

金属有机框架有机配体官能团吸/给电子效应及熔点调控

李 续^{1,2}, 高成伟^{1,2,3}, 周添跃^{1,2}, 谭林玲^{1,2}, 康世亮^{1,2}, 焦 清^{1,2}, 林常规^{1,2}

(1. 宁波大学高等技术研究院, 红外材料及器件实验室, 浙江 宁波 315211; 2. 浙江省光电探测材料及器件重点实验室, 浙江 宁波 315211; 3. 硅酸盐建筑材料国家重点实验室, 武汉理工大学, 武汉 430070)

摘 要: 金属有机框架(MOF)玻璃, 作为第 4 种熔融淬冷玻璃, 在能源、气体分离等领域都具有潜在的应用价值。但目前只有部分 MOF 可制备成为玻璃, 且其熔点与分解温度相近, 导致玻璃成品中分解杂质多, 制备能耗高。基于有机配体上官能团的吸/给电子效应, 通过调控咪唑基配体的种类和含量, 调节配体与金属中心的配位键强弱, 可将 TIF-4 的熔点从 375 °C 降至 295 °C。证明了有机配体上官能团吸/给电子效应对 MOF 熔点调控的有效性和通用性, 为指导开发更多 MOF 玻璃提供了理论基础, 有利于促进 MOF 玻璃的实际应用。

关键词: 金属有机框架; 玻璃; 熔点调控; 玻璃化; 熔融淬冷; 分解温度

中图分类号: TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2559-07

网络出版时间: 2024-04-28



金属有机框架(MOF), 由金属离子与有机配体构成, 是近年来较为关注的多孔材料之一。MOF 的孔径、结构和化学性质可以通过改变有机配体和金属离子来进行调控, 使其具有优异的吸附性能和结构可控性。MOF 具有很高的热稳定性和化学稳定性, 可通过在 MOF 的孔径内引入功能性基团或修饰表面, MOF 的合成和使用过程相对简单, 所需能耗较低^[1-3]。这使得它们在能源转化与储存、气体储存与分离、生物医学、催化等领域具有广泛的应用前景^[4-8]。特别是能源领域, 目前二次储能电池在克服新能源电力的储存方面仍然存在不稳定、不连续等问题^[9-10], 因此, 利用 MOF 解决上述问题成为研究者关注的热点。其中基于 MOF 固态电解质的全固态电池具有高安全性且能量密度高等独特优势。利用其独特的孔道结构, 可通过修饰 MOF 的配体提高离子电导率; 也可通过 MOF 的表面修饰改善 MOF 电解质与电极材料之间的界面问题, 降低界面电阻; MOF 电解质拥有较好的化学稳定性和热稳定性, 可提升全电池

的使用寿命和安全性。MOF 电解质的研究有望推动高能量密度、高安全性的固态电池技术的进步与发展。但 MOF 电解质的晶界较多, 易引发枝晶生长等问题^[11]。

为了有效去除 MOF 的晶界, 将其玻璃化是较为有效的策略。目前, 有部分 MOF 晶体在高于其熔化温度(T_m)时可以转变为液态^[12-13], 然后通过将 MOF 液体快速冷却到低于其玻璃化转变温度(T_g)可以得到 MOF 玻璃^[14]。制备的 MOF 玻璃能够继承 MOF 晶体的高孔隙率^[15], 同时固-液-玻璃的转变赋予 MOF 玻璃独特的可加工性和成型方面的优势。其中, Bennett 和 Li 等^[16-17]首次报道了 MOF 在氩气氛下的热诱导熔化, 经淬冷后可制备出 MOF 玻璃。针对高温下 MOF 的行为, 从微观结构来看, 高温导致 Zn—N 键部分断裂, 由此产生的欠配位锌离子可与另一个邻近的咪唑基团连接进行交换^[18-19]。后续研究中证明了 ZIF-62 玻璃中不仅失去了晶体的长程有序结构, 其短程结构也是无序的^[20]。MOF 的熔点受其化学组成、晶体结构、

收稿日期: 2023-11-30。 修订日期: 2023-12-29。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(52202005); 浙江省自然科学基金(LQ23E020005); 硅酸盐材料工程教育部重点实验室(武汉理工大学)开放课题基金(SYSJJ2023-11)。

第一作者: 李 续(1996—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 高成伟(1991—), 男, 博士, 助理研究员。

Received date: 2023-11-30. Revised date: 2023-12-29.

First author: LI Xu (1996—), male, Master candidate.

E-mail: 2211100323@nbu.edu.cn

Correspondent author: GAO Chengwei (1991—), male, Ph.D., Research Assistant.

E-mail: gaochengwei@nbu.edu.cn

金属离子与有机配体的配位方式等多种因素影响。一般来说, MOF 中金属和有机配体的配位键较强, 因此具有很高的熔点, 在 MOF 玻璃化熔融过程需要更高的能耗。此外, MOF 的熔点和分解温度非常相近, 只有部分 MOF 能够在加热时熔融, 多数 MOF 在熔融前会发生分解, 并伴随着有机配体的气化或碳化以及金属离子的氧化^[21]。因此, 对于多数 MOF 晶体, 难以通过传统的熔融淬火方法制备成玻璃^[22–26]。为了拓展 MOF 玻璃的种类, 研究者通过引入具有吸电子能力的基团来增加熔化熵, 通过离子交换和表面工程等技术对 MOF 进行改性处理, 从而降低 MOF 的熔化温度^[27–28]。但是, 现在对 MOF 晶体的熔点调控尚无明确的机理指导, 其配位键与其熔化过程的关联规律依然不清晰。

在有机配体中, 诱导效应是由于分子中成键原子的电负性不同, 整个分子中的成键电子云密度向某一方向偏移, 使分子发生极化的效应。诱导效应与原子的电负性有关, 比碳电负性强的原子或基团能使苯环上的电子通过 σ 键向取代基移动, 总体表现出吸电子行为。在有机配体共轭体系中, 共轭效应是由于参与共轭的原子或基团具有孤对电子, 这些电子可以与 π 键相互作用, 从而提升整个体系的电子云密度, 总体表现出给电子行为的效应。因此, 在有机配体中, 电负性较大的原子或基团通常表现出较强的吸电子能力, 电负性较小且具有孤对电子原子或基团则表现出较强的给电子能力。有机官能团吸/给电子效应可以影响整个分子的电子分布和化学性质^[29]。

本工作通过在有机配体上引入不同的吸/给电子效应的官能团, 从而调节金属离子与有机配体之间配位键的强弱, 研究 MOF 熔点调控机理和影响规律。采用具有超高的玻璃形成能力的 TIF-4 (Tetrahedral imidazolate framework-4) 为样版, 详细研究了 MOF 中配体官能团与配位键及熔点的关系。制备了一系列带有不同卤素基团但结构相同的 TIF-4 晶体, 通过吸/给电子效应来调控配位键的强弱, 以探讨配位键对 MOF 熔化行为的影响, 揭示了 MOF 的熔化与其中配位键的关联规律, 实现了 MOF 玻璃的低温制备。同时为 MOF 玻璃的制备提供更多的理论指导, 有效避免 MOF 在熔融过程中的分解, 提升了 MOF 玻璃的品质, 降低了 MOF 玻璃的制备成本, 为 MOF 玻璃在电解质等领域的应用提供了理论基础和技术支撑, 对 MOF 的研发和应用也具有一定的促进作用。

1 实验

1.1 原料

无水醋酸锌($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}$, 99.99%, Macklin), 咪唑($\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$, 99%, Macklin), 4-碘咪唑($\text{C}_3\text{H}_3\text{IN}_2$, 97%, Energy Chemical), 4-溴咪唑($\text{C}_3\text{H}_3\text{BrN}_2$, 97%, Rhawn), 4-氯咪唑($\text{C}_3\text{H}_3\text{ClN}_2$, 99.5%, Rhawn), 4,5-二氯咪唑($\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2$, 97%, Energy Chemical), 4-硝基咪唑($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_2$, 98%, Energy Chemical), 5-甲基苯并咪唑($\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2$, 98%, Aladdin)(原料不经提纯, 直接使用)。

1.2 TIF-4 样品的制备

采用溶剂热法制备了一系列具有不同摩尔质量分数的卤素基团咪唑的 TIF-4 晶体。获得的样品命名为 TIF-4-4X(Y), $Y=n_{4-Y\text{-Im}}/(n_{\text{Im}}+n_{4-Y\text{-Im}})$, X 为 Cl、Br、I。制备 TIF-4-X(Y)晶体, 将醋酸锌(0.64 mmol)、咪唑(10.875 mmol)、5-m-Im (0.375 mmol)、4-Cl-Im (3.75 mmol) 或 4-Br-Im (3.75 mmol) 或 4-I-Im (3.75 mmol) 分别溶解在 15 mL DMF 中, 然后将上述溶液在 130 °C 加热保温 48 h。冷却后离心收集产物(TIF-4-4Cl(50%)无离心产物), 用 DMF (二甲基甲酰胺)洗涤 3 次, 最后在 120 °C 真空干燥 12 h。将获得的 TIF-4 晶体放入管式炉中且在氩气气氛下, 进一步在 380 °C 保温 5 min, 然后冷却至室温以获得 TIF-4 玻璃($a_g\text{TIF-4}$)。

1.3 TIF-4 结构表征和性能表征

材料的物相和结构采用粉末 X 射线衍射(XRD, D2 Phaser, Bruker)、Raman 光谱(Raman, Renishaw in Via Reflex)和 Fourier 红外光谱(FT-IR, FTIR-7600)进行表征。X 射线衍射选用 Cu 靶 K_α 辐射(40 kV 和 40 mA, 2θ 从 5°到 40°, 步长为 0.01°), Raman 光谱的激发光源选择 785 nm 波长的激光器。将样品粉末在 430 MPa 下压成薄片, 其形貌采用扫描电子显微镜(SEM, Tescan VEGA 3 SBH, UK)进行表征。材料热重(TG)分析采用热重分析仪(NETZSCH STA 2500 Regulus)获得。材料的差示扫描量热法(DSC)曲线采用(NETZSCH DSC 214)在氩气气氛中, 扫描速率为 10 °C/min 获得, 温度范围为室温到 500 °C。

2 结果与讨论

2.1 TIF-4 和 $a_g\text{TIF-4}$ 的结构表征

为了研究 TIF-4-X(Y)和 $a_g\text{TIF-4-X(Y)}$ 的晶体结构, 测试了其在 5°~40°处的 XRD 谱。由图 1a 可见, TIF-4 是由咪唑、5-甲基苯并咪唑以及卤素基咪唑组

成的混合配体 MOF。掺入的卤素顺序从氯到碘, 晶体的衍射峰与标准 TIF-4 谱相匹配。Y 从 25% 变化到 50% 时, TIF-4-X(Y) 晶体的衍射峰无明显变化。TIF-4-4I(50%) 因为掺入过多的 4 碘咪唑, 碘的体积较大, 在一定程度上引发了晶体结构的畸变, 从而导致在 9° 衍射峰的缺失, 致使 TIF-4 细微结构的改变; 其他衍射峰的位置基本保持不变, 但部分峰的强度比有明显的变化, 表明在掺入过多的 4 碘咪唑后, 其整体的晶体结构虽无根本性的变化, 但其精细结构也会发生细微的变化。通过对合成的 TIF-4-X(Y) 的 XRD 谱分析可以证明, 所合成样品为 TIF-4 晶体, 所合成 TIF-4-X(Y) 晶体与 TIF-4 晶体结构大致相同, 表明卤素官能团的引入对 TIF-4 晶体

结构并无明显的影响。

图 2 为 TIF-4 晶体与 TIF-4 玻璃的形貌与外观照片。由图 2 可见, TIF-4 晶体样品表现出明显的颗粒状, 原始 TIF-4 晶体的尺寸在 $10\ \mu\text{m}$ 左右。随着卤素基咪唑的加入, 其晶粒尺寸变小, 表面并也逐渐变得光滑。在将 TIF-4 晶体烧制成玻璃态后, 样品基本无颗粒状, 其表面呈现出较为光滑、连续的表面, 且随着卤素基咪唑的引入, 其表面更光滑, 气孔及缺陷明显减少。根据样品成玻后的光学照片可见, 其颜色随着卤素基团的吸电子能力增强而逐渐加深, 即样品的分解程度逐渐增大, 表明 TIF 晶体的分解温度也受到有机配体上官能团吸电子效应的影响。

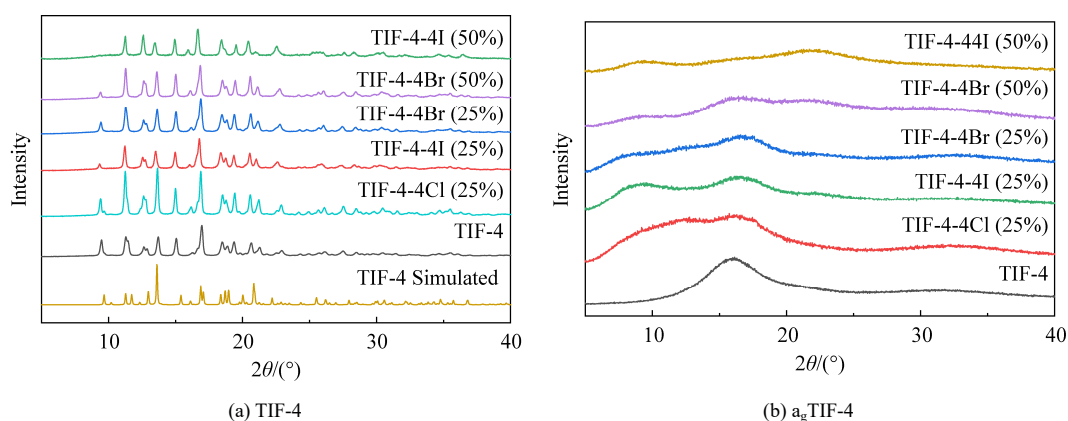


图 1 掺入卤素基咪唑 TIF-4 及 a_g TIF-4 的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of doped halogen-based imidazole TIF-4 and a_g TIF-4

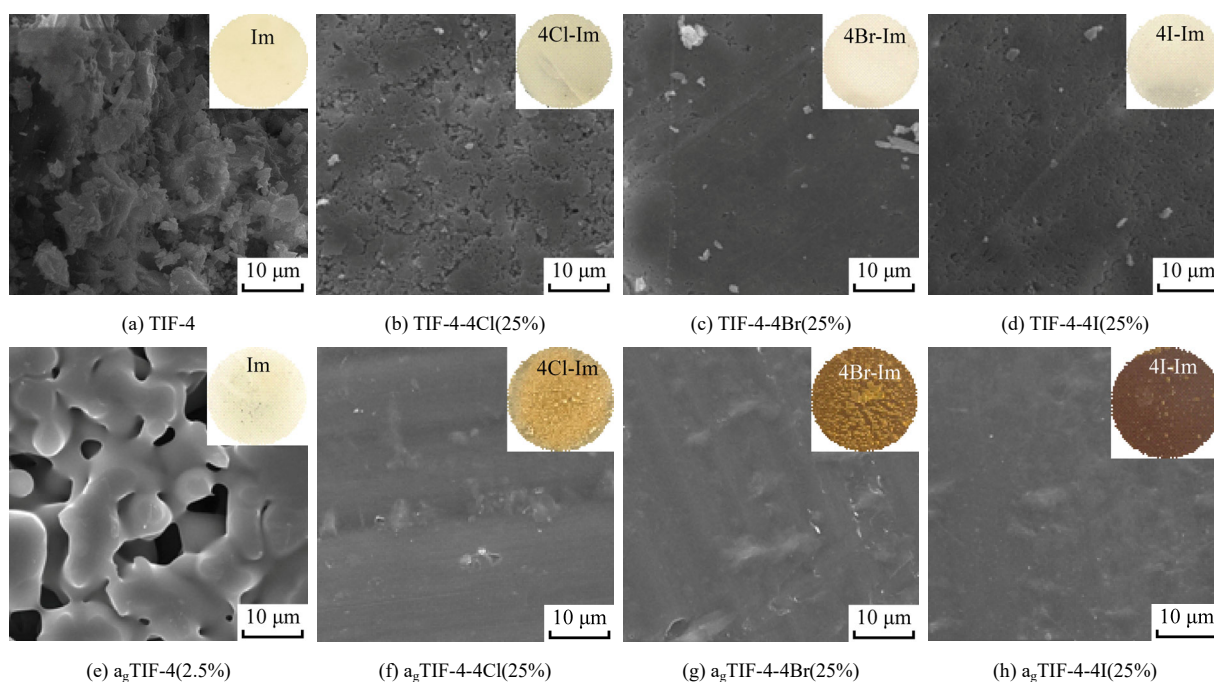


图 2 TIF-4 晶体与的 TIF-4 玻璃的样品照片和 SEM 照片

Fig. 2 Optical images and SEM images of TIF-4 crystal and TIF-4 glass

为了研究不同卤素官能团吸/给电子效应与 TIF 配位键强弱的关系,其 FT-IR 光谱如图 3 所示。TIF-4 的 Zn—N 峰出现在 432 cm^{-1} 处,与原始 TIF-4 相比, TIF-4-4Cl(25%)的 Zn—N 吸收峰发生红移, 因此表明掺入卤素后锌离子和咪唑基团之间的配位键减弱。其它样品的 Zn—N 键伸缩振动仍然在 432 cm^{-1} 处, 主要因为 Cl 原子的电负性强, 共轭效应弱, 吸电子能力大于给电子能力, 总体表现出吸电子行为, 故能够削弱配位键; 而 Br、I 相对于 Cl 来说诱效应较弱但共轭效应较强, 整体吸/给电子效应不显著, 因此对减弱 Zn—N 键能力不明显。 a_g TIF-4 的 Zn—N 吸收峰出现在 434 cm^{-1} 处, 掺入其它官能团的 a_g TIF-4 的 Zn—N 键的吸收峰均发生红移, 且该峰随着卤素官能团的加入出现红移量增加现象, 表明掺入卤素后锌离子和咪唑基团之间的配位键减弱, 且与吸电子能力的强弱趋势相一致。除此之外, 其他红外吸收峰无显著的变化, 表明玻璃化后的 TIF-4 结构没有发生变化。类似地, 图 4 为 4 个不同 TIF-4 样品的 Raman 光谱, 在约 $800\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 范围内具有相似的峰。Raman 光谱和 Fourier 红外光谱结果都证实了有机配体的完整性, 且其配位键强弱与卤

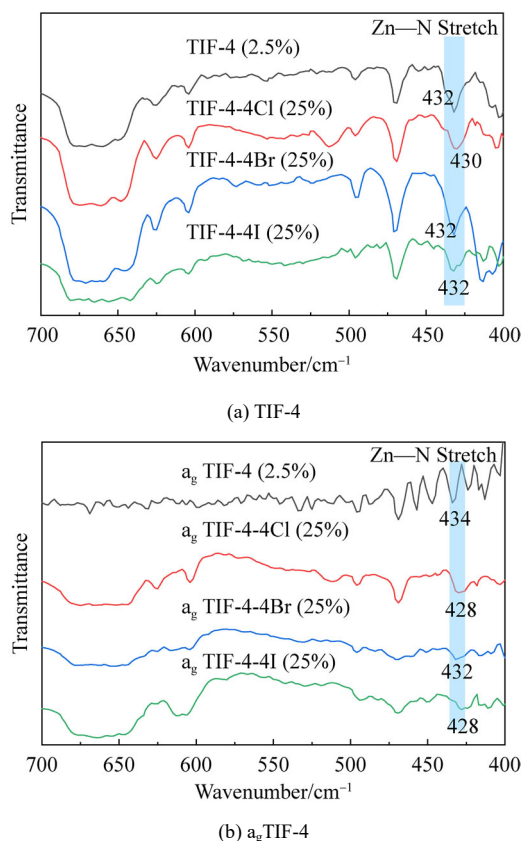


图 3 TIF-4 和 a_g TIF-4 的 Fourier 红外光谱

Fig. 3 Fourier transform infrared spectra of TIF-4 and a_g TIF-4

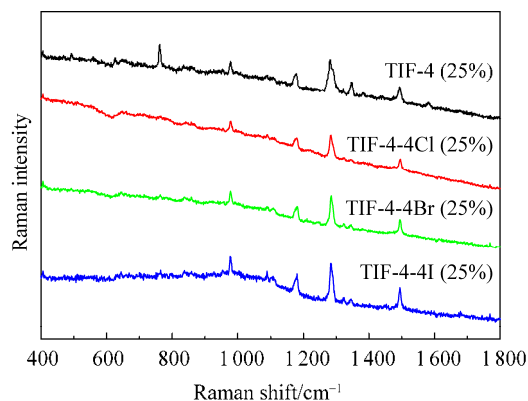


图 4 TIF-4 的 Raman 光谱对比

Fig. 4 Comparison of Raman spectra for TIF-4

素官能团的吸/给电子效应有明确的规律, 配体上引入的基团吸电子能力越强, MOF 的配位键越弱。

2.2 TIF-4 的热力学特征

为了研究不同卤素官能团对 TIF-4-X(Y)熔点的影响, 6 种 TIF-4-X(Y=25%、Y=50%), X=Cl、Br、I 衍生物在 $25\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的热重分析(TGA)和差示扫描量热法(DSC)曲线如图 5 所示。由图 5a 可见, 除了溶剂 DMF 在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右的释放外, 所有的 TIF-4 晶体在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前均无明显的质量损失, 表明其能保持稳定的结构。各 TIF-4 晶体样品的熔化温度(T_m)可以通过 DSC 曲线获得。由图像横向分析, 随着 Y 的增高, TIF-4-X(Y)晶体的 T_m 降低(见图 5b), T_m 与卤素基团咪唑含量呈负相关; 由图像纵向分析, 熔点由大到小为 TIF-4(2.5%)、TIF-4-I、TIF-4-Br、TIF-4-Cl, 表明卤素基团咪唑可以降低熔点, 并提升其分解温度。这种现象可以归因于卤素基团咪唑具有较大的电负性和空间位阻, 阻碍了咪唑的解离和重新结合。根据以上结果, 将所有的 TIF-4 晶体加热至 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 使其都能熔化成玻, 得到 a_g TIF-4(见图 2)。通过对 TIF-4 以及 a_g TIF-4 热力学分析可知, 随着卤素官能团电负性的增加或者卤素官能团含量的增高, MOF 熔点均会降低。这是因为当官能团吸电子效应增强时, 会削弱锌离子与有机配体上 N 原子之间的配位键, 使其在较低的温度即可发 Zn—N 键断裂, 即 MOF 的熔点降低。

为了证明上述吸/给电子效应的适用性, 多种 MOF 晶体熔点与官能团的关系总结如图 6 所示。随着官能团电负性的增强或强电负性官能团含量的增加, 即官能团吸电子效应的增强, 能够削弱配体与金属中心间的配位键, 降低 MOF 的熔点; 相反的, 通过引入给电子基团(甲基), 则能通过给电子效应增强配位键, 提高 MOF 的熔点。

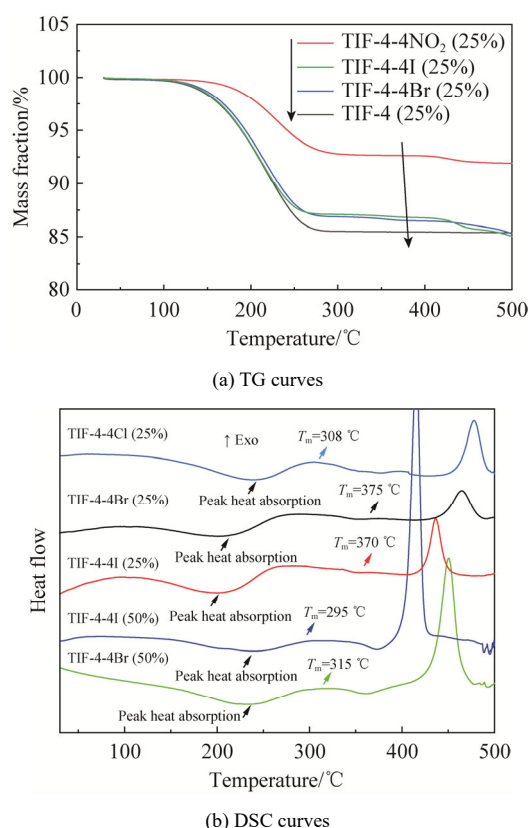
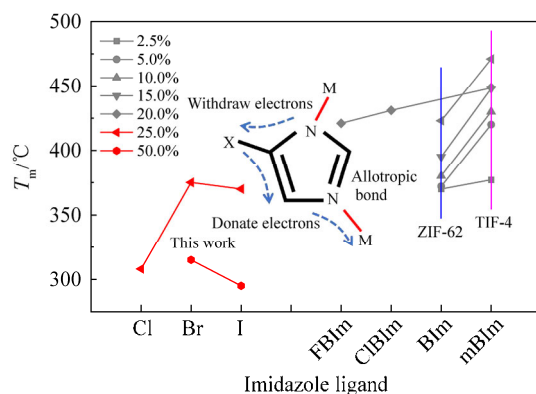


图 5 TIF-4 晶体的 TG 分析曲线及 DSC 曲线

Fig. 5 Thermogravimetric (TG) analysis curves and differential scanning calorimetry (DSC) curves of TIF-4 crystals

图 6 不同咪唑配体的 MOF 熔点图(红色点为本文数据)^[3, 30-31]Fig. 6 MOF melting point plots of different imidazole ligands (red points are data from this paper)^[3, 30-31]

3 结论

通过溶剂热法成功制备了具有不同卤素官能团的 TIF-4 晶体。通过在 MOF 配体上引入不同吸/给电子能力的卤素或其他官能团, 可以影响其配位键的强弱从而调控 MOF 的熔点。随着具有吸电子效应的卤素官能团含量的增加, TIF-4 的 T_m 逐渐降低; 随着卤官能团吸电子能力的增强, TIF-4(从 375 °C 降至 295 °C) 的 T_m 逐渐降低。明确并提出了有机配

体上官能团吸/给电子效应与配位键强弱的关系, 揭示了其对 MOF 熔点的影响规律, 可实现 MOF 玻璃低制备温度及高的热稳定性。该工作表明该吸/给电子效应对 MOF 熔点的影响规律具有一定的适用性, 为制备更多不同各类的 MOF 玻璃提供了有效的调控策略, 可促进低成本、高品质的 MOF 玻璃的大规模制备, 助力了 MOF 玻璃在不同领域的实际应用。

参考文献:

- [1] XIA H N, JIN H, ZHANG Y T, et al. A long-lasting TIF-4 MOF glass membrane for selective CO₂ separation[J]. J Membr Sci, 2022, 655: 120611.
- [2] HOU J, RÍOS GÓMEZ M L, KRAJNC A, et al. Halogenated metal-organic framework glasses and liquids[J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(8): 3880–3890.
- [3] ZHOU C, LONGLEY L, KRAJNC A, et al. Metal-organic framework glasses with permanent accessible porosity[J]. Nat Commun, 2018, 9(1): 5042.
- [4] XU Y F, GAO L N, SHEN L, et al. Ion-transport-rectifying layer enables Li-metal batteries with high energy density[J]. Matter, 2020, 3(5): 1685–1700.
- [5] ZHANG T T, YU G L, LIANG X Q, et al. Development of anion conducting zeolitic imidazolate framework bottle around ship incorporated with ionic liquids[J]. Int J Hydrog Energy, 2019, 44(29): 14481–14492.
- [6] PILI S, ROUGHT P, KOLOKOLOV D I, et al. Enhancement of proton conductivity in nonporous metal-organic frameworks: The role of framework proton density and humidity[J]. Chem Mater, 2018, 30(21): 7593–7602.
- [7] ZOU L F, YAO S, ZHAO J, et al. Enhancing proton conductivity in a 3D metal-organic framework by the cooperation of guest[Me₂NH₂]⁺ cations, water molecules, and host carboxylates[J]. Cryst Growth Des, 2017, 17(6): 3556–3561.
- [8] WANG Z M, YANG N L, WANG D. When hollow multishelled structures (HoMSs) meet metal-organic frameworks (MOFs)[J]. Chem Sci, 2020, 11(21): 5359–5368.
- [9] DEVAUTOUR-VINOT S, SANIL E S, GENESTE A, et al. Guest-assisted proton conduction in the sulfonic mesoporous MIL-101 MOF[J]. Chem Asian J, 2019, 14(20): 3561–3565.
- [10] PARK J H, SUH K, ROHMAN M R, et al. Solid lithium electrolytes based on an organic molecular porous solid[J]. Chem Commun, 2015, 51(45): 9313–9316.
- [11] HOU Q Q, ZHOU S, WEI Y Y, et al. Balancing the grain boundary structure and the framework flexibility through bimetallic metal-organic framework (MOF) membranes for gas separation[J]. J Am Chem Soc, 2020, 142(21): 9582–9586.
- [12] BENNETT T D, HORIKE S. Liquid, glass and amorphous solid states of coordination polymers and metal-organic frameworks[J]. Nat Rev Mater, 2018, 3: 431–440.
- [13] BAHR D F, REID J A, MOOK W M, et al. Mechanical properties of cubic zinc carboxylate IRMOF-1 metal-organic framework crystals[J]. Phys Rev B, 2007, 76(18): 184106.
- [14] MA N, HORIKE S. Metal-organic network-forming glasses[J]. Chem Rev, 2022, 122(3): 4163–4203.
- [15] XU W T, HANIKEL N, LOMACHENKO K A, et al. High-porosity

- metal-organic framework glasses[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2023, 62(16): e202300003.
- [16] BENNETT T D, YUE Y Z, LI P, et al. Melt-quenched glasses of metal-organic frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(10): 3484–3492.
- [17] LI S C, LIMBACH R, LONGLEY L, et al. Mechanical properties and processing techniques of bulk metal-organic framework glasses[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(2): 1027–1034.
- [18] BENNETT T D, KEEN D A, TAN J C, et al. Thermal amorphization of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50(13): 3067–3071.
- [19] GAILLAC R, PULLUMBI P, BEYER K A, et al. Liquid metal-organic frameworks[J]. *Nat Mater*, 2017, 16(11): 1149–1154.
- [20] MADSEN R S K, QIAO A, SEN J, et al. Ultrahigh-field ^{67}Zn NMR reveals short-range disorder in zeolitic imidazolate framework glasses[J]. *Science*, 2020, 367(6485): 1473–1476.
- [21] HORIKE S, MA N, FAN Z Y, et al. Mechanics, ionics, and optics of metal-organic framework and coordination polymer glasses[J]. *Nano Lett*, 2021, 21(15): 6382–6390.
- [22] FONSECA J, GONG T H, JIAO L, et al. Metal-organic frameworks (MOFs) beyond crystallinity: Amorphous MOFs, MOF liquids and MOF glasses[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(17): 10562–10611.
- [23] FENG L, WANG K Y, DAY G S, et al. Destruction of metal-organic frameworks: Positive and negative aspects of stability and lability[J]. *Chem Rev*, 2020, 120(23): 13087–13133.
- [24] TUFFNELL J M, ASHLING C W, HOU J W, et al. Novel metal-organic framework materials: Blends, liquids, glasses and crystal-glass composites[J]. *Chem Commun*, 2019, 55(60): 8705–8715.
- [25] TAO H Z, BENNETT T D, YUE Y Z. Melt-quenched hybrid glasses from metal-organic frameworks[J]. *Adv Mater*, 2017, 29(20): 1601705.
- [26] YIN Z, ZHANG Y B, YU H B, et al. How to create MOF glasses and take advantage of emerging opportunities[J]. *Sci Bull*, 2020, 65(17): 1432–1435.
- [27] STEPNIIEWSKA M, JANUCHTA K, ZHOU C, et al. Observation of indentation-induced shear bands in a metal-organic framework glass[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117(19): 10149–10154.
- [28] FRENTZEL-BEYME L, KLOB M, KOLODZEISKI 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.
- [29] WU T, BU X H, ZHANG J, et al. New zeolitic imidazolate frameworks: From unprecedented assembly of cubic clusters to ordered cooperative organization of complementary ligands[J]. *Chem Mater*, 2008, 20(24): 7377–7382.
- [30] BUMSTEAD A M, PAKAMORÉ I, RICHARDS K D, et al. Post-synthetic modification of a metal-organic framework glass[J]. *Chem Mater*, 2022, 34(5): 2187–2196.
- [31] BUMSTEAD A M, RÍOS GÓMEZ M L, THORNE M F, et al. Investigating the melting behaviour of polymorphic zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Cryst Eng Comm*, 2020, 22(21): 3627–3637.

Electron-Absorbing Functional Groups Modulate Melting Point of Metal–Organic Frameworks

LI Xu^{1,2}, GAO Chengwei^{1,2,3}, ZHOU Tianyue^{1,2}, TAN Linling^{1,2}, KANG Shiliang^{1,2}, JIAO Qing^{1,2}, LIN Changgui^{1,2}

(1. Laboratory of Infrared Materials and Devices, Institute of Advanced Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, Zhejiang, China; 2. Zhejiang Key Laboratory of Optoelectronic Detection Materials and Devices, Ningbo 315211, Zhejiang, China; 3. State Key Laboratory of Silicate Building Materials, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430070, China)

Extended Abstract

Introduction MOF-based electrolytes exhibit excellent chemical and thermal stability, which can improve the service life and safety of the whole battery. The research of MOF electrolytes is expected to promote the progress and development of solid-state battery technology with high energy density and high safety.

The MOF electrolytes has more grain boundaries, which tend to cause interfacial problems such as dendrite growth. In order to eliminate the grain boundaries of MOF, vitrification is a more effective strategy. However, the strong coordination bonds between the metal and organic ligands in MOF lead to high melting points and higher energy consumption required for the MOF glass preparation. In addition, the melting point and decomposition temperature of MOF are very close, and only several MOF can melt when heated, and most of MOF will decompose before melting, accompanied by carbonization of organic ligands, and oxidation of metal ions.

Therefore, for most MOF crystals, it is challenging to transform them into glass state by the conventional melt-quenching method. To expand the variety of MOF glasses, researchers have increased the entropy of melting by introducing functional groups with electron-absorbing ability and modified MOFs by strategies such as ion exchange and surface engineering, thereby lowering the melting temperature of MOFs. However, there is no clear mechanistic guidance for the melting point regulation of MOF crystals, and the relationship between its coordination bonds and its melting process is still unclear.

Methods By introducing different functional groups with different electron-withdrawing/donating effects on organic ligands, the strength of coordination bonds between metal ions and organic ligands can be adjusted, through which the mechanism and influence law of MOF melting point regulation is investigated. The ligand and metal ions were dissolved in 15 mL of DMF, and then the above solutions were heated and held at 130 °C for 48 h. After cooling, the products were collected by centrifugation, washed out with DMF (dimethylformamide) for three times, and finally dried under vacuum at 120 °C for 12 h. The obtained TIF-4 crystals were

placed into a tube furnace and further held at 380 °C for 5 min under argon gas atmosphere, then cooled to room temperature to obtain TIF-4 glass (a_gTIF-4). A series of TIF-4 crystals using different halogen groups with same structure were prepared via solvothermal method at 130 °C in DMF. The strength of the coordination bonds was investigated via FTIR and DSC, from which the influence of the coordination bonds on the melting behavior of MOF were investigated systematically.

Results and discussion With the enhancement of the electronegativity of functional groups or the increase of the content of strong electronegative functional groups, *i.e.* the enhancement of the electron-withdrawing effect of functional groups, it can weaken the coordination bond between the ligand and the metal centre and lower the melting point of the MOF; on the contrary, through the introduction of electron-donating groups (methyl groups), it can enhance the coordination bond through the electron-donating effect and increase the melting point of the MOF. A series of TIF-4 crystals using different halogen groups and same structure were prepared, and the T_m of TIF-4 (from 375 °C to 295 °C) gradually decreased with the enhancement of the electron-withdrawing ability of the halogen functional groups. The strength of the coordination bond was regulated by the electron-withdrawing/donating and the low-temperature preparation of MOF glass was realized. Meanwhile, it provides more theoretical guidance for the preparation of MOF glass, effectively avoids the decomposition of MOF in the melting process, improves the quality of MOF glass, reduces the preparation cost of MOF glass, and provides the theoretical basis and technical support for the application of MOF glass in the field of electrolytes and other fields, and also has a certain role in promoting the development and application of MOF.

Conclusions The relationship between the electron-withdrawing/donating of functional groups on organic ligands and the strength of coordination bonds is clarified, and its influence on the melting point of MOF is revealed, which facilitate the preparation of MOF glass with low melting temperature and high thermal stability. This work shows that the electron-withdrawing/donating effect could be utilized to regulate the melting point of MOF, which provides an effective strategy for the preparation of more different types of MOF glasses. This work could promote the large-scale preparation of low-cost and high-quality MOF glasses and promote the practical application of MOF glasses in different fields.

Keywords metal-organic frameworks glass; melting point regulation; vitrification; melt quenching; decomposition temperature