



金属-有机框架材料MIL-101(Fe)在醇胺溶液中的稳定性研究

赵盈喆^{1,2}, 张建玲^{1,2*}, 程修艳^{1,2}, 胡靖阳^{1,2}, 徐明钊^{1,2}, 陈刚^{1,2}

1. 中国科学院化学研究所, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学科学学院, 北京 100049

* 通讯作者, E-mail: zhangjl@iccas.ac.cn

收稿日期: 2021-12-15; 接受日期: 2021-12-31; 网络版发表日期: 2022-02-21

国家自然科学基金(编号: 22033009)资助项目

摘要 金属-有机框架(MOF)材料在液相体系中的稳定性对其应用具有重要意义. 本文研究了铁基MOF材料MIL-101(Fe)在乙醇胺/乙醇、二乙醇胺/乙醇、三乙醇胺/乙醇溶液中的稳定性. 采用X射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、红外光谱、X射线光电子能谱、能量色散X射线谱等手段对MIL-101(Fe)及经醇胺溶液不同处理时间所得样品的结构、形貌、组成等进行了表征. 结果表明, 实验条件下, MIL-101(Fe)在醇胺溶液中经历了部分MOF骨架坍塌、醇胺对苯二甲酸盐生成两个过程. 通过Lewis酸碱理论对可能的机理进行了解释.

关键词 金属-有机框架材料, MIL-101(Fe), 醇胺, 液相体系, 稳定性

1 引言

金属-有机框架(metal-organic framework, MOF)材料是一种由金属离子(或金属团簇)和多齿有机配体组成的多孔配位聚合物^[1]. MOF材料的比表面积巨大, 且其孔道形状和大小可以通过使用不同的金属中心和调整配体大小而得到调节, 因此在气体吸附与分离^[2]、药物运输^[3]、传感^[4]、催化^[5-13]等领域有广泛的应用. 尤其是MOF材料含有大量金属活性位点, 在很多化学反应中表现出良好的催化活性. 并且由于MOF材料具有一定的可调节性, 因此可以针对某一个或一类反应的特性设计合成具有特定组成、结构和性质的MOF

材料作为催化剂, 以实现高效的催化反应.

由于以上独特优势, MOF材料作为一种多相催化剂已经广泛应用于液相和气相反应中. 其中, MOF材料作为液相反应体系的催化剂受到研究者的关注, 目前已有许多相关报道. 例如, NH₂-MIL-125在伯胺烷基化中有良好的催化作用, 该反应在无溶剂条件下进行, 在控制反应时间的条件下可以达到较高的转化率与仲胺选择性^[6]; MIL-125、NH₂-MIL-125均可催化过氧化氢水溶液中含硫有机化合物的氧化脱硫^[7]; 铁基MOF材料UiO-66和NH₂-UiO-66在酯化反应和Knoevenagel缩合反应中表现出良好的催化活性^[8]; Ivanchikova等^[9]报道了ZIF-8催化的环氧化反应, 在过氧化氢水溶液中

引用格式: Zhao Y, Zhang J, Cheng X, Hu J, Xu M, Chen G. The stability of metal-organic framework MIL-101(Fe) in alkylol amine solutions. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 731-737, doi: 10.1360/SSC-2021-0248

实现了维生素K₃分子中C=C键上的环氧化; ZIF-67 (Co)在苯中可以实现柠檬烯的氧化^[10]; MIL-100(Cr)可以在乙腈中催化苯甲醇的氧化反应^[11]等。

尽管MOF材料在催化液相反应中具有一定的优势并已获得广泛研究,但仍存在一定的局限性。例如,MOF材料的催化活性和稳定性有待提高。尤其是MOF材料在液相催化反应体系中的不稳定性是困扰研究者的难题,使其大规模应用受到极大限制。在MOF液相催化反应体系中,组分往往比较复杂,包括底物、溶剂、MOF以及助催化剂等,这些组分间存在着复杂的相互作用。由于MOF结构中金属离子(或金属团簇)与有机配体之间以配位键连接,作用力相对较弱,因此当体系中其他组分与MOF的相互作用较强时,MOF结构可受到破坏。此外,在MOF材料表面通常含有配位不饱和的金属离子或配体,很容易与反应体系中的其他组分发生相互作用,导致MOF材料不稳定。因此,研究MOF材料在液相体系中的不稳定性规律及其机理,对于设计MOF催化反应体系时避开降低MOF稳定性的因素,实现高效催化反应具有重要的意义。

铁基MOF材料MIL-101(Fe)是一种常见的催化剂材料,对于环己烯氧化^[14]、染料降解^[15]、CO₂还原^[16]等反应具有催化性能。醇胺既可作为一种反应物使用,也是一种常见的反应添加剂。本工作研究了MIL-101(Fe)在醇胺溶液中的稳定性,探究了MIL-101(Fe)在乙醇胺/乙醇溶液、二乙醇胺/乙醇溶液和三乙醇胺/乙醇溶液中结构、组成等的变化规律,并提出了相关机理。

2 实验部分

2.1 试剂

六水合三氯化铁(FeCl₃·6H₂O, 99%)由北京百灵威科技有限公司(中国)提供; 对苯二甲酸(H₂BDC, 99%)、三乙醇胺(triethanolamine, TEOA, 99%)由北京伊诺凯科技有限公司(中国)提供; 无水乙醇(分析纯)、*N,N*-二甲基甲酰胺(*N,N*-dimethylformamide, DMF, 分析纯)、二甲基亚砷(dimethyl sulfoxide, DMSO, 优级纯)、冰醋酸(分析纯)由天津市康科德科技有限公司(中国)提供。乙醇胺(ethanolamine, EOA, 分析纯)、二乙醇胺(diethanolamine, DEOA, 分析纯)由西陇科学股份有限公司(中国)提供。所有试剂未经纯化直接使用。

2.2 实验方法

2.2.1 MIL-101(Fe)的合成

在80 mL DMF中加入2.16 g FeCl₃·6H₂O (8.0 mmol)和1.33 g H₂BDC (8.0 mmol), 搅拌至完全溶解后加入7 mL冰醋酸, 在110℃下加热12 h。冷却后离心分离得到产物, 用乙醇洗涤三次, 在真空干燥箱中(60℃)干燥过夜。

2.2.2 醇胺对MIL-101(Fe)的作用探究

称取50 mg用上述方法合成的MIL-101(Fe), 加入4 mL 0.47 mol/L TEOA/乙醇溶液, 搅拌一定时间后离心分离, 固体用乙醇洗涤三次后在真空干燥箱中(60℃)干燥过夜。

对于MIL-101(Fe)与EOA、DEOA的作用过程探究, 将上述TEOA/乙醇溶液换成相同物质的量浓度的EOA/乙醇溶液、DEOA/乙醇溶液, 其他实验方法不变。

2.2.3 醇胺对苯二甲酸盐的制备

将500 mg H₂BDC溶于12 mL DMSO中, 另取2 g TEOA溶于5 mL DMSO中, 混合上述两种溶液并搅拌反应2 h。将反应后的溶液加入到200 mL无水乙醇中, 析出的固体用无水乙醇洗涤两次, 在真空干燥箱中(60℃)干燥过夜, 得到对苯二甲酸三(2-羟基乙基)铵((NH(CH₂CH₂OH))₃(*p*-C₆H₄(COO)₂), C₂₀H₃₆N₂O₁₀)。

将上述2 g TEOA分别换成1 g EOA和1 g DEOA, 其余实验方法不变, 分别得到对苯二甲酸(2-羟基乙基)铵和对苯二甲酸二(2-羟基乙基)铵。

2.2.4 材料表征

X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)测试在日本理学D/max 2500 X射线衍射仪上进行, 测试采用Cu K α 射线, 波长为1.5418 Å。红外光谱测试在德国Bruker VERTEX 70v真空显微傅里叶变换红外光谱仪上进行, 测试采用KBr压片法。利用扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM, 日本日立公司, SU-8020)和透射电子显微镜(transmission electron microscopy, TEM, 日本电子株式会社, JEM-1011)进行样品形貌观察, SEM加速电压为5.0 kV, TEM加速电压为100 kV。利用扫描电子显微镜(日本日立公司, S-4800)进行能

量色散X射线谱(energy disperse spectroscopy, EDS)分析. X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)分析在美国VG公司生产的ESCALAB 250XI能谱仪上进行.

3 结果与讨论

3.1 MIL-101(Fe)在TEOA/乙醇溶液中的稳定性

3.1.1 晶体结构研究

MIL-101(Fe)、MIL-101(Fe)在TEOA/乙醇溶液中处理不同时间前后所得材料、对苯二甲酸三(2-羟基乙基)铵的XRD图谱如图1所示. 从图中可以看出, 随着

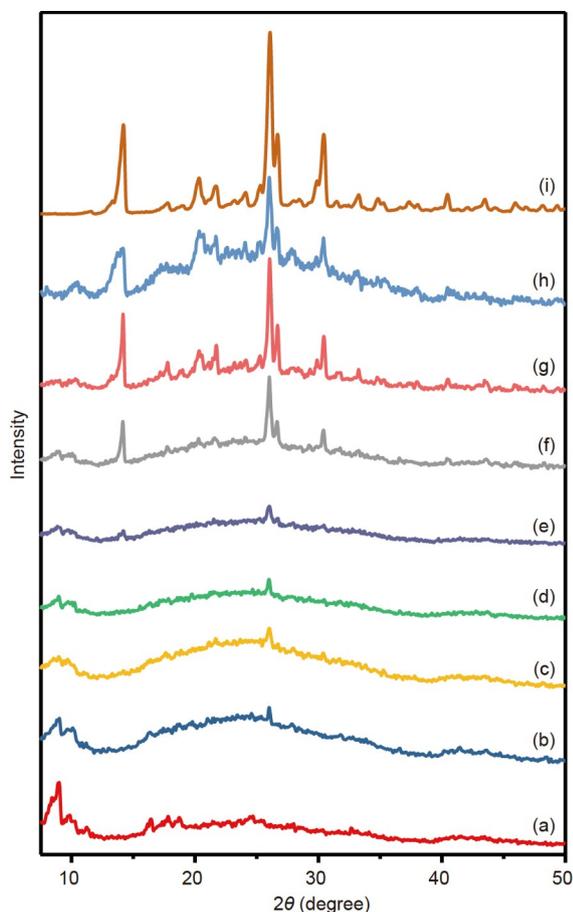


图1 MIL-101(Fe) (a)、MIL-101(Fe)在TEOA/乙醇溶液中处理5 h (b)、8 h (c)、12 h (d)、18 h (e)、24 h (f)、48 h (g)、72 h (h)所得样品及对苯二甲酸三(2-羟基乙基)铵(i)的XRD图谱(网络版彩图)

Figure 1 XRD patterns of MIL-101(Fe) (a), the samples after treating with TEOA/ethanol solution for 5 h (b), 8 h (c), 12 h (d), 18 h (e), 24 h (f), 48 h (g), 72 h (h) and tris(2-hydroxyethyl)ammonium terephthalate (i) (color online).

处理时间的延长, 位于 $2\theta=8.4^\circ$ 、 9.0° 、 10.3° 、 16.4° 的MIL-101(Fe)衍射特征峰强度逐渐减弱, 表明在处理过程中MIL-101(Fe)的MOF晶体结构逐渐消失. 从处理时间为5 h时开始, 图谱中开始出现 $2\theta=26.1^\circ$ 的衍射峰(图1b), 从18 h时开始, $2\theta=14.2^\circ$ 位置处出现新的衍射峰(图1e), 在处理48 h时, $2\theta=14.2^\circ$ 、 20.3° 、 21.7° 、 26.1° 、 26.7° 、 30.4° 处均出现新的衍射峰(图1g), 并且在处理时间为72 h时, 上述峰均未消失(图1h). 上述过程中出现的新的衍射峰的位置和各峰之间的相对强度均与对苯二甲酸三(2-羟基乙基)铵的图谱(图1i)相同, 表明处理过程中有对苯二甲酸三(2-羟基乙基)铵生成. 以上结果表明, 在TEOA/乙醇溶液中, MIL-101(Fe)表现出不稳定性, 随着处理时间的延长, 其原有MOF结构逐渐解体, 并生成了对苯二甲酸三(2-羟基乙基)铵.

3.1.2 形貌观测

TEOA/乙醇溶液处理MIL-101(Fe)不同时间前后所得材料的TEM和SEM图像如图2所示. 从MIL-101(Fe)的TEM和SEM图像(图2a, e)可以看出, 合成的MIL-101(Fe)颗粒粒径分布在200~300 nm范围内, 呈现较为规则的八面体结构. 经TEOA/乙醇溶液处理8 h后, 颗粒中有孔结构出现(图2b, f); 处理24 h后, 颗粒中的孔结构增多(图2c, g). 这表明TEOA/乙醇溶液对MIL-101(Fe)有刻蚀作用. 处理时间为72 h时, 有大量片状物质生成(图2d, h), 说明可能生成了与MIL-101(Fe)不同的新物质. 此时, 仍有少量出现孔结构的MIL-101(Fe)颗粒存在, 说明MOF结构未遭到完全破坏.

3.1.3 红外光谱研究

MIL-101(Fe)在TEOA/乙醇溶液中处理不同时间前后所得材料与对苯二甲酸三(2-羟基乙基)铵的红外光谱如图3所示. 处理前MIL-101(Fe)的红外光谱图中(图3a), 波数为 3395 cm^{-1} 的宽峰是MIL-101(Fe)中O-H键伸缩振动的吸收峰, 波数为1570和 1396 cm^{-1} 处的两个吸收峰分别对应羧基的不对称与对称伸缩振动^[17-20], 波数为 551 cm^{-1} 的吸收峰对应Fe-O键伸缩振动^[17,18]. 在MIL-101(Fe)与TEOA/乙醇溶液作用过程中, 551 cm^{-1} 处的吸收峰强度逐渐减弱(图3b, c), 到处理时间为72 h时基本消失(图3d), 表明Fe-O键在材料中的含量逐渐减少, MIL-101(Fe)的晶体结构逐渐坍塌. 处理时间为8 h时(图3b), 波数为 3395 cm^{-1} 的宽峰

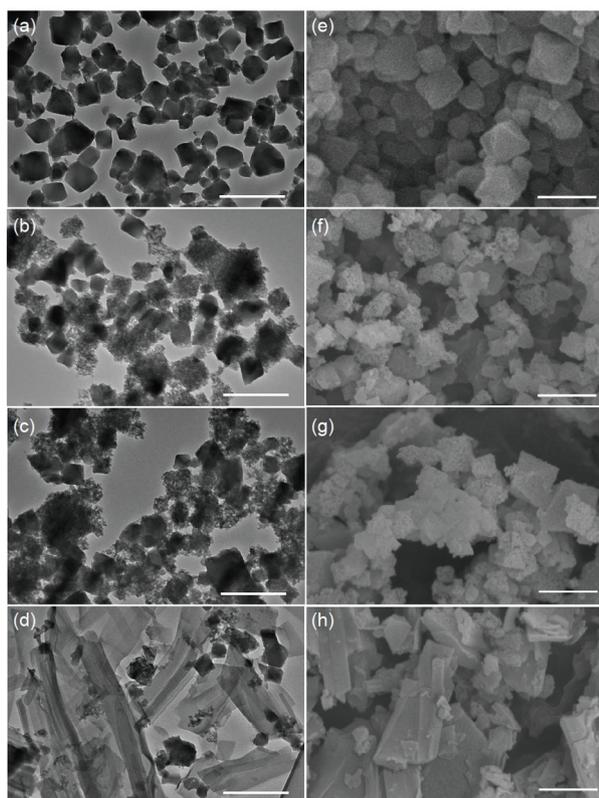


图2 MIL-101(Fe) (a, e)及其在TEOA/乙醇溶液中处理8 h (b, f), 24 h (c, g), 72 h (d, h)所得样品的TEM (a-d)与SEM (e-h)图像. 标尺: 500 nm

Figure 2 TEM images (a-d) and SEM images (e-h) of MIL-101(Fe) (a, e) and the samples after treating with TEOA/ethanol solution for 8 h (b, f), 24 h (c, g) and 72 h (d, h). Scale bar: 500 nm

逐渐减弱, 而开始在 3359 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 且在处理时间较长所得样品中仍存在(图3c, d), 在 3153 cm^{-1} 处也出现了新的吸收峰, 分别对应对苯二甲酸三(2-羟基乙基)铵中的N-H伸缩振动和苯环上C-H键的伸缩振动, 说明生成了对苯二甲酸三(2-羟基乙基)铵. 红外光谱结果表明, TEOA/乙醇溶液处理MIL-101(Fe)的过程为MOF结构逐渐分解、对苯二甲酸三(2-羟基乙基)铵逐渐生成的过程. 这与XRD测试得到的结论相符.

3.1.4 精细结构表征

MIL-101(Fe)与TEOA/乙醇溶液作用72 h后材料的XPS谱图如图4所示. 全谱扫描结果(图4a)中, 处理前后的材料都出现Fe 2p、C 1s、O 1s峰, 说明处理前后的材料中均存在Fe、C、O三种元素. 处理后材料的谱图

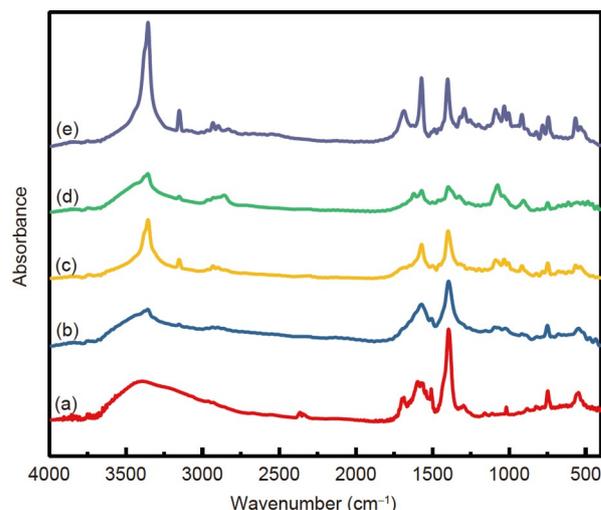


图3 MIL-101(Fe) (a)、MIL-101(Fe)在TEOA/乙醇溶液中处理8 h (b), 24 h (c), 72 h (d)所得样品及对苯二甲酸三(2-羟基乙基)铵(e)的红外光谱图(网络版彩图)

Figure 3 Infrared spectra of MIL-101(Fe) (a), the samples after treating with TEOA/ethanol solution for 8 h (b), 24 h (c), 72 h (d), and tris(2-hydroxyethyl)ammonium terephthalate (e) (color online).

中可观察到N 1s峰, 而处理前的材料几乎没有N 1s峰, 说明处理后的材料组成与处理前的材料相比新增了N元素. 处理后材料的Fe 2p峰($2p_{1/2}$: 723.52 eV , $2p_{3/2}$: 710.35 eV)较处理前($2p_{1/2}$: 725.30 eV , $2p_{3/2}$: 711.99 eV)有所红移(图4b), 说明处理后的材料中Fe原子和周围原子的结合减少. 处理前MIL-101(Fe)的O 1s峰中(图4c)三个峰可分别归属于铁氧团簇中的Fe-O-Fe键(530.30 eV)、MOF的配位键(532.02 eV)和羧基(533.33 eV)^[21]. 处理后材料的MOF配位键和羧基对应峰较处理前有所红移, 说明键能有所减弱; 同时Fe-O-Fe键对应峰消失, 说明处理后的材料中不存在铁氧团簇, 进一步表明MOF结构在处理过程中被破坏. N 1s谱图(图4d)中, 处理后的材料在 399.36 eV 处的谱峰可归属于生成的对苯二甲酸三(2-羟基乙基)铵中的C-N键^[22], 401.19 eV 的谱峰为 $\pi-\pi^*$ 卫星峰^[23]. XPS测试结果表明, 在处理过程中, Fe原子与配体之间的配位逐渐减少, 并且有C-N键出现. 以上结果与XRD和红外光谱实验结果一致.

3.1.5 处理后产物成分分析

本文采用EDS分析了MIL-101(Fe)及其与TEOA/乙醇溶液作用8、24、72 h所得样品的元素含量, Fe、

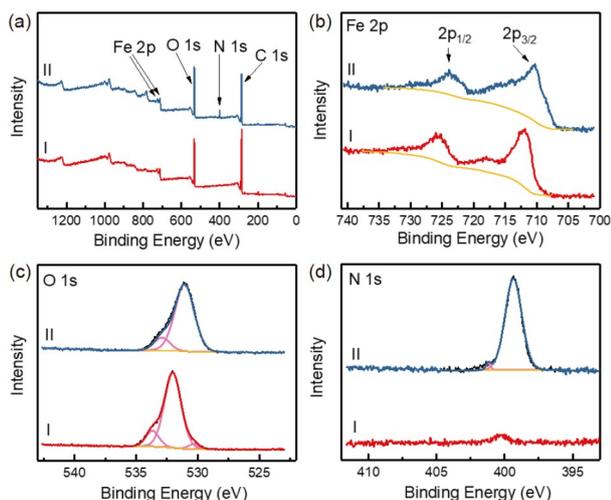


图4 MIL-101(Fe) (I)及其在TEOA/乙醇溶液中处理72 h所得样品(II)的XPS谱图. (a) 全谱; (b) Fe 2p扫描; (c) O 1s扫描; (d) N 1s扫描(网络版彩图)

Figure 4 XPS spectra of MIL-101(Fe) (I) and the sample after treating with TEOA/ethanol solution for 72 h (II). (a) Survey scan; (b) Fe 2p scan; (c) O 1s scan; (d) N 1s scan (color online).

N两种元素的含量(以质量百分比计)和处理时间的关系如图5所示, 其中 $\omega(\text{Fe})/\omega_0(\text{Fe})$ 表示处理一定时间后材料中铁元素的质量分数与MIL-101(Fe)中铁元素的质量分数之比, $\omega(\text{N})$ 表示处理一定时间后材料中氮元素的质量分数. 在处理的前24 h内, Fe元素的含量呈明显的下降趋势, 而N元素含量逐渐增加; 处理24~72 h过程中, 两种元素的变化趋势仍与之前相同, 但变化速率明显减缓. 处理时间为72 h时, Fe元素的质量分数下降到了初始时的56.02%, 说明在处理过程中, MOF结构解体, MOF的金属中心脱离. 在对苯二甲酸三(2-羟基乙基)铵中, N元素的质量分数为6.03%, 处理72 h后的材料中N元素的质量分数为3.03%, 说明在处理72 h后的材料中对苯二甲酸三(2-羟基乙基)铵的质量分数为 $3.03\%/6.03\%=50.2\%$.

3.2 MIL-101(Fe)在EOA/乙醇和DEOA/乙醇溶液中的稳定性

本文进一步研究了MIL-101(Fe)在EOA/乙醇溶液和DEOA/乙醇溶液中的稳定性. 不同处理时间所得样品的XRD图谱示于图S1和S2(网络版补充材料). 当处理时间为1 h时, EOA/乙醇溶液中材料的XRD图谱中出现了苯二甲酸(2-羟基乙基)铵的衍射峰, 且在其

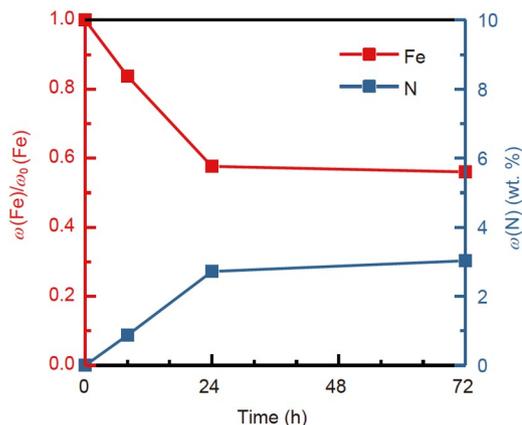


图5 TEOA/乙醇溶液与MIL-101(Fe)作用过程中材料元素含量变化曲线(网络版彩图)

Figure 5 Change of element content with treating time for MIL-101(Fe) in TEOA/ethanol solution (color online).

后的处理过程中衍射峰的位置和相对强度几乎不变, 说明材料中有对苯二甲酸(2-羟基乙基)铵产生. DEOA/乙醇溶液中材料的XRD图谱显示, 在处理1 h时MIL-101(Fe)的峰已经消失, 但没有对苯二甲酸二(2-羟基乙基)铵衍射峰出现, 表明在处理1 h时, MOF结构解体, 但没有较多量的对苯二甲酸二(2-羟基乙基)铵生成. 处理时间为5 h时, 图谱中出现了明显的衍射峰, 并在之后的过程中一直存在, 表明材料中有大量对苯二甲酸二(2-羟基乙基)铵生成. 对比MIL-101(Fe)在EOA/乙醇溶液、DEOA/乙醇溶液、TEOA/乙醇溶液中不稳定性的结果可以得出, MIL-101(Fe)在三种醇胺溶液中的不稳定次序为EOA>DEOA>TEOA.

3.3 机理分析

上述研究表明, 实验条件下, MIL-101(Fe)在醇胺溶液中不稳定. MIL-101(Fe)与醇胺类化合物作用, 使得MIL-101(Fe)原有的MOF结构部分分解, 并生成对应醇胺的对苯二甲酸盐. 上述结果的原因可以用Lewis酸碱理论解释. 在MOF结构中, 金属中心接受配体给出的电子从而形成配位键, 因此金属中心相当于Lewis酸, 而配体相当于Lewis碱. 在TEOA/乙醇溶液处理MIL-101(Fe)的过程中, TEOA是一种Lewis碱, 会与MIL-101(Fe)中的金属中心产生较强的配位作用, 导致金属中心与配体的配位键断裂, MOF结构部分坍塌. MOF结构分解后产生的自由配体与溶液中过量的TEOA化合, 生成对苯二甲酸三(2-羟基乙基)铵. 对于

EOA、DEOA和TEOA三种醇胺来说,随着醇胺分子中2-羟基乙基数量的增多,位阻增大,醇胺分子与MIL-101(Fe)中金属中心的作用减弱.因此,MIL-101(Fe)在2-羟基乙基更多的醇胺(如TEOA)溶液中的稳定性优于2-羟基乙基少的醇胺(如EOA).

4 结论

本工作研究表明,实验条件下,MIL-101(Fe)在醇

胺溶液中具有一定的不稳定性.醇胺作为Lewis碱与MIL-101(Fe)中Lewis酸性的金属中心相互作用,导致MOF结构逐渐坍塌,有机配体与醇胺结合生成醇胺的对苯二甲酸盐.因此,在液相体系中应用MOF材料时,应避免溶液中具有较强Lewis碱性的物质对MOF结构的破坏.另一方面,MOF在液相中的不稳定性亦可应用于纳米材料合成中,通过使用与MOF有较强相互作用的溶液对其进行刻蚀,可制得具有多孔结构的MOF及MOF基材料.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.scichina.com.补充材料为作者提供的原始数据,作者对其学术质量和内容负责.

参考文献

- 1 Furukawa H, Cordova KE, O'Keeffe M, Yaghi OM. *Science*, 2013, 341: 1230444
- 2 Li L, Lin RB, Krishna R, Li H, Xiang S, Wu H, Li J, Zhou W, Chen B. *Science*, 2018, 362: 443–446
- 3 Orellana-Tavra C, Köppen M, Li A, Stock N, Fairen-Jimenez D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 5633–5641
- 4 Dolgoplova EA, Rice AM, Martin CR, Shustova NB. *Chem Soc Rev*, 2018, 47: 4710–4728
- 5 Lee JY, Farha OK, Roberts J, Scheidt KA, Nguyen SBT, Hupp JT. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1450–1459
- 6 Patel NB, Vala N, Shukla A, Neogi S, Mishra MK. *Catal Commun*, 2020, 144: 106085
- 7 Zhang Y, Li G, Kong L, Lu H. *Fuel*, 2018, 219: 103–110
- 8 Niu P, Lu N, Liu J, Jia H, Zhou F, Fan B, Li R. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019, 281: 92–100
- 9 Ivanchikova ID, Evtushok VY, Zalomaeva OV, Kolokolov DI, Stepanov AG, Kholdeeva OA. *Dalton Trans*, 2020, 49: 12546–12549
- 10 Li YZ, Yang YP, Chen DM, Luo ZF, Wang W, Ao YL, Zhang L, Yan ZY, Wang JQ. *Catalysis*, 2019, 9: 374
- 11 Mao Y, Qi H, Ye G, Han L, Zhou W, Xu W, Sun Y. *Microporous Mesoporous Mater*, 2019, 274: 70–75
- 12 Kuppler RJ, Timmons DJ, Fang QR, Li JR, Makal TA, Young MD, Yuan D, Zhao D, Zhuang W, Zhou HC. *Coord Chem Rev*, 2009, 253: 3042–3066
- 13 Gascon J, Corma A, Kapteijn F, Llabrés i Xamena FX. *ACS Catal*, 2014, 4: 361–378
- 14 Skobelev IY, Sorokin AB, Kovalenko KA, Fedin VP, Kholdeeva OA. *J Catal*, 2013, 298: 61–69
- 15 Li X, Guo W, Liu Z, Wang R, Liu H. *Appl Surf Sci*, 2016, 369: 130–136
- 16 Dao XY, Guo JH, Wei YP, Guo F, Liu Y, Sun WY. *Inorg Chem*, 2019, 58: 8517–8524
- 17 Karami K, Beram SM, Siadatnasab F, Bayat P, Ramezanzpour A. *J Mol Struct*, 2021, 1231: 130007
- 18 Yang RA, Sarazen ML. *Catal Sci Technol*, 2021, 11: 5282–5296
- 19 Solis KLB, Kwon YH, Kim MH, An HR, Jeon C, Hong Y. *Chemosphere*, 2020, 238: 124656
- 20 Yan D, Hu H, Gao N, Ye J, Ou H. *Appl Surf Sci*, 2019, 498: 143836
- 21 Li Z, Liu X, Jin W, Hu Q, Zhao Y. *J Colloid Interface Sci*, 2019, 554: 692–704
- 22 Sha Y, Zhang J, Tan D, Zhang F, Cheng X, Tan X, Zhang B, Han B, Zheng L, Zhang J. *Chem Commun*, 2020, 56: 10754–10757
- 23 Marshall-Roth T, Libretto NJ, Wrobel AT, Anderton KJ, Pegis ML, Ricke ND, Voorhis TV, Miller JT, Surendranath Y. *Nat Commun*, 2020, 11: 5283

The stability of metal-organic framework MIL-101(Fe) in alkylol amine solutions

Yingzhe Zhao^{1,2}, Jianling Zhang^{1,2*}, Xiuyan Cheng^{1,2}, Jingyang Hu^{1,2}, Mingzhao Xu^{1,2}, Gang Chen^{1,2}

¹ Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² School of Chemical Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding author (email: zhangjl@iccas.ac.cn)

Abstract: The stability of metal-organic frameworks (MOFs) in liquid phase systems is important for their applications in different fields. Herein, the stability of iron-based MOF MIL-101(Fe) in alkylol amine solutions was studied. MIL-101(Fe) was treated in alkylol amine solutions for different time and the samples obtained were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray dispersion spectroscopy. The results show that under the experimental conditions, the crystal structure of MIL-101(Fe) partially collapses, followed by the formation of alkylol ammonium terephthalate. The possible mechanism was proposed according to Lewis acid and base theory.

Keywords: metal-organic framework, MIL-101(Fe), alkylol amine, liquid phase system, stability

doi: [10.1360/SSC-2021-0248](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0248)