

核-壳 MOF 复合结构 HKUST-1@ZIF-8 的可控合成

王大为, 陈敏琪, 王书海

(中山大学化学学院, 广州 510275)

摘要: 本文发展了一种可控包覆方法, 通过引入表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮, 将结构与性质不同的两种金属-有机框架材料 HKUST-1 和 ZIF-8 进行组装, 成功合成了 HK@ZIF 核-壳复合结构。探讨了作为核 MOF 的 HKUST-1 纳米颗粒的加入量对复合结构的结构与形貌的影响, 发现随着 HKUST-1 用量增加, 核掺杂量随之增加; HKUST-1 过量则会同时出现在壳 MOF 外部与内部, 而且使复合物尺寸变小。包覆过程对 MOF 组分的性能没有实质性影响, HKUST-1@ZIF-8 核-壳结构的热稳定性与比表面积介于两组分之间, 而且与壳层 ZIF-8 非常相近。

关键词: 金属-有机框架, 核-壳结构, 纳米颗粒, 包覆

中图分类号:

Controlled Synthesis of HKUST-1@ZIF-8 Core-Shell Hybrid Structures

Wang Dawei, Chen Minqi, Wang Shuhai

(School of Chemistry, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275)

Abstract: In this paper, a controlled encapsulation approach is developed to fabricate core-shell hybrid structures based on two metal-organic frameworks with different crystalline structures and properties. By selecting HKUST-1 as the core MOF, ZIF-8 as the shell MOF and polyvinylpyrrolidone as the surfactant, HKUST-1 nanoparticles coated with PVP were encapsulated in the microcrystals of ZIF-8. The content of HKUST-1 nanocrystals was found to impact on the structure and size of HKUST-1@ZIF-8 core-shell structures. Excess HKUST-1 nanocrystals led to the growth of HKUST-1 nanocrystals on the surface of ZIF-8 as well as the decrease in the size of core-shell structures, which was unfavorable for the size-selection of molecules. The thermal stability and surface area of HKUST-1@ZIF-8 core-shell structures lie in between HKUST-1 and ZIF-8.

Keywords: Metal-Organic Framework; Core-Shell Structure; Nanoparticle; Encapsulation

0 引言

金属-有机框架 (Metal-Organic Framework, MOF) 作为一种重要的多孔晶体材料, 在气体分离储存分离、催化、生物医药等领域具有巨大的应用潜力^[1-3]。然而, 单一 MOF 材料往往不能满足复杂应用, 而将 MOF 作为模板或基体, 与其它纳米材料复合, 可以进一步拓展其应用范围, 如将金属纳米颗粒载入 MOF 中可以实现选择性催化^[4]。目前, 构建基于 MOF 的核-壳复合结构被认为是最方便和最有效获得多种功能材料协同效应的方法之一。近年来, 基于 MOF 的核-壳复合结构的发展越来越成熟, MOF 能与各种功能材料整合成多功能复合物, 在非均相催化^[5]、化学传感^[6]、太阳能电池^[7]等方面有重要应用。

除了与其他功能材料复合之外, 不同 MOF 之间也能组合, 通过将具有不同结构或性能的两种 MOF 整合成一个结构, 以期获得多功能化、稳定性更好或具有多级孔结构的 MOF

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金(20130171120001)

作者简介: 王大为 (1983-), 男, 讲师、硕导, 主要研究功能多孔纳米材料. E-mail: wdawei@mail.sysu.edu.cn

复合结构^[8-10]。然而,这方面的研究相对较少。而且,目前报道的几种 MOF@MOF 复合结构一般都是在一种中心 MOF 表面生长另一种同构 MOF^[11]。这种合成方法仅限于拓扑结构相同或组成相似的 MOF 之间的复合,大大限制了 MOF@MOF 复合体系的结构及性能拓展。因此,发展一种基于不同拓扑结构的两种 MOF 的核-壳材料的新方法,无疑具有极为重要的意义。

本文通过引入表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)来调控核、壳 MOF 之间的界面能,并通过实验条件优化,基于两种异构 MOF(HKUST-1 和 ZIF-8)成功制备了 HKUST-1@ZIF-8 核-壳型复合结构。本文还系统探讨了 HKUST-1@ZIF-8 核-壳型复合结构的可控生长以及形貌演化规律。由于 HKUST-1 与 ZIF-8 在热稳定性方面存在较为显著的差异,可望通过进一步的选择性热处理,将其转化为选择性催化剂、化学传感器等多功能性复合纳米材料。因此,本研究不仅发展了合成 MOF@MOF 核-壳复合结构的新方法,而且为拓展 MOF@MOF 核-壳复合结构的性能与应用奠定了重要的基础。

1 实验部分

1.1 实验试剂

表 1 主要试剂
Tab. 1 Chemicals used in this work

名称	化学式	规格	生产厂家	名称
三水合硝酸铜	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	99%	阿拉丁试剂	三水合硝酸铜
均苯三甲酸	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$	99%	阿拉丁试剂	均苯三甲酸
三乙胺	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	A.R	广州化学试剂厂	三乙胺
六水合硝酸锌	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	99%	阿拉丁试剂	六水合硝酸锌
2-甲基咪唑	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	98%	阿拉丁试剂	2-甲基咪唑
聚乙烯吡咯烷酮	$(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$	K29-32	阿拉丁试剂	聚乙烯吡咯烷酮
无水乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	A.R.	广州化学试剂厂	无水乙醇
无水甲醇	CH_3OH	A.R	广州化学试剂厂	无水甲醇

注:所有试剂均未经任何处理直接使用,实验用水均为超纯水。

1.2 表征方法及实验仪器

样品的表面形貌信息和元素分析通过 Philips FEI 热场发射扫描电镜-能谱系统 (SEM-EDS) 获得,电压为 20KV。样品微观结构和内部结构分析采用 FEI Tecnai G2 Spirit 的 120KV 透射式电子显微镜 (TEM)。样品的物相结构通过 X 射线粉末衍射 (PXRD) 确认,采用日本 Rigaku 公司 MiniFlex 600 型 X 射线粉末衍射仪,采集 2θ 角度范围为 5° - 50° 的衍射数据,扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$,扫描步长为 0.02° 。样品热稳定性表征是基于热重分析法 (TGA),测试其在 N_2 气氛下随温度升高的失重情况, N_2 流速为 $20\text{mL}/\text{min}$,温度范围为 30 - 900°C ,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。样品的比表面积及孔径分析基于美国康塔公司 Autosorb-iQ2-MP 型全自动气体吸附仪,测定样品在 77K 的 N_2 吸附/脱附等温线,在测试之前样品需在 150°C 下真空处理 6h 。

1.3 合成方法

1.3.1 HKUST-1 纳米颗粒的合成

在文献合成方法基础上进行改进^[12], 将 50mL 水和乙醇 (V:V=1:1) 的混合溶液在室温下剧烈搅拌, 先后加入 1.0mL 0.1M $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液和 0.8mL 0.1M BTC-三乙胺水溶液, 在溶液迅速变成蓝色后, 立刻加入 0.5g PVP 粉末, 继续搅拌 4 小时, 然后在 13000rpm 转速下离心 15min, 用甲醇洗三次, 分散成 10mL 悬浮液待用。另外, 为探究 PVP 对 HKUST-1 纳米晶生长的影响, 进行不加 PVP 而其他条件不变的对比实验。

0.1M BTC-三乙胺水溶液配制方法为: 向 2.1g 均苯三酸中加入 3g 三乙胺和 7mL 水, 超声处理至完全溶解, 溶液经 40℃ 真空干燥后得到白色固体, 配成 100mL 水溶液, 经 0.45 μm 滤膜过滤后密封避光保存。

1.3.2 ZIF-8 微晶的合成

在文献合成方法的基础上进行改进^[13], 在 20mL 玻璃瓶中加入 2.7mL 甲醇、5mL 硝酸锌甲醇溶液和 3mL 2-甲基咪唑甲醇溶液, 混合均匀, 室温下静置 24h, 6000rpm 转速下离心 1min, 以甲醇洗涤三次, 产物经 40℃ 真空干燥后得到白色粉末。

1.3.3 HKUST-1@ZIF-8 核-壳结构的可控合成

在 20mL 玻璃瓶中加入 2.67mL 甲醇、30 μL 上述 HKUST-1 甲醇悬浮液和 5mL 硝酸锌甲醇溶液, 通过超声处理使其分散均匀, 加入 3mL 2-甲基咪唑甲醇溶液, 混合均匀, 室温下静置 24h, 然后在 6000rpm 速度下离心 1min, 以甲醇洗涤三次, 所得样品经 40℃ 下真空干燥得到淡蓝色粉末, 标记为 HK30@ZIF-8。为调控核的掺杂量以及核壳结构形貌, 对 HKUST-1 的加入量进行了初步探究。

2 结果与讨论

通过对文献方法进行改进^[12], 利用室温搅拌法一步得到 PVP 稳定的纳米 HKUST-1 纳米颗粒, 利用 SEM、TEM 对样品进行形貌表征, 从其 SEM 图 (图 1(a)、(b)) 和 TEM 图 (图 1(c)) 可以清楚看到所合成的 HKUST-1 纳米颗粒为立方体, 尺寸在 100-150nm, 分散性相对较好。为考察 PVP 的加入对 HKUST-1 纳米颗粒生长过程与形貌的影响, 进行对比实验, 发现不加 PVP 情况下, 得到的 HKUST-1 纳米颗粒的形貌与尺寸的均一性较差。实验中也发现, 不加 PVP 稳定的纳米 HKUST-1 悬浮液静置过夜后即分层, 溶液层为蓝色絮状沉淀, 而加入 PVP 的 HKUST-1 悬浮液则静置一周以上底部才有极少的沉淀。这个结果说明, 合成过程中加入 PVP 不仅对 HKUST-1 纳米颗粒的形貌、尺寸产生一定影响, 而且还能提高颗粒在溶液中的分散性, 这对后续的壳层 MOF 的包覆起重要作用。一方面, PVP 分子中存在大量的含 N 和 O 基团具有稍弱的配位能力, 与配体产生竞争, 起到纳米晶体生长调控剂的作用^[5]; 另一方面, 亲水性 PVP 长分子链吸附在 MOF 纳米颗粒表面可以防止其团聚同时改善其表面活性, 能有效改善其在溶剂中的稳定性和分散性。

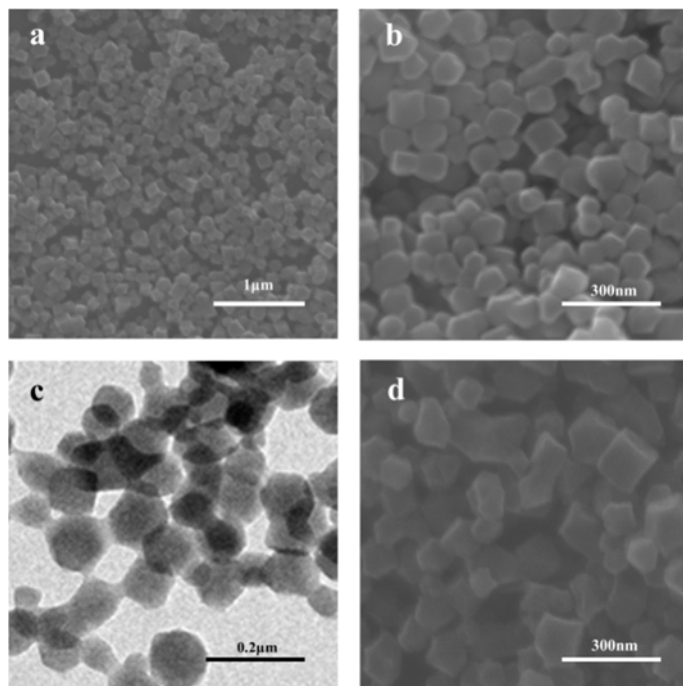


图 1 HKUST-1 纳米颗粒的形貌表征。(a, b) PVP-HKUST-1 的 SEM 与 (c) TEM 图, (d) 未采用 PVP 的 HKUST-1 纳米颗粒 SEM 图

Fig.1 Morphology of HKUST-1 nanoparticles. (a, b) SEM and (c) TEM image of PVP-HKUST-1 nanoparticles, (d) SEM image of HKUST-1 nanoparticles without PVP

为进一步确认合成的 HKUST-1 结构,对样品进行 PXRD 表征,由样品 PXRD 衍射图(图 2)可以看出该方法合成的纳米 HKUST-1 所有衍射峰都与其晶体结构模拟的衍射峰一致,而且没有其他杂峰出现,说明所得产物是纯相 HKUST-1。

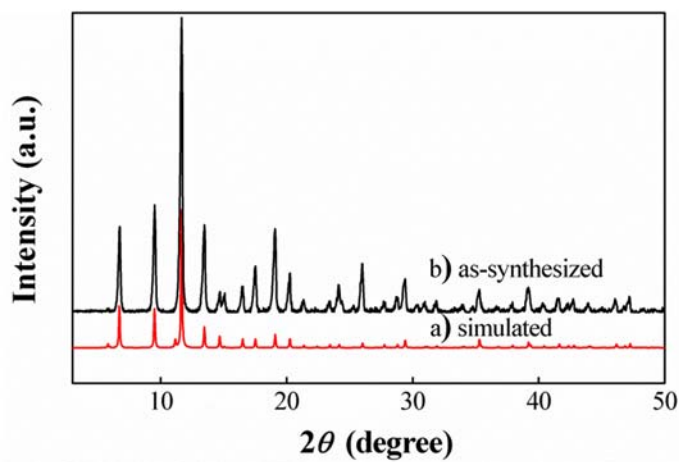


图 2 HKUST-1 纳米颗粒的 PXRD 衍射图

Fig.2 PXRD patterns of HKUST-1 nanoparticles.

MOF@MOF 核壳结构合成中面临两个关键性问题,一是核掺杂量的控制,二是核壳复合物的形貌控制。实验中发现改变 HKUST-1 核的加入量不仅可以改变其在 ZIF-8 内部的掺杂量,而且对核壳复合结构的形貌也有一定影响。

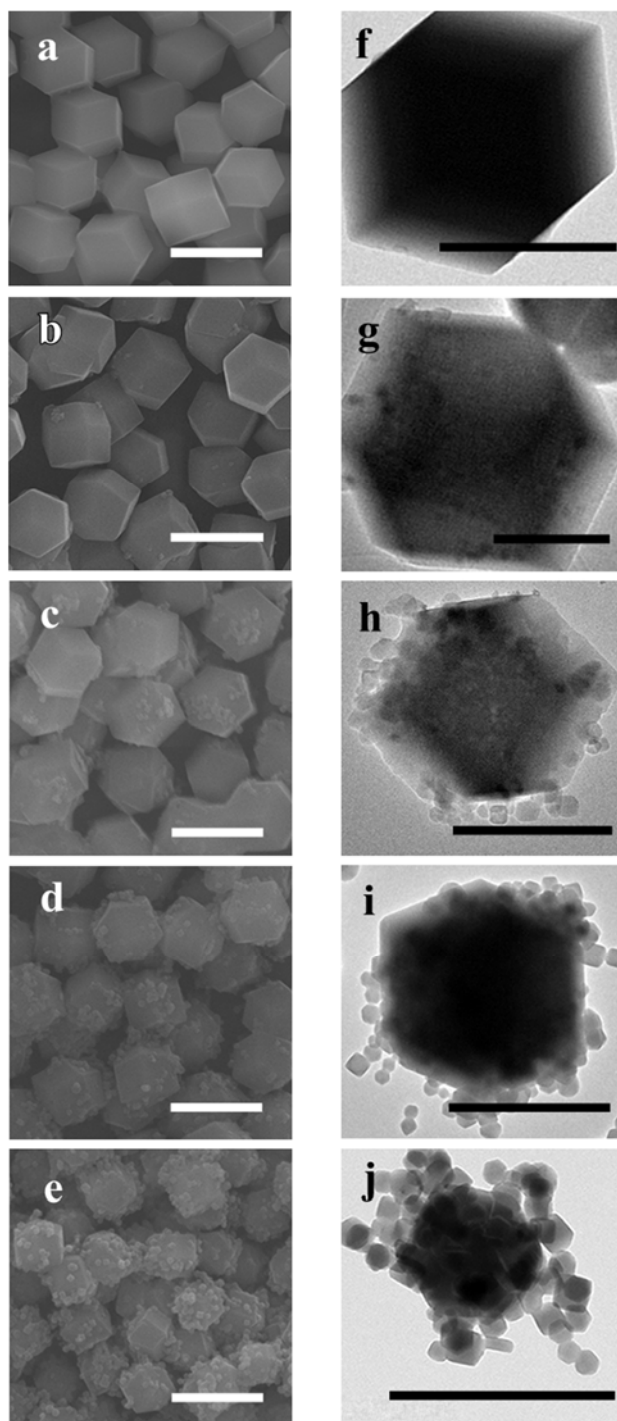


图 3 基于不同 HKUST-1 加入量制备得到的 HK@ZIF-8 复合结构。(a-e) SEM 图, (f-j) 对应的 TEM 图。

对应 HKUST-1 悬浮液用量为 0、30、50、100、200 μ L。白色标尺为 2 μ m, 黑色标尺为 1 μ m

Fig.3 (a-e) SEM images and (f-j) TEM images of HK@ZIF-8 core-shell structures synthesized with the addition of 0, 30, 50, 100, 200 μ L of HKUST-1 suspension, respectively. Scale bars are 2 μ m (white) and 1 μ m (black)

图 3(a-e)分别是对应加入 HKUST-1 悬浮液 0、30、50、100、200 μ L 时合成的 HK@ZIF-8 复合结构的 SEM 图, (f-j)分别是对应的 TEM 图。从 SEM 和 TEM 图可以清楚看到: 不加入 HKUST-1 时可以得到呈菱形十二面体的 ZIF-8 晶体, 直径约为 2 μ m, 尺寸均匀性较好。加入较少量 HKUST-1 时, 由于 HK 颗粒尺寸相对较小, 故掺杂后的 ZIF-8 形貌尺寸没有太大改变, 表面仅有几颗或没有 HKUST-1 纳米颗粒, 通过 TEM 可以看到其内部分布有许多

HKUST-1 纳米颗粒, 而且 HKUST-1 纳米颗粒依然保持分散性。随着核加入量的增多, ZIF-8 内部 HKUST-1 纳米颗粒的量也相应增多, 但是过量 HKUST-1 不仅出现在 ZIF-8 晶体内部, 也会曝露在其外部。

此外还可以看到, 随着 HKUST-1 用量增多, ZIF-8 晶体形貌依然得到保持, 但尺寸从 $2\mu\text{m}$ 逐渐减小到 500 nm 左右。为使 HKUST-1 掺杂量尽可能多而且只分布在 ZIF-8 内部, 我们选择 HKUST-1 加入量 $30\mu\text{L}$ 为合成 HK@ZIF-8 复合物的最佳条件, 所得产物作用于以下所有表征。

HKUST-1 用量对其掺杂量的影响可以简单解释为随着其核用量的增加, 反应体系中 HKUST-1 的浓度增大, 与 ZIF-8 晶核碰撞并被吸附的几率提高, 因而有更多的核被 ZIF-8 包覆。而 HKUST-1 用量对 ZIF-8 外壳形貌尺寸的影响, 可以借鉴 PVP 包覆的金属纳米颗粒对 NPs@MOF 复合物形貌的影响, 有文献认为这种纳米颗粒加入到外壳 MOF 生长的溶液中对 MOF 晶体的成核具有促进作用, 在一定程度上可以提高 MOF 的成核量, 过多的晶核使得 MOF 晶体尺寸降低。基于这种理论, 我们认为在 ZIF-8 成核过程中, 体系中大量的 HKUST-1 纳米颗粒会促使锌盐和 2-甲基咪唑形成大量晶核, 然后晶体表面在生长同时不断吸附 HKUST-1 颗粒, 由于成核量大而且表面吸附了大量的 HKUST-1 颗粒, ZIF-8 晶体难以进一步生长, 因而得到的复合物尺寸较小。

通过对复合物的表面和内部结构表征, 可以发现这种 MOF@MOF 的结构并非简单的单核结构, 而是多核结构, 核比较均匀地分布在壳层 MOF 晶体内部, 由此可以认为这种 MOF@MOF 核壳结构生长过程并非是单一的外延生长过程, 可能外延生长与表面吸附两种生长过程同时进行的结果^[5]。

为进一步确认 HK@ZIF-8 复合结构, 对最优条件下获得的样品 HK30@ZIF-8 进行 PXRD 表征, 从衍射图来看, ZIF-8 的衍射峰相对较强, 说明 HK 的掺杂对 ZIF-8 的晶体结构没有影响, 而 HKUST-1 的衍射峰则相对较弱, 只观察到其最强衍射峰 (11.7°), 原因可能是 HKUST-1 本身粒径小, 结晶度较低, 而且在复合物中含量少, 被分散包埋在 ZIF-8 晶体内部。

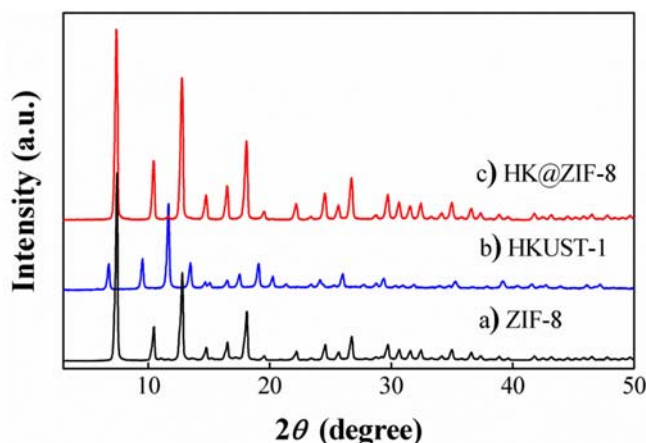


图 4 HKUST-1、ZIF-8 与 HK@ZIF-8 复合结构的 PXRD 图

Fig.4 PXRD patterns of ZIF-8 (blue), HKUST-1 (red), and HK@ZIF-8 hybrid structures (black).

为确认复合物中 HKUST-1 的存在并研究复合物的组成, 对 HK30@ZIF-8 进行 EDX 测试 (结果如图 5 所示), 元素成分中的 Zn、C、N 归属于 ZIF-8, 而 Cu、C、O 则归属于 HKUST-1, 证实复合物中两种 MOF 的存在。

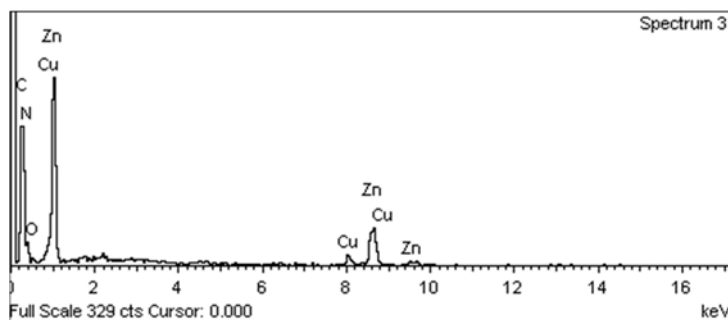


图 5 HK@ZIF-8 复合结构的 EDX 元素分析结果

Fig.5 EDX analysis of HK@ZIF-8 core-shell structures

我们选择将 HKUST-1 作为核掺杂到 ZIF-8 壳内，是因为两种 MOF 具有不同的拓扑结构而且 ZIF-8 的热稳定性和化学稳定性均优于 HKUST-1，这种以稳定性好的 MOF 包覆稳定性差的 MOF 的复合结构，有希望在后续研究中进一步发展。为表征这种 HK@ZIF-8 复合结构的热稳定性，对样品在 N₂ 中进行了 TGA 表征，升温速率为 5°C/min，并与两种纯相 MOF 进行比较。从图 6 可以看到，HKUST-1 在 100°C 附近脱溶剂失重，在 300°C 附近开始发生热分解；而 ZIF-8 在 600°C 附近才开始发生热分解。HK@ZIF-8 复合结构的 TG 曲线则介于 HKUST-1 和 ZIF-8 之间，与 ZIF-8 的 TG 曲线形状大致一样，其热分解温度也在 600°C 附近，比 ZIF-8 的热分解温度略低 3-4°C，可能是由于 HKUST-1 的掺入导致 ZIF-8 晶体内部产生小缺陷，但对 ZIF-8 的热稳定性没有太大的影响。通过 TG 曲线放大图可以看到，HK@ZIF-8 的 TG 曲线在 300°C 也出现了一个轻微的转折，可以认为是内部 HKUST-1 的热分解在 TG 上的反映，但由于含量太少，因而分解阶梯并不明显。

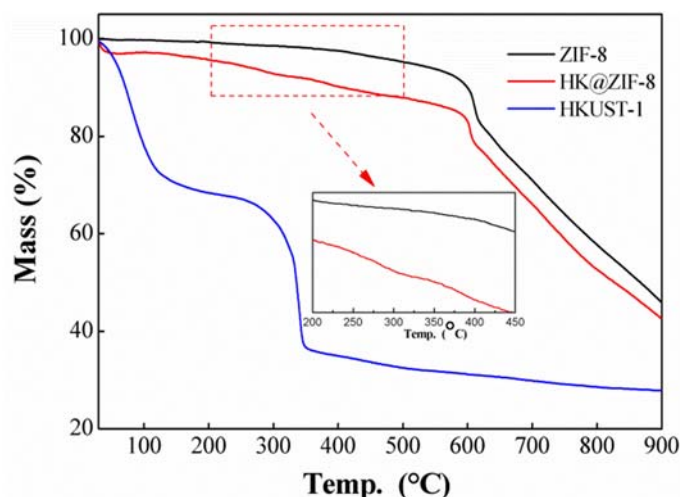


图 6 HKUST-1、ZIF-8 与 HK@ZIF-8 的 TGA 曲线

Fig. 6 TGA curves of HKUST-1(blue), ZIF-8(black) and HK@ZIF-8 (red)

利用 77K 下 N₂ 吸附测试对 HK@ZIF-8 复合结构进行孔道结构表征，并与 HKUST-1 和 ZIF-8 两种单组分进行比较。HKUST-1 和 ZIF-8 的 N₂ 等温吸附曲线均呈典型的 I 型吸附曲线，说明均具有微孔结构，其比表面积分别为 1521 m²/g 和 1602 m²/g。两种 MOF 的复合物 HK@ZIF-8 的吸附曲线介于两者之间，也呈 I 型吸附曲线，比表面积为 1354 m²/g，与 ZIF-8 的比表面积相近，说明核的掺杂对壳 MOF 的孔道结构没有太大影响。

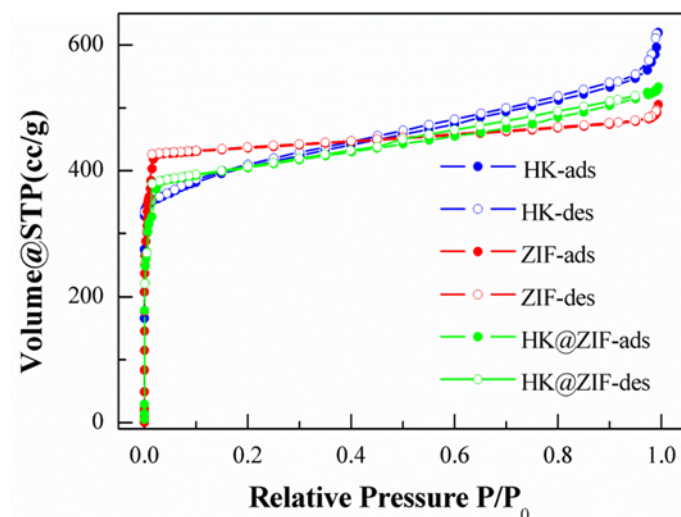


图 7 HKUST-1、ZIF-8 与 HK@ZIF-8 的氮气吸脱附曲线

Fig. 7 Nitrogen adsorption-desorption isotherm of HKUST-1, ZIF-8 and HK@ZIF-8

3 结论

(1) 采用简单的室温搅拌方法直接制备 PVP 稳定的 HKUST-1 纳米颗粒, 其形貌规整、尺寸均一, 平均粒径约为 150nm。PVP 不仅对 HKUST-1 纳米颗粒的形貌具有一定影响, 而且能很好地改善纳米颗粒在溶液中的分散性。这种 PVP 稳定化的纳米 MOF 颗粒由于经过表面修饰, 能直接应用于 HKUST-1 纳米颗粒的外延生长, 从而制备出 MOF@MOF 核-壳结构。HKUST-1 纳米颗粒的加入量对掺杂量和复合物形貌和尺寸均有一定影响。在最优条件下成功获得 HKUST-1@ZIF-8 核-壳结构, 其中多个 HKUST-1 纳米颗粒被完全包覆在 ZIF-8 单个微晶内。

(2) HKUST-1@ZIF-8 核-壳结构的热稳定性与比表面积介于两组分之间, 而且与壳层 ZIF-8 非常相近, 说明核 MOF 的掺杂对壳 MOF 的孔道结构没有实质性影响。

[参考文献] (References)

- [1] Van De Voorde B, Bueken B, Denayer J, De Vos D. Adsorptive separation on metal-organic frameworks in the liquid phase [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(16): 5766-5788
- [2] Liu J, Chen L, Cui H, Zhang J, Zhang L, Su C-Y. Applications of metal-organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(16): 6011-6061
- [3] Furukawa H, Cordova K E, O'keeffe M, Yaghi O M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks [J]. Science, 2013, 341(6149):
- [4] Dhakshinamoorthy A, Garcia H. Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal-organic frameworks [J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(15): 5262-5284
- [5] Lu G, Li S, Guo Z, Farha O K, Hauser B G, Qi X, Wang Y, Wang X, Han S, Liu X, Duchene J S, Zhang H, Zhang Q, Chen X, Ma J, Loo S C J, Wei W D, Yang Y, Hupp J T, Huo F. Imparting functionality to a metal-organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation [J]. Nature Chemistry, 2012, 4(4): 310-316
- [6] Lu G, Li S, Guo Z, Farha O K, Hauser B G, Qi X, Wang Y, Wang X, Han S, Liu X, Duchene J S, Zhang H, Zhang Q, Chen X, Ma J, Loo S C J, Wei W D, Yang Y, Hupp J T, Huo F. Imparting functionality to a metal-organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation [J]. Nature Chemistry, 2012, 4(4): 310-316
- [7] Vinogradov A V, Zaake-Hertling H, Hey-Hawkins E, Agafonov A V, Seisenbaeva G A, Kessler V G, Vinogradov V V. The first depleted heterojunction TiO₂-MOF-based solar cell [J]. Chemical Communications,

- 2014, 50(71): 10210-10213
- 225 [8] Lee H J, Cho Y J, Cho W, Oh M. Controlled Isotropic or Anisotropic Nanoscale Growth of Coordination Polymers: Formation of Hybrid Coordination Polymer Particles [J]. ACS Nano, 2013, 7(1): 491-499
- [9] Li T, Sullivan J E, Rosi N L. Design and Preparation of a Core-Shell Metal-Organic Framework for Selective CO₂ Capture [J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(27): 9984-9987
- [10] Foo M L, Matsuda R, Kitagawa S. Functional Hybrid Porous Coordination Polymers [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(1): 310-322
- 230 [11] Shekhah O, Liu J, Fischer R A, Woll C. MOF thin films: existing and future applications [J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(2): 1081-1106
- [12] Liu Q, Jin L-N, Sun W-Y. Facile fabrication and adsorption property of a nano/microporous coordination polymer with controllable size and morphology [J]. Chemical Communications, 2012, 48(70): 8814-8816
- 235 [13] Cravillon J, Nayuk R, Springer S, Feldhoff A, Huber K, Wiebcke M. Controlling Zeolitic Imidazolate Framework Nano- and Microcrystal Formation: Insight into Crystal Growth by Time-Resolved In Situ Static Light Scattering [J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(8): 2130-2141