

## 奈米鎳-鈷層狀材料摻雜沸石咪唑複合材料合成與特性研究

張博學<sup>1</sup> 林鈺翔<sup>1</sup> 黃觀瑩<sup>1</sup> 陳邦旭<sup>1</sup> 王國平<sup>1</sup> 彭政雄<sup>1\*</sup>

1：明新科技大學化學工程與材料科技系 地址：30401 新竹縣新豐鄉新興路 1 號

### 摘要

本研究主要以共沉澱溶劑水熱法合成鎳鈷層狀雙氫氧化合物搭配離子置換法將碳酸根置換成硝酸根並摻雜沸石咪唑合成出奈米孔洞之複合材料。本實驗將氯化鎳與氯化鈷以共沉澱水熱法合成 NiCo-LDHs 粉末，並摻雜沸石咪唑，以製備一系列之奈米孔洞之複合材料。研究主要針對不同的合成比例與時間，進行探討不同結構與形態對於熱穩定性的影響。其中熱穩定性最高者為 21NiCo-LDH@Zn<sub>1.5</sub>-ZIF<sub>8</sub>-20ml，其比表面積高達 1158.9m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>。以熱重分析儀分析樣品摻雜後，發現 21NiCo-LDH@Zn<sub>1.5</sub>-ZIF<sub>8</sub>-20ml 樣品，其熱穩定性從原本 80°C 增加至 400°C。有鑒於此，本研究之奈米複合材料未來可運用於相關氣敏材料，空間內空氣品質或危害環境之有毒氣體的氣體感測器，並探討其發展之可行性及潛力。

**關鍵字：**共沉澱、溶劑水熱法、鎳鈷層狀雙氫氧化合物、沸石咪唑骨架、離子置換法

## Synthesis and Characterization of Ni-Co Layered Double Hydroxides Nanocomposites Blending Zeolitic Imidazolate Framework Composites

Po-hsueh Chang<sup>1\*</sup> Yu-xiang Lin<sup>1</sup> Kuan-ying Huang<sup>1</sup> Pang-Shiu Chen<sup>1</sup> Gaw-Pying Wang<sup>1</sup>  
Cheng-Hsiung Peng<sup>1</sup>

1：Department of Applied Material Science and Technology, Mingshin University of Science and Technology, No.1, Xinxing Rd., Xinfeng Hsinchu 30401, Taiwan (R.O.C)

### Abstract

In this study, the nanocomposite materials of Ni-Co layered double hydroxides (NiCo-LDHs)@

\* 通訊作者：彭政雄 地址：30401 新竹縣新豐鄉新興路 1 號 Tel：(03)5593142 轉 2119  
E-mail：chpeng@must.edu.tw

zeolitic imidazolate framework were synthesized by the co-precipitation via solvent hydrothermal with an ion-exchange method. Firstly, NiCo-LDHs were synthesized using a co-precipitation hydrothermal method with NiCl<sub>2</sub> and CoCl<sub>2</sub> and blended with zeolite imidazole of different mole ratios to prepare a series of nanohole composites. In addition, the influence of other structures and morphology on thermal stability is discussed according to different synthesis ratios and time. Moreover, various reaction time were used for comparison, among which the highest thermal stability was 21NiCo-LDH@Zn<sub>1.5</sub>-ZIF8-20ml, and the specific surface area was as high as 1158.9m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Furthermore, the thermal stability of the 21NiCo-LDH@Zn<sub>1.5</sub>-ZIF8-20ml samples showed that excellent properties with the increase from 80°C to 400°C, respectively. Finally, the proposed nanocomposites could be applied to gas-sensitive materials, air quality in space, or toxic gases that are harmful to the environment, such as gas sensors for TVOCs, acetone, methane, etc., feasibility and potential of their development were explored.

**Keywords : co-precipitation, solvent hydrothermal method, Ni-Co layered double hydroxides, zeolitic imidazolate frameworks, ion exchange method**

### 一、研究目的與動機

近年來環境氣體感測器的研究著重在薄膜製程或金屬氧化物半導體上，其中以半導體氣體感測材料在偵測氣體時，會因為電阻會產生變化來達到觀測氣體偵測結果。因此材料的熱穩定性對於感測器的應用極為重要；而 NiCo-LDHs 因具有壓制煙霧使毒性會降低的特性，可應用於毒性氣體之上，但是 NiCo-LDHs 的缺點為熱穩定性較低，而添加 MOF 可以使 LDHs 外增加其防火層，而 ZIF 亦具有 MOF 之特性，且在較高溫條件下的熱穩定性較顯著；因此本研究之目的為探討 NiCo-LDHs 摻雜 ZIF(Co-ZIF、Zn-ZIF 或 Ni-ZIF)，三種不同 ZIF@LDHs 其結構與熱穩定性之關係。

本研究分為兩部分做探討：(1) LDHs 陰離子置換後結構影響之探討，陰離子本身的性質並不相同，而影響其結構，NiCo-LDHs 本身結構單純且形狀為片狀堆積，在 LDHs 層間 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>與 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的分子形狀相同，皆為平面三角型的結構，但因價數不同，其影響也

具有差異。(2) NiCo-LDHs@ ZIF-8 在不同比例下不同溶劑之結構變化探討。

## 二、實驗介紹

### (一) 實驗藥品

1. 硝酸鈷(Cobalt nitrate,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ )，景明化工。
2. 硝酸鋅(Zinc nitrate,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ )，景明化工。
3. 二甲基咪唑(2-Methylimidazole,  $\text{CH}_3\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\text{H}$ )，潤捷科技。
4. 六亞甲基四胺(Hexamethylenetetramin,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ )，潤捷科。
5. 氯化鈷(Cobaltous chloride,  $\text{CoCl}_2$ )，潤捷科技。
6. 氯化鎳(Nickel Chloride,  $\text{NiCl}_2$ )，潤捷科技。
7. 甲醇(Methanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ )，潤捷科技。
8. 硝酸鎳(Nickel nitrate,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ )，潤捷科技。
9. 磷苯二甲酸(Phthalates, BDC)，潤捷科技。
10. 碳酸鈉(Sodium carbonate,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )，潤捷科技。

### (二) 儀器設備

1. 高速型離心機(High-speed centrifuge, UNIVERSAL-320)
2. X光繞射分析儀(X-ray Diffractometer, Shimadzu LabX XRD-6000)
3. 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscop, JSM-6700)
4. 熱重分析儀(Thermogravimetric Analysis, TGA-50)
5. 傅立葉轉換紅外線光譜儀(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR-4100)

### (三) 實驗流程圖

1. 合成NiCo-LDHs奈米層狀雙氫氧化物

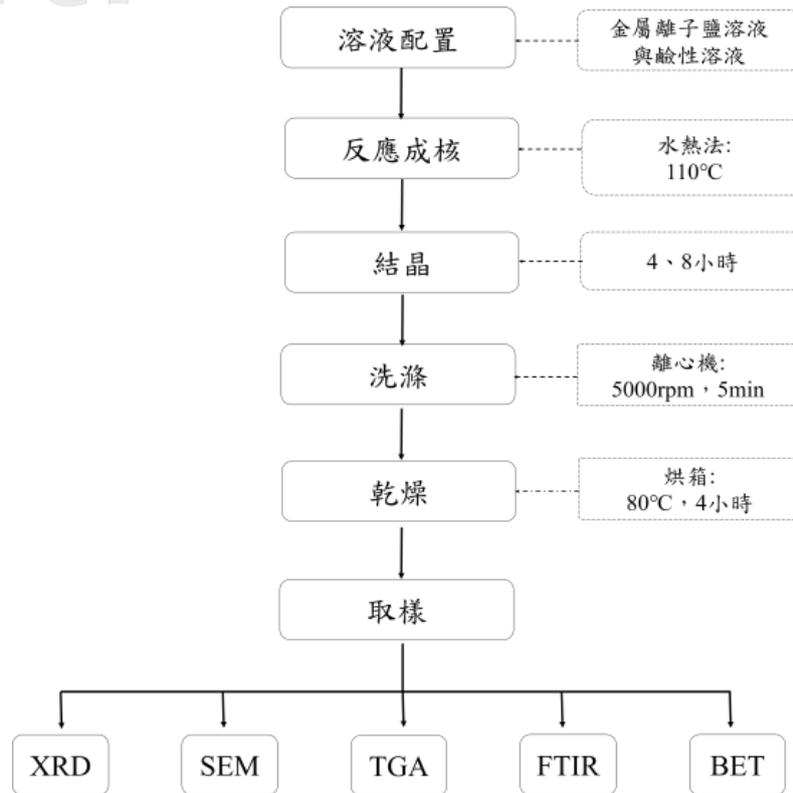


圖2.1 NiCo-LDHs之實驗流程圖

## 2. 合成ZIF-8粉體

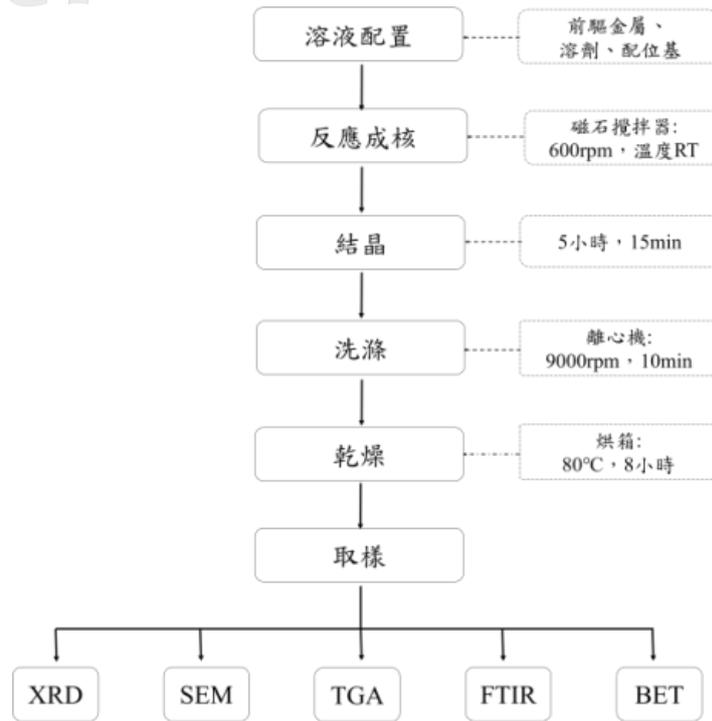


圖2.2 ZIF-67與ZIF-8之實驗流程圖

### 3. 合成LDH@ZIF粉末

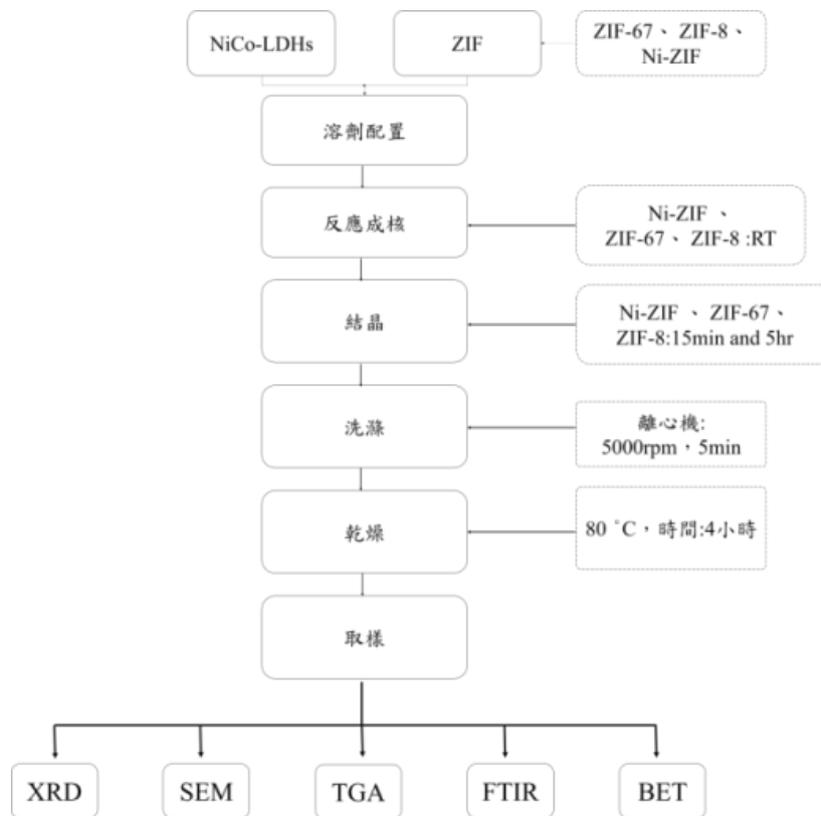


圖2.3 NiCo-LDHs@ZIF之實驗流程圖

### 三、結果與討論

#### (一) NiCo-LDHs 結構

##### 1. 溶劑合成之不同時間對 NiCo-LDHs 影響

對於 NiCo-LDHs 溶劑合成之時間為重要參數，NiCo-OH-4hr 其繞射位置為  $2\theta=19.06^\circ$ 、 $38.04^\circ$ ，其晶面為 (001)、(002)；則 NiCo-LDHs-8hr 其繞射位置為  $2\theta=11.22^\circ$ 、 $22.48^\circ$ ，其晶面為 (003)、(006)，此結果說明，經由分析結果可證實 NiCo-LDHs-8hr 已有 LDHs 晶面，並證實 NiCo-OH-4hr，因反應時間不足，其結構為 NiCo-OH。

以 FTIR 分析不同反應時間之 LDHs，如圖 3.2 所示，而 NiCo-LDHs 之吸收峰為  $3464\text{cm}^{-1}$ 、 $1644\text{cm}^{-1}$ 、 $1380\text{cm}^{-1}$ 、 $1002\text{cm}^{-1}$ 、 $675\text{cm}^{-1}$ ，而  $\text{CO}_3^{2-}$  會參與  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  離子與配位基的形成，並以  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、碳酸鈷鎳化合物存在，其中  $675\text{cm}^{-1}$  的吸收峰可以歸因於 M-OH、M-O、OM-O 和 O-M-O (M = Co 和 Ni) 振動，故可以從 NiCo-LDHs-8hr 證實此論點；而 NiCo-LDHs-4hr 結構為 NiCo-OH，從 FTIR 可判斷以  $3464\text{cm}^{-1}$ 、 $1644\text{cm}^{-1}$ 、 $1380\text{cm}^{-1}$ 、 $1002\text{cm}^{-1}$ ，均為 O-H 或  $\text{CO}_3^{2-}$  的鍵結，而  $\text{CO}_3^{2-}$  吸收峰因較弱，以致  $675\text{cm}^{-1}$  的吸收峰無  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$  離子與配位基的形成。

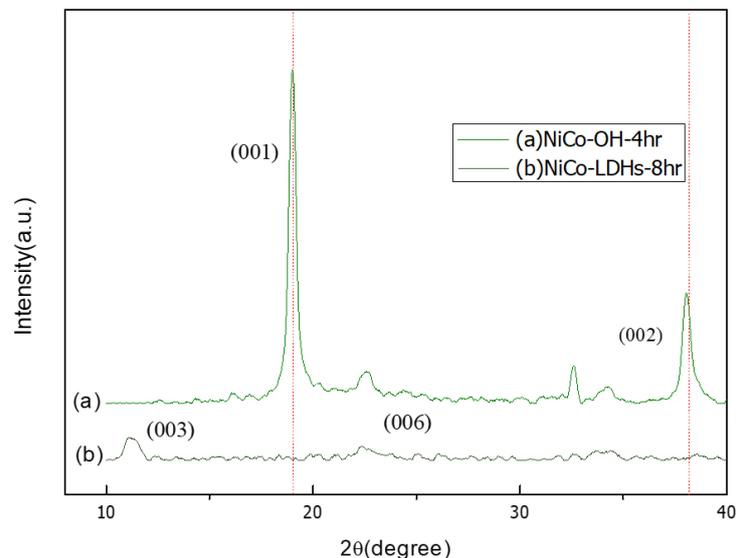


圖 3.1 NiCo-LDHs 不同時間之 XRD 圖

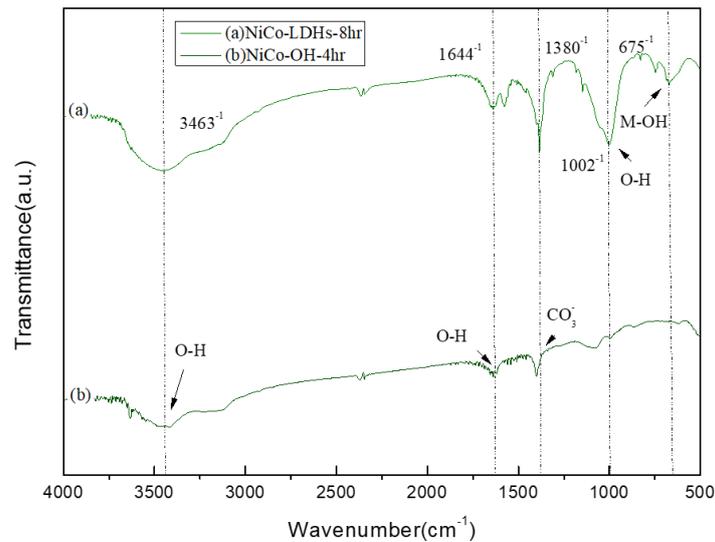


圖 3.2 NiCo-LDHs 不同時間之 FTIR 圖

以圖3.3可知，(a-b)圖為NiCo-OH-4hr可判斷出大多以薄片層狀而Co因相較而言較少參與反應，可以從XRD作為驗證，而片狀結構大多為Ni(OH)<sub>2</sub>為主，當拉長反應時間時，NiCo-OH會成為NiCo-LDHs；(c-d)圖為NiCo-LDHs-8hr其中因CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>參與配位時間較久轉換成M-OH(M = Co和Ni)，其中含有NiO與CoO成分，從SEM圖可知會以層狀堆積為主。

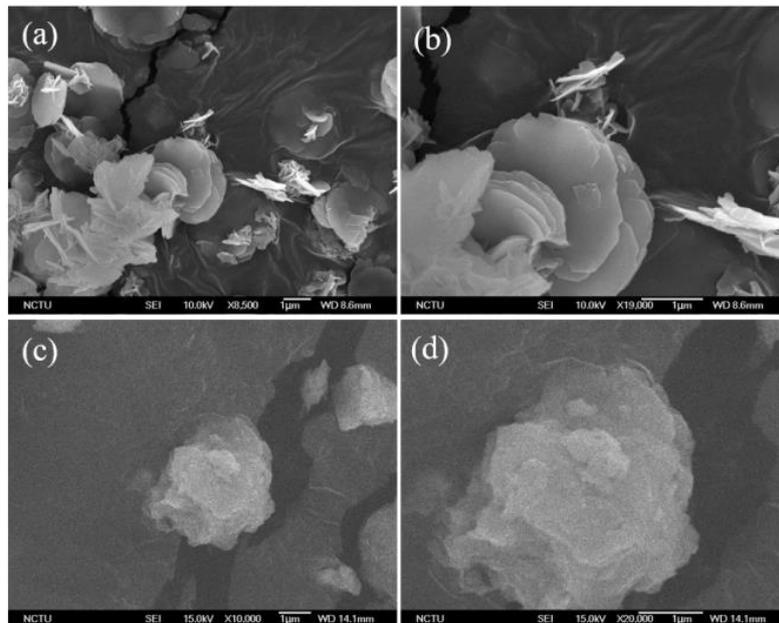


圖 3.3 NiCo-LDHs 不同時間之 SEM，(a-b)圖為 NiCo-OH-4hr，(c-d)圖為 NiCo-LDHs-

8hr

## 2. 溶劑合成之不同時間及煅燒溫度對NiCo-LDHs影響

將NiCo-LDHs-8hr以不同煅燒溫度分析其材料特性改變，如圖3.4所示，將(a)NiCo-LDHs-8hr、(b)NiCo-LDO-C200與(c)NiCo-LDO-C500比較其結構，經由XRD圖分析得知，NiCo-LDHs-8hr其繞射位置為 $2\theta=11.22^\circ$ 、 $22.48^\circ$ ，其晶面為(003)、(006)；則NiCo-LDO-C200其繞射位置為 $2\theta=34.18^\circ$ ，其晶面為(012)為NiO特徵峰，則NiCo-LDO-C500其繞射位置為 $2\theta=29.40^\circ$ 、 $34.18^\circ$ 、 $37.12^\circ$ 、 $43.22^\circ$ 、 $62.88^\circ$ ，其晶面為(220)、(311)、(111)、(311)、(200)、(220)，其根據NiO晶面為(111)、(200)、(220)與 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 晶面為(311)、(220)；經由分析結果可證實NiCo-LDHs-8hr已有NiO晶面，而經由煅燒後更加明顯，並證實NiCo-LDHs-8hr經由煅燒後會從氫氧化物轉變為氧化物，並在 $500^\circ\text{C}$ 煅燒後，其結構轉換為 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ 。

將NiCo-LDHs-8hr以不同煅燒溫度分析其材料特性改變，如圖3.5所示，NiCo-LDHs研判O-H與C-O官能基因高溫而產生裂解，導致吸收峰減弱。而(a)NiCo-LDHs-8hr之吸收峰為 $3463\text{ cm}^{-1}$ 、 $1644\text{ cm}^{-1}$ 、 $1380\text{ cm}^{-1}$ 、 $1002\text{ cm}^{-1}$ 、 $675\text{ cm}^{-1}$ ，均有此現象。其中 $675\text{ cm}^{-1}$ 的特徵峰會受 $\text{CO}_3^{2-}$ 影響，並歸因於NiO、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 和 $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ ，因為(b) NiCo-LDO-C200在 $200^\circ\text{C}$ 後會從層狀金屬氫氧化物已部分金屬氧化物，吸收峰有減弱現象，(c)為NiCo-LDO-C500於 $500^\circ\text{C}$ 後會從層狀金屬氫氧化物已完全轉化金屬氧化物故可以從吸收峰已接近平緩得證。

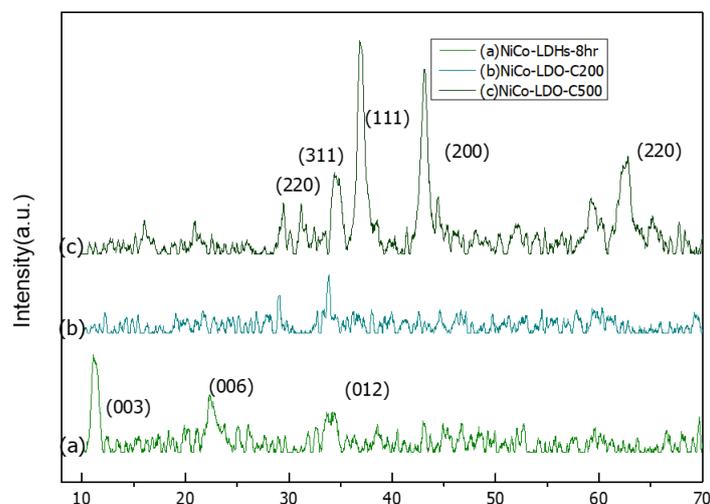


圖3.4 NiCo-LDHs不同煅燒溫度之XRD圖

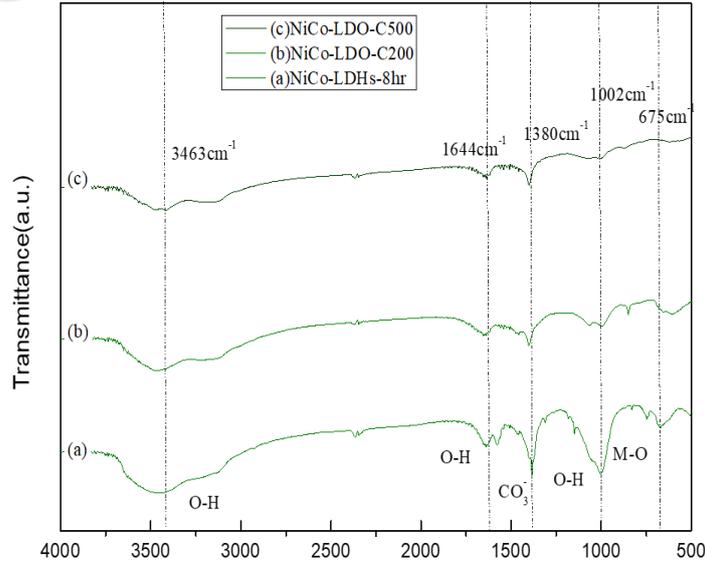


圖 3.5 NiCo-LDHs-8hr 不同溫度之 FTIR 圖

由圖 3.6(a~b) 為 NiCo-LDHs-8hr-C200 可以得知雖還有 NiCo-LDHs-8hr 堆積狀，並從高倍率 (b) 圖可得知層板中羥基縮水並脫除陰離子，微孔數目增加以致比表面積倍增，呈現金屬氧化物型態 (c~d) 為 NiCo-LDHs-8hr-C500 形成高活性之複合金屬氧化物，但是進入處理後的 LDHs 結構崩塌，金屬氧化物產生燒結而比面積降低，但是依然具備高比表面積與高熱穩定性質。

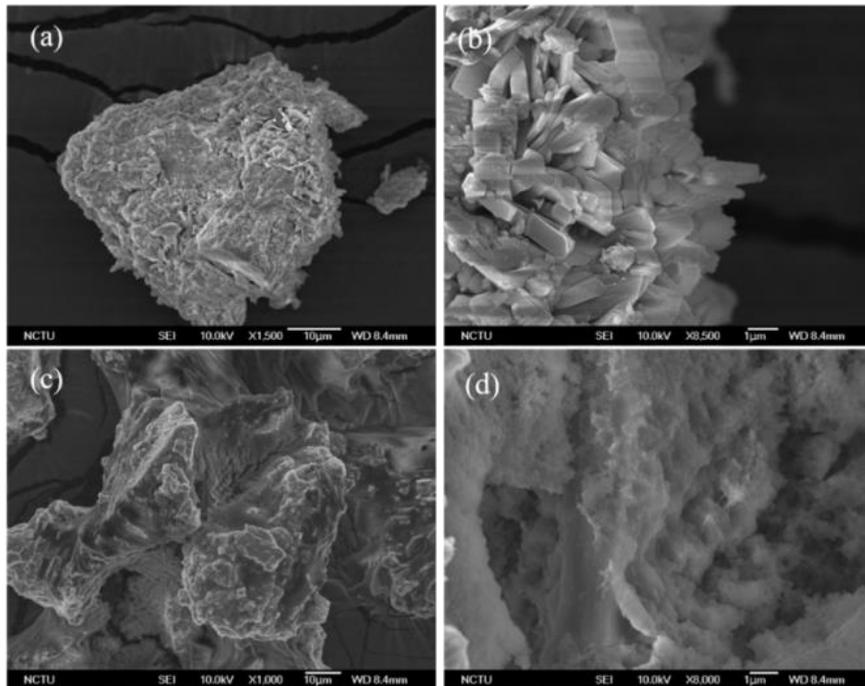


圖 3.6 NiCo-LDHs-8hr 之 SEM 圖，(a~b) 為 NiCo-LDHs-C200、(c~d) 為 NiCo-LDHs-C500

## (二) NiCo-LDHs@ZIF-8

### 1. 不同NiCo-LDHs@ZIF-8結構分析

對於NiCo-LDHs@ZIF-8溶劑合成之比例為重要參數，如圖3.7NiCo-LDHs-8hr其繞射位置為 $2\theta=11.22^\circ、22.48^\circ$ ，其晶面為(003)、(006)；則(a)ZIF-8其繞射位置為 $2\theta=10.3^\circ、12.64^\circ、14.80^\circ、17.64^\circ$ ，其晶面為(200)、(211)、(220)、(222)，ZnO其繞射位置為 $2\theta=30.56^\circ、31.38^\circ、32.40^\circ$ ，其晶面為(100)、(002)、(101)，此結果說明，經由分析結果可證實(c) 21NiCo-LDH@Zn<sub>20.5</sub>-ZIF<sub>20</sub>-20ml已有ZIF-8晶面，其中NiCo-LDHs-8h的繞射峰有偏移現象，當NiCo-LDHs@ZIF-8合成時，加入硝酸鋅，發生離子置換反應，此時NiCo-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-LDHs@ZIF-8轉變為NiCo-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDHs@ZIF-8，而NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的原子半徑較CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>小，故晶面(003)(006)均有向左偏移現象，而因為NiCo-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDHs@ZIF-8的關係，Zn<sup>2+</sup>會受到庫倫作用力，部分解離致LDHs層間間距中，二甲基咪唑作為配位基，使LDHs內部及表面Zn<sup>2+</sup>長晶成ZIF-8。

為了與5小時作為比較，並以15分鐘測量長晶速率作為觀察，圖3.7可觀察出其NiCo-LDHs@ZIF-8晶面為(003)、(211)、(220)、(222)、(006)、(100)、(002)、(101)，此結果說明，可證實NiCo-LDHs@ZIF-8已有ZIF-8與LDHs晶面結構，以15分鐘判斷下，莫爾比比值(二甲基咪唑/硝酸鋅)需達8以上，則長晶速率才會到達一定比例，其中當一定莫爾比比值下溶液改變會影響結晶。當硝酸鋅或二甲基咪唑莫爾比比值到達一定時，結晶效果就不會有明顯變化；而21NiCo-LDH@Zn<sub>1.5</sub>-ZIF<sub>8</sub>-50ml、21NiCo-LDH@Zn<sub>1.5</sub>-ZIF<sub>8</sub>-20ml因增加甲醇溶液而有些微變化，其21NiCo-LDH@Zn<sub>1.5</sub>-ZIF<sub>8</sub>-50ml結晶性變好，其中依照Scherrer equation計算particle size為  $d(211)=36.32\text{nm}$ 結晶度最佳。

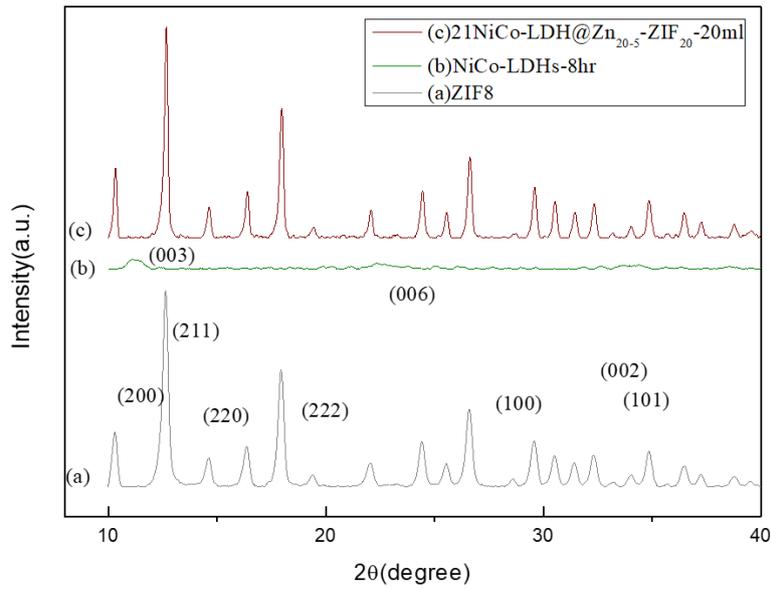


圖 3.7 NiCo-LDHs@ZIF 之 XRD 圖

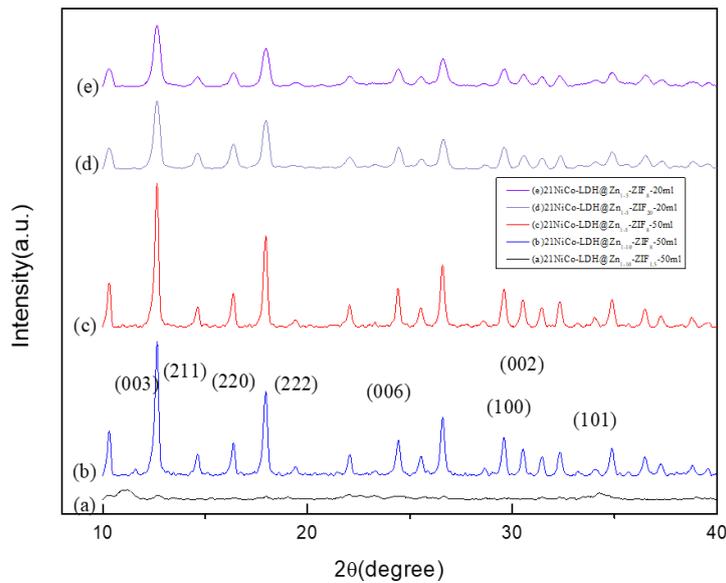


圖 3.8 NiCo-LDHs@ZIF 不同比例之 XRD 圖

## 2. 不同 NiCo-LDHs@ZIF-8 之特性分析

如圖 3.9 示，以 NiCo-LDHs-8hr 之吸收峰為  $3445\text{cm}^{-1}$ 、 $1644\text{cm}^{-1}$ 、 $1380\text{cm}^{-1}$ 、 $1002\text{cm}^{-1}$ 、 $675\text{cm}^{-1}$ ，因加入二甲基咪唑後， $\text{CO}_3^{2-}$  少部分置換成  $\text{NO}_3^-$  產生  $1381\text{cm}^{-1}$  的特徵峰；其咪唑環反應是對  $1600\text{cm}^{-1}$ 、 $1145\text{cm}^{-1}$  和  $995\text{cm}^{-1}$  處有三個特徵峰，會分配給 C-H、C=N 和 C-N 的振動，其中  $675\text{cm}^{-1}$  的吸收峰可以歸因於 M-O，OM-O 和 M-OM-M (M=Co 和 Ni) 振動，故可以從 XRD 證實此論點；對於 NiCo-LDHs@ZIF-8 溶劑合成之硝酸鋅、二

甲基咪唑、溶劑和時間比例為重要參數，並可觀察當到硝酸鋅或二甲基比例偏高時，特徵峰比例會越加強，可從 21NiCo-LDH@Zn<sub>1.5</sub>-ZIF<sub>8</sub>-50ml 和 21NiCo-LDH@Zn<sub>1-10</sub>-ZIF<sub>8</sub>-50ml 看出，而可當二甲基咪唑莫爾比過高時，無法與硝酸鋅反應，特徵峰會減弱。此研究以 5 小時合成，並以趨近完全反應來參考，從圖 3.10 可知當濃度越高特徵峰越強，從 21NiCo-LDH@Zn<sub>20.5</sub>-ZIF<sub>20</sub>-20ml 得知，並有特徵峰 3445 cm<sup>-1</sup>、1644 cm<sup>-1</sup>、1380<sup>-1</sup>、1002 cm<sup>-1</sup>、675 cm<sup>-1</sup>，與合成完後 NiCo-LDHs@ZIF-8 得特徵峰 1600 cm<sup>-1</sup>、1145 cm<sup>-1</sup>、995 cm<sup>-1</sup> 和 675cm<sup>-1</sup>，因為為 5 小時完全長晶，故當硝酸鋅與二甲基咪唑莫爾比未到達一定比例時，會使長晶效果較差，此時 21NiCo-LDH@Zn<sub>20.2</sub>-ZIF<sub>4</sub>-20ml、21NiCo-LDH@Zn<sub>20-10</sub>-ZIF<sub>1.5</sub>-20ml、21NiCo-LDH@Zn<sub>20.5</sub>-ZIF<sub>4</sub>-20ml、21NiCo-LDH@Zn<sub>20.2</sub>-ZIF<sub>20</sub>-20ml 均有此現象；若當固定硝酸鋅和二甲基咪唑的莫爾比，而改變溶劑時，此時長晶效果也增強，如 21NiCo-LDH@Zn<sub>20-10</sub>-ZIF<sub>1.5</sub>-50ml，但是依照 3445 cm<sup>-1</sup> 特徵峰之 OH<sup>-</sup>消失可知 LDHs 結構破壞，但是 ZIF-8 結構尚存在。因此推斷 NiCo-LDHs@ZIF-8 若有 M-O 與 ZnO 鍵結時，熱穩定性越高。

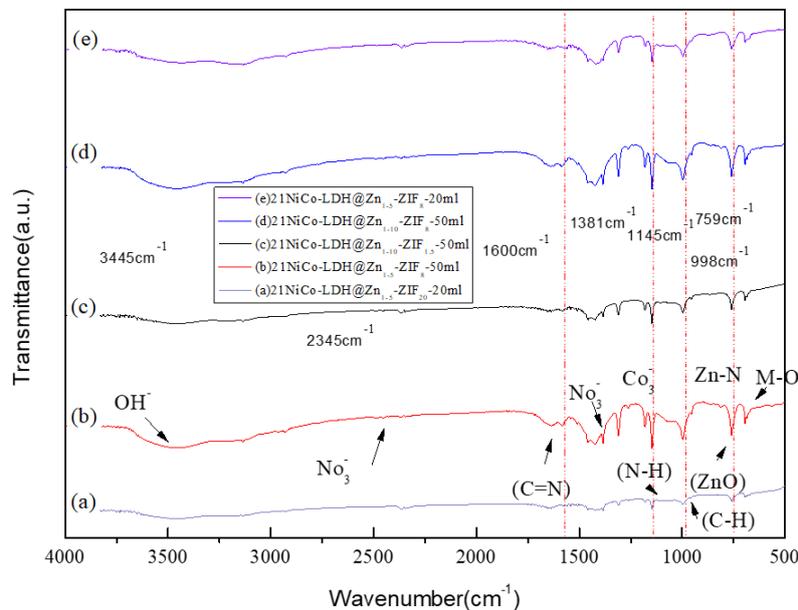


圖 3.9 於 15 分鐘之 FTIR 圖

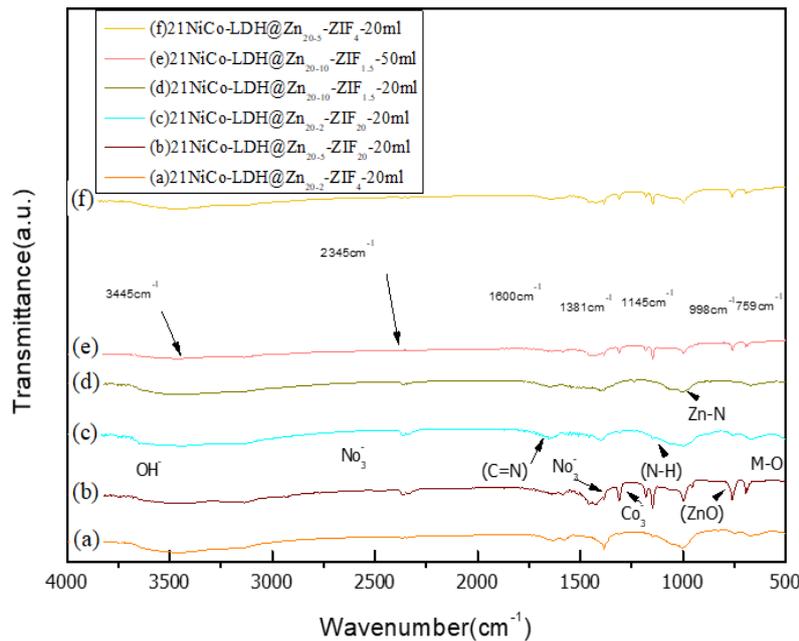


圖 3.10 於 5 小時之 FTIR 圖

由圖 3.11 可知，(a-b)為 21NiCo-LDH@Zn<sub>1-10</sub>-ZIF<sub>8</sub>-50ml、(c-d)21NiCo-LDH@Zn<sub>1-5</sub>-ZIF<sub>8</sub>-20ml，兩者均為成核結晶的產物，除了在 LDHs 上可以看到成狀晶體的顆粒堆積外，大部分 ZIF-8 會生長於 LDHs 外部；其中(e-f)21NiCo-LDH@Zn<sub>1-5</sub>-ZIF<sub>20</sub>-20ml，Zn<sup>2+</sup>會部分解離於 LDHs 層間間距中，使 LDHs 內部及表面會長晶成 ZIF-8。由圖 3.12 可知(a-b)為 21NiCo-LDH@Zn<sub>20-5</sub>-ZIF<sub>20</sub>-20ml 中，其中帶入 Zn<sup>2+</sup>使部分解離致 LDHs 層間間距中，當加入二甲基咪唑時 LDHs 內部及表面 Zn<sup>2+</sup>長晶成 ZIF-8，並可以從(a)圖看出 LDHs 層狀結構(b)圖為局部放大圖可以看出 LDHs 內部生長出 ZIF-8，(c~d)為 21NiCo-LDH@Zn<sub>20-2</sub>-ZIF<sub>4</sub>-20ml 可觀看出大型顆粒狀，但是缺少 LDHs 層狀狀態且 ZIF-8 長晶不完全；(e~f)為 21NiCo-LDH@Zn<sub>20-2</sub>-ZIF<sub>20</sub>-20ml 可觀看出 LDHs 層狀狀態且可觀看出 ZIF-8 形狀，但是長晶狀態尚有未完全顆粒。

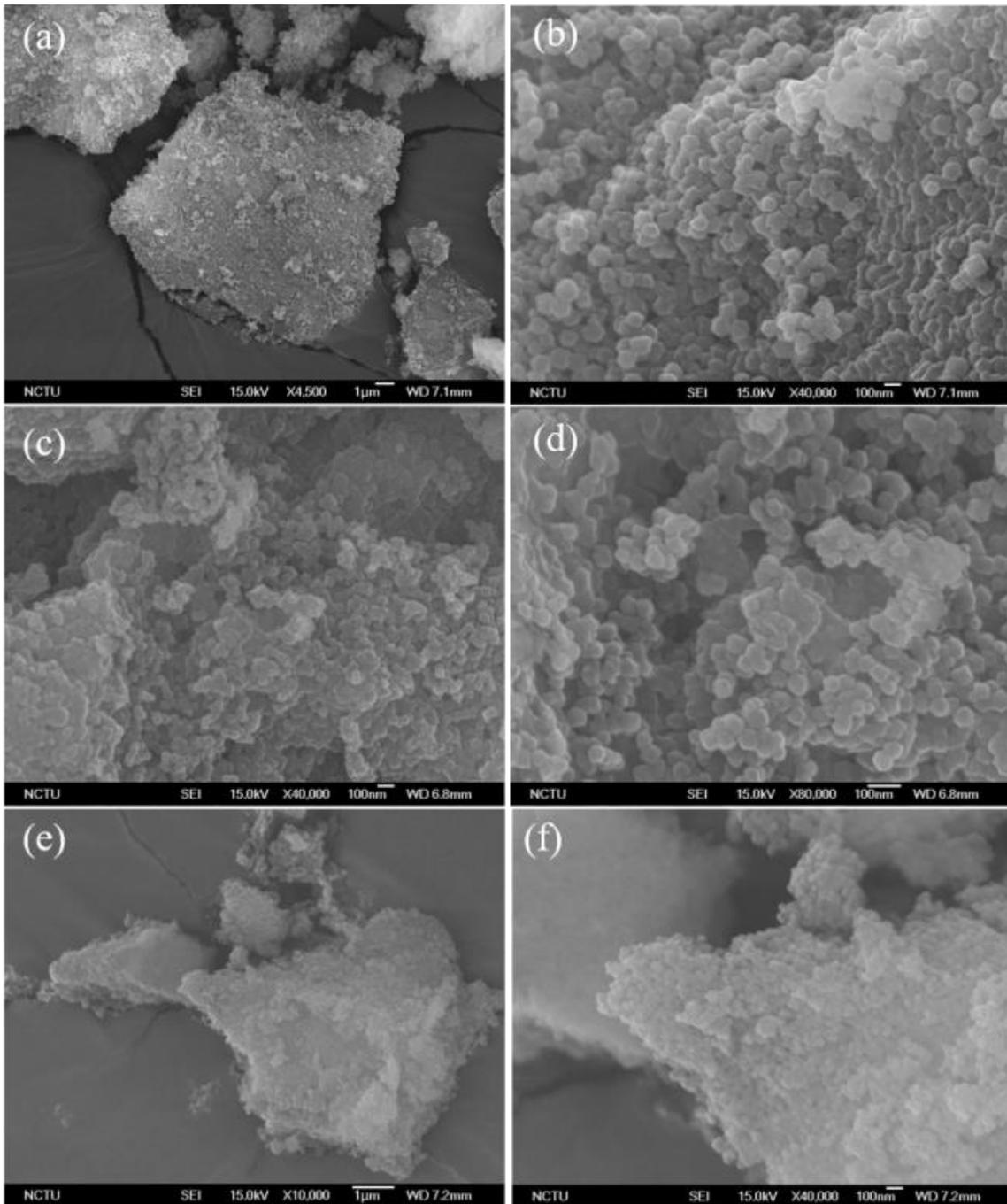


圖 3.11 合成於 15 分鐘不同比例之 SEM 圖，(a~b)為 21NiCo-LDH@Zn<sub>1-10</sub>-ZIF<sub>8</sub>-50ml、(c~d)為 21NiCo-LDH@Zn<sub>1-5</sub>-ZIF<sub>8</sub>-20ml、(e~f)為 21NiCo-LDH@Zn<sub>1-5</sub>-ZIF<sub>20</sub>-20ml

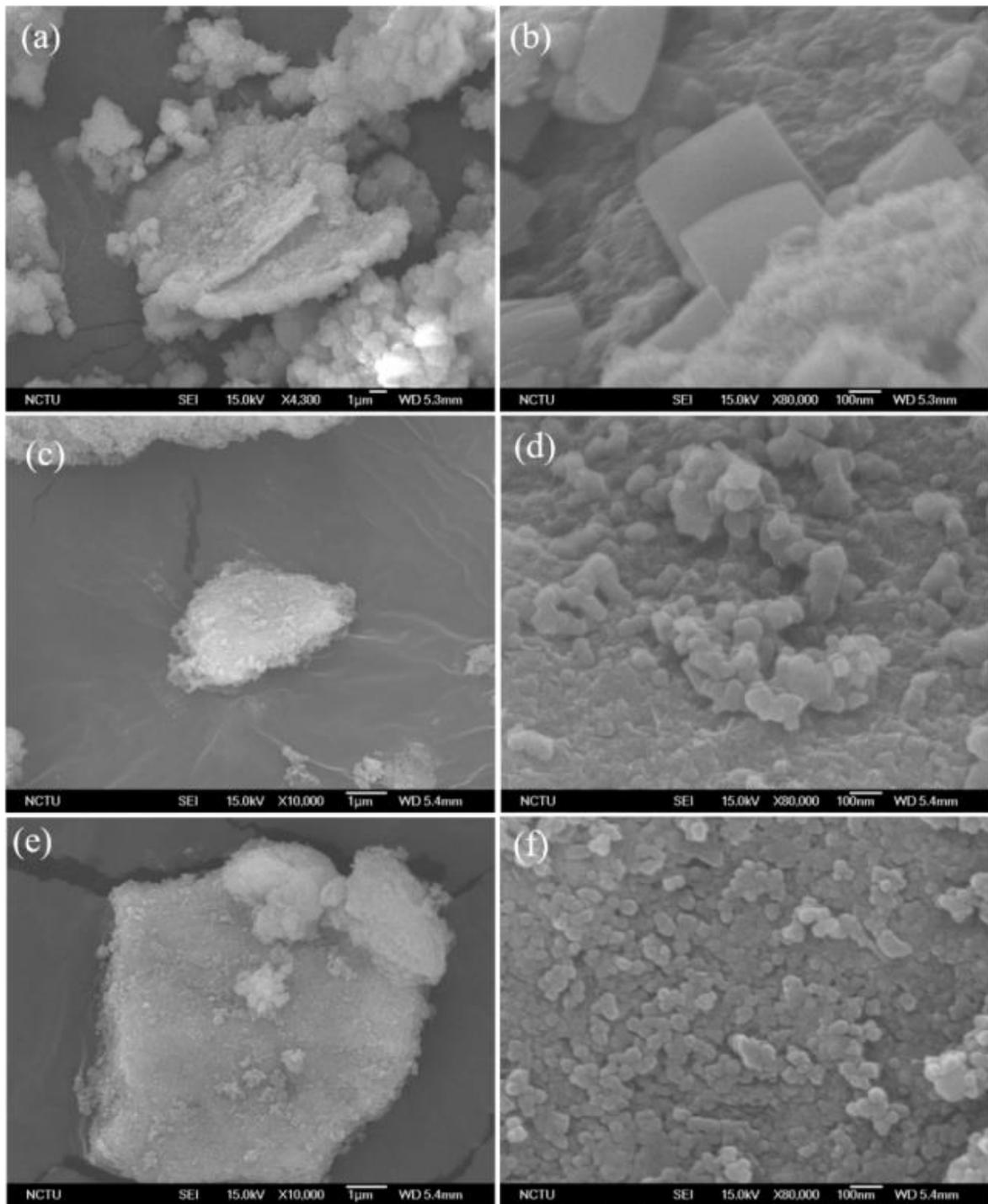


圖 3.12 合成於 5 小時不同比例之 SEM 圖，(a~b)為 21NiCo-LDH@Zn<sub>1-10</sub>-ZIF<sub>8</sub>-50ml、(c~d)為 21NiCo-LDH@Zn<sub>1-5</sub>-ZIF<sub>8</sub>-20ml、(e~f)為 21NiCo-LDH@Zn<sub>1-5</sub>-ZIF<sub>20</sub>-20ml

## 3. 不同NiCo-LDHs@ZIF-8之BET分析

表 3.1 不同比例 NiCo-LDH@ZIF 之 BET 分析

Sample	$S_{BET}(m^2 g^{-1})$	$V_{tot}(cm^3 g^{-1})$	$V_m [M/p] (cm^3/g)$	$V_s(cm^3)$	$V_D(cm^3)$	$P_D(nm)$
NiCo-LDHs-8hr	11.016	0.041354	2.531	10.418	18.138	15.016
NiCo-LDHs-C200	35.787	0.080814	8.2223	10.418	17.128	9.0327
21NiCo-LDH@Zn <sub>20.5</sub> -ZIF <sub>20</sub> -20ml	464.17	0.3038	106.64	10.418	19.235	2.6178
21NiCo-LDH@Zn <sub>20.5</sub> -ZIF <sub>20</sub> -20ml-C500	15.774	0.051297	3.6242	10.418	19.314	13.008
21NiCo-LDH@Zn <sub>1.10</sub> -ZIF <sub>8</sub> -50ml	1158.9	0.8287	266.25	10.418	17.999	2.8603
21NiCo-LDH@Zn <sub>1.10</sub> -ZIF <sub>8</sub> -50ml-C500	1228.9	0.8309	282.33	10.418	18.972	2.7047

從表 3.1 不同比例 NiCo-LDHs@ZIF 之 BET 分析可知，21NiCo-LDH@Zn<sub>20.5</sub>-ZIF<sub>20</sub>-20ml 因 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 轉變為 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，其中並帶入 Zn<sup>2+</sup> 使部分解離至 LDHs 層間間距中，故受其影響 ZIF-8 會生長於 LDHs 外，可知比表面積會提高，而煅燒後 LDHs 結構崩塌，金屬氧化物產生燒結而比面積降低，但是依然具備高比表面積與高熱穩定性質。以 21NiCo-LDH@Zn<sub>1.5</sub>-ZIF<sub>8</sub>-20ml 來說，兩者均為成核結晶的產物，除了在 LDHs 上可以看到成狀晶體的顆粒堆積外，大部分 ZIF-8 會生長於 LDHs 外部，並經煅燒後，框架結構被部分破壞以形成一些連接的粒子孔結構被進一步破壞，形成一些小顆粒，故比表面積會上升。

若依照圖 3.13 (a) 21NiCo-LDH@Zn<sub>20.5</sub>-ZIF<sub>20</sub>-20ml，(b) 21NiCo-LDH@Zn<sub>1.10</sub>-ZIF<sub>8</sub>-50ml 於之吸附脫附圖，可知(a) 21NiCo-LDH@Zn<sub>20.5</sub>-ZIF<sub>20</sub>-20ml(b) 21NiCo-LDH@Zn<sub>1.10</sub>-ZIF<sub>8</sub>-50ml 為 IUPAC 六種類型分類中的 Type IV 為中孔結構，可知當氣體分子於孔洞中開始凝結而發生 capillary condensation(毛細管冷凝)，造成吸附量劇增會隨著壓力增加，而從圖可知 21NiCo-LDH@Zn<sub>1.10</sub>-ZIF<sub>8</sub>-50ml 較 21NiCo-LDH@Zn<sub>20.5</sub>-ZIF<sub>20</sub>-20ml 吸附量多。

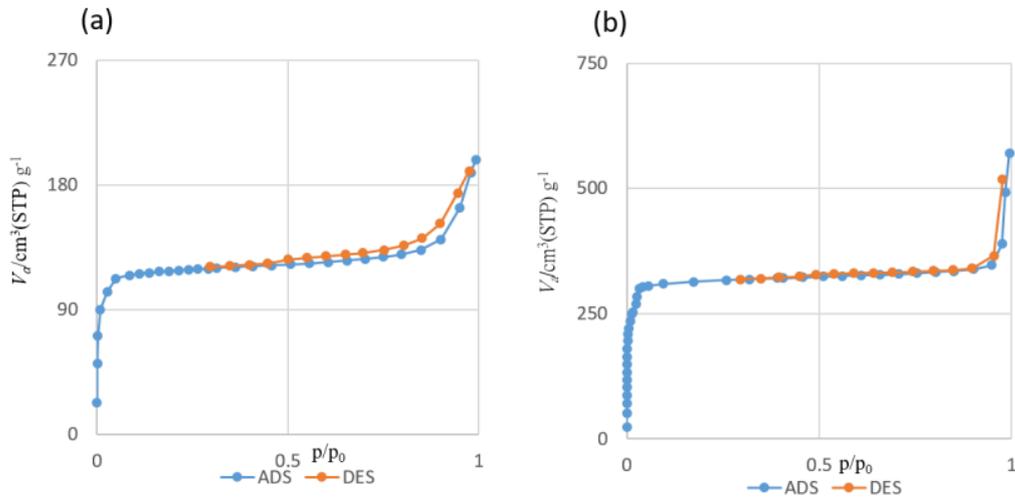


圖 3.13 (a) 21NiCo-LDH@Zn<sub>20.5</sub>-ZIF<sub>20</sub>-20ml，(b) 21NiCo-LDH@Zn<sub>1.10</sub>-ZIF<sub>8</sub>-50ml 之吸附脫附圖

#### 4. 不同NiCo-LDHs@ZIF-8之熱穩定分析

21NiCo-LDH@Zn<sub>5</sub>-ZIF<sub>8</sub>-50ml 與 21NiCo-LDH@Zn<sub>5</sub>-ZIF<sub>20</sub>-20ml 兩者會受到 NiCo-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-LDHs@ZIF-8 轉變為 NiCo-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDHs@ZIF-8 影響，Zn<sup>2+</sup>會受到庫倫作用力，部分解離致 LDHs 層間間距中，二甲基咪唑作為配位基，使 LDHs 內部及表面 Zn<sup>2+</sup>長晶成 ZIF-8，故 500°C 後剩餘量較其他相比較多，其中可以從圖 3.14 可知溶劑多寡會影響熱穩定性，當溶劑提高使 Zn<sup>2+</sup>可完全反應並使結晶效果較強，熱穩定性提高。

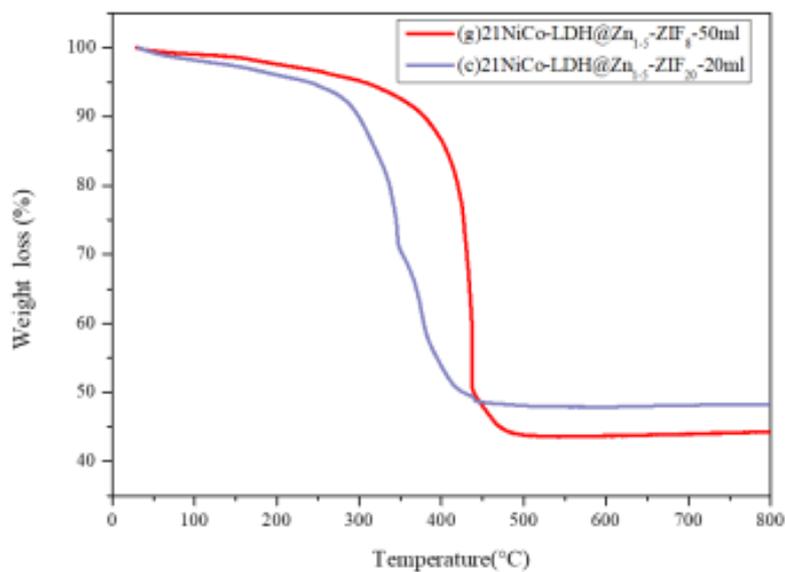


圖 3.14NiCo-LDHs@ZIF-8 於 15 分鐘之 TGA 圖

選擇 5 小時趨近完全反應的結晶狀態，故依莫耳比做為參考，當結晶性越好使熱穩定性越好，故(g)21NiCo-LDH@Zn<sub>20-5</sub>-ZIF<sub>20</sub>-20ml 熱穩定性最好。並可以從圖 3.15 剩餘重量了解到(e)21NiCo-LDH@Zn<sub>20-10</sub>-ZIF<sub>1.5</sub>-50ml 與(h)21NiCo-LDH@Zn<sub>20-2</sub>-ZIF<sub>4</sub>-20ml 和(d) 21NiCo-LDH@Zn<sub>20-2</sub>-ZIF<sub>20</sub>-20ml 相比得知，(e)21NiCo-LDH@Zn<sub>20-10</sub>-ZIF<sub>1.5</sub>-50ml 比例以 NiCo-LDHs-8hr 居多，而(h)21NiCo-LDH@Zn<sub>20-2</sub>-ZIF<sub>4</sub>-20ml 和(d) 21NiCo-LDH@Zn<sub>20-2</sub>-ZIF<sub>20</sub>-20ml 以 ZIF-8 居多，故影響熱穩定性。

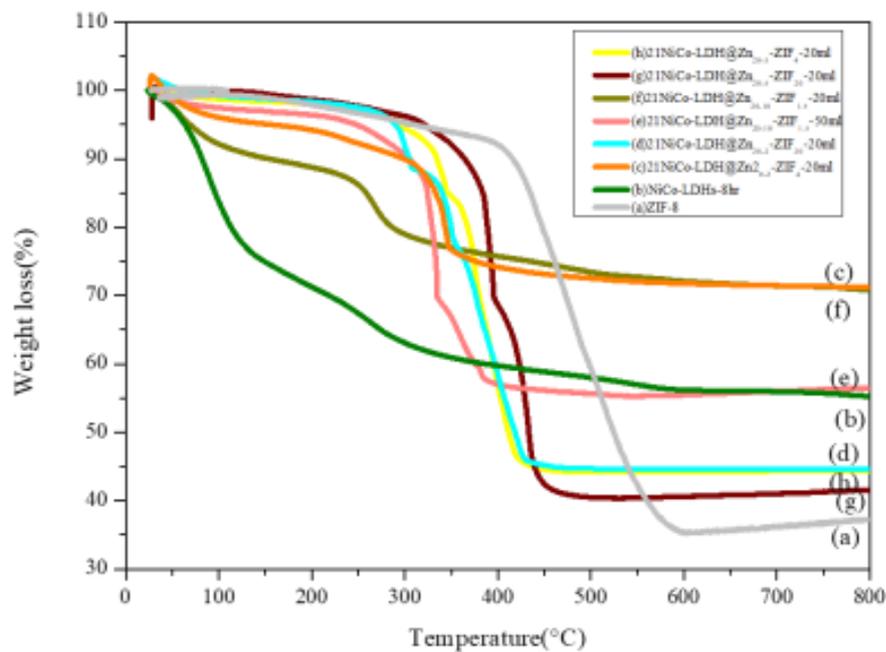


圖 3.17 NiCo-LDHs@ZIF-8 於 5 小時不同比例之 TGA 圖

#### 四、結論

本研究利用共沉澱溶劑水熱法反應合成 NiCo-LDHs-8hr，在依照不同比例改變硝酸鋅、二甲基咪唑或甲醇，來製備 NiCo-LDHs@ZIF-8。

1. 以 15 分鐘的結果顯示，濃度充足時，Zn<sup>2+</sup> 會受到庫倫作用力，部分解離致 LDHs 層間間距中，二甲基咪唑作為配位基，使 LDHs 內部及表面 Zn<sup>2+</sup> 長晶成 ZIF-8。
2. 以 5 小時趨近完全反應，依莫爾比做為參考，結晶性越高使熱穩定性越好。
3. 實驗結果以 X 光繞射儀檢測晶體結構驗證其合成前後性質之改變，並擁有 NiCo-

LDHs-8hr 與 ZIF-8 其晶面，而當硝酸鋅和二甲基咪唑其中一方的莫爾比超過一定比例時，此時的結晶效果會增強。

4. 傅立葉紅外光譜儀可判斷出 $\text{NO}_3^-$ 在 NiCo-LDHs@ZIF-8 變化
5. 掃描式觀察顯微鏡觀察 LDHs 表面形貌及 ZIF-8 在 LDHs 表面生長狀態是否有從內部及表面生長 ZIF-8 或是多餘生長至 LDHs 外。
6. 從熱重分析儀可判斷當氧化物較多時，熱穩定性最低，剩餘重量比比比例較高，反之，剩餘重量比越低時，氧化物比例越低，結晶性最好，熱穩定性越高，來可驗證不同比例的結構變化與煅燒溫度的熱穩定性。
7. 實驗結果顯示，NiCo-LDHs-8hr 在  $100-250^\circ\text{C}$  陰離子會開始散去，從氫氧化合物轉變成氧化物而加入 ZIF 後，成功增加 NiCo- $\text{NO}_3^-$ -LDHs@ZIF-8 熱穩定性會至  $325-435^\circ\text{C}$  之間，故 ZIF-8 因庫倫作用力將部分  $\text{Zn}^{2+}$  帶入 NiCo-LDHs-8hr 之中，並成功以防火層結構，提高 NiCo-LDHs-8hr 熱穩定性。

## 五、參考文獻

- [1] 黃文旗(2003)，以奈米插層型水滑石催化丙酸與丁醇之酯化反應的研究，國立成功大學，化學工程學系，碩士論文。
- [2] S. Miyata(1980), “Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition”, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 28, Pages 50-56.
- [3] F. Cavani(1911), “Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications”, *Catalysis Today*, Vol. 11, Pages 173-301.
- [4] M. C. Mascolo(2015), “On the synthesis of Layered Double Hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the memory effect”, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 214, Pages 246-248.
- [5] H. C. Zeng(2018), “Three-dimensional hierarchical multimetal-LDH nanoflakes and their derived spinel oxides for efficient oxygen evolution”, *ACS Applied Energy Materials*, Vol. 3, Pages 4998-5007.
- [6] G. Jiang(2019), “MgAl layered double oxide: one powerful sweeper of emulsified water and acid for oil purification”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 367, Pages 658-667.
- [7] K. Shanmuganathan(2014), “Layered Double Hydroxides: an emerging class of flame retardants”, *Polymer Green Flame Retardants*, Vol. 21, Pages 675-707.
- [8] L. Guo(2018), “A comparison of corrosion inhibition of magnesium aluminum and zinc aluminum vanadate intercalated Layered Double Hydroxides on magnesium alloys”, *Front. Mater*, Vol. 12, Pages 198–206.
- [9] S. V. Prasanna(2006), “Layered Double Hydroxides as potential chromate scavengers”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 304, Pages 292–299.
- [10] 黃世鑫(2012)，生鋰鋁層狀雙氫氧化物衍生物之製備與其對蛋白質吸脫附的研究，私立中原大學，化學系，碩士論文。

- [11] H. C. Zhou(2012), “Metal-Organic Framework for separations”, Chemical Reviews, Vol. 112, Pages 869-932.
- [12] 陳三元(2014), 鈣沸石咪唑骨架孔洞粉體用於中高溫 CO<sub>2</sub> 捕獲技術, 行政院原子能委員會, 委託研究計畫研究報告。
- [13] H. C. Zhou(2012), “Metal-Organic Framework for separations”, Chemical Reviews, Vol. 112, Pages 869-932.
- [14] C. Peng(2012), “Enhanced hydrostability in Ni-doped MOF-5”, Inorganic Chemistry, Vol.51, Pages 9200-9207.
- [15] R. Banerjee(2008), “High-throughput synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks and application to CO<sub>2</sub> capture”, Science, Vol.319, Pages 939-943.
- [16] R. V. Surendar(2010), “Structural evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8”, Journal of the American Chemical Society, Vol. 132, Pages 18030-18033.
- [17] X. J. Hou(2010), “Unraveling the high uptake and selectivity of Co<sub>2</sub> in the Zeolitic Imidazolate Frameworks ZIF-68 and ZIF-69”, The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 114, Pages 13501-13508.
- [18] S. Payra(2019), “A hydrogen evolution reaction induced unprecedentedly rapid electrocatalytic reduction of 4-nitrophenol over ZIF-67 compare to ZIF-8”, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 853, Pages113545.
- [19] S. R. Venna(2010), “Structural evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8”, Journal of the American Chemical Society, Vol. 142, Pages 18030-18033.
- [20] J. K. Zaręba(2016), “Co/ZIF-8 heterometallic nanoparticles: control of nanocrystal size and properties by a mixed-metal approach”, Crystal Growth & Design, Vol. 16, Pages6419-6425.

- [21] Y. C. Pan, Y. Y. Li(2011), “Rapid synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) nanocrystals in an aqueous system”, *Chemical Communications*, Vol. 47, Pages 2071-2073.
- [22] J. Qian(2012), “Hydrothermal synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-67 (ZIF-67) nanocrystals”, *Materials Letters*, Vol. 82, Pages 220-223.
- [23] W. Xia(2014), “Well-defined carbon polyhedrons prepared from nano Metal–Organic Frameworks for oxygen reduction”, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 2, Pages 11606.
- [24] X. C. Huang, J. P. Zhang, X. M. Chen(2003), “[Zn(bim)<sub>2</sub>] · (H<sub>2</sub>O)<sub>1.67</sub>: a Metal-Organic open-Framework with sodalite topology”, *Chinese Science Bulletin*, Vol. 48, Pages 1531-1534.
- [25] Y. Li, K. Zhou(2016), “Synthesis of ZIF-8 and ZIF-67 using mixed-base and their dye adsorption”, *Microporous And Mesoporous Materials*, Vol. 234, Pages 287-292.
- [26] J. Feng, Q. F. Sun(2012), “Hydrothermal synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-67 (ZIF-67) nanocrystals”, *Materials Letters*, Vol. 82, Pages 220-223.
- [27] W. Xia(2014), “Well-defined carbon polyhedrons prepared from nano Metal–Organic Frameworks for oxygen reduction”, *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 2, Pages 11606.
- [28] 陳俞君(2010), 中孔洞複合材料之合成、分析與對二氧化碳吸附之研究, 國立交通大學, 材料科學與工程學系, 碩士論文。
- [29] 黃泓程(2018), 沸石咪唑骨架纖維複合材料之合成與特性研究, 私立明新科技大學, 化學工程與材料科技學系, 碩士論文。