

基于钛-醇金属有机玻璃和晶态金属有机框架的多孔复合材料

张紫惠, 谢志琨, 赵英博

(上海科技大学物质科学与技术学院, 上海 201210)

摘 要: 晶态与玻璃态金属有机框架(MOF)的复合材料有望兼具晶态框架的高比表面积和玻璃态材料的高加工性, 代表了新型多孔材料研究的重要机遇。本工作设计了一系列基于钛氧簇节点和多元醇配体的玻璃态 MOF, 其温和的合成条件、模块可设计性和均匀透明的特点令其成为与晶态框架进行复合的理想基质。通过在此类 MOF 玻璃中引入纳米尺寸、具有良好分散性的 UiO-66 和 HKUST-1 晶体, 可制得均匀的复合材料。在合成中此 2 种 MOF 都保持了良好的结晶性和气体吸附性能。相比之下, ZIF-8 在与玻璃态网络中失去了高结晶性和气体吸附能力。此外, 金属有机多面体(MOP), 作为 MOF 在分子尺度的对应体, 也可与玻璃态网络形成复合材料并体现出高气体吸附能力。本工作发展了一类新型的自下而上合成的玻璃态 MOF, 并利用其温和的合成条件和良好的合成兼容性实现了与晶态 MOF 和 MOP 的高比表面积复合材料, 为发展基于玻璃态 MOF 的多孔材料提供了可靠途径。

关键词: 金属有机框架; 比表面积; 玻璃材料; 孔隙率; 复合材料

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)08-2575-10

网络出版时间: 2024-05-17



金属有机框架(MOF)玻璃是金属节点和有机配体连接形成的玻璃态网络, 有望兼顾 MOF 的高比表面积、可控的孔环境和玻璃态材料的高加工性, 因而受到了广泛关注^[1]。MOF 玻璃具有透明度, 易于成膜, 没有晶界缺陷, 并且具有良好的可加工性, 其独特的性质在光学、电学等领域具有很多潜在的应用^[2-3]。相比于熔融淬冷方法制备的 MOF 玻璃, 通过配位组装自下而上直接合成的 MOF 玻璃具有模块可设计、比表面积可调控的优点。其中基于钛氧团簇和含羟基、羧酸配体的 MOF 玻璃研究较为充分, 具有较高的表面积^[4-6]。此类 MOF 玻璃合成的关键是通过逐步挥发具有配位竞争作用的溶剂, 使配体与金属团簇连接成配位网络, 造成黏度的指数上升进而发生凝固。此过程中, 间甲酚作为溶剂, 对钛氧簇和有机配体都具有良好的溶解能力, 并可通过较强的配位作用稳定钛氧团簇, 是合成的关键要素。然而间甲酚具有高沸点和一定腐蚀性, 在高

温加热时易氧化, 对 MOF 玻璃合成的可靠性和可控性有不利影响。此外, 目前的 MOF 玻璃的合成尚不具有晶态 MOF 的模块可设计性, 品类多样性有限^[7-11]。因此, 探索在环境友好型溶剂中制备 MOF 玻璃的普适性方法具有重要的研究意义。另一方面, 通过将晶态和玻璃态 MOF 复合, 其有望结合晶态 MOF 材料的高比表面积和玻璃 MOF 的成型加工性能, 并克服其各自的缺陷^[12-13]。具体来说, 晶态 MOF 具有高的孔隙率和比表面积, 然而其粉体性状限制了其在诸多场景中的应用, 例如其易在储气和气体分离系统中随着气流流动, 因而需要塑形加工^[14]。传统的塑形方法主要是加压处理, 对其孔隙率和结晶度影响较大, 因此通过 MOF 玻璃的包裹复合有望在保持 MOF 晶性和孔隙率的同时将其加工为块材。更进一步, 玻璃态 MOF 的包裹也有望隔绝环境中特定分子对晶态 MOF 孔隙率的影响^[15], 实现工况条件下晶态 MOF 稳定性的提高。

收稿日期: 2024-03-09。 修订日期: 2024-03-30。

基金项目: 上海科技大学启动经费。

第一作者: 张紫惠(1999—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 赵英博(1993—), 男, 博士, 助理教授。

Received date: 2024-03-09. Revised date: 2024-03-30.

First author: ZHANG Zihui (1999—), female, Master candidate.

E-mail: zhangzh2@shanghaitech.edu.cn

Correspondent author: ZHAO Yingbo (1993—), male, Ph.D., Assistant Professor.

E-mail: zhaoyb2@shanghaitech.edu.cn

针对 MOF 玻璃面临的上述挑战, 本工作报告道合成了一系列基于钛氧簇和多元醇配体的 MOF 玻璃, 并探索了此类 MOF 玻璃与晶态 MOF 和零维金属有机多面体(MOP)的复合材料, 系统研究了其兼容性, 并在特定体系实现了高比表面积。由于醇羟基相比于酚羟基对钛氧簇的配位能力更弱, 因此钛-醇 MOF 玻璃可使用低沸点环境友好的醇作为配位竞争溶剂, 实现了环境友好的合成。由于脱离了晶态的限制, 玻璃态 MOF 的配体组分是连续可调的, 因此为 MOF 玻璃的合成优化提供了新的调控维度, 据此实现了 MOF 玻璃的模块系列化合成。

1 实验

1.1 试剂

钛酸四异丙酯($\text{Ti}-(\text{OiPr})_4$)购自百灵威, 五甘醇(PEG_5)、4,7,10,13,16-五氧杂十九烷-1,19-二酸(DATG)购自毕得医药, 均三苯醇(BTM)购自研伸科技, 氯化锆、购买自国药。均苯三甲酸购自安耐吉, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)购自 TCI。所有试剂均直接使用没有进一步处理。

1.2 材料的合成路线

1.2.1 Ti-PEG-BTM 玻璃的合成 合成路线如图 1 所示, 向 20 mL 的反应瓶中加入 40 μL (0.189 mmol)五甘醇和 0.03 g (0.178 mmol)均三苯醇, 之后加入 1.5 mL 乙醇, 0.2 mL 正丁醇, 充分溶解后得无色透明溶液。向其中加入 142 μL (0.477 mmol, $\text{Ti}-(\text{OiPr})_4$)的钛酸四异丙酯, 90 $^{\circ}\text{C}$ 加热过夜搅拌后, 得到无色均匀溶液。将溶液滴于 100 $^{\circ}\text{C}$ 加热台上蒸发溶剂, 得到无色透明的金属有机框架玻璃。

除了上述配比的 MOF 玻璃外, 也可以对 2 种有机连接体的比例进行调节(见表 1), 或使用其他结构相似的配体(见表 2)。表 1 中 $n(\text{Ti}): n(\text{OH})$ 对应钛酸四异丙酯和配体所含羟基之和的摩尔比, $n_{\text{OH}}(\text{PEG}_5): n_{\text{OH}}(\text{BTM})$ 对应投料中此二配体各自所含有羟基总量的比例, 此二比例反应的是网络连接情况。

1.2.2 MOF 的合成 UiO-66 的合成^[16]: 分别称取 0.056 g 氯化锆和 0.040 g 对苯二甲酸各溶于 10 mL DMF 中。从 2 种溶液中各取 3.33 mL, 加入 1.35 mL 乙酸和 1.99 mL DMF, 混合均匀后放入 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱静置 24 h。溶液中产生白色浑浊, 离心除去上清液。沉淀分别用 DMF 和甲醇离心洗涤。

HKUST-1 的合成^[17]: 称取 0.78 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、0.4 g 的 PVP(平均分子量 360 000), 向其中加入 50 mL 甲醇, 得蓝色透明溶液。称取 0.43 g 均苯三甲酸, 溶于 50 mL 甲醇后, 将其滴入上述溶液中, 并不停地搅拌。10 min 后在室温静置 24 h。将得到的蓝色沉淀离心并用甲醇洗涤。

ZIF-8 的合成^[18]: 称取 175 mg 的乙酸锌和 263 mg 2-甲基咪唑, 向其中加入 40 mL 甲醇, 并搅拌 5 min 溶解。将其在室温静置 24 h, 得白色浑浊液。将沉淀离心收集并用甲醇洗涤。

1.2.3 MOF 玻璃和 MOF 复合材料的制备 Ti-MOF 玻璃结构易于调节, 且结构稳定。既可以使用单一的有机连接体, 也可以使用多种有机连接体的混合, 适宜做复合材料的基质。

玻璃复合材料的合成: 如图 2 所示, 将已合成的多孔材料(如 UiO-66 等)加入已经过夜搅拌好的金

表 1 Ti-PEG-BTM 玻璃的其他配比
Table 1 Synthesis recipe for Ti-PEG-BTM glass

Sample No.	Titanium isopropoxide $[\text{Ti}-(\text{OiPr})_4]/\mu\text{L}$	Organic Linker		$n(\text{Ti}): n(\text{OH})$	$n_{\text{OH}}(\text{PEG}_5): n_{\text{OH}}(\text{BTM})$
		Pentaethylene glycol (PEG_5)	1,3,5-Benzenetrimethanol (BTM)		
1	142	40	0.030	1.0:1.9	1.00:1.41
2	142	80	0.060	1.0:3.8	1.00:1.41
3	284	40	0.060	1.0:1.5	1.00:2.86
4	142	30	0.024	1.0:1.5	1.00:1.52
5	142	11	0.034	1.0:1.5	1.00:5.88
6	142	55	0.011	1.0:1.5	1.00:0.37

表 2 其他配体 Ti-MOF 玻璃的合成
Table 2 Other linkers used for synthesizing MOF glasses

Organic Linker	Chemical diagram
Pentaethylene glycol	
Dipropionic acid tetraethylene glycol (DATG)	

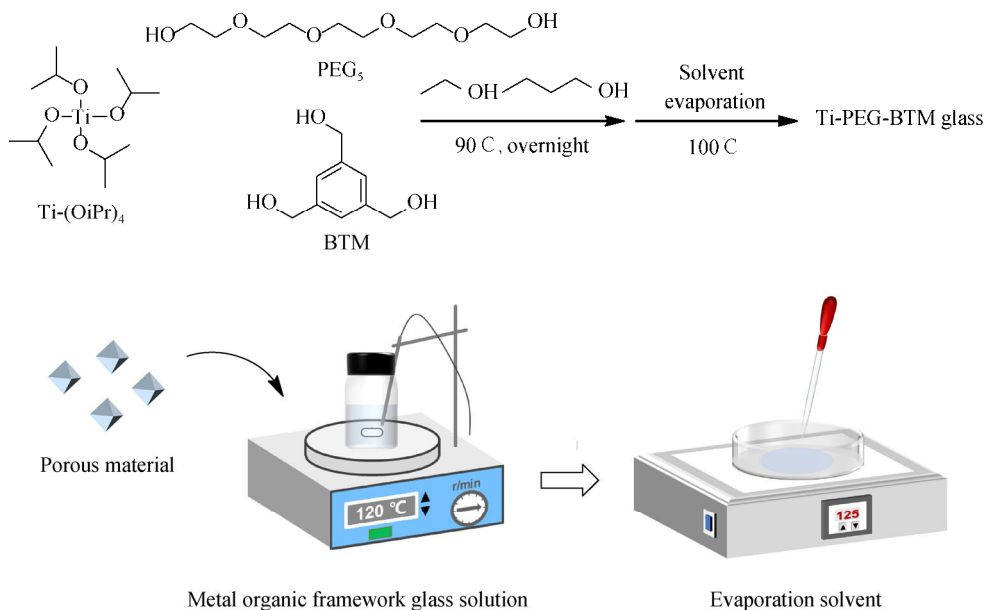
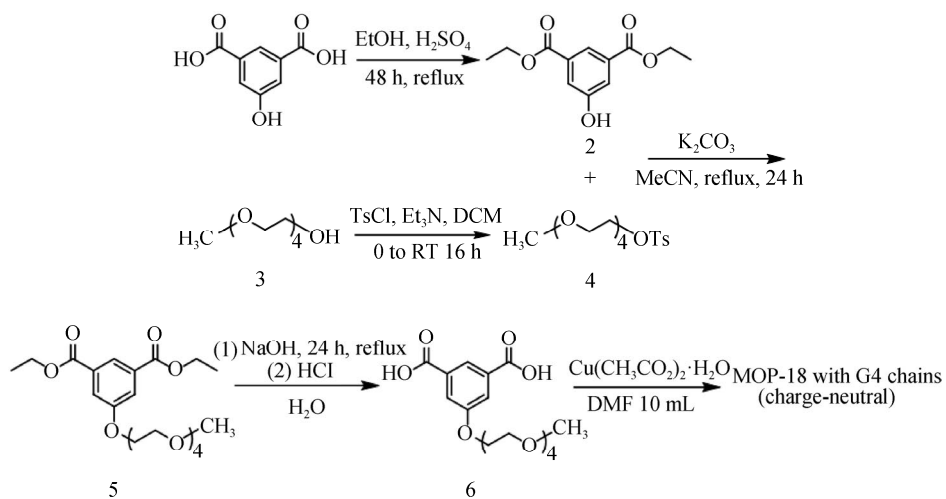
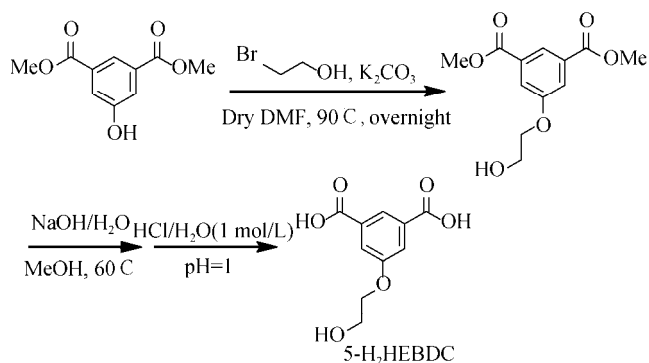


图 1 玻璃 MOF 复合材料的合成路线和过程示意图
Fig. 1 Synthesis procedure of MOF@MOF glass composite materials



(a) Synthesis of IPA-TEG and the corresponding MOP^[19-23]



(b) Synthesis of H_2HEBDC ^[24-25]

RT is room temperature.

图 2 MOP 及其配体的合成路线
Fig. 2 Synthesis of MOP and its linkers

属有机框架玻璃的溶液中(其中多孔材料与钛盐的比例为质量比 1:1), 进一步提高温度蒸发溶剂, 即得到相应玻璃的复合材料。

将 3 种玻璃复合材料分别在 THF 中交换 3 次, 室温下干燥后, 在 120 °C 脱气过夜, 用于气体吸附测试。

除了将 Ti-PEG-BTM 玻璃作为基质外, 还使用了另外 2 种不同的 Ti-MOF 玻璃, 分别是以柔性配体五甘醇合成的无色透明 Ti-PEG₅ 玻璃和以钛和二酸配体合成的黄色 Ti-DATG 玻璃。它们与 UiO-66 制备的复合材料过程如下:

按照 Ti-PEG-BTM@UiO-66 复合材料的合成步骤, 将玻璃中的有机连接体分别改为五甘醇和 4,7,10,13,16-五氧杂十九烷-1,19-二酸, 即得 Ti-PEG₅@UiO-66 和 Ti-DATG@UiO-66 复合材料。

1.2.4 MOP 及其复合材料的合成 除了 3 种经典的 MOF 外, 金属有机多面体(MOP)同为网络化学合成的产物, 可视为 MOF 的分子尺度对应物。以 MOP-18^[26–27]为基础, 通过在其侧链引入羟基, 使其可以与钛氧簇结合形成网络。为了实现这一策略, 首先合成了高溶解度 MOP 的配体, 包括四氧十三烷接枝侧链修饰的间苯二甲酸和羟乙氧基修饰的间苯二甲酸(见图 2), 并通过混合 2 种配体合成了含有羟基侧链的高溶解性 MOP-18 衍生物。

以 IPA-TEG 和 5-H₂HEBDC 2 种配体制备了部分羟基化的 MOP, 其合成方法如下: 向 0.012 g (0.054 mmol) 5-H₂HEBDC 和 0.04 g (0.107 mmol) IPA-TEG 中加入 1.5 mL THF, 溶解。向 Cu(OAc)₂·H₂O 中加入 2.5 mL THF, 溶解, 并将其加入上述溶液中, 得到蓝色溶液。在室温搅拌 1 h 后, 将其倒入 40 mL 乙醚中, 得到蓝色沉淀。将沉淀离心并用石油醚洗涤 3 次, 在 50 °C 真空烘箱中干燥 16 h。

Ti-MOP 玻璃复合材料的制备: 向上述 0.04 g (0.004 3 mmol) MOP 中加入 2 mL 乙二醇单甲醚和 100 μ L N,N-二甲基甲酰胺, 室温下溶解。向其中加入 10.26 μ L 钛酸四异丙酯, 80 °C 搅拌 20 h, 得蓝色均匀溶液。将其滴在 160 °C 加热台上蒸发溶剂, 得蓝色透明的复合物玻璃。将复合物使用体积比为 $n(\text{THF}):n(\text{EtOH})=1:1$ 的混合液交换 3 次后, 使用丙酮交换, 并使用临界点干燥仪干燥。将其在 80 °C 脱气 2 h。

1.3 表征

使用粉末 X 射线衍射仪(XRD, Bruker D8 Advance)测试材料的衍射数据以判断其结晶性。使用扫描电子显微镜(SEM, JSM-7800F Prime)测试材料的形貌。使用 BET 气体吸附比表面分析仪(Quantachrome Autosorb-iQ-MP-AG)测试材料的孔隙率。使用基质辅助激光解吸/电离-飞行时间质谱 MALDI-TOF/TOFMS(Bruker Autoflex Speed)测试材料的分子量。使用临界点干燥仪(Samdri-795)进行材料干燥。

2 结果与讨论

2.1 晶态和玻璃态 MOF 的复合材料

使用粉末 X 射线衍射仪对 Ti-PEG-BTM 玻璃进行了表征(见图 3), 样品为无定形态。从照片和扫描电子显微镜照片可见此玻璃的形貌均匀一致, 无色透明, 与早期报道的钛-酚体系 MOF 玻璃的暗红色有很大的不同。其透明性质的原因在于醇配体与钛氧簇形成的配位结构无法发生配体和金属中心之间的电荷转移, 因此不吸收可见光。77 K 氮气吸附实现表明 Ti-PEG-BTM 玻璃几乎不吸附氮气(见图 3c)。

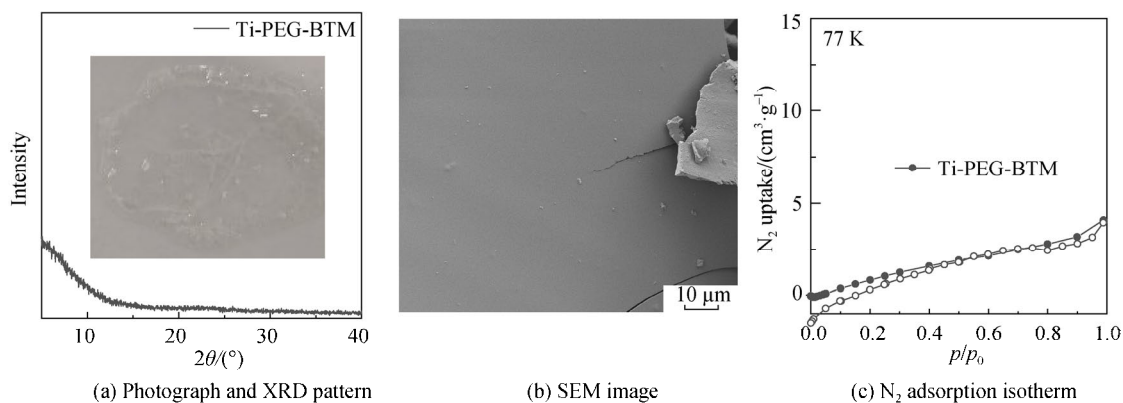


图 3 Ti-PEG-BTM 玻璃的表征

Fig. 3 Characterization of Ti-PEG-BTM glass

考虑到五甘醇(PEG)和均三苯醇(BTM)配体都具有高度柔性,其形成的 MOF 不具有氮气可进入的孔隙是符合预期的。Ti-PEG-BTM 由于其相对温和的合成条件,是研究晶态和玻璃 MOF 复合材料的理想体系 MOF 玻璃与晶态 MOF 复合材料合成的关键在于其化学兼容性,具体来说就是晶态和玻璃态 MOF 各自的配体需保持和对应金属节点的配位而不发生交换反应^[28]。在此考量下,以醇作为玻璃 MOF 的配体有很大的优势,因为其一般不与除了钛以外的常见的过渡金属形成强配位键。相对应地,由于钛自身与氧有高亲和力,其与晶态 MOF 中的羧酸配体也有潜在的配位活性。因此在复合材料构筑中,对晶态 MOF 的稳定性也有较高的要求。

为了检验 Ti-PEG-BTM 和晶态 MOF 的兼容性,分别以 UiO-66, HKUST-1 和 ZIF-8 3 种经典 MOF 为模型体系构筑了复合材料,并分别进行了表征(见图 4~图 6)。结果表明,UiO-66(见图 4)和 HKUST-1(见图 5)在 Ti-PEG-BTM 玻璃中保持了较高的结晶度,同时复合材料体现出了形貌的均匀性。77 K 氮气的气体吸附测试也证实了 MOF 在复合材料中保持了原有的结晶性和气体吸附能力,说

明 MOF 玻璃网络结构并没有渗透进入晶态 MOF 的孔道造成严重的孔隙率丧失。当反应体系中晶态 MOF 与钛酸四异丙酯的质量比为 1:1 时,MOF 可以比较均匀的分布在 MOF 玻璃中,复合材料 UiO-66@Ti-PEG-BTM、HKUST-1@Ti-PEG-BTM 的比表面积分别为 375 m²/g 和 368 m²/g。

与 UiO-66 和 HKUST-1 不同,ZIF-8 在 Ti-PEG-BTM 中的形貌发生了部分改变(见图 6),结晶性显著降低,同时制备的复合材料的气体吸附能力发生显著的下降(见图 6d)。ZIF-8@Ti-PEG-BTM 复合材料的比表面积仅为 68 m²/g。从金属和配体分别进行分析,相比于 UiO-66 和 HKUST-1 的羧酸配体,ZIF-8 的甲基咪唑配体与钛的配位能力更弱,XRD 谱中也未见到新的结晶相生成,因此并非甲基咪唑或均三苯醇分别改变了配位的金属而产生了新的配合物。从金属配体键合的角度分析,UiO-66 和 HKUST-1 的羧酸都对金属中心形成了桥连配位,而 ZIF-8 的甲基咪唑则是单配位,易受到醇羟基的配位竞争作用而产生缺陷^[29],这一点受到了 XRD 粉末衍射展宽谱的印证。因此可推测 ZIF-8 在合成中受到了 MOF 玻璃组分的扰动而发生了结晶性和比表面积的降低。

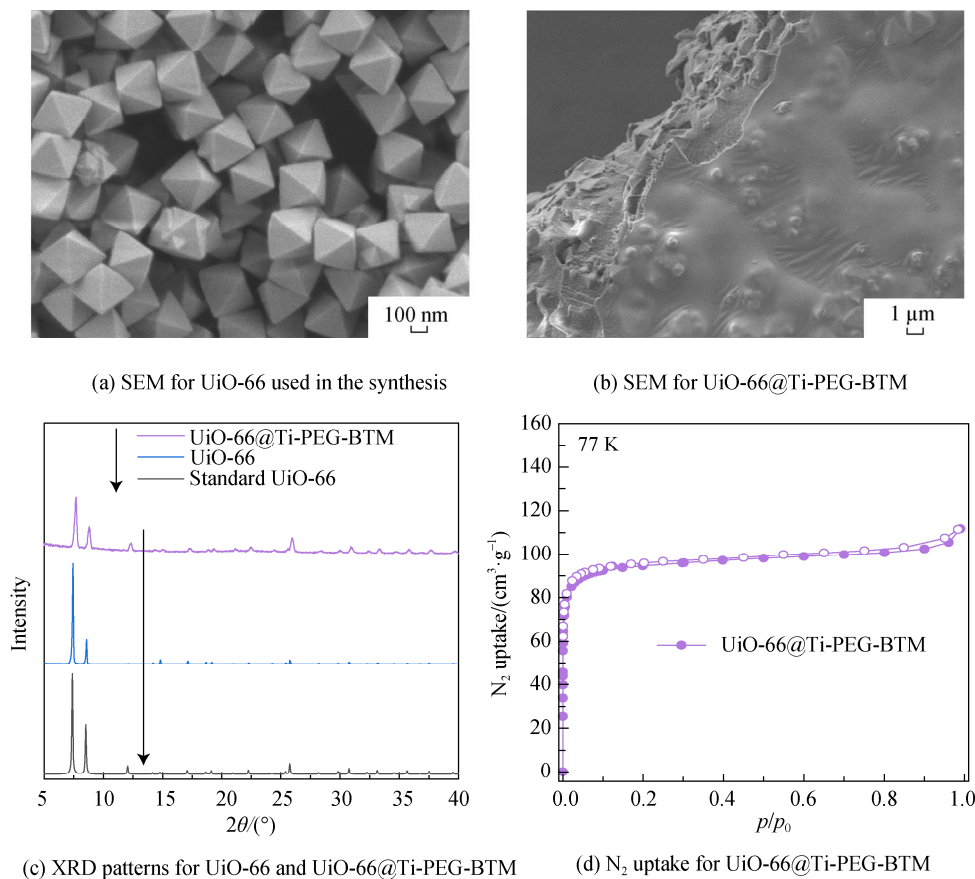


图 4 UiO-66@Ti-PEG-BTM 的表征

Fig. 4 Characterization for UiO-66@Ti-PEG-BTM

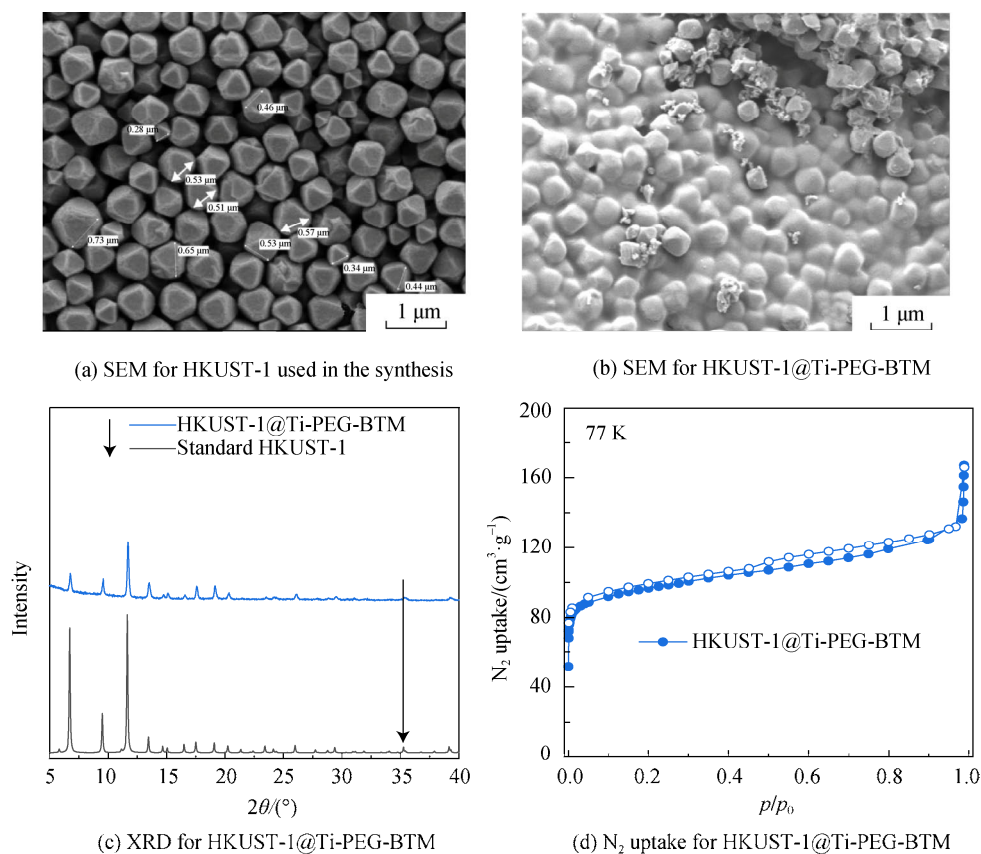


图 5 HKUST-1@Ti-PEG-BTM 的表征
Fig. 5 Characterization for HKUST-1@Ti-PEG-BTM

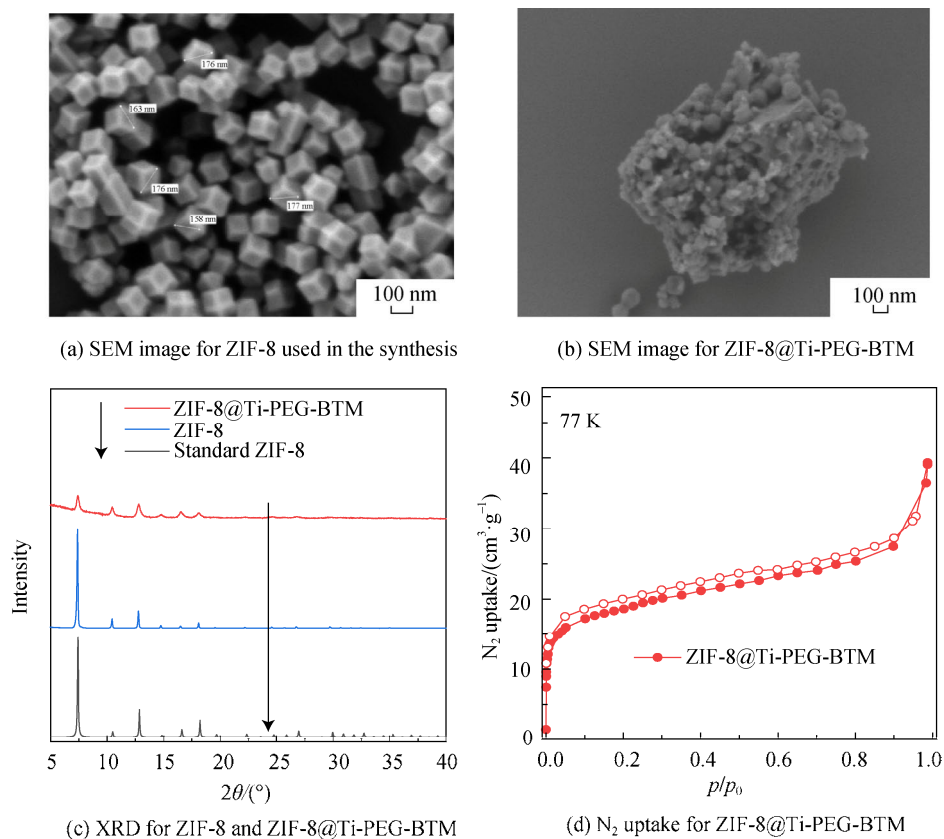
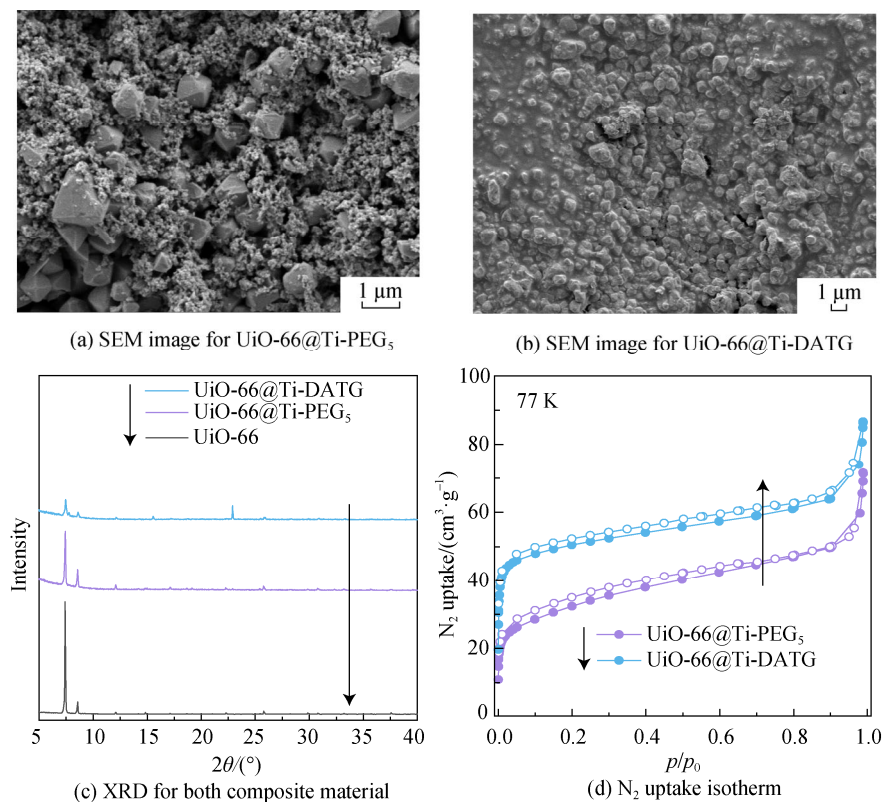
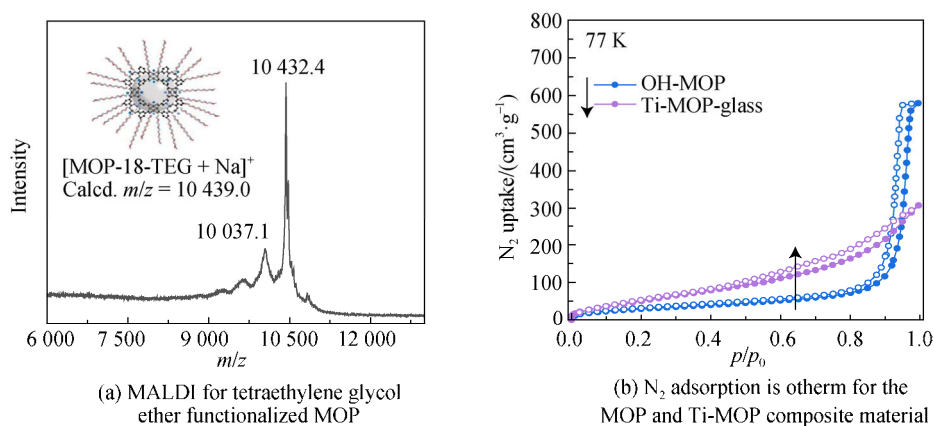


图 6 ZIF-8@Ti-PEG-BTM 的表征
Fig. 6 Characterization for ZIF-8@Ti-PEG-BTM

图 7 UiO-66@Ti-PEG₅ 和 UiO-66@Ti-DATG 的表征Fig. 7 Characterization for UiO-66@Ti-PEG₅ and UiO-66@Ti-DATG

(c) Schematic illustrating the Ti-MOP composite material

图 8 MOP 及 Ti-MOP 玻璃复合材料

Fig. 8 MOP and Ti-MOP composite materials

此外, 晶态不变时, 改变玻璃的组成也可以调节复合材料的气体吸附能力和成膜性。图 7 为 Ti-PEG 和 Ti-DATG 玻璃与 UiO-66 形成复合材料的气体吸附图和相应的 SEM 照片。复合材料的比表面积分别为 $115 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $194 \text{ m}^2/\text{g}$ 。相比之下, 两者的比表面积都低于 Ti-PEG-BTM 体系, 可见适当引入均三苯醇这种刚性配体有利于提高复合材料的孔隙率。从配体结构上分析, 其有 2 个原因: 1) 刚性配体有利于在 MOF 玻璃中形成孔道, 虽然这些孔道对比表面积贡献不大, 但是提高了体系的气透性, 有利于气体进入 MOF; 2) 刚性配体自身不容易进入 MOF 的孔道内, 堵塞孔道。

2.2 金属有机多面体与玻璃的复合材料

金属有机多面体 MOP 可以看作是分子形态的 MOF, 或者是结构对应 MOF 的一个笼状孔的分子, 具有分散性好, 孔隙稳定的特点, 是构筑分子基复合多孔材料的理想材料。此处选取了四氧十三烷接枝的 MOP-18-TEG(见图 8), 并将其一部分配体的侧链取代为羟基, 使其与 MOF 玻璃种的钛氧簇进行配位, 进而合成 Ti-MOP 玻璃复合材料。此材料中, 羟基化的 MOP 作为配体连接钛氧簇形成玻璃, 其他没有羟基化或羟基没有参与反应的 MOP 则作为多孔填料。

由图 8 中的气体吸附图可以看出, 由于 MOP 本身的紧密堆积和柔性链的孔道堵塞效应, 其比表面积为 $111 \text{ m}^2/\text{g}$, 其吸附曲线末端对应的容量上升是其团聚体之间的介观堆积孔造成的。与钛形成玻璃复合材料后, 由于钛-羟基配位形成了网络, 其比表面积提升了 1 倍, 为 $234 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

3 结论

基于钛氧团簇和多元醇配体合成了一种新类型的 MOF 玻璃, 其具有合成条件对环境友好, 均匀透明, 模块可设计, 加工成膜性好的特点。以其中一种 Ti-PEG-BTM 玻璃为基质, UiO-66, HKUST-1 和 ZIF-8 3 种经典 MOF 为填料, 制备了 3 种 MOF @Ti-PEG-BTM 复合材料。其中, UiO-66 和 HKUST-1 与 MOF 玻璃表现出了良好的合成兼容性, 保持了高结晶度和比表面积, 但 ZIF-8 在合成后结晶度和气体吸附能力显著下降, 与此类 MOF 玻璃体系兼容性较差。同时以部分羟基修饰的 MOP 作为配体和填料合成了复合材料, 同样体现出较高的气体吸附能力。综上所述, 本工作研究了基于钛氧簇和多元配体 MOF 玻璃与晶态 MOF 和 MOP 的复合材料, 论证了其化学兼容性和实现高比表面积材料的潜质。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] HORIKE S, NAGARKAR S S, OGAWA T, et al. A new dimension for coordination polymers and metal-organic frameworks: Towards functional glasses and liquids[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(17): 6652–6664.
- [3] JIANG G S, QU C Z, XU F, et al. Glassy metal-organic-framework-based quasi-solid-state electrolyte for high-performance lithium-metal batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(43): 2104300.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] ZHANG Y, LIU Y, BAO W D, et al. Monolithic titanium alkoxide networks for lithium-ion conductive all-solid-state electrolytes[J]. *Nano Lett*, 2023, 23(9): 4066–4073.
- [7] 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.
- [8] FRENTZEL-BEYME L, KLOß M, PALLACH R, et al. Porous purple glass—a cobalt imidazolate glass with accessible porosity from a meltable cobalt imidazolate framework[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(3): 985–990.
- [9] ZHOU C, LONGLEY L, KRAJNC A, et al. Metal-organic framework glasses with permanent accessible porosity[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 5042.
- [10] 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.
- [11] QIU S L, XUE M, ZHU G S. Metal-organic framework membranes: From synthesis to separation application[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(16): 6116–6140.
- [12] HOU J W, ASHLING C W, COLLINS S M, et al. Metal-organic framework crystal-glass composites[J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1): 2580.
- [13] LIN R J, CHAI M, ZHOU Y H, et al. Metal-organic framework glass composites[J]. *Chem Soc Rev*, 2023, 52(13): 4149–4172.
- [14] YESKENDIR B, DACQUIN J P, LORGUILLOUX Y, et al. From metal-organic framework powders to shaped solids: Recent developments and challenges[J]. *Mater Adv*, 2021, 2(22): 7139–7186.
- [15] RELJIC S, BROTO-RIBAS A, CUADRADO-COLLADOS C, et al. Structural deterioration of well-faceted MOFs upon H_2S exposure and its effect in the adsorption performance[J]. *Chem A Eur J*, 2020, 26(71): 17110–17119.
- [16] LU G, CUI C L, ZHANG W N, et al. Synthesis and self-assembly of monodispersed metal-organic framework microcrystals[J]. *Chem Asian J*, 2013, 8(1): 69–72.
- [17] ZHANG R R, HU L, BAO S X, et al. Surface polarization enhancement: High catalytic performance of $\text{Cu}/\text{CuO}_x/\text{C}$ nanocomposites derived from Cu-BTC for CO oxidation[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(21): 8412–8420.
- [18] PARK K S, NI Z, CÔTÉ A P, et al. Exceptional chemical and thermal

- stability of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103(27): 10186–10191.
- [19] LI M, ZHANG M X, LAI Y Y, et al. Solvated and deformed hairy metal–organic polyhedron[J]. *J Phys Chem C*, 2020, 124(28): 15656–15662.
- [20] YANG H F, KUNDRA S, CHOJNACKI M, et al. A modular synthetic route involving N-aryl-2-nitrosoaniline intermediates leads to a new series of 3-substituted halogenated phenazine antibacterial agents[J]. *J Med Chem*, 2021, 64(11): 7275–7295.
- [21] HEATHCOTE R, HOWELL J A S, JENNINGS N, et al. Gold(I)-isocyanide and gold(I)-carbene complexes as substrates for the laser decoration of gold onto ceramic surfaces[J]. *Dalton Trans*, 2007(13): 1309–1315.
- [22] YAMADA Y, ITOH R, OGINO S, et al. Dynamic molecular invasion into a multiply interlocked catenane[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56(45): 14124–14129.
- [23] LAL G, DERA KHSHANDEH M, AKHTAR F, et al. Mechanical properties of a metal-organic framework formed by covalent cross-linking of metal-organic polyhedra[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(2): 1045–1053.
- [24] DENG G W, HUANG H Y, PENG C C, et al. Synthesis and electro-optic activities of new side-chain polycarbonates containing nonlinear optical chromophores and isolation groups[J]. *RSC Adv*, 2014, 4(9): 4395–4402.
- [25] ZENMYO N, TOKUMARU H, UCHINOMIYA S, et al. Optimized reaction pair of the CysHis tag and Ni(II)-NTA probe for highly selective chemical labeling of membrane proteins[J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 2019, 92(5): 995–1000.
- [26] FURUKAWA H, KIM J, PLASS K E, et al. Crystal structure, dissolution, and deposition of a 5 nm functionalized metal–organic great rhombicuboctahedron[J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128(26): 8398–8399.
- [27] TONIGOLD M, HITZBLECK J, BAHNMÜLLER S, et al. Copper(II) Nanoballs as monomers for polyurethane coatings: Synthesis, urethane derivatization and kinetic stability[J]. *Dalton Trans*, 2009(8): 1363–1371.
- [28] XU M M, CHEN Q, XIE L H, et al. Exchange reactions in metal-organic frameworks: New advances[J]. *Coord Chem Rev*, 2020, 421: 213421.
- [29] PERROT V, ROUSSEY A, BENAYAD A, et al. ZIF-8 thin films by a vapor-phase process: Limits to growth[J]. *Nanoscale*, 2023, 15(15): 7115–7125.

Porous Composite Materials Based on Titanium Alkoxide Glass and Crystalline Metal–Organic Framework

ZHANG Zihui, XIE Zhikun, ZHAO Yingbo

(School of physical science and technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210, China)

Extended Abstract

Introduction Glassy metal–organic frameworks are emerging types of materials that could combine the modular tunability and high porosity of crystalline metal–organic frameworks (MOF) and the high processability of glassy materials. However, it remains difficult to obtain glassy MOF with high porosity. Thus, an alternative design strategy of embedding crystalline MOF nanocrystals into glassy MOF becomes very attractive to achieve materials with high porosity and liquid-like processability. Glassy materials based on titanium alkoxides are suitable host material for this purpose, which are easy to synthesis at large scale under mild conditions. Also, metal–organic polyhedral (MOP), as the molecular analogue for MOF, are also promising material for synthesizing composite materials. In this report, we developed a series of composite materials made of crystalline MOF and discrete MOP embedded in MOF glasses based on titanium-oxo cluster nodes and alkoxide linkers, and studied their porosity, crystallinity and morphology, which would pave the way for developing composite materials based on MOF glasses.

Methods The prototype crystalline MOF, UiO-66, ZIF-8 and HKUST-1 were synthesized through solvothermal condition according to literature reports. The titanium alkoxide glass is made by mixing titanium precursor, titanium isopropoxide and the corresponding alcohol linker in alcohol solvents followed by evaporating the solvent at elevated temperature. To obtain the MOF@MOF glass composite materials, MOF nanocrystals were simply dissolved in the solution mixtures that were used to obtain titanium alkoxide glasses. The MOF@MOF glass composite materials were then washed out with various solvents and activated with super-critical CO₂ drying, and then tested for N₂ uptake at 77 K to obtain porosity data. The crystallinity of MOF after synthesis were measured by XRD, and the composite materials were studied by SEM. For the composite material using MOP, the hydroxyl functionalized MOP were synthesized in a method similar to literature, and then reacted with titanium precursor to produce the corresponding Ti-MOP material, following by investigation on its surface area.

Results and discussion The UiO-66 and HKUST-1 remain the crystallinity unvaried before and after synthesis. The composite material of UiO-66@Ti-PEG-BTM and HKUST-1@Ti-PEG-BTM show surface area of 375 m²/g and 368 m²/g, respectively. Conversely, ZIF-8 loses its crystallinity in the composite material, which has very low surface area. It is speculated that the ZIF-8 structure is unstable with the coordination competition of titanium alkoxide glass precursors. The Ti-MOP composite material also shows higher porosity than that of the MOP itself, showing that such synthetic strategy is promising to produce porous materials.

Conclusions We developed a series of optically transparent glassy MOF made from titanium-oxo clusters linked with multi-dentate alcohol linkers, which could be modularly designed and synthesized under mild and environmentally friendly conditions. MOF nanocrystals were successfully embedded in the glass to prepare porous composite materials. For UiO-66 and HKUST-1, they retained high crystallinity and porosity in the MOF glasses, whereas ZIF-8 lost its crystallinity. We also developed composite materials based on metal-organic polyhedral and glassy MOF, which also showed high porosity. We therefore developed a new type of MOF glass that could be synthesized under mild condition and showed good compatibility with crystalline MOFs, from which a series of glass–crystal composite material with high porosity were successfully produced. We believe this research provide new opportunities for developing porous composite materials based on glassy MOF.

Keywords metal–organic framework; surface area; glassy material; porosity; composite material