金属有机骨架(MOFs)结构的透射电子显微分析

朱良奎, 张大梁*, 裘式纶*

无机合成与制备化学国家重点实验室, 吉林大学, 长春 130012

*通讯作者, E-mail: zhangdaliang@jlu.edu.cn; sqiu@jlu.edu.cn

收稿日期: 2013-11-13; 接受日期: 2013-11-26; 网络版发表日期: 2014-01-13

doi: 10.1360/N032013-00056

摘要 金属有机骨架(Metal organic framework, MOF)配位聚合物作为一类重要的多孔材料具有诸多独特的性能. 新型 MOF 材料的结构表征与确定一直是该研究领域的关键性研究问题. 由于单晶 X-射线衍射等结构测定方法对晶体尺寸有一定限制, 小尺寸 MOF 新材料的晶体结构确定一直是亟待解决的科学难题. 透射电子显微分析方法(Transmission electron microscopy, TEM)作为纳米尺寸晶体材料最有力的结构表征手段之一, 已经被逐渐应用于 MOF 新材料领域, 展现出了巨大的应用潜力. 本文以几个国内外有代表性的工作为例, 浅析 TEM 在 MOF 材料领域的发展现状.

关键词

透射电子显微学
金属有机骨架
晶体结构

1 引言

金属有机骨架(MOF)配位聚合物是由金属或金属簇与含氧或氮的有机配体由配位键连接而形成的结晶多孔材料. MOF 作为一类比表面积大、孔径可控、可功能化的新兴材料, 在气体存储^[1-3]、吸附分离^[4-6]、传感^[7, 8]和催化^[9]等方面均有广阔的应用前景. 这些特性取决于它们独特的骨架与孔道结构特征. 随着合成化学的发展, 大量新颖的 MOF 结构陆续被报道. MOF 材料的结构化学的研究, 对新材料的设计合成与应用开发具有重要的意义.

已报道的 MOF 结构大多是通过单晶 X-射线衍射解析得到. 虽然单晶 X-射线衍射兼备自动化程度高、样品损伤小、数据后处理软件完善等诸多优点, 但其一般只适用于粒径在数十微米以上的晶体, 即使使用同步辐射 X-射线源, 晶体粒径也需保持在微米尺度. 因此, 为获得大尺寸晶体供结构解析使用, 新型 MOF 材料的研究中往往需要大量的时间来调整合成条件. 然而, 近期报道的由 Zr 和 Cr 等金属合成的 MOF 材料, 尽管其具有优异的性能却难以获得大晶

体^[10, 11]. 在这种情况下, 粉末 X-射线衍射成为了最主要的结构分析手段. 但粉末 X-射线衍射晶体结构解析需要大量高纯度、高结晶度的样品; 同时, 粉末 X-射线衍射数据只是衍射强度相对衍射角度的一维曲线, 这对晶体学单胞及空间对称性的确定造成较大的不确定性. 当晶体尺寸在纳米量级或所分析结构的晶体学单胞较大时, 高角度的衍射峰重叠变得严重. 由于 MOF 材料的晶体结构通常具有较大的单胞并且独立原子数目较多, 粉末 X-射线衍射技术受到了一定限制. 所以, 仅有部分对称性较高的 MOF 结构得到解析. 目前, 采用新的结构解析方法以更加有效地解析小尺寸 MOF 材料的结构成为高度关注的热点问题.

1932 年透射电子显微镜(Transmission electron microscope)被发明成功, 利用该技术, 不仅能拍摄到反映晶体结构中原子和原子团位置信息的高分辨电子显微图像(High resolution transmission electron microscopy, HRTEM), 还可利用电磁透镜将电子束会聚对小至数纳米的晶体颗粒或区域进行电子衍射(Electron diffraction, ED)分析. 在观测尺度以及分辨

率上的巨大优势,使透射电子显微镜在纳米尺度的相关研究中发挥了巨大作用。

面对小尺寸 MOF 材料晶体结构解析的难题,透射电子显微分析无疑是最为恰当的选择之一。然而,MOF 材料的自身结构特点使其在电子束作用下难以稳定存在。这成为利用电子显微分析方法研究 MOF 材料的最大屏障。凭借数字相机技术的发展,图像处理以及辅助软件的进步,MOF 等电子束敏感材料透射电子显微分析实验的成功率大大提高。

2 传统透射电子显微分析的应用

2.1 MIL-101 (MOF)的透射电子显微图像

MIL-101 (MOF)首先报道于 2005 年的 *Science* 期刊中^[11]。MIL-101 晶体结构是由 Cr 金属簇与对苯二甲酸(Benzenedicarboxylate, 1,4-BDC)配位形成的四面体基元相互连接构筑而成的三维骨架结构。由于 MIL-101 的晶体尺寸较小,该晶体结构解析通过粉末 X-射线衍射获得。2005 年 Lebedev 等^[12]尝试使用极小的电子剂量以延长 MIL-101 晶体结构在电子束下的保持时间,成功获得了部分晶体学方向的选区电子衍射谱图和 HRTEM 图像。在该报道中,通过粉末 X-射线衍射解析获得的晶体结构模型的模拟结果与获得的电子显微图像相比较,间接证明了 MIL-101 晶体结构的正确性。值得指出的是,此工作首次实现了对 MOF 材料孔道结构电子显微学的直接观测(图 1)。

虽然高分辨透射电子显微图像的拍摄在部分 MOF 材料中获得了成功,但对于未知结构的新型

图 1 MIL-101 在各带轴方向的选区电子衍射(a, b, d, e)和高分辨照片(c, f)^[12]。(c, f)中插图是基于 XRD 解析的结构模拟结果

MOF 材料,用于晶体结构解析的高分辨图像需要考虑拍摄条件、材料的厚度等多种因素。这为利用 HRTEM 分析 MOF 材料增添了额外的难度和工作量。因此,透射电子显微分析方法在很长的一段时间中,或是作为 MOF 材料粉末 X-射线衍射结构解析的辅助证据,或是作为对小尺寸 MOF 晶体的形貌表征测试手段出现在 MOF 新材料的报道中^[13~15]。

2.2 微观区域结构的直接观测

利用透射电子显微镜可以直观拍摄材料内部如孪晶、共生以及各种缺陷等区域结构,深入剖析影响材料物理化学性能的结构因素。微观区域结构一直是材料领域研究材料物理化学性质的重要研究内容。

2009 年, Morris 等^[13]报道了一种新型 MOF 材料(Cu-SIP-3-pyridine·H₂O),该 MOF 材料对 NO 具有优异的选择性吸收特性。在该工作中,利用 HRTEM 图像表征了 MOF 晶体中存在的生长缺陷(图 2)。同年, Stock 等^[14]利用透射电子显微分析方法阐述了 MIL-101-NDC 材料活化产物中结晶区与无定型区的核壳结构关系(图 3),以及结晶区域内部的孪晶现象(图 4)。

2.3 超大孔 MOF 材料的电子显微学表征

随着 MOF 合成化学研究的不断深入,具有大孔道、大晶体学单胞的新型 MOF 骨架结构不断涌现。能够分辨 MOF 材料孔道信息的 HRTEM 图像在分辨率要求上反而逐渐降低。结合透射电子显微分析方法和粉末 X-射线衍射技术解析 MOF 材料晶体结构得到了应用空间。

图 2 (a) Cu-SIP-3-pyridine·H₂O 的结构模型; (b) 沿着[-1 3 0]带轴方向的 HRTEM 照片^[13]。(b)中右下角插图为高分辨图片的快速傅里叶变换结果;左上角插图为经过降噪处理的高分辨电子显微图片;圆形标示区域内为该 MOF 材料的结构缺陷

图 3 MIL-101-NDC 的 HRTEM 图像^[14]. 明显可见边缘区域的无定型结构(无条纹区域)以及数块具有不同晶体学取向的纳米尺寸结晶区域

图 4 MIL-101-NDC 孪晶区域的沿[110]方向的 HRTEM 图像及其快速傅里叶(FFT)变换结果, 其中标示了(111)晶面在两个孪晶区域的不同生长方向^[14]

Yaghi 等^[16]在 2012 年报道了一系列使用不同链长有机配体合成的 MOF 材料, 该材料具有相同的孔道拓扑、不同的孔道直径(14~98 Å). 由于这一系列样品中 IRMOF-74VII 和 IRMOF-74IX 样品的晶体尺寸极小, 粉末 X-射线衍射的衍射峰不仅数量少且严重宽化. 在这种情况下, 难以单独凭借粉末 X-射线衍射证明结构的正确性. 他们通过 HRTEM 图像, 直观

观察到这些 MOF 材料的孔道大小和形状(图 5), 证明了实验结果与预期结构模型的一致性.

3 电子衍射三维重构在结构解析中的应用

电子衍射图并不需要很高的电子束强度即可获得较高分辨率的信息. 一般来讲, 电子衍射所需要的电子束强度只有 HRTEM 图像所需的几百分之一. 但利用电子衍射信息进行结构解析需要较高的数据完整度, 即需要大量的电子衍射图. 在使用传统的实验方法获得电子衍射数据时, 由于透射电子显微镜自动化程度低而往往需要多次实验乃至数个工作日才能完成. 这是电子衍射技术用于晶体结构解析较为严重的障碍之一.

近期, 一种新的数据收集方法改变了这种状况. 2007 年, 德国 Kolb 课题组^[17]率先提出使用电子衍射断层重构技术(Electron diffraction tomography, EDT)解析晶体结构. 随后, 瑞典斯德哥尔摩大学邹晓冬等^[18]对这一方法中数据收集以及数据处理和分析等方面进行了改进.

EDT 的数据收集过程模仿单晶 X-射线衍射, 通

图 5 (a, b) IRMOF-74-VII 及 IRMOF-74-IX 的模拟结构; (c, d) IRMOF-74-VII 和 IRMOF-74-IX 沿着[0 0 1]带轴方向的高分辨透射电子显微图像, 其中插图为各自照片的快速傅里叶变换结果^[16]

过程控制透射电子显微镜的样品台,使样品相对电子束进行旋转运动,同时自动收集几十或成百上千张电子衍射图,并准确记录倾转角度.由于透射电子显微镜的样品台倾转精度不高,为了实现高精度大角度的数据采集,Kolb等将透射电子显微镜的样品台旋转和旋进电子衍射设备联合使用,开发了名为自动电子衍射断层重构(Automated electron diffraction tomography, ADT)的数据收集方式.而邹晓冬等通过使用电脑程序控制透射电子显微镜的电子束围绕样品进行极小角度的递进偏转,以弥补样品台旋转精度不足的问题,发展了具有较合理几何关系的旋转电子衍射(Rotation electron diffraction, RED)数据收集方式.在传统电子衍射的数据收集过程中,因为在拍摄电子衍射之前需要调整晶体的取向使特定晶体学带轴与电子束入射方向重合.这样的实验操作耗时较长.无论是使用 ADT 还是 RED 方式,EDT 数据收集对晶体的取向均没有具体要求,这大大缩短了收集完整电子衍射数据所需的时间.EDT 数据经过数据处理软件分析后可以得到与单晶 X-射线衍射类似的数据,可以直接使用现有的单晶衍射结构解析程序尝试结构解析.

EDT 方法可以在较短的时间内获得较完整的电子衍射数据,使之有可能用于电子束敏感材料的结构分析.通过对无机矿物、沸石分子筛材料及有机晶体材料等多种材料进行测试发现,EDT 方法获得的电子衍射数据均可满足结构解析的需要.虽然 EDT 数据在数据质量上仍无法与 X-射线单晶衍射相提并论,但其在小尺寸晶体结构解析中有巨大的应用前景^[19, 20].

在 2011 年的综述性文章中,Kolb 等^[19]首次介绍了利用 ADT 方式收集的 EDT 数据,解析 MOF 材料 MFU-4large ([Zn₅Cl₄(BTDD)₃)晶体结构的相关工作,并讨论了 MOF 材料在液氮温度下可获得更好的电子束稳定性(图 6).在该报道中,分别使用粉末 X-射线衍射和 EDT 方法得到了 MFU-4large 的晶体结构.通过对比,EDT 方法获得的结构模型与粉末 X-射线得到的结果基本一致,仅有一个 C 原子的位置出现了偏差.

Kolb 等^[21, 22]于 2012 年报道了 Bi³⁺金属簇与 TBT (1,3,5-benzenetrisbenzoate)合成的 MOF 材料(CAU-7),在 120 K 的冷冻条件下通过 ADT 方式收集的 EDT 数据,成功获得了 CAU-7 的晶体学单胞及空间群信息($a = 32 \text{ \AA}$, $b = 28 \text{ \AA}$, $c = 4 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $Pb-a$).利

用这些信息进一步通过 X-射线粉末衍射方法获得了晶体结构(图 7).

4 电子衍射三维重构与 HRTEM 相结合

电子衍射与 HRTEM 相结合一直是利用电子显微学方法解析晶体结构最有效的手段.虽然 MOF 晶体在电子束辐照下不稳定,使获得具有原子分辨能力的 HRTEM 图像十分困难,但低分辨率的 HRTEM 图像仍可以有效地提供特殊晶体学带轴的对称性信息以帮助判断空间群.此外,它所反映的孔道结构信息还可以佐证由 EDT 数据获得的结构模型的正确性.

图 6 MFU-4large 的晶体结构模型(a),以及 EDT 和粉末 X-射线衍射方法获得的晶体结构模型对比(b)^[19]

图 7 CAU-7 的电子衍射三维重构结果沿[1 0 0]、[0 1 0]和[0 0 1]带轴方向截图和晶体形貌(左下)形状素描(三连晶体、右下)^[21]

UiO-66 是由 1,4-BDC 与 Zr 金属簇构成的骨架结构, 该材料具有很好的热稳定性(在 N_2 保护下, 热稳定温度可达 $500\text{ }^\circ\text{C}$). 然而, 这种材料无法通过调控合成条件的方法获得大尺寸晶体. 本课题组^[23]使用 HRTEM 和 EDT 相结合的方法尝试对平均直径为 200 nm 的 UiO-66 晶体进行结构解析. 首先从利用 RED 方式获得的包含有 576 张电子衍射图的 EDT 数据出发, 解析得到 UiO-66 的完整结构模型; 再利用分辨率为 $6\text{ }\text{\AA}$ 的 HRTEM 图像计算 UiO-66 单胞内的三维电势分布. 将单胞内电势分布的计算结果与晶体结构相比较, 验证了结构模型的正确性(图 8). 在此基础上, 还对比了 EDT 数据和粉末 X-射线衍射数据的结构精修结果, 两个结果获得的原子位置基本一致, 仅有一个氧原子的位置相差 $0.5\text{ }\text{\AA}$, 其余原子位置的偏差均小于 $0.1\text{ }\text{\AA}$ ^[23].

5 总结

由于 MOF 晶体在电子束作用下易被破坏, 因此, 在很长的一段时间中, 透射电子显微分析方法被认为难以用于 MOF 材料的结构解析. EDT 方法的出现为使用低剂量电子束获取小尺寸 MOF 材料三维衍射数据提供了解决方案. 虽然 EDT 数据较 X-射线单晶衍射数据有较大的误差, 但 EDT 数据已被证实可以得到较为可靠的初始结构模型. 而对于具有较大孔

图 8 (a) UiO-66 的 EDT 三维重构后的结果; (b) 通过 EDT 数据获得的晶体结构模型; (c) 沿[110]晶体学带轴方向拍摄的 HRTEM 图像; (d) 利用 HRTEM 图像计算获得的单胞内的电势分布

道的 MOF 结构, 低分辨率的 HRTEM 图片可以提供有效的孔道以及结构信息. 小尺寸的 MOF 合成产物因结构解析手段的限制而难以获得晶体结构. 结合 HRTEM 和粉末 X-射线衍射将有助于改变这种状况.

致谢 本工作得到国家重点基础研究发展计划(973 计划, 2011CB808703, 2012CB821700)、国家自然科学基金(91022030, 21261130584, 21201076, 11227403)和高等学校学科创新引智计划(“111”计划, B07016)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 Fang QR, Zhu GS, Jin Z, Ji YY, Ye JW, Xue M, Yang H, Wang Y, Qiu SL. Mesoporous metal-organic framework with rare etb topology for hydrogen storage and dye assembly. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 6638–6642
- 2 Guo XD, Zhu GS, Li ZY, Sun FX, Yang ZH, Qiu SL. A lanthanide metal-organic framework with high thermal stability and available Lewis acid metal sites. *Chem Comm*, 2006: 3172–3174
- 3 Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, Vodak D, Wachter J, O’Keeffe M, Yaghi OM. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science*, 2002, 295: 469–472
- 4 Banerjee R, Phan A, Wang B, Knobler C, Furukawa H, O’Keeffe M, Yaghi OM. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO_2 capture. *Science*, 2008, 319: 939–943
- 5 Chen B, Ma S, Zapata F, Fronczek FR, Lobkovsky EB, Zhou HC. Rationally designed micropores within a porous metal-organic framework for selective sorption of gas molecules. *Inorg Chem*, 2007, 46: 1233–1236
- 6 Xue M, Zhang ZJ, Xiang SC, Jin Z, Liang CD, Zhu GS, Qiu SL, Chen BL. Selective gas adsorption within a five-connected porous metal-organic framework. *J Mater Chem*, 2010, 20: 3984–3988

- 7 Dinca M, Long JR. Strong H₂ binding and selective gas adsorption within the three-dimensional coordination solid Mg₃(O₂C-C₁₀H₆-CO₂)₃. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 9376–9377
- 8 Bauer CA, Timofeeva TV, Settersten TB, Patterson BD, Liu VH, Simmons BA, Allendorf MD. Influence of connectivity and porosity on ligand-based luminescence in zinc metal-organic frameworks. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7136–7144
- 9 Schlichte K, Kratzke T, Kaskel S. Improved synthesis, thermal stability and catalytic properties of the metal-organic framework compound Cu₃(BTC)₂. *Microporous Mesoporous Mater*, 2004, 73: 81–88
- 10 Cavka JH, Jakobsen S, Olsbye U, Guillou N, Lamberti C, Bordiga S, Lillerud KP. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 13850–13851
- 11 Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, Millange F, Dutour J, Surblé S, Margiolaki I. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science*, 2005, 309: 2040–2042
- 12 Lebedev OI, Millange F, Serre C, van Tendeloo G, Férey G. First direct imaging of giant pores of the metal-organic framework MIL-101. *Chem Mater*, 2005, 17: 6525–6527
- 13 Xiao B, Byrne PJ, Wheatley PS, Wragg DS, Zhao XB, Fletcher AJ, Mark Thomas K, Peters L, Evans JSO, Warren JE, Zhou WZ, Morris RE. Chemically blockable transformation and ultrasensitive low-pressure gas adsorption in a non-porous metal organic framework. *Nat Chem*, 2009, 1: 289–294
- 14 Sonnauer A, Hoffmann F, Fröba M, Kienle L, Duppel V, Thommes M, Serre C, Férey G, Stock N. Giant pores in a chromium 2,6-naphthalenedicarboxylate open-framework structure with MIL-101 topology. *Angew Chem*, 2009, 121: 3849–3852
- 15 Greer HF, Zhou WZ. Electron diffraction and HRTEM imaging of beam-sensitive materials. *Crystallography Reviews*, 2011, 17: 163–168
- 16 Deng HX, Grunder S, Cordova KE, Valente C, Furukawa H, Hmadeh M, Gándara F, Whalley AC, Liu Z, Asahina S, Kazumori H, O’Keeffe M, Terasaki O, Fraser Stoddart J, Yaghi OM. Large-pore apertures in a series of metal-organic frameworks. *Science*, 2012, 336: 1018–1023
- 17 Kolb U, Gorelik T, Kübel C, Otten MT, Hubert D. Towards automated diffraction tomography: Part I: Data acquisition. *Ultramicroscopy*, 2007, 107: 507–513
- 18 Zhang DL, Oleynikov P, Hovmöller S, Zou XD. Collecting 3D electron diffraction data by the rotation method. *Z Kristallogr*, 2010, 225: 94–102
- 19 Kolb U, Mugnaioli E, Gorelik TE. Automated electron diffraction tomography: A new tool for nano crystal structure analysis. *Cryst Res Technol*, 2011, 46: 542–554
- 20 Martínez-Franco R, Moliner M, Yun YF, Sun JL, Wan W, Zou XD, Corma A. Synthesis of an extra-large molecular sieve using proton sponges as organic structure-directing agents. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 3749–3754
- 21 Bellussi G, Montanari E, Paola ED, Millini R, Carati A, Rizzo C, O’Neil Parker W, Gemmi M, Mugnaioli E, Kolb U, Zanardi S. ECS-3: A crystalline hybrid organic-inorganic aluminosilicate with open porosity. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 666–669
- 22 Feyand M, Mugnaioli E, Vermoortele F, Bueken B, Dieterich JM, Reimer T, Kolb U, Vos D, Stock N. Automated diffraction tomography for the structure elucidation of twinned, sub-micrometer crystals of a highly porous, catalytically active bismuth metal-organic framework. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 10373–10376
- 23 Zhu LK, Zhang DL, Xue M, Li H, Qiu SL. Direct observations of the MOF (UiO-66) structure by transmission electron microscopy. *CrystEngComm*, 2013, 15: 9356–9359

Transmission electron microscopy studies of metal organic framework structures (MOFs)

ZHU LiangKui, ZHANG DaLiang*, QIU ShiLun*

State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China

*Corresponding authors (email: zhangdaliang@jlu.edu.cn; sqiu@jlu.edu.cn)

Abstract: Metal organic framework (MOF) materials are crystalline solids with their crystal structure constructed by organic ligands and metal clusters. Structural characterizations and framework topology discussions have become crucial in understanding potential applications of MOF materials. Single crystal diffraction method as the most general tool in structure characterizations of MOFs has a limitation in crystal sizes. In order to compensate this shortage, transmission electron microscopy (TEM) as one of the most powerful tool for nano material has been started to use for MOF materials. In this report we will present recent developments in TEM studies of MOFs.

Keywords: transmission electron microscopy, metal organic framework, crystal structure