

串联扰动型金属有机框架玻璃的热诱导晶化及结构转变

刘 涛^{1,2}, 殷 政², 匡小军¹, 曾明华^{1,2}

(1. 广西电磁化学功能物质重点实验室, 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004;

2. 药用资源化学与药物分子工程省部共建国家重点实验室, 广西师范大学化学与药学院, 广西 桂林 541004)

摘 要: 晶化行为极大影响玻璃材料的加工赋形及力学、光、电等性能, 但晶化过程中微观结构演变机制远不清晰; 对于全新类别金属有机框架(MOF)玻璃, 相关晶化及高温动态配位化学系统研究更为匮乏。动态高孔穴四重穿插钻石网型 MOF-[Co(L1)₂]_{4n}, 在水分子配位及热去除多层级协同扰动下可不经高温熔融直接玻璃化。作为首个串联扰动法获得的传统 MOF 成功玻璃化实例, 热重和差热分析发现去水扰动不定形态 MOF 在 $T_g = 560$ K 处发生玻璃化转变, 过冷液体于 558~586 K 间稳定, 随后在 $T_c = 597$ K 处发生明显晶化, 并进一步在 $T_d = 695$ K 以上发生结构分解; 原位变温(PXRD)跟踪并证实了 MOF 去水无定形→玻璃化→过冷液化→再晶化的相态演变过程; X 射线全散射原子对分布函数(PDF)揭示了玻璃态及再晶化态样品的短-中-长程结构特征。基于 CCDC 数据库结构检索以及铜基同构 MOF 的合成, 结合 MOF 玻璃晶化相高分辨 PXRD 谱的 Rietveld 拟合结构验证, 确认了致密六重穿插钻石网 MOF-[Co(L1)₂]_{6n} 的生成。MOF 过冷液体不同温度淬冷所制备玻璃保有气体可接触孔性并呈现温度依赖变化, 揭示了相均一 MOF 过冷液体内部液态结构差异性。这一研究构建了 MOF“晶态-扰动态-过冷液态-玻璃态-晶化态”多相结构演变有趣例证, 揭示了 MOF 玻璃及其过冷液体独特的高温配位自识别和有序化结构自组装机行为。

关键词: 金属有机框架玻璃; 结构与相态演变; 过冷液体; 晶化; 气体吸附

中图分类号: TQ171.1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2566-09

网络出版时间: 2024-05-21



金属-有机框架(MOF)是一类基于配位键组装的有机-无机杂化多孔网络晶态材料^[1]。历经多年发展, MOF 在结构定向设计, 材料可控制备, 吸附、分离、催化、特殊光电磁效应等多个方面取得巨大进展^[2]。然而, MOF 的有效成型加工乃至器件化一直是制约其真正走向规模化应用的关键瓶颈^[3]。利用表面活性剂调控、晶种诱导、与无机或高分子基底复合等各种方式可以实现极少数 MOF 膜的生长, 但均匀性、连续性不理想, 晶间/晶格缺陷更是难以消除^[4]。

针对上述挑战, MOF 玻璃化近年来快速兴起并获得跨学科广泛关注, 利用玻璃材料的热流变性有望实现连续无晶界、各向同性 MOF 膜的有效制备,

是未来多孔化学关键攻关目标之一^[5-8]。以配位键、多孔性为核心特征的 MOF 也在传统无机、有机及金属玻璃之外, 带来全新化学组成与结构类型的新类别玻璃, 并为理解玻璃本质相关重大科学问题提供新机遇^[9-10]。传统上, 玻璃通过前驱体高温熔融到达液态, 进而淬冷抑制过冷液体晶化形成。然而, 囿于有机配体自身热稳定性有限, 金属离子可能诱导配体发生脱羧、碳化等反应, 加之配位键易被扰动和破坏, 高孔穴率促使网络框架加速坍塌, MOF 的热不稳定性与晶体熔融所需条件存在固有矛盾, 绝大部分 MOF 高温下直接分解, 玻璃化有效策略成为领域内瓶颈问题^[5-6]。

自 2010 年 Bennett 等^[11]发现高温诱导的 ZIF-4(沸

收稿日期: 2024-02-24。 修订日期: 2024-04-01。

基金项目: 广西八桂英才项目(2019AC26001); 国家自然科学基金(U23A2080, 22371173, 22171075); 霍英东教育基金会高等院校青年教师基金(171110)。

第一作者: 刘 涛(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 殷 政(1988—), 男, 博士, 教授;

匡小军(1978—), 男, 博士, 研究员;

曾明华(1972—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-02-24. Revised date: 2024-04-01.

First author: LIU Tao (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 2538595568@qq.com

Correspondent author: YIN Zheng (1988—), male, Ph.D., Professor.

KUANG Xiaojun (1978—), male, Ph.D., Professor.

ZENG Minghua (1972—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: yinzheng@sust.edu.cn; kuangxj@glut.edu.cn; zmh@mailbox.gxnu.edu.cn

石咪唑框架, 简称 ZIF) 结构不定形化, 以及 2015 年岳远征等^[12]首次在其实验室制备出第一片 ZIF-4 玻璃并提出 MOF 玻璃概念以来, 中国内外不同课题组已发展出熔融淬冷法(ZIF-4、ZIF-62、ZIF-76^[13], 磷酸-咪唑-锌 1D/2D 非孔配位聚合物^[14-16], 3D 框架 Mg(BBA)₃[ZnCl₄]^[17]和钙钛矿型[TPrA][M(dca)₃]^[18]、超声与机械辅助合成(ZIF-4、ZIF-62)、自下而上溶相直接组装(Ti 簇基 MOF)^[19]、离子液体辅助合成(ZIF-8)^[20]等方法制备不同类别 MOF 玻璃。作为中国最早期之一开展 MOF 晶态结构转换、固态转变、串联后合成修饰的系统研究者^[21-25]。本课题组从 2016 年开始开展 MOF 玻璃化研究, 也提出了基于 MOF 多孔性和化学反应性, 利用小分子的配位取代及热扰动下可逆去除, 通过多步串联扰动及传递直至长程无序化, 非经熔融直接中低温玻璃化转变的“串联扰动”MOF 玻璃化策略^[7-8]。利用这一策略, 本课题组从高孔穴钻石网穿插插(II)基 MOF-[Co(pybz)₂]_{4n} 出发, 获得传统晶态 MOF 成功玻璃化的实例^[26]; 还发现首个基于 MOF 前驱体转变的多核簇基 MOF 玻璃及其高温配位有序化组装^[27]; 获得高脆度系数、宽稳定温程、长时间相稳定 MOF 过冷液体并实现关键性质参数调控。

作为热力学本征特性, 高能亚稳态非晶玻璃在温度、压力等外因诱导下的自发晶化, 制约玻璃、微晶玻璃等相关相态材料的加工赋形并影响其力、光、电学等各种性能, 但不同玻璃体系晶化过程中的微观结构演变机制还远不明晰。前期, 曾报道了无定形态 ZIF-4 加热至 673 K 后会转变为相同化学组成但高致密晶相 ZIF-zni^[11]。本课题组近期也发现首例簇基 MOF 玻璃[Mn₃(peb)₆]_n的过冷液体在高温下配位识别及有序化自组装, 发生自发晶化并回复至类初始网络结构的有趣现象^[27]。相比对 MOF 玻璃化方法的探索 and 关注, MOF 玻璃的晶化例证及高温动态配位化学系统研究更为匮乏。从晶态或不定形态 MOF 出发, 以过冷液态-玻璃态-再晶化态为核心的新相态结构、性质功能、多相结构转变研究值得大力探索。

1 实验

1.1 原料及试剂

所用配体 Hpyb(HL1) 基于课题组自有方法合成^[28]; 所用试剂 Co(NO₃)₂·6H₂O(纯度≥99.9%), CuCl₂·2H₂O(纯度≥99.9%), N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 纯度≥99.8%), 均购置于上海阿拉丁试剂有

限公司, 未经其它处理直接使用; 所用溶剂为自制二次去离子水。

1.2 晶态 MOF 制备

[Co(pyb)₂]_{4n} (as-CoL1) 的合成^[28]: 称取 Co(NO₃)₂·6H₂O (0.25 mmol, 0.072 g) 和 Hpyb (0.50 mmol, 0.110 g), 加入 15 mL DMF 后搅拌 20 min, 溶液随后转移至 23 mL 的水热反应釜中, 在 393 K 保温 48 h, 然后取出以 10 K/min 的速率缓慢冷却至室温。开釜后, 有大量酒红色晶体生成, 产率约 65%(基于 Co)。

[Cu(pyb)₂]_{6n} (as-CuL1) 的合成^[29]: 称取 CuCl₂·2H₂O (0.2 mmol, 0.034 g) 和 Hpyb (0.4 mmol, 0.088 g), 加入 8 mL H₂O 后搅拌 20 min, 溶液随后转移至 23 mL 的水热反应釜中, 在 463 K 保温 24 h, 然后取出以 10 K/min 的速率缓慢冷却至室温。开釜后, 有大量深绿色晶体出现, 产率约 46%(基于 Cu)。

1.3 不同状态 MOF 样品的制备

溶剂热合成所得 as-CoL1 经超干 CH₂Cl₂ 溶剂替换及随后 120 °C 抽真空活化处理 12 h 后得到客体活化晶态样品 c-CoL1; 将 c-CoL1 采用相对湿度为 80% 水蒸汽熏蒸 2 h, 获得浅黄色水扰动样品 h-CoL1; 在 N₂ 氛围下将 h-CoL1 加热到 423 K 后保温 2 h 去除配位水, 获得紫色热扰动样品 p-CoL1; 加热 p-CoL1 至 560~586 K 区间内过冷液态样品为 scl-CoL1; 将 scl-CoL1 以 10 K/min 冷却至室温获得玻璃态样品为 g-CoL1; 将 scl-CoL1 加热到 623 K 并保温 20 min 得到再晶化样品 rec-CoL1, 随后以 10 K/min 冷却至室温用于测试。

表 1 不同状态 MOF 样品命名及简称

Table 1 Names and corresponding abbreviations of MOFs in different states

MOF states	Abbreviations
As-synthesized	as-CoL1
Crystalline	c-CoL1
Hydrated	h-CoL1
Dehydrated	p-CoL1
Super-cooled liquid	scl-CoL1
Glass	g-CoL1
Recrystallized	rec-CoL1

1.4 仪器测试及表征

氮气氛围下, 在 NETZSCH-TG 209 F3 热重分析仪上进行热重分析; 在配备液氮冷却系统的 Discovery DSC 250 仪器上进行 DSC 数据分析; 在理学 Rigaku XtaLAB synergy 单晶衍射仪上进行晶体结构测试; 在理学 Rigaku Smart Lab 3kW X-ray

diffractometer (Cu-K α , $\lambda = 1.540\ 56\ \text{\AA}$)上进行粉末衍射测试, 模拟粉末衍射图由 Mercury 3.0 计算生成; 在理学 Panalytical X'Pert PRD diffractometer (Cu-K α , $\lambda = 1.540\ 56\ \text{\AA}$)上进行变温粉末衍射测试; 利用 TOPAS-Academic V₅ 软件进行粉末衍射精修拟合; 使用 Rigaku Smartlab Studio II 进行高能 X 射线全散射分析; 在康塔 iQ-II 气体吸附仪上进行 CO₂ 吸附曲线测试。

2 结果与讨论

2.1 MOF 晶体结构

原合成 as-CoL1 结晶于手性空间群 $P4_21_2$, Co(II)离子与 2 个螯合羧基、2 个吡啶基团配位, 形成六配位畸变八面体顶点, 进而通过 4 个 L1 配体拓展形成 4-连接 dia-net、含方形窗口一维纳米孔道的同向四重穿插型框架结构。as-CuL1 结晶于中心对称空间群 $I4_1/a$, 最小不对称单元中含有 2 个独立 Cu(II)离子, 分别以高畸变八面体构型顶点通过 L1 配体拓展形成 2 套 dia-net 框架, 并进一步采用 4+2 异向穿插模式形成六重穿插紧密堆积框架结构。

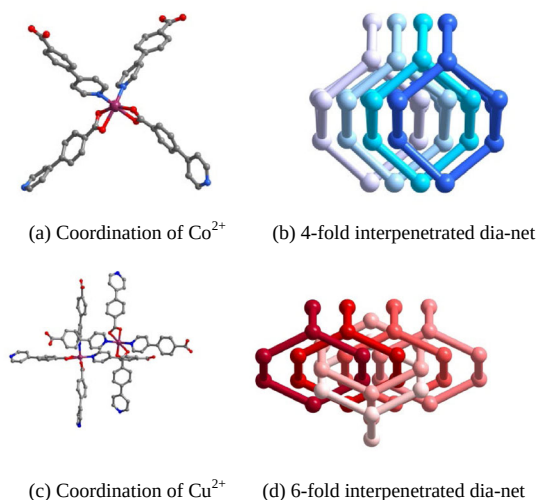


图 1 化合物 as-CoL1 和 as-CuL1 的金属顶点配位模式及其对应四重和六重穿插钻石网框架结构示意图

Fig. 1 Coordination mode of metal ions for as-CoL1 and as-CuL1, and view of the 4-fold, 6-fold interpenetrated dia-net frameworks of the two compounds

2.2 热力学测试分析

N₂ 氛围下, p-CoL1 的 TGA 曲线表明其在分解温度 $T_d=695\ \text{K}$ 之前没有出现失重, 证明其没有水分子或其它溶剂分子残留。样品的 DSC 曲线在玻璃化转变温度 $T_g = 560\ \text{K}$ 处观察到玻璃化转变现象; 进一步升高温度在峰值温度 $T_x = 586\ \text{K}$ 处开始出现 1

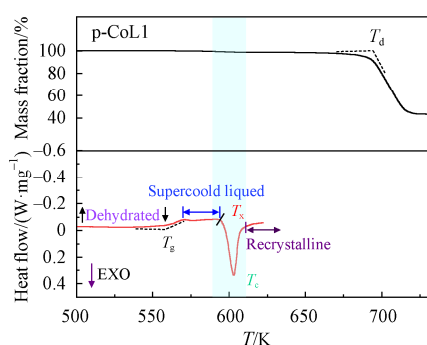
个强的放热峰信号, 在晶化温度 $T_c = 597\ \text{K}$ 时达到峰值, 对应于过冷液体的晶化。对比不同升温速率下 p-CoL1 的 DSC 曲线, 发现随着升温速率增大, T_g 和 T_x 均向着高温区偏移, T_x 偏移明显大于 T_g , 且高升温速率下晶化峰强度显著增大, 这些现象与玻璃化转变及过冷液体晶化行为的典型特征一致。进一步, 通过原位变温粉末衍射测试跟踪了 h-CoL1→p-CoL1→scl-CoL1→rec-CoL1 的结构转变过程。室温条件下 h-CoL1 仅在 $2\theta = 15.0^\circ, 28.2^\circ$ 处保留较弱衍射峰, 证明了水分子配位对框架和晶态的扰动。样品升温至 $473\ \text{K}$ 热诱导完全去除客体及配位水分子后, 所得 p-CoL1 未观察到任何衍射峰而呈现完全无定形态。随后升温过程中, 样品在 $553\sim 573\ \text{K}$ 区间维持无定形态, 对应样品玻璃化转变至过冷液体 scl-CoL1 阶段, 与 DSC 数据结果一致, 证明了所得 MOF 过冷液体近 $30\ \text{K}$ 的宽稳定温程。进一步升温达到 $593\ \text{K}$ 以上后, 在 $2\theta = 9.5^\circ, 13.5^\circ, 14.2^\circ, 17.6^\circ, 20.0^\circ$ 处观察到明显衍射峰, 证明过冷液体晶化及晶相的生成。这些新出现衍射峰的位置在 $593\sim 643\ \text{K}$ 范围内无明显位移或变化, 但衍射峰强度随着温度升高而逐渐增强, $593\ \text{K}$ 样品在 $2\theta = 17.6^\circ$ 最高衍射峰处强度仅为 $643\ \text{K}$ 样品相应衍射峰强度的 58.6% 。考虑到每一温度下单条 XRD 谱测试时间 $>10\ \text{min}$, 且样品历经宽达 $50\ \text{K}$ 的高温区才能实现完全晶化, 说明 MOF 玻璃及过冷液体表现出一定自发抑晶和缓慢晶化特点, 有利于过冷液体的成型加工。

2.3 再晶化样品结构解析

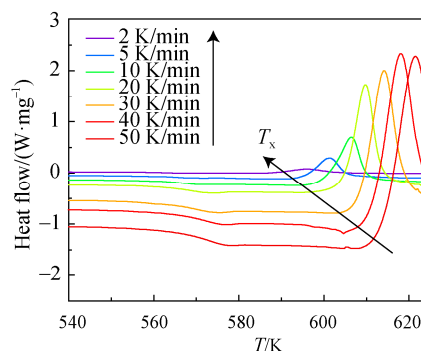
分析 $593\ \text{K}$ 以上高温区 PXRD 谱发现其衍射峰位置及强度显著不同于 as-CoL1 的拟合及实验图谱, 说明晶化后新结构 rec-CoL1 的生成。为了揭示 rec-CoL1 的可能结构, 首先利用剑桥晶体学数据库进行数据分析, 开展 rec-CoL1 与已收录化合物的 PXRD 谱对照分析。检索同时含有 L1 配体及任意金属的化合物, 共获得 225 个收录结构 (CCDC 版本号 2022.3.0, 数据截止至 2023 年 12 月 1 日), 其中仅有 18 个化合物含有单一 L1 配体 (表 1), 主要为 L1 与不同稀土及主族金属离子形成的配位网络结构。特别是发现 rec-CoL1 与一例铜基六重穿插型 MOF-[Cu(L1)₂]_{6n} (CCDC 收录号 205618, 晶体参数: 四方晶系, 88 号空间群 $I4_1/a$, $a = b = 23.477(4)\ \text{\AA}$, $c = 22.755\ \text{\AA}$, $V = 12\ 542(5)\ \text{\AA}^3$) 的衍射谱高度类似。

随后, 利用 Topas 软件, 选择合适的峰形函数 (PV-Peak-Type)、仪器参数、背底函数等对 643 K 晶化样品 PXRD 实测谱进行 Rietveld 精修(见图 2)。精修后所得空间群为 $I4_1/a$, 晶胞参数为 $a = b = 23.063 \text{ \AA}$, $c = 22.411 \text{ \AA}$, 精修指标参数 $R_p = 1.001\%$, $R_{wp} = 0.722\%$, $R_{exp} = 0.645\%$ 。精修前后晶胞参数相差甚微, 小于 5% 的 R 值证明 rec-CoL1 与 $[\text{Cu}(\text{L}1)_2]_{6n}$ 具有同构结构。进一步, 针对原位变温粉末衍射测试实验收集的不同温度下晶化样品的 PXRD 的特征衍射峰进行峰面积积分, 基于衍射强度演变分析过

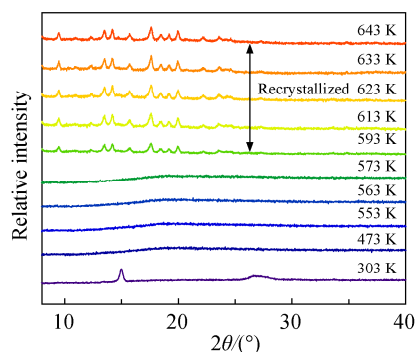
冷液体晶化过程。以 643 K 样品的衍射峰($hkl = 218, 138, 328, 248, 518$)为完全晶化标准(积分面积 16 027, 强度 100%), 593、613、623、633 K 不同温度下的 PXRD 峰面积分别为 643 K 样品的 58.6%、75.2%、91.7%、97.5%, 证明 CoL1 过冷液体在高温区间的渐进性晶化过程。考虑到每一温度下单条衍射图谱测试时间 $> 10 \text{ min}$, 且样品历经宽达 50 K 的高温区才能实现完全晶化, 说明 MOF 玻璃及过冷液体表现出一定自发抑晶和缓慢晶化特点, 有利于过冷液体的成型加工。



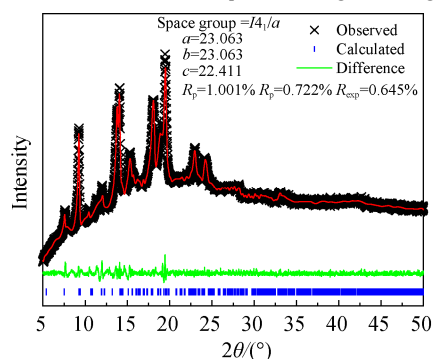
(a) TGA and DSC curves of p-CoL1 at a heating rate of 10 K/min under N_2 atmosphere with highlighted sample states



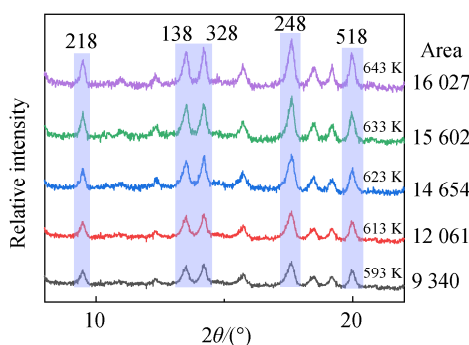
(b) DSC curves of p-CoL1 at the increased heating rates of 2–50 K/min under N_2 atmosphere showing T_x shifting



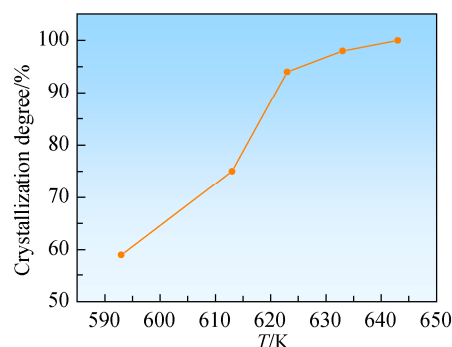
(c) In-situ temperature-dependent PXRD patterns of h-CoL1 from 303 K to 643 K under N_2 atmosphere



(d) Measured PXRD patterns and Rietveld refinement results for h-CoL1 at 643 K using Topas software



(e) Calculated total peak area of the selected main diffraction peaks from the PXRD of h-CoL1 collected at different temperatures



(f) Relevance between the crystallization degree of scl-CoL1 and increased temperature based on peak area calculation

T_g is glass transition temperature. T_c is crystallization temperature. T_x is peak temperature. T_d is decomposition temperature.

图 2 (a–c) p-CoL1 的 TG、DSC 以及原位变温粉末衍射谱, (d) 643 K 下 PXRD 精修拟合结果, (e–f) 593~643 K 不同温度下 rec-CoL1 的 PXRD 衍射谱及 MOF 过冷液体晶化程度随温度变化图

Fig. 2 (a–c) TG, DSC and in-situ high-temperature PXRD of p-CoL1, (d) Rietveld refinement of PXRD at 643 K, (e–f) PXRD of rec-CoL1 under 593–643 K and the relevance between the crystallization degree of scl-CoL1 and increased temperature

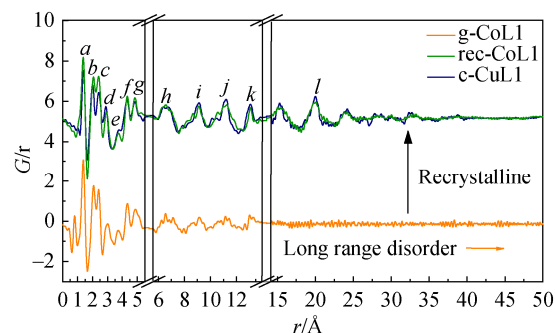
表 2 CCDC 数据库查找仅含有 L1 配体晶体的晶体学数据表
Table 2 Searching for crystallographic data tables containing only L1 ligand crystals in the CCDC database

Metal	Space groups	<i>a</i> /Å	<i>b</i> /Å	<i>c</i> /Å	CCDC
Co	<i>P</i> 3 ₁	10.70(4)	10.70(4)	22.87(19)	931537
Co	<i>P</i> 1	17.0(5)	10.59(3)	18.30(5)	931536
Co	<i>P</i> -1	6.79(12)	8.28(15)	9.94(15)	2236544
Zn	<i>C</i> 2	21.13(8)	7.39(3)	15.67(6)	1504621
Zn	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>		6.78(4)	24.39(15)	174369
Cd	<i>I</i> a	22.92(2)	28.73(17)	22.99(13)	174368
Mn	<i>P</i> -1	6.34(3)	7.10(3)	13.26(6)	604976
Mn	<i>Aba</i> 2	11.51(5)	21.54(10)	26.68(10)	842831
Mn	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	13.41(3)	15.726(3)	12.07(3)	1504620
Pb	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	19.12(13)	21.81(15)	7.64(3)	1484501
Eu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	3.78(16)	18.07(8)	30.30(13)	976410
Tb	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	3.75(9)	18.08(4)	30.21(7)	976411
Ag	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	24.48(9)	21.59(8)	14.98(5)	268646
Ag	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	18.86(6)	6.76(2)	21.49(7)	268645
Cu	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	8.74(5)	3.84(3)	15.69(2)	723838
Cu	<i>I</i> 4 ₁ / <i>a</i>	23.47(4)	23.47(4)	22.75(4)	205618
Cu	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	15.27(12)	19.30(16)	20.77(16)	858884
Cu	<i>P</i> -1	4.04(19)	15.52(7)	20.03(8)	723839

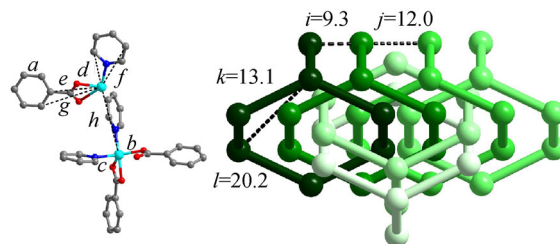
进一步, 利用高能 X 射线全散射测试及所得原子对分布函数(PDF)谱对玻璃态及再晶化态 MOF 的结构进行了分析(见图 3)。由于六重穿插钻石网型 $[\text{Co}(\text{L1})_2]_{6n}$ 未见报道, 通过各种水热/溶剂热反应参数调控也未成功获得, 参照文献方法合成了 $[\text{Cu}(\text{L1})_2]_{6n}$ (c-CuL1)作为再晶化结构对样品。g-CoL1 的 PDF 谱在 5 Å 以内的短程范围与 c-CoL1 高度类似, 在 $r = 15 \sim 50$ Å 的区域呈现长程无序, 符合典型玻璃的结构特点。

再晶化样品 rec-CoL1 和 c-CuL1 在 0~50 Å 范围内呈现良好谱图匹配性。对 rec-CoL1 在短程 2~5 Å 范围内观察到的 Co—N 和 Co—O($b = 2.1$ Å)以及 Co—C($c = 2.4$ Å、 $d = 3.0$ Å、 $e = 3.8$ Å、 $f = 4.3$ Å 和 $g = 4.8$ Å)原子对关联, 均与 c-CuL1 中 $[\text{CuN}_2(\text{COO})_2]$ 配位顶点的结构特征相符。 $h = 6.76$ Å、 $i = 9.3$ Å、 $j = 11.0$ Å 处 Co—Co 原子对关联与相邻钻石网间最近金属离子间距离匹配。中长程范围内框架间原子对关联($k = 13.0$ Å、 $l = 20.2$ Å)分别与结构模型中 M-L-M 和 M-2L-M 的金属离子间距离相符。显然, 综合 PXRD 的 Rietveld 结构精修结果以及再晶化样品的 PDF 谱分析, scl-CoL1 经过高温晶化过程后转变为六重穿插型钻石网结构。

进一步, 基于不同相态 CoL1 样品的红外及 Raman



(a) X-ray total scattering PDF spectra of g-CoL1, c-CuL1 and rec-CoL1



(b) Distance between Cu atoms and other atoms in the structural diagram of c-CuL1 corresponds one-to-one with the distance at which the PDF peak appears

图 3 g-CoL1, c-CuL1 和 rec-CoL1 的 X-射线全散射 PDF 谱及 rec-CoL1 的 PDF 谱峰的结构归属

Fig. 3 X-ray total scattering PDF spectra of g-CoL1, c-CuL1 and rec-CoL1, and the PDF peaks assignment of rec-CoL1

光谱对比分析了 MOF 结构演变过程。红外光谱中羧基振动吸收峰能够反映不同状态样品中金属顶点配位环境变化(见图 4)。对比 c-CoL1, h-CoL1 在 $3500 \sim 2750 \text{ cm}^{-1}$ 处出现宽谱带, 证明配位水分子的存在; 而 p-CoL1 的 2750 cm^{-1} 以上红外峰消失, 说明配位水分子被去除。配位羧基的信号呈现为 1590 cm^{-1} 和 1390 cm^{-1} 附近两个共存弱吸收峰。c-CoL1 $\rightarrow$ h-CoL1 $\rightarrow$ p-CoL1 过程中, ν_1 峰发生 $1593 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1597 \text{ cm}^{-1}$, ν_2 峰发生 $1395 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1386 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1396 \text{ cm}^{-1}$ 变化, 可能的结构转变模型是初始晶态 MOF 中高张力螯合羧基在水分子配位扰动下转变至单齿配位, 去水后羧基配位模式回复。p-, g-, rec-CoL1 3 种相态中 ν_1 和 ν_2 峰类似, 表明金属顶点配位模式无显著变化。Raman 谱中, 312 cm^{-1} 和 412 cm^{-1} 处谱峰分别源自 Co—N 和 Co—O 配位键。相态演变过程中, 不同状态 MOF 在 312 cm^{-1} 附近的谱峰保持一致, 表明 Co^{2+} 与吡啶官能团的稳定连接。而 h-CoL1 在 412 cm^{-1} 附近谱峰消失, 进而在 p-CoL1 态恢复, 再次证明水分子配位扰动导致 Co^{2+} 与羧基配位断裂及去水后配位重组的发生。

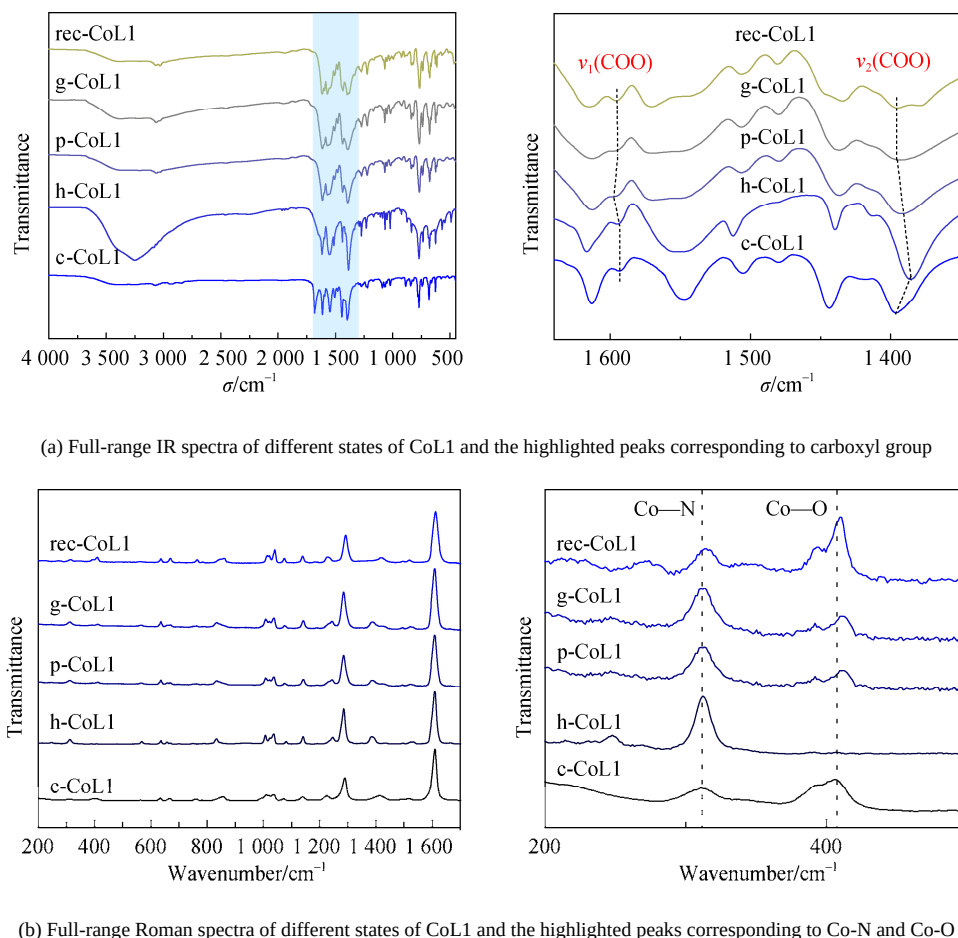
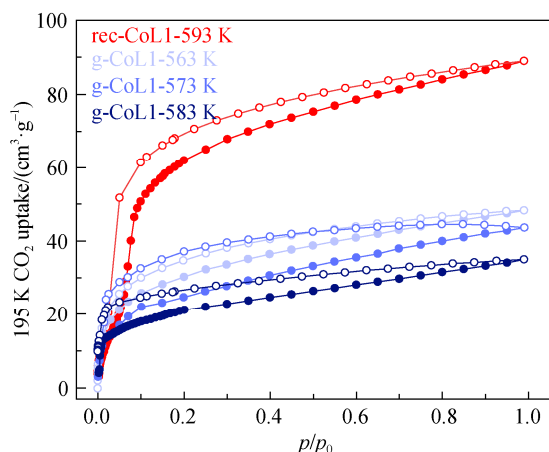


图 4 不同相态 CoL1 样品的红外及 Raman 光谱对比
Fig. 4 Comparison of the IR and Raman spectra of CoL1 at different sample states

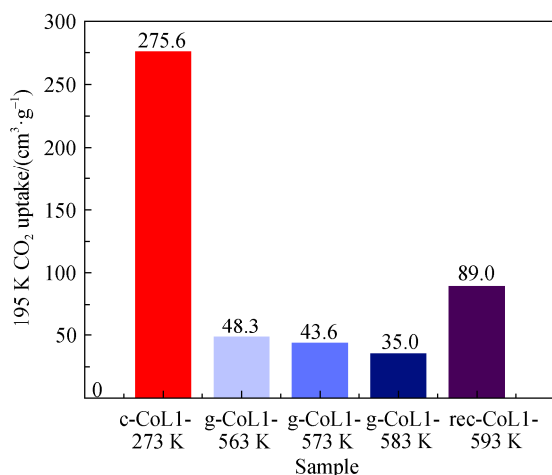
2.4 晶态-玻璃态-再晶化样品孔性

多孔性是 MOF 最为重要的特点和性质之一, 利用 195 K 下 CO_2 吸脱附曲线对比研究了玻璃态、再晶化态 MOF 的孔性及变化。活化后 c-CoL1 的 CO_2 最大吸附量为 $275.6 \text{ cm}^3/\text{g}$, 略微低于基于其晶体结构计算的 CO_2 理论吸附量 $315.0 \text{ cm}^3/\text{g}$, 可能由于 MOF 活化过程中框架部分收缩或局部坍塌所致。从 563、573、583 K 3 个不同温度下对 scl-CoL1 以 30 K/min 进行快速淬冷制备得到相应 MOF 玻璃, 195 K 下 CO_2 吸附测试所得最大吸附量分别为 48.3、43.6、35.0 cm^3/g 。尽管远小于初始晶态 MOF, 这些气体吸附量证实了所得玻璃态 MOF 中明确存在的气体可接触孔性。考虑到淬冷 MOF 玻璃很大程度上保留了高温状态 MOF 过冷液体的结构特征, 吸附量从高到低依次为 g-CoL1(563 K)、g-CoL1(573 K)、g-CoL1(583 K), 表明着过冷液体温程范围内不同温度下, 即使相均一的 MOF 过冷液体仍旧呈现出液态结构差异性。此外, 传统玻璃结构理论认为, 熔体温度越高形成的玻璃, 它的结构就越不致密,

吸附量相应更大。本研究所得结果显然呈现出异常性, 可能与 MOF 玻璃配位框架结构和串联扰动玻璃化方法两者有关联: 温度越高, 过冷液体内金属离子和配体的热运动越剧烈, 配位穿插网络偏离周期性多孔结构越显著, 淬冷所得 MOF 玻璃也就更为无规则, 缺乏足够贯穿性孔穴; 同时, 基于串联扰动策略, 去水不定型态样品玻璃化形成过冷液体, 实际就是结构连续无序直至更为均一的过程, 也将导致过冷液体温度越高, 体系的规则孔穴更为减少。对于 593 K 所得 rec-CoL1 样品, 其 195 K 的 CO_2 吸附量升高至 $89.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。考虑到参比结构 c-CuL1 为六重穿插致密型结构, 无气体可接触孔性, rec-CoL1 所得气体吸附量表明过冷液体再晶化所得 MOF 仍旧与理论模型在微观层面存在显著结构差异。由于高温下配位键更大的动态及可逆变化性, CoL1 过冷液体在晶化过程可能发生配体与配体之间的相互交错扭曲, 在高温配位重组时出现各种结构位阻及缺陷, 诱导再晶化 MOF 中形成了气体可接触孔穴, 进而产生一定气体吸附。



(a) Glass state g-CoL1 obtained from quenched undercooled liquids at different temperatures (563, 573, 583 K) and recrystallized rec-CoL1 at 593 K, CO₂ isothermal adsorption curves at 195 K



(b) Comparison of CO₂ adsorption bar charts of samples in different states at 195 K

图5 c-CoL1, 不同温度(563, 573, 583 K)下淬冷过冷液体所得玻璃态 g-CoL1, 及 593 K 下再晶化 rec-CoL1, 在 195 K 下的 CO₂ 等温吸附曲线及最大气体吸附量对比图

Fig. 5 195 K CO₂ gas sorption isothermals for c-CoL1, three g-CoL1 quenched from different super-cooled liquid temperatures (563, 573, 583 K), rec-CoL1 generated at 593 K

3 结论

动态高孔穴四重穿插钻石网型钴基 MOF 可经水分子配位–热处理去水串联扰动实现结构无序及非经熔融直接玻璃化转变。所得 MOF 过冷液体在进一步高温晶化过程中配位自组装并转变为致密六重穿插钻石网型 MOF。过冷液体淬冷所得 MOF 玻璃保有气体可接触孔性, 基于淬冷温度与 MOF 玻璃孔性差异的关联揭示了相均一 MOF 过冷液体内部液态结构差异性。作为热诱导 MOF 玻璃自发晶化转变至新结构 MOF 的有趣实例, 本工作从不同

层面充分展示了 MOF 的多相态结构演变过程、配位网络结构在高温下的新层次动态化学、以及基于 MOF 过冷液态低/高温处理同时实现材料成型加工与功能负载的新机遇。

参考文献:

- [1] FURUKAWA H, CORDOVA K E, O'KEEFFE M, et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks[J]. Science, 2013, 341(6149): 1230444.
- [2] 陈小明, 张杰鹏. 金属-有机框架材料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [3] KITAGAWA S. Future porous materials[J]. Acc Chem Res, 2017, 50(3): 514–516.
- [4] QIAN Q H, ASINGER P A, LEE M J, et al. MOF-based membranes for gas separations[J]. Chem Rev, 2020, 120(16): 8161–8266.
- [5] 殷政, 赵英博, 曾明华. 动态化学与材料和非晶物理新关联—金属有机框架玻璃的挑战, 进展与新机遇[J]. 化学学报, 2023, 81: 246–252.
- [6] YIN Z, ZHAO Y B, ZENG M H. Acta Chim Sin, 2023, 81: 246–252.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] KENNEDY D, NORMAN C. What don't we know?[J]. Science, 2005, 309(5731): 75.
- [10] 汪卫华. 非晶态物质的本质和特性[J]. 物理学进展, 2013, 33(5): 177–351.
- [11] WANG Weihua. Prog Phys, 2013, 33(5): 177–351.
- [12] MA N, HORIKE S. Metal-organic network-forming glasses[J]. Chem Rev, 2022, 122(3): 4163–4203.
- [13] BENNETT T D, GOODWIN A L, DOVE M T, et al. Structure and properties of an amorphous metal-organic framework[J]. Phys Rev Lett, 2010, 104(11): 115503.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] HORIKE S, UMEYAMA D, INUKAI M, et al. Coordination-network-based ionic plastic crystal for anhydrous proton conductivity[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(18): 7612–7615.
- [17] UMEYAMA D, HORIKE S, INUKAI M, et al. Reversible solid-to-liquid phase transition of coordination polymer crystals[J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(2): 864–870.
- [18] OGAWA T, TAKAHASHI K, KURIHARA T, et al. Network size control in coordination polymer glasses and its impact on viscosity and H⁺ conductivity[J]. Chem Mater, 2022, 34(13): 5832–5841.
- [19] THORNE M F, GÓMEZ M L R, BUMSTEAD A M, et al. Mechanochemical synthesis of mixed metal, mixed linker, glass-forming metal-organic frameworks[J]. Green Chem, 2020, 22(8): 2505–2512.

- [18] SHAW B K, HUGHES A R, DUCAMP M, et al. Melting of hybrid organic-inorganic perovskites[J]. *Nat Chem*, 2021, 13(8): 778–785.
- [19] ZHAO Y B, LEE S Y, BECKNELL N, et al. Nanoporous transparent MOF glasses with accessible internal surface[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(34): 10818–10821.
- [20] NOZARI V, CALAHOO C, TUFFNELL J M, et al. Ionic liquid facilitated melting of the metal-organic framework ZIF-8[J]. *Nat Commun*, 2021, 12(1): 5703.
- [21] ZENG M H, FENG X L, CHEN X M. Crystal-to-crystal transformations of a microporous metal-organic laminated framework triggered by guest exchange, dehydration and readsorption[J]. *Dalton Trans*, 2004(15): 2217–2223.
- [22] ZENG M H, WANG Q X, TAN Y X, et al. Rigid Pillars and double walls in a porous metal-organic framework: Single-crystal to single-crystal, controlled uptake and release of iodine and electrical conductivity[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(8): 2561–2563.
- [23] YIN Z, WANG Q X, ZENG M H. Iodine release and recovery, influence of polyiodide anions on electrical conductivity and nonlinear optical activity in an interdigitated and interpenetrated bipillared-bilayer metal-organic framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(10): 4857–4863.
- [24] ZENG M H, YIN Z, TAN Y X, et al. Nanoporous cobalt(II) MOF exhibiting four magnetic ground states and changes in gas sorption upon post-synthetic modification[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(12): 4680–4688.
- [25] YIN Z, WAN S, YANG J, et al. Recent advances in post-synthetic modification of metal-organic frameworks: New types and tandem reactions[J]. *Coord Chem Rev*, 2019, 378: 500–512.
- [26] YIN Z, ZHAO Y B, WAN S, et al. Synergistic stimulation of metal-organic frameworks for stable super-cooled liquid and quenched glass[J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(29): 13021–13025.
- [27] CHEN M Z, LI J, LIAO S, et al. Multi-stage transformations of a cluster-based metal-organic framework: Perturbing crystals to glass-forming liquids that re-crystallize at high temperature[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(29): e202305942.
- [28] ZENG M H, TAN Y X, HE Y P, et al. A porous 4-fold-interpenetrated chiral framework exhibiting vapochromism, single-crystal-to-single-crystal solvent exchange, gas sorption, and a poisoning effect[J]. *Inorg Chem*, 2013, 52(5): 2353–2360.
- [29] LU T B, LUCK R L. Interlocking frameworks. A consequence of enlarging spacers from 4-pyridinecarboxylate to 4-(4-pyridyl) benzoate[J]. *Inorg Chim Acta*, 2003, 351: 345–355.

Thermal Induced Crystallization and Structure Transformation of Metal-Organic Framework Glass Fabricated by Sequential Perturbation Method

LIU Tao^{1,2}, YIN Zheng², KUANG Xiaojun¹, ZENG Minghua^{1,2}

(1. Guangxi' Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical Functional Materials, College of Chemistry and Bioengineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi; 2. State Key Laboratory for Chemistry and Molecular Engineering of Medicinal Resources, School of Chemistry and Pharmaceutical Sciences, Guangxi Normal University, Guilin 541004, Guangxi)

Extended Abstract

Introduction Metal-organic frameworks are a class of organic-inorganic hybrid and crystalline materials based on coordinatively bonded porous network. But the structure and function have been seldom investigated. The effective processing of MOF devices have always been hindered by the intrinsic feature of crystalline powders. The utilization of thermal rheology of glass material is expected to realize the effective preparation of grain-boundary-free and isotropic MOF glass membrane, which is one of the key goals of porous chemistry in the future. Different types of MOF glasses have been prepared by covering melt-quenching, mechanical or pressure treatment, bottom-up assembly in solution, ionic liquid-assisted melting and sequential perturbation. Nevertheless, the crystallization behavior of liquid and supercooled liquid greatly affects the processing and mechanical, optical, and electrical properties of glass materials, but the mechanism of microstructure evolution during the crystallization process is far from clear. It's even less clear on systematic study of the crystallization and high-temperature dynamic coordination chemistry for new MOF glass.

Methods A highly porous and flexible MOF of $[\text{Co}(\text{L}1)_2]_{4n}$ with 4-fold interpenetrated dia-net frameworks and another reference compound of $\text{Cu}(\text{L}1)_2$ with 6-fold interpenetrated dia-net and dense frameworks, were synthesized by solvothermal reactions. The vapor treatment and subsequent thermal dehydration generated the h-CoL1 and dh-CoL1, respectively. The TG and DSC measurements were used to confirm the phase evolution from amorphous, through glass transition, to supercooled liquid, until either quenched glass or high-temperature re-crystallized phase. The in-suit and temperature dependent PXRD further confirmed the structure transformation process. X-ray total scattering atom pair distribution function spectra uncovered the short-middle-long range structure characters of both the glassy and re-crystallized MOFs. Infrared and Raman spectroscopy were used to analyze the coordination geometry changes among different states of MOF. The porosity of glassy g-CoL1 and recrystallized rec-CoL1 were investigated by using CO_2 adsorption-desorption curves at 195 K.

Results and discussion The $[\text{Co}(\text{L}1)_2]_{4n}$ can turn into glassy state directly without high-temperature melting, facilitated by the multi-level synergistic perturbations of water coordination and subsequent thermal removal. As the first successful example of glass generated from traditional MOF based on sequential perturbation. TG and DSC revealed a glass transition at $T_g = 560 \text{ K}$ of the

dehydrated and amorphous MOF, the subsequent formation of stable super-cooled liquid in the range of 558–586 K, the crystallization of the super-cooled liquid at $T_c = 597$ K, and the final decomposition above $T_d = 695$ K. Crystalline sample c-CoL1, glassy g-CoL1 obtained by quenching super-cooled liquid at different temperatures (563, 573, 583 K), and recrystallized rec-CoL1 at 593 K, at 195 K were tested CO_2 for isothermal adsorption. Based on structure match in the CCDC database and the synthesis of iso-reticular Cu-MOF, coupled with the Rietveld fitting analysis of PXRD spectrum, the structure of the recrystallized phase was verified to be a dense, 6-fold interpenetrated, and dia-net framework of $[\text{Co}(\text{L}1)_2]_{6n}$. Glass prepared by quenching MOF super-cooled liquids at different temperatures retained gas-accessible porosity and showed temperature-dependent variations, revealing the inherent structure difference in phase-homogeneous MOF super-cooled liquids.

Conclusions The highly flexible, porous, and 4-fold interpenetrated dia-net frameworks of $[\text{Co}(\text{L}1)_2]_{4n}$ can be perturbed by water molecule coordination and thermal dehydration to achieve structural disorder and direct glass transition without the need of traditional melting. The obtained MOF super-cooled liquid further transforms to a dense and six-fold interpenetrated dia-net MOF, through the coordinative self-assembly during high-temperature crystallization process. Gas accessible porosity of the quenched MOF glass was verified by gas sorption. Based on the relevance between the quenching temperature of super-cooled liquid and the corresponding porosity of the MOF glasses, the internal liquid structure difference of the homogeneous MOF super-cooled liquid is revealed. This study presents a vivid example of the multiphase structure evolution of MOF, covering different steps of crystalline, perturbed, super-cooled liquid, glass, re-crystallized states. This work thus reveals the unique high-temperature coordinative self-recognition and well-ordered self-assembly of MOF super-cooled liquid. Such new era of high-temperature dynamic chemistry also offers great opportunity for material processing and function loading of MOF based on the super-cooled liquid, glass and re-crystallized states of MOF.

Keywords metal–organic framework; glass; structure and phase transformation; super-cooled liquid; crystallization; gas adsorption