

基于反相微乳液法 ZIF-8 纳米晶体的制备及表征

殷慧敏¹, 李良清^{2*}, 李佳佳², 丰 洒², 郭 宇³, 王金渠⁴

(1. 临沂市产品质量监督检验所, 国家化肥产品质量监督检验中心(山东), 山东 临沂 276007;

2. 黄山学院化学与化工学院, 精细化工与材料协同创新中心, 安徽 黄山 245041;

3. 辽宁工业大学化学与环境工程学院, 辽宁 锦州 121001;

4. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 吸附与无机膜研究所, 辽宁 大连 116024)

摘要:以 CTAB 为表面活性剂、正丁醇为助表面活性剂、正辛烷为油相, 通过反相微乳液法制备了纳米级 ZIF-8 晶体。研究了 H₂O/CTAB 摩尔比、2ML/Zn²⁺ 摩尔比和合成时间对制备 ZIF-8 晶体形貌及尺寸大小的影响。结果表明, 在 H₂O/CTAB 摩尔比为 30、2ML/Zn²⁺ 摩尔比为 4、反应时间为 1 h 条件下, 所制得的 ZIF-8 晶体形貌规则呈球状, 结晶度高, 粒径大小均一, 约为 100 nm; 并随着 2ML/Zn²⁺ 摩尔比由 3.5 增加为 8 时, ZIF-8 晶体尺寸逐渐降低, 由 120 nm 下降为 50 nm; 此外, ZIF-8 纳米晶体尺寸及形貌不随反应时间的延长而发生明显变化。

关键词: ZIF-8 晶体; 反相微乳液法; 纳米晶体

中图分类号: TQ174

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)10-0175-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.10.039

Preparation and characterization of ZIF-8 nanocrystals via reverse microemulsions

YIN Hui-min¹, LI Liang-qing^{2*}, LI Jia-jia², FENG Sa², GUO Yu³, WANG Jin-qu⁴

(1. National Center for Quality Supervision and Testing of Fertilizers (Shandong), Linyi Institute of Product Quality

Supervision & Inspection, Linyi 276007, China; 2. Collaborative Innovation Center of Fine Chemical and Materials

Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huangshan University, Huangshan 245041, China;

3. School of Chemical and Environmental Engineering, Liaoning University of Technology, Jinzhou 121001, China;

4. Institute of Adsorption and Inorganic Membrane, State Key Laboratory of Fine Chemicals,

Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: ZIF-8 nanocrystals are prepared through the reverse microemulsion method using CTAB as an anionic surfactant, *n*-butanol as a cosurfactant and *n*-octane as an oil phase. The effects of molar ratio of H₂O/CTAB, molar ratio of 2ML/Zn²⁺ and synthetic time on the morphology and size of the as-synthesized ZIF-8 crystals are systematically investigated. It is found that the prepared ZIF-8 crystal exhibits sphere-like morphology, high crystallinity, uniform-sized particles with diameter about 100 nm when the molar ratio of H₂O/CTAB is 30, the molar ratio of 2ML/Zn²⁺ is 4 and reaction lasts for 1 h. As the molar ratio of 2ML/Zn²⁺ increases from 3.5 to 8, the size of the as-synthesized ZIF-8 crystals decrease gradually, from 120 nm to 50 nm. Moreover, with the reaction time extending, the morphology and size of ZIF-8 nanocrystals change hardly.

Key words: ZIF-8 crystal; reverse microemulsion; nanocrystal

金属有机骨架化合物(Metal Organic Frameworks, MOFs)是有机-无机多孔杂环材料的重要分支^[1-3]。在 MOFs 家族中,类沸石咪唑骨架化合物(Zeolitic Imidazolate Frameworks, ZIFs)具有与沸石分子筛相

似的拓扑结构,是由含氮杂环有机配体(如咪唑及其衍生物)与金属离子桥联成四面体结构,具有高的比表面积及优异的热稳定性和化学稳定性等特点,在催化、气体储存、吸附分离、膜分离等领域具有

收稿日期:2018-01-22;修回日期:2018-07-04

基金项目:安徽省重点研究与开发计划项目(1804a09020072);安徽省自然科学基金项目(1808085QB51);安徽高校自然科学基金项目(KJ2017A397, KJHS2018B07);黄山市科技计划项目(2017KG-07);国家级大学生创新创业训练项目(201710375003, 201710375023);安徽省大学生创新创业训练项目(201710375050)

作者简介:殷慧敏(1986-),女,博士,工程师,研究方向为高新分离膜的制备及产品检验检测, xjyhm8@126.com;李良清(1988-),博士,讲师,研究方向为液体分离膜的制备与研究, 通讯联系人, lilq@mail.dlut.edu.cn。

广泛的应用前景^[4-7]。

ZIF-8 是目前研究最为广泛的一种 ZIFs 材料,其拓扑结构如图 1 所示。其由 Zn 原子与 2-甲基咪唑(2MI)配位形成的四元环和六元环的 ZnN_4 簇无限延伸而成的具有方钠石拓扑结构的多孔材料,其空腔尺寸高达 1.16 nm,为相应结构分子筛的 2 倍,其有效孔径尺寸为 0.34 nm,有利于小分子气体的分子筛分,此外,ZIF-8 具有良好的水热稳定性,展示出良好的学术研究价值和潜在应用前景^[8-10]。

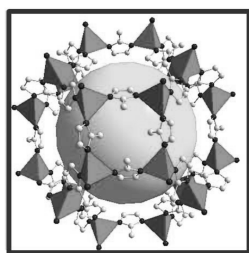


图 1 ZIF-8 的拓扑结构

形貌及尺寸规整的可控合成是多孔材料研究科学发展的重要组成部分,也是深入探究其结构性能及其更广泛应用的基础。将 ZIF-8 晶体尺寸由微米级调控至纳米级会使其具有更短的扩散通道和更大的外比表面积,有利于气体分子更容易地通过及更多的活性点的暴露,这对 ZIF-8 晶体在催化、气体储存及气体吸附等应用领域具有重要的意义。

目前,制备和调控 ZIF-8 晶体尺寸的方法有很多,主要通过不同的合成溶剂^[9,11]、添加表面活性剂或有机胺类物质^[12-13]、微波辅助加热^[14]等方法来制备纳米级 ZIF-8 晶体或者调控 ZIF-8 晶体的大小和形貌。

反相微乳液法是近年来发展起来的一种新兴的制备微纳米材料的有效方法^[15]。反相微乳液法通常被认为是反胶束系统,是一种透明或半透明的热力学稳定的分散体系,在表面活性剂及助表面活性剂的作用下,水相以纳米尺寸的“微水核”形式分散在连续的油相之中,形成油包水(W/O)型微乳液体系。在油包水微乳液中,其内部微水核可看作为“微反应器”,是纳米材料合成的反应空间^[16]。由于微水核大小与反相微乳液的组成息息相关,因此可通过改变水相、油相及助剂加入量的比例调控微水核的大小,进而对产品的粒径进行有效控制。

因此,笔者主要通过反相微乳液法制备纳米级 ZIF-8 晶体。同时,详细考察了 $H_2O/CTAB$ 摩尔比、 $2MI/Zn^{2+}$ 摩尔比和合成时间对制备纳米级 ZIF-8 晶体尺寸大小及形貌的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

六水合硝酸锌 [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 质量分数 $\geq 98\%$], 国药集团化学试剂有限公司生产; 2-甲基咪唑(2MI, $C_4H_6N_2$, 质量分数 $\geq 99\%$), 国药集团化学试剂有限公司生产; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 质量分数 $\geq 99\%$), 国药集团化学试剂有限公司生产; 正辛烷(C_8H_{18} , 质量分数 $\geq 99.5\%$), 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 正丁醇($C_4H_{10}O$, 纯度 $\geq 99.5\%$), 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 乙醇(C_2H_6O , 纯度 $\geq 99.5\%$), 天津市科密欧化学试剂有限公司生产; 去离子水, 大连理工大学精细化工国家重点实验室自制。

1.2 ZIF-8 晶体的制备

实验所用的微乳液由 CTAB 表面活性剂、正丁醇助表面活性剂和正辛烷油相合成。具体合成步骤: 首先, 分别称取一定量的 CTAB、正丁醇、正辛烷(三者的摩尔比均为 1:10:57)置于 2 个锥形瓶中, 充分超声震荡和搅拌后得溶液 A_1 和 A_2 ; 然后将 0.80 mmol $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 x mmol 2MI 分别置于 560 mmol 去离子水(10 mL)中, 充分超声震荡和搅拌后得溶液 B 和 C; 随后, 在剧烈搅拌下将所配置的溶液 B 和 C 分别逐滴加到溶液 A_1 和 A_2 中, 搅拌直至澄清透明, 将 2 组混合物在室温下静置过夜; 最后, 将含有 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 的透明微乳液快速加入到含有 2MI 的透明微乳液中, 在搅拌条件下充分反应一定时间后, 将反应所得到的产物在 10 000 r/min 转速下离心 10 min, 并用乙醇离心洗涤 3~4 次, 洗涤后的样品干燥后置于密闭且清洁的干燥器内备用。实验采用类似的步骤制备了样品 Z1~Z13, 其详细的合成液摩尔组成及实验条件如表 1 所示。

表 1 ZIF-8 晶体的合成液摩尔组成及实验条件

样品	$n(2MI)/$ $n(Zn^{2+})$	$n(H_2O)/$ $n(CTAB)$	t/h	样品	$n(2MI)/$ $n(Zn^{2+})$	$n(H_2O)/$ $n(CTAB)$	t/h
Z1	4	30	1	Z8	6	30	1
Z2	4	28	1	Z9	8	30	1
Z3	4	26	1	Z10	4	30	2
Z4	4	24	1	Z11	4	30	5
Z5	2	30	1	Z12	4	30	12
Z6	3	30	1	Z13	4	30	24
Z7	3.5	30	1				

1.3 ZIF-8 晶体的表征

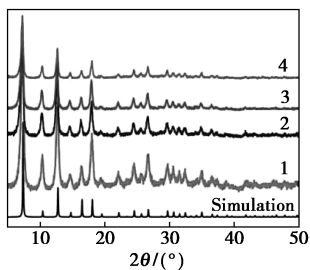
利用日本理学 D/max-2400 型 X 射线衍射仪 (XRD) 对样品进行物相分析, Cu 靶 K α 射线, 管内电压为 40 kV, 管内电流为 100 mA, 扫描速度为 2°/min, 步长为 0.02°, 范围为 5~50°。利用美国 FEI 公司的 QUANTA 450 型扫描电子显微镜 (SEM) 和 Tecnai G220 型透射电镜 (TEM) 对样品进行形貌及结构的观察。

2 结果与讨论

2.1 H₂O/CTAB 摩尔比对 ZIF-8 晶体的影响

固定微乳液体系中 Zn²⁺、2MI 及 H₂O 的物质的量分别为 0.80、3.20 mmol 和 1120 mmol, 反应温度为 25°C, 反应时间为 1 h 的条件下, 通过改变反应液中 CTAB 的物质的量调变 H₂O/CTAB 摩尔比, 考察其对晶体形貌、结构和生长的影响。

实验发现, 当 H₂O/CTAB 摩尔比为 32 或以上时, 配置的混合液呈浑浊状, 微乳液无法稳定地存在。因此, 主要以 H₂O/CTAB 摩尔比为 24、26、28 和 30 时制备了不同样品 Z1~Z4, 相应的 XRD 谱图和扫描电镜照片如图 2 和图 3 所示。由图 2 可以看出, 所有的谱图都具有明显的 ZIF-8 晶体特征衍射峰, 且未出现其他杂峰, 同时, 随着 H₂O/CTAB 摩尔比从 24 增加为 30, ZIF-8 的特征衍射峰逐渐增加。从相应的图 3(a) 中可以看出, 当 H₂O/CTAB 摩尔比为 30 时, 所制备的 ZIF-8 晶体 Z1 呈单分散的、规则的球状, 粒径分布均匀, 约为 100 nm; 当 H₂O/CTAB 摩尔比为 28 时, 从图 3(b) 中可以看出, ZIF-8 晶体 Z2 形貌趋于方块状, 颗粒尺寸较晶体 Z1 大; 随着 H₂O/CTAB 摩尔比降为 26 时, ZIF-8 晶体 Z3 尺寸继续变大, 约为 650 nm, 并伴有小晶粒出现, 如图 3(c) 所示; 当 H₂O/CTAB 摩尔比降至 24 时, 由图 3(d) 可以看出, 所制得的 ZIF-8 晶体 Z4 尺寸大小变得极不均一, 尺寸分布在 150~1200 nm 之间。这是由于微乳液体系在含水量一定条件下, 低 H₂O/



1—Z1; 2—Z2; 3—Z3; 4—Z4

图 2 样品 Z1~Z4 的 XRD 图谱

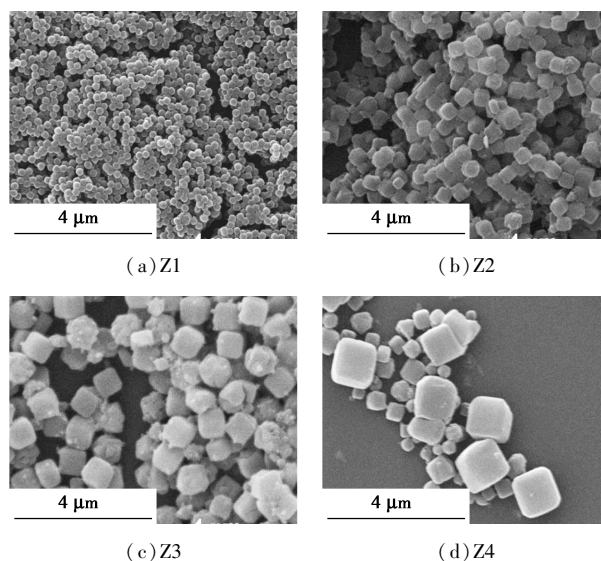


图 3 样品 Z1~Z4 的扫描电镜照片

CTAB 摩尔比的微乳液体系具有较高的表面活性量, 导致“微水核”内水的增溶加强, 加快了晶体成核和生长的速率。在高的晶体成核和生长的速率下, 先成核的晶体在生长过程中快速消耗了大量的“营养物质”, 导致后成核的晶体因缺乏“营养物质”而出现晶体生长速率降低的现象, 从而呈现出晶体尺寸分布不均匀。

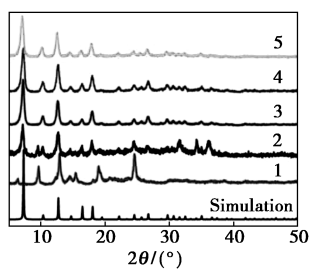
综上所述, 在 H₂O/CTAB 摩尔比为 30 的条件下, 所制备的 ZIF-8 晶体粒径分布均匀, 颗粒尺寸小, 约为 100 nm, 且无其他杂晶相。因此, 在后续考察实验中主要以 H₂O/CTAB 摩尔比为 30 来制备 ZIF-8 晶体。

2.2 2MI/Zn²⁺ 摩尔比对 ZIF-8 晶体的影响

据文献 [17] 的报道, 以水作为反应溶剂制备 ZIF-8 晶体时, 反应物 2MI/Zn²⁺ 摩尔比是影响 ZIF-8 晶体合成的重要因素之一。为了考察 2MI/Zn²⁺ 摩尔比对 ZIF-8 晶体形貌、结构和生长的影响, 通过改变反应液中 2MI 的物质的量调变微乳液 2MI/Zn²⁺ 摩尔比, 考察其对晶体形貌、结构和生长的影响。

不同 2MI/Zn²⁺ 摩尔比制备的样品 Z5~Z9 的 XRD 谱图和扫描电镜照片分别如图 4 和图 5 所示。从图 4 中可以看出, 当 2MI/Zn²⁺ 摩尔比为 2 时, 所制备的样品 Z5 的 XRD 谱图与模拟的 ZIF-8 晶体的 XRD 谱图存在大的差异, 未出现典型的 ZIF-8 晶体特征衍射峰; 而当 2MI/Zn²⁺ 摩尔比增至 3 时, 从合成的样品 Z6 的 XRD 谱图可以看出, 谱图上具有明显的 ZIF-8 晶体特征衍射峰, 但在 2 θ 为 9° 左右有较强的杂峰出现, 说明所制备的样品 Z6 存在其他杂

相。当合成液 $2\text{Ml}/\text{Zn}^{2+}$ 摩尔比增加为 3.5、6 和 8 时,从相应的样品 Z7~Z9 的 XRD 谱图可知,样品 Z7~Z9 均具有典型的 ZIF-8 晶体特征衍射峰,且无其他杂峰,说明分别以 $2\text{Ml}/\text{Zn}^{2+}$ 摩尔比为 3.5、6 和 8 制备的样品 Z7~Z9 均为纯相的 ZIF-8 晶体。图 5 (a)~图 5(d) 为 $2\text{Ml}/\text{Zn}^{2+}$ 摩尔比分别为 2 和 3 所制



1—Z5;2—Z6;3—Z7;4—Z8;5—Z9

图 4 样品 Z5~Z9 的 XRD 图谱

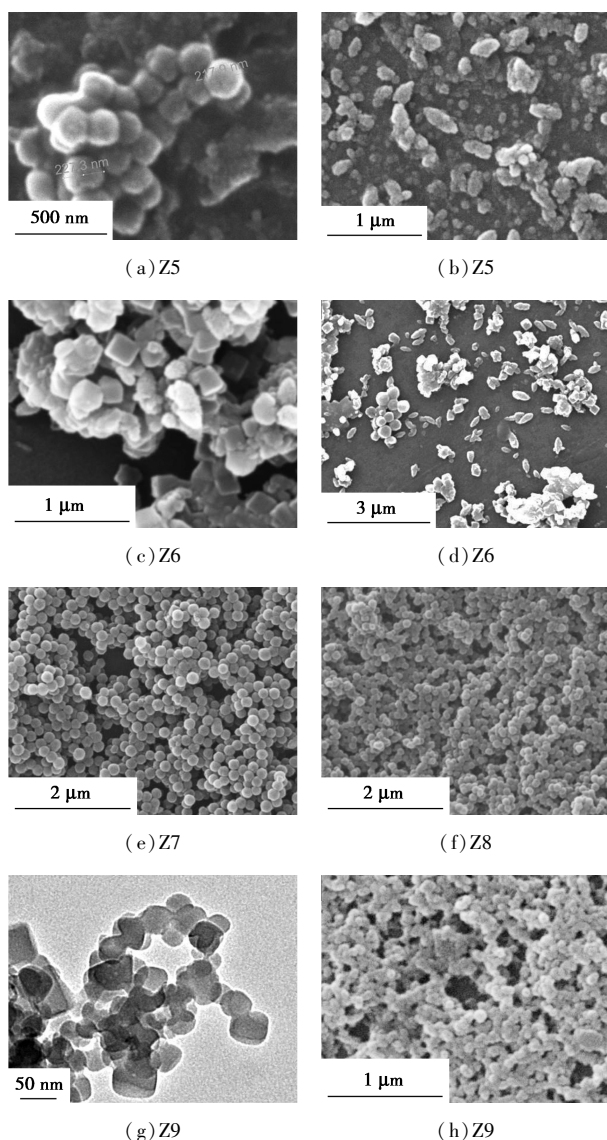
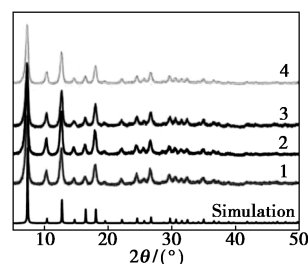


图 5 样品 Z5~Z9 的扫描或透射电镜照片

备的样品 Z5 和 Z6,两者均呈现出不规则形貌,且形貌差异较大,从图 5(c) 可以观察到,ZIF-8 晶体为典型的方块状形貌,同时存在大量其他形貌的颗粒物,这与相应的 XRD 图谱结果一致。图 5(e)~图 5(h) 为 $2\text{Ml}/\text{Zn}^{2+}$ 摩尔比分别为 3.5、6 和 8 所制备的 ZIF-8 晶体 Z7~Z9 的扫描或透射电镜照片,他们均表现出规则的球状,且粒径分布均匀,同时随着 $2\text{Ml}/\text{Zn}^{2+}$ 摩尔比的增加,ZIF-8 晶体尺寸逐渐降低,由 120 nm 下降为 50 nm。这主要是由于在较多的配体条件下,有利于晶体生长初期产生更多的晶核,从而导致所制备的 ZIF-8 晶体粒径降低。上述结果表明,调变 $2\text{Ml}/\text{Zn}^{2+}$ 摩尔比可有效地调控纳米 ZIF-8 晶体的尺寸大小。

2.3 合成时间对 ZIF-8 晶体的影响

合成时间是影响晶体大小、形貌和结晶度的关键因素之一,反应时间为 2、5、12 h 和 24 h 时所得到的样品 Z10~Z13 的 XRD 谱图和扫描电镜照片分别如图 6 和图 7 所示。由图 6 可以看出,样品 Z10~Z13 的特征衍射峰与模拟的 ZIF-8 的标准谱图中特



1—Z10;2—Z11;3—Z12;4—Z13

图 6 样品 Z10~Z13 的 XRD 图谱

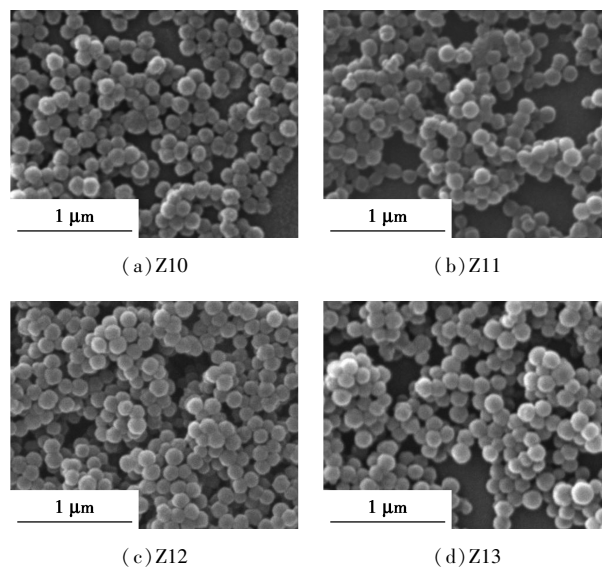


图 7 样品 Z10~Z13 的扫描电镜照片

衍射峰完全对应,具有几乎相同的晶体结晶度,且无其他杂相,表明不同反应时间下所制备的样品 Z10~Z13 均为纯相的 ZIF-8 晶体。由图 7 可以看出,所制备的 ZIF-8 晶体尺寸和形貌并没有随着反应时间的延长而发生明显的变化,与之前所制备的 ZIF-8 晶体 Z1 基本一致,为单分散的、规则的球状晶体,粒径分布均匀,约为 100 nm。结果表明,在反相微乳液法制备 ZIF-8 晶体过程中,“微水核”内的“营养物质”在较短时间内快速成核和生长,并且很快达到晶体生长和溶解的平衡,表现为 ZIF-8 晶体尺寸不随反应时间的延长而继续生长,一定程度消除了反应时间这一参数对制备纳米 ZIF-8 晶体的影响,该结果对反相微乳液法调控和制备纳米级 ZIF-8 晶体具有重要的意义。

3 结论

在 CTAB 为表面活性剂,正丁醇为助表面活性剂,正辛烷为油相条件下,通过反相微乳液法制备了纳米级 ZIF-8 晶体。考察 H₂O/CTAB 摩尔比、2ML/Zn²⁺摩尔比和合成时间对制备 ZIF-8 晶体的影响。结果表明:在 H₂O/CTAB 摩尔比为 30,2ML/Zn²⁺摩尔比为 4,反应时间为 1 h 的条件下,所制得的 ZIF-8 晶体形貌规则呈球状,结晶度高,粒径大小均一,约为 100 nm;通过调变 2ML/Zn²⁺摩尔比可实现 ZIF-8 晶体在纳米级别上的可控制备,随着 2ML/Zn²⁺摩尔比由 3.5 增加为 8 时,ZIF-8 晶体尺寸逐渐降低,由 120 nm 下降为 50 nm;此外,ZIF-8 纳米晶体尺寸及形貌不随反应时间的延长而发生明显变化,该结果对反相微乳液法调控和制备纳米级 ZIF-8 晶体具有重要的意义。

参考文献

- [1] Kitagawa S. Metal-organic frameworks (MOFs) [J]. Chem Soc Rev, 2014, 43(16): 5415-5418.
- [2] James S L. Metal-organic frameworks [J]. Chem Soc Rev, 2003, 32(5): 276-288.
- [3] Rowsell J L C, Yaghi O M. Metal-organic frameworks: A new class of porous materials [J]. Micropor Mesopor Mater, 2004, 73(1): 3-14.
- [4] Phan A, Doonan C J, Uribe-Romo F J, et al. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks [J]. Acc Chem Res, 2010, 43(1): 58-67.
- [5] Cravillon J, Münzer S, Lohmeier S J, et al. Rapid room-temperature synthesis and characterization of nanocrystals of a prototypical zeolitic imidazolate framework [J]. Chem Mater, 2009, 21(8): 1410-1412.
- [6] Bux H, Liang F, Li Y, et al. Zeolitic imidazolate framework membrane with molecular sieving properties by microwave-assisted solvothermal synthesis [J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(44): 16000-16001.
- [7] Wu H, Zhou W, Yildirim T. Hydrogen storage in a prototypical zeolitic imidazolate framework-8 [J]. J Am Chem Soc, 2007, 129(17): 5314-5315.
- [8] Park K S, Ni Z, Côté A P, et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks [J]. P Nat Acad Sci, 2006, 103(27): 10186-10191.
- [9] Pan Y, Liu Y, Zeng G, et al. Rapid synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system [J]. Chem Commun, 2011, 47(7): 2071-2073.
- [10] Miralda C M, Macias E E, Zhu M, et al. Zeolitic imidazolate framework-8 catalysts in the conversion of CO₂ to chloropropene carbonate [J]. ACS Catal, 2011, 2(1): 180-183.
- [11] Liu C, Sun F, Zhou S, et al. Facile synthesis of ZIF-8 nanocrystals in eutectic mixture [J]. Cryst Eng Comm, 2012, 14(24): 8365-8367.
- [12] Cravillon J, Nayuk R, Springer S, et al. Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: Insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering [J]. Chem Mater, 2011, 23(8): 2130-2141.
- [13] Tsuruoka T, Furukawa S, Takashima Y, et al. Nanoporous nanorods fabricated by coordination modulation and oriented attachment growth [J]. Angew Chem Int Edit, 2009, 48(26): 4739-4743.
- [14] Yang L, Lu H. Microwave-assisted ionothermal synthesis and characterization of zeolitic imidazolate framework-8 [J]. Chinese J Chem, 2012, 30(5): 1040-1044.
- [15] Zarur A J, Ying J Y. Reverse microemulsion synthesis of nanostructured complex oxides for catalytic combustion [J]. Nature, 2000, 403(6765): 65-67.
- [16] Ganguli A K, Ganguly A, Vaidya S. Microemulsion-based synthesis of nanocrystalline materials [J]. Chem Soc Rev, 2010, 39(2): 474-485.
- [17] Yao J, He M, Wang K, et al. High-yield synthesis of zeolitic imidazolate frameworks from stoichiometric metal and ligand precursor aqueous solutions at room temperature [J]. Cryst Eng Comm, 2013, 15(18): 3601-3606. ■