

## Fe-金属有机框架玻璃的形成过程与机理

刘鑫宇<sup>1</sup>, 郭超慧<sup>1</sup>, 陶海征<sup>1</sup>, 乔 昂<sup>1,2</sup>

(1. 武汉理工大学硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉 430070; 2. 中山市武汉理工大学先进工程技术研究院, 广东 中山 528400)

**摘 要:** 不同的中心金属离子能够赋予金属有机框架材料(MOFs)不同的性能, 众多 Fe 基 MOF 材料具有优异的电、磁性能。但由于 Fe 元素存在变价, 且 Fe—N 配位键难以形成, 可熔融成玻 Fe-MOF 材料鲜有报道。使用无溶剂法成功制备  $\text{Fe}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2)_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2$  晶体, 命名为 FCIR, 即 Fe-MOF 晶体, 并且利用熔融淬冷法制成了 Fe-MOF 玻璃, 并探究该 Fe-MOF 晶体在加热过程中的形态和结构演变, 以及其玻璃态形成的机理。结果表明: 相较于以 Zn 为中心离子的可熔融 MOF 材料, Fe 离子对晶体加热过程中的熔融过程和结构演变会产生较大影响; FCIR 晶体熔融淬冷后发生近程序结构变化, 即由晶态时 Fe 离子与咪唑的 6 配位八面体脱去 2 个单配位咪唑转变为玻璃态的 4 配位四面体。

**关键词:** 金属有机框架; 玻璃形成; 熔融; 结构变化

中图分类号: TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2553-06

网络出版时间: 2024-04-26



金属有机框架材料(MOFs), 指由金属离子或离子基团与有机配体通过配位键相互连接而形成的具有一定网络结构的新型材料<sup>[1]</sup>。金属离子和配体的多样性赋予了该类材料结构和功能无限的调控性, 从而在气体存储、气体分离、催化、生物、传感和发光等众多领域表现出巨大的潜在应用价值<sup>[2-3]</sup>。但目前 MOFs 晶体材料主要以粉体的形式存在, 存在加工成型和器件化的难题<sup>[4-5]</sup>。2015 年, Yue 等<sup>[6]</sup>首次通过熔融淬冷法实现了 MOF 玻璃的制备, 即 ZIF-4 玻璃(Zeolitic Imidazolate Framework, ZIF), 发现 MOFs 玻璃保留了 MOFs 晶体中的金属离子与有机配体配位键的短程结构特征, 并进而连接形成长程无序的网络结构。区别于传统 3 大熔融淬冷玻璃家族(无机、有机和金属玻璃), MOF 玻璃拥有独特的有机-无机杂化化学构成和以配位键为主导的网络结构, 因此称为第 4 熔融淬冷玻璃家族<sup>[6-7]</sup>。MOF 玻璃的发现不仅开拓了新的玻璃研究方向, 也为 MOF 材料的加工成形、功能化、器件化发展提供了新的路径。

化学构成对 MOFs 玻璃的形成、结构和性能有着至关重要的作用<sup>[8]</sup>, 利用不同的有机配体和金属离子来开发新的 MOF 玻璃材料尤为重要。Frentzel-Beyme L 等<sup>[9]</sup>利用配体和金属离子的改变, 实现了对 ZIF-62 结构材料的熔融、玻璃孔结构、气体吸附选择性的调控; Du 等<sup>[10]</sup>发现通过 Co 离子替换 ZIF-4 中的中心 Zn 离子, 可规律性改变 ZIF-4 非晶相的玻璃转变温度, 并报道了 ZIF 材料中的混合阳离子效应。由于以 Fe 为中心离子的 MOF 材料具有良好的电化学性能、磁性能和生物活性等优势, 成为探索的一类热点 MOF 材料。如 Fe-MIL-100, 在具有高效催化净水能力的同时拥有良好的电化学功能, 甚至利用其生物相容性的特点可以用作药物载体<sup>[11-13]</sup>。另外, 将 Fe-MOF 与其它材料进行复合能够得到功能更加优良且选择性更高的复合材料, 例如以  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  前驱体为晶种, 通过原位水热生长 Fe-MIL-100 获得的核-壳 MOF 材料, 能够有效吸收水溶液中的 Cr(VI)阴离子<sup>[14]</sup>。

但是, 以 Fe 为中心离子的 MOFs 玻璃材料却鲜

收稿日期: 2023-11-30。 修订日期: 2024-01-04。

基金项目: 国家自然科学基金(22175135); 广东省基础与应用基础研究基金自然科学基金项目(2022A151010312)。

第一作者: 刘鑫宇(1999—), 男, 硕士研究生;

郭超慧(1995—), 男, 博士研究生。

通信作者: 乔 昂(1989—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-11-30. Revised date: 2024-01-04.

First author: LIU Xinyu (1999—), male, Master candidate.

GUO Chaohui (1995—), male, Doctoral candidate.

E-mail: Liuxy\_1999@163.com; guochaohui@163.com

Correspondent author: QIAO Ang (1989—), male, Ph.D., Professor.

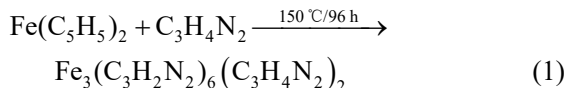
E-mail: qiaoang@whut.edu.cn

有报道,这主要是因为中心离子替换会影响 MOF 材料的熔融和玻璃形成。Fe 离子的变价降低了 MOF 材料在加热过程中的热稳定性,从而导致大部分 Fe-MOFs 晶体在熔融前发生分解,无法通过熔融淬冷法制成玻璃。最近,León-A 等<sup>[15]</sup>首次通过熔融淬冷法制备出 Fe-MOF 玻璃,这对功能型 Fe-MOF 玻璃的开发具有重要意义。由于 Fe-MOF 玻璃刚刚发现,Fe 中心离子对玻璃形成过程的影响以及机理尚不清晰,因此本工作利用无溶剂法制备 FCIR( $\text{Fe}_3(\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2)_6(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_2$ )晶体材料,利用熔融淬冷法将其玻璃化,得到 FCIR 玻璃。利用热分析方法,结合光学和扫描电子显微镜观察 Fe-MOF 晶体在加热过程中的热响应与微观形貌变化,采用 FTIR 和 Raman 光谱对 FCIR 晶体和玻璃的结构差异进行解析,结合已有工作<sup>[15]</sup>详细分析了中心 Fe 离子对 MOF 玻璃形成的影响。考虑到该类材料独特的无序结构和活性中心离子,有望在电化学、催化、磁性传感、发光等领域获得广泛应用。随着研究的深入,其潜在应用领域还将不断扩展,本工作将为功能 MOF 玻璃的设计以及性能调控提供参考。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

合成所用的二茂铁( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ )、咪唑( $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ )和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ )均为分析纯,上述试剂均采购于阿拉丁试剂(上海)有限公司。在手套箱(氧含量 $\leq 0.282 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,水含量 $\leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )中,依次称取 1.86 g 二茂铁和 1.362 g 咪唑(摩尔比为 1:2)放入聚四氟乙烯内胆,混合后密封并装配钢制外壳,随后将反应釜转移至鼓风干燥箱中,于 150 °C 反应 96 h。式(1)描述了该反应过程。所得产物用 DMF 反复多次洗涤,直至洗涤液澄清透明。将样品在真空干燥箱内(-0.1 MPa, 80 °C)干燥 12 h,得到 FCIR 晶体。



采用熔融淬冷法制备玻璃态 FCIR,过程如下:取约 15 mg FCIR 晶体置于铂金坩埚中,将该坩埚放入差示扫描量热仪(DSC)内。在氩气气氛中(气流速度为  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ )以  $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率升温至 500 °C,接着以  $20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率降温至室温,所得产物即为 FCIR 玻璃。

### 1.2 测试表征

通过 X 射线粉末衍射仪(XRD, 德国 Bruker D8

Advance, Cu  $K_\alpha$ ,  $\lambda=0.154\ 06 \text{ nm}$ )表征样品的物相结构;采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, 德国 Zeiss sigma 500, 3 kV)和光学显微镜(OM, 日本 Olympus CX33)观察样品的微观形貌。利用综合热分析仪(DSC, 德国 NETZSCH STA 449F1)测试样品的热响应信号。通过 Fourier 红外变换光谱仪(FT-IR, 德国 Bruker INVENIO-S, 扫描次数 64, 分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ )表征样品的官能团变化。通过显微成像 Raman 光谱仪(MLRM, 美国 Thermo Fisher, DXR 2xi, 激发波长  $1\ 064 \text{ nm}$ , 扫描次数 900, 分辨率  $4 \text{ cm}^{-1}$ )表征样品的化学键变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FCIR 玻璃的形成过程

图 1a 为标准 FCIR<sup>[15]</sup>晶体、制备的 FCIR 晶体和 FCIR 玻璃的 XRD 谱。FCIR 晶体与文献报道的标准 FCIR 衍射峰基本一致,表明本工作使用的合成方法能够制备成玻的 Fe-MOF 材料;FCIR 玻璃的 XRD 谱中无明显的衍射峰,且 DSC 曲线存在玻璃化转变温度( $T_g$ ) (见图 4a),这说明通过熔融淬冷实现了 FCIR 晶体的玻璃化。图 1b 为制备的 FCIR 晶体的 DSC 曲线,存在 3 个吸热峰,对应于该晶体在升温过程中出现 3 个阶段。第 1 个峰出现在  $210 \sim 301\text{ }^\circ\text{C}$ ,由于与 Fe(II)连接的末端咪唑分子在加热过程中发生脱离(见图 1c),存在 19.4% 的质量损失,实际结果与计算的 19.345% 一致(计算过程如式(2)):

$$\eta = \frac{2M_{(\text{IM})}}{M_{(\text{FCIR})}} \times 100\% = \frac{138.154}{714.151} \times 100\% = 19.345\% \quad (2)$$

式中:  $\eta$  代表质量损失;  $M_{(\text{IM})}$  代表咪唑相对分子质量;  $M_{(\text{FCIR})}$  代表 FCIR 晶体相对分子质量。

第 2 个峰出现在  $398 \sim 426\text{ }^\circ\text{C}$ ,在此阶段并未发生明显的质量损失,且将 FCIR 晶体加热至 470 °C 后冷却可获得 FCIR 玻璃,因此该峰为熔融吸热峰,FCIR 晶体的熔点( $T_m$ )为 426 °C;第 3 个峰出现在  $535 \sim 575\text{ }^\circ\text{C}$ ,并伴随着快速质量损失,因此该峰归属为分解峰,即 FCIR 晶体结构发生了热分解。制备的 FCIR 与文献报道的可熔融 Fe-MOF 材料 IMIDFE ( $\text{Fe}_3(\text{im})_6(\text{Him})_2$ )具有类似的热响应<sup>[2]</sup>,但 IMIDFE 晶体第 1 次熔融后立即析晶,形成 zni 晶相,并在 482 °C 发生第 2 次熔融,最后在 530 °C 分解;相比之下,制备的 FCIR 熔化后没有进一步晶化形成的 zni 晶相,分解温度高于熔融温度约 100 °C,具有更宽的液相稳定区间。

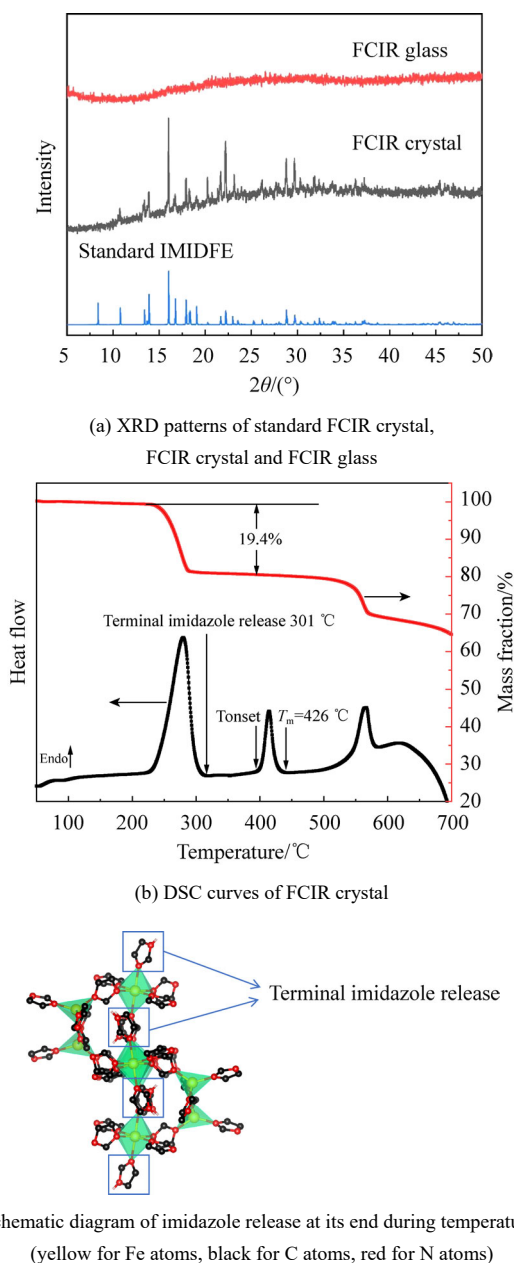


图 1 样品的 XRD 谱、DSC 曲线以及升温过程中结构变化示意图

Fig. 1 XRD spectra, DSC curves and schematic diagram of structural changes during temperature rise of the sample

## 2.2 FCIR 玻璃形成的机理探索

图 2 为 FCIR 晶体在 320  $^\circ\text{C}$  热处理样品和熔融淬冷玻璃的光学显微照片。FCIR 晶体为黄色透明的晶体(见图 2a), 晶体尺寸较大, 分布在几百微米到毫米之间。由于晶体质脆, 取样、洗涤、烘干以及制样等后处理过程均会造成一定程度的损坏甚至碎裂, 导致部分晶体表面观形貌不规则; 320-FCIR 样品颗粒形状尺寸与 FCIR 几乎一致, 但是颜色有所加深, 并且出现大量不规则裂纹(见

图 2b), 这主要是由于末端咪唑(即单配位咪唑)在释放过程中破坏了晶体表面结构; FCIR 玻璃为黑色(见图 2c), 虽然遗传了晶体的形态, 但是尖锐的棱角因熔化变圆润、表面出现变形和褶皱, 这是由于 FCIR 晶体在融化后出现了高黏弹态流动, 也说明 FCIR 熔体在  $T_m$  附近具有非常大的黏度。图 3 为 3 个样品的 SEM 照片。因扫描电子显微镜具有更高的放大倍数, 在 320-FCIR 样品表面除了观察到裂纹外, 还发现了大量直径 1  $\mu\text{m}$  左右的圆形下陷区域, 并且可清晰地观察到裂纹由此区域向外扩展(见图 3b)。由此说明, FCIR 在升温过程中因咪唑逸出导致晶体结构部分坍塌下陷, 由此产生的应力造成裂纹萌生并扩展; 继续升温, 晶体开始熔融, 在气流等环境因素作用下变形, 表面呈现褶皱状, 但是由于黏度过大, 颗粒形貌得到保持。

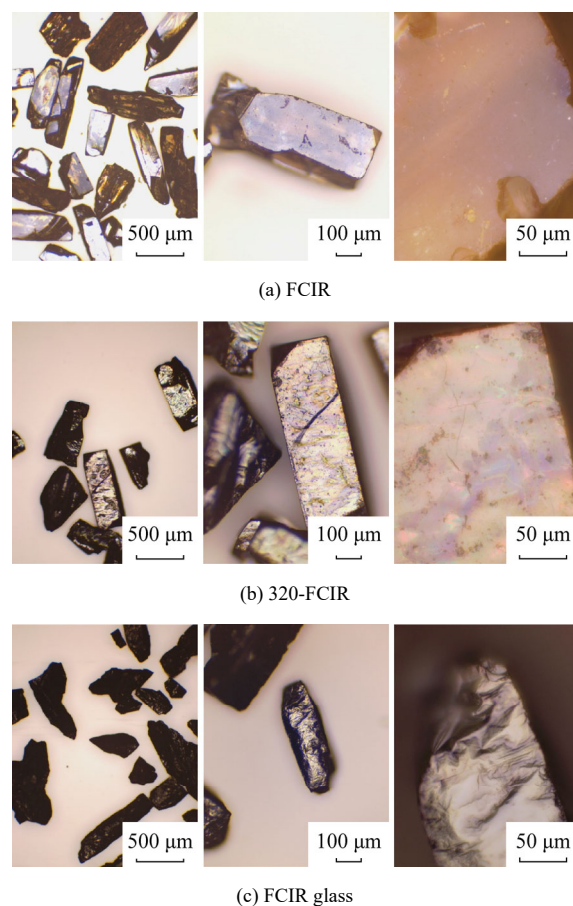


图 2 FCIR、320-FCIR (将 FCIR 以 10  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  加热到 320  $^\circ\text{C}$  后冷却至室温)以及 FCIR 玻璃的光学显微照片

Fig. 2 Optical microscopic images of FCIR, 320-FCIR (FCIR heated to 320  $^\circ\text{C}$  at 10  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  and cooled to room temperature) and FCIR glass

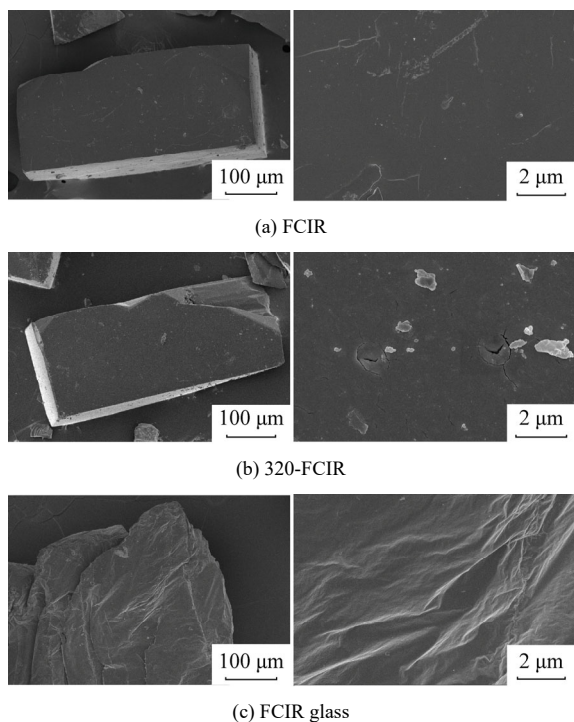


图3 FCIR、320-FCIR 以及 FCIR 玻璃的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM images of FCIR, 320-FCIR and FCIR glass

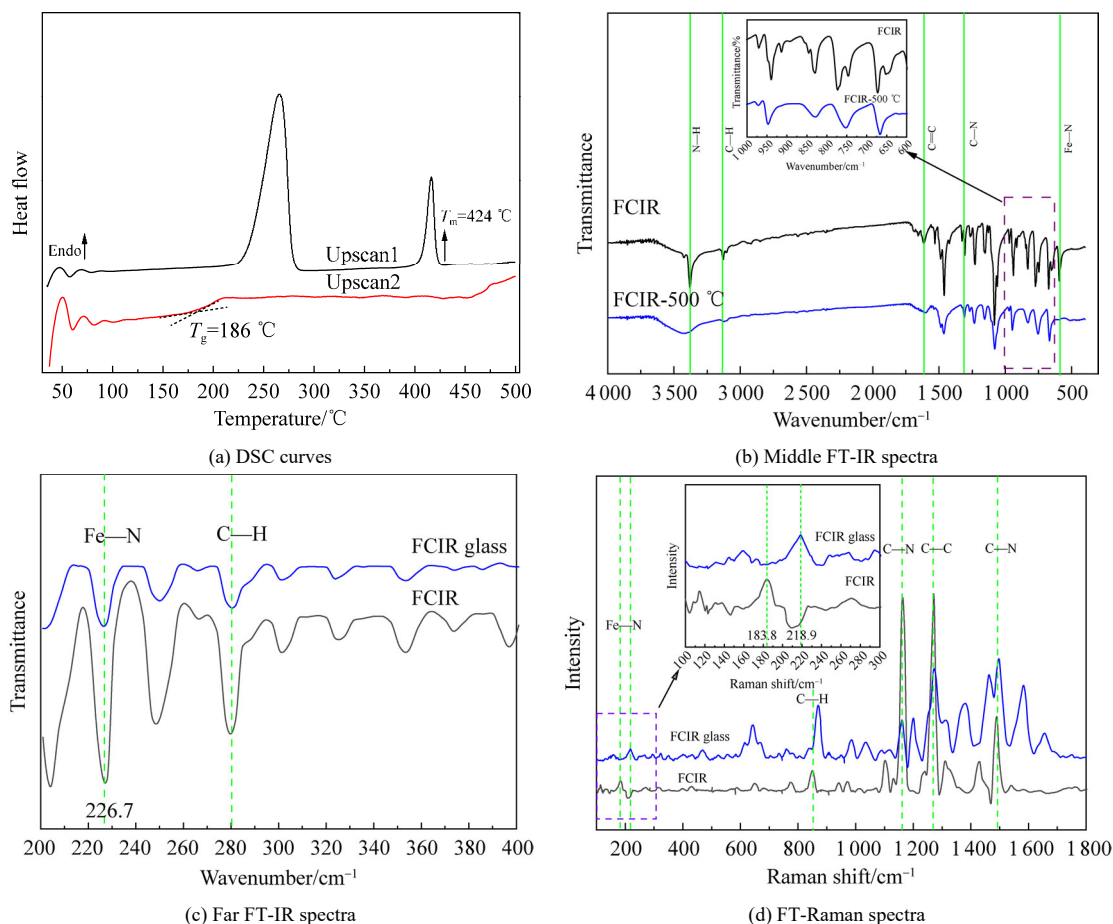


图4 FCIR 连续 2 次升温的 DSC 曲线; FCIR 晶体和 FCIR 玻璃的 FT-IR 中红外谱、FT-IR 远红外谱以及 FT-Raman 谱  
Fig. 4 FCIR two consecutive upward DSC scanning curves, middle FT-IR spectra, far FT-IR spectra and FT-Raman spectra of FCIR and FCIR glass

图 4a 为 FCIR 连续 2 次的 DSC 加热扫描 (10 °C/min)。第 2 次加热扫描中表现出了玻璃转变峰, 玻璃转变温度( $T_g$ )为 186 °C, 除此之外没有其它明显的热响应信号, 这意味着 FCIR 玻璃在分解温度之前十分稳定, 没有相变发生。

为了揭示 FCIR 晶体和玻璃近程序结构的差异, 对其红外和 Raman 谱进行表征。图 4b 和图 4c 分别为 FCIR 晶体和玻璃的 Fourier 变换中红外光谱和远红外光谱。仔细比对各个谱峰, 发现两者差异在于以下 2 点: 1) 与 Fe—N 相关的位于  $592\text{ cm}^{-1}$  的红外透过峰仅出现在 FCIR 晶体中, 玻璃中不存在该谱峰; 2) 咪唑环的特征谱峰由晶体变为玻璃后, 由明显分裂的双峰变为单峰。上述 2 点差异正好进一步印证了前述由热重分析和已有研究推测的 FCIR 晶体和玻璃的结构差异<sup>[15]</sup>。首先, FCIR 晶体和玻璃的主要近程结构差异是 Fe 离子由晶体中的 6 配位变为玻璃中的 4 配位。配位的变化必然会导致二者红外透过谱峰的差异, 玻璃中  $592\text{ cm}^{-1}$  的红外透过峰的消失应该证实了这一点。其次, FCIR 晶体中

Fe 离子主要是 6 配位, 其中 4 个咪唑与 Fe 离子以 2 配位形成网络结构, 而另外 2 个咪唑与 Fe 离子以单配位形式存在(末端配位), 咪唑另一端与 H 配位以满足电中性。这说明 FCIR 晶体中存在 2 种形式的咪唑。由于 2 种形式咪唑结构上存在细微的差异, 即 N 与 H 键合或与 Fe 键合, 导致特征红外透过峰出现了细微差异, 因而咪唑的特征红外谱<sup>[16]</sup>表现为双峰(见图 4b)。形成 FCIR 玻璃后, 近程结构中仅存在 1 种与 Fe 离子两配位的咪唑, 因此玻璃中咪唑的特征红外谱峰由晶体中的双峰变为单峰(见图 4b)。图 4d 是 FCIR 晶体和玻璃的 Fourier 变换 Raman 光谱。Fe—N 特征对称伸缩峰从晶体的  $183\text{ cm}^{-1}$ <sup>[17]</sup>处转变为玻璃态的  $218\text{ cm}^{-1}$ <sup>[18]</sup>, 这个变化晶态 FCIR 中 6 配位的 Fe 变为玻璃态的 4 配位所引起。Raman 和红外光谱进一步证实了 FCIR 由晶态转变为玻璃态时发生的结构变化。

依据上述分析, FCIR 晶体在熔融淬冷玻璃化的过程中, 一共经历了 3 个阶段: 1) 溶剂释放阶段( $210\sim 301\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), Fe-IM<sub>6</sub> 八面体中末端咪唑被脱去, 化学环境改变形成新的 Fe-IM<sub>4</sub> 四配位的近程结构, 同时结构坍塌下陷, 产生的内应力使晶体裂纹萌生并扩展; 2) 熔融阶段( $398\sim 426\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 上一阶段形成的新 Fe-IM 金属配位化合物中 Fe—N 键发生断裂, 颗粒软化, 并发生褶皱变形; 3) 淬冷成玻阶段( $500\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), 在快速淬冷中, 熔融状态下无序混乱的 Fe(II)和 IM 配体来不及回到原本的晶格位置, 最终转变为结构无序的玻璃态。

### 3 结论

采用无溶剂法制备了 Fe-MOF 晶体并通过熔融淬冷法进一步制备了 FCIR 玻璃。表征了该晶体加热直至分解过程中发生的结构和形态演变, 发现与传统以 Zn 为中心离子的可熔融 MOF 晶体材料相比, FCIR 晶体熔融形成玻璃后 Fe 的近程结构发生了明显的配位变化; 通过该类材料晶态和玻璃态红外和拉曼谱的比对, 明确了该类材料 Fe 的最近邻配位发生了由晶态 6 配位到玻璃态 4 配位的转变。考虑到该类材料独特的结构特征和活性中心离子, 预计在电化学、催化、磁性传感、发光等领域具有广阔的应用前景。

#### 参考文献:

[1] SETH S, MATZGER A J. Metal-organic frameworks: Examples, counterexamples, and an actionable definition[J]. Cryst Growth Des, 2017, 17(8): 4043–4048.

[2] YAGHI O M, LI G M, LI H L. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework[J]. Nature, 1995, 378: 703–706.

[3] CAI G R, YAN P, ZHANG L L, et al. Metal-organic framework-based hierarchically porous materials: Synthesis and applications[J]. Chem Rev, 2021, 121(20): 12278–12326.

[4] CHAPMAN K W, SAVA D F, HALDER G J, et al. Trapping guests within a nanoporous metal-organic framework through pressure-induced amorphization[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(46): 18583–18585.

[5] PROIETTI E, JAOUEN F, LEFÈVRE M, et al. Iron-based cathode catalyst with enhanced power density in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Nat Commun, 2011, 2: 416.

[6] BENNETT T D, TAN J C, YUE Y Z, et al. Hybrid glasses from strong and fragile metal-organic framework liquids[J]. Nat Commun, 2015, 6: 8079.

[7] QIAO A, BENNETT T D, TAO H Z, et al. A metal-organic framework with ultrahigh glass-forming ability[J]. Sci Adv, 2018, 4(3): eaao6827.

[8] WANG H R, MENG W, WU J, et al. Crystalline central-metal transformation in metal-organic frameworks[J]. Coord Chem Rev, 2016, 307: 130–146.

[9] FRENTZEL-BEYME L, KLOß M, KOŁODZEJSKI P, et al. Meltable mixed-linker zeolitic imidazolate frameworks and their microporous glasses: From melting point engineering to selective hydrocarbon sorption[J]. J Am Chem Soc, 2019, 141(31): 12362–12371.

[10] DU Z J, QIAO A, ZHOU H M, et al. The glass transition in the high-density amorphous Zn/Co-ZIF-4[J]. Chem Commun, 2023, 59(79): 11871–11874.

[11] HORCAJADA P, SURBLÉ S, SERRE C, et al. Synthesis and catalytic properties of MIL-100(Fe), an iron(III) carboxylate with large pores[J]. Chem Commun, 2007(27): 2820–2822.

[12] SAVA GALLIS D F, PRATT III H D, ANDERSON T M, et al. Electrochemical activity of Fe-MIL-100 as a positive electrode for Na-ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2016, 4(36): 13764–13770.

[13] STRZEMPEK W, MENASZEK E, GIL B. Fe-MIL-100 as drug delivery system for asthma and chronic obstructive pulmonary disease treatment and diagnosis[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2019, 280: 264–270.

[14] YANG Q X, ZHAO Q Q, REN S S, et al. Fabrication of core-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MIL-100(Fe) magnetic microspheres for the removal of Cr(VI) in aqueous solution[J]. J Solid State Chem, 2016, 244: 25–30.

[15] LEÓN-ALCAIDE L, CHRISTENSEN R S, KEEN D A, et al. Meltable, glass-forming, iron zeolitic imidazolate frameworks[J]. J Am Chem Soc, 2023, 145(20): 11258–11264.

[16] RYDER M R, CIVALLERI B, BENNETT T D, et al. Identifying the role of terahertz vibrations in metal-organic frameworks: From gate-opening phenomenon to shear-driven structural destabilization[J]. Phys Rev Lett, 2014, 113(21): 215502.

[17] SMULEVICH G, FEIS A, FOCARDI C, et al. Resonance Raman study of the active site of Coprinus cinereus peroxidase[J]. Biochemistry, 1994, 33(51): 15425–15432.

[18] LADA Z G, ANDRIKOPOULOS K S, CHRISANTHOPOULOS A, et al. A known iron(II) complex in different nanosized particles: Variable-temperature Raman study of its spin-crossover behavior[J]. Inorg Chem, 2019, 58(8): 5183–5195.

## Formation Mechanism of a Fe-based Metal–Organic Frameworks Glass

LIU Xinyu<sup>1</sup>, GUO Chaohui<sup>1</sup>, TAO Haizheng<sup>1</sup>, QIAO Ang<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. Wuhan University of Technology Advanced Engineering Technology Research Institute of Zhongshan City, Zhongshan 528400, Guangdong, China)

### Extended Abstract

**Introduction** Metal-organic frameworks (MOFs) exhibit excellent tunability in structure, primarily due to the mutual substitution and doping of central ions and organic ligands. Changes in central ions and organic ligands could impact their glass-forming stability, pore size, catalytic ability, and other physicochemical properties. For example, the MIL-100 metal-organic framework materials, centered around chromium ions, exhibits high stability and catalytic activity in oxidation reactions. However, replacing chromium ions with aluminum ions will lead to decreased stability and catalytic activity in oxidation reactions. Therefore, exploring the mutual combinations of different metal ions and organic ligands is crucial for developing new MOFs. Fe-MOF, characterized by highly controllable pore structure, excellent catalytic performance, and magnetism, is widely applied in the fields of gas adsorption and separation, catalysis, drug delivery, and environmental protection. However, the activity of Fe ions induces a low thermal stability, which consequently leads to the decomposition of most Fe-MOF crystals prior to melting. This impedes the glass transition process through melt-quenching. In this study, a solvent-free method was utilized to prepare a Fe-MOF crystal, which was subsequently transformed into glass state via melt-quenching. The morphological and structural evolution of this Fe-MOF during heating, as well as the mechanism underlying its glass transition, were thoroughly investigated.

**Methods** In a meticulously controlled environment within a glove box featuring extremely low levels of oxygen and water content (oxygen content  $\leq 0.282 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ , water content  $\leq 0.3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), the mass of 1.86 g ferrocene and 1.362 g imidazole were weighed, blended together within a polytetrafluoroethylene container and sealed within a sturdy steel outer casing. Subsequently, the reaction vessel was transferred to a high-temperature blast drying oven, following by a controlled reaction process at  $150^\circ\text{C}$  for 96 h. After the reaction, the product was washed with dimethylformamide (DMF) until the washing out solution turned transparent. Ultimately the sample was dried within a vacuum drying oven operating at a pressure of  $-0.1 \text{ MPa}$  and a temperature of  $80^\circ\text{C}$  for 12 h, permitting the acquisition of the FCIR crystals. To further manipulate the FCIR material into a glassy state, a melt-quenching technique was employed. Approximately 15 mg FCIR crystal were transferred into a specialized platinum crucible, which was then positioned within the Differential Scanning Calorimeter (DSC). The sample undergoes a controlled heating process at  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  until  $500^\circ\text{C}$  under an argon atmosphere flowing at  $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Subsequently, the sample cooled to room temperature at  $20^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

The thermodynamic behavior characterizations of all the samples were conducted using a Netzsch STA449 F1 instrument. Room temperature powder XRD data ( $2\theta=5^\circ$  to  $50^\circ$ ) were collected with a Bruker D8 Advance diffractometer using  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) radiation. The surface appearance were acquired by Olympus CX33 optical microscope and Zeiss sigma 500 field emission scanning electron microscope (3 kV). The structural changes were characterized through FT-IR and FT-Raman, which obtained by Bruker INVENIO-S Fourier infrared transform spectrometer with a spectral resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$  and Thermo Fisher DXR 2xi spectrometer with a laser of  $1064 \text{ nm}$ , respectively.

**Results and discussion** FCIR go through three processes during the formation of glass: (i) the terminal imidazole molecules connected to Fe(II) release at  $210\text{--}301^\circ\text{C}$  with a weight loss of 19.4%, corresponding to the first peak of DSC curve; (ii) the crystal melting at  $398\text{--}426^\circ\text{C}$  according to the second peak of DSC curve; (iii) the liquid continues to be heated to  $500^\circ\text{C}$  and then cooled to room temperature to form glass, which is certified by the absence of the Bragg in the XRD patterns and  $T_g$  appeared in the DSC curve. Remarkably, the loss of mass rapidly occurs at  $535\text{--}575^\circ\text{C}$ , which is relative to the thermal decomposition. In addition, the optical and SEM images of FCIR show morphological changes. The release of imidazole disrupts the surface structure of the crystal, leading to the formation of numerous micropores and irregular cracks. The molten sample exhibits a round periphery and the surface shows deformations and wrinkles, indicating that the molten state of FCIR possesses a very high viscosity. By combining FT-IR and FT-Raman spectroscopy, it can be demonstrated that during the process of heating at  $210\text{--}301^\circ\text{C}$ , the terminal imidazole in the Fe- $\text{IM}_6$  octahedra disappeared. These findings provide insights into the structural evolution and thermal properties of FCIR at different temperatures, offering important clues for further research on the properties and applications of this material.

**Conclusions** A Fe-MOF crystal (FCIR) was obtained using a solvent-free method and vitrified through melt-quenching. The release of terminal imidazole led to the transformation of the Fe- $\text{IM}_6$  octahedral into Fe- $\text{IM}_4$  tetrahedra, which were convinced by FT-IR and FT-Raman spectra. Subsequently, the crystal underwent melting, resulting in a disordered structure at high temperatures, which was retained through rapid cooling to room temperature.

**Keywords** metal–organic frameworks; glass formation; melting; structure change