



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109957112 B

(45) 授权公告日 2021.04.06

(21) 申请号 201711400422.8

(22) 申请日 2017.12.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109957112 A

(43) 申请公布日 2019.07.02

(73) 专利权人 哈尔滨理工大学
地址 150040 黑龙江省哈尔滨市南岗区学府路52号

(72) 发明人 庞海军 侯艳 马慧媛 张春晶

(51) Int. Cl.
C08G 83/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 101782709 A, 2010.07.21
CN 103990493 A, 2014.08.20
Jing-Quan Sha. New Route towards POM

[6] Catenane Members for Lithium-Ion Batteries.《Crystal Growth & Design》.2017, Xiang Wang, Rui Zhang, [a] Aixiang Tian, and Xiuli Wang.: google scholar, Ag and trz and POM.《Journal of Inorganic and General Chemistry》.2015, 第641卷(第10期), 1718-1721.

Sha J , Zhu P , Yang X , et al. Polyoxometalates Templated Metal Ag-Carbene Frameworks Anodic Material for Lithium-Ion Batteries.《Inorganic Chemistry》.2017, 11998-12002.

Xiaofei Kuang. Assembly of a metal-organic framework.《NATURE CHEMISTRY》.2010, 第2卷461-465.

审查员 吕婧

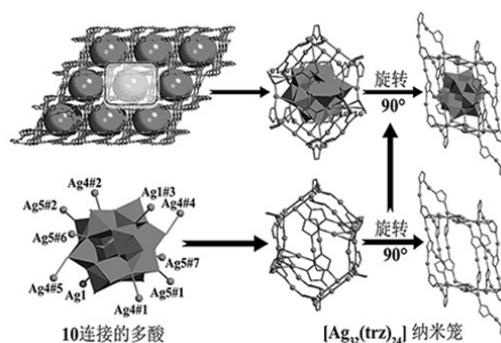
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种多酸为模板的32核银纳米笼材料及其制备方法

(57) 摘要

一种多酸为模板的32核银纳米笼材料及其制备方法, 它涉及一种32核银-三氮唑纳米笼多酸基晶体材料。本发明的目的是解决现有高核多酸基纳米笼晶态杂化材料合成难度大的问题, 而提供一种简单易行的合成方法。多酸为模板的32核银纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料的化学式为 $[(\text{trz})_6\text{Ag}_{10}][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 。制备方法: 将硅钨酸、硝酸银溶解到去离子水中, 再加入1H-1,2,4-三氮唑-3-羧基, 得到反应液; 将反应液的pH值调至2.92, 再在120℃下反应4天, 再降至室温。本发明可获得一种32核银纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料。



1. 一种多酸为模板的32核银纳米笼多酸基金属有机框架晶体材料,其特征在于:所述晶体材料具有Ag-trz构筑的 $[Ag_{32}(trz)_{24}]$ 纳米笼结构,Keggin型多酸作为十齿连接的模板剂嵌在笼中;所述晶体材料单胞化学式为 $[(trz)_6Ag_{10}][SiW_{12}O_{40}]$,其中,trz为三氮唑;晶系为单斜晶系;空间群为 $P2(1)/n$;单胞参数为 $a=90, \beta=91.2630(10), \gamma=90, a=12.4231(6) \text{ \AA}, b=12.0036(6) \text{ \AA}, c=18.8994(9) \text{ \AA}, Z=8$ 。

2. 一种多酸为模板的32核银纳米笼多酸基金属有机框架晶体材料的制备方法,其特征在于一种多酸为模板的32核银纳米笼多酸基金属有机框架晶体材料的制备方法按以下步骤完成的:

一、制备pH值为2.92的反应液:将硅钨酸、硝酸银溶解到去离子水中,再加入1H-1,2,4-三氮唑-3-羧基有机配体,得到反应液;再将反应液的pH值调节至2.92,得到pH值为2.92反应液;

步骤一所述的硅钨酸与金属银盐的摩尔比为0.1:(0.2~1);

步骤一所述的硅钨酸与1H-1,2,4-三氮唑-3-羧基有机配体的摩尔比为0.1:(0.2~0.5);

步骤一所述的硅钨酸的物质的量与蒸馏水的体积比为0.1mmol:(15ml~20ml);

二、将pH值为2.92的反应液加入到聚四氟乙烯的反应釜中,再在120℃下反应4天,冷却降温至室温得到黄绿色多面体块状晶体即为具有多酸为模板的32核银纳米笼 $[Ag_{32}(trz)_{24}]$ 结构的多酸基金属有机框架晶体材料;

步骤二中所述的多酸为模板的32核银纳米笼多酸基金属有机框架晶体材料,其特征在于:所述晶体材料具有Ag-trz构筑的 $[Ag_{32}(trz)_{24}]$ 纳米笼结构,Keggin型多酸作为十齿连接的模板剂嵌在笼中;所述晶体材料单胞化学式为 $[(trz)_6Ag_{10}][SiW_{12}O_{40}]$,其中,trz为三氮唑;晶系为单斜晶系;空间群为 $P2(1)/n$;单胞参数为 $a=90, \beta=91.2630(10), \gamma=90, a=12.4231(6) \text{ \AA}, b=12.0036(6) \text{ \AA}, c=18.8994(9) \text{ \AA}, Z=8$ 。

3. 根据权利要求2所述的一种多酸为模板的32核银纳米笼多酸基金属有机框架晶体材料的制备方法,其特征在于步骤一所述的硅钨酸与金属银盐的摩尔比为1:9。

4. 根据权利要求2所述的一种多酸为模板的32核银纳米笼多酸基金属有机框架晶体材料的制备方法,其特征在于步骤一所述的硅钨酸与1H-1,2,4-三氮唑-3-羧基有机配体的摩尔比为1:2。

5. 根据权利要求2所述的一种多酸为模板的32核银纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料的制备方法,其特征在于步骤一所述的硅钨酸的物质的量与蒸馏水的体积比为0.1mmol:15ml。

6. 根据权利要求2所述的一种多酸为模板的32核银纳米笼多酸基微孔晶体材料的制备方法,其特征在于步骤一所述的硅钨酸为Keggin型硅钨酸。

7. 根据权利要求2所述的一种多酸为模板的32核银纳米笼多酸基金属有机框架晶体材料的制备方法,其特征在于步骤一中将反应液的pH值调剂至2.92是使用0.1mol/L~2mol/L HNO_3 溶液和0.1mol/L~2mol/L $NaOH$ 溶液调节得到的。

一种多酸为模板的32核银纳米笼材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多酸为模板的32核银纳米笼材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 多金属氧酸盐 (polyoxometalates, POMs) 简称为多酸, 是一类由前过渡金属通过氧原子的桥连作用形成的无机氧簇材料, 分为杂多酸 (中心杂原子一般为 Si、P、B、Al、Co、Ge、As 等) 和同多酸。由于多金属氧酸盐具有高精度的结构、较好的溶解性、多酸聚阴离子可调变的构型、大小和电荷、表面丰富的氧原子、多对可逆的电子转移等结构的多样性和自身优良的物理化学特性, 常被用作基本构筑模块去构建功能性材料, 在光电显示材料、有机催化、传感器、电极、燃料电池、超导材料、非线性光学材料、光电催化、磁学、生物医药化学、质子传导等领域有潜在的应用。

[0003] 但多酸因在水和极性有机溶剂中较好的溶解性, 使其难以保持原有的结构及因团聚使得比表面积低而限制其实际应用, 为克服此缺点, 将其负载到具有空旷结构和巨大的表面积 (内表面和外表面) 的金属有机框架 (Metal-organic frameworks, MOFs) 中, 形成多酸基金属有机框架 (Polyoxometalate-based metal-organic frameworks, POMOFs), 这不仅仅增大多酸的比表面积, 而且金属离子配合物的引入促进了配原子的电子转移, 使它们的催化和吸附等能力显著增强, 在吸附剂、非均相催化剂、各类载体和离子交换剂等领域有广泛的应用前景。

[0004] 相对于单一性含氮配体, 1H-1, 2, 4-三氮唑-3-羧基配体的配位能力很强, 既具有氮配位点又具有氧配位点, 与金属离子进行配位时模型丰富多样, 但在水热高温高压条件下, 原位生成 1H-1, 2, 4-三氮唑配体。此外, 由于 1H-1, 2, 4-三氮唑的分子量小, 配位过程中空间位阻小, 配位模型多样与连续含氮给电子原子四大优势的结合, 更易于形成结构新颖的高维网络结构。而且通过调研大量文献发现, 通过 1H-1, 2, 4-三氮唑的 μ_3 的配位模型形成具有高核纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料仍鲜有报道。进一步, 具有多酸为模板的 32 核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料尚未被制备。因此设计与制备此类材料即非常有趣也充满挑战, 是目前多酸领域的一个技术难题。

发明内容

[0005] 本发明的目的是要解决利用现有技术合成具有多酸为模板的 32 核银纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料的难度大和传统多酸作为模板配位点少且不易形成高维框架结构的问题, 而提供一种多酸为模板的 32 核银纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料及制备方法。

[0006] 一种多酸为模板的 32 核银纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料的化学式为 $[(\text{trz})_6\text{Ag}_{10}][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$, 其中, trz 为三氮唑; 晶系为单斜晶系; 空间群为 $P2(1)/n$; 单胞参数为 $a=90, b=91.2630(10), g=90, a=12.4231(6) \text{ \AA}, b=12.0036(6) \text{ \AA}, c=18.8994(9) \text{ \AA}, Z=8$ 。

[0007] 一种多酸为模板的32核银纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料的制备方法,是按以下步骤完成的:

[0008] 一、制备pH值为2.92的反应液:将硅钨酸、硝酸银溶解到去离子水中,再加入1H-1, 2, 4-三氮唑-3-羧基有机柔性配体,得到反应液;再将反应液的pH值调节至2.92,得到pH值为2.92反应液;

[0009] 步骤一中所述的硅钨酸与金属银盐的摩尔比为:0.1:(0.2~1);

[0010] 步骤一中所述的硅钨酸与1H-1, 2, 4-三氮唑-3-羧基有机配体的摩尔比为:0.1:(0.2~0.5);

[0011] 步骤一中所述的硅钨酸的物质的量与蒸馏水的体积比为:0.1mmol:(15ml~20ml);

[0012] 二、将pH值为2.92的反应液加入到聚四氟乙烯的反应釜中,再在温度为120℃下反应4天,冷却降温至室温得到黄绿色多面体块状晶体即为具有多酸为模板的32核 $[Ag_{32}(trz)_{24}]$ 纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料;

[0013] 步骤二中所述的多酸为模板的32核银纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料的化学式为 $[(trz)_6Ag_{10}][SiW_{12}O_{40}]$,其中,trz为三氮唑;晶系为单斜晶系;空间群为 $P2(1)/n$;单胞参数为 $a=90, b=91.2630(10), c=90, a = 12.4231(6) \text{ \AA}, b = 12.0036(6) \text{ \AA}, c = 18.8994(9) \text{ \AA}, Z = 8$ 。

[0014] 与现有技术相比,本发明具有如下特点:

[0015] 本发明的晶体材料,在其晶体结构中,Keggin型多酸作为十齿连接的模板剂,被囊包在由Ag-trz构筑的近似六边形金属-配体纳米笼 $[Ag_{32}(trz)_{24}]$ 中,进一步,相邻的金属-配体笼通过共价连接,形成复杂的三维纳米笼结构。本发明的方法结合配体的优势,采用向反应体系中引入1H-1, 2, 4-三氮唑-3-羧基配体的方法,通过水热条件下原位生成成为1H-1, 2, 4-三氮唑,制备了一种多酸为模板的32核银纳米笼结构的多酸基微孔晶态材料,该方法规避了传统制备多酸基晶态杂化材料直接向反应体系中加入1H-1, 2, 4-三氮唑难以形成高核纳米笼的弊端。

[0016] 本发明可获得一种多酸为模板的32核银纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料。

附图说明

[0017] 图1为实施例一制备的多酸为模板的32核银纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料的结构示意图,图1中1为W,2为Ag,3为Si,4为O,5为C,6为N;

[0018] 图2为实施例一制备的多酸为模板的32核银纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料结构中纳米笼结构的形成过程示意图;

[0019] 图3为实施例一制备的多酸为模板的32核银纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料结构的多酸方式及3D纳米笼框架的合成示意图;

[0020] 图4为实施例一制备的多酸为模板的32核银纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料的红外光谱图;

[0021] 图5为实施例一制备的多酸为模板的32核银纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料的PXRD图。

具体实施方式

[0022] 本发明工艺参数及工艺路线不局限于一下所列举具体实施方案,以下所列举具体实施方式,仅说明本发明而并非受限于本发明实施例所描述的工艺参数和工艺路线。本领域的研究人员应当理解,在实际应用中可以对本发明进行修改或等价替换,以达到相同的技术效果。只要满足应用需求,都在本发明的保护范围内。

[0023] 具体实施方式一:本实施方式是一种多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料的化学式为 $[(\text{trz})_6\text{Ag}_{10}][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$,其中,trz为三氮唑;晶系为单斜晶系;空间群为 $P2(1)/n$;单胞参数为 $a=90, b=91.2630(10), g=90, a =12.4231(6) \text{ \AA}, b =12.0036(6) \text{ \AA}, c=18.8994(9) \text{ \AA}, Z =8$ 。

[0024] 本实施方式所述的 $[(\text{trz})_6\text{Ag}_{10}][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 中Ag化合价为+1价,配位方式为3, 4, 5配位;Keggin 型多酸作为十齿连接体,被囊包在由多酸作为模板的近似六边形银-三氮唑纳米笼中,进一步,相邻的银-三氮唑纳米笼通过共价连接,形成复杂的三维结构。

[0025] 与现有技术相比,本实施方式具有如下特点:

[0026] 本发明采用简单的一步水热合成法,首次利用1H-1, 2, 4-三氮唑-3-羧基有机配体、硝酸银和硅钨酸成功制备了一种多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料;单晶X射线衍射结果表明,本发明制备的一种多酸为模板的32核 $[\text{Ag}_{32}(\text{trz})_{24}]$ 纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料不但具有高核Ag-trz形成的三维孔道,而且孔道中的多酸无机结构单元通过与金属以化学键相结合形成二维层状结构,这种独特的结构使本发明的一种多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料可以固载一定尺寸的活性官能团提供可行的实验方案,并且由于活性组分多酸无机单元结构按照更稳定的键合方式和空间排列方式,使本发明的多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料可以多次利用。

[0027] 本实施方式可获得一种多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料。

[0028] 具体实施方式二:本实施方式是一种以多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料的制备方法是按以下步骤完成的:

[0029] 一、制备pH值为2.92的反应液:将硅钨酸、硝酸银溶解到去离子水中,再加入1H-1, 2, 4-三氮唑-3-羧基有机配体,得到反应液;再将反应液的pH值调节至2.92,得到pH值为2.92反应液;

[0030] 步骤一中所述的硅钨酸与金属银盐的摩尔比为:0.1:(0.2~1);

[0031] 步骤一中所述的硅钨酸与1H-1, 2, 4--三氮唑-3-羧基有机配体的摩尔比为:0.1:(0.2~0.5);

[0032] 步骤一中所述的硅钨酸的物质的量与蒸馏水的体积比为:0.1mmol:(15ml~20ml);

[0033] 二、将pH值为2.92的反应液加入到聚四氟乙烯的反应釜中,再在温度为120℃下反应4天,冷却降温至室温得到黄绿色多面体块状晶体即为多酸为模板的32核银纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料;

[0034] 步骤二中所述的Ag-trz组装的多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料的化学式为 $[(\text{trz})_6\text{Ag}_{10}][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$,其中,trz为三氮唑;晶系为单斜晶系;空间

群为 $P2(1)/n$;单胞参数为 $a=90, b=91.2630(10), c=90, a =12.4231(6) \text{ \AA}, b =12.0036(6) \text{ \AA}, c=18.8994(9) \text{ \AA}, Z =8$ 。

[0035] 与现有技术相比,本实施方式具有如下特点:

[0036] 本发明采用简单的一步水热合成法,首次利用1H-1, 2, 4-三氮唑-3-羧基有机配体、硝酸银和硅钨酸成功制备了一种多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料;单晶X射线衍射结果表明,本发明制备的一种多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料不但形成了32核 $[\text{Ag}_{32}(\text{trz})_{24}]$ 纳米笼结构而且无机结构单元多酸采取10连接的方式与金属银离子以配位键相结合形成二维层状结构,这种独特的结构使本发明的一种多酸为模板的32核银纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料可以固载一定尺寸的活性官能团提供可行的实验方案,并且由于活性组分多酸无机单元结构按照更稳定的键合方式和空间排列方式,使本发明的多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料可以多次利用。本实施方式可获得一种多酸为模板的32核银纳米笼结构的多酸基金属有机框架晶体材料。

[0037] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式二的不同点是:步骤一中所述的金属银盐为硝酸银、醋酸银或硫酸银。其他与具体实施方式二相同。

[0038] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式二至三的不同点是:步骤一中所述的硅钨酸与金属银盐的摩尔比为:0.1:1。其他与具体实施方式二或三相同。

[0039] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式二至四的不同点是:步骤一中所述的硅钨酸与1H-1, 2, 4-三氮唑-3-羧基的摩尔比为:0.1:0.2。其他与具体实施方式二至四相同。

[0040] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式二至五的不同点是:步骤一中所述的硅钨酸的物质的量与蒸馏水的体积比为:0.1mmol:35ml。其他与具体实施方式二至五相同。

[0041] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式二至六的不同点是:步骤一中将反应液的pH值调节至2.92是使用0.1mol/L~2mol/L HNO_3 溶液和0.1mol/L~2mol/L NaOH 溶液调节得到的。其他与具体实施方式二至六相同。

[0042] 采用以下实施例验证本发明的有益效果:

[0043] 实施例一:一种多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料的制备方法,是按以下步骤完成的:

[0044] 一、制备pH值为2.92的反应液:将0.1mmol硅钨酸、1mol金属银盐溶解到15ml去离子水中,再向溶液中加入0.2mol 1H-1, 2, 4-三氮唑-3-羧基有机配体,得到反应液:使用1mol/L HNO_3 溶液和1mol/L NaOH 溶液将反应液的pH值调节至2.92,得到pH值为2.92的反应液;

[0045] 步骤一中所述的硅钨酸的物质的量与去离子水的体积比为0.1mmol:15ml;

[0046] 二、将pH值为2.92的反应液加入到聚四氟乙烯反应釜中,再在温度为120°C下反应4天,降温冷却至室温得到黄绿色多面体块状晶体,即为多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料。

[0047] 实施例一制备的多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料的X-单晶衍射结构解析数据见表1,所用仪器为布鲁克公司的ApexII 单晶衍射仪;表一为实

施例一制备的多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料的X-单晶衍射结构解析数据。

[0048] 表1

[0049] 化合物	$[(\text{trz})_6\text{Ag}_{10}][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$
分子式	$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_{18}\text{Ag}_{10}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$
分子量	4361.27
晶系	单斜
空间群	$P2(1)/n$
$a/\text{\AA}$	12.4231 (6)
$b/\text{\AA}$	12.0036 (6)
$c/\text{\AA}$	18.8994 (9)
$V/\text{\AA}^3$	2817.6 (2)
$\alpha /^\circ$	90
$\beta /^\circ$	91.2630 (10)
$\gamma /^\circ$	90
Z	8
理论密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	5.141
温度/K	293 (2)
吸收系数/ mm^{-1}	27.890
R_{int}	0.0637
GoF on F^2	1.028
$R_1/wR_2 [I \geq 2\sigma(I)]$	0.0699/0.1696

[0050] $^a R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$, $^b wR_2 = \sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_o^2)^2]^{1/2}$

[0051] 通过表1可知,实施例一制备的多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料的化学式为 $[(\text{trz})_6\text{Ag}_{10}][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$,分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_{18}\text{Ag}_{10}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$,实施例一制备的多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料具有金属有机纳米笼结构特征的三维POMOFs结构,结构中的多酸簇 SiW_{12} 均是10连接的,每个多酸分子分别以6个桥氧和4个端氧和 Ag^+ 配位,规则有序的形成二维层嵌在金属有机孔道中,目前报道少有这种稳定的连接方式。

[0052] X-射线单晶衍射分析表明,实施例一制备的多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料 $[(\text{trz})_6\text{Ag}_{10}][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ 的单胞是有一个多阴负离子 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$ (简称为 SiW_{12}),10个银离子,6个 trz 有机配体构成,如图1所示:图1为实施例一制备的多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料的结构示意图,图1中1为W,2为Ag,3为Si,4为O,5为C,6为N;

[0053] 实施例一制备的多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料的结构中有6个晶体学独立的Ag离子,采取三种配位方式;Ag3是采取3配位的“T”型几何构型,它与2个来自不同 trz 有机配体的氮原子,1个Ag原子配位;Ag1和Ag2均是采取四配位的“+”几何构型,其中Ag1与2个来自 trz 有机配体的氮原子,2个来自 SiW_{12} 多阴离子的端部氧原子配位,Ag2与2个来自 trz 有机配体的氮原子,2个银原子配位;Ag4、Ag5和Ag6均采取五配位,

其中Ag4、Ag5与2个来自trz有机配体的氮原子,2个来自SiW₁₂多阴离子的端部氧原子和1个银原子配位;其中Ag6与3个来自trz有机配体的氮原子,2个银原子配位。Ag-N键键长范围是2.007-1.982 Å,Ag-O键键长范围是2.552-2.868 Å,Ag-Ag键键长范围是3.084-3.174 Å,所有的这些键长均在合理的范围内。

[0054] 在实施例一制备的多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料[(trz)₆Ag₁₀][SiW₁₂O₄₀]中,一个特殊的结构特征是具有三维纳米笼结构的金属有机框架结构;这个具有纳米级三维纳米笼的金属-有机框架形成过程如下:三个独立的trz有机配体trz均以μ₃配位模式和Ag离子配位,其中两个独立的trz有机配体和3个Ag离子配位,另一个独立的trz有机配体采用5连接的方式与4个Ag离子配位,形成一个具有32核银离子[Ag₃₂(trz)₂₄]的纳米笼(结构详见图2)。每2个32核银离子的[Ag₃₂(trz)₂₄]纳米笼通过Ag离子和trz有机配体以共价连接的方式,依次循环,形成3维纳米笼框架结构。十齿连接的多酸作为模板嵌在纳米笼结构中。图3为实施例一制备的多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料结构中金属有机框架的形成过程示意图。从高核纳米笼角度考虑,这种具有十齿连接的多酸为模板的32核银离子的[Ag₃₂(trz)₂₄]纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料在以往报道中是没有的。

[0055] 图4为实施例一制备的多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料的红外光谱图;从图4可知,在966.4,926.0,795.4,660.1归属于ν(Si-O_a),ν(W=O_t),ν_{as}(W-O_b-W)和ν_{as}(W-O_c-W)伸缩振动;在1000-1700 cm⁻¹范围内的振动峰,归属于有机配体脱羧后的trz的振动峰;在1635、1507.6、1291.4、1171.7、1083.1 cm⁻¹处的吸收峰是三氮唑分子的骨架环的振动吸收峰。此外,振动峰在3120cm⁻¹归属于化合物中水分子的振动伸缩峰。

[0056] 图5为实施例一制备的多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架晶体材料的粉末X-射线衍射图;其中1为试验二制备的具有多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金态材料,2为模拟峰位;

[0057] 综上,本发明运用一步水热合成法,利用多齿配体1H-1, 2, 4-三氮唑-3-羧基作为前驱体原位生成1H-1, 2, 4-三氮唑有机配体,成功合成出具有多酸为模板的32核银纳米笼的多酸基金属有机框架化合物。

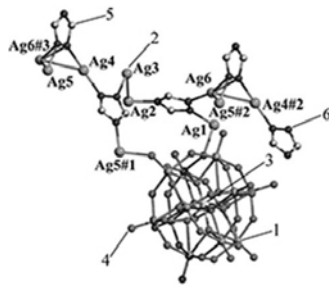


图1

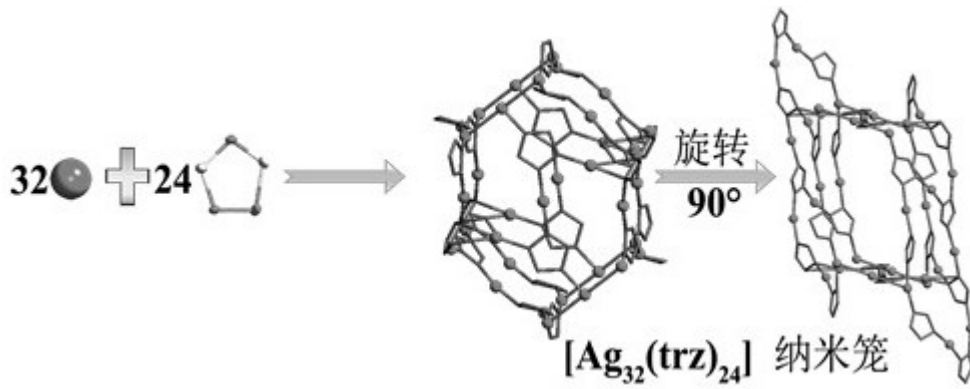


图2

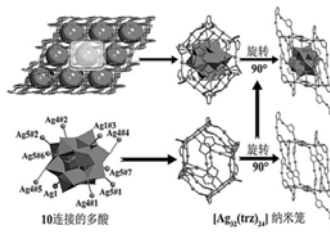


图3

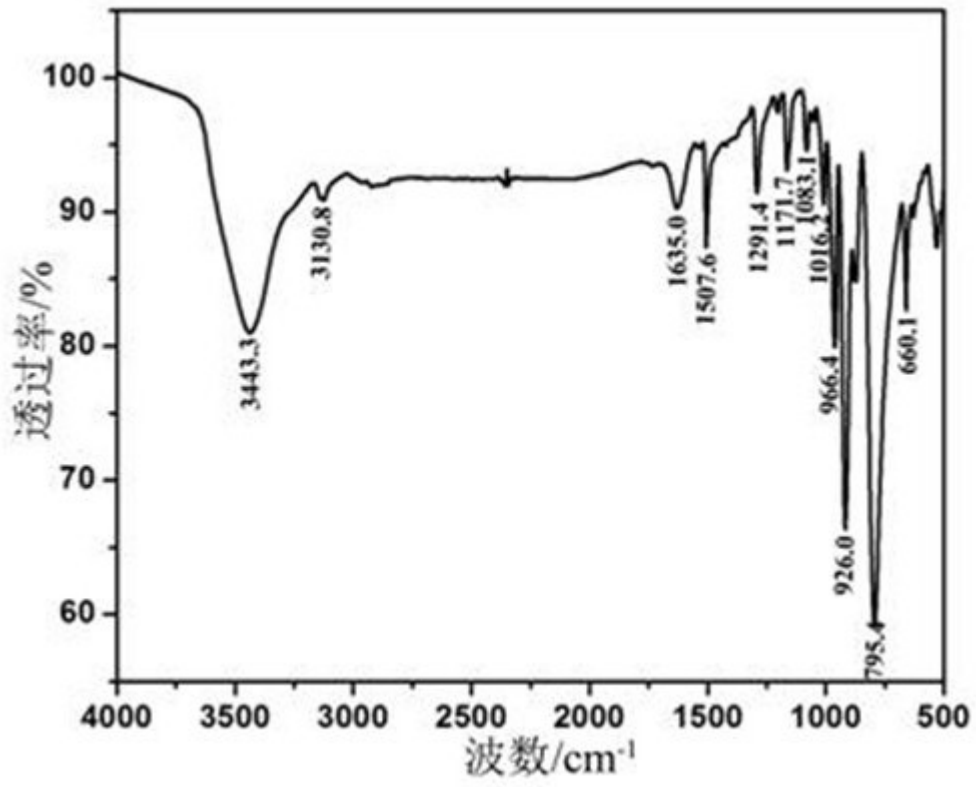


图4

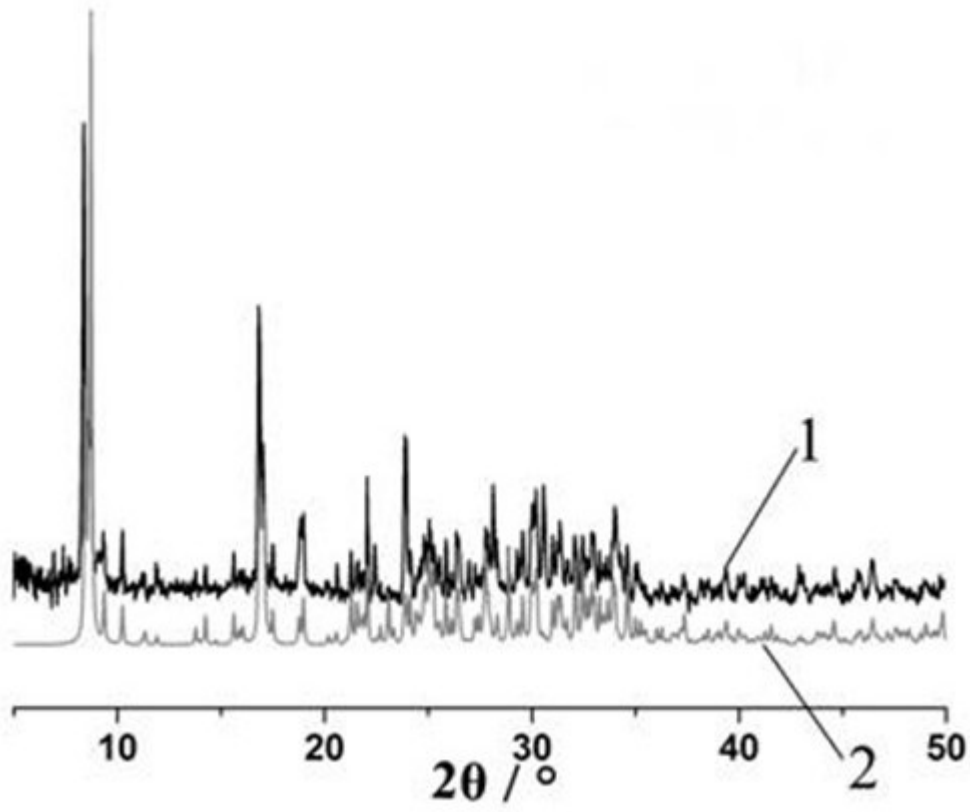


图5