DOI：10.19789/j.1004-9398.2024.03.012
文献引用：陈飞，万重庆．配位聚合物类新型玻璃研究进展[J]．首都师范大学学报（自然科学版），2024，45（3）：132-141. CHEN F，WAN C Q. Progress in new type of glasses from coordination polymers[J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2024，45（3）：132-141.

配位聚合物类新型玻璃研究进展*

陈　飞，万重庆**
（首都师范大学化学系，北京　100048）

摘要：玻璃态物质是处于复杂的多体态相互作用的体系中介稳态物质，有关玻璃态物质的本质一直是最具挑战性的科学问题。近年来配位聚合物玻璃成为材料界的新秀，与传统玻璃相比，其具有灵活配位键、永久性孔隙结构及性能可调等优势。本文分别从配位聚合物玻璃的发展背景、制备方法、机制、性质及应用等方面进行系统介绍，希望增强人们对玻璃态物质的结构、性能及玻璃化机制的认识。为发展具有特异功能的新型玻璃态多孔材料提供理论依据，而这种玻璃态物质在材料设计合成和加工塑型方面的发展势必对开拓配位聚合物在能源环境、生物医药、催化等领域的实际应用具有重要现实意义。

关键词：玻璃态；介稳态；配位聚合物
中图分类号：O611.2　　**文献标志码**：A

Progress in new type of glasses from coordination polymers*

CHEN Fei，WAN Chongqing**
（Department of Chemistry，Capital Normal University，Beijing　100048）

Abstract：Glass is a metastable state with a complex system involved many-body state interactions，which is the most challenging question of fundamental science. Coordination polymer glasses are a newcomer to the materials world，having many advantages over traditional glasses such as flexible coordination bonds，permanent pores and tailorable structures and properties. Herein，the background，preparation，glass forming mechanism，property and function of coordination-polymer glasses are reviewed，with the hope to well understand the structure，property and formation mechanism of glasses. It will provide theory for the development of new type of porous glasses. In addition，the development of the design，synthesis and processing of such glassy materials should be of great significant for energy environment，biological medicine and catalysis with practice applications in future.

Keywords：glassy state；metastable state；coordination polymer
CLC：O611.2　　**DC**：A

0　引　言

玻璃制品的应用较为广泛，在建筑、日用、医疗、电子以及军工等各个领域都有较为广泛的应用。随着玻璃在越来越多的领域中担任越来越重要的角色，联合国将2022年命名为“国际玻璃年”。

收稿日期：2023-11-30
* 国家自然科学基金面上项目（22071157）
** 通信作者：wancq@cnu.edu.cn

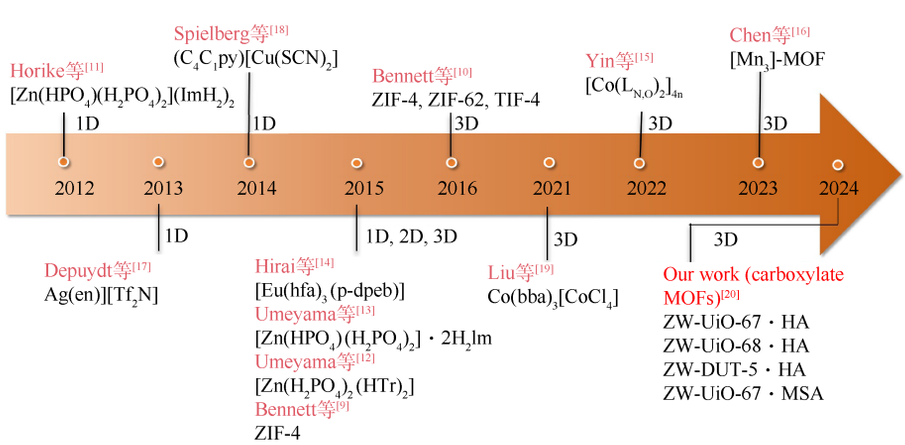
目前,有关玻璃的本质是什么还没有确切的答案。美国材料与实验协会定义玻璃是一种从熔融状态下冷却而未结晶的无机物质[1],美国著名的物理学家诺贝尔奖获得者Anderson教授曾表示:“如何看透玻璃是凝聚态物理中最具有挑战的问题之一”[2],而*Science*在创刊125周年时依然把“玻璃态物质的本质是什么”列为10个最重要的物理问题之一。但从广义上来讲,凡是具有玻璃转变温度的物质都可以称之为玻璃[3-4]。

玻璃按成分可分为无机玻璃、有机玻璃以及金属玻璃,其中无机玻璃包括氧化物玻璃和非氧化物玻璃,以硅酸盐玻璃应用最为广泛。随着科学技术的发展,近年来涌现了一批新型玻璃——配位聚合物(coordination polymers,CPs)玻璃,这种CPs玻璃具有与普通玻璃完全不同的骨架网络结构和组成,以及永久孔空隙等特性,在气体储存、物质吸附与分离、离子传输等与能源相关领域具有广泛的应用价值。2019年Tuffnell等[5]和2022年Ma和Horike[6]分别发表了一篇有关CPs玻璃的综述,前者主要介绍了CPs玻璃的合成及表征,后者侧重介绍了CPs玻璃的制备方法和性能,研究主要集中在具有沸石咪唑酯骨架结构(zeolitic imidazolate frameworks,ZIFs)类配位聚合物玻璃,缺乏对CPs玻璃的玻璃化机制进行系统的描述。而近2年不同学者们发展了羧酸配体的CPs玻璃,包括本课题组的工作。这种羧酸配体的CPs在CPs家族中占据很大部分,且对CPs发展具有重要意义。本文不仅从CPs玻璃的发展背景、制备方法、机制、性质及应用等多方面对该类玻璃发展进行综述,并对最近羧酸配体类CPs玻璃的新发展也进行了较为详细系统地介绍。

1　CPs玻璃的发展背景

CPs是20世纪末发展起来的一类杂化材料,由有机配体与过渡金属或金属簇通过配位作用在一维(one-dimensional,1D),二维(two-dimensional,2D)或三维(three-dimensional,3D)上重复延伸所形成的CPs。目前已有超过9万种CPs被报道[5],绝大多数是关于新晶态CPs的设计、合成和开发,以及其结构、性质和构效关系等方面研究,而对非晶态CPs的报道相对较少[7-8]。本文对部分CPs玻璃发展进行了梳理,其发展时间轴如图1所示[9-20]。

CPs玻璃的发展可以追溯到2012年,其中ZIFs系列材料最具有代表性。ZIFs是由咪唑类配体形成的多孔CPs,咪唑N原子的2个配位键Matel—N—N—Matel的145°灵活夹角结构(类似于硅酸盐玻璃的O—Si—O夹角结构)为其结构变形提供了便利,同时具有较高的热稳定性和化学稳定性,使其在通过熔融淬冷玻璃化方面占据优势。2015年英国剑桥大学的Bennett等[9]合成了第一例ZIF-4玻璃,其玻璃化行为研究也表明,这类多孔CPs在随温度上升的过程中,先后发生高密度玻璃相、低密度玻璃相和致密ZIF-zni相,以及多碎片高密度液相等,并表明这种具有相似网络拓扑结构的多孔框架材料具有较宽的熔融温度范围,该理论成果的发表为此类材料的熔融铸造提供了可能;2016年,Bennett等[10]证实通过引入较大的有机配体改变3D材料ZIF-4、ZIF-62和TIF-4的化学成分,降低了材料的熔点,此理论方法在CPs材料的玻璃化过程中发挥了重要作用,为后续CPs材料的玻璃化开辟了新的路径。



注:MOFs为金属-有机骨架材料。

图1　CPs玻璃的发展时间轴[9-20]

羧酸/磷酸类配体结构多样、种类丰富且具有较强的配位能力,使得其CPs具有较高的化学稳定性和热稳定性。2012年,京都大学的Horike等[11]合成了塑性结构特点的晶体$[Zn(HPO_4)(H_2PO_4)_2](ImH_2)_2$,其是由四面体配位的$Zn^{2+}$与2种不同类型的磷酸基团配位并沿*a*轴延伸形成的1D阴离子链,质子化的咪唑基位于1D链的空间中与磷酸基团之间并通过多个氢键相连,该塑性晶态物在160 ℃温度下熔融淬冷得到一种长程无序、短程有序的玻璃态固体。2015年,Umeyama等[12]使用熔融淬冷的方法制备了$[Zn(H_2PO_4)_2(HTr)_2]$玻璃,并利用X射线分析了晶态-熔融态-玻璃态之间的转变,认为Zn^{2+}在2种排列结构中的稳定性和三氮唑配体(1,2,4-triazolate,HTr)的电中性是其分裂成0D的关键;Umeyama等[13]合成了1D材料$[Zn(HPO_4)(H_2PO_4)_2]\cdot 2H_2Im$和$[Zn_3(H_2PO_4)_6(H_2O)_3]\cdot Hbim$,以及2D材料$[Zn(H_2PO_4)_2(HTr)_2]$,材料中磷酸盐和偶氮配体通过提供/接受质子形成离子对,这在稳定液态CPs及其熔融过程具有关键性的作用,并报道称这些结晶的CPs具有可逆的固-液相转变(图2);Hirai等[14]利用$[Eu(hfa)_3(o\text{-}dpeb)]_2$、$[Eu(hfa)_3(m\text{-}dpeb)]_3$和$[Eu(hfa)_3(p\text{-}dpeb)]_n$证明了晶态-液态-玻璃态之间的转变,并提出氧化膦配体(dped)的弯曲角度可能与分子的形态和玻璃化的过渡相关。2022年,Yin等[15]和Chen等[16]用多孔钴石网四重穿插的$[Co(L1)_2]_{4n}$为模型结构(L1 = 4-(4-pyridyl)benzoate)),利用水分子配位及热去除诱导协同的分子扰动作用方法,使CPs不经高温熔融直接玻璃化,该成果的发表为未来CPs玻璃的系统化设计、制备及功能化调整提供了新方法和新思路。2023年,Horike课题组的Wei等[21]使用12种不同长度、形状、侧基和配位基(羧酸、吡啶和氮唑)的多齿配体与不同的金属盐(Mn^{2+}、Co^{2+})制备了多种CPs玻璃,开发了一种构建含羧酸配体的混配CPs玻璃的方法,并表明氢键在CPs的玻璃化行为中发挥主要作用,离散CPs的氢键组装体在去溶剂化过程中引导网络化玻璃的形成。去溶剂化策略可直接构筑/得到CPs玻璃,与传统的CPs玻璃的制备不同,有效避免了晶态CPs作为前驱体经熔融淬冷制备CPs玻璃的步骤。该方法还适用于不同的羧酸、吡啶以及氮唑混合配体,为CPs玻璃的制备提供了新的策略。

2013年,Depuydt等[17]通过Tf_2N酰胺类配体和多种烷基胺配体合成了多种含Ag^+液体类化合物,



图2　材料的晶态、液态及玻璃态图[13]

其中$[Ag(en)][Tf_2N]$具有较高的熔点;在固态下1D的$[Ag(en)][Tf_2N]$中的配体与中心Ag^+桥联形成了1D聚合物链,配体与比例不同的Ag^+组成不同的配合物,且与长链或含有支链的配体配位会使得CPs的熔点升高,该CPs熔点为171 ℃。2014年,Spielberg等[18]报道了由C_4C_1py吡啶配体和铜盐制备1D CPs材料$(C_4C_1py)[Cu(SCN)_2]$,此材料同时具备CPs和离子液体的特性,在较高的冷却速率下可观察到玻璃的形成。2021年,Liu等[19]使用bba乙酰胺配体和金属盐合成了3D CPs材料$Co(bba)_3[CoCl_4]$、$Mn(bba)_3[MnCl_4]$和$Mg(bba)_3[CoCl_4]$,由于弱金属-酰胺配位键、柔性桥接配体和弱静电相互作用使得这些化合物都具有较低熔点,最低熔化温度分别为124、172和260 ℃。

羧酸类配体CPs是一个大家族,成员最多,有数以万计的化合物,且由于高空隙率、结构多样性、性能可调等特点,在CPs家族中占有重要地位。但由于其具有较强的配位能力和高孔隙率,造成难以热熔的特点,羧酸类配体CPs类玻璃体的发展也是较晚的。2016年,Yaghi课题组的Zhao等[22]利用柔性结构特点的羧酸双酚配体(4,4'-Isopropylidenediphenol,BPA)首次通过直接合成得到了大孔隙率Ti-BPA玻璃;2023年Horike团队的Wei等[21]结合去溶剂策略,得到羧酸和氮杂环配体混合的Co^{2+}、Mn^{2+}系列结构的CPs玻璃。这些通过特殊配体设计或利用去溶剂策略实现玻璃化的策略具有一定局限性。

最近,本课题组在羧酸类CPs玻璃的研究方面也取得了具有创新性的研究进展。主要通过设计含有内盐修饰基团的羧酸配体类CPs,利用内盐与布朗斯特酸构建二元离子液体系的策略,使得该体系在电荷离域作用下可以在大幅降低配位键能力的同时,提高系统内的构型熵(S^{conf}),从而降低体系

的熔点,实现中低温度(<200 ℃)下的热熔,制备了一系列具有较低熔点的金属羧酸盐骨架(UiO-67、UiO-68 和 DUT-5)玻璃。例如:ZW-UiO-67·MSA 的差示扫描量热法(differential scanning calorimetry,DSC)分析其熔融温度(T_m)为 127.2 ℃,是目前羧酸类配位聚合物熔点最低的化合物,扫描电子显微镜(scanning electron microscope,SEM)中形态的变化以及 PXRD(powder X-ray diffractometer)中布拉格衍射的消失也证明了 ZW-UiO-67·MSA 熔化,如图 3 所示[20]。这种通过构建内盐修饰 CPs 的策略可拓展到多种多孔高稳定性羧酸 CPs 体系,如 UiO 和 DUT-5 系列,打破了 CPs 不可热熔的历史,为羧酸类 CPs 这个大家族的材料加工利用开辟了新方向。

2　CPs 玻璃制备

目前 CPs 玻璃主要制备方式有熔融淬冷、机械球磨、压力诱导、直接合成法及分子扰动法等[23-24]。通常使用熔融淬冷的方式制备玻璃,这种方法利于材料大面积制备、塑形和加工利用,是研究者们比较热衷的玻璃制备方法。但由于 CPs 中配位键的特点使得多数的 CPs 分解温度(T_d)往往低于 T_m,在融化之前就会分解,这大大增加了将 CPs 玻璃化的难度[19]。

2.1　熔融淬冷

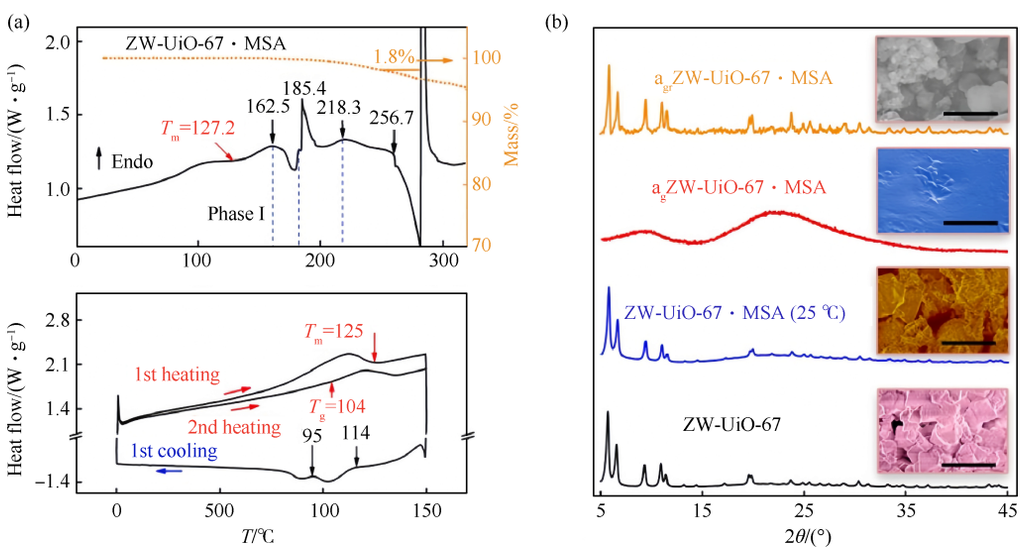
通过将材料加热到熔融状态后经冷却淬火得到玻璃态物质是制备 CPs 玻璃最常用方法。由于大多数 CPs 的 $T_m>T_d$,使得 CPs 材料还没有熔融就已经分解,所以研究如何降低 T_m 或提高 T_d 是实现 CPs 熔化的主要手段。根据

$$T_m=\triangle H_{fus}/\triangle S_{fus},$$

式中:$\triangle H_{fus}$ 为热熔焓;$\triangle S_{fus}$ 为熵。降低 T_m 可通过降低 $\triangle H_{fus}$ 或提高 $\triangle S_{fus}$ 实现。现有制备的一系列 CPs 玻璃,其中以 ZIFs 家族居多,包括 ZIF-3、ZIF-4、ZIF-8 等[9,25]。2022 年,Lin 等[26]将吸附了乙酰丙酮铁的 ZIF-62 负载在碳布上进行熔融淬冷,获得了双金属 CPs 玻璃及其碳布电极;2023 年,Xue 等[27]通过将 im(imidazole)和 bim(benzimidazolate)混合配体引入到 ZIF-8 中,实现了非热熔高孔隙率框架材料 ZIF-8 熔融淬冷制备 CPs 玻璃,此玻璃具有很高的动态气体吸附选择性;Kim 等[28]合成了由 Mg^{2+}/Mn^{2+} 和脂肪族羧酸连接剂己二酸酯合成的[Mg_4(adipate)$_4$(DMA)(H_2O)]/[Mn_2(adipate)$_2$(DMA)],通过控制 $\triangle H_{fus}$ 和 $\triangle S_{fus}$ 触发其向液相的转变,最终通过熔融淬冷的方法制备了基于羧酸盐的 CPs 玻璃。

2.2　机械球磨

机械球磨是制备无定型材料的常用方法,通过挤压、剪切、摩擦和拉伸等机械诱导晶态转化为无定型玻璃态。Bennett 课题组的 Ashling 等[29]通过球磨不同混合比例的晶态 ZIF-62 和 MIL-53,获得了一系列的金属-有机骨架玻璃复合无定型玻璃态材料(metal-organic framework crystal-glass composites,MOF-CGCs);2019 年,该课题组通过相似的手段将晶态 ZIF-62 与 ZIF-8 球磨、混合后,利用高温液态 ZIF-62 助融 ZIF-8 合成了混合基质玻璃物质[30]。机



注:TGA 为热重分析;DSC 为差示扫描量热法。

图 3　ZW-UiO-67·MSA 的热分析及材料的粉末 X 射线衍射法(PRXD)[20]

(a)ZW-UiO-67·MSA 的 TGA(黄色)和 DSC 曲线(黑色);(b)不同材料的 PXRD 图谱

械球磨法也被用于与CPs玻璃的直接合成,如2023年Song等[31]使用机械化学的方法合成了经双氰基咪唑修饰的ZIF-4玻璃态物质。这种通过机械球磨得到的无定型玻璃态粉体物质,虽然具有玻璃态转化温度,但由于难以热熔,与熔融淬冷方法相比,在材料制备加工应用上具有一定的局限性。

2.3　压力诱导

高压可以有效缩短材料中原子间的距离,使材料内部相互作用发生改变,诱导CPs的框架发生软化,使CPs的熔化更容易实现。目前,该方法主要应用于ZIFs系列CPs玻璃态物质的研究。2018年,Bennett团队的Li等[32]将ZIF-62样品在真空下加热到450 ℃并保持15 MPa 1 h,得到大块的X射线无定形样品a_{gp}ZIF-62,如图4(a)所示;制备方法为:首先将结晶ZIF-62加热到450 ℃(即>T_m),其次冷却到室温制备玻璃态a_gZIF-62,再次将样品球磨、加压成颗粒后,最后将a_gZIF-62颗粒加热至400 ℃(高于玻璃化温度(T_g))5 h后制成玻璃a_gZIF-62;与a_{gp}ZIF-62样品相比,重熔形成的玻璃样品具有密度更均匀、表面缺陷较少等优点,制备过程如图4(b)所示。

2.4　直接合成法

直接合成法是金属与有机配体经诱导作用直接合成玻璃态物质的方法,是多步骤制备CPs玻璃的替代手段。Yaghi课题组的Zhao等[22]报道了利用BPA、三乙胺(triethylamine,THA)将Ti-oxo簇引入具有高孔隙率的骨架结构中,而后在甲酚溶液中加热蒸发合成了Ti-BPA玻璃;值得一提的是,2023年该课题组的Xu等[33]又用类似的方式合成了富马酸连接的CPs玻璃(Ti-Fun),该方法主要得益于柔性配体的结构特点,易于制备无定型玻璃态CPs;Ali等[34]选用醇和酸作为抑制ZIF-7-III晶化的试剂,制备了超大尺寸的MIOC玻璃,该工作说明通过巧妙的合成控制手段,也能直接合成CPs玻璃体。

2.5　分子扰动法

运用小分子配位取代及热诱导可逆去除的多步串联方法,可以使CPs在中低温下直接玻璃化,与其他方法的制备有所不同。如前文提到的Chen等[16]利用Co基配合物为原型材料,在蒸汽水合和热脱水的协同刺激下引发材料结构的紊乱,从而实现了材料不经高温熔融直接玻璃化,并首次证明了高稳定CPs过冷液体的存在,制备了均匀、透明、可剥离的cm级尺寸的CPs玻璃膜。该方法主要借助分子在CPs结构中的配位作用,通过外界刺激改变或去除达到直接玻璃态的策略。

3　CPs的热熔玻璃化机制

CPs的热熔化/玻璃化机制对研究CPs材料具有重要意义。目前,关于CPs的热熔玻璃化机制研究,最多的还是类沸石结构的CPs(ZIFs系列),研究者们提出ZIFs的分子结构与无机氧化物玻璃SiO_4的分子结构类似原理来理解其热熔和玻璃化行为,虽然ZIFs具有高孔隙率,这对热熔相变过程的结构保持和稳定是极为不利的。但这种以中心原子为中

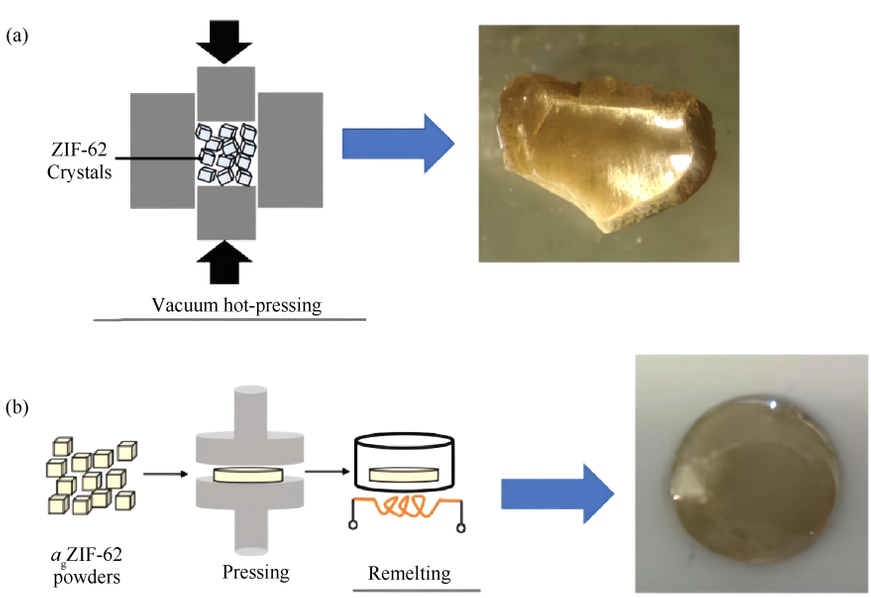


图4　压力诱导制备CPs玻璃示意[32]

(a)压力诱导法制备a_{gp}ZIF-62;(b)压力诱导、重熔制备a_gZIF-62

心、4个配原子分布在4个顶点形成了四面体结构,相关结构如图5(a)所示[35],与硅酸盐中SiO_4四面体极为相似的结构,在温度升高时构型易于畸变,具有与无机硅酸盐玻璃相似的熔化机制。根据玻璃材料的 Adam-Gibbs 理论[36],在升温时 CPs 中的拓扑网状结构同样存在结构保持和重组的平衡(cooperative rearrangement sub-region),遵循林德曼定律(Lindemann law),即当晶格的原子振动幅度超过一定限度时造成键的断裂,晶格不稳定导致了固态晶体材料的熔化。如 ZIFs 材料随着温度的升高其四面体构型发生畸变,咪唑配体与中心金属的配位键断裂,临近新的咪唑配体重新与金属中心配位,其动态平衡过程如图5(b)所示;旧键的断裂与新键的生成处于动态平衡,动态过程中缺陷的形成破坏了长程有序的结构;当降温淬火时,这种长程无序结构得以保留,从而发生过冷液体的玻璃化相变,形成了短程有序、长程无序结构的凝聚玻璃态结构[35]。那么配位键的强度决定了T_m,强配位键的CPs具有较高的熔点。另外,由于3D CPs多是高孔隙率结构,使这种多孔CPs在高温时不稳定,造成结构崩塌或热分解,所以大多数3D CPs在熔化前就热分解掉了,与密堆积结构相比,其更难熔化得到淬火的玻璃,这就是CPs虽有9万多种,但如前所述目前玻璃化CPs的报道屈指可数。因此,如何降低熔点,在热分解前发生热熔相变是实现CPs热熔、熔融淬冷制备玻璃态物质的有效途径。

理论上,除有效降低配位键能力以降低T_m外,根据Adam-Gibbs方程

$$\eta(T) = A_e \exp\left(\frac{B_e}{TS^{conf}(T)}\right),$$

式中:$\eta(T)$为黏度函数;A_e、B_e为常数;$S^{conf}(T)$为构型熵函数;T为温度。晶态材料的S^{conf}对黏度(η)具有指数级影响作用。因此增大S^{conf}可显著降低η,从而降低T_g或T_m(T_g~2/3 T_m,T_g定义为η=10^{12} Pa·s),如何增大晶体材料的S^{conf},从而降低材料的T_m是实现在较低的温度下CPs熔化/玻璃化的有效策略,也是CPs实现中低温热熔的发展方向。

4　CPs玻璃的性质及表征

与其他玻璃态物质相似,除了继承了其晶态前体的化学链接和组成,以及具有连续无序网络结构(continue random network)特性外[23,33-34,37],CPs玻璃具有有机玻璃、无机玻璃不具有的特性,主要体现在:(1)具备其晶态前驱体的部分永久的多孔结构[25,38-41];(2)独特的物理化学性质[34];(3)结构可调[25,40];(4)成分多样、相容性好[40-41]。这些特点主要来源于CPs的特殊配位键和孔隙结构,因此CPs玻璃的表征与CPs的表征手段相似。除了常用的傅里叶红外光谱(fourier transform infrared spectrometer,FTIR)、核磁共振波谱(nuclear magnetic resonance spectroscopy,NMR)、紫外-可见漫反射光谱(UV-vis diffuse reflection spectroscopy,DRS)、荧光光谱(flu-

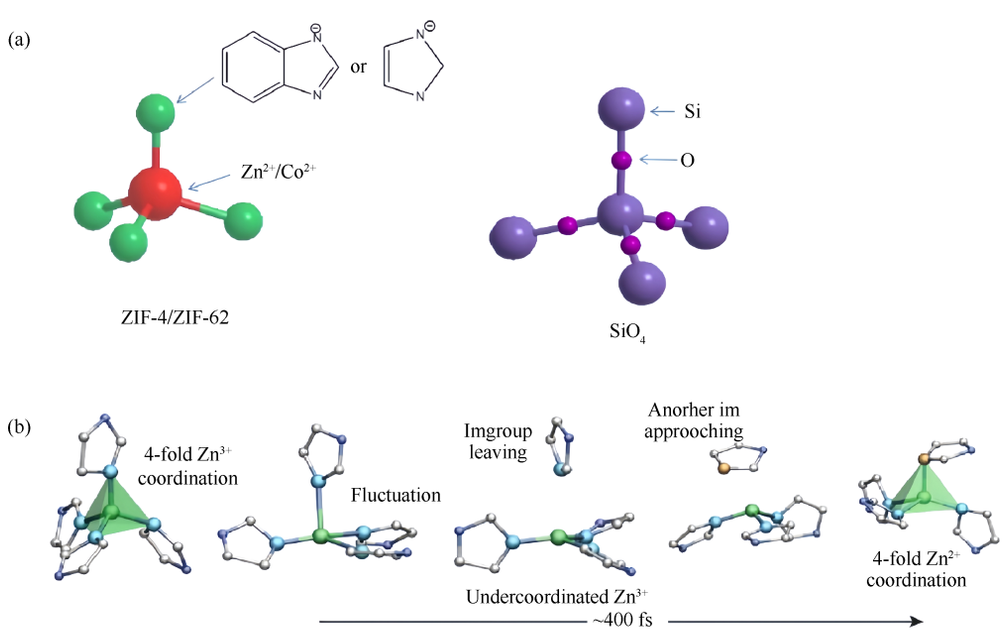


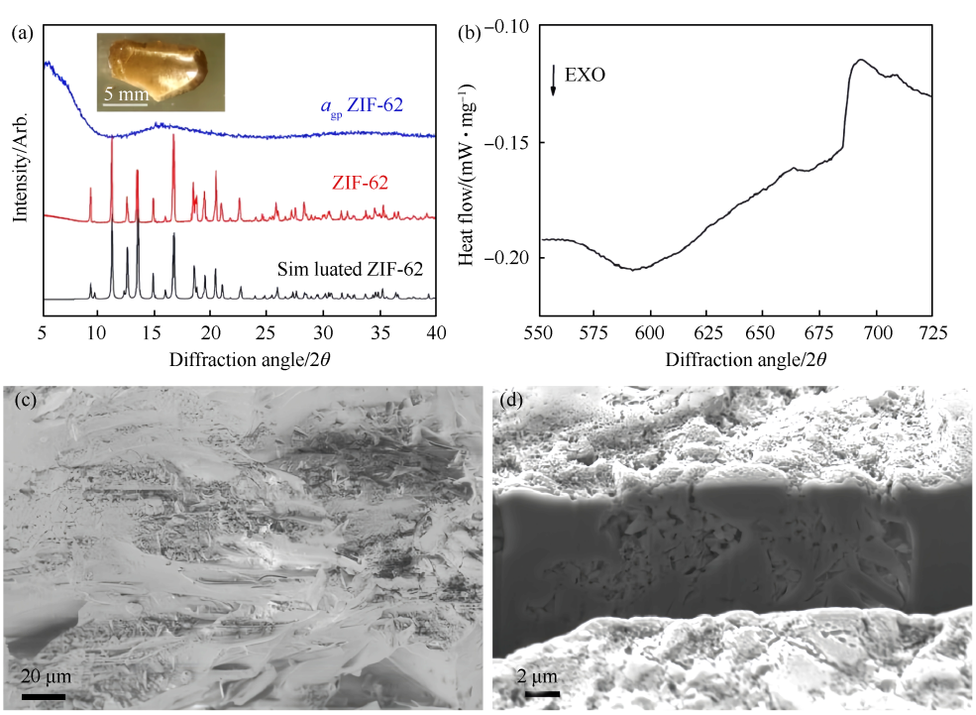
图5　沸石咪唑酯骨架结构(ZIFs)材料玻璃化过程中其结构畸变示意[35]
(a)ZIF-4/ZIF-62的结构;(b)ZIF-4熔化过程中结构变化

orescent spectroscopy)和PXRD等常见波谱技术外,还有常用特定检测手段,如常用X射线吸收精细结构(X-ray absorption fine structure,XAFS)技术检测金属中心配位环境,揭示CPs玻璃中金属原子配位键结构,而原子对分布函数(pair distribution function,PDF)则可以表征3 nm范围内原子与原子之间的距离;DSC等热分析技术通常被用来检测CPs材料随温度变化过程中热力学性质,如熔化、玻璃态转化、热分解等过程;另外,原位检查技术,如红外技术(In Situ FTIR)、变温VT-XRD、原位SEM或透射电子显微镜(transmission electron microscope,TEM)等技术手段,可用来观察CPs玻璃材料的物质形态变化等。

CPs玻璃的表征手段多种多样,可根据结构选择适合的检测技术,例如:2018年,Li等[42]利用正电子湮灭寿命光谱(positronium annihilation lifetime spectroscopy,PALS)技术验证了玻璃态a_gZIF-4仍然具有前体晶态ZIF-4网络结构和永久孔隙特征;而DSC、SEM和聚焦离子束(focused ion beam,FIB)测试等证明样品a_{gp}ZIF-62是非晶态、非熔融淬冷和已经熔融淬冷玻璃的混合物,内部具有不均匀性,相关表征结果如图6所示。2023年曾明华团队的Chen等[16]利用PXRD、气体吸附等多种技术手段首次证实CPs过冷液体具有配位识别和有序自组装能力,其过冷液体经过高温诱导可以重新恢复初始网络结构的特点,这些独特的结构和性质是其他玻璃所不具有的。在鉴定CPs玻璃体的无序网络结构演化过程及性质研究中,固态核磁共振谱起到重要作用[43],也为玻璃体的演化形成提供更为直观的证据,对玻璃态理论的认识和发展具有重要意义。

5　CPs玻璃的应用

由于CPs的有机-无机杂化特点,CPs玻璃具有其他玻璃无可比拟的多种优势,引发了研究者们浓厚的兴趣。现有研究表明该类玻璃在气体吸附[38,44]、催化[45]、发光材料[34]和导电[11,46-49]等方面具有新奇特性和极大的应用潜能。如:侯军刚团队的Song等[50]通过熔融淬冷制备了CPs玻璃Co-a_gZIF-62,并设计了Co-a_gZIF-62/NiO/MO集成光电极,Co-a_gZIF-62作为光电化学水氧化分解的催化剂能有效促进电荷的转移,降低反应能垒,提高体系光电化学水氧化的能力;Ma等[51]利用$CsHSO_4$与ZnPIm构建了$[CsHSO_4]_x[ZnPIm]_{1-x}$-g,该玻璃体具有晶态难以比拟的H^+导电性;Hou等[52]研发了一种卤化铅钙钛矿和CPs玻璃基质的液相烧结技术,制备了新型



注:插图为a_{gp}ZIF-62的光学图像。

图6　a_{gp}ZIF-62的相关表征结果[42]

(a)PXRD;(b)DSC;(c)未处理样品的扫描电子显微镜(SEM)图;(d)聚焦离子束(FIB)在样品上切割沟槽后的SEM图

发光复合材料,这种材料极大地提高了光致发光强度且具有较宽的可调发光色域,如图7所示,不仅比相应的纯$CsPbX_3$光致发光性能好,在浸水10 000 h后仍保持80%左右的稳定光致发光性能。这些新颖的性质具有很多潜在的应用价值,这对新材料开发和利用具有重要的现实意义。

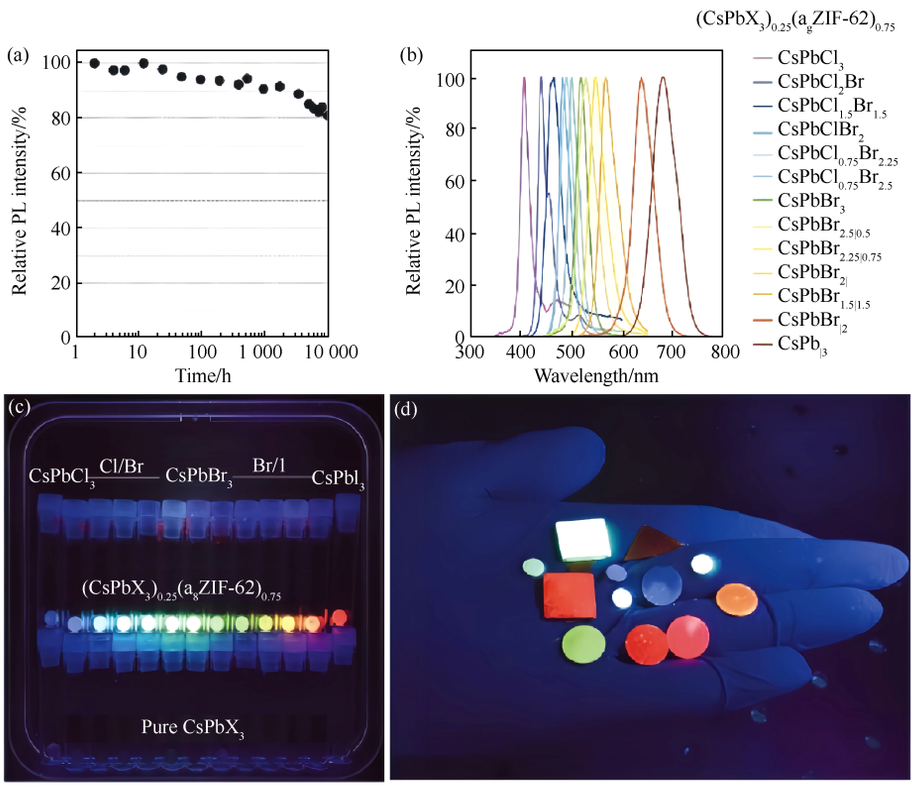


图7　$(CsPbI_3)_{0.25}(a_gZIF\text{-}62)_{0.75}$的光致发光(PL)强度及光学照片[52]

(a)$(CsPbI_3)_{0.25}(a_gZIF\text{-}62)_{0.75}$浸入超纯水中PL相对强度随时间的变化;(b)$(CsPbI_3)_{0.25}(a_gZIF\text{-}62)_{0.75}$在不同波长下的PL强度;(c)$(CsPbI_3)_{0.25}(a_gZIF\text{-}62)_{0.75}$的光学照片;(d)$CsPbX_3$的光学照片

6　结束语

目前,虽然对CPs玻璃的研究已发表了一些成果,但对于CPs玻璃的研究仍不够充分,还处于起步阶段。由于复杂多变的结构组成和配位环境,在CPs玻璃制备、结构鉴定、性质调控及材料应用等方面仍面临挑战。CPs玻璃与其他类型玻璃相比具有更为优异的结构与性质,如:组成可调、结构可裁剪、永久性孔道、优异的离子传导及光学活性等,使得CPs玻璃未来在导电、气体吸附/分离、放射物质的包埋、传感、光学元件制备等领域有大的应用潜力和美好前景。CPs玻璃的发展不仅为具有可分子级设计裁剪、性能可控的新材料开发和利用提供无限契机,也对理解玻璃态本质的基础科学问题具有重要意义。由于CPs的独特结构组成优势,这种新型玻璃必将迎来多尺度、高性能、具有特殊应用场景材料的新发展机遇,特别是该类材料的热熔-玻璃化加工应用的发展,将为低碳绿色相关的能源环境领域的发展提供新材料、新方法。

参 考 文 献

[1] JIANG Z H, ZHANG Q Y. The structure of glass: a phase equilibrium diagram approach [J]. Progress in Materials Science, 2014, 61: 144-215.

[2] ANDERSON P W. Through the glass lightly [J]. Science, 1995, 267(5204): 1615-1616.

[3] 干福熹.中国南方古玻璃研究:2002年南宁中国南方古玻璃研讨会论文集[C].上海:上海科学技术出版社,2003.

[4] 王承遇,陶瑛.玻璃性质与工艺手册[M].北京:化学工业出版社,2014.

[5] TUFFNELL J M, ASHLING C W, HOU J, et al. Novel metal-organic framework materials: blends, liquids, glasses and crystal-glass composites [J]. Chemical Communications, 2019, 55(60): 8705-8715.

[6] MA N, HORIKE S. Metal-organic network-forming glasses[J]. Chemical Reviews, 2022, 122(3): 4163-4203.

[7] BENNETT T D, HORIKE S. Liquid, glass and amorphous solid states of coordination polymers and metal-organic frameworks [J]. Nature Reviews Materials, 2018, 3(11): 431-440.

[8] KITAGAWA S. Future porous materials[J]. Accounts of Chemical Research, 2017, 50(3): 514-516.

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

[10] BENNETT T D, YUE Y, LI P, et al. Melt-quenched glasses of metal-organic frameworks[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(10): 3484-3492.

[11] HORIKE S, UMEYAMA D, INUKAI M, et al. Coordination-network-based ionic plastic crystal for anhydrous proton conductivity [J]. Journal of the American Chemical Society, 2012, 134(18): 7612-7615.

[12] UMEYAMA D, FUNNELL N P, CLIFFE M J, et al. Glass formation via structural fragmentation of a 2D coordination network [J]. Chemical Communications, 2015, 51(64): 12728-12731.

[13] UMEYAMA D, HORIKE S, INUKAI M, et al. Reversible solid-to-liquid phase transition of coordination polymer crystals [J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137(2): 864-870.

[14] HIRAI Y, NAKANISHI T, KITAGAWE Y, et al. Luminescent coordination glass: remarkable morphological strategy for assembled Eu (III) complexes [J]. Inorganic Chemistry, 2015, 54(9): 4364-4370.

[15] YIN Z, ZHAO Y, WAN S, et al. Synergistic stimulation of metal-organic frameworks for stable super-cooled liquid and quenched glass[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(29): 13021-13025.

[16] 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]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(29): e202305942.

[17] DEPUYDT D, BROOKS N R, SCHALTIN S, et al. Silver - containing ionic liquids with alkylamine ligands [J]. ChemPlusChem, 2013, 78(6): 578-588.

[18] SPIELBERG E T, EDENGEISER E, MALLICK B, et al. (1 - butyl - 4 - methyl - pyridinium)[Cu (SCN)$_2$]: a coordination polymer and ionic liquid[J]. Chemistry, 2014, 20(18): 5338-5345.

[19] LIU M, MCGILLICUDDY R D, VUONG H, et al. Network-forming liquids from metal-bis (acetamide) frameworks with low melting temperatures[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(7): 2801-2811.

[20] XUE W L, LI G Q, CHEN H, et al. Melt-quenched glass formation of metal-carboxylate frameworks[J]. Nature Communications, 2024, 15: 2040.

[21] WEI Y S, FAN Z, LUO C, et al. Desolvation of metal complexes to construct metal-organic framework glasses [J]. Nature Synthesis, 2023, 3(2): 214-223.

[22] ZHAO Y, LEE S Y, BECKNELL N, et al. Nanoporous transparent MOF glasses with accessible internal surface [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(34): 10818-10821.

[23] 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]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59 (17): 6652-6664.

[24] WIDMER R N, LAMPRONTI G I, ANZELLINI S, et al. Pressure promoted low-temperature melting of metal-organic frameworks[J]. Nature Materials, 2019, 18(4): 370-376.

[25] BENNETT T D, CHEETHAM A K. Amorphous metal-organic frameworks [J]. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(5): 1555-1562.

[26] LIN R, LI X, KRAJNC A, et al. Mechanochemically synthesised flexible electrodes based on bimetallic metal-organic framework glasses for the oxygen evolution reaction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(4): e202112880.

[27] XUE W L, KOLODZEISKI P, KAVALEUSKAYA H, et al. Highly porous metal-organic framework liquids and glasses via a solvent-assisted linker exchange strategy of ZIF-8 [EB/OL]. (2023-08-02) [2023-09-09]. https://chemrxiv. org/engaye/chemrxiv/artide-details/64c91ad6658ec5f7e58f9496.

[28] KIM M, LEE H S, SEO D H, et al. Melt-quenched carboxylate metal-organic framework glasses[J]. Nature Communications, 2024, 15: 1174.

[29] ASHLING C W, LAMPRONTI G I, SOUTHERN T J F, et al. Thermal expansion of metal-organic framework crystal-glass composites[J]. Inorganic Chemistry, 2022, 61(46): 18458-18465.

[30] LONGLEY L, COLLINS S M, LI S, et al. Flux melting of metal-organic frameworks [J]. Chemical Science, 2019, 10(12): 3592-3601.

[31] SONG J, FRENTZEL-BEYME L, PALLACH R, et al. Modulating liquid-liquid transitions and glass formation in zeolitic imidazolate frameworks by decoration with electron-withdrawing cyano groups [J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(16): 9273-9284.

[32] LI S C, LIMBACH R, LONGLEY L, et al. Mechanical properties and processing techniques of bulk metal-organic framework glasses[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(2): 1027-1034.

[33] XU W, HANIKEL N, LOMACHENKO K A, et al. High-porosity metal - organic framework glasses [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(16): e202300003.

[34] ALI M A, WINTERS W M W, MOHAMED M A, et al. Fabrication of super - sized metal inorganic - organic hybrid glass with supramolecular network via crystallization - suppressing approach [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(14): e202218094.

[35] GAILLAC R, PULLUMBI P, COUDERT F X. Melting of zeolitic imidazolate frameworks with different topologies: insight from first-principles molecular dynamics [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2018, 122(12): 6730-6736.

[36] LE LOSQ C, NEUVILLE D R. Molecular structure, configurational entropy and viscosity of silicate melts: link through the Adam and Gibbs theory of viscous flow [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2017, 463: 175-188.

[37] GAO C, JIANG Z, QI S, et al. Metal-organic framework glass anode with an exceptional cycling - induced capacity enhancement for lithium - ion batteries [J]. Advanced Materials, 2022, 34(10): 2110048.

[38] WANG Y, JIN H, MA Q, et al. A MOF glass membrane for gas separation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(11): 4395-4399.

[39] YANG Z, BELMABKHOUT Y, MCHUGH L N, et al. ZIF-62 glass foam self-supported membranes to address CH_4/N_2 separations [J]. Nature Materials, 2023, 22: 888-894.

[40] ZULKIFLI M Y B, SU K, CHEN R, et al. Future perspective on MOF glass composite thin films as selective and functional membranes for molecular separation[J]. Advanced Membranes, 2022, 2: 100036.

[41] AO D, YANG Z, QIAO Z, et al. Metal-organic framework crystal-glass composite membranes with preferential permeation of ethane [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(28): e202304535.

[42] LI S, LIMBACH R, LONGLEY L, et al. Mechanical properties and processing techniques of bulk metal-organic framework glasses[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(2): 1027-1034.

[43] 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.

[44] 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]. Journal of the American Chemical Society, 2019, 141(31): 12362-12371.

[45] HUANG C, GUO Z, ZHENG X, et al. Deformable metal-organic framework nanosheets for heterogeneous catalytic reactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(20): 9408-9414.

[46] CHEN W, HORIKE S, UMEYAMA D, et al. Glass formation of a coordination polymer crystal for enhanced proton conductivity and material flexibility [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(17): 5281-5286.

[47] NAGARKAR S S, HORIKE S, ITAKURA T, et al. Enhanced and optically switchable proton conductivity in a melting coordination polymer crystal [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(18): 5058-5063.

[48] YANG F, XU G, DOU Y, et al. A flexible metal-organic framework with a high density of sulfonic acid sites for proton conduction [J]. Nature Energy, 2017, 2(11): 877-883.

[49] JIANG G, QU C, XU F, et al. Glassy metal-organic - framework - based quasi - solid - state electrolyte for high - performance lithium - metal batteries [J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(43): 2104300.

[50] SONG Y, REN Y, CHENG H, et al. Metal - organic framework glass catalysts from melting glass - forming cobalt - based zeolitic imidazolate framework for boosting photoelectrochemical water oxidation [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(32): e202306420.

[51] MA N, HORIKE N, LOMBARDO L, et al. Eutectic $CsHSO_4$-coordination polymer glasses with superprotonic conductivity [J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(40): 18619-18628.

[52] HOU J, CHEN P, SHUKLA A, et al. Liquid-phase sintering of lead halide perovskites and metal-organic framework glasses[J]. Science, 2021, 374(6567): 621-625.

(责任编辑:王　媛)