

CYCU-3 孔内合成聚吡咯及其电导性能表征

周盈汐 王会锋 孙福兴*

(吉林大学无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

摘要: 以具有一维介孔孔道的金属有机框架材料 CYCU-3 作为主体材料, 采用碘氧化法在其孔道内进行了吡咯的聚合反应, 从而得到了复合材料 PPy@CYCU-3。利用粉末 X 射线衍射、扫描电镜、热重、红外、荧光光谱等对 CYCU-3、吸附吡咯后的 Py@CYCU-3 以及孔内聚合后的复合材料 PPy@CYCU-3 进行了表征, 证明了孔内聚合的成功进行, 而且在聚合过程中, CYCU-3 基本保持了结构的稳定, 形貌也未发生改变。而且, PPy@CYCU-3 复合材料是具有多孔性和电导性的多功能材料。氮气吸附表明该材料为典型的微孔材料, 其 BET 比表面积为 $420 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。电导测试表明该材料的电导率为 $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 高于 CYCU-3 的电导率 ($\sigma \approx 10^{-13} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 6 个数量级, 是一种半导体材料。

关键词: 金属有机框架材料; 孔内聚合; 电导

中图分类号: TB33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2019)11-2095-06

DOI: 10.11862/CJIC.2019.238

Synthesis and Conductivity of Polypyrrole in CYCU-3

ZHOU Ying-Xi WANG Hui-Feng SUN Fu-Xing*

(State Key Lab of Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: Using a metal-organic framework (MOF) called CYCU-3 with one-dimensional (1D) mesoporous channels as the host material, the polymerization of pyrrole was carried out in the pores by iodine oxidation method to obtain the composite material PPy@CYCU-3. Powdered X-ray diffraction (PXRD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetry (TG), infrared (IR), fluorescence spectroscopy, etc. were used to characterize the synthesized CYCU-3, Py@CYCU-3 which is obtained after adsorption of pyrrole and PPy@CYCU-3 in pores. It is demonstrated that the polymerization in the pores was successful. In addition, CYCU-3 remained structurally stable and its morphology did not change during the polymerization. The composite PPy@CYCU-3 is multifunctional material with porosity and electrical conductivity. Nitrogen adsorption measurement indicated that the material was a typical microporous material with a BET specific surface area of $420 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Conductivity tests indicate that the material has a conductivity of $10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, which is six orders of magnitude higher than the conductivity of CYCU-3 ($\sigma \approx 10^{-13} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) and it is a semiconductor material.

Keywords: metal-organic frameworks; composites; conductivity

收稿日期: 2019-09-15。收修改稿日期: 2019-09-27。

国家自然科学基金(No.21871105, 21531003, 21501064)资助项目。

*通信联系人。E-mail: fxsun@jlu.edu.cn

0 引言

金属有机框架材料是近二十几年来发展起来的一种晶态的多孔材料,其结构是由金属离子或金属簇中心与具有多个配位基团相互连接而形成的多孔配位聚合物^[1-3]。由于它们在发展的过程中表现出了很强的结构可设计性、可修饰性、可裁剪性和可调控性,引起了人们广泛的注意^[4-7]。人们利用金属有机框架的这些特点,开发了它们在多领域的应用,包括:气体存储^[8-9]、小分子分离^[10-12]、催化^[13-14]、传感^[15-16]、荧光^[17-18]、生物成像和药物传输^[19-20]以及电化学应用^[21-22]等。由于金属有机框架结构的特点,其缺乏有效的电子传导途径,所以这类材料通常是绝缘材料,限制了它们在这方面的相关应用^[23]。另一方面,作为一种多孔材料而且合成方法简单多样,金属有机框架材料很容易与其他多功能材料进行复合。

利用多孔材料的孔道合成聚合物材料,可以为多孔材料带来新的多功能性质,还可以改变聚合物材料的形态,增强它们的应用潜力^[24]。与其他多孔材料相比,金属有机框架作为晶态材料,孔道更加有序,有利于复合材料的设计与合成^[25]。与传统晶态微孔材料沸石相比,金属有机框架材料的孔道可以更大,也更有利于在孔道内合成聚合物。

聚吡咯是一种常见的导电聚合物材料,其合成简便,在空气中很稳定,在电池、电容器、驱动器、光电电池以及生物传感等很多领域具有潜在的应用能力^[26]。聚吡咯在聚合的过程中,很容易产生支链和交联,使其加工性受到限制^[27]。我们选择了一个具有介孔尺寸的金属有机框架材料 CYCU-3 作为主体材料,并在其孔道内成功合成了聚吡咯。通过表征,我们发现 CYCU-3 在合成过程中基本保持了结构的稳定,形貌也未发生改变。气体吸附和电导测试,复合材料 PPy@CYCU-3 是一种具有多孔性和电导性的多功能材料。

1 实验部分

1.1 试剂

九水合硝酸铝, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AR 级, 国药集团化学试剂有限公司; 4,4'-二苯乙烯二甲酸, 全称(4,4'-stilbenedicarboxylic acid, H_2SDC), AR 级, 萨恩化学技术有限公司; N,N -二甲基甲酰胺, DMF, AR 级, 北京化工厂; 吡咯, 全称(pyrrole, Py), AR 级, 萨恩化学技术有限公司; 碘单质, I_2 , AR 级, 天津市福晨

化学试剂厂; 环己烷, cyclohexane, AR 级, 北京化工厂。

1.2 样品制备与实验方法

首先在文献^[28]的基础上制备 CYCU-3 材料, 具体过程如下: 称取金属源九水合硝酸铝(0.176 g, 0.4 mmol)和 4,4'-二苯乙烯二甲酸(0.107 g, 0.4 mmol), 并将它们溶解到 10 mL N,N -二甲基甲酰胺中。然后将 0.175 mL 的甲酸加入到溶液中, 待混合均匀后转移至 20 mL 反应釜中。反应釜在 180 °C 的烘箱中反应 3 d 后, 冷却至室温, 分别用 N,N -二甲基甲酰胺和无水甲醇清洗数次, 将得到的产品在 120 °C 真空干燥 5 h 后备用。

称取制备的 CYCU-3 产品 0.20 g, 经过 3 次无水甲醇交换溶剂后, 在 120 °C 条件下真空活化 3 h。加入 1 mL 吡咯, 浸泡 CYCU-3 大约 10 min 后, 抽真空除去材料表面多余的吡咯, 然后加入 I_2 /环己烷溶液, 在 -16 °C 反应 48 h, 旋蒸除去多余的 I_2 /环己烷溶液, 将固体于 120 °C 干燥 3 h 后得到复合材料 PPy@CYCU-3。

1.3 测试与表征

样品的晶相分析采用日本 Rigaku 公司 D/max 2500 型的 X 射线粉末衍射仪(PXRD)进行表征, 测试条件如下: $\text{Cu K}\alpha$ 靶, 靶电压为 50 kV, 靶电流为 200 mA, 扫描范围为 4°~40°, 步长为 0.02°, 扫描速度为 6°·min⁻¹。样品的形貌采用 JEOL JEM6700 型扫描电镜(SEM)进行表征。样品的结构信息采用 IFS 66V/S 的傅里叶变换红外光谱仪(KBr 压片法, 扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹)、美国 TA 公司 Q500 型热分析仪(空气条件下, 室温到 800 °C 温度范围内, 10 °C·min⁻¹ 的加热速率)、FLUOROMAX-4 型荧光光谱仪进行了表征。

CYCU-3 在孔内聚合前后的孔道性质采用 Quantachrome Autosorb iQ2 分析仪进行了表征。测试条件是 77 K 条件下测材料的对氮气的吸附性能。

样品的电导性能采用海辰华有限公司的 CHI600E 型的电化学工作站进行了表征。样品在 20 MPa 的条件下压成直径为 0.16 cm, 厚度为 0.1 cm 的圆片, 在圆片的两面涂上银浆, 晾干后进行测试。所用的测试方法是双探针法, 电导率由以下公式计算得出。

$$\sigma = Id / (AU) = d / (AR)$$

其中 σ : 电导率($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$); I : 通过样品的电流(A); U : 样品两端的电势差(V); R : 样品电阻(Ω); d : 样品圆片的

厚度(cm); A :样品圆片单面的面积(cm^2)。

2 结果与讨论

2.1 合成与材料表征

通过水热法,利用硝酸铝和 4,4'-二苯乙烯二甲酸作为原料可以合成金属有机框架材料 CYCU-3。CYCU-3 的结构是由一维的金属羧基链与配体连接而成的三维结构,可以认为是 MIL-68 的拓展结构。CYCU-3 具有 2 种一维的孔道,一种是六边形,孔径大小约为 $2.8\text{ nm} \times 3.1\text{ nm}$,一种为三角形,孔径大小约为 1.4 nm ,均远大于吡咯的分子尺寸 ($0.43\text{ nm} \times 0.37\text{ nm}$),而且可以容纳氧化剂碘 (分子尺寸约为 $0.41\text{ nm} \times 0.69\text{ nm}$) 的进入。

图 1 给出了活化后的 CYCU-3、Py@CYCU-3 和 PPy@CYCU-3 复合材料的粉末 XRD 衍射图。由图可知,这 3 个图的衍射峰的位置和相对强度相差不大,说明吡咯在 CYCU-3 孔道的聚合过程中,金属有机框架 CYCU-3 的结构并未发生明显的变化。但是,Py@CYCU-3 和 PPy@CYCU-3 复合材料的衍射峰强度有明显的降低,说明在孔内聚合的过程中,主体材料的结晶性虽然有保持,但是有逐渐的降低,可能是因为客体与主体发生了相互作用所导致的。

为了表征材料的形貌,我们对活化后的 CYCU-

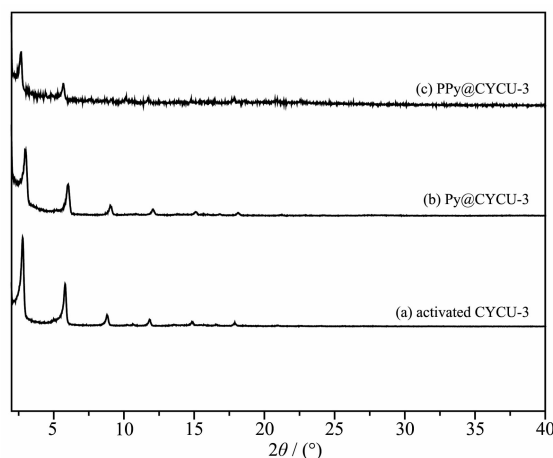
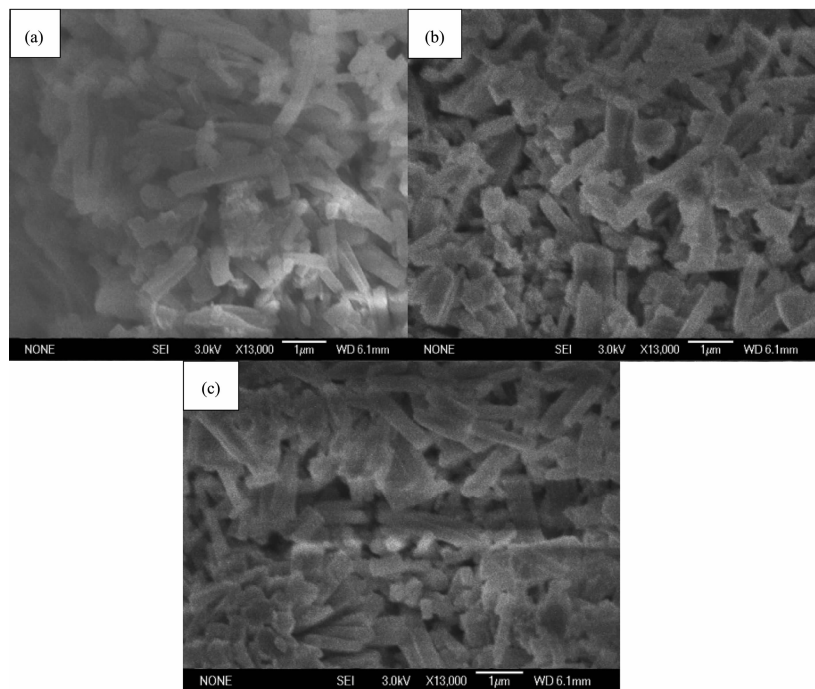


图 1 样品的粉末 XRD 图

Fig.1 PXRD patterns of the samples

3、Py@CYCU-3 和 PPy@CYCU-3 进行了扫描电镜的表征。如图 2 所示,活化后的 CYCU-3 的为长宽比大概为 5:1 的棒状晶体,长度约为 $1\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ 。而 Py@CYCU-3 和 PPy@CYCU-3 的形貌并没有太大的变化,也证明了在孔内聚合的过程中,作为主体的 CYCU-3 的晶体结构得到了较大的保持。而且,在 PPy@CYCU-3 材料的表面比较光滑,没有发现无定形的颗粒或团聚物的出现,说明未反应的吡咯已经被洗掉,而且发生在孔道外面的聚吡咯也被处理。



(a) activated CYCU-3; (b) Py@CYCU-3; (c) PPy@CYCU-3

图 2 样品的扫描电镜照片

Fig.2 SEM images of the samples

如图 3 所示,在 CYCU-3 的失重曲线中,150 °C 之前的失重对应于孔道内的小分子客体,失重率大约 20%。随后去溶剂化的 CYCU-3 缓慢失重,一直到 500 °C 开始急剧分解,直到约 630 °C 分解完全,最后的分解产物应该是 Al_2O_3 。对于 Py@CYCU-3 来说,130 °C 之前的失重对应于吡咯的损失,失重率为 26%,随后开始缓慢的失重,直到 500 °C 开始急剧分解,对应于 CYCU-3 的框架坍塌。而从 PPy@CYCU-3 的失重曲线来看,在 50~250 °C 几乎没有失重,说明孔道内并无小分子客体。随后,复合材料开始失重,并影响了整个骨架的失重曲线,最后完全失重的温度大于在 600 °C。从失重曲线上估计的聚吡咯的失重约为 15%。

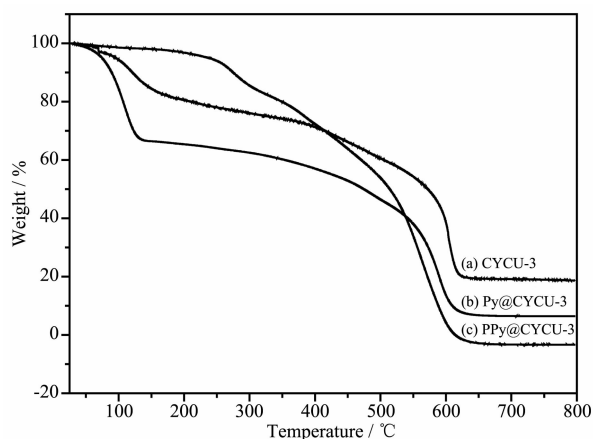


图 3 样品的热重曲线

Fig.3 TGA curves of the samples

图 4 给出了 CYCU-3 和 PPy@CYCU-3 复合材料的红外曲线。由图可见,与 CYCU-3 的谱图的对比, PPy@CYCU-3 复合材料在 875 cm^{-1} 处的吸收峰是由 $=\text{C}-\text{H}$ 键的面外变形振动引起的,在 $1\,039\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于 $=\text{C}-\text{H}$ 键的面内变形振动, $1\,290\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可以归属为 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动, $1\,440$ 和 $1\,544\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可以归属为聚吡咯环的特征振动吸收峰。其中在 $1\,440\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是吡咯环的对称伸缩振动产生的,而 $1\,544\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应于吡咯环的非对称伸缩振动。对红外谱图的分析,我们可以进一步确定孔道内聚吡咯的形成。

CYCU-3 是具有很强的蓝光荧光性能的金属有机框架材料,我们对 CYCU-3 孔内聚合过程中的 Py@CYCU-3 以及最终复合材料 PPy@CYCU-3 进行了荧光性质的测试。如图 5 所示,在波长 377 nm 的光激发下,CYCU-3 在 $400\sim 550\text{ nm}$ 区间有很强的荧

光发射,峰位在 430 和 456 nm 。当吡咯进入 CYCU-3 的孔道后,荧光强度大幅度的减弱,并且发生了发射峰的蓝移,可能是因为吡咯与 CYCU-3 的配体发生了相互作用,引起了源于配体的荧光发生淬灭现象,也进一步证明了吡咯进入了孔道。当吡咯发生聚会后,荧光强度进一步减弱,几乎消失,这也说明了孔道内的吡咯发生了变化。

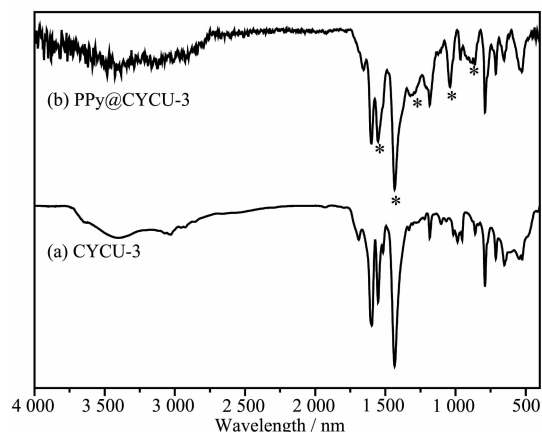


图 4 样品的红外谱图

Fig.4 IR spectra of the samples

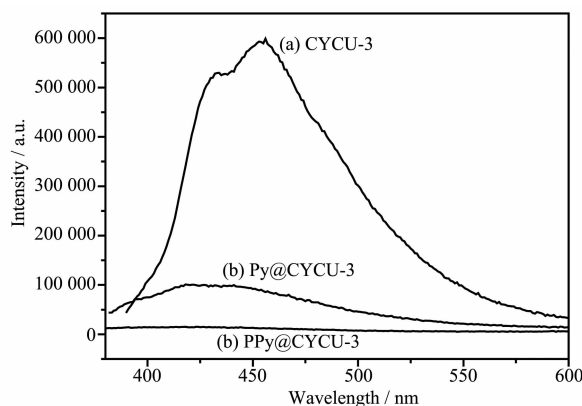


图 5 样品的荧光发射谱图

Fig.5 Fluorescence emission spectra of the samples

2.2 吸附性能

鉴于 CYCU-3 具有介孔尺寸的孔道结构,我们期望通过孔内聚合后仍会具有一定的孔隙结构和吸附能力,从而增强其应用的潜力。图 6 给出了 CYCU-3 在孔内聚合物前后的低温氮气吸附脱附曲线。对于 CYCU-3 吸附过程,氮气在低压区($P/P_0 < 0.5$)快速吸附,达到 $400\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (标准状况下)后进入一个小的平台,在 $P/P_0=0.2$ 附近,吸附曲线又快速上升,并很快达到一个较大的平台,饱和时,氮气的吸附量超过 $1\,000\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (标准状况下)。CYCU-3 表现出了

一个典型的微孔-介孔复合材料的吸附脱附曲线,属于 I 型和 IV 型结合的类型。经计算,CYCU-3 的 BET 比表面积达 $2\,662\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。孔内聚合后的 PPy@CYCU-3 复合材料的吸附过程则属于典型的微孔吸附行为,吸附在低压区快速上升,很快达到一个平台,一直到接近饱和,氮气的吸附量超过 $200\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ (标准状况下),吸附脱附曲线属于典型的 I 型曲线。经计算,PPy@CYCU-3 的 BET 比表面积达 $420\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。分析该结果表明,聚吡咯只是部分填充了 CYCU-3 的孔道,使得 PPy@CYCU-3 复合材料还具有一定的多孔性。

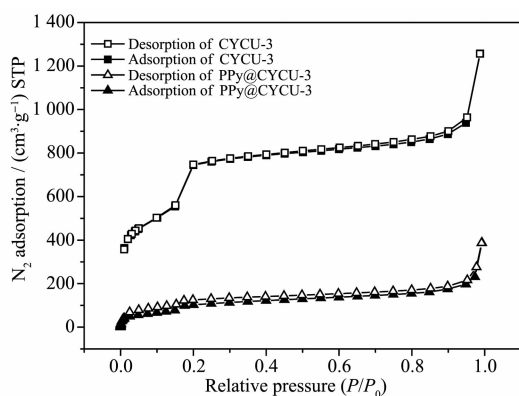


图 6 77 K 下 CYCU-3 和 PPy@CYCU-3 氮气吸附脱附曲线

Fig.6 Nitrogen sorption isotherms of CYCU-3 and PPy@CYCU-3 at 77 K

2.3 电化学性能

如 1.3 所述,我们利用电化学工作站对 CYCU-3 孔内聚合前后的电导性能进行了表征。如图 7 所示,作为主体材料的 CYCU-3 的电导性非常差,电导率

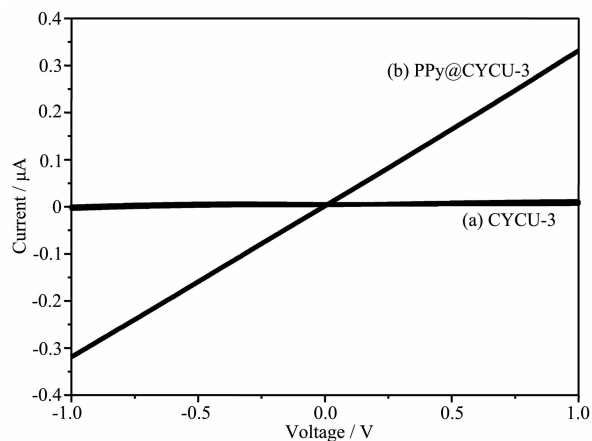


图 7 室温下 CYCU-3 和 PPy@CYCU-3 的 I - V 关系图

Fig.7 I - V plots of CYCU-3 and PPy@CYCU-3 at room temperature

约为 $10^{-13}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,属于绝缘体的范围,这是因为 CYCU-3 本身缺乏电子传导的路径。而在孔内聚合了具有电导性能的吡咯链后,复合材料的电导率大约为 $10^{-7}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,达到了半导体材料的电导范围,与主体材料相比提高了 6 个数量级。

3 结 论

(1) 利用了具有一维介孔孔道的金属有机框架材料 CYCU-3 作为主体材料,采用碘氧化法在其孔道内进行了吡咯的聚合反应,从而得到了复合材料 PPy@CYCU-3。

(2) 利用粉末 X 射线衍射、扫描电镜、热重、红外、荧光光谱等对主体材料 CYCU-3、吸附吡咯后的 PPy@CYCU-3 以及聚合后的复合材料 PPy@CYCU-3 进行了表征,证明了孔内聚合的成功进行,而且在聚合过程中,CYCU-3 基本保持了结构的稳定,形貌也未发生改变。

(3) 通过氮气吸附和电导测试证明,最终得到的 PPy@CYCU-3 复合材料是具有多孔性和电导性的多功能材料,其 BET 比表面积为 $420\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,并且为典型的微孔材料。该多孔复合材料的电导率为 $10^{-7}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,高于 CYCU-3 的电导率($\sigma \approx 10^{-13}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)6 个数量级,是一种半导体材料。因此,通过具有不同功能材料的复合提高了材料的潜在应用价值。

参考文献:

- [1] Li H L, Eddaoudi M, O'Keeffe M, et al. *Nature*, **1999**,**402** (6759):276-279
- [2] Zhang J P, Zhang Y B, Lin J B, et al. *Chem. Rev.*, **2012**,**112** (2):1001-1033
- [3] Kalmutzki M J, Hanikel N, Yaghi O M. *Sci. Adv.*, **2018**,**4** (10):eaat9180
- [4] Ockwig N W, Delgado Friedrichs O, O'Keeffe M, et al. *Acc. Chem. Res.*, **2005**,**38**(3):176-182
- [5] Qiu S L, Zhu G S. *Coord. Chem. Rev.*, **2009**,**253**(23/24):2891-2911
- [6] Li N, Feng R, Zhu J, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2018**,**375**: 558-586
- [7] Chen Z, Hanna S L, Redfern L R, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**,**386**:32-49
- [8] Jia J T, Sun F X, Fang Q R, et al. *Chem. Commun.*, **2011**,**47** (32):9167-9169
- [9] Belmabkhout Y, Bhatt P M, Adil K, et al. *Nat. Energy*, **2018**, **3**(12):1059-1066

- [10]Guo H L, Zhu G S, Hewitt I J, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**,**131**(5):1646-1647
- [11]Jin Z, Zhao H Y, Zhao X J, et al. *Chem. Commun.*, **2010**,**46**(45):8612-8614
- [12]Li J R, Sculley J, Zhou H C. *Chem. Rev.*, **2012**,**112**(2):869-932
- [13]Xiao J D, Jiang H L. *Acc. Chem. Res.*, **2019**,**52**(2):356-366
- [14]Wang H, Rassu P, Wang X, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**,**57**(50):16416-16420
- [15]Koo W T, Jang J S, Kim I D. *Chem*, **2019**,**5**(8):1938-1963
- [16]Zhang Q, Wahiduzzaman M, Wang S, et al. *Chem*, **2019**,**5**(5):1337-1350
- [17]He H M, Sun F X, Borjigin T, et al. *Dalton Trans.*, **2014**,**43**(9):3716-3721
- [18]Pan M, Liao W M, Yin S Y, et al. *Chem. Rev.*, **2018**,**118**(18):8889-8935
- [19]Qiu Q M, Chen H Y, Wang Y X, et al. *Coord. Chem. Rev.*, **2019**,**387**:60-78
- [20]He H M, Han H B, Shi H, et al. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2016**,**8**(37):24517-24524
- [21]Sheberla D, Bachman J C, Elias J S, et al. *Nat. Mater.*, **2017**,**16**(2):220-224
- [22]Yao M S, Lv X J, Fu Z H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**,**56**(52):16510-16514
- [23]Sun L, Campbell M G, Dinca M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**,**55**(11):3566-3579
- [24]WANG Kui(王魁), LEI Jin-Hua(雷金化), NIE He-Ran(聂赫然), et al. *Prog. Chem.*(化学进展), **2015**,**27**(12):1764-1773
- [25]Wang Q X, Zhang C Y. *Macromol. Rapid Commun.*, **2011**,**32**(20):1610-1614
- [26]Xue M Q, Li F W, Chen D, et al. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**(37):8265-8270
- [27]CAI Ben-Hui(蔡本慧), CAO Lei(曹雷), WANG Zhao-Jun(王肇君), et al. *Chemical Technology Market*(化工科技市场), **2010**,**33**(05):11-16
- [28]Lo S H, Chien C H, Lai Y L, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2013**,**1**(2):324-329