



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114349974 A

(43) 申请公布日 2022.04.15

(21) 申请号 202210102981.5

(22) 申请日 2022.01.27

(71) 申请人 西安电子科技大学

地址 710071 陕西省西安市雁塔区太白南路2号

(72) 发明人 王咏梅 刘存顺 张鑫鑫 徐颖  
杨如森

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任公司 61200

代理人 范巍

(51) Int. Cl.

C08G 83/00 (2006.01)

G01N 21/64 (2006.01)

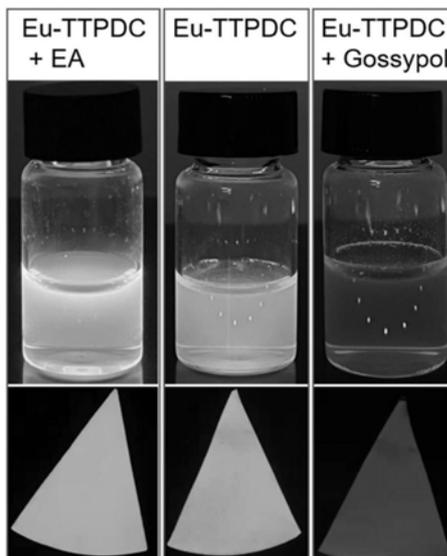
权利要求书1页 说明书6页 附图6页

(54) 发明名称

一种新型铕基MOF材料及其制备方法和其检测乙胺和棉酚的应用

(57) 摘要

本发明公开了一种新型铕基MOF材料及其制备方法和检测乙胺和棉酚的应用,属于MOF材料制备技术领域,将氯化铕、配体4,4'-(苯并[c][1,2,5]噻二唑-4,7-二基)二苯甲酸和苯甲酸混合后,以DMF为溶剂,通过一步水热法合成Eu-TTPDC MOF材料。该方法具有反应温度低、操作简单易于控制、环境友好等优点。制得的Eu-TTPDC MOF材料对乙胺和棉酚分别表现出灵敏的荧光增强/猝灭检测效果,能够实现单一荧光材料对不同分析物的多响应模式检测的发明目的,节约检测成本,提高检测效率。



1. 一种新型铈基MOF材料的制备方法,其特征在于,包括:  
将4,4'-(苯并[c][1,2,5]噻二唑-4,7-二基)二苯甲酸、氯化铈和苯甲酸按照1:(0.5~1.5):(40~50)的摩尔比混合,以DMF为溶剂,通过一步水热法制得新型铈基MOF材料即Eu-TTPDC。
2. 根据权利要求1所述的新型铈基MOF材料的制备方法,其特征在于,在一步水热法之前,将反应物和DMF超声处理10~20min。
3. 根据权利要求1所述的新型铈基MOF材料的制备方法,其特征在于,一步水热法的条件为:反应温度100~130℃,反应时间为10~14h。
4. 根据权利要求1所述的新型铈基MOF材料的制备方法,其特征在于,在一步水热法之后,还包括后处理操作:将反应溶液冷却至室温,对反应溶液离心、洗涤处理,将离心沉淀物烘干,制得新型铈基MOF材料即Eu-TTPDC。
5. 采用权利要求1~4中任意一项所述的新型铈基MOF材料的制备方法制得的新型铈基MOF材料,其特征在于,该新型铈基MOF材料的形状为均匀棒状,长度为1~10μm,宽度为100~300nm。
6. 根据权利要求5所述的新型铈基MOF材料,其特征在于,该新型铈基MOF材料的孔道范围为2.0~2.9nm,平均孔道尺寸为2.25nm。
7. 一种Eu-TTPDC MOF单晶,其特征在于,该Eu-TTPDC MOF单晶的晶体结构式为 $[\text{Eu}_2(\text{TTPDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{DMF}$ ,空间群为P-1,属于三斜晶系;  
该Eu-TTPDC MOF单晶采用下述方法合成得到:依次将 $\text{H}_2\text{-TTPDC}$ 、六水合氯化铈、DMF、去离子水和浓度为6mol/L的盐酸混合,得到混合溶液;对混合溶液超声处理使混合溶液中的溶质充分溶解;90℃下,反应72小时,待反应结束后,冷却至室温,即得到Eu-TTPDC棒状单晶。
8. 权利要求5或6所述的新型铈基MOF材料或者在制备荧光探针中的应用。
9. 如权利要求8所述的应用,其特征在于,由所述新型铈基MOF材料制备的荧光探针在检测乙胺时表现为荧光增强,其检测限达到1.30μM。
10. 如权利要求1所述的应用,其特征在于,由所述新型铈基MOF材料制备的荧光探针在检测棉酚时表现为荧光猝灭,其检测限达到4.32μM。

## 一种新型铈基MOF材料及其制备方法和其检测乙胺和棉酚的应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于MOF材料制备技术领域,涉及一种新型铈基MOF材料及其制备方法和其检测乙胺和棉酚的应用,具体涉及铈基MOF材料对乙胺和棉酚分别为荧光增强和猝灭的检测应用。

### 背景技术

[0002] 金属-有机骨架化合物(MOFs)是由金属离子簇与有机配体通过自组装形成的一类具有高比表面积、大孔隙率和配位结构多样性的新型长程有序的晶体材料。由于MOF材料的构筑单元具有广泛的选择性,且在合成方法上富有设计性,常表现出一些独特的物理、化学性质,具有很强的功能可设计性。因此,MOF材料在能源存储、电化学催化和传感等方面具有重要应用。

[0003] MOF材料可以通过引入发光配体或发光金属离子等构筑得到具有优良发光性能的荧光材料,通过配体与金属离子之间的配位作用,则有可能进一步提高其发光效率。因此,MOF是一类重要的荧光探针材料,已被广泛应用于爆炸物有机小分子、重金属离子和生物标志物等检测中。

[0004] 但是,通常MOF荧光探针的检测是基于单一的荧光增强或荧光猝灭对单一分析物进行检测,其对单一分析物的检测涉及材料构筑、性能分析等多流程。出于检测效率和检测便携的需要,当前迫切需要能对不同分析物具有不同响应的单一MOF荧光材料。然而,截止目前尚未有基于单一MOF荧光材料对不同分析物具有不同响应的多功能检测的报道。

### 发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种新型铈基MOF材料及其制备方法和其检测乙胺和棉酚的应用,以解决的现有的MOF荧光材料无法实现对不同分析物具有不同响应的技术难题。

[0006] 为了达到上述目的,本发明采用以下技术方案予以实现:

[0007] 本发明公开了一种新型铈基MOF材料的制备方法,包括:

[0008] 将缺电子、噻二唑基团功能化的配体4,4'-(苯并[c][1,2,5]噻二唑-4,7-二基)二苯甲酸(4,4'-(benzo[c][1,2,5]thiadiazole-4,7-diyl)dibenzoic acid)、氯化铈和苯甲酸按照1:(0.5~1.5):(40~50)的摩尔比混合,以DMF为溶剂,通过一步水热法制得新型铈基MOF材料即Eu-TTPDC。

[0009] 优选地,在一步水热法之前,将反应物和DMF超声处理10~20min。

[0010] 优选地,一步水热法的条件为:反应温度100~130℃,反应时间为10~14h。

[0011] 优选地,在一步水热法之后,还包括后处理操作:将反应溶液冷却至室温,对反应溶液离心(12000rpm)、洗涤处理,将离心沉淀物烘干,制得新型铈基MOF材料即Eu-TTPDC。

[0012] 本发明还公开了采用上述的新型铈基MOF材料的制备方法制得的新型铈基MOF材

料,其特征在于,该铈基MOF材料的形状为均匀棒状,长度为1~10 $\mu\text{m}$ ,宽度为100~300nm。

[0013] 优选地,该新型铈基MOF材料的孔道范围为2.15-4.19nm,平均孔道尺寸为2.25nm。

[0014] 本发明还公开了一种Eu-TTPDC MOF单晶,采用下述方法合成得到:依次将9.4mg的H<sub>2</sub>-TTPDC、9.2mg的六水合氯化铈、3.6mL的DMF、0.9mL的去离子水和5 $\mu\text{L}$ 的浓度为6mol/L的盐酸混合,得到混合溶液;对混合溶液超声处理,使混合溶液中的溶质充分溶解,然后于90 $^{\circ}\text{C}$ 下反应72小时,待反应结束后,静置,冷却至室温时,即可得到Eu-TTPDC棒状单晶。

[0015] 进一步地,所述Eu-TTPDC MOF单晶的晶体结构式为 $[\text{Eu}_2(\text{TTPDC})_3(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{DMF}$ ,空间群为P-1,属于三斜晶系,每一个不对称单元包括两个Eu<sup>3+</sup>离子,三个脱质子的H<sub>2</sub>-TTPDC配体,四个配位水分子以及三个游离的DMF溶剂分子。不对称单元中的两个Eu<sup>3+</sup>离子由H<sub>2</sub>-TTPDC配体上的羧基桥联,两个Eu<sup>3+</sup>离子均采取八配位模式,形成近似于四方反棱柱构型。八个配位原子均为氧原子,其中六个来自H<sub>2</sub>-TTPDC配体,两个来自配位的水分子。在配合物中,Eu<sup>3+</sup>离子通过配体桥联,以Eu1-Eu2-Eu1交错排列,沿a轴形成一维双链式结构。通过配体两端的羧基,链与链扩展为三维多孔结构。孔道内的DMF分子可以同配位的水分子形成氢键,氢键长度为2.71到2.73埃。由于较强的氢键作用和合适的孔道大小,客体分子可以通过单晶衍射全部解析出来。

[0016] 本发明还公开了上述的新型铈基MOF材料或者在制备荧光探针中的应用。

[0017] 进一步地,由所述新型铈基MOF材料制备的荧光探针在检测乙胺时表现为荧光增强,其机理在于乙胺进入MOF孔道后和配体噻二唑基团上的N原子形成氢键,延长了 $\pi$ -共轭结构从而引起了荧光增强,其检测限达到1.30 $\mu\text{M}$ 。

[0018] 进一步地,由所述新型铈基MOF材料制备的荧光探针在检测棉酚时表现为荧光猝灭,其机理在于主客体之间的电子转移引起荧光猝灭,其检测限达到4.32 $\mu\text{M}$ 。

[0019] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0020] 本发明公开的铈基MOF材料即Eu-TTPDC MOFs的制备方法,以4,4'-(benzo[c][1,2,5]thiadiazole-4,7-diyl)dibenzoic acid (H<sub>2</sub>-TTPDC)、六水合氯化铈和苯甲酸为原料,以DMF为溶剂,通过一步水热反应,得到Eu-TTPDC MOF材料。该方法具有反应温度低、操作简单易于控制、环境友好等优点。

[0021] 利用本发明公开的方法制备得到的Eu-TTPDC MOF具有大 $\pi$ 共轭结构、多活性位点及大孔道尺寸等特点。因此,本发明的Eu-TTPDC MOF材料对乙胺和棉酚分别表现出灵敏的荧光增强/猝灭检测效果,检测限分别达到1.30 $\mu\text{M}$ 和4.32 $\mu\text{M}$ 。此外,Eu-TTPDC MOF对乙胺和棉酚的荧光增强\猝灭检测均实现了肉眼便携式紫外灯下检测。

## 附图说明

[0022] 图1为本发明具体实施例1水热反应法制备Eu-TTPDC MOF的有机配体H<sub>2</sub>-TTPDC的结构式;

[0023] 图2为本发明具体实施例1水热反应法制备的Eu-TTPDC MOF形貌的SEM照片、TEM照片和EDS元素分布图;其中,(a)为SEM照片;(b)为TEM照片;(c)为对应于(b)TEM照片的元素分布图;

[0024] 图3为本发明具体实施例1水热反应法制备的Eu-TTPDC MOF晶体的结构图;其中,红色、黄色、蓝色、白色和紫色小球分别代表Eu、S、O、C、N元素;

[0025] 图4为本发明具体实施例1水热反应法制备的Eu-TTPDC MOF的PXRD图、热重分析图、氮吸附图和平均孔径分布图；其中，(a)为模拟和合成的Eu-TTPDC的PXRD图谱；(b)为Eu-TTPDC的热重分析图谱；(c)为Eu-TTPDC的氮吸附图；(d)为Eu-TTPDC的平均孔径分布图；

[0026] 图5为本发明具体实施例1水热反应法制备的Eu-TTPDC MOF的荧光光谱图和荧光寿命图；其中，(a)为有机配体H<sub>2</sub>-TTPDC与Eu-TTPDC MOF的荧光光谱图；(b)为Eu-TTPDC的荧光寿命图；

[0027] 图6为本发明具体实施例1水热反应法制备的Eu-TTPDC MOF对不同物质浓度的荧光响应光谱；其中，(a)为三聚氰胺MLA；(b)为己二胺(HTA)；(c)为苯胺(AA)；(d)为氯化羟胺(HCA)；(e)为乙醇胺(ETA)；(f)为乙胺(EA)；

[0028] 图7为本发明具体实施例1水热反应法制备的Eu-TTPDC MOF的荧光强度与乙胺浓度的关系图；

[0029] 图8为EA对Eu-TTPDC的荧光强度的影响与以ETA、AA、HCA、HTA和MLA作为干扰物时EA对Eu-TTPDC的荧光强度影响的对比图；

[0030] 图9为不同浓度棉酚对Eu-TTPDC的荧光响应；

[0031] 图10为本发明具体实施例1水热反应法制备的Eu-TTPDC MOF的荧光强度与棉酚浓度的关系图；

[0032] 图11为棉酚对Eu-TTPDC的荧光强度的影响与以棕榈酸、油酸、亚油酸和生育酚分别作为干扰物时棉酚对Eu-TTPDC的荧光强度影响的对比图。

[0033] 图12水溶液Eu-TTPDC(上)和Eu-TTPDC分散在滤纸(下)状态以及分别添加EA和棉酚后的照片。

## 具体实施方式

[0034] 为了使本技术领域的人员更好地理解本发明方案，下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分的实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都应当属于本发明保护的范围。

[0035] 需要说明的是，本发明的说明书和权利要求书及上述附图中的术语“第一”、“第二”等是用于区别类似的对象，而不必用于描述特定的顺序或先后次序。应该理解这样使用的数据在适当情况下可以互换，以便这里描述的本发明的实施例能够以除了在这里图示或描述的那些以外的顺序实施。此外，术语“包括”和“具有”以及他们的任何变形，意图在于覆盖不排他的包含，例如，包含了一系列步骤或单元的过程、方法、系统、产品或设备不必限于清楚地列出的那些步骤或单元，而是可包括没有清楚地列出的或对于这些过程、方法、产品或设备固有的其它步骤或单元。

[0036] 下面结合附图对本发明做进一步详细描述：

[0037] 本发明以H<sub>2</sub>-TTPDC(结构式如图1所示)、六水合氯化铈和苯甲酸为原料，以DMF为溶剂，通过水热法，制备棒状Eu-TTPDC MOF。利用该方法制备的Eu-TTPDC MOF具有大 $\pi$ 共轭结构、多活性位点及大孔道尺寸等特点。同时，该方法具有反应温度低、操作简单易于控制、环境友好等优点。

[0038] 实施例1

[0039] 一种Eu-TTPDC MOF的制备方法,包括以下步骤:

[0040] 1) 依次将0.111g的4,4'-(benzo[c][1,2,5]thiadiazole-4,7-diyl)dibenzoic acid ( $H_2$ -TTPDC)、0.183g的六水合氯化铕、5.38g的苯甲酸和10mL DMF加入到内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,得到混合溶液;

[0041] 2) 利用超声波清洗仪对混合溶液超声处理15min,使混合溶液中的溶质充分溶解;

[0042] 3) 将装有混合溶液的反应釜放置于电烘箱中,烘箱温度设置为120℃,溶液反应时间设置为12小时,待反应结束后,取出反应釜静置;

[0043] 4) 反应釜中溶液冷却至室温时,采用离心机对混合溶液进行离心和洗涤,将最后一次离心所得的沉淀物放入电烘箱中,温度设置为60℃,待溶液烘干后,即可得到黄色沉淀物Eu-TTPDC MOFs。

[0044] 根据以上水热法合成Eu-TTPDC MOF材料,其形状为均匀棒状,长度为1 $\mu$ m~10 $\mu$ m,宽度为100nm~300nm(图2中a)。EDS图中显示配体和金属的主要元素的均匀分布验证了Eu-TTPDC MOF的成功制备(图2中b)。

[0045] 进一步地,本发明利用水热法合成Eu-TTPDC MOF单晶,具体包括以下步骤:

[0046] 1) 依次将9.4mg的 $H_2$ -TTPDC、9.2mg的六水合氯化铕、3.6mL的DMF、0.9mL的去离子水和5 $\mu$ L的浓度为6mol/L的盐酸加入到玻璃瓶中,得到混合溶液;

[0047] 2) 利用超声波清洗仪对混合溶液超声15min,使混合溶液中的溶质充分溶解;

[0048] 3) 将装有混合溶液的玻璃瓶放置于电烘箱中,温度设置为90℃,溶液反应时间设置为72小时,待反应结束后,取出玻璃瓶静置;

[0049] 4) 当玻璃瓶中溶液冷却至室温时,即可得到Eu-TTPDC MOFs单晶材料。

[0050] 根据以上水热法合成Eu-TTPDC MOFs单晶,X-射线单晶衍射分析表明Eu-TTPDC的空间群为P-1,属于三斜晶系,每一个不对称单元包括两个 $Eu^{3+}$ 离子,三个脱质子的 $H_2$ -TTPDC配体,四个配位水分子以及三个游离的DMF溶剂分子。不对称单元中的两个 $Eu^{3+}$ 离子由 $H_2$ -TTPDC配体上的羧基桥联,两个 $Eu^{3+}$ 离子均采取八配位模式,形成近似于四方反棱柱构型。八个配位原子均为氧原子,其中六个来自 $H_2$ -TTPDC配体,两个来自配位的水分子。在配合物中, $Eu^{3+}$ 离子通过配体桥联,以Eu1-Eu2-Eu1交错排列,沿a轴形成一维双链式结构。通过配体两端的羧基,链与链扩展为三维多孔结构。孔道内的DMF分子可以同配位的水分子形成氢键,氢键长度为2.71到2.73埃(图3)。由于较强的氢键作用和合适的孔道大小,客体分子可以通过单晶衍射全部解析出来,并得到其化学式: $Eu_2(TTPDC)_3(H_2O)_4 \cdot 3DMF$ 。

[0051] 根据单晶数据所得拟合衍射峰与粉末Eu-TTPDC的XRD峰比对显示出了高度的一致性(图4中a),说明了所应用的粉末状Eu-TTPDC MOF的结构为单晶数据解析结果。热重分析(TGA)表明Eu-TTPDC具有较高的热稳定性(图4中b)。在400℃之前,重量急剧下降,这与Eu-TTPDC骨架的分解相对应。450-650℃之间的重量损失归因于配体和铕离子的碳化。Eu-TTPDC的高热稳定性可归因于TTPDC与Eu(III)之间的强配位作用。此外,溶剂分子中的氧原子与金属中心的配位进一步加强了骨架的稳定性。在77K下对活化样品进行 $N_2$ 吸附分析,得出I型等温线(图4中c),其中BET表面积为31.2 $m^2/g$ 。如图4中d所示,平均孔径约为2.25nm,这有助于将分析物并入孔中。

[0052] 荧光光谱显示Eu-TTPDC MOF具有最大发射波长在510nm的强黄绿色荧光,较配体

H<sub>2</sub>-TTPDC相比,其最大发射波长有8nm左右的红移(图5中a)。

[0053] 检测应用实例1:

[0054] 上述实施例制得的Eu-TTPDC MOF材料对有机胺荧光增强的检测应用具体包括以下步骤:

[0055] 1) 将Eu-TTPDC MOF粉末颗粒溶解到去离子水中,得到Eu-TTPDC MOF水溶液;

[0056] 2) 配制出浓度为0.025mol/L的乙胺(EA)、乙醇胺(ETA)、苯胺(AA)、氯化羟胺(HCA)、六次甲基四胺(HTA)和三聚氰胺(MLA)溶液;

[0057] 3) 将Eu-TTPDC MOFs溶液加入1mL到荧光比色皿中,然后逐渐加入乙胺溶液,每次加入1 $\mu$ L,震荡后放入荧光仪中测试,荧光仪参数设置为:激发波长380nm,扫描速率12000nm/min,激发狭缝5.0nm,发射狭缝2.5nm,电压选取为700V。

[0058] 观察并记录每加入1 $\mu$ L有机胺后混合溶液的荧光光谱,直至荧光增强缓慢或荧光强度超量程(图6a-f),结果显示ETA和EA均对Eu-TTPDC的荧光光谱有增强效应,但EA的增强效应明显强于ETA,其浓度为ETA的二分之一,但猝灭效率远大于ETA。

[0059] 取EA对Eu-TTPDC荧光光谱响应的最大发射波长处荧光强度及对应浓度作点状图,线性拟合后得出斜率,测试11次空白荧光强度值计算标准偏差,并根据公式 $3\sigma/S$ 计算出检测限1.30 $\mu$ M(图7);

[0060] 为了研究Eu-TTPDC对EA检测的特异性与抗干扰性,选择ETA、AA、HCA、HTA和MLA作为干扰对照物。如图8所示,当EA添加到Eu-TTPDC悬浮液中时,观察到荧光强度增加11倍。当分别向Eu-TTPDC悬浮液中添加相同量的AA、HCA、HTA和MLA时,491nm处的荧光强度几乎没有变化,表明干扰物的存在几乎不会影响Eu-TTPDC对EA的荧光增强检测(图8)。而加入ETA后,Eu-TTPDC的荧光强度略有增加,为原荧光强度的12.5倍,这是EA和ETA叠加效应的结果。这些结果说明Eu-TTPDC对EA的荧光增强检测具有很强的抗干扰能力。

[0061] 检测应用实例2:

[0062] 上述实施例制得的Eu-TTPDC MOF材料对棉酚荧光猝灭的检测应用具体包括以下步骤:

[0063] 1) 将Eu-TTPDC MOF粉末颗粒溶解到乙醇中,得到Eu-TTPDC MOF乙醇分散液;

[0064] 2) 配制出浓度为0.012mol/L的棉酚溶液;

[0065] 3) 将Eu-TTPDC MOFs乙醇分散液加入1mL到荧光比色皿中,然后逐渐加入棉酚溶液,每次加入1 $\mu$ L,震荡后放入荧光仪中测试,荧光仪参数设置为:激发波长380nm,扫描速率12000nm/min,激发狭缝5.0nm,发射狭缝5nm,电压选取为700V。

[0066] 观察并记录每加入1 $\mu$ L棉酚后的混合分散液的荧光光谱,直至荧光猝灭缓慢(图9);取最大发射波长处荧光强度及对应浓度作点状图,线性拟合后得出斜率,测试11次空白荧光强度值计算标准偏差,并根据公式 $3\sigma/S$ 计算出检测限4.32 $\mu$ M(图10)。

[0067] 为了进一步探索Eu-TTPDC对棉酚检测的抗干扰能力,通过检测在其他干扰物存在下棉酚对Eu-TTPDC的荧光响应进行了抗干扰能力测试。如图11所示,在棕榈酸、油酸、亚油酸和生育酚的存在下,Eu-TTPDC对棉酚在510nm处荧光强度的猝灭几乎没有影响,表明Eu-TTPDC探针具有很高的抗干扰能力和选择性。因此,Eu-TTPDC可以作为棉籽制品中棉酚的高选择性探针。

[0068] Eu-TTPDC对乙胺和棉酚的荧光增强和猝灭双响应检测效果还分别可以实现裸眼

观察效果,如图12所示, Eu-TTPDC溶液在分别加入乙胺和棉酚后在便携式紫外灯下即可观察到明显的荧光增强及猝灭效果。而将滤纸条在Eu-TTPDC溶液中浸泡烘干后再分别滴加乙胺和棉酚后,再次烘干,在便携式紫外灯下依然可通过肉眼观察到荧光的明显增强和减弱。

[0069] 实施例2

[0070] 一种Eu-TTPDC MOF的制备方法,包括以下步骤:

[0071] 1) 依次将0.111g的4,4'-(benzo[c][1,2,5]thiadiazole-4,7-diyl)dibenzoic acid ( $H_2$ -TTPDC)、0.2475g的六水合氯化铈、5.98g的苯甲酸和10mL DMF加入到内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,得到混合溶液;

[0072] 2) 利用超声波清洗仪对混合溶液超声处理20min,使混合溶液中的溶质充分溶解;

[0073] 3) 将装有混合溶液的反应釜放置于电烘箱中,烘箱温度设置为100℃,溶液反应时间设置为14小时,待反应结束后,取出反应釜静置;

[0074] 4) 反应釜中溶液冷却至室温时,采用离心机对混合溶液进行离心和洗涤,将最后一次离心所得的沉淀物放入电烘箱中,温度设置为60℃,待溶液烘干后,即可得到黄色沉淀物Eu-TTPDC MOFs。

[0075] 实施例3

[0076] 一种Eu-TTPDC MOF的制备方法,包括以下步骤:

[0077] 1) 依次将0.111g的4,4'-(benzo[c][1,2,5]thiadiazole-4,7-diyl)dibenzoic acid ( $H_2$ -TTPDC)、0.0915g的六水合氯化铈、4.78g的苯甲酸和10mL DMF加入到内衬为聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,得到混合溶液;

[0078] 2) 利用超声波清洗仪对混合溶液超声处理10min,使混合溶液中的溶质充分溶解;

[0079] 3) 将装有混合溶液的反应釜放置于电烘箱中,烘箱温度设置为130℃,溶液反应时间设置为10小时,待反应结束后,取出反应釜静置;

[0080] 4) 反应釜中溶液冷却至室温时,采用离心机对混合溶液进行离心和洗涤,将最后一次离心所得的沉淀物放入电烘箱中,温度设置为60℃,待溶液烘干后,即可得到黄色沉淀物Eu-TTPDC MOFs。

[0081] 以上内容仅为说明本发明的技术思想,不能以此限定本发明的保护范围,凡是按照本发明提出的技术思想,在技术方案基础上所做的任何改动,均落入本发明权利要求书的保护范围之内。

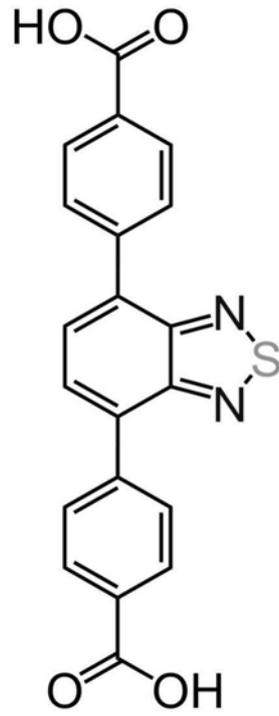


图1

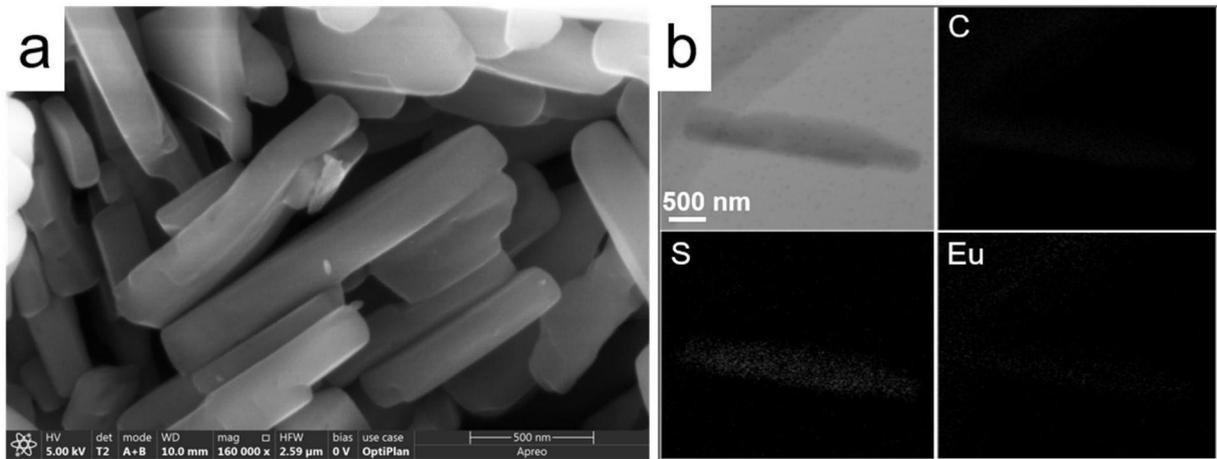


图2

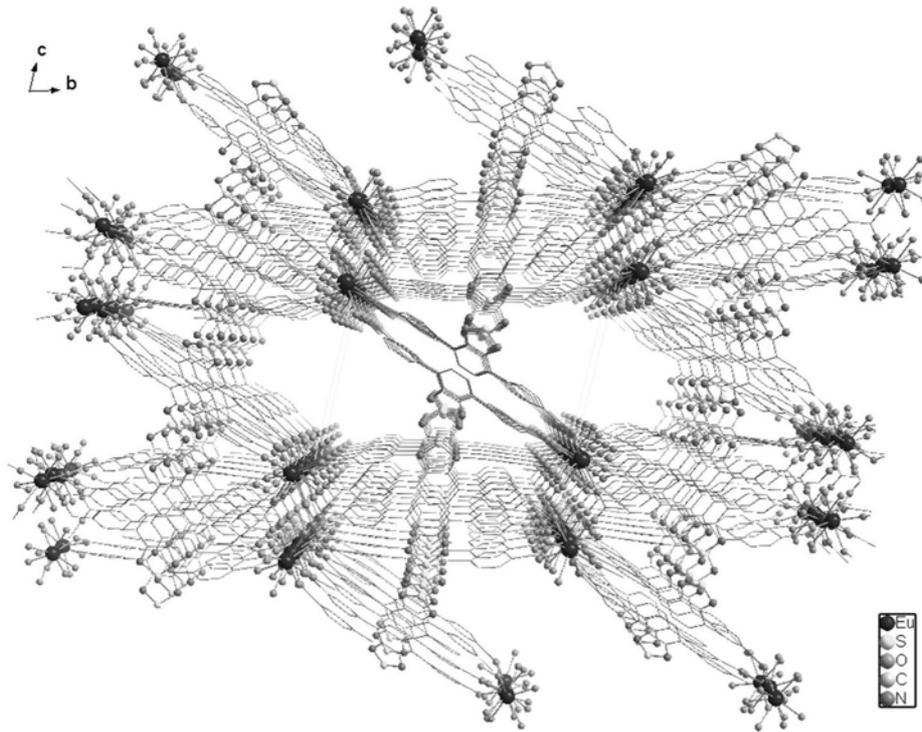


图3

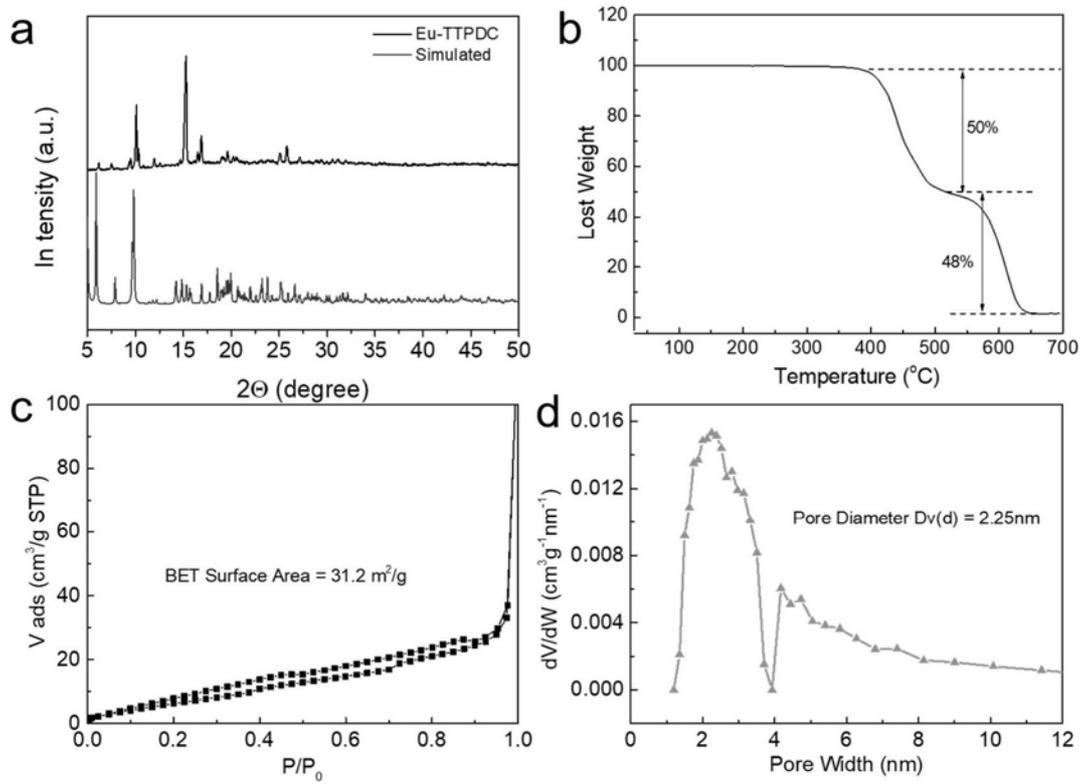


图4

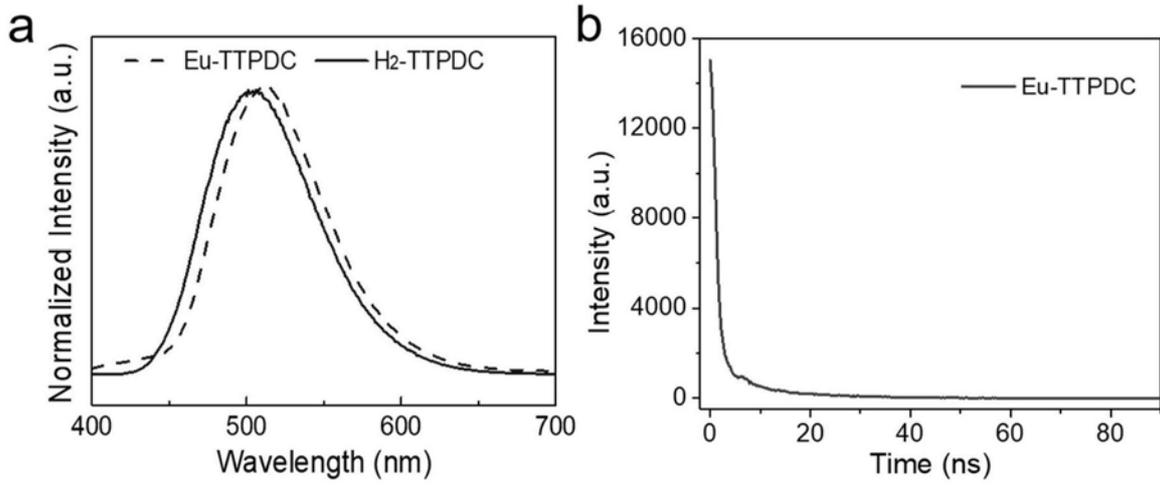


图5

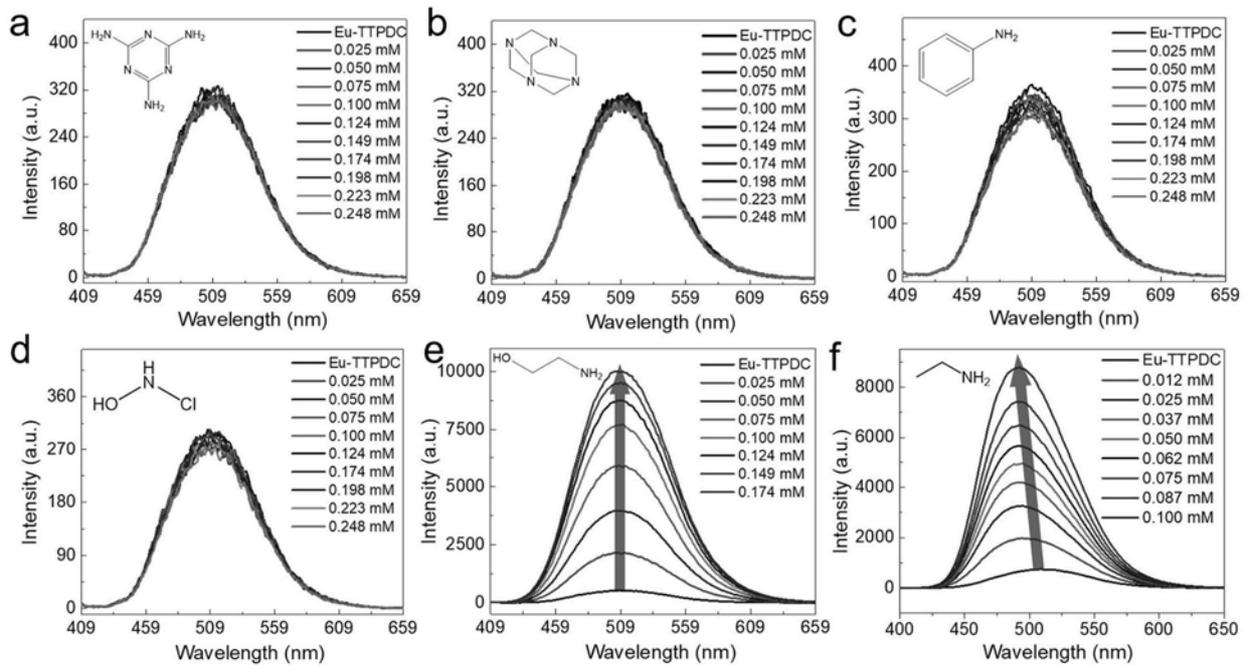


图6

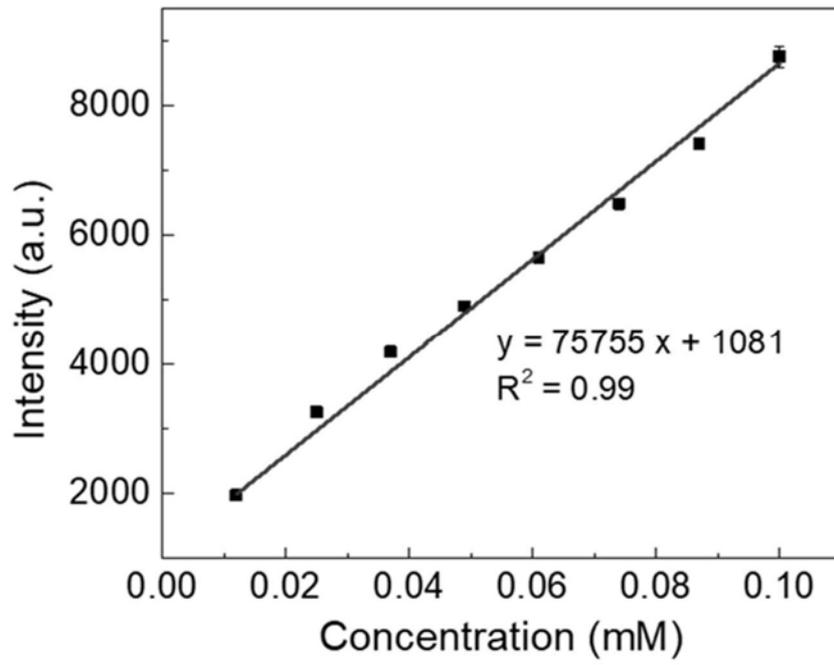


图7

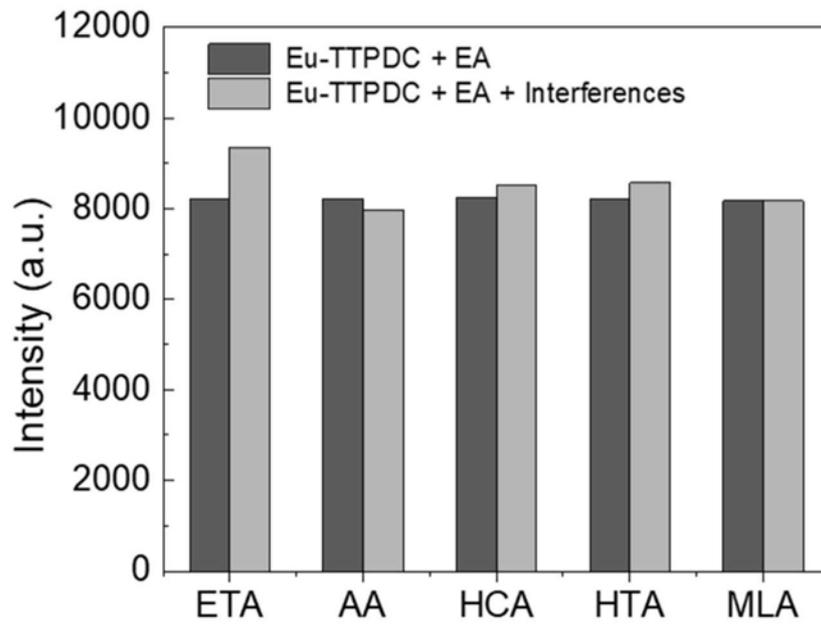


图8

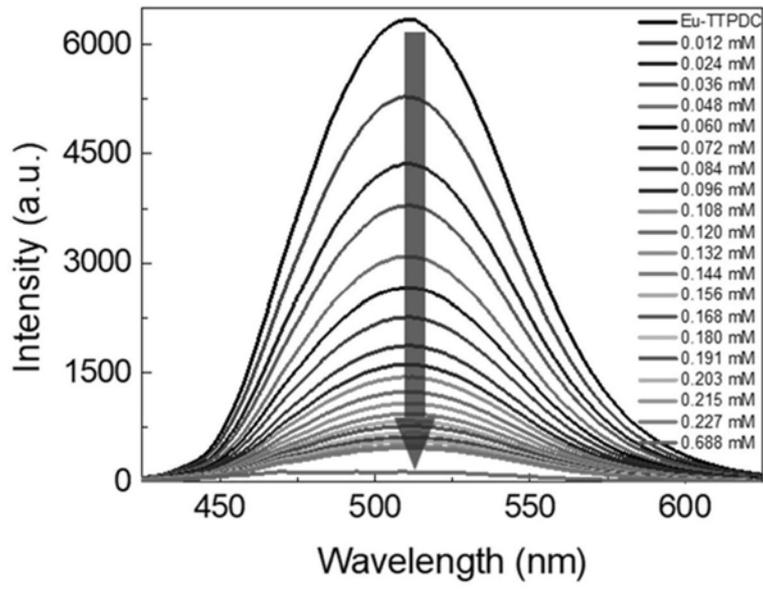


图9

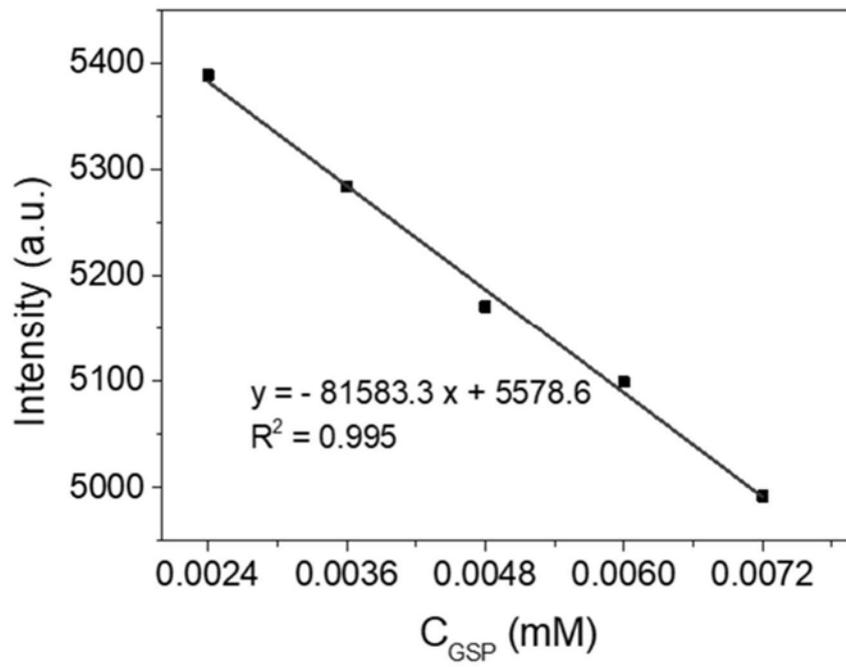


图10

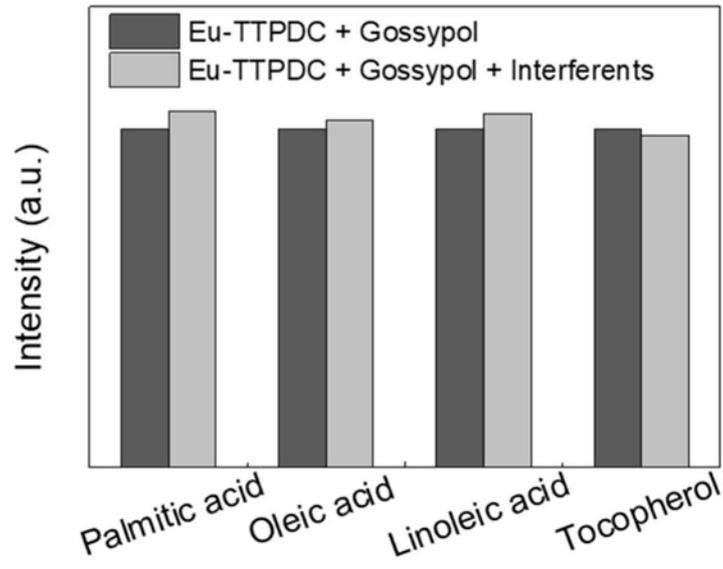


图11

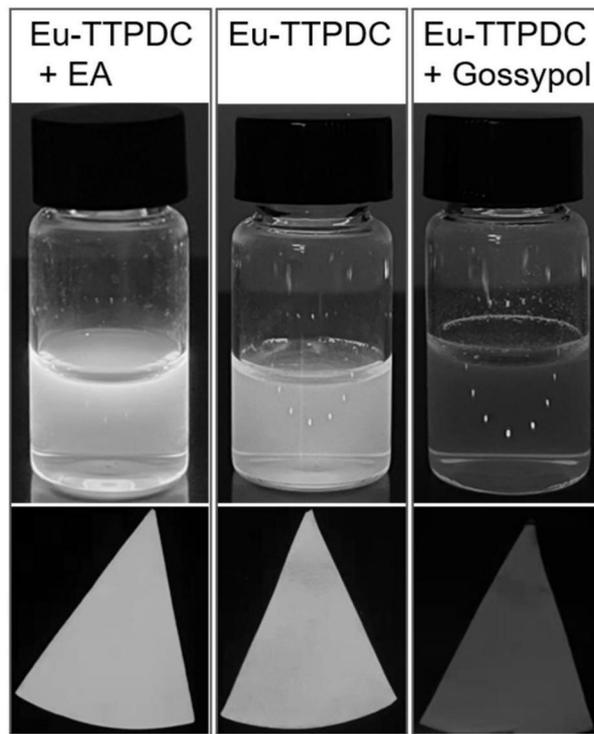


图12