

对金属有机骨架结构直接成像

iDPC技术对电子束敏感材料进行原子尺度结构表征

介绍

金属有机骨架 (Metal-organic frameworks, MOFs) 是通过在金属节点之间有序拼接有机连接体而构建形成的典型的多孔结晶材料。由于其具有独特的骨架与孔道结构、大比表面积、高孔隙率和化学可调性等特性，在气体吸附、催化、药物输送和生物医学分析等方面表现出优异的性能^[1-6]。图 1 显示了 MOFs 潜在的物理和化学应用（从 1D 到 3D 结构）。

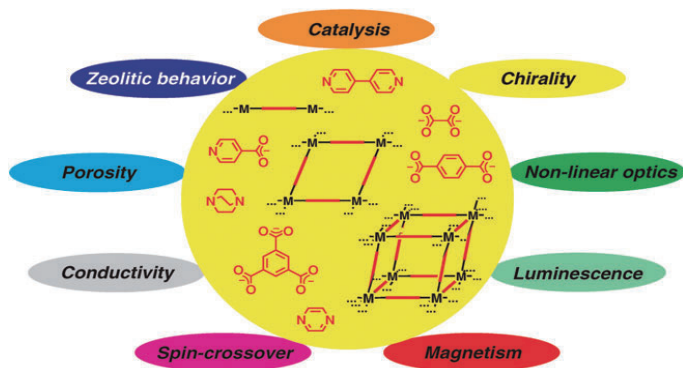


图 1 MOFs 材料的应用示意图^[6]

揭示 MOFs 材料的晶体结构，如晶格、空间对称性和局域结构，是了解其物理化学性质的关键。虽然利用衍射技术可以解决 MOFs 材料晶体结构的平均和周期性信息，但是，在实际应用中，MOFs 材料的非周期局域结构，如表面、晶界、缺陷等则需要通过实空间的观察来解析。对非周期局域结构进行原子尺度的直接观测对于了解 MOFs 材料的结构与性能关系具有重要意义。

目标

为了在原子尺度上建立 MOFs 材料的性质与其局域结构之间的相关性，人们迫切需要用扫描 / 透射电子显微镜 (S/TEM) 对 MOFs 材料的结构进行直接成像。

虽然高分辨率 TEM 和 STEM 是大多数材料结构的常规表征手段，但由于 MOFs 材料极端的不稳定性，以常规方式观察 MOFs 材料是一个极大的挑战。大多数 MOFs 材料对电子束辐照极为敏感，在常规 S/TEM 成像模式下，在高电子剂量条件下，MOFs 材料的结构会被立即破坏变为非晶，从而无法得到其孔道和有机骨架的原子排列结构信息。因此，如何在无损伤的条件下以高分辨率和高信噪比在实空间中对作为典型电子束敏感材料之一的 MOFs 材料的结构直接成像是 S/TEM 技术应用的难点之一。

最近，有研究者通过使用直接探测电子计数 (Direct Detection Electron Counting, DDEC) 相机^[7-10]报道了具有亚晶胞分辨率的 MOFs 材料的一些 HRTEM 图像。虽然 DDEC 相机的高探测量子效率允许在极低电子剂量下来对 MOFs 材料的结构直接成像，但该方法最大的挑战是如何通过衬度传递函数 (Contrast Transfer Function, CTF) 矫正处理原始 HRTEM 图像以使其更具可解释性（这是因为 HRTEM 图像衬度会随欠焦值的变化而变化）。事实上，在极低电子剂量条件下精确确定 HRTEM 图像的欠焦值是非常困难的，所以这不仅使 CTF 矫正不确定，而且也为该方法在电子束敏感材料的应用推广中创造了障碍。因此，我们需要寻找其他通用方法来对 MOFs 材料的局域结构进行实空间直接成像。为解决以上问题，赛默飞提出并发展了 iDPC (integrated differential phase contrast) 这一全新的 STEM 成像模式。该技术在超低电子束剂量下也能实现对电子束敏感材料的高分辨和高性噪比直接成像。同时 iDPC 图像具有图像易解读的特点，是研究轻元素占位、二维材料、电子束敏感材料的有力工具。iDPC 成像技术现已无缝集成在 Thermo Scientific™ Spectra 球差矫正电镜和 Talos 场发射电镜上，实现了 iDPC 图像的在线采集和显示。

解决方案

iDPC-STEM 技术是 Thermo Scientific™ 于 2016 年提出的^[11,12]，该技术可以对元素周期表中的所有元素进行成像。除了能够同时对轻、重元素同时成像^[11-13]之外，iDPC-STEM 技术利用了几乎所有电子成像，因此在相同的低电子剂量条件下，iDPC 图像还具有比 (A)BF 或 (HA)ADF STEM 图像更好的信噪比和分辨率。因此，iDPC-STEM 技术能在不损伤样品的前提下，以最佳的图像信噪比对电子束敏感材料进行直接成像。目前，研究者已经使用 iDPC-STEM 技术对一些电子束敏感材料，如沸石、MOFs 等材料的结构，进行了成功的表征。

我们将以 MIL-101（研究最广泛的 MOFs 之一）为例，来讨论 iDPC-STEM 技术对电子束敏感材料结构直接成像的优势。MIL-101 是一种具有大尺寸单胞和笼状结构的金属有机骨架晶体，其骨架是由 Cr 原子节点和对苯二甲酸（BDC）连接体构成的超四面体组成。图 2 是 MIL-101 骨架的结构模型示意图，可以看到在 MIL-101 骨架中，存在两种交替连接的较大笼结构，笼结构的尺寸分别为 29 Å 和 34 Å。MIL-101 在催化研究中通常被用于负载各种金属原子或活性颗粒^[14,15]，因此，在原子尺度直接揭示 MIL-101 的局域结构（如节点和连接体的配位关系等）对理解催化剂结构与性能之间的关系具有十分重要的意义。

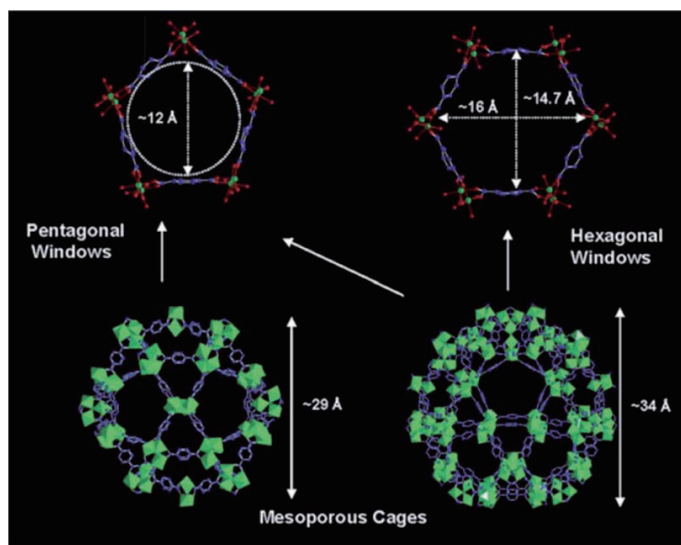


图2 MIL-101 的结构示意图。铬八面体、氧、氟和碳原子分别呈绿色、红色、红色和蓝色^[14, 15]

在 iDPC-STEM 技术推出后不久，Thermo Scientific 就已经开始尝试使用该技术在原子尺度来直接揭示对电子束辐照极其敏感的 MIL-101 的局域结构。图 3(a) 是武汉大学邓鹤翔教授提供的于 2017 年在 Titan Themis³ 300 球差矫正电镜上使用 DF4 四分 STEM 探头获得的第一张 MIL-101 结构的 iDPC-STEM 图像。图 3(b) 是该样品同一区域相对应的 HAADF 图像。图 4(a) 和 (b) 分别是来自图 3 中红色方块标记区域的放大的 iDPC-STEM 图像和 HAADF 图像。

由于 iDPC 图像可以增强轻元素的对比度，因此与图 4(b) 中的 HAADF 图像相比，从图 4(a) 中的 iDPC 图像中可更加清晰地分辨出特征笼结构。虽然 iDPC 图像的分辨率不能保证解析有机连接体中的每一个原子，而且在采集后可以发现样品区域的一些形貌畸变和结构损伤，但这是第一次提供了一种在超低电子剂量条件下通过 iDPC 技术来揭示 MOFs 局域结构细节的可能性。

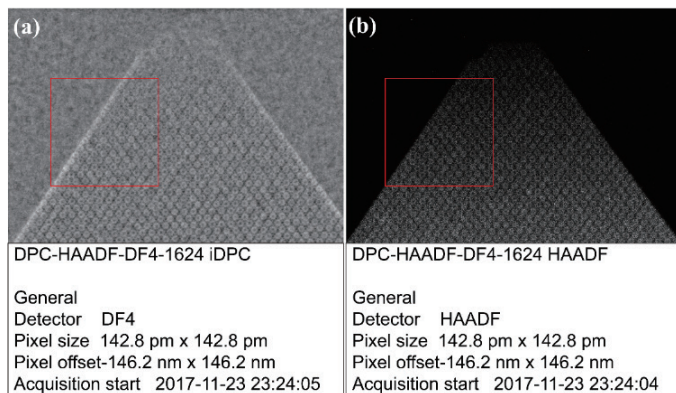


图3 第一张 MIL-101 结构的 iDPC-STEM 图像 (a) 和相对应的 HAADF 图像 (b)

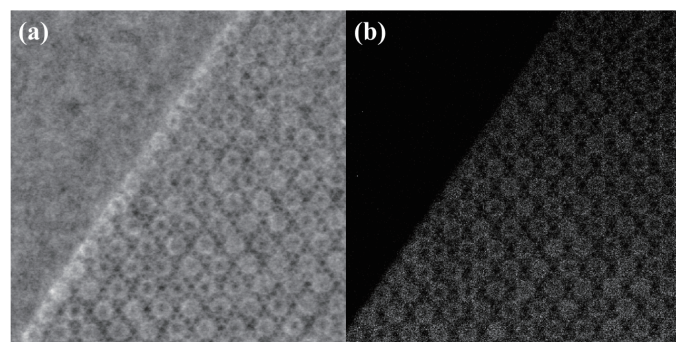


图4 (a) 图3 中红色方块标记区域的放大的 iDPC-STEM 图像和 (b) HAADF 图像

近年来，随着 iDPC-STEM 技术的逐步普及，其在表征研究 MIL-101 晶体表面、界面和缺陷等非周期性局域结构方面起到了越来越重要的作用，并且 MIL-101 的图像分辨率也取得了很大进步。例如，有研究者通过获得分辨率为 4.2 Å 的 iDPC-STEM 图像^[10]揭示了 MIL-101 的各种表面结构，同时还发现 iDPC-STEM 表现出比使用 DDEC 相机获得的 HRTEM 更好的图像对比度。有研究者还使用 iDPC-STEM 技术研究了 MIL-101 在电子束诱导作用下的结构演化特征^[16]，分辨率为 4.7 Å、拥有良好轻元素对比度的 iDPC 图像能够定量观察和分析在电子束辐照条件下的 MIL-101 局域结构演化。

2020 年，Nature 发表了一篇名为 Filling metal-organic framework mesopores with TiO₂ for CO₂ photoreductions 的文章^[17]。该文中，研究者提出了称为“分子隔间” (molecular compartments) 的新策略，即在 MIL-101 及其衍生物的不同笼结构内生长 TiO₂。这种方式将导致光电转换材料 TiO₂ 与 MIL-101 的催化金属簇之间的协同作用，促进光催化 CO₂ 还原并产生 O₂。

在波长为 350 nm 的单色光的照射下，42%-TiO₂-MIL-101 复合材料对 CO₂ 光还原的表观量子效率（apparent quantum efficiency, AQE）高达 11.3%，性能超过所有其他 CO₂ 光还原催化剂。此外，研究还表明在 TiO₂-MIL-101 复合材料中，处于不同笼结构内的 TiO₂ 所形成的隔间带来的催化效果也不同，表明 TiO₂ 在复合材料中位置的重要性，因此在实空间精确表征 TiO₂ 的位置十分重要。由于 iDPC-STEM 技术对轻元素成像的优越性，因此该技术被用于识别 TiO₂-MIL-101 复合材料中笼结构的准确位置，并将确认好的笼结构位置作为所对应的 HAADF 图像中的参考，成功地表征确认了 TiO₂ 在 MIL-101 的不同笼结构中的准确位置。该研究中，研究者获得了分辨率分别为 3.2Å 和 3.1Å 的纯 MIL-101 和 TiO₂-MIL-101 复合材料的 iDPC 图像，实现了对不同笼结构的原子级分辨率结构成像。

以上结果都表明，iDPC-STEM 技术对于以 MIL-101 为代表的 MOFs 材料表征有着广阔的应用前景，可以有助于观察到 MOFs 中的有机连接体、特征笼结构等，这将有助于我们去研究 MOFs 材料在实际应用中更重要的非周期性局域结构（如表面、界面和缺陷等）的原子级结构，为更好地理解 MOFs 材料的结构与性能关系提供了直接证据。

最近，Thermo Scientific™ 对 STEM 成像探头进行了技术革新，发布了全新的 Panther STEM 探头。iDPC-STEM 技术和新的 Panther STEM 探头相结合，使得我们可以对 MOFs 材料结构进行更好的成像。Thermo Scientific™ Panther STEM 探头是一种全新的分割探头，包括一个 8 分割明场探头和一个 8 分割环形暗场探头（一共 16 段），如图 5 所示。Panther STEM 探头具有先进的 STEM 成像能力，多分割设计通过不同组合，可以收集不同的 STEM 信号，如 iDPC、DPC、BF、DF、HAADF、ABF 等（见图 5），因此可以获得样品几乎所有的信息。

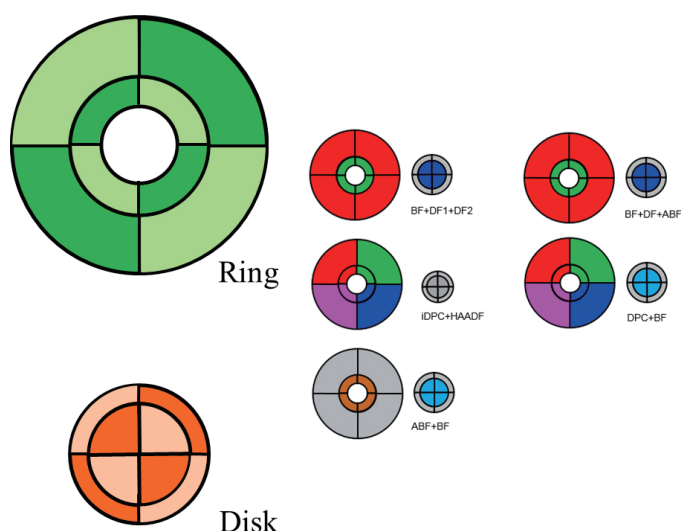


图 5 Thermo Scientific™ Panther STEM 探测器的示意图

此外 Panther STEM 探头的信号经过优化和调整，具有测量单个电子的灵敏度，在极低电子束剂量下也能获得具有非常高信噪比的图像，非常适合对电子束敏感的材料成像。当 iDPC-STEM 技术与新型灵敏的 Panther STEM 探测器相结合时，能够以更低的电子剂量、更高的图像信噪比和更高的分辨率来获得更好的 iDPC 图像，为探索电子束敏感材料成像提供了新的可能性。

例如，图 6 是在 Spectra 300 球差校正电镜上使用 Panther STEM 探头获得的具有 2Å 分辨率的 MIL-101 结构的 iDPC-STEM 图像，成像使用的电子剂量是 42e⁻/Å²。在图 6 中，具有极高图像分辨率和信噪比的 iDPC-STEM 图像不仅清楚地揭示了 MIL-101 晶体中的特征笼结构，而且还揭示了 MIL-101 组装形成的孪晶结构。

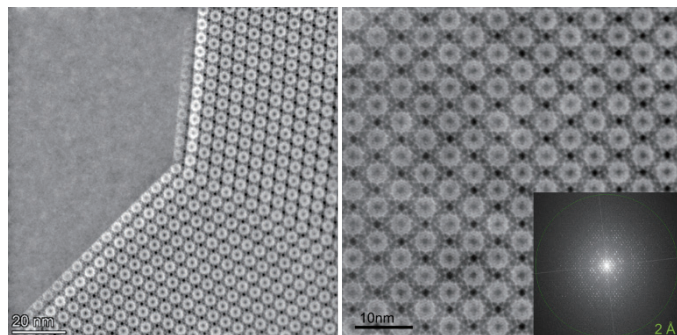


图 6 极低电子剂量条件下 (42 e⁻/Å²)，在 Spectra 300 球差校正电镜上使用 Panther STEM 探头获得的 MIL-101 的 iDPC-STEM 图像。（样品由阿卜杜拉国王科技大学的韩宇教授提供）

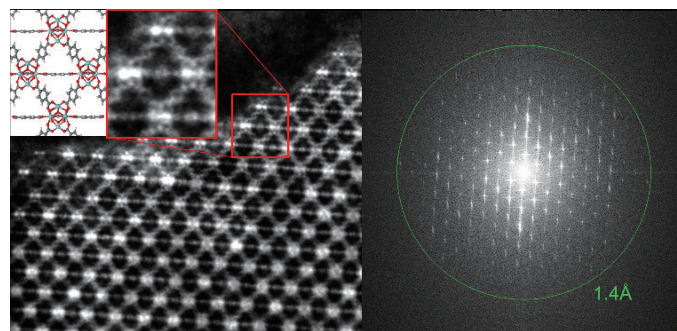


图 7 极低电子剂量条件下 (166 e⁻/Å²)，在 Spectra 300 球差校正电镜上使用 Panther STEM 探头获得的 UIO-66 的 iDPC-STEM 图像。（样品由阿卜杜拉国王科技大学的韩宇教授提供）

图 7 是在 Spectra 300 球差校正电镜上使用 Panther STEM 探头获得的具有 1.4Å 分辨率的 UIO-66 结构的 iDPC-STEM 图像，成像使用的电子剂量是 166 e⁻/Å²。iDPC-STEM 技术和 Panther STEM 探头结合使用，可对 UIO-66 结构进行原子分辨率成像，甚至可以清楚地显示苯环结构（如图中红色方框所示）。

综上所述, iDPC-STEM 技术具有对电子束敏感材料直接成像的强大能力, 并能够在极低电子束流下得到极高的图像分辨率和信噪比, 这将有助于我们更好地了解电子束敏感材料的结构与性能之间的关系, 也将推动透射电子显微镜表征技术在先进材料领域的进一步应用。

参考文献

- [1] Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal organic framework. *Nature* 402, 276-279 (1999).
- [2] Yaghi, O. M., O'Keeffe, M., Ockwig, N. W., Chae H. K., Eddaoudi M. and Kim J. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature* 423, 705-714 (2003).
- [3] Furukawa, H., Cordova, K. E., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M. The chemistry and applications of metal organic frameworks. *Science* 341, 974-986 (2013).
- [4] Rosi, N. L., Eckert J., Eddaoudi, M., Vodak, D. T., Kim J., O'Keeffe, M. and Yaghi, O. M. Hydrogen storage in microporous metalorganic frameworks. *Science* 300, 1127-1129 (2003).
- [5] Lee, J., Farha, O. K., Roberts, J., Scheidt, K. A., Nguyen, S. T. and Hupp, J. T. Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.* 38, 1450-1459 (2009).
- [6] Janiak, C., and Vieth, J. K. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs). *New J. Chem.* 34, 2366-2388 (2010).
- [7] Zhu, Y., Ciston J., Zheng B., Miao X., Czarnik C., Pan Y., Sougrat R., Lai Z., Hsiung C., Yao K., Pinnau I., Pan M. and Han Y. Unravelling surface and interfacial structures of a metal-organic framework by transmission electron microscopy. *Nat. Mater.* 16, 532-536 (2017).
- [8] Zhang, D., Zhu Y., Liu L., Ying X., Hsiung C. Sougrat R., Li K. and Han Y. Atomic-resolution transmission electron microscopy of electron beam-sensitive crystalline materials. *Science* 359, 675-679 (2018).
- [9] Liu, L., Chen Z., Wang J., Zhang D., Zhu Y., Ling S., Huang K., Belmabkhout Y., Adil K., Zhang Y., Slater B., Eddaoudi M. and Han Y. Imaging defects and their evolution in a metal-organic framework at sub-unit-cell resolution. *Nat. Chem.* 11, 622-628 (2019).
- [10] Li, X., Wang J., Liu X., Liu L., Cha D., Zheng X., Yousef A., Song K., Zhu Y., Zhang D. and Han Y. Direct imaging of tunable crystal surface structures of MOF MIL-101 using high-resolution electron microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* 141, 12021-12028 (2019).
- [11] Ivan Lazić, Eric G.T. Bosch and Sorin Lazar. Phase contrast STEM for thin samples: Integrated differential phase contrast. *Ultramicroscopy* 160, 265-280 (2016).
- [12] Ivan Lazić, Eric G.T. Bosch. Analytical review of direct STEM imaging techniques for thin samples. *Adv. Imaging Electron Phys.* 199, 75-184 (2017).
- [13] Emrah Yücelen, Ivan Lazić and Eric G. T. Bosch. Phase contrast scanning transmission electron microscopy imaging of light and heavy atoms at the limit of contrast and resolution. *Sci. Rep.* 8, 2676 (2018).
- [14] Férey, G., C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surlblé, and I. Margiolaki. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science* 309, 2040-042 (2005).
- [15] Samiran Bhattacharjee, Chao Chen and Wha-Seung Ahn. Chromium terephthalate metal-organic framework MIL-101: synthesis, functionalization, and applications for adsorption and catalysis. *RSC Adv.* 4, 52500-52525 (2014).
- [16] Zhou, Y., Xu X., Carlsson A., Lazar S., Pan Z., Ma Y., Terasaki O. and Deng X. Local structure evolution in MOF single crystals unveiled by scanning transmission electron microscopy. *Chem. Mater.* 32, 4966-4972 (2020).
- [17] Jiang Z., Xu X., Ma Y., Cho H., Ding D., Wang C., Wu J., Oleynikov P., Jia M., Cheng J., Zhou Y., Terasaki O., Peng T., Zan L and Deng H. Filling metal-organic framework mesopores with TiO₂ for CO₂ photoreduction. *Nature* 586, 549-554 (2020).



赛默飞
官方微信



赛默飞材料与
结构分析官方微信

服务热线: 800 810 5118/400 650 5118
中文网站: www.thermofisher.com
E-mail 地址: sales.msd@thermofisher.com

ThermoFisher
SCIENTIFIC