有强的蓝光发射^[26]。

我们研究小组运用 $[Ni(en)_3]^{2+}$ 结构导向剂获得了首例具有非心结构的 In-Sb-S 基异金属硫属化合物 $1D-[Ni(en)_3][InSbS_4]$; 其空间群为 $R3c$ 。性质研究表明该化合物在室温下可能具有铁电性质^[27]。随后, 我们利用 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)原位分解生成二甲胺阳离子的方法, 制备了四例具有相同层状结构、不同组成的 In-Sb-S/Se 固溶体化合物 $2D-[Me_2NH_2]_2[In_2Sb_2S_{7-x}Se_x]$ ($x=0, 2.20, 4.20, 7$), 并研究了其光催化性能^[28]。最近, 我们以甲胺为结构导向剂合成得到了一例三维手性异金属硫化物 $3D-[NH_3CH_3]_4[In_4Sb_5S_9SH]$ ^[29], 有意思的是该化合物对 Rb^+ 离子具有高的离子交换能力。

可以发现在 In-Sb-Q 体系中, 所使用的有机结构导向剂种类丰富, 有链状结构的甲胺、二甲胺、二正丙胺、乙二胺; 也有具有手性特征的过渡金属有机胺络合物 $[Ni(en)_3]^{2+}$ 、 $[Ni(dien)_2]^{2+}$ 、 $[M(dap)_3]^{2+}$ ($M=Co, Ni$)。其中金属有机胺络合物的结构导向功能较为丰富, 可以诱导一维链、二维层、三维多孔结构, 甚至与 Sb^{3+} 离子的孤对电子协同作用诱导非心结构(图 3)。更为有意义的是以二甲胺和甲胺为模板的几例 In-Sb-Q 化合物表现出了良好的光催化降解有机染料和离子交换性能^[28-29]。

1.3 有机导向的 Ge-Sb-S 基异金属硫化物

我们利用溶剂热法合成了首例具有三维手性开放骨架结构的 Ge-Sb-S 基主族异金属硫化物 $3D-[Me_2NH_2]_2[GeSb_2S_6]$ ^[30]。该化合物的空间群为手性的

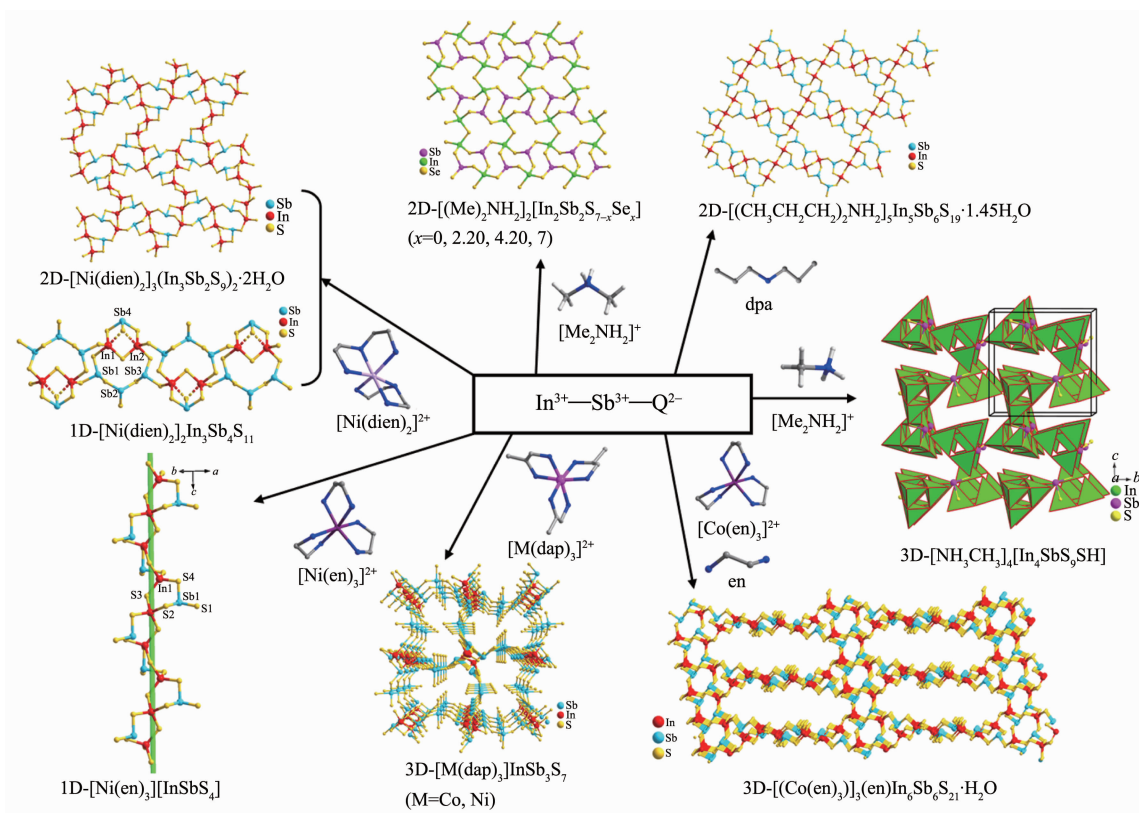


图 3 各种有机胺、金属络合物导向的 In-Sb-Q 基异金属硫属化物结构

Fig.3 View of heterometallic chalcogenides of In-Sb-Q (Q=S, Se) directed by various organic amines or metal complexes; Abbreviations: dpa=dipropylamine; dien=diethylenetriamine; dap=1,2-propanediamine; en=ethylenediamine

$P4_12_12_0$ - GeS_4 四面体与 ψ - $Sb^{III}S_4$ 假三角双锥组装形成了新颖的 $\{GeSb_2S_9\}$ 三核簇单元, 该三核簇进一步组装形成三维手性结构, 结构中包含 Ge-Sb-S 手性螺旋链形成的三维手性孔道, 而由溶剂 DMF 原位分解产生的质子化的二甲胺位于结构的孔道当中。扣除二甲胺离子, 该孔道的孔隙率为 45.2%。该化合物的光学带隙为 2.60 eV。特别有意义的是该化合物对 Cs^+ 离子有强的离子交换能力和高的选择性。

之后, 我们通过改变结构当中有机结构导向剂的种类, 合成了一系列结构新颖多样的 Ge-Sb-S 基异金属硫化物, 包括具有簇状结构的 0D- $[Me_2NH_2]_6[(Ge_2Sb_2S_7)(Ge_4S_{10})]$ 、一维带状结构的 1D- $[(Me)_2NH_2][DabcoH][Ge_2Sb_3S_{10}]$ (Dabco=三乙基二胺)、二维层状结构的 2D- $[M(en)_3][GeSb_2S_6]$ ($M=Co, Ni$; en=乙二胺)^[31]。最近, 周健和 Powell 小组分别报道了三例金属有机胺络合物导向的具有层状结构的 Ge-Sb-S 基化合物: 2D- $[M(en)_3][GeSb_2S_6]$ ($M=Mn, Ge$) 和 2D- $[Co(dien)_2]_2GeSb_4S_{10}$ (dien=二乙基三胺)^[32-33]。其中 2D- $[M(en)_3][GeSb_2S_6]$ ($M=Mn, Ge$) 与前面提到的 2D- $[M(en)_3]$

$[GeSb_2S_6]$ ($M=Co, Ni$) 同构。化合物 2D- $[Co(dien)_2]_2GeSb_4S_{10}$ 是由 $\{GeSb_2S_7\}$ 簇和 $\{Sb_4S_{10}\}$ 组成的 Ge-Sb-S 双层结构, 该双层结构沿 a 轴方向具有窗口为十元环的螺旋孔道^[32]。

这些研究表明, 不同的有机胺、金属胺络合物或者不同有机胺协同作用作为模板、结构导向剂可以诱导各种结构不同的 Ge-Sb-S 基化合物(图 4)。同时我们也注意到含有机组分的 Ge-Sb-Se 基异金属硫属化物还未见报道。

2 有机配位键合的锑基主族异金属硫属化物

在金属硫属化物中, 引入有机组分配位键合到无机骨架是获得优良的无机有机杂化金属硫属化物功能材料的一个重要途径。通过改变和调节有机组分的构型和功能, 可实现对体材料性质的调控, 如 Li 小组^[1-4]设计合成的有机胺配位的基于较宽禁带的 II-VI 半导体的无机有机杂化有序纳米结构, 就具有量子限域效应和优良的光电性质。

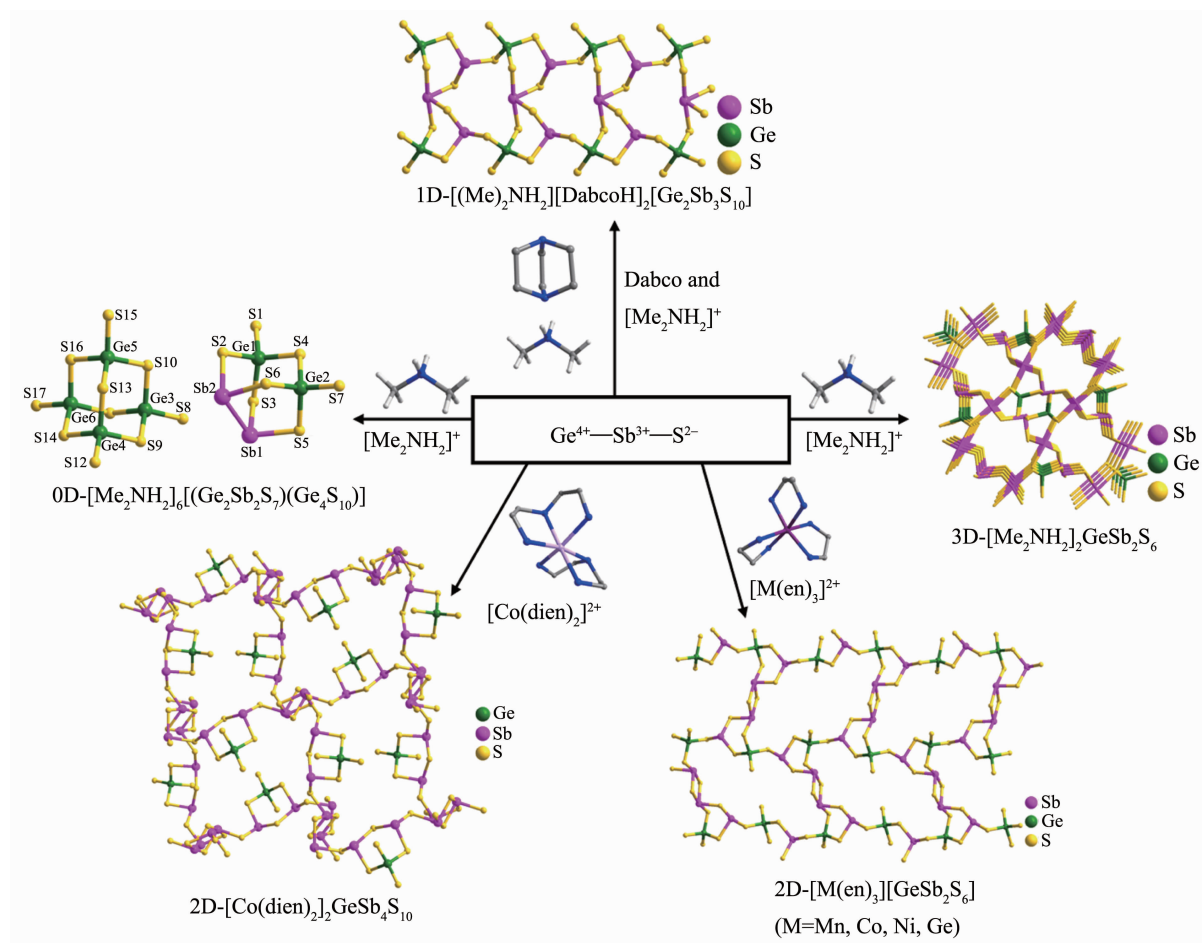


图 4 各种有机胺、金属络合物导向的不同 Ge-Sb-S 基异金属硫化物结构

Fig.4 View of the anionic structures of Ge-Sb-S compounds directed by various organic cations;
Abbreviations: Dabco=triethylenediamine; dien=diethylenetriamine; en=ethylenediamine

相对于有机导向的锑基主族异金属硫属化物而言,有机组分作为配体配位键合到无机阴离子骨架结构的锑基主族异金属硫属化物的报道较为有限。目前此类化合物仅限于 In(Sn)-Sb-S 基杂化异金属硫化物,而 Ga(Ge)-Sb-S 基杂化硫化物以及锑基主族异金属杂化硒化物均未见报道。以下就有机配位键合的 In(Sn)-Sb-S 基杂化硫属化物作详细介绍。

2.1 有机配位键合的 In-Sb-S 基异金属硫化物

Bensch 小组^[34]于 2010 年报道了首例有机配位键合的 In-Sb-S 基化合物 $0D-\{[In(C_6H_{14}N_2)_2]Sb_4S_8\}Cl_2$, 该化合物中 1,2-环己二胺螯合配位到 In-Sb-S 骨架当中的 In^{3+} 离子, 形成杂化型的硫属六核单元(图 5)。中心 $[Sb_4S_8]^{4-}$ 阴离子扮演着四齿配体, 桥联两个 In^{3+} 的有机胺络合物。有意思的是该化合物在 30 到 220 $^{\circ}C$ 之间具有可逆的热膨胀性质; 晶体的 a 轴表现出负膨胀, c 、 b 轴表现出正膨胀。此外, 周健首次在 In-Sb-S 结构中引入了过渡金属有机胺络合

物, 形成了杂化的层状化合物 $2D-[Co(tren)InSbS_4]$ ($tren$ =三(2-氨基乙基)胺)^[24], 络合物作为配体悬挂于 In-Sb-S 二维层内(图 5)。

2.2 有机配位键合的 Sn-Sb-S 基异金属硫化物

迄今, 有机胺配位杂化的三元 Sn-Sb-S 骨架的硫属化物还未见报道。我们研究小组运用溶剂热合成法, 在二元 Sn-Sb-S 硫化物骨架中引入了稀土有机胺络合物, 合成了首例四元稀土主族异金属硫属化物 $[La(en)_4SbSnS_5]_2 \cdot H_2O$ ^[35], 其结构特征是分立的六核簇合物。在硫属化物体系中实现了 La^{3+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{3+} 的组合。该化合物由氢键形成的三维超分子骨架在加热到 170 $^{\circ}C$ 后除去结晶水后仍然保持稳定, 这在金属硫属化物体系中属首次报道。

3 含有机的锑基主族异金属硫属化物气凝胶研究

气凝胶是一类独特的多孔材料, 它们具有低

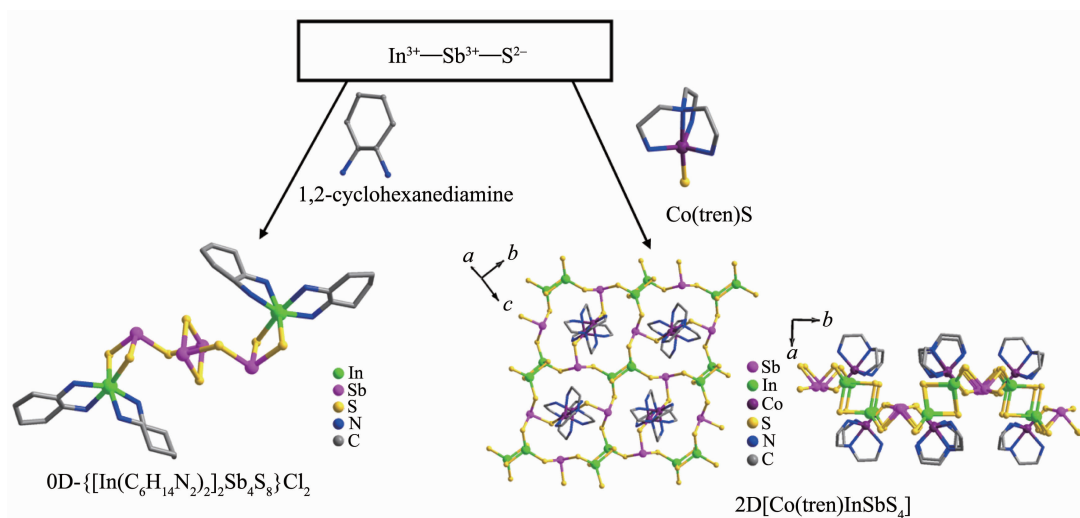


图 5 有机配位键合的 In-Sb-S 基金属化合物结构

Fig.5 View of In-Sb-S compounds coordinated by organic constituents; Abbreviations: tren=tris(2-aminoethyl)amine)

密度、大孔径、高表面积等优点,因而可以应用在催化、吸附分离、传感等领域^[36-37]。相比于传统的氧化物(气)凝胶研究,硫属化物气凝胶研究报道较为有限。早期的工作中,硫属介孔材料主要是以长链的有机胺作为结构异向剂,以 Ge、Sn、Mo 等硫属四面体与其他金属连接形成多元硫属化物,然而这些长链的有机胺难以通过合适的方法去除以形成真正的孔道结构^[38-39]。近来,Kanatzidis 等^[40]采用溶胶凝胶法来制备硫属化物气凝胶,填充于多孔结构中的有机溶剂分子可以通过超临界 CO_2 干燥去除,进而稳定多孔的无定型骨架。例如,他们将 $[\text{M}_4\text{Q}_{10}]^{4+}$ 、 $[\text{M}_2\text{Q}_6]^{4+}$ 、 $[\text{MQ}_4]^{4+}$ ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}; \text{Q}=\text{S}, \text{Se}$) 硫属建筑块通过 Sb^{3+} 离子或 Sb^{3+} 和 Pt^{2+} 离子共同连接组成三维硫属网络,经超临界 CO_2 干燥形成了一系列多孔气凝胶,这也是目前唯一报道的铋基主族异金属硫属化物气凝胶。所获得的这类多孔气凝胶具有高的可极化表面,表现出了良好的气体吸附性能,特别是对 CO_2 、 C_2H_6 气体具有高的选择性吸附性能。

4 含有机铋基主族异金属硫属化合物性质研究

4.1 离子交换性能

与氧化物相比,硫属化物离子交换材料有两点优势:(i) 传统氧化物离子交换剂选择性低,且对重金属离子的亲和力较弱,而硫属化物由于 S^{2-} 、 Se^{2-} 较大的原子半径,可极化性强,对重金属有着较高的亲和力和高的选择性^[41]。(ii) 具有更加灵活柔软的骨

架结构,在进行离子交换时,可以通过“呼吸作用”将目标离子“锁住”,甚至较大半径的离子能够穿过比其粒径更小的孔道,达到意想不到的交换效果^[42]。

目前已报道四例有机杂化铋基主族异金属硫属化物具有离子交换性能,分别是 $2\text{D}-[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Ga}_2\text{Sb}_2\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[21]、 $2\text{D}-[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_5[\text{In}_5\text{Sb}_6\text{S}_{19}] \cdot 1.45\text{H}_2\text{O}$ ^[14]、 $3\text{D}-[\text{NH}_3\text{CH}_3]_4[\text{In}_4\text{Sb}_9\text{S}_9\text{SH}]$ ^[29] 和 $3\text{D}-[(\text{Me})_2\text{NH}_2]_2[\text{GeSb}_2\text{S}_6]$ ^[30]。在层状化合物 $2\text{D}-[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_2[\text{Ga}_2\text{Sb}_2\text{S}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^[21] 中,其层内的 8 元环窗口具有“窗口关闭”效应,能够通过离子交换捕获放射性 Cs^+ 离子,对 Cs^+ 离子的交换率可以达到 100%,且能在较苛刻的酸性或碱性条件下进行。 $2\text{D}-[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}_2]_5[\text{In}_5\text{Sb}_6\text{S}_{19}] \cdot 1.45\text{H}_2\text{O}$ ^[14] 化合物对碱金属离子和部分碱土金属离子有良好的离子交换能力。特别是对软的路易斯酸阳离子的交换能力强于硬的路易斯酸阳离子,其选择性顺序为: $\text{Cs}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Rb}^+ \gg \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+$ 。常温下对 Cs^+ 离子的交换率为 85%。 $3\text{D}-[(\text{Me})_2\text{NH}_2]_2[\text{GeSb}_2\text{S}_6]$ 是首例报道的三维手性微孔主族-铋异金属硫化物,该化合物对碱金属离子具有离子交换能力。研究表明,该化合物孔道中的二甲胺离子可以对水溶液中的碱金属 Cs^+ 、 Rb^+ 、 K^+ 、 Na^+ 离子进行交换,尤其是对 Cs^+ 离子有强的离子交换能力(常温下,交换率为 93%)和高的选择性。并且离子交换后其光学带隙发生了明显的红移(图 6)。这些对 Cs^+ 有良好离子交换能力的硫属化物,在处理核废液中的放射性 Cs^+ 离子方面具有潜在的应用。此外,含甲胺离子的三维手性异金属硫化物 $3\text{D}-[\text{NH}_3\text{CH}_3]_4[\text{In}_4\text{Sb}_9\text{S}_9\text{SH}]$ ^[29] 对 Rb^+ 离子具有高的离子

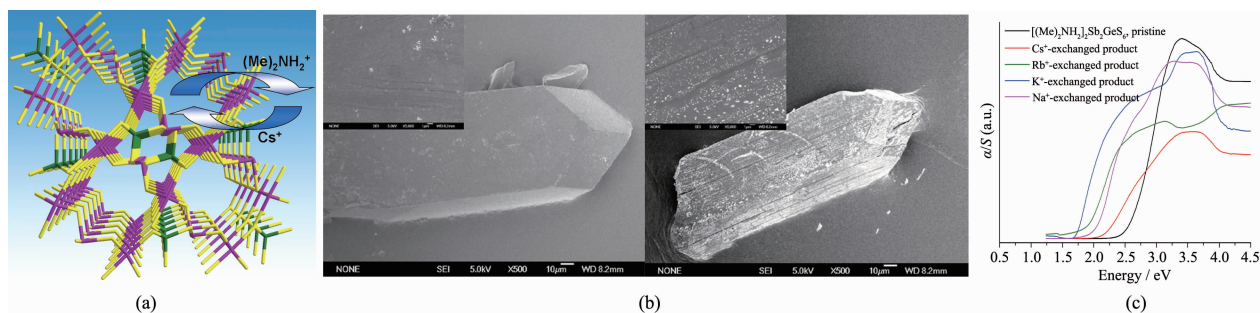


图 6 (a) $[(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2][\text{GeSb}_2\text{S}_6]$ 化合物 Cs^+ 离子交换示意图; (b) Cs^+ 离子交换前后晶体照片; (c) 化合物离子交换前后的紫外可见吸收光谱图

Fig.6 (a) Sketch map of $[(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2][\text{GeSb}_2\text{S}_6]$ compound for Cs^+ -exchange; (b) SEM images of the pristine compound (left) and the Cs^+ -exchanged product (right); insets are the magnified images of the surfaces of the crystals; (c) Optical absorption spectra of $[(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2][\text{GeSb}_2\text{S}_6]$ and the Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ -exchanged products for the single ion-exchange experiments

交换能力, 70°C 下交换率为 82.5%, 其结构中的孔道在离子交换前后具有柔性响应。

4.2 光催化性能

硫属化物与氧化物相比具有较低的带隙, 对可见光的吸收利用更加充分。研究表明, 多元金属硫化物如 $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{S}$ ^[43]、 $\text{AGa}_2\text{In}_3\text{S}_8$ ($\text{A}=\text{Cu}$ or Ag)^[44] 等可以通过调节其组成来调控能带结构, 使其吸收边红移, 实现对可见光的最佳响应, 进而提升光催化反应的性能, 为可见光催化剂的可控合成带来了曙光, 成为当今硫属化物光催化剂的研究热点。2005 年, Feng 研究小组^[45]报道的金属硫属空旷骨架结构具有光解水制氢活性, 开创了含有机的金属硫属化物在光催化性能上的研究。含有机的空旷的硫属骨架结构与纯无机的金属硫化物致密相相比, 不仅可以减少光致电子空穴对的复合, 还可以结合光敏剂。最近, 我们在含有机的锑基主族异金属硫属化合物的光催化性能研究方面有所进展, 如 $2\text{D}-[(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2]\text{In}_2\text{Sb}_2\text{S}_{7-x}\text{Se}_x$ ($x=0, 2.20, 4.20, 7$) 系列化合物在紫外光和可见光激发下可光催化降解有机染料甲基橙(MO)。通过调节化合物中 S/Se 的比例, 可以调控其光催化性能; 化合物随 Se 的比例的升高, 逐渐从紫外光响应转变为可见光响应^[28]。

4.3 光学性质

金属硫属化物是一类重要的半导体光学材料, 对金属硫属化物功能材料的带隙和能带结构进行调控的两个重要途径分别是改变组分和调节结构。比如, 在有机杂化的 Ge-Sb-S 基异金属硫化物体系中, 含过渡金属有机胺络合物的 Ge-Sb-S 化合物的带隙 ($2\text{D}-[\text{M}(\text{en})_3][\text{GeSb}_2\text{S}_6]$ ($\text{M}=\text{Ni}: 2.05\text{ eV}$, $\text{Co}: 2.10\text{ eV}$,

$\text{Mn}: 2.10\text{ eV}$), $2\text{D}-[\text{Co}(\text{dien})_2][\text{GeSb}_4\text{S}_{10}]: 2.36\text{ eV}$ ^[31-33]) 相对于含有机胺和主族金属有机胺络合物的化合物的带隙发生了明显的红移 ($0\text{D}-[(\text{Me}_2\text{NH}_2)_6](\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{S}_7)(\text{Ge}_4\text{S}_{10}): 2.82\text{ eV}$, $1\text{D}-[(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2][\text{DabcoH}][\text{Ge}_2\text{Sb}_3\text{S}_{10}]: 2.64\text{ eV}$, $2\text{D}-[\text{Ge}(\text{en})][\text{GeSb}_2\text{S}_6]: 2.49\text{ eV}$, $3\text{D}-[(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2][\text{GeSb}_2\text{S}_6]: 2.62\text{ eV}$ ^[30,31-33]), 这可能是由于过渡金属离子的 d 电子引入的局域态进入了 Ge-Sb-S 的禁带, 使材料的带隙变窄^[46]。再如, 具有相同层状结构、不同组成的 In-Sb-S/Se 固溶体化合物 $2\text{D}-[(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2][\text{In}_2\text{Sb}_2\text{S}_{7-x}\text{Se}_x]$ ($x=0, 2.20, 4.20, 7$), 随着 Se 的比例的增加, 其带隙分别对应为 2.31、1.93、1.78、1.61 eV, 发生了明显的红移。此外, 通过离子交换可以将不同成分、不同比例的无机离子引入结构中, 也可以达到对化合物带隙的调控。一个显著的例子是 $3\text{D}-[(\text{Me}_2\text{NH}_2)_2][\text{GeSb}_2\text{S}_6]$ 化合物^[30], 其带隙为 2.62 eV, Cs^+ 、 Rb^+ 、 K^+ 、 Na^+ 离子交换后带隙分别为 2.16、1.90、1.70、2.05 eV (图 6c), 带隙发生了明显的红移, 这可能是小的碱金属离子与无机硫属骨架中的 S 的相互作用强于模板 $[(\text{Me}_2\text{NH}_2)]^+$ 离子。而 Na^+ 离子交换后带隙高于 Rb^+ 、 K^+ 离子是因为 Na^+ 离子低的交换率。同样地, 在含有机胺阳离子的 In-Sb-S 基化合物 $3\text{D}-[\text{NH}_3\text{CH}_3]_4[\text{In}_4\text{Sb}_5\text{S}_9\text{SH}](3.06\text{ eV})$ 交换 Rb^+ 离子 (2.97 eV) 后带隙也发生了红移^[29]。

5 小 结

利用溶剂热合成方法, 将四面体构型的主族金属离子 (如 Ga^{3+} 、 In^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Sn^{4+}) 与 $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Q}_n$ ($\text{Q}=\text{S}$, Se ; $n=3, 4$) 不对称配位多面体组合, 在不同构型和功能的有机组分作用下, 可以形成结构新颖多样的有机杂

表 1 有机杂化锑基主族异金属硫属化物总结

Table 1 Summary of organic hybrid main-group heterometallic chalcogenides based on antimony

Compounds	Space group	D.	Reactants	Solvent	Temp. / °C
Ga-Sb-Q					
[Ni(en) ₃][Ga ₂ Sb ₂ S ₇] ^[18]	<i>P2₁/c</i>	2	Ga+Sb+S+NiCl ₂ ·6H ₂ O	en	190
[(Me) ₂ NH ₂] ₂ [Ga ₂ Sb ₂ S ₇] ^[18]	<i>P2₁/c</i>	2	Ga+Sb+S	Dabco+DMF	190
[enH ₃][Ga ₂ Sb ₂ S ₇]·en ^[19]	<i>P2₁/c</i>	2	Ga ₂ O ₃ +Sb+S	py+en	190
[puH] ₂ [Ga ₂ Sb ₂ S ₇] ^[19]	<i>P2₁</i>	2	Ga ₂ O ₃ +Sb+S	py+1,3-dap	190
[(Me) ₂ NH ₂] ₂ [Ga ₂ Sb ₂ S ₇]·H ₂ O ^[21]	<i>P2₁</i>	2	Ga ₂ S ₃ +Sb ₂ S ₃ +S	(Me) ₂ NH·H ₂ O	155
[Haep] ₄ [Ga ₂ Sb ₂ S ₇] ^[20]	<i>P2₁2₁2₁</i>	2	Ga+Sb+S	aep	170
In-Sb-Q					
[M(dien) ₂] ₂ In ₂ Sb ₄ S ₁₁ (M=Co, Ni) ^[22-23]	<i>P1̄</i>	1	In+S+Sb+Ni/Co	dien+H ₂ O	180/170
[Ni(en) ₃][InSbS ₄] ^[27]	<i>R3c</i>	1	Sb+In+S+NiCl ₂ ·6H ₂ O	en	190
[Ni(dien) ₂] ₂ (In ₂ Sb ₂ S ₉) ₂ ·2H ₂ O ^[22]	<i>Pbcn</i>	2	In+S+Sb+Ni	dien	160
[Me ₂ NH ₂] ₂ In ₂ Sb ₂ S _{7-x} Se _x (x=0, 2.20, 4.20, 7) ^[28]	<i>C2/c</i>	2	In ₂ S ₃ +Sb ₂ S ₃ +S/Se	DMF+N ₂ H ₄ ·H ₂ O	160
[Ni(en) ₃][In ₂ Sb ₂ S ₇] ^[24]	<i>P2₁/c</i>	2	In+S+Sb+Ni	en+H ₂ O	170
[(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂] ₂ In ₂ Sb ₆ S ₁₉ ·1.45H ₂ O ^[14]	<i>C2/m</i>	2	In ₂ S ₃ +Sb ₂ S ₃ +S	dpa+H ₂ O	160
[M(dap) ₃] ₂ InSb ₃ S ₇ (M=Co, Ni) ^[25]	<i>P2₁/c</i>	3	In+S+Sb+Co/Ni	1,2-dap+H ₂ O	170
[(Co(en) ₃)] ₃ (en)In ₆ Sb ₆ S ₂₁ ·H ₂ O ^[26]	<i>C2/c</i>	3	In+S+Sb ₂ S ₃ +Co	en	170
[(Ni(en) ₃)] ₃ (en)In ₆ Sb ₆ S ₂₁ ^[24]	<i>C2/c</i>	3	In+S+Sb+Ni	en	170
[NH ₃ CH ₃] ₄ [In ₄ Sb ₂ S ₉ SH] ^[29]	<i>P2₁3</i>	3	In ₂ S ₃ +Sb ₂ S ₃ +S	CH ₃ NH ₂ ·C ₂ H ₅ OH+C ₂ H ₅ OH	160
Ge-Sb-Q					
[Me ₂ NH ₂] ₄ [(Ge ₂ Sb ₂ S ₇)(Ge ₄ S ₁₀)] ^[31]	<i>P1̄</i>	0	GeO ₂ +Sb+S	DMF	160
[(Me) ₂ NH ₂] ₂ [DabcoH] ₂ [Ge ₂ Sb ₃ S ₁₀] ^[31]	<i>C2</i>	1	GeO ₂ +Sb+S	DMF+Dabco	160
[M(en) ₃][GeSb ₂ S ₆](M=Ni, Co) ^[31]	<i>Pbca</i>	2	GeO ₂ +Sb+S+NiCl ₂ ·6H ₂ O/ Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	en	160
[Ge(en) ₃][GeSb ₂ S ₆] ^[33]	<i>Pbca</i>	2	GeO ₂ +Sb ₂ S ₃ +S	en	190
[Co(dien) ₂] ₂ GeSb ₄ S ₁₀ ^[32]	<i>Pbca</i>	2	GeO ₂ +Sb+S+Co	dien	170
[Mn(en) ₃][GeSb ₂ S ₆] ^[32]	<i>Pbca</i>	2	GeO ₂ +Sb+S+Mn	en	170
[(Me) ₂ NH ₂] ₂ [GeSb ₂ S ₆] ^[30]	<i>P4₁2₁2</i>	3	GeO ₂ +Sb+S	DMF	160
L-In-Sb-S					
{[In(C ₆ H ₁₄ N ₂) ₂] ₂ Sb ₄ S ₈ Cl ₂] ^[34]	<i>C2/c</i>	0	InCl ₃ +S+Sb	1,2-cyclohexanediamine	190
[Co(tren)InSbS ₄] ^[24]	<i>P2₁/c</i>	2	In+S+Sb+Co	tren	160
L-La-Sb-Sn-S					
[La(en) ₄ SbSnS ₅] ₂ ·0.5H ₂ O ^[35]	<i>P2₁/n</i>	0	Sb+Sn+S+La(CH ₃ COO) ₃ ·5H ₂ O	en	160

Abbreviations: en=ethylenediamine; Dabco=triethylenediamine; dien=diethylenetriamine; aep=*N*-(2-aminoethyl)piperazine; tren=tris(2-aminoethyl)amine; py=pyridine; DMF=*N,N'*-dimethylformamide; 1,3-dap=1,3-propanediamine; 1,2-dap=1,2-propanediamine.

化锑基主族异金属硫属化物(表 1)。在该体系中,有机组分应用较多的是有机胺,有机胺可以作为反应媒介,也可以作为反应物,以阳离子、通过螯合作用与金属离子形成络合物、中性分子模板、有机配体等形式进入结构。有机组分可以扮演结构导向剂、模板、电荷补充剂,甚至是配体等角色。在这些有机组分的作用下,可以获得从金属硫属簇到三维微孔结构的异金属硫属化物;利用 Sb³⁺离子的孤对电子、手性金属有机胺的诱导效应可以形成非心、手性结

构。特别值得关注的是,这一体系中发现了许多新颖的异金属硫属次级结构单元,如假的半立方烷 {In₂SbS₈}、环状的 {In₂SbS₈}、四核的 {M₂Sb₂S₉} (M=Ga, In)、四核的 {M₂Sb₂Q₁₀} (M=In, Q=S, Se; M=Sn, Q=S)、十一核的 {In₅Sb₆S₂₄}、三核的 {GeSb₂S_n} (n=7~9)、四核的 {Ge₂Sb₂S₇} (图 7)。这些新颖的异金属硫属次级结构单元为构筑新型的金属硫属化物提供了新的结构建筑块。更为有意义的是其中一些含有机的锑基主族异金属硫属化物已在离子交换和光催化方面表现

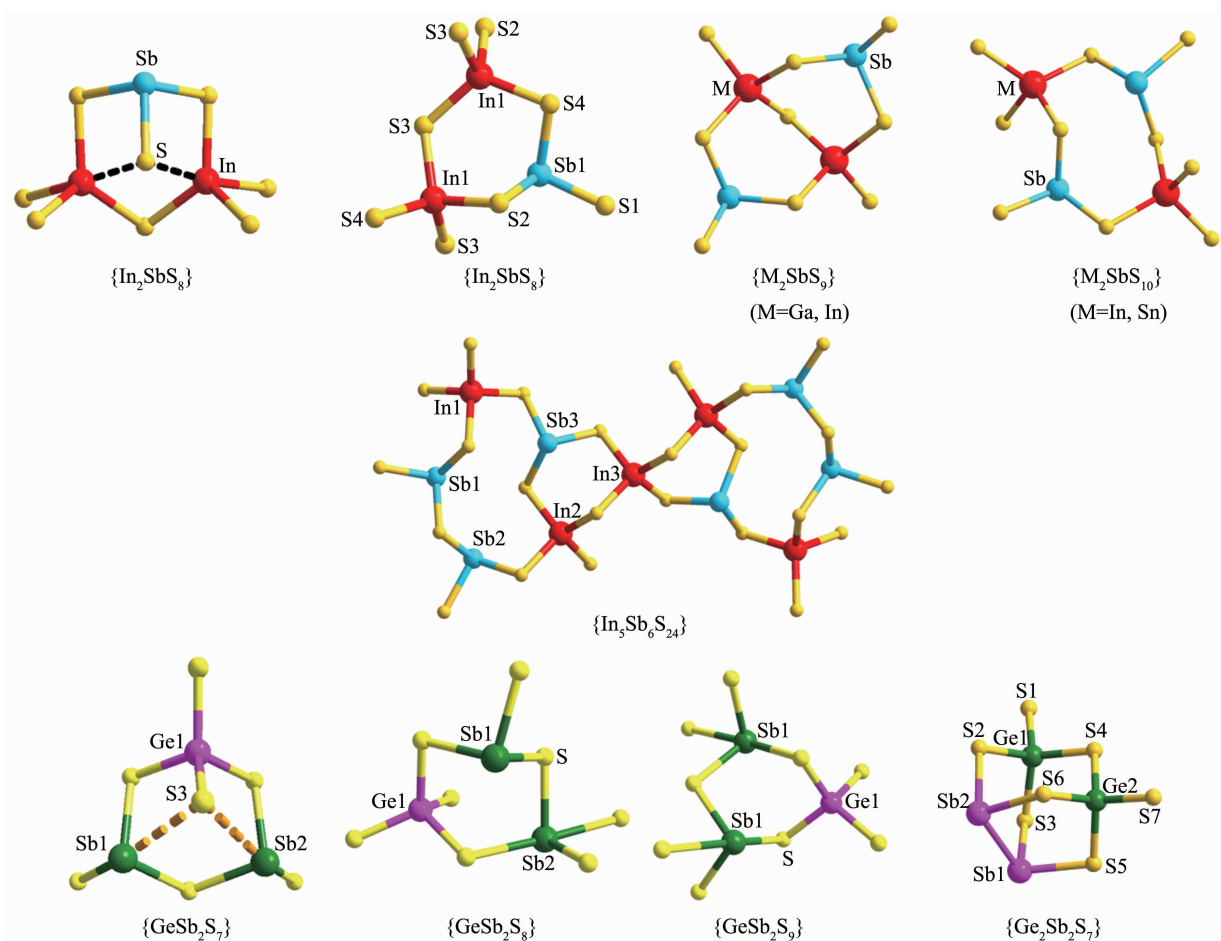


图 7 新颖的铋基主族异金属硫属次级结构单元: 假的半立方烷 $\{\text{In}_2\text{SbS}_8\}$ ^[22-23]、环状的 $\{\text{In}_2\text{SbS}_8\}$ ^[27]、四核的 $\{\text{M}_2\text{Sb}_2\text{S}_9\}$ ($\text{M}=\text{Ga}$ ^[18]、 In ^[25])、 $\{\text{M}_2\text{Sb}_2\text{Q}_{10}\}$ ($\text{M}=\text{In}$, $\text{Q}=\text{S}$ 、 Se)^[28]、($\text{M}=\text{Sn}$, $\text{Q}=\text{S}$)^[35]、十一核的 $\{\text{In}_5\text{Sb}_6\text{S}_{24}\}$ ^[14]、三核的 $\{\text{GeSb}_2\text{S}_7\}$ ^[32]、三核的 $\{\text{GeSb}_2\text{S}_8\}$ ^[31-33]、三核的 $\{\text{GeSb}_2\text{S}_9\}$ ^[30]、四核的 $\{\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{S}_7\}$ ^[31]

Fig.7 Novel M-Sb-Q ($\text{M}=\text{Ga}$, In , Ge , Sn) heterometallic chalcogenido secondary building units: pseudosemicube-like $\{\text{In}_2\text{SbS}_8\}$ ^[22-23]、ring-like $\{\text{In}_2\text{SbS}_8\}$ ^[27]、tetranuclear $\{\text{M}_2\text{Sb}_2\text{S}_9\}$ ($\text{M}=\text{Ga}$ ^[18], In ^[25]); $\{\text{M}_2\text{Sb}_2\text{Q}_{10}\}$ ($\text{M}=\text{In}$, $\text{Q}=\text{S}$, Se)^[28], ($\text{M}=\text{Sn}$, $\text{Q}=\text{S}$)^[35]; hendecanuclear $\{\text{In}_5\text{Sb}_6\text{S}_{24}\}$ ^[14]; trinuclear $\{\text{GeSb}_2\text{S}_7\}$ ^[32], trinuclear $\{\text{GeSb}_2\text{S}_8\}$ ^[31-33], trinuclear $\{\text{GeSb}_2\text{S}_9\}$ ^[30], tetranuclear $\{\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{S}_7\}$ ^[31]

出了优良的性能,为此类材料提供了潜在的应用前景。另外,铋基主族异金属硫属化物气凝胶的研究虽然刚刚兴起,但已在气体吸附分离方面表现出了良好的性能。

6 展 望

尽管目前已成功合成了一些有机杂化铋基主族异金属硫属化物,并且在性能研究上取得了一些进展。但是相对而言,该体系的研究尚处于起步阶段:(i) 所获得的化合物有限,如 M-Sb-Se ($\text{M}=\text{Ge}$ 、 Ga 、 Sn) 基等有机杂化金属硫属化物还未见报道,有机组分作为配体调控结构和性质的研究几乎未见。(ii) 对此类化合物的制备仍然不成熟,存在一定的盲目

性和不可控制性。(iii) 性能研究较少,仅见离子交换性能、光催化性能和发光性能研究。离子交换研究仅限于在对碱(土)金属离子交换,对重金属离子如 Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等的交换性能有待开发;光催化性能研究仅限于降解有机染料,光催化水解制氢有待研究。(iv) 铋基主族异金属硫属化物气凝胶具有良好的气体吸附分离性能,但研究报道相对较少,有待进一步拓展。

因此,今后需要总结合成规律,充分利用有机组分对结构的强大调控作用,合成更多结构新颖的有机杂化铋基主族异金属硫属化物。除传统的水热和溶剂热合成法之外需开拓新的合成方法,如离子热合成法、微波合成前驱体等。进一步探索新颖的

异金属组合,构建新颖的结构建筑块;以小分子有机胺等作为结构导向剂,构建组成新颖的金属硫属层状、三维微孔材料,重点研究其离子交换性能。利用15族元素(As(III)、Sb(III))的孤对电子诱导效应,合成非中心对称或手性结构的化合物,在铁电和非线性光学研究方面有所进展。对所获得的大孔材料进行光催化水解制氢、气体吸附分离方面的研究。对有机配位的异金属硫属化合物通过改变和调节有机组分的构型和功能,实现对本体材料的带隙和能带结构的调控,在量子限域效应和光电性质方面有所探索。进一步拓展镉基主族异金属硫属化合物多孔气凝胶体系,开拓其气体吸附分离、催化性能等应用。总之,该体系是一个值得继续开拓的新兴研究领域。

参考文献:

- [1] Huang X Y, Li J, Fu H X. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,**122**(36): 8789-8790
- [2] Huang X Y, Li J, Zhang Y, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**(23):7049-7055
- [3] Huang X Y, Li J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**,**129**(11):3157-3162
- [4] Ki W, Li J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**,**130**(26):8114-8115
- [5] Yao W T, Yu S H, Pan L, et al. *Small*, **2005**,**1**(3):320-325
- [6] Todorov T K, Reuter K B, Mitzi D B. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**(20):E156-E159
- [7] Deng Z X, Li L B, Li Y D. *Inorg. Chem.*, **2003**,**42**(7):2331-2341
- [8] Zhao F H, Su Q, Xu N S, et al. *J. Mater. Sci.*, **2006**,**41**(5): 1449-1454
- [9] Stephan H-O, Kanatzidis M G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**,**118**(48):12226-12227
- [10] Sheldrick W S, Wachhold M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**,**36**:206-224
- [11] Sheldrick W S, Wachhold M. *Coord. Chem. Rev.*, **1998**,**176**: 211-322
- [12] Seidlhofer B, Antonova E, Wang J, et al. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2012**,**638**(15):2555-2564
- [13] Zhou J, Dai J, Bian G Q, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**,**253**(9-10):1221-1247
- [14] Ding N, Kanatzidis M G. *Chem. Mater.*, **2007**,**19**(16):3867-3869
- [15] LIN Zhi-En(林之恩), YANG Guo-Yu(杨国昱), *Chin. J. Struct. Chem.(Jiegou Huaxue)*, **2004**,**23**(12):1388-1398
- [16] Feng P Y, Bu X H, Zheng N F. *Acc. Chem. Res.*, **2005**,**38**(4):293-303
- [17] Li H, Laine A, O'Keeffe M, et al. *Science*, **1999**,**283**(5405): 1145-1147
- [18] Feng M L, Xie Z L, Huang X Y. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**(9): 3904-3906
- [19] KONG De-Nian(孔德年), FENG Mei-Ling(冯美玲), YE Dong(叶冬), et al. *Chin. J. Struct. Chem.(Jiegou Huaxue)*, **2010**,**629**(6):905-913
- [20] Lin Z E, Bu X H, Feng P Y. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2010**,**132**(3):328-334
- [21] Kanatzidis M G, Ding N. *Nat. Chem.*, **2010**,**2**(3):187-191
- [22] Zhou J, Yin X H, Zhang F. *Inorg. Chem.*, **2010**,**49**(20):9671-9676
- [23] Liu X. *Inorg. Chem. Commun.*, **2011**,**14**(2):437-439
- [24] Zhou J, Liu X, An L T, et al. *Dalton Trans.*, **2013**,**42**:1735-1742
- [25] Zhou J, An L, Zhang F. *Inorg. Chem.*, **2011**,**50**(2):415-417
- [26] Zhou J, An L. *CrystEngComm*, **2011**,**13**(19):5924-5928
- [27] Feng M L, Li P X, Du K Z, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**(26):3881-3885
- [28] Wang K Y, Feng M L, Kong D N, et al. *CrystEngComm*, **2012**,**14**(1):90-94
- [29] Wang K Y, Feng M L, Li J R, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**:1709-1715
- [30] Feng M L, Kong D N, Xie Z L, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**,**47**(45):8623-8626
- [31] Feng M L, Xiong W W, Ye D, et al. *Chem. Asian J.*, **2010**,**5**(8):1817-1823
- [32] Zhou J, An L, Liu X, et al. *Dalton Trans.*, **2011**,**40**(43): 11419-11424
- [33] Powell A V, Mackay R. *J. Solid State Chem.*, **2011**,**184**(12): 3144-3149
- [34] Quiroga-Gonzalez E, Nather C, Bensch W. *Solid State Sci.*, **2010**,**12**(7):1235-1241
- [35] Feng M L, Ye D, Huang X Y. *Inorg. Chem.*, **2009**,**48**(17): 8060-8062
- [36] Bag S, Trikalitis P N, Chupas P J, et al. *Science*, **2007**,**317**(5837):490-493
- [37] Bag S, Arachchige I U, Kanatzidis M G. *J. Mater. Chem.*, **2008**,**18**(31):3628-3632
- [38] Wachhold M, Rangan K K, Billinge S J L, et al. *Adv. Mater.*, **2000**,**12**(2):85-91
- [39] Trikalitis P N, Rangan K K, Bakas T, et al. *Nature*, **2001**,**410**(6829):671-675
- [40] Bag S, Kanatzidis M G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132**(42): 14951-14959
- [41] Kanatzidis M G, Manos M J. *Chem. Eur. J.*, **2009**,**15**(19): 4779-4784
- [42] Manos M J, Chrissafis K, Kanatzidis M G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**,**128**(27):8875-8883
- [43] Kudo A, Sekizawa M. *Catal. Lett.*, **1999**,**58**(4):241-243
- [44] Kaga H, Saito K, Kudo A. *Chem. Commun.*, **2010**,**46**(21): 3779-3781
- [45] Zheng N, Bu X, Vu H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**,**44**:5299-5303
- [46] Yu X H, Hou T J, Sun X H, et al. *ChemPhysChem*, **2012**,**13**(6):1514-1521