

Synthesis and Stability of Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-8

Hong-min Diao, Su-zhen Ren

(College of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Email: rensz@dlut.edu.cn

Abstract: Solvothermally, different synthetic parameters of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) have been employed, such as materials of interior wall of contains, synthetic scales, the order of mixed reaction chemicals. The structure and physical characterization of ZIF-8 were studied by SEM, XRD and low temperature N₂ adsorption and desorption methods. Hydrothermal stability of ZIF-8 in high temperature water vapor and chemical stability of ZIF-8 in ethanol were carried out, in comparison with classical H-ZSM-5. It showed that ZIF-8 had remarkable stability and high surface area after 400 °C water treatment for 1h or 78.4 °C ethanol treatment for 144 h.

Keywords: zeolitic imidazolate framework-8; XRD; low temperature N₂ adsorption and desorption; thermal stability; chemical stability

沸石咪唑酯骨架结构材料 ZIF-8 合成及稳定性研究

刁红敏, 任素贞

(大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116024)

Email: rensz@dlut.edu.cn

摘要: 在溶剂热条件下, 考察了制备沸石咪唑酯骨架结构材料 ZIF-8 的实验条件, 例如: 容器内壁材质、合成量、加料顺序等对材料晶体结构的影响。采用 SEM、XRD、低温 N₂ 吸附脱附等方法对合成的 ZIF-8 进行了结构和物性表征。考察了在高温水蒸汽中的水热稳定性和在乙醇中的化学稳定性, 并与 H-ZSM-5 传统分子筛进行了对比。结果表明, ZIF-8 分别经过 400 °C 的水蒸汽处理 1 h 和 78.4 °C 乙醇处理 144 h, 仍能保持良好的结构和很高的表面积。

关键词: 沸石咪唑酯骨架结构材料 ZIF-8; XRD; 低温 N₂ 吸附脱附; 水热稳定性; 化学稳定性。

引言

汽车尾气、工业废气等导致气温升高等越来越严重的环境问题, 对社会和经济发展产生了一定的影响, 节能减排、保护环境已经成为人们普遍关注的问题。由于金属有机骨架结构材料 (metal-organic frameworks, 简称 MOFs) 具有复杂而规整的孔道结构, 极大的比表面积, 可以吸附大量气体, 将这种材料的配体修饰或改性, 可大大提高其吸附功能和选择性, 更加有效地解决温室效应和环境问题, 因此对它们的研究和开发具有广阔的应用前景^[1,2]。

美国的 Yaghi 研究小组 2006 年首次报道了一种新

型的 MOFs 材料——沸石咪唑酯骨架结构材料 (zeolitic imidazolate frameworks, 简称 ZIFs)^[3-5]。ZIFs 在构筑模式上不同于传统的多孔材料 (如沸石分子筛), 传统意义上的沸石分子筛是指以硅氧四面体 SiO₄ 和铝氧四面体 AlO₄ 为基本结构单元, 通过桥氧连接, 在平面上显示为多种封闭环状结构, 有四元环、五元环、六元环、八元环、十二环、十八环等; 在三维空间上可形成多种形状的规则多面体, 构成沸石笼。ZIFs 材料就是把传统的沸石分子筛中的硅元素和铝元素用锌离子和钴离子等取代, 而桥氧用咪唑酯取代。这类材料可以选择性地吸附 H₂、N₂、CO₂ 等气体^[6-8], 而且具有很好的水热稳定性和化学稳定性。Yaghi 等^[3]研究者

将ZIF-8在极性和非极性溶剂（水、苯、甲醇等）各自沸点温度下处理7 d，在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稀NaOH溶液中 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理1 d，ZIF-8仍稳定存在，晶格结构未发生变化。P. Küsgens等^[9]研究了ZIF-8和其它的一些多孔材料 HKUST-1、MIL-101、MIL-100、DUT-4的水稳定性和水吸附性能，预期寻找合适的废气吸附材料。国内的研究小组也开展了ZIFs 晶体材料的研究^[10]。

在他们研究的基础上，我们进一步深入研究了ZIF-8的合成技术，考察了加料顺序、反应容器等在ZIF-8合成过程中所起的作用。选取HZSM-5分子筛作参考对比，进一步考察了ZIF-8的水热和化学稳定性，为进一步研究ZIFs 材料在离子交换、负载金属簇、液相催化反应中的应用提供了有意义的探索。

1 实验

1.1 实验试剂

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司)、N, N-2-甲基甲酰胺 (DMF, AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司)、甲醇 (AR, 天津市科密欧化学试剂有限公司)、2-甲基咪唑 (99%, 北京百灵威化学技术有限公司)。

1.2 实验仪器

使用荷兰PANalytical X'pert pro型X射线衍射仪进行物相分析 (Cu-K α 辐射源 ($\lambda=0.15206 \text{ nm}$, 电压40 kV, 电流40 mA); 使用SEM扫描电镜进行晶型形貌分析, 采用中国科学院科学仪器厂生产的 KYKY-AMRAY-1000B 型扫描电子显微镜进行; 使用Perkin-Elmer TGA 型热重分析仪考察高温热稳定性 (N_2 氛围, 温度为 $25\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$); 采用美国Quantachrome NOVA 4000型物理吸附仪进行物理吸附性能表征, 以 N_2 作为吸附气体, 在液氮温度下进行物理吸附测定。

1.3 ZIF-8 晶体合成

将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.16 g)、2-甲基咪唑 (0.04 g)、DMF (12 ml) 混合均匀, 澄清透明的溶液装入玻璃小瓶中, 再放入配有聚四氟乙烯内衬的 100 ml 不锈钢反应釜中, 于烘箱中 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $140 \text{ }^\circ\text{C}$, 在自生

压力的条件下晶化 48 h, 将体系逐渐冷却至室温, 产物用 DMF 洗涤 3 次, 得到米黄色透明晶体。

2 结果与讨论

2.1 ZIF-8晶体合成条件影响因素

合成ZIF-8晶体时, 均在配有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中进行, 采用将原料置于玻璃容器, 再放入聚四氟乙烯内衬和直接将原料置于聚四氟乙烯内衬两种条件下晶化, 考察了反应容器材质对ZIF-8 晶体结晶度的影响。图1 为采用不同反应容器合成的ZIF-8样品的XRD谱图, 即分别以聚四氟乙烯和玻璃小瓶为反应容器合成。测得的XRD 谱图与文献中报道的^[3, 11] ZIF-8 标准样品的XRD 谱图一致。对比图1中XRD 衍射线可知, 在玻璃材质中合成的ZIF-8样品的衍射峰明显较强[从对应的SEM 图 (图3), 也发现玻璃材质合成的样品晶型较规整]。本实验表明, 不仅仅是金属离子和配体的摩尔比、浓度以及反应温度是得到单晶材料非常重要的因素, 合成容器的材质也对晶体形貌有影响。聚四氟乙烯材质的表面是疏水性的, 玻璃材质是亲水性, 疏水性的材质不利于ZIFs 晶型的形成。

实验以玻璃材质为反应容器, 采用下面(a~c) 三种不同的加料顺序配制反应体系, 进一步考察了不同添加原料顺序对ZIF-8 晶体合成的影响。(a) 称取0.

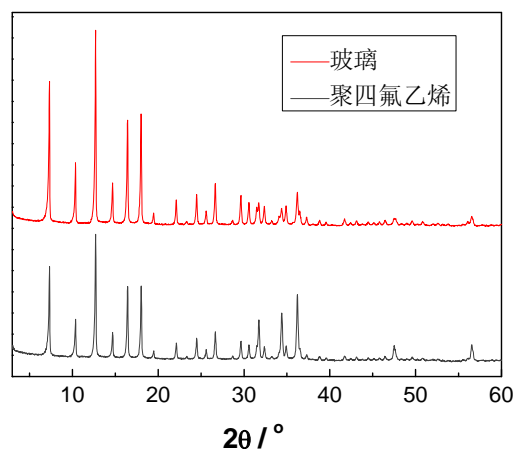


Figure 1. XRD patterns of ZIF-8 synthesized by different containers

图1 不同容器 (聚四氟乙烯、玻璃材质) 合成 ZIF-8 的 XRD 图

16 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 放入玻璃小瓶中, 加入 12 ml DMF 溶解, 最后加入 0.04 g 2-甲基咪唑, 搅拌至完全溶解;

(b) 称取 0.04 g 2-甲基咪唑放入玻璃小瓶中, 加入 12 ml DMF 溶解, 最后加入 0.16 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 搅拌至完全溶解; (c) 称取 0.16 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 0.04 g 2-甲基咪唑同时放入玻璃小瓶中, 加入 12 ml DMF, 搅拌至完全溶解。

图2 为以上三种不同加料顺序合成的ZIF-8 晶体的XRD图。图3 为对应的 SEM 图。对比发现: 三种加料顺序合成的样品XRD谱峰, 均与文献^[3]报道的ZIF-8样品的标准XRD谱峰一致, 但加料顺序 (a) 合成的样品为粉末状; 加料顺序 (b) 和 (c) 得到较规整的晶体。从图2、图3可知, 顺序 (c) 合成的ZIF-8, XRD谱峰最强, 晶型也最规整 (图3c)。晶体粒度大小约在200 μm 左右, 结构整齐, 可以做单晶测试, 晶胞参数为 $a = b = c = 16.9700(12) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Volume = 4888.0(6) \text{ \AA}^3$ (文献报道^[3]数据 $a = b = c = 16.9910(12)$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Volume = 4905.2(6) \text{ \AA}^3$)。这说明ZIF-8 生成晶体结构规整与否, 不仅与配体和中心离子的相互作用有关, 还与配体和配体之间的相互作用以及配体和溶剂之间的相互作用有关系。锌盐和2-甲基咪唑在DMF 中的反应, 应着重考虑配体和中心离子的相互作用, 尽量避免配体与溶剂之间的相互作用^[12]。

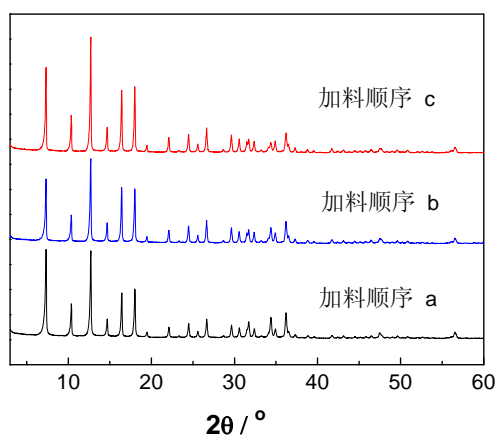
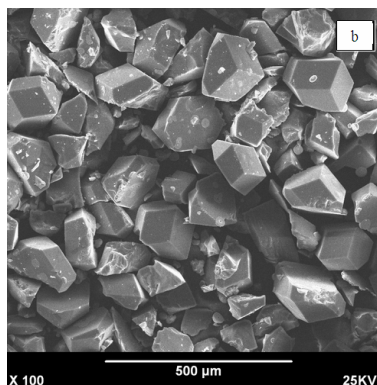
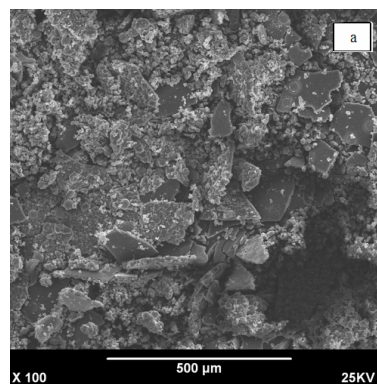
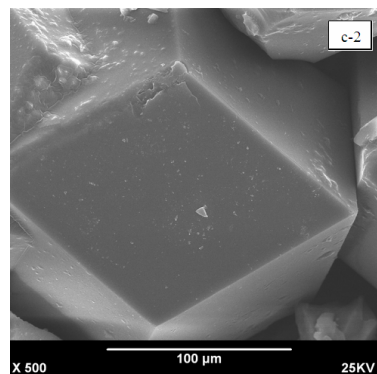
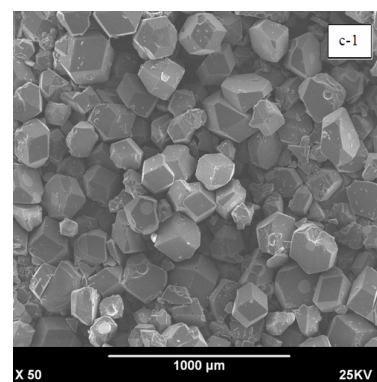


Figure 2 XRD patterns of ZIF-8 prepared by different orders of introduction of materials

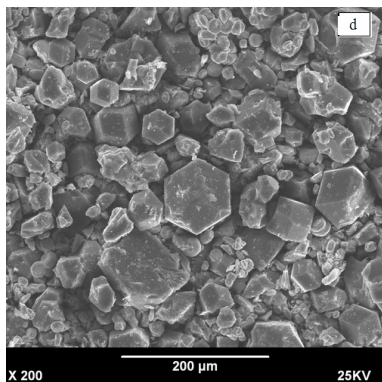
图2 不同加料顺序合成的 ZIF-8 的 XRD 图



(a) 锌盐溶于 DMF, 再加 2-甲基咪唑 (玻璃) (b) 2-甲基咪唑溶于 DMF, 再加锌盐 (玻璃)



(c) 锌盐和 2-甲基咪唑同时溶解于 DMF (玻璃) (c-1) 放大 50 倍; (c-2) 放大 500 倍



(d) 锌盐和 2-甲基咪唑同时溶解于 DMF (聚四氟乙烯)

Figure 3 SEM images of ZIF-8 prepared by different orders of introduction of materials

图 3 不同加料顺序合成的 ZIF-8 的 SEM 图

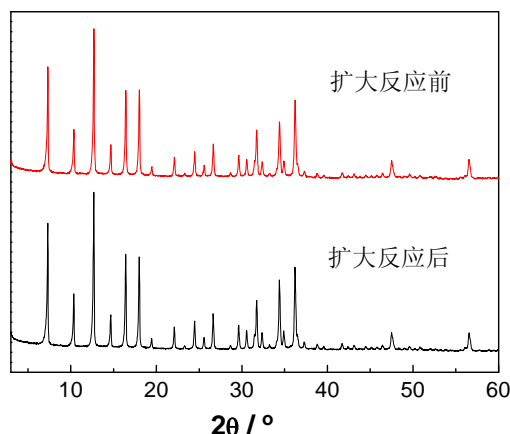


Figure 4 XRD patterns of ZIF-8 before and after scale-up reaction

图 4 扩大反应前后合成的 ZIF-8 的 XRD 图

将实验部分 1.3 中反应物的用量扩大 5 倍，在聚四氟乙烯材质中合成 ZIF-8 材料。图 4 为扩大反应前后合成的 ZIF-8 的 XRD 图，对比发现，扩大反应前后 XRD 谱图一致，说明 ZIF-8 有较好的重复性，有利于大量合成和进一步表征其性能，推进其应用进程。

以上是改变合成条件，通过 XRD、SEM 等手段对合成的 ZIF-8 进行了表征。在反应釜中分别以聚四氟乙烯和玻璃小瓶为反应容器，XRD 谱图显示玻璃材质合成的 ZIF-8 样品的晶型较规整。当以玻璃材质为

反应容器时，不同加料顺序下合成了 ZIF-8 样品，XRD 图和 SEM 图片显示，按照锌盐和 2-甲基咪唑同时溶解于 DMF，得到的样品形貌最为规整。 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 2-甲基咪唑样品配比扩大 5 倍，在聚四氟乙烯材质中，仍能得到 ZIF-8 样品，有较好的重复性。

2.2 ZIF-8 晶体热稳定性

图 5 为 ZIF-8 的热重曲线，由图可知，低于 200 °C 的质量变化是由于孔外溶剂分子的失去，200 °C ~600 °C 之间是逐步失重过程，几乎没有平台，孔内的水和 DMF 客体分子逐渐损失，在高温下，溶剂分子的碳化也导致失重。高温处理后的 ZIF-8 样品颜色逐渐变深，说明失去溶剂分子。文献显示，ZIFs 存在永久性孔结构，其后 XRD 谱峰保持不变，也证明了这一点^[3,5,13]。

2.3 ZIF-8 吸附性能

图 6 是样品 ZIF-8 的 N_2 吸附脱附等温线及孔径分布曲线。可以看出，合成的样品呈现典型的 Langmuir IV 型吸附曲线^[3]，根据吸附等温线，合成的 ZIF-8 多孔材料经焙烧后，比表面积 927.4 m^2/g (BET)，孔容为 0.6416 cm^3/g ，孔径分布狭窄，主要集中在 3.9 nm 附近。

2.4 ZIF-8 化学和水热稳定性

因为 HZSM-5 分子筛具有很好的化学和水热稳定

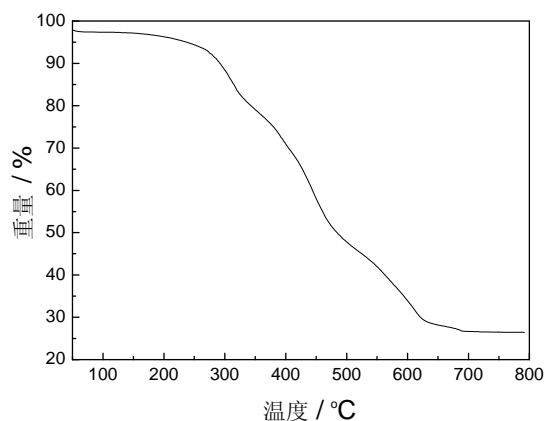


Figure 5 TGA trace of as-synthesized ZIF-8

图 5 合成的 ZIF-8 样品的热重曲线

性^[14], 我们选取 HZSM-5 分子筛作参考, 考察合成 ZIF-8 样品的水热稳定性。将 ZIF-8 和 H-ZSM-5 在水蒸汽, 乙醇, DMF 中分别处理, 观察其稳定性。表 1 为考察 ZIF-8 和 H-ZSM-5 的水热稳定性和化学稳定性的处理条件。图 7 和图 8 分别为 ZIF-8 和 H-ZSM-5 未经处理与经过水蒸汽和化学溶剂处理过的样品的 XRD 谱图。

水热稳定性考察, ZIF-8 和 H-ZSM-5 材料, 经过 100 % 的水蒸汽处理, 按照 5 °C/min 升温, 分别升温至 400 °C 和 500 °C 处理 1 h。到达处理时间后, 立即停止输入水蒸汽, 同时使样品在通风条件下自然冷却。化学稳定性考察, 选取常用溶剂 DMF 和乙醇对样品进行处理, ZIF-8 和 H-ZSM-5 材料分别与上述溶剂混合放入反应釜中, 在溶剂的沸点温度下处理, DMF 在 153 °C 保温 48 h、乙醇在 78 °C 保温 144 h 后, 将样品过滤, 干燥。

从图 7 中 ZIF-8 的 XRD 谱图可以看出, 经水蒸汽处理后的样品 XRD 峰的位置和强度几乎不变,

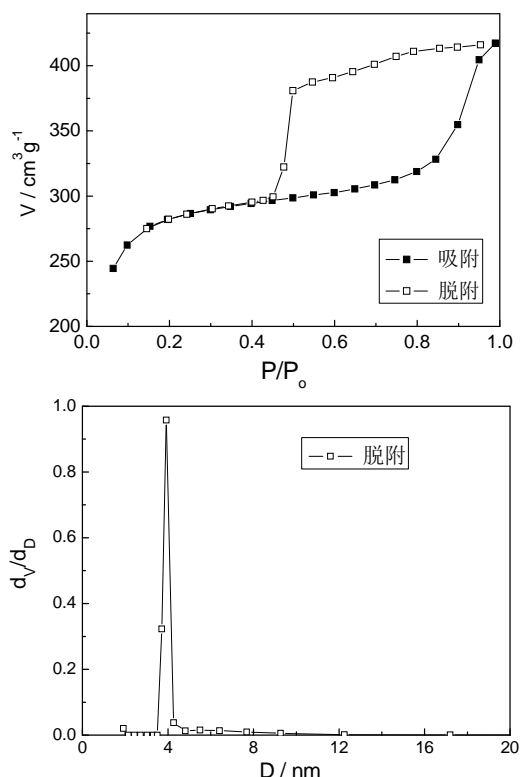


Figure 6 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore diameter distribution curve of ZIF-8 (b)

图 6 ZIF-8 的 N₂ 吸附脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

Table 1 The vapor and solvent treatment condition of ZIF-8 and H-ZSM-5

表 1 ZIF-8 和 H-ZSM-5 的水蒸汽和化学溶剂的处理条件

溶剂	ZIF-8			H-ZSM-5		
	水蒸汽	DMF	乙醇	水蒸汽	DMF	乙醇
温度 /°C	400	153	78	500	153	78
时间 /h	1	48	144	1	48	144

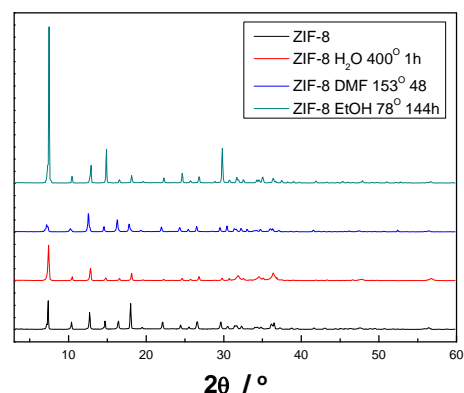


图 7 ZIF-8 未经处理与经过水蒸汽和化学溶剂处理过的样品的 XRD 图

Fig. 7 XRD patterns of ZIF-8 before treatment and after t treatment

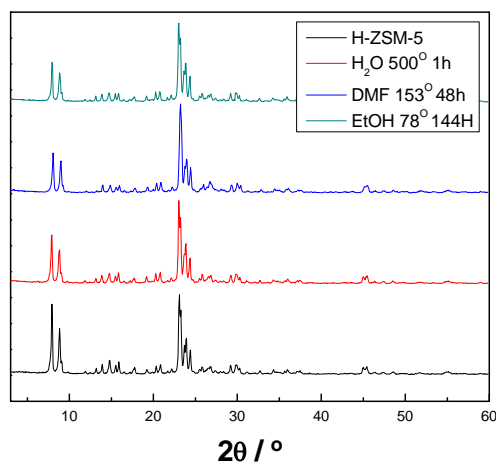


Figure 8. XRD patterns of H-ZSM-5 before treatment and after t treatment

图 8 H-ZSM-5 未经处理与经过水蒸汽和化学溶剂处理过的样品的 XRD 图

说明具有很好的水热稳定性。但在 DMF 中 153 °C 处理 48 h, XRD 峰强明显减弱, 可能温度较高晶体受到破坏, 但在乙醇中放置 144 h, XRD 谱峰反而明显增强。从图 8 中 H-ZSM-5 XRD 谱图可以看出, 峰的位置

置和强度几乎不变, 说明具有很好的水热和化学稳定性。

3 结论

通过不同合成条件得到 ZIF-8 晶体。在反应釜中加入聚四氟乙烯内衬和加入内置玻璃小瓶, XRD 谱图显示加入内置玻璃小瓶合成的 ZIF-8 样品的晶型较规整。当以玻璃材质为反应容器时, 不同加料顺序合成的 ZIF-8 样品的 XRD 图和 SEM 图片显示, 当 Zn 和 2-甲基咪唑同时溶解于 DMF 时, 样品最为规整。Zn(NO₃)₂·6H₂O 和 2-甲基咪唑样品配比扩大 5 倍, 装入配有聚四氟乙烯内衬的 100 ml 反应釜中, 仍能合成晶型较为规整的 ZIF-8 样品。采用低温 N₂ 吸附脱附等方法对合成的 ZIF-8 进行了孔结构表征。与 H-ZSM-5 传统分子筛进行了对比, 考察了高温水蒸汽中的水热稳定性和在乙醇中的化学稳定性。结果表明, ZIF-8 经过 400 °C 的水蒸汽处理 1 h 和 78.4 °C 乙醇处理 144 h, 仍能保持良好的结构和很高的表面积。

4 致谢

感谢中国科学院大连化学物理研究所刘中民老师在实验条件上的帮助, 感谢许磊老师在实验过程中给与的指导, 感谢孟霜鹤老师和何艳丽老师在实验表征方面给与的帮助。

References (参考文献)

- [1] Karl T R, Trenberth K E. Modern global climate change [J]. *Science*, 2003, 302: 1719-1723.
- [2] Jesse L C, Rowsell, Yaghi O M. Metal - organic frameworks: a new class of porous materials [J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2004, 73 (1-2): 3-14.
- [3] Park K S, Ni Z, CÔTÉ A P, Choi J Y, Huang R, Uribe-Romo F J, Chae H K, O' Keeffe M, Yaghi O M. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks [J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2006, 103: 10186-10191.
- [4] Hayashi H, CÔTÉ A P, Furukawa H, O' Keeffe M, Yaghi O M. Zeolite A imidazolate frameworks [J]. *Nature Mater*, 2007, 6: 501-506.
- [5] Morris W, Doonan C J, Furukawa H, Banerjee R, Yaghi O M. Crystals as Molecules: Postsynthesis Covalent Functionalization of Zeolitic Imidazolate Frameworks [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130:12 626 - 12 627.
- [6] Phan A, Doonan C J, Uribe-Romo F J, Knobler C B, O' Keeffe M, Yaghi O M. Synthesis, Structure, and carbon dioxide capture properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks [J]. *Acc Chem Res*, 2010, 43 (1): 58-67.
- [7] Liu D H; Zheng C C, Yang Q Y, Zhong C L. Understanding the adsorption and diffusion of carbon dioxide in Zeolitic Imidazolate Frameworks: A molecular simulation study [J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113 (12): 5004 - 5009.
- [8] 刘漫, 鲁晓明, 冯俊鹤, 韩丽. 美国沸石咪唑酯骨架结构材料的研究进展 [J]. *现代化工*, 2008, 28 (6) : 81-84.
- [9] Küsgens P, Rose M, Senkovska I, Fröde H, Henschel A, Siegle S, Kaskel S. Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption [J]. *Micropor. Mesopor Mater*, 2009, 120 (3): 325-330.
- [10] Zhang J P, Chen X M. Crystal engineering of binary metal imidazolate and triazolate frameworks [J]. *Chem Commun*, 2006, 16: 1689-1699.
- [11] Jiang H L, Liu B, Akita T, Haruta M, Sakurai H, Xu Q. Au@ZIF-8: CO oxidation over gold nanoparticles deposited to metal-organic framework [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131 (32): 11302 - 11303.
- [12] Wu T, Bu X H, Zhang J, Feng P Y. New Zeolitic Imidazolate Frameworks: from unprecedented assembly of cubic clusters to ordered cooperative organization of complementary ligands [J]. *Chem Mater*, 2008, 20 (24): 7377 - 7382.
- [13] Banerjee R, Phan A, Wang B, Knobler C, Furukawa H, O' Keeffe M, Yaghi O M. High-throughput synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and application to CO₂ capture [J]. *Science*, 2008, 319: 939-943.
- [14] Zhang Z, Han Y, Zhu L, Wang R, Yu Y, Qiu S, Zhao D, Xiao F S. Strongly acidic and high-temperature hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates with ordered hexagonal structure [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 1258 - 1262.