

## 金属有机框架材料玻璃化转变温度的节点金属混合效应

杜子娟<sup>1</sup>, 葛璇<sup>2,3</sup>, 乔昂<sup>1,4</sup>, 师彩娟<sup>5</sup>, 杜涛<sup>3</sup>, 岳远征<sup>3</sup>, 陶海征<sup>1</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, 中国; 2. 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海市激光制造与材料改性重点实验室, 上海 200240, 中国; 3. 奥尔堡大学化学与生物科学系, 奥尔堡 DK-9220, 丹麦; 4. 中山市武汉理工大学先进工程技术研究院, 广东 中山 528400, 中国; 5. 中国科学院高能物理研究所, 北京同步辐射装置, 北京 100049, 中国)

**摘 要:** 作为金属有机框架玻璃的子集, 沸石咪唑酯骨架(ZIF)玻璃结构上由配位键所主导, 具有高玻璃形成能力等一系列独特的性能。金属离子的替代会显著影响该类材料的功能, 使玻璃化转变温度( $T_g$ )等性质随替代金属节点离子浓度的线性改变呈现出非线性的变化规律, 即混合金属节点效应。通过对比  $Zn_{1-x}Co_x(C_3H_3N_2)_2$  ( $Zn_{1-x}Co_x$ -ZIF-4) 高密度非晶相(HDA) 和  $Zn_{1-x}Co_x(C_3H_3N_2)_{1.75}(C_7H_5N_2)_{0.25}$  ( $Zn_{1-x}Co_x$ -ZIF-62) 熔融淬冷玻璃(MQG)的  $T_g$ , 发现拥有混合配体的  $Zn_{1-x}Co_x$ -ZIF-62 MQG 的  $T_g$  均高于拥有单一配体的  $Zn_{1-x}Co_x$ -ZIF-4 HDA 的  $T_g$ 。通过混合金属节点效应强度 $[(\Delta T_g)_{max}]$ 的对比, 发现与单配体  $Zn_{1-x}Co_x$ -ZIF-4 玻璃相比, 混合配体  $Zn_{1-x}Co_x$ -ZIF-62 玻璃中 $(\Delta T_g)_{max}$ 更高。基于拓扑束缚理论和化学键特性, 同时结合全散射实验对分布函数和配位四面体结构参数计算, 本工作解析了  $Zn_{1-x}Co_x$ -ZIF-4 和  $Zn_{1-x}Co_x$ -ZIF-62 玻璃化转变温度和混合金属节点效应强度出现差异的结构和化学起源。

**关键词:** 沸石咪唑酯骨架玻璃; 配位四面体; 混合金属节点效应; 玻璃化转变温度; 配体

中图分类号: TO641 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)12-3673-12

网络出版时间: 2024-11-18



沸石咪唑酯骨架(ZIF)材料是一类与沸石结构类似的金属有机骨架(MOF)材料, 其结构基本组成单元是由过渡金属中心离子 M (Fe、Co、Zn 等) 与咪唑阴离子(Im,  $C_3H_3N_2^-$ )及其衍生物通过配位键连接形成的 $[MN_4]$ 四面体<sup>[1]</sup>。相应地, 作为 MOF 玻璃的一个重要子集<sup>[2]</sup>, ZIF 玻璃在电化学<sup>[3-4]</sup>、发光<sup>[5]</sup>以及气体分离<sup>[6]</sup>等方面展示了更为优异的功能。此外, 基于 ZIF 组分可调性强和结构易修饰的特点, 可以通过改变配体或者金属节点, 在不改变 ZIF 原本结构的基础上, 对 ZIF 玻璃的热学性质和光学性能等进行调控, 从而可以实现单一组分 ZIF 难以实现的独特性质和功能。例如在  $Zn(Im)_{2-n}(bIm)_n$  中, 随着配体苯并咪唑阴离子(bIm,  $C_7H_5N_2^-$ )含量的增加, 相应玻璃的玻璃化转变温度( $T_g$ )也越高<sup>[7]</sup>。与 bIm 含量更低的  $Zn(Im)_{2-n}(bIm)_n$  ( $n$  为 0.05 或 0.17)玻璃相比,  $n$  为 0.35 的  $Zn(Im)_{2-n}(bIm)_n$  玻璃表现出较慢的丙烯气体吸附

动力学曲线, 即达到 90%的丙烯平衡吸附量所需的时间更长<sup>[7]</sup>。通过用  $Co^{2+}$  部分替代  $Zn^{2+}$ , 可以实现混合配体  $Zn_{1-x}Co_x(Im)_{1.7}(bIm)_{0.3}$  ( $x = 0, 0.1$  和  $0.5$ )玻璃在中红外区域的超宽带发光, 并且随着  $Co^{2+}$  浓度的增加,  $Zn_{1-x}Co_x(Im)_{1.7}(bIm)_{0.3}$  玻璃的发光强度逐渐增强, 其  $T_g$  也有所提高<sup>[5]</sup>。然而, 目前对混合配体 ZIF 玻璃材料性能变化的结构起源知之甚少。

最近, 本团队报道了 ZIF 玻璃中的混合金属节点效应<sup>[8-9]</sup>, 即随着金属离子的替换, ZIF 玻璃材料的  $T_g$  等性质发生非线性变化, 该效应与无机玻璃中的混合形成体效应比较相似。无机玻璃中的混合形成体效应, 指一种网络形成体离子逐渐被另一种网络形成体离子取代时, 玻璃的热物理性质偏离按照两端元组分性能的线性变化趋势, 呈现正偏差或负偏差的现象<sup>[10-12]</sup>。目前, 关于氧化物玻璃混合形成体效应的结构起源已有较多研究报道, 通常认

收稿日期: 2024-03-19。 修订日期: 2024-05-08。

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 (2022A1515010312)。

第一作者: 杜子娟(1995—), 女, 博士研究生。

通信作者: 陶海征(1973—), 男, 博士, 教授。

葛璇(1992—), 男, 博士。

Received date: 2024-03-19.

Revised date: 2024-05-08.

First author: DU Zijuan (1995—), female, Doctoral candidate.

E-mail: 219808@whut.edu.cn

Correspondent author: TAO Haizheng (1973—), male, Ph.D., Professor.

GE Xuan (1992—), male, Ph.D.

E-mail: thz@whut.edu.cn; xuge@bio.aau.dk

为这是网络形成体之间竞争吸引网络修饰体造成的。而对于缺少网络修饰体的 ZIF 玻璃,其结构特性主要依赖于形成体之间的相互作用和拓扑约束,这与传统氧化物玻璃中的混合形成体效应有所不同。关于 ZIF 玻璃的混合金属节点效应鲜有探讨,许多问题尚未得到回答。例如,ZIF 玻璃结构中混合配体和混合金属节点的共同存在,对热学性质等性能的影响以及其变化的结构起源。针对该现状,进一步探索 ZIF 玻璃的混合金属节点效应与其配体组成和结构的依赖关系,有助于为多组分 ZIF 玻璃的结构与功能关联提供新的见解,对于深入理解玻璃中的混合形成体效应和开发新型 MOF 功能玻璃均具有重要意义。

通过对比金属节点 ( $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Co}^{2+}$ ) 在  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Im})_2(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4})$  和  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x(\text{Im})_{1.75}(\text{bIm})_{0.25}(\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62})$  晶体材料中的比例和反应物中比例的差异,发现金属离子  $\text{Zn}^{2+}$  比  $\text{Co}^{2+}$  以更快的速率参与 ZIF 晶体的网络结构形成,进而从 ZIF 形成过程探索了该现象的过程起源。通过  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  高密度非晶相(HDA)和  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  熔融淬冷玻璃(MQG)材料的  $T_g$  的比较,发现拥有混合配体的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  MQG 具有更强的混合金属节点效应强度;进而基于拓扑束缚理论和化学键本质,结合 X 射线全散射分析和计算机模拟,探索了上述现象的结构和化学起源。

## 1 实验

### 1.1 原材料

以六水硝酸锌 [ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%, 分析纯] 作为 Zn 源,以六水硝酸钴 [ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99.99%, 分析纯] 为 Co 源,以咪唑 (ImH,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ , 99.5%, 分析纯) 和苯并咪唑 (bImH,  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ , >98%, 分析纯) 为配体,以 N, N-二甲基甲酰胺 [DMF,  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , >99.9%, 色谱纯] 为溶剂,以上化学试剂均来源于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

### 1.2 ZIF 晶体和玻璃的制备

采用溶剂热法制备  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  晶体<sup>[8]</sup>。首先,按照  $n(\text{Zn}^{2+}+\text{Co}^{2+}) : n(\text{ImH}) = 1.0 : 3.3$  的摩尔比称取 0.45 g ImH,根据 Co 源的初始摩尔比  $x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ,分别称取 Zn 源  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 Co 源  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。将  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解在装有 45 mL DMF 的 100 mL 聚四氟乙烯内衬中,随后在室温搅拌 20 min 获得均匀溶液。称取 0.45 g 的 ImH 加入到内衬中,在

室温搅拌 20 min。将该内衬置于不锈钢反应釜中密封后,依次放入烘箱中,在恒温 130 °C 的条件下反应 72 h。待溶剂热反应结束后,等待反应釜冷却至室温,将其取出并打开,倒掉上层溶剂,收集产物。用适量的 DMF 离心清洗 3 次产物,然后将产物在烘箱中以 100 °C 的温度干燥过夜,最终获得  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  晶体系列样品。

$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  HDA 的制备方法如下<sup>[8]</sup>: 首先称取适量的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  晶体粉末,置于铂金坩埚中,再将坩埚放置在 NETZSCH 公司生产的型号为 STA 449 F1 的差示扫描量热仪(DSC)中,在氩气的气氛条件下,以恒定加热速率 10 °C/min 从 40 °C 升温至 380 °C,随后立即以 10 °C/min 降温至室温,即可获得  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  HDA。

$\text{Zn-ZIF-4}$  MQG 的制备方法如下: 称取适量的  $\text{Zn-ZIF-4}$  晶体粉末,置于铂金坩埚中,再将坩埚放置在 DSC 中,在氩气的气氛 (40 mL/min) 条件下,以恒定加热速率 10 °C/min 从 40 °C 升温至 585 °C,不保温,随后以恒定速率 10 °C/min 降温至室温,即可获得  $\text{Zn-ZIF-4}$  MQG。

与  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  材料的制备过程类似, $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  晶体和  $\text{Zn-ZIF-62}$  MQG 的制备流程和细节见参考文献[9]。

### 1.3 元素含量测试

$\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  样品的 Co 含量由 LEEMAN LABS 公司生产的 Prodigy7 型电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)仪器测定。

使用 Varian 公司生产的 Cary 50 型紫外可见分光光度计(UV-Vis)对  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  样品的 Co 含量进行测试。

### 1.4 样品表征

称取约 15 mg 的  $\text{Zn-ZIF-4}$  MQG 粉末,置于铂金坩埚内,使用 DSC,在氩气气氛(40 mL/min)和升温速率为 10 °C/min 的条件下,测试玻璃样品的  $T_g$ 。 $\text{Zn-ZIF-4}$  MQG 的 X 射线衍射(XRD)谱是在 Bruker 公司生产的 D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪测得。扫描电子显微镜测试(SEM)是在 FEI 公司生产的 QUANTA FEG 450 型场发射环境扫描电镜上进行。

高能同步辐射 X 射线衍射(HEXRD)实验在北京同步辐射装置(BSRF) Beamline 3W1A 上进行,对  $\text{Zn-ZIF-4}$  MQG 和  $\text{Zn-ZIF-62}$  MQG 样品进行 X 射线全散射测试。用于实验的玻璃样品被研磨成均匀的细粉末,而后封装于内径为 1.0 mm 的毛细管中。聚焦的入射 X 射线(光斑尺寸为 0.5 mm×0.5 mm)的波

长  $\lambda$  为 0.206 15 Å, 对应光子能量为 60.143 keV。使用 Kapton 胶带将样品放置在固定支架中, 通过 Mercuri 1717HS 区域探测器收集穿过样品的衍射信号。样品到探测器的衍射距离通过标准 CeO<sub>2</sub> 样品进行校准, 本实验中衍射距离为 201.922 mm。在获取衍射数据时, 采用了 40 s 的曝光时间, 为了防止探测器过曝, 总的曝光过程被分为 4 个独立的通道 (10 s)。利用 FIT2D 程序将 HEXRD 实验采集的衍射图像积分得到原始的波矢 ( $Q$ )–强度曲线,  $Q$  与衍射角  $\theta$  的关系为:  $Q = 4\pi \sin(\theta/\lambda)$ 。而后对  $Q$ –强度曲线进行数据修正, 包括偏振、样品吸收、康普顿散射、多重散射和荧光等, 并利用原子相干散射长度进行归一化散射计算得到全散射结构因子  $S(Q)$ 。实验结构分布函数计算过程请详见参考文献<sup>[15]</sup>。实空间中结构分布函数, 例如对分布函数  $g(r)$ , 可以通过结构因子  $S(Q)$  进行反 Fourier 变换得到,  $r$  为原子之间的平均距离。在本实验中  $S(Q)$  数据范围为 0~18 Å<sup>-1</sup>, 较大的  $Q_{\max}$  保证了  $g(r)$  数据更好的空间分辨率  $\pi/Q_{\max}$ ; 为了抑制截断效应, 在进行反 Fourier 变换时使用 Lorch 函数, 以进一步消除有限的  $Q_{\max}$  影响。

### 1.5 ZIF MQG 结构的计算机模拟

计算中使用的玻璃构型为符合周期性边界条件的 Zn-ZIF-4 和 Zn-ZIF-62 的无序结构超胞<sup>[13]</sup>。这些构型使用最新开发的适用于 ZIF 晶体/玻璃的深度势函数通过经典分子动力学模拟(基于 GPU 加速的 LAMMPS 软件包)得到。模拟快照的可视化通过 VESTA 软件实现。淬冷玻璃的构型通过以下过程获得: 模拟初始构型为晶体结构, 其来源于剑桥晶体学数据库(CSD), 将晶体结构复制得到合适尺寸超胞; 本模拟中 Zn-ZIF-4 包含 3 672 个原子, Zn-ZIF-62 包含 3 996 个原子。之后将晶体超胞置于 -263.15 °C (10 K) 温度下进行结构修正以最小化能量, 随后将其快速升温至 26.85 °C (300 K), 并在此温度下进行较长时间的结构弛豫以获得稳定的能量、体积和温度(正则系统), 而后将弛豫之后的构型缓慢升温至 1226.85 °C (1500 K) 并进行长时间弛豫以消除结构记忆效应。熔体构型通过一个较快的冷却速率 5 °C/ps 淬冷得到玻璃态构型, 该模拟过程细节请参考本团队过往的研究<sup>[13]</sup>。模拟得到的 Zn-ZIF-4 和 Zn-ZIF-62 玻璃构型中原子数密度分别为 0.080 06 和 0.079 08, 与实验值 0.083 37 和 0.082 28 相比<sup>[14]</sup>, 误差小于 4%, 显示出模拟构型对实际结构具有较好的再现性。基于淬冷之后的模拟构型进行结构统计。首先利用三维原子构型计算出模拟结构的静态结构

分布函数, 包括各原子对之间偏对分布函数以及 Faber-Ziman 结构因子计算过程请详见参考文献 [16]; 而后, 为了精确反映出 ZIF 玻璃短程有序结构单元(Zn—N 四面体结构)的有序度变化, 本工作提出利用四面体序参数( $TOP$ )和 Zn—N 键长畸变度来分别量化[ZnN<sub>4</sub>]结构单元在取向序和径向序层面的变化。

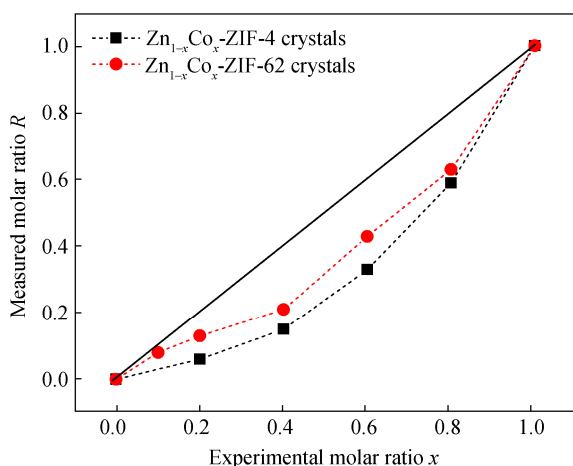
$$TOP = 1 - \frac{3}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 (\cos \varphi_{ij} + \frac{1}{3})^2 \quad (1)$$

式中:  $\cos \varphi_{ij}$  是[ZnN<sub>4</sub>]四面体中 N—Zn—N 键角, 上述计算需要遍历四面体中所有的 6 组键角。如果  $TOP$  的值等于 1, 表示该[ZnN<sub>4</sub>]结构单元为理想完美四面体结构; 反之, 如果  $TOP$  趋于 0, 则表示 Zn 周围的 4 个 N 呈现出随机无序分布。Zn—N 键长畸变度被定义为[ZnN<sub>4</sub>]结构单元内最长的 Zn—N 键与最短 Zn—N 键之间的键长差异。显然, 更加有序的短程序( $TOP$  趋于 1, Zn—N 键长畸变趋于 0), 在拓扑几何角度上更有利于以四面体序重复排列为基本特征的 ZIF 玻璃三维无规网络的形成。

## 2 结果和讨论

### 2.1 金属节点含量分析

图 1 展示了 ZIF 晶体样品中的 Co 的含量,  $x$  和  $R$  分别为溶剂热合成中所使用 Co 的物质的量占 Co+Zn 总量的比值和测试所得到的 Co 的物质的量占 Co+Zn 总量的比值, 实线为起始和终点组成处 Co 摩尔比之间的连线。元素分析结果表明, Zn 和 Co 同时进入了 ZIF 晶体结构中。随着溶剂热前驱体中钴盐含量的增加, Co 在 ZIF 晶体结构中所占的比例也增加(图 1)。值得注意的是, 在 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>-ZIF-4 和 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>-ZIF-62 晶体中, 测得的 Co 的  $R$  均低于  $x$ 。当  $x$  为 0.6 时, 获得的 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>-ZIF-62 晶体中的实际 Co 的  $R$  为 0.43; 而对于 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>-ZIF-4 晶体,  $R$  为 0.33。元素分析的测试结果表明, 在溶剂热反应过程中, 相比于 Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> 以更快的速率进入晶体的网络结构中。在溶剂热反应合成 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>-ZIF-4 或者 Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>-ZIF-62 晶体中, 前驱体金属源(Zn+Co)和配体(Im+bIm)的摩尔比约等于 1.0 : 3.3, 均小于化学组成 [(Zn+Co)/(Im+bIm)<sub>2</sub>] 中的摩尔比 1 : 2, 所以不是由于配体的不足导致 Co 未能完全参与配位反应, 进而导致实际的 Co 含量偏低, 需要结合溶剂热反应过程以对比不同金属离子参与溶剂热反应的速率快慢。



Note:  $R$  is measured molar ratio of Co and Co+Zn;  $x$  is experimental molar ratio of Co and Co+Zn;  $R$  relative error of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  crystals obtained by ICP-OES test is about 1%, and the  $R$  relative error of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  crystals obtained by UV-Vis test is about 5%–10%.

图1  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  和  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  晶体的合成中所使用和测试所得到的 Co 的物质的量占 Co+Zn 总量的比值  
Fig. 1 Molar ratio of the amount of Co used and tested in the synthesis of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  crystals to total amount of Co+Zn

在溶剂热反应过程中, 首先由于溶剂化作用, 先驱体金属盐中的金属离子被 DMF 分子包围, 形成金属溶剂分子簇  $[\text{M}(\text{DMF})_6]^{2+}$ 。之后, 分子簇与溶液中的配体 ImH 分子进行交换, 形成  $[\text{M}(\text{ImH})_y(\text{DMF})_z]$  络合物, 对于与配体配位的金属离子  $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  而言, 优先四配位, 即在络合物中,  $y+z=4$ <sup>[17]</sup>。不同的金属离子与溶剂分子的结合力不同, 具体来说,  $\text{Zn}^{2+}$  与 DMF 的结合能为 3.51 eV,  $\text{Co}^{2+}$  与 DMF 的结合能为 4.67 eV。  $\text{Zn}^{2+}$  与溶剂分子结合力低, 造成金属溶剂分子簇  $[\text{Zn}(\text{DMF})_6]^{2+}$  更不稳定, 容易与配体交换反应<sup>[18]</sup>。因此, 溶剂化的  $\text{Zn}^{2+}$  与配体络合的反应速率加快, 促进反应产物  $[\text{Zn}(\text{ImH})_y(\text{DMF})_z]$  络合物的形成。在弱碱性溶剂 DMF 的作用下, 配体发生去质子化<sup>[19]</sup>, N 原子上的  $\text{H}^+$  电离, 形成 Im, 再与络合物的连接基团和溶剂分子进行交换反应, 形成  $[\text{M}(\text{Im})_2]_h$  低聚物<sup>[17]</sup>。低聚物聚合逐渐扩展形成三维 ZIF 晶体结构, 导致晶核形成<sup>[20]</sup>。随着溶剂热时间的推移, 晶核逐渐聚集成成长为较大的晶体颗粒, 最终获得 ZIF 晶体。研究测试得到, 对于  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$ , 两者与 ImH 形成  $[\text{M}(\text{Im})_2]$  的平衡反应的累积稳定常数分别为 4.40 和 4.89<sup>[21]</sup>, 此平衡常数又称配合物形成常数, 值越大, 说明形成的络合物越稳定<sup>[21]</sup>。因此, 与 Im 形成配合物时,  $\text{Co}^{2+}$  配合物的稳定性比  $\text{Zn}^{2+}$  配合物的稳定性差, 也说明 Co 配位四面体对称性较差<sup>[8]</sup>, 即

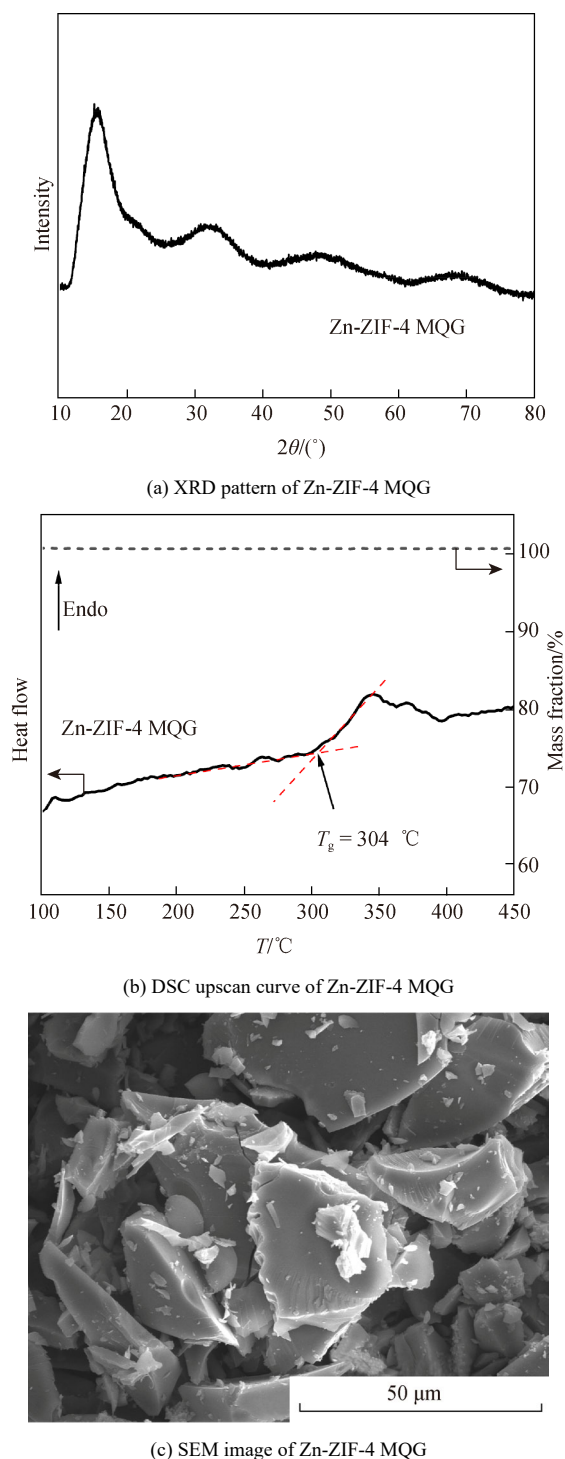
$[\text{Zn}(\text{Im})_2]$  配位四面体更稳定。综上所述, 在相同的溶剂热条件下合成相同配体的 ZIF 晶体时, Zn 与配体分子形成络合物的反应速率更快, Zn 配位四面体对称性更高且更稳定。所以, 不论是在  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  还是在  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  的晶体结构中,  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{Co}^{2+}$  同时竞争配位反应时,  $\text{Zn}^{2+}$  将以更快的速率参与 ZIF 晶体网络结构的形成。

通过对比晶体的元素含量, 发现在同一 Co 化学计量比的反应条件下, 制备得到的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  晶体中的实际 Co 的  $R$  值均高于  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  的  $R$  值, 此时需要考虑不同配体的加入对溶剂热反应形成晶体的影响。与 ImH 相比, 配体 bImH 富含电子且易于质子化<sup>[22]</sup>。在  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  晶体材料的合成过程中, 配体 bImH 的加入加速了去质子化过程, 其强的给电子效应有助于形成金属-配体键, 因此加速了金属离子与配体的配位反应速率。因此,  $\text{Co}^{2+}$  在配体 bImH 的作用下配位反应速率较快, 导致与单一配体 ImH 的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  相比,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  晶体的实际  $R$  值更高且更接近于  $x$ 。

## 2.2 配体变化对 $T_g$ 金属节点效应的影响

根据已知的 DSC 结果<sup>[8]</sup>, Zn-ZIF-4 晶体熔融峰的结束温度(定义为熔点)为 578 °C。从熔点开始继续对其进行升温直到 585 °C 的过程中不会出现质量损失, 所以, 通过对 Zn-ZIF-4 晶体在 585 °C 时进行熔融淬冷, 可以获得 Zn-ZIF-4 MQG 材料。对 Zn-ZIF-4 MQG 的物相、形貌和热学性质进行分析, 图 2a 显示出了宽泛的 XRD 峰, 表明 Zn-ZIF-4 MQG 为非晶材料。对 Zn-ZIF-4 MQG 进行热分析, 由图 2b 可见, Zn-ZIF-4 MQG 具有明显的玻璃转变行为, 根据切线法测得的  $T_g$  为 304 °C。图 2c 为 Zn-ZIF-4 MQG 的 SEM 照片, 从样品上能观察到玻璃断裂时形成的贝壳状条纹。以上结果均表明, 对 Zn-ZIF-4 晶体在 585 °C 温度条件下进行熔融淬冷, 获得的 Zn-ZIF-4 MQG 材料为稳定的玻璃相。图 3 为  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  HDA 和  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  MQG 的  $T_g$  测试结果的对比图, 其中点线代表玻璃起始和终点组成处  $T_g$  之间的连线和  $T_g$  随测试摩尔比  $R$  的变化规律。根据本团队的研究结果<sup>[8]</sup>, 当  $R \geq 0.59$  时,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  晶体的熔融过程中出现质量损失, 这意味着熔融和分解同时进行, 熔融结束冷却后得到的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  MQG 可能为金属碳氮材料和玻璃相的混合相。根据势能图谱,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  HDA 和  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  MQG 位于同一高度位置, 表明拓

扑结构相似<sup>[23]</sup>, 可用  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4 HDA}$  的  $T_g$  的变化规律类比于  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4 MQG}$  的  $T_g$  的变化规律。

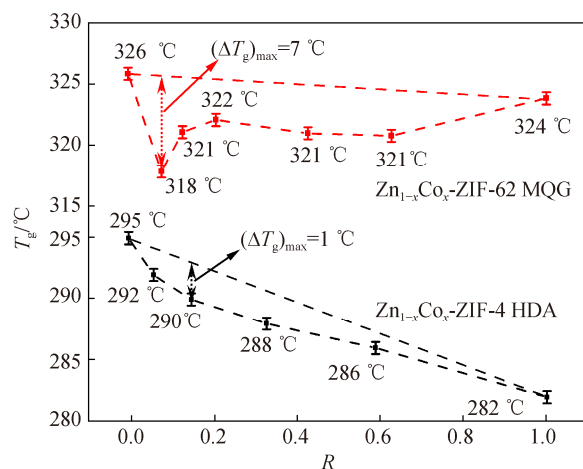


Note: Zn-ZIF-4 MQG is Zn-ZIF-4 melt-quenched glass;  $T_g$  is glass transition temperature.

图 2  $\text{Zn-ZIF-4} [\text{Zn}(\text{Im})_2]$  MQG 的物相、 $T_g$  及形貌  
Fig. 2 Phase,  $T_g$  and morphology of  $\text{Zn-ZIF-4} [\text{Zn}(\text{Im})_2]$  MQG

由图 3 可见, 不论在单一金属节点还是在混合

金属节点的 ZIF 玻璃材料中,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62 MQG}$  的  $T_g$  均高于  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4 HDA}$  的  $T_g$ ; 例如  $\text{Zn-ZIF-62 MQG}$  ( $T_g=326^\circ\text{C}$ ) 高于  $\text{Zn-ZIF-4 HDA}$  ( $T_g=295^\circ\text{C}$ )。随着 Co 的加入,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62 MQG}$  和  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4 HDA}$  的  $T_g$  均出现负的非线性偏离, 这表明了混合金属节点效应的存在<sup>[8-9]</sup>。对于  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4 HDA}$ , 从  $R=0$  到  $R=1$ , 其  $T_g$  从  $295^\circ\text{C}$  降低到  $282^\circ\text{C}$ , 即  $\text{Zn-ZIF-4 HDA}$  的  $T_g$  比  $\text{Co-ZIF-4 HDA}$  的  $T_g$  高  $13^\circ\text{C}$ ; 随着结构中钴含量的降低, ZIF-4 玻璃的  $T_g$  是单调降低的。对于  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$ , 单一 Zn 金属节点的 ZIF-62 MQG 的  $T_g$  为  $326^\circ\text{C}$ , 与以 Co 作为金属节点的 ZIF-62 MQG 的  $T_g$  ( $324^\circ\text{C}$ ) 相差仅有  $2^\circ\text{C}$ , 差别不大。虽然 2 种 ZIF 玻璃的  $T_g$  随  $R$  均表现出负的相关性, 但是在  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62 MQG}$  中,  $T_g$  不是随着  $R$  的增加而单调降低的。具体来说, 当  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62 MQG}$  中的 Zn 金属节点被微量 Co 取代时, 此时  $R$  为 0.08,  $T_g$  从  $326^\circ\text{C}$  大幅降至  $318^\circ\text{C}$ , 下降幅度为  $8^\circ\text{C}$ 。当  $R$  增加到 0.21 时,  $T_g$  升高到  $322^\circ\text{C}$ 。随着玻璃结构中的  $\text{Co}^{2+}$  逐渐取代  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $R$  逐渐增加 ( $> 0.21$ ),  $T_g$  表现出略微降低随后逐渐升高的趋势。



Note: Error of the instrument in measuring temperature is  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ .

图 3  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4 HDA}$  和  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62 MQG}$  的  $T_g$  随  $R$  的变化曲线

Fig. 3 Molar ratio  $R$  dependence of  $T_g$  for  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4 HDA}$  and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62 MQG}$

对于  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  和  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  玻璃, 混合金属节点对  $T_g$  的影响效果各不相同, 此处用  $(\Delta T_g)_{\max}$  表示 ZIF 玻璃的混合金属节点效应强度, 即  $T_g$  出现混合金属节点效应偏离直线位置处的最大数值。从图 3 可以看出,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62 MQG}$  的  $(\Delta T_g)_{\max}$  约为  $7^\circ\text{C}$ , 出现在组分  $R=0.08$  的混合金属

节点玻璃材料中;当  $R=0.15$  时,此时  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  HDA 的  $(\Delta T_g)_{\max}$  值最大,约为  $1^\circ\text{C}$ 。以上结果表明,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  MQG 的混合金属节点效应强度高于  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  HDA 的混合金属节点效应强度,预示着混合金属节点效应对  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  玻璃结构的影响大于对  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  玻璃结构的影响。

### 2.3 ZIF-4 和 ZIF-62 玻璃 $T_g$ 的对比分析

以  $\text{Zn-ZIF-4}$  为例,由图 4a 可见,每个 Zn 原子与 4 个 Im 配体配位,组成了  $[\text{ZnN}_4]$  配位四面体。该结构单元相互连接,组装扩展成  $\text{Zn-ZIF-4}$  晶体的三维框架结构。如图 4b 所示<sup>[24]</sup>,  $\text{Zn-ZIF-4}$  晶体表现出长程有序性。在加热过程中,  $\text{Zn-ZIF-4}$  晶体经历去溶剂化和多非晶相变,结构中的  $\text{M-N}$  键可能发生重构进而无序化,随后通过冷却,  $\text{Zn-ZIF-4}$  HDA 液体的无序结构得到保留,最终获得  $\text{Zn-ZIF-4}$  HDA, 该玻璃的结构如图 4c 所示<sup>[25]</sup>。研究表明<sup>[1]</sup>,

$\text{Zn-ZIF-62}$  和  $\text{Zn-ZIF-4}$  的晶体结构均为  $Pbca$  空间群,晶体的拓扑构型相同,均为  $\text{cag}$ 。  $\text{Zn-ZIF-62}$  晶体是一种混合配体 ZIF 材料,如图 4d 和图 4e<sup>[26]</sup>所示。  $\text{Zn-ZIF-62}$  晶体在加热过程经历去溶剂和熔融,淬冷后得到  $\text{Zn-ZIF-62}$  MQG, 结构如图 4f 所示<sup>[27]</sup>。在  $\text{Zn-ZIF-4}$  HDA 结构中,有机配体仅为 Im, 而  $\text{Zn-ZIF-62}$  MQG 是一种混合配体玻璃材料。在  $\text{Zn-ZIF-62}$  MQG 的四面体结构单元中,每个 Zn 原子分别与 4 个配体配位,其中包括 3 个 Im 配体,另外一个配体可能为 Im 或者 bIm。  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  HDA 和  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  MQG 的电子结构和键合性质与其晶体较为相似,因为 2 种玻璃的短程结构单元也是由中心金属节点离子  $\text{Zn}^{2+}/\text{Co}^{2+}$  连接有机配体构成的配位四面体,共角的  $[\text{MN}_4]$  四面体单元相互连接构成了玻璃的三维网络。ZIF 玻璃的结构也是由配位键所主导的,但具有长程无序性。

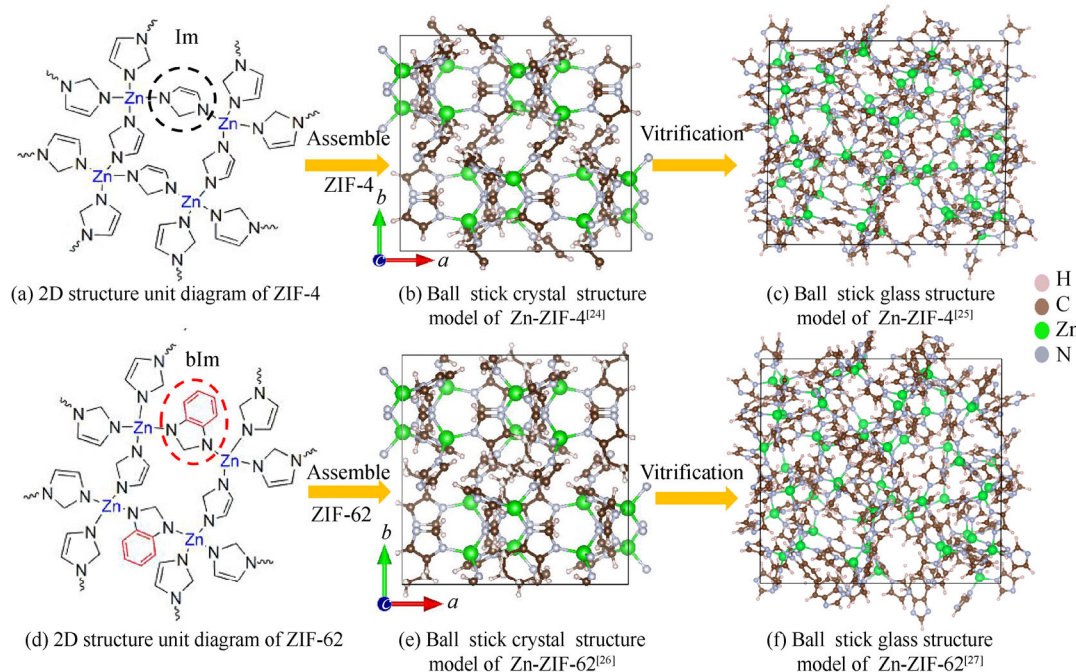


图 4 ZIF 的结构单元和球棍模型示意图<sup>[24-27]</sup>

Fig. 4 Structure unit diagrams and ball stick models of ZIF<sup>[24-27]</sup>

根据温度依赖拓扑束缚理论<sup>[28]</sup>,玻璃的  $T_g$  主要由刚性束缚数和束缚强度(键强)决定。因此,可以通过比较网络结构中的束缚强度和网络结构束缚数量以解释不同配体 ZIF 玻璃的  $T_g$  差异。Yang 等<sup>[29]</sup>的模拟研究显示,对于比 Im 更复杂的有机配体,例如 bIm 或者 5-甲基苯并咪唑,其苯环会带来额外的键对,进而导致混合有机配体的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  玻璃比单一配体的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  玻璃网络总的拓扑束缚数量更高,从而造成前者的  $T_g$  更高。根据 Frentzel-

Beyme 等<sup>[7]</sup>研究报道,相比于 Im, bIm 给电子效应更强且空间位阻更大,随着网络结构中配体 bIm 含量的增加,会导致 N 原子的平均等效各向同性位移参数( $U_{\text{eq}}^{\text{N}}$ )降低。这意味着  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  结构中的 N 原子的振动幅度小于  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  结构中的 N 原子的振动幅度,表明  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  结构中金属节点与配体 ( $\text{M-N}\cdots\text{N-M}$ ) 连接的稳定性增加。即对于相同金属离子组分的 ZIF 玻璃,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  玻璃结构的键强高于  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  玻璃结构的键

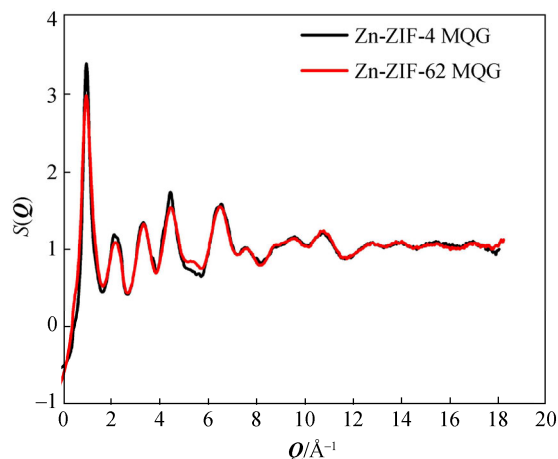
强, 由此也将产生引起  $T_g$  增加的另外一个因素, 即束缚强度。综上所述, 更高的束缚强度和更多的束缚数 2 种因素共同造成了  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  玻璃的  $T_g$  高于  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  玻璃的  $T_g$ 。

#### 2.4 节点金属混合效应的结构起源

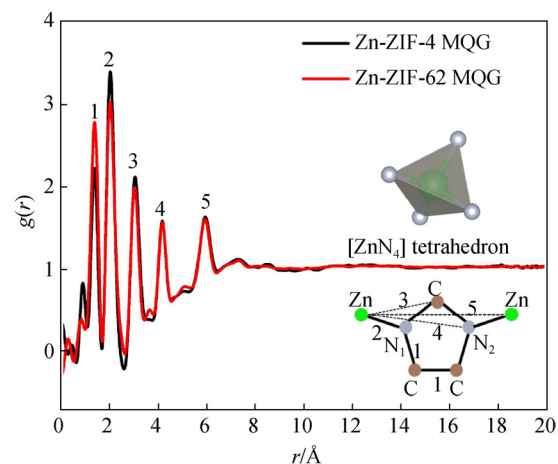
与  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  HDA 相比, 网络结构中金属节点的变化对  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  MQG 的  $T_g$  的影响程度更大, 即混合金属节点效应强度  $(\Delta T_g)_{\max}$  更高。根据 Yu 等<sup>[30]</sup>模拟结果, 硅酸盐氧化物玻璃中混合阳离子效应来源于不同阳离子半径差异导致其周围局域配位结构的“错配”, 结构的错配导致了玻璃网络中出现“内应力”, 进而影响了玻璃的热稳定性和机械性质等性能表现。类比到 ZIF 玻璃中, 混合金属节点效应可能与 ZIF 玻璃中金属节点周围的局域配位结构息息相关, 该局域结构越容易被改变,  $(\Delta T_g)_{\max}$  可能表现更大, 反之亦然。为了理解 2 种 ZIF 玻璃混合金属节点效应强度的差异, 可以从  $\text{Zn-ZIF-4}$  MQG 和  $\text{Zn-ZIF-62}$  MQG 本体网络的静态结构出发加以分析。通过 HEXRD 实验得到  $\text{Zn-ZIF-4}$  MQG 和  $\text{Zn-ZIF-6}$  MQG 样品的结构因子  $S(Q)$  函数, 如图 5a 所示。2 个样品的结构因子函数  $S(Q)$  中都未观察到尖锐的衍射峰, 表明了  $\text{Zn-ZIF-4}$  MQG 和  $\text{Zn-ZIF-62}$  MQG 的非晶特性<sup>[6]</sup>。与 ZIF-62 玻璃相比, ZIF-4 玻璃  $S(Q)$  结果中的第一尖锐衍射峰(FSDP)的强度略高。根据 Shi 等<sup>[31]</sup>的模型可知, 如果将  $\text{Zn-ZIF-4}$  和  $\text{Zn-ZIF-62}$  简单近似为四面体序系统,  $\text{Zn-ZIF-4}$  玻璃的四面体网络单元更加有序。同时 FSDP 的半峰宽(FWHM)也更小, 这说明在  $\text{Zn-ZIF-4}$  玻璃中, 准周期相干长度  $2\pi/\text{FWHM}$  比  $\text{Zn-ZIF-62}$  玻璃更大, 这意味着  $\text{Zn-ZIF-4}$  玻璃网络拥有更丰富的中程序结构。

图 5b 给出了 2 种 ZIF 玻璃的实空间对分布函数  $g(r)$ , 其通过将  $S(Q)$  进行反 Fourier 变换得到。从  $g(r)$  结果可以看出,  $\text{Zn-ZIF-4}$  MQG 和  $\text{Zn-ZIF-62}$  MQG 2 种材料的  $g(r)$  在 6 Å 内均呈现出 6 个主要的峰。具体来说, 鉴于在高分 X 射线衍射实验中, 与 H 相关的原子对相互作用很弱, 所以将峰位约 0.9 Å 的峰归为“诡峰”。 $[\text{ZnN}_4]$  配位四面体咪唑环中 C—C/C—N 原子间的连接信号为在峰值位置约为 1.4 Å 的峰 1<sup>[32]</sup>。 $g(r)$  中峰 2 的峰值位置约为 2.0 Å, 主要来自于 Zn—N<sub>1</sub> 键的贡献, Zn—C、Zn—N<sub>2</sub> 和 Zn—Zn 原子之间的平均距离分别为 3.0 Å (峰 3)、4.2 Å (峰 4) 和 6.0 Å (峰 5)<sup>[32]</sup>。这也表明在熔融淬冷后获得的  $\text{Zn-ZIF-4}$  MQG 和  $\text{Zn-ZIF-62}$  MQG 的结构中, 短程单元  $[\text{ZnN}_4]$  配位四面体中咪唑环以及周围咪唑

环与 Zn 原子之间的连接得到保留<sup>[1, 23]</sup>。值得注意的是, 如图 5b 所示, 与  $\text{Zn-ZIF-4}$  MQG 相比,  $\text{Zn-ZIF-62}$  MQG 的 2 个峰, 即反映 Zn—N<sub>1</sub> 和 Zn—C 原子之间的相互作用的峰 1 和峰 2, 其半峰宽均变大。这说明在  $\text{Zn-ZIF-62}$  MQG 中, 由于 Zn 原子周围的短程序局域结构(包括 Zn—N 和 Zn—C 的相互作用)更加混乱, 从而使其网络结构表现出更高的无序度<sup>[6]</sup>。



(a) X-ray total scattering structure factors  $S(Q)$  of  $\text{Zn-ZIF-4}$  MQG and  $\text{Zn-ZIF-62}$   $[\text{Zn}(\text{Im})_{1.75}(\text{bIm})_{0.25}]$  MQG



(b) Pair distribution functions  $g(r)$  of  $\text{Zn-ZIF-4}$  MQG and  $\text{Zn-ZIF-62}$  MQG

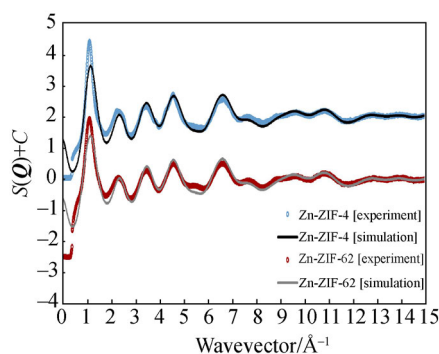
Note:  $Q$  is the wave vector value;  $r$  is the average distance between atoms.

图 5 ZIF MQG 的 X 射线全散射结构因子和对分布函数  
Fig. 5 X-ray total scattering structure factors and pair distribution functions of ZIF MQG

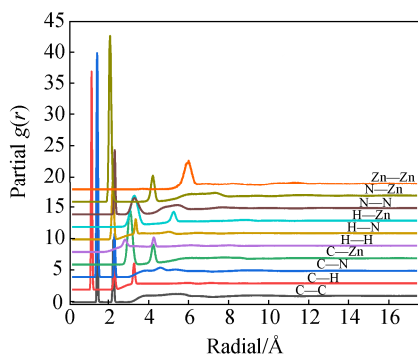
图 6a 为通过分子动力学模拟给出的  $S(Q)$  函数, 模拟得到的结果与实验结果有很好的可比性。实验和模拟最大的偏差集中于  $S(Q)$  的 FSDP 附近, 这说明模拟和实验结构相比, 中程有序尺度上原子排布存在差异<sup>[31, 33]</sup>。通过对比, 可以看出玻璃的实验获得的 FSDP 强度高于模拟结构, 表明实验获得结构的中程有序度更强<sup>[15]</sup>。上述实验和模拟玻璃结构的差异可

能来源于相差巨大的冷却热历史。利用分子动力学模拟得到的 Zn-ZIF-4 和 Zn-ZIF-62 的无序玻璃构型, 计算得到 10 组原子对的偏分布函数, 如图 6b 和图 6c 所示。依据 Zn—N 的偏分布函数结果, 确定其第一壳层的截断距离范围为 1.6~2.6 Å。基于此截断距离范围, 统计获得 2 种玻璃中  $[\text{ZnN}_4]$  的 TOP 和 Zn—N 键长畸变度结构参数, 对结构中  $[\text{ZnN}_4]$  配位四面体的无序程度进行定量分析, 计算结果如图 7 所示。在图 7a 和图 7b 中, 横坐标代表  $[\text{ZnN}_4]$  四面体序 TOP, TOP 值越接近 1, 表示  $[\text{ZnN}_4]$  配位四面体越接近正四面体; 反之, TOP 值越小, 表明四面体中原子取向有序度越低<sup>[34]</sup>。图 7a 和图 7b 中的纵坐标为 Zn—N 键长畸变度, 指  $\text{ZnN}_4$  配位四面体中最长与最短 Zn—N 键的差值, 该畸变度值越大, 表明  $[\text{ZnN}_4]$  四面体径向有序度越低<sup>[34]</sup>。由图 7c 可见, Zn-ZIF-4 MQG 中四面体序 TOP 值(0.936)比 Zn-ZIF-62 MQG 的 TOP 值(0.927)大, 且 Zn-ZIF-4 MQG 中 TOP 的方差为 0.097, 小于 Zn-ZIF-62 MQG 中 TOP 的方差(0.128), 这表明 Zn-ZIF-62 MQG 中的四面体原子取向有序度比 Zn-ZIF-4 MQG 中略低。由图 7d 可见,

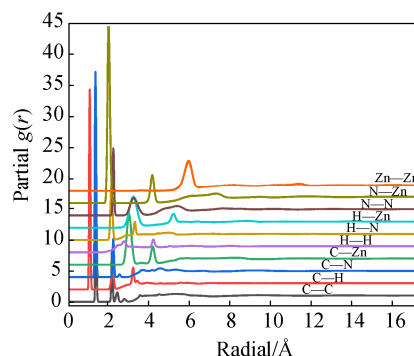
Zn-ZIF-62 MQG 配位四面体中的 Zn—N 键长畸变度(0.231)高于 Zn-ZIF-4 MQG 的 Zn—N 键长畸变度(0.198), 表明相比于 Zn-ZIF-4 MQG, Zn-ZIF-62 MQG 中的 Zn—N 键长分布更不均匀。与 Zn-ZIF-4 MQG 相比, 以上 2 个结构参数的计算结果均反映了 Zn-ZIF-62 MQG 结构中最小结构单元  $[\text{ZnN}_4]$  四面体的原子排布无序程度更高, 这与  $S(Q)$  结果中 FSDP 的强度差异相呼应。这也意味着在 Zn-ZIF-62 MQG 网络结构中, Zn 原子周围的有机基团分布混乱度更高, 这是因为 Zn-ZIF-62 玻璃结构中的独特配体 bIm 的存在所造成的。当金属离子  $\text{Co}^{2+}$  进入到网络结构中占据  $\text{Zn}^{2+}$  位点, 此时金属离子间的替代扰动, 也会加剧 Zn-ZIF-62 MQG 的  $[\text{MN}_4]$  四面体原子排布无序程度。与 Zn-ZIF-4 MQG 相比, Zn-ZIF-62 MQG 的最小结构单元无序程度更高, 意味着其在被外来金属离子替代时结构更为灵活和敏感, 从而导致  $(\Delta T_g)_{\max}$  更高。bIm 的存在增强了混合金属节点效应对  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62 MQG}$  的  $T_g$  的影响, 这与实验中观察到的  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62 MQG}$  的混合金属节点效应强度  $(\Delta T_g)_{\max}$  更高的规律是一致的。



(a) Comparison of the structure factors obtained by diffraction experiment and molecular dynamics simulation for Zn-ZIF-4 MQG and Zn-ZIF-62 MQG



(b) Partial pair distribution functions  $g(r)$  of atom pairs in Zn-ZIF-4 MQG. All curves were offset for better visual clarity.

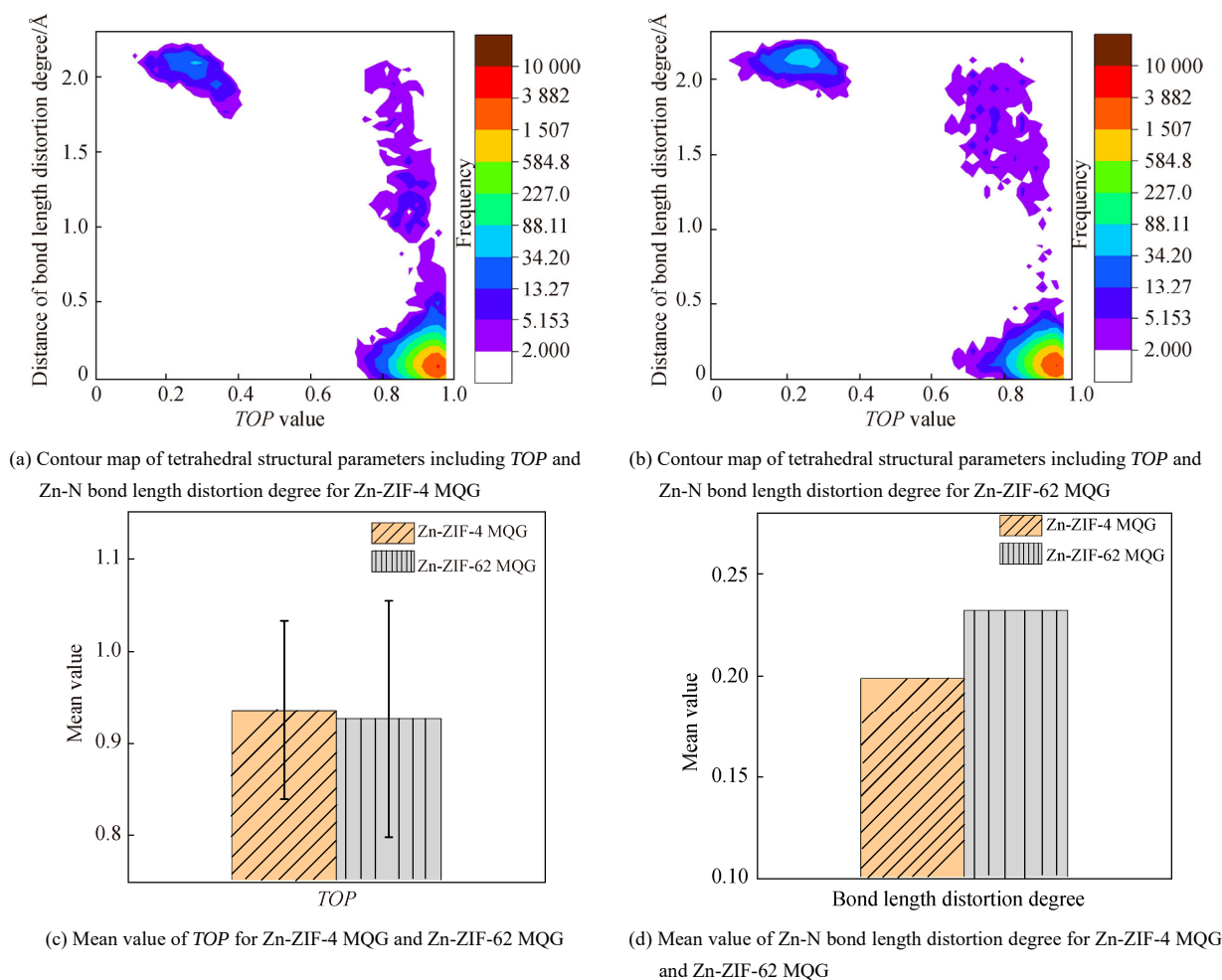


(c) Partial pair distribution functions  $g(r)$  of atom pairs in Zn-ZIF-62 MQG. All curves were offset for better visual clarity.

Note: C is offset.

图 6 ZIF MQG 的 X 射线结构因子衍射结果及其各原子对的偏对分布函数

Fig. 6 X-ray structural factor diffraction results and their partial distribution functions for each atomic pair of ZIF MQG



Note: TOP is tetrahedral order parameter; The error bars in mean value of TOP for Zn-ZIF-4 MQG and Zn-ZIF-62 MQG in fig. 7(c) are 0.097 and 0.128, respectively.

图 7 ZIF MQG 四面体结构参数的等高线图及其平均值

Fig. 7 Contour maps and mean values of tetrahedral structural parameters for ZIF MQG

### 3 结论

单一配体或者混合配体的 ZIF 晶体溶剂热反应过程中,  $\text{Zn}^{2+}$  比  $\text{Co}^{2+}$  以更快的速率参与 ZIF 晶体网络结构的形成。根据 ZIF 晶体溶剂热反应机理, 该现象的发生是由于  $\text{Zn}^{2+}$  与配体形成络合物的反应速率更快, 且  $\text{Zn}^{2+}$  与配体形成的配位四面体结构更稳定。通过分析  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  和  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  的晶体金属离子含量的变化规律, 发现与单一配体  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  相比, 混合配体  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  晶体中实际的  $R$  更接近于  $x$ ; 该现象应归因于更强给电子特性 bIm 配体增加了  $\text{Co}^{2+}$  的配位反应速率。此外, 发现混合配体  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  MQG 比单一配体  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  HDA 的  $T_g$  高 ( $\text{Zn-ZIF-62}$  MQG 的  $T_g$  比  $\text{Zn-ZIF-4}$  HDA 的  $T_g$  高  $31^\circ\text{C}$ ,  $\text{Co-ZIF-62}$  MQG 的  $T_g$  比

$\text{Co-ZIF-4}$  HDA 的  $T_g$  高  $42^\circ\text{C}$ ), 将上述现象归因于配体 bIm 增加了  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  MQG 网络的拓扑束缚数量和束缚强度。基于  $T_g$  随  $R$  的非线性变化规律, 与  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-4}$  HDA 相比, 混合配体  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{-ZIF-62}$  MQG 的混合金属节点效应强度  $(\Delta T_g)_{\max}$  更强。结合 ZIF 玻璃 X 射线全散射实验和计算机模拟分析, 发现与  $\text{Zn-ZIF-4}$  玻璃相比,  $\text{Zn-ZIF-62}$  玻璃的结构单元  $[\text{ZnN}_4]$  四面体的原子排布无序程度更高, 这是由于空间位阻高且给电子能力更强的 bIm 造成的。这也预示了  $\text{Zn-ZIF-62}$  MQG 的 Zn 金属节点周围的局域配位结构更容易受到  $\text{Co}^{2+}$  的进入影响, 由此增强了混合金属节点效应对  $\text{Zn-ZIF-62}$  MQG 的  $T_g$  的影响。Co 的替换如何动态改变 ZIF 玻璃中短程序结构排布的重组是下阶段亟待解决的核心挑战之一, 未来的研究将继续深入探索并揭示这一现象背后的机制。

## 参考文献:

- [1] MADSEN R S K, QIAO A, SEN J, et al. Ultrahigh-field  $^{67}\text{Zn}$  NMR reveals short-range disorder in zeolitic imidazolate framework glasses[J]. *Science*, 2020, 367(6485): 1473–1476.
- [2] YIN Z, ZHAO Y B, ZENG M H. Challenge, advance and emerging opportunities for metal-organic framework glasses: From dynamic chemistry to material science and noncrystalline physics[J]. *Acta Chim Sin*, 2023, 81(3): 246.
- [3] LIN R J, LI X M, KRAJNC A, et al. Mechanochemically synthesised flexible electrodes based on bimetallic metal-organic framework glasses for the oxygen evolution reaction[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61(4): e202112880.
- [4] GAO C W, JIANG Z J, QI S B, et al. Metal-organic framework glass anode with an exceptional cycling-induced capacity enhancement for lithium-ion batteries[J]. *Adv Mater*, 2022, 34(10): e2110048.
- [5] ALI M A, REN J J, ZHAO T Y, et al. Broad mid-infrared luminescence in a metal-organic framework glass[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(7): 12081–12087.
- [6] FRENTZEL-BEYME L, KOŁODZEISKI P, WEIB J B, et al. Quantification of gas-accessible microporosity in metal-organic framework glasses[J]. *Nat Commun*, 2022, 13(1): 7750.
- [7] FRENTZEL-BEYME L, KŁOB M, KOŁODZEISKI P, et al. Melttable 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.
- [8] 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.
- [9] MADSEN R S K, STEPNIEWSKA M, YANG Y J, et al. Mixed metal node effect in zeolitic imidazolate frameworks[J]. *RSC Adv*, 2022, 12(17): 10815–10824.
- [10] ZIELNIOK D, CRAMER C, ECKERT H. Structure/property correlations in ion-conducting mixed-network former glasses: solid-state NMR studies of the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ [J]. *Chem Mater*, 2007, 19(13): 3162–3170.
- [11] LIU H, YOUNGMAN R E, KAPOOR S, et al. Nano-phase separation and structural ordering in silica-rich mixed network former glasses[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20(23): 15707–15717.
- [12] SMEDSKJAER M M, MAURO J C, YUE Y Z. Cation diffusivity and the mixed network former effect in borosilicate glasses[J]. *J Phys Chem B*, 2015, 119(23): 7106–7115.
- [13] DU T, LI S W, GANISSETTI S, et al. Deciphering the controlling factors for phase transitions in zeolitic imidazolate frameworks[J]. *Natl Sci Rev*, 2024, 11(4): 1–13.
- [14] 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.
- [15] GE X, XU J, HU Q D, et al. Inhibiting effect of heterogeneous cations aggregation enhanced by oxygen deficiency on glass formation of  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  melts[J]. *J Am Ceram Soc*, 2021, 104(12): 6207–6226.
- [16] GE X, LAI P, SHI C, et al. Immiscibility in binary silicate liquids: Insight from ab initio molecular dynamics simulations[J]. *Phys Rev B*, 2024, 109, 174215.
- [17] YEUNG H H M, SAPNIK A F, MASSINGBERD-MUNDY F, et al. Control of metal-organic framework crystallization by metastable intermediate pre-equilibrium species[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58(2): 566–571.
- [18] BROZEK C K, BELLAROSA L, SOEJIMA T, et al. Solvent-dependent cation exchange in metal-organic frameworks[J]. *Chemistry*, 2014, 20(23): 6871–6874.
- [19] YU Y, QIAO A, BUMSTEAD A M, et al. Impact of 1-methylimidazole on crystal formation, phase transitions, and glass formation in a zeolitic imidazolate framework[J]. *Cryst Growth Des*, 2020, 20(10): 6528–6534.
- [20] LEWIS A, BUTT F S, WEI X M, et al. Crystallization and phase selection of zeolitic imidazolate frameworks in aqueous cosolvent systems: The role and impacts of organic solvents[J]. *Results Eng*, 2023, 17: 100751.
- [21] BARSZCZ B, HODOROWICZ S A, STADNICKA K, et al. A comparison of the coordination geometries of some 4-methylimidazole-5-carbaldehyde complexes with Zn(II), Cd(II) and Co(II) ions in the solid state and aqueous solution[J]. *Polyhedron*, 2005, 24(5): 627–637.
- [22] SHILLITO G E, RAU S, KUPFER S. Plugging the  $^3\text{MC}$  sink in  $\text{Ru}^{\text{II}}$ -based photocatalysts[J]. *ChemCatChem*, 2023, 15(4): e202201489.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] ADHIKARI P, XIONG M, LI N, et al. Structure and electronic properties of a continuous random network model of an amorphous zeolitic imidazolate framework (a-ZIF)[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(28): 15362–15368.
- [26] BANERJEE R, PHAN A, WANG B, et al. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to  $\text{CO}_2$  capture[J]. *Science*, 2008, 319(5865): 939–943.
- [27] XIONG M, ZHAO X J, YIN G C, et al. Unravelling the effects of linker substitution on structural, electronic and optical properties of amorphous zeolitic imidazolate frameworks-62 (a-ZIF-62) glasses: A DFT study[J]. *RSC Adv*, 2020, 10(24): 14013–14024.
- [28] SMEDSKJAER M M, MAURO J C, YOUNGMAN R E, et al. Topological principles of borosilicate glass chemistry[J]. *J Phys Chem B*, 2011, 115(44): 12930–12946.
- [29] YANG Y J, WILKINSON C J, LEE K H, et al. Prediction of the glass transition temperatures of zeolitic imidazolate glasses through topological constraint theory[J]. *J Phys Chem Lett*, 2018, 9(24): 6985–6990.
- [30] YU Y T, WANG M Y, SMEDSKJAER M M, et al. Thermometer effect: Origin of the mixed alkali effect in glass relaxation[J]. *Phys Rev Lett*, 2017, 119(9): 095501.
- [31] SHI R, TANAKA H. Distinct signature of local tetrahedral ordering in the scattering function of covalent liquids and glasses[J]. *Sci Adv*, 2019, 5(3): eaav3194.
- [32] ZHOU C, STEPNIEWSKA M, LONGLEY L, et al. Thermodynamic features and enthalpy relaxation in a metal-organic framework glass[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20(27): 18291–18296.
- [33] SALMON P S. Real space manifestation of the first sharp diffraction peak in the structure factor of liquid and glassy materials[J]. *Proc R Soc Lond A*, 1994, 445(1924): 351–365.
- [34] TANAKA H, TONG H, SHI R, et al. Revealing key structural features hidden in liquids and glasses[J]. *Nat Rev Phys*, 2019, 1: 333–348.

## Node Metal Mixing Effect on Glass Transition Temperature of Metal–Organic Framework Materials

DU Zijuan<sup>1</sup>, GE Xuan<sup>2,3</sup>, QIAO Ang<sup>1,4</sup>, SHI Caijuan<sup>5</sup>, DU Tao<sup>3</sup>, YUE Yuanzheng<sup>3</sup>, TAO Haizheng<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai Key Laboratory of Materials Laser Processing and Modification, Shanghai 200240, China; 3. Department of Chemistry and Bioscience, Aalborg University, Aalborg DK-9220, Denmark; 4. Wuhan University of Technology Advanced Engineering Technology Research Institute of Zhongshan City, Zhongshan 528437, Guangdong, China; 5. Beijing Synchrotron Radiation Facility, Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

### Extended Abstract

**Introduction** Zeolitic imidazolate framework (ZIF) material is a subset of metal-organic framework (MOF) materials with a structure similar to zeolite. Its basic structural unit is the  $[\text{MN}_4]$  tetrahedron formed by the coordination bond between transition metal center ions M (Co, Zn, etc.) and imidazole anions (Im,  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2^-$ ) and their derivatives. Among them, ZIF-62  $[\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2]_{2-n}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2)_n$  and ZIF-4  $[\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2)_2]$  crystals can melt and form glasses before decomposition, which are widely used as basic research objects for MOF vitrification. For ZIF-62 and ZIF-4 glasses, changes in metal nodes can cause changes in the local coordination structure, including bond length and tetrahedral symmetry. This could further result in non-linear variations in properties such as glass transition temperature ( $T_g$ ), which is known as a mixed-metal node effect. The impact of the coexistence of mixed ligands and metal nodes in ZIF structure on thermal properties and their structural origins is not elucidated. Therefore, a further exploration of the node metal mixing effect in ZIF glasses and its dependence on the ligand composition and structure can provide some insights into the relationship between the structure and performances of multi-component ZIF glasses. It is also of great significance to clarify the mixed former effect in inorganic glass and develop novel functional MOF glasses. In this study, the effect of ligand changes on the central metal node content and  $T_g$  of ZIF-4 and ZIF-62 glasses were discussed. In addition, the structural origin about the difference in mixed-metal node effect strength  $[(\Delta T_g)_{\max}]$  between ZIF-4 glass and ZIF-62 glass was also analyzed.

**Methods** ZIF-4/62 crystals and ZIF-4/62 melt-quenched glass (MQG) were prepared by solvothermal and melt-quenching methods, respectively. The  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x$ -ZIF-4 high-density amorphous phase (HDA) was prepared by differential scanning calorimetry instruments. The cobalt contents of bimetallic ZIF-4 samples were characterized by inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy. The cobalt contents in bimetallic ZIF-62 samples were determined by ultraviolet-visible spectroscopy. The atomic structures of Zn-ZIF-4 MQG and Zn-ZIF-62 MQG were characterized by high energy synchrotron X-ray diffraction measurements. The total scattering structure factor  $S(\mathbf{Q})$  and pair distribution function  $g(r)$  were calculated based on the diffraction data. The in-house written code developed was used to calculate the structural parameters of MQG, i.e., the partial pair distribution functions of atom pairs, simulated total structure factor,  $[\text{ZnN}_4]$  tetrahedral order parameter ( $TOP$ ), and Zn-N bond length distortion degree.

**Results and discussion** According to the results of elemental analysis, the measured cobalt molar ratio ( $R$ ) in the ZIF-4 and ZIF-62 crystals is lower than the initial one ( $x$ ). Compared with the single-ligand ZIF-4 crystals,  $R$  in the mixed-ligand ZIF-62 crystals is closer to  $x$ . This is due to the different coordination reaction rates between different metal ions and ligands. Also, the  $T_g$  of the mixed-ligand ZIF-62 MQG is higher than that of the single-ligand ZIF-4 HDA. For instance, the  $T_g$  of Zn-ZIF-62 MQG is 31 °C higher than that of Zn-ZIF-4 HDA, and the  $T_g$  of Co-ZIF-62 MQG is 42 °C higher than that of Co-ZIF-4 HDA. These phenomena can be due to the presence of the bIm ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2^-$ ) ligand in ZIF-62 MQG. Based on the nonlinear variation of  $T_g$  with  $R$ , the mixed-metal node effect strength  $[(\Delta T_g)_{\max}]$  of ZIF-62 MQG is greater than that of ZIF-4 HDA. Specifically, the  $(\Delta T_g)_{\max}$  of ZIF-62 MQG is 7 °C, which is greater than the  $(\Delta T_g)_{\max}$  of about 1 °C for ZIF-4 HDA.

The comparison in total scattering structure factors  $S(\mathbf{Q})$  shows that the intensity of the first sharp diffraction peak in Zn-ZIF-4 MQG is slightly greater than that of Zn-ZIF-62 MQG. Moreover, from the comparison in pair distribution functions  $g(r)$ , the full width at half maximum of the peaks for Zn-N<sub>1</sub> and Zn-C atomic connections in the coordination tetrahedron of ZIF-62 MQG are broader, compared to ZIF-4 MQG. The simulations reveal that the  $TOP$  (tetrahedral order parameter) value of ZIF-62 MQG is slightly lower than that of ZIF-4 MQG. Also, the Zn—N bond length distortion degree for ZIF-62 MQG is higher than that for ZIF-4 MQG. Based on the results, the coordination tetrahedron units of Zn-ZIF-62 MQG may exhibit a higher disordered degree, compared to Zn-ZIF-4 MQG, implying greater structural flexibility and sensitivity of ZIF-62 glass when the central Zn ion is substituted by other metal ions in the structure. This indicates that the higher  $(\Delta T_g)_{\max}$  on the  $T_g$  of ZIF-62 glass is due to the presence of mixed ligand (Im and bIm).

**Conclusions** Based on the solvothermal reaction mechanism of ZIF crystals, a faster reaction rate of  $\text{Zn}^{2+}$  with ligands to form

complexes and a higher stability of the  $\text{Zn}^{2+}$ -ligand coordination tetrahedra result in  $\text{Zn}^{2+}$  participating more rapidly in the formation of the ZIF network, thus leading to a lower  $R$ . Additionally, the stronger electron-donating property of the bIm ligand increases the coordination reaction rate of  $\text{Co}^{2+}$ , leading to a higher  $R$  value in mixed-ligand ZIF-62, compared to that of single-ligand ZIF-4 crystals. According to the temperature-dependent topological constraint theory, the bIm increases both the number and strength of topological constraints in the ZIF-62 glass structure. As a result, the  $T_g$  of ZIF-62 glass is higher than that of ZIF-4 glass. The atomic arrangement in the  $[\text{ZnN}_4]$  tetrahedra of Zn-ZIF-62 MQG has a higher disordered degree, compared to that of Zn-ZIF-4 MQG. This can be attributed to the steric hindrance and stronger electron-donating ability of the bIm ligand in the Zn-ZIF-62 MQG. The higher disordered degree of tetrahedra indicates that the local coordination structure around the Zn metal nodes in Zn-ZIF-62 MQG is more susceptible to the influence of substituted Co nodes, thus enhancing the mixed-metal node effect on the  $T_g$  of Zn-ZIF-62 MQG.

**Keywords** zeolitic imidazolate framework glasses; coordination tetrahedra; mixed-metal node effect; glass transition temperature; ligand