

基于扫描电镜和能谱仪的 MOFs 材料表征

刘士新¹何清¹田娜娜¹刘娜¹邹少兰¹梁国弘¹方舟¹翟勇¹靳凤民^{1*}

(1 天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: MOFs 材料是一种有机-无机杂化材料, 由于其骨架内部结构由于有很大的空腔、较高比表面积、孔隙率、结构清晰孔径可调、易于化学功能化而被广泛用于吸附分离、电催化、生物医学。但是由于 MOFs 自身的固态粉末的物理特性导致其容易团聚, 采用常规的粉末样品制备测试, 用扫描电镜不能将 MOFs 材料自身的形貌和元素分布较好表征出来。鉴于此, 现选取的沸石咪唑酯框架-8 (ZIF-8)、Zr 基 MOF-UIO-66、MOF-808(Zr)三种材料为例, 对材料的分散度以及空间分辨率选取最优条件, 以及用能谱仪选择 MOF-808(Zr)的最佳原子百分比的测试条件。

关键词: 扫描电镜; MOFs 材料; 能谱仪; 分散; 空间分辨率; 原子百分比

中图分类号: O657.62

Characterization of MOFs materials based on Scanning Electron Microscopy and Energy dispersive spectroscopy

Liu Shixin¹, Hr Qing¹, Tian Nana¹, Liu Na¹, Zou Shaolan¹, Liang Guohong¹,

Fang Hui¹, Zhai Yong¹, Jin Fengmin^{1*}

(1 School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin)

Abstract: MOFs material is an organic-inorganic hybrid material, widely used in adsorption separation, electrocatalysis, and biomedical fields due to its large internal structure, high specific surface area, porosity, clear structure, adjustable pore size, and easy chemical functionalization. However, due to the physical properties of the solid powder of MOFs themselves, they are prone to agglomeration. Conventional powder sample preparation and testing cannot characterize the morphology and elemental distribution of MOFs materials well using scanning electron microscopy. In view of this, three materials, namely zeolite imidazole ester framework 8 (ZIF-8), Zr based MOFs UIO-66, and MOF-808 (Zr), are selected as examples to select the optimal conditions for dispersion and spatial resolution of the materials, as well as the test conditions for selecting the optimal atomic percentage of MOF-808 (Zr) using an energy spectrometer.

Keywords: Scanning electron microscope MOFs Materials Energy spectrometer Dispersion spatial resolution

1 引言

场发射扫描电镜 (SEM) 主要用于材料微区显微结构观察, 主要是利用电子束聚焦在样品表面, 将其中激发出来的二次电子、背散射电子物理信号来观察样品的表面形态。冷场电镜由于其较小的汇聚电子束和较小的电子能量, 具有较高的分辨率和低电压的性能, 可以观察金属材料、纳米材料、催化剂、高分子材料等样品的微观结构和形貌, 已经成为目前研究工作的重要手段和成分分析的重要工具。

材料的性能与其成分和结构紧密相关。在对材料进行表征时, 我们可以通过形貌观察获得材料的结构信息, 通过元素分析获得材料的成分信息。作为场发射扫描电镜进行成分分析的重要附件, X 射线能谱(X-ray Energy Dispersive Spectroscopy,EDS) 仪, 其主要的是利用电子与试样相互作用产生不同能量的特征 X 射线进行元素定性分析。不同元素产生的 X 射线的频率不同, 根据 $E=h\nu$ 公式, 测定能量就可以得到 X 射线的频率。能谱仪分析速度快, 使用方便简单, 对不平试样也可以用无标样定量程序得到很好的定性定量分析结果, 已经得到了广泛应用, 目前在大多数情况下, 不但要用 sem 观察试样形貌, 而且要分析其组成和元素分析。扫描电镜与能谱仪结合使用, 测试效率高、便利性好, 已成为许多科学领域中强大的表征工具。接下来通过使用扫描电子显微镜-能谱仪对选取的 MOFs 材料进行形貌和原子百分比的测量进行表征。

2 实验部分

2.1 仪器与材料

S4800 场发射扫描电子显微镜(SEM) (日本, Hitachi 公司), XFlash 7 型 X 射线能谱仪 (EDS) (德国, Bruker 公司): 配有硅漂移 (SDD) 电制冷探测器, 采用场效应管 (FET) 一体化集成设计的高速 SDD 芯片 (有效面积 $\geq 60\text{mm}^2$)。微栅铜网 (厂家: 新兴百瑞), pt 片, 分析纯乙醇 (厂家为康科德)、移液枪 (规格: 100uL)、铝箔纸、SB25-12D 型超声波清洗仪、液体碳胶(中镜科仪)、双面碳导电胶带 (中镜科仪) 电镜样品台, 离心管, 电镜专用样品台, 镊子。

2.2 实验方法

液体样品的制备: 取三份少量沸石咪唑酯框架-8 (ZIF-8)、Zr 基 MOF-UIO-66、

MOF-808(Zr)粉末样品于离心管中，加入少量无水乙醇，放置在超声波清洗仪中，超声 5min 将超声后的样品用移液枪取上清液滴在铝箔纸上，静置干燥 12h。同样步骤将超声时间改成 10min 和 15min 后，自然干燥。（如图 1）



图 1 铝箔纸样品

薄样品装置的搭建：将超声后的样品取上清液滴在铜网上静置干燥 12h，如图 2 采取架空模式，并以直接滴在铝箔纸上的样品做对比进行能谱含量的分析。

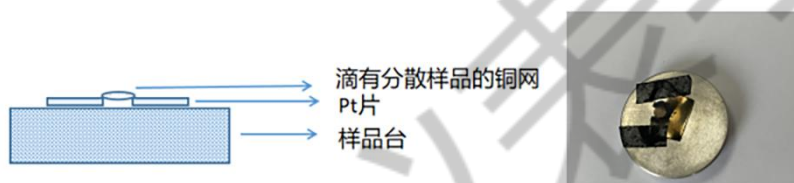


图 2 架空样品

2.3 检测条件

扫描电镜测试：

实验采用高压值 3kV，束流强度分别是 10uA，cond lens1 选择 5，Probe Current 为 normal，

能谱仪测试：

实验采用三个高压值（5kV、6kV、7kV、10kV、15kV）对 MOF-808 样品进行测量，束流强度是 20uA，cond lens1 选择 1，Probe Current 为 high，WD 为 15mm

3 结果讨论

3.1 分散条件选择

如下图所示分别为三种 MOFs 材料采用粉末制样、超声 5 分钟、10 分钟、15 分钟制备在铝箔纸上后制样条件，通过扫描电镜拍摄的图片：

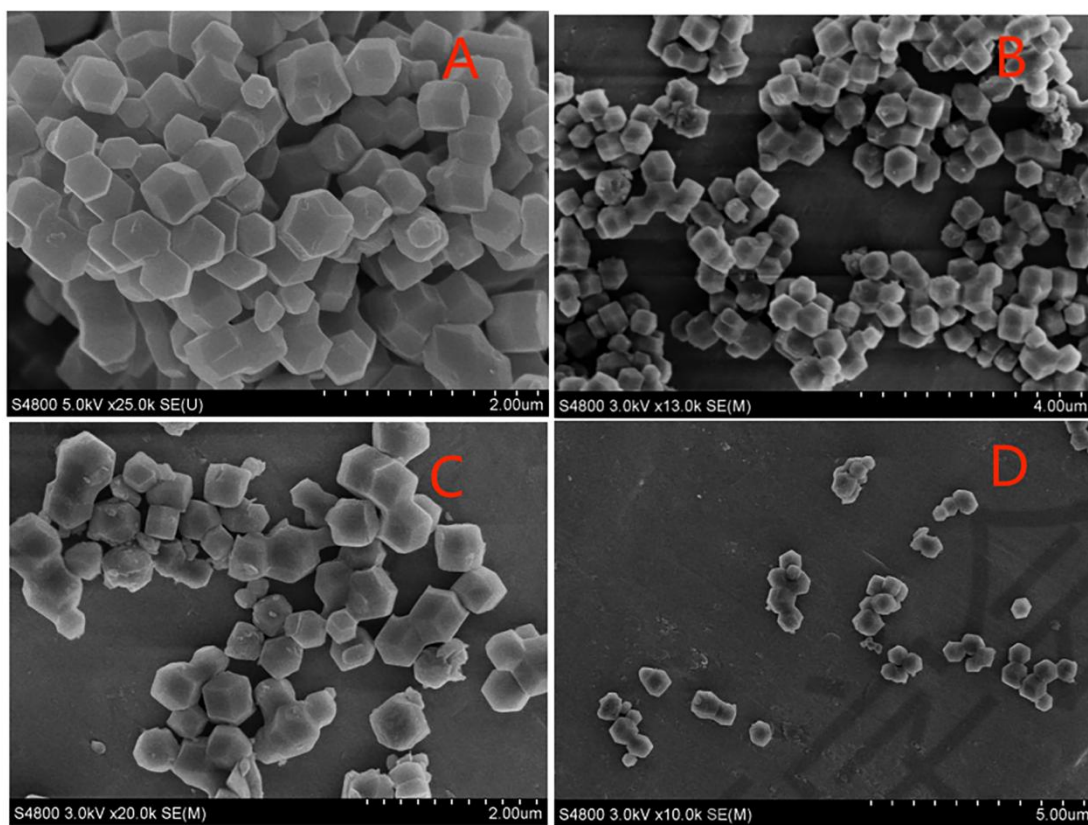


图3 沸石咪唑酯框架-8 (ZIF-8) (A 为黏在导电胶样品; B 超声分散 5 分钟; C 超声分散 10 分钟; D 超声分散 15 分钟)

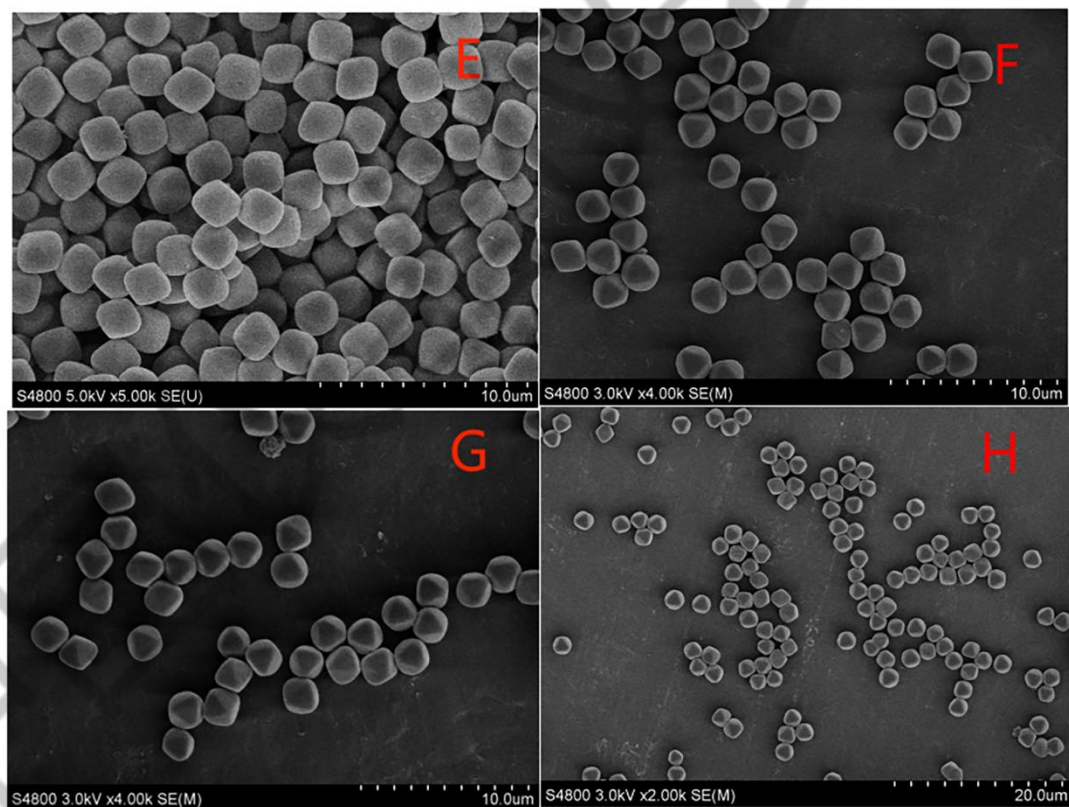


图4 MOF-808(Zr) (A 为黏在导电胶样品; B 超声分散 5 分钟; C 超声分散 10 分钟; D 超声分散 15 分

钟)

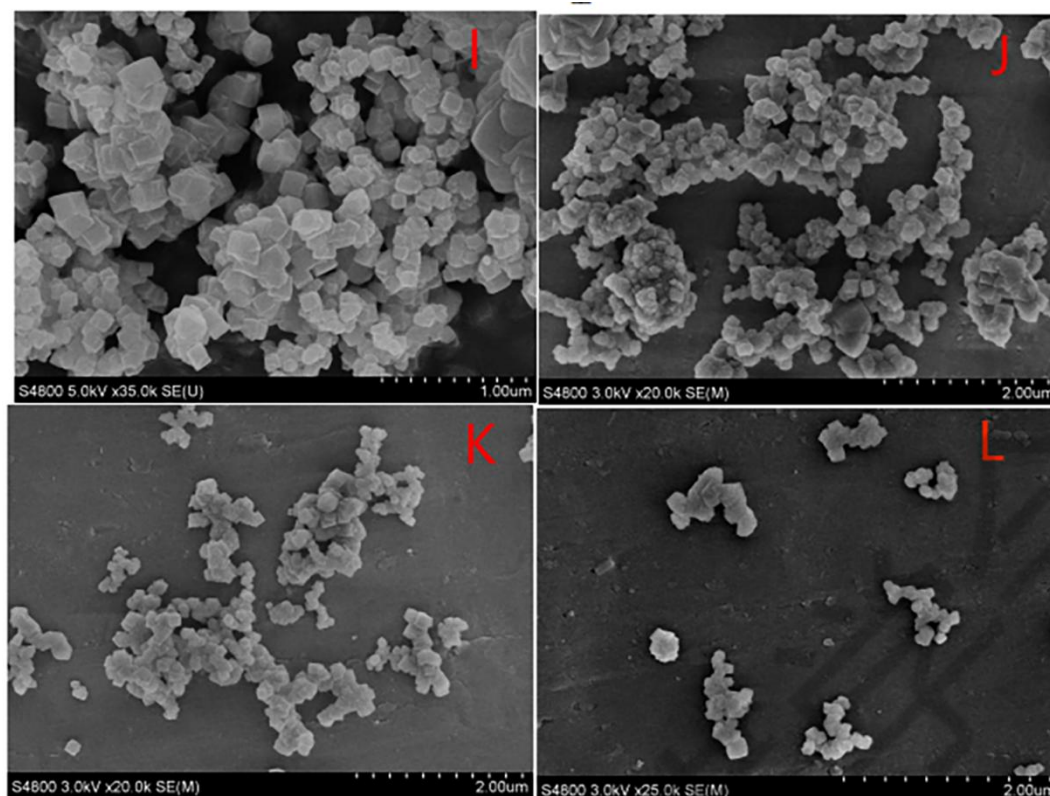


图5 Zr 基 MOF-U10-66 (A 为黏在导电胶样品; B 超声分散 5 分钟; C 超声分散 10 分钟; D 超声分散 15 分钟)

由此扫描电镜图可以看出,在同样大小标尺下,Zr 基 MOFs-U10-66、沸石咪唑酯框架-8 (ZIF-8) 超声 15 分钟基本可以达到分散的效果, MOF-808(Zr)只需超声 5 分钟即可达到分散效果。

3.2 空间分辨率和电压得选择

取得较好的分散效果还不算完成最后的表征,材料有较好的性能还需对其的元素进行分析。下面针对 MOFs-808 做一下空间分辨率和原子百分比的测试分析,分别选取在 5 kV、10 kV、15kV 三种加速电压下完成二次电子形貌图和 Zr 元素面分布图(图 6、图 7、图 8),图中每一行的三张图片从左至右依次是该加速电压下 MOF-808 的二次电子形貌像(左)、Zr 元素的面分布图(中)以及元素面分布在形貌上的叠加图(右)。其分布图可以看出,三种加速电压下 Zr 元素面分布图的空间分辨率都很高,颗粒边缘都很清楚,并且都与其二次电子形貌图像叠加的非常好。这说明无论采用高或是低加速电压,MOFs 样品中所形成的 X 射线激发区域都非常小,所以高、低加速电压下空间分辨率都很高;但是三个电压条件下 C 和 Zr 的原子比和理论值都会有偏差。由于扫描电镜的能谱的空间分辨率的影响因素

主要有低电压和薄样品。根据选择电压的条件:

$$U=E_0/E$$

E_0 :入射电子束能量

E_e : 特定原子壳层的临界激发能量

实验表明, 当 $U=2\sim3$ 时 X 射线强度最高, 为最优过压比。由此来选择电压 5kV、6kV、7kV, 三种电压下分散在铝箔纸上的样品 C 和 Zr 的原子百分比和理论值偏差较大, 那么从样品制备上出发搭建薄样品的支架,将分散后的样品滴在铜网上, 来测定样品中原子比较接近理论值。两种样品制备的最后结果如表 1。

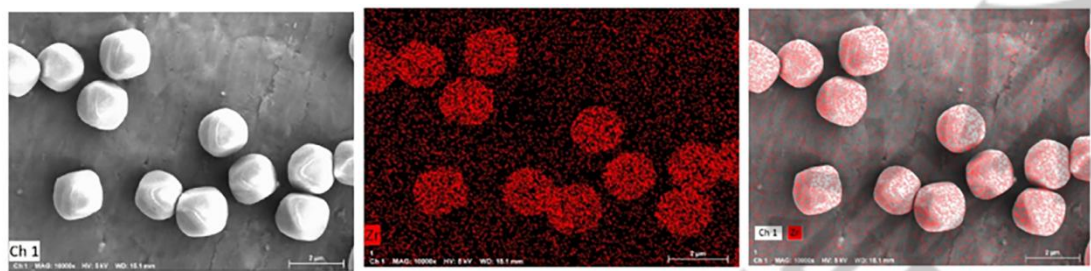


图 6 能谱面分布图 (5kV)

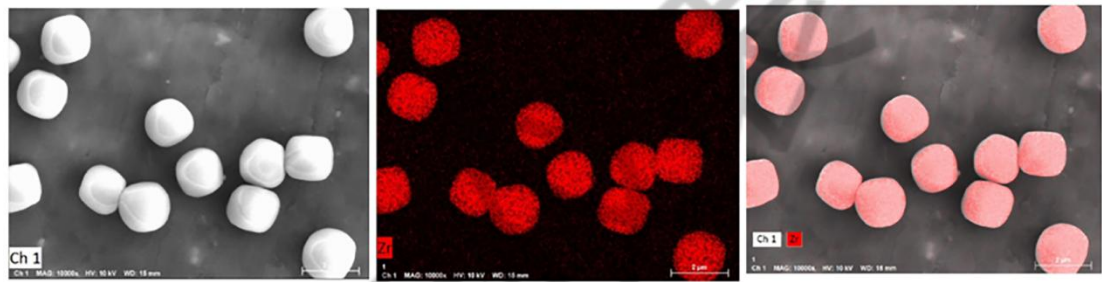


图 7 能谱面分布图 (10kV)

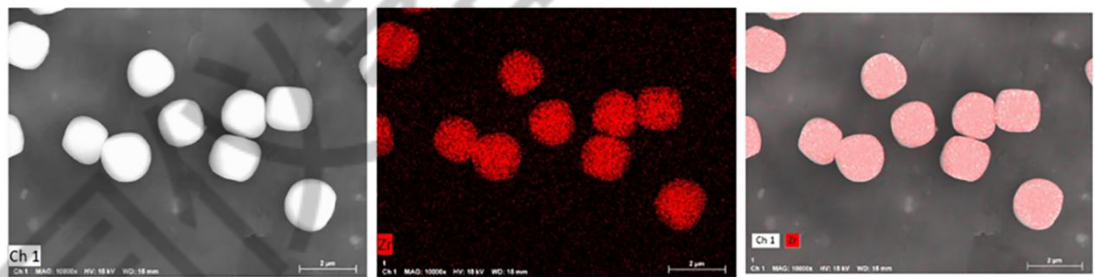


图 8 能谱面分布图 (15kV)

电压	5kV	6kV	7kV
原子百分比 (C/Zr)			
超声铝箔纸上	5.95/1	6.79/1	7.78/1
超声滴在铜网上	4.5/1	5.71/1	5.99/1

表 1 MOFs-808 能谱原子百分比测试结果

从图表中可以看出，MOFs-808 (C₂₄H₁₆O₃₂Zr₆) 材料在电压为 5kV 是的原子百分比是 4.5/1，接近理论值 4/1。采用铜网搭建后的薄样品装置得到的数据更加贴近理论值。

4 结论

利用超声波清洗仪在酒精中分散，Zr 基 MOF-UIO-66、沸石咪唑酯框架-8 (ZIF-8) 超声 15 分钟基本可以达到分散的效果， MOF-808(Zr)超声 5 分钟就可以达到拍摄分散效果。Zr 基 MOF-UIO-66、沸石咪唑酯框架-8 (ZIF-8)、MOF-808(Zr) 在 5 kV、10 kV、15kV 三种加速电压下空间分辨率都很高。MOF-808(Zr)利用铜网和 pt 薄片来搭建薄膜样品，确定 5Kv 的测试电压是最接近理论的原子百分比。

参考文献:

[1] 马慧, 方月, 吴一楠, 等. UiO-66 (Zr)/海藻酸钠复合材料的制备优化及净化水中 As (V) 的性能研究[J]. 材料导报, 2022, 36(20): 22050004-7.

[2] 任小明, 蔡志伟. 提高扫描电镜能谱空间分辨率的方法研究[J]. 分析科学学报, 2020, 36(4): 579-583.

[3] 陈芳,丁晓坤,裘雅渔.基于 SU-8010 场发射扫描电镜的个性化测试定制——管理者的实践与探索[J].电子显微学报,2022,41(03):335-340.

[4] 钟宇.扫描电镜/X 射线能谱仪在微量物证分析中的应用[J].山东化工,2022,51(07):122-125+129.DOI:10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2022.07.052.

[5] 任飞旭,曲国峰,张鑫等.基于扫描电镜和能谱仪的薄膜表面形貌和厚度同时测量研究[J].分析科学学报,2023,39(03):355-360.DOI:10.13526/j.issn.1006-6144.2023.03.016.

[6] 王颖,郑之裕,王通等.Fe3+金属有机骨架载药纳米颗粒的制备及应用[J/OL].化工新型材:1-7[2023-10-30].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2357.TQ.20230915.0814.003.html>.

[7] 丁梦,宋凌杰,栾世方.载药 ZIF-8 对医用高分子材料表面生物膜清除性能分析[J/OL].分析化学:1-13[2023-10-30].<https://doi.org/10.19756/j.issn.0253-3820.231224>.