

DOI:10.3969/j.issn.2097-0706.2022.08.011

燃料电池金属有机框架质子膜材料研究展望

Reviews on proton membrane materials for metal-organic frameworks in fuel cells

张靖^{1,2}, 刘宇宙¹, 贺贝贝^{1,2}, 赵凌^{1,2*}

ZHANG Jing^{1,2}, LIU Yuzhou¹, HE Beibei^{1,2}, ZHAO Ling^{1,2*}

(1. 中国地质大学深圳研究院, 广东 深圳 518063; 2. 中国地质大学(武汉) 材料与化学学院, 武汉 430078)

(1. Shenzhen Research Institute, China University of Geosciences, Shenzhen 518063, China; 2. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430078, China)

摘要:质子交换膜燃料电池(PEMFC)是清洁高效的能源转换装置。质子交换膜作为重要的组件之一,会选择性允许质子转移,但其昂贵的制作成本及较差的高温稳定性限制了在宽温范围的应用。金属有机框架(MOF)材料合成方法简单、结构稳定、比表面积高,广泛应用于催化和吸附等领域。近年来,研究人员发现某些 MOF 材料在一定温度、湿度范围内拥有优异的质子传导性能,且合成价格低廉,可作为潜在的质子交换膜替代材料。从有机配体(羧酸盐、膦酸盐、磺酸盐等)和客体分子(咪唑、铵根离子等)两部分叙述 MOF 材料的合成,每种 MOF 材料的化学稳定性、质子导电性能及其导电机理等方面的研究进展,并指出该类导电材料的发展前景和未来面临的挑战及可实施策略。

关键词:金属有机框架;燃料电池;质子传导;有机配体;客体分子;稳定性

中图分类号:TK 01:TM 911

文献标志码:A

文章编号:2097-0706(2022)08-0097-10

Abstract: A proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) is a clean and efficient energy conversion device. Proton exchange membrane, as an important component of a PEMFC, can selectively permit the transfer of protons. However, high cost and poor stability against high temperature of proton exchange membranes restrict their practical applications in wide temperature range. Metal organic framework (MOF) materials are widely applied in catalytic and adsorption fields due to their facile synthesis, robust structures and high specific surface areas. In recent years, it has been revealed that a few MOF materials with high proton conductivity and low cost are deemed as potential alternatives for proton exchange membranes. Herein, the synthesis, chemical stability, proton conductivity and mechanism of MOF materials are discussed based on organic ligands (carboxylate, phosphonate, sulfonate, etc.) and guest molecules (imidazole, ammonium ion, etc.). The development prospect, future challenges and feasible strategies of the conductive MOF materials are also proposed.

Keywords: metal organic frameworks; fuel cell; proton conduction; organic ligand; guest molecule; stability

0 引言

近年来,随着环境问题的恶化和化石燃料的枯竭,人们开始探索可持续能源技术。燃料电池能将化学能直接转化为电能,具有高能源转化效率、绿色环保等优势。燃料电池主要分为质子交换膜燃料电池(PEMFC)、碱性燃料电池、磷酸燃料电池和固体氧化物燃料电池^[1-2]。燃料电池示意如图 1 所示。其中,PEMFC 具有高效率、低温运行、操作方便、安全可靠等优点,广泛应用于电动汽车及军事

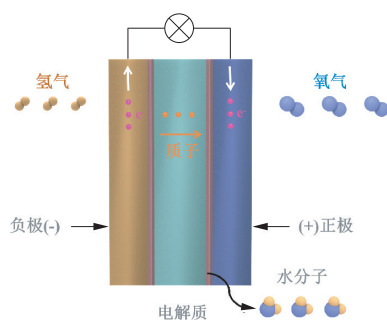
等领域^[3-4]。质子交换膜作为关键的工作组件之一,现阶段商业化材料主要是全氟磺酸型聚合物膜(如 Nafion 膜)^[5-6]。然而,商业化的 Nafion 膜存在价格昂贵、高温质子电导率低、高温易分解等瓶颈问题。磺化聚芳环系列聚合物膜^[7-12]主要由磺化聚酰亚胺、聚苯并咪唑等聚合物制备。该材料对环境友好,且机械强度高,但其质子导电率稍低于 Nafion 膜。

金属有机框架(Metal-Organic Framework, MOF)是一类由金属离子或金属簇与有机配体通过配位键自组装形成的有机-无机杂化材料^[13-16]。

如代表性的 MIL-100^[17-18], UiO-66^[19-20] 和 ZIF-8^[21-23] 等材料。MOF 具有可调的骨架结构、高比表面

收稿日期:2022-06-10;修回日期:2022-08-15

基金项目:国家自然科学基金项目(22075256, 21975229);深圳市自由探索类基础研究项目(2021Szzup160)

图1 燃料电池示意^[1]Fig. 1 Schematic fuel cell^[1]

积和良好的热稳定性等优点,广泛应用于药物运载^[24-25]、气体分离^[27-28]、催化^[29-30]及离子传导^[31-33]等领域。目前,MOF基质子交换膜材料的发展尚属初级阶段,大多数MOF基材料成膜的机械性能较差,可通过添加有机聚合物来改善^[34]。

发展高质子电导、高耐久性、温度适用范围广的MOF基质子导体是研究者所面临的一个重要挑战^[35-36]。

本文主要从质子传导机理、材料设计等方面对MOF基质子导体进行论述,并在此基础上对其发展进行展望。

1 MOF的质子传导机制

研究发现MOF基质子导体中的质子传导机制主要可分为跳跃机理(Grotthuss Mechanism)^[37]和运载机理(Vehicle Mechanism)^[38]。质子传导示意如图2所示。

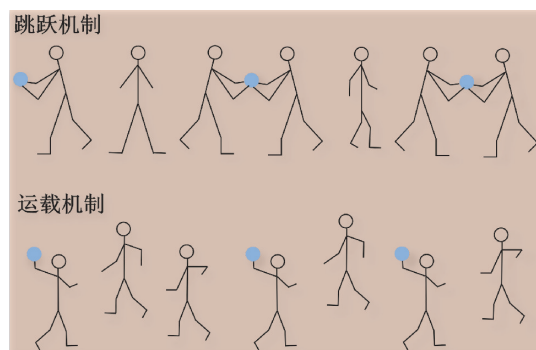


图2 质子传导示意

Fig. 2 Proton conduction process

跳跃机理的质子传导分为2步,首先质子与1个水分子结合形成水合质子,水分子完成结构重整后,再将暴露出来的质子传递给相邻的水分子。

质子便通过水分子或者其他氢键分子网络实现质子传导。此过程包含共价键的形成和解离,活化能在0.1~0.4 eV之间,活化能较低,有利于质子传导。

运载机理的传导过程通常是一步完成,质子与

载体(如 H_2O , NH_3)结合,形成 H_3O^+ , NH_4^+ 在化学势的驱动下, H_3O^+ , NH_4^+ 沿着传导方向运动,从而实现质子传导。该扩散过程比质子跳跃较慢,活化能较高(>0.4 eV),质子迁移率较低。

需说明的是,在一些复杂的MOF基质子导体材料中,质子传导可由跳跃机制和运载机制协同实现。基于对MOF材料质子传导机理的研究,构建MOF基质子导体材料主要有2种设计思路^[39-42]。

(1)将酸性基团作为MOF有机配体提供质子。

(2)将酸性客体分子加入到MOF的孔隙中。

本文将从有机配体和客体分子2方面对MOF质子导体性能影响展开论述。

2 有机配体与质子传导的构效关系

有机配体是作为构成MOF材料的主要组成部分,选择合适的有机配体可极大提高MOF材料的质子电导率。各类有机配体的MOF材料性能见表1。

2.1 草酸盐/甲酸盐有机配体

草酸盐框架的MOF材料因其较高的结晶度和较高的水稳定性,可作为水化的质子导电MOF。Sadakiyo团队^[43]报道了一种简单二维结构的MOF材料—— $(\text{NH}_4)_2(\text{H}_2\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,如图3所示。

草酸根离子与锌离子连接形成典型的二维蜂窝状 $[\text{Zn}_2(\text{ox})_3]^{2-}$ 层,为质子传导提供有效途径。 NH_4^+ 作为反离子平衡骨架电荷,孔洞被己二酸(H_2adp)和水分子填充,使其电导率在室温25℃,湿度98%的条件下达 $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

由于此MOF没有其他的质子或酸性位点,可推测其质子载体是由中心金属离子增强了水分子的分解所形成的。

Ishikawa等^[44]研究了镧系金属离子配位的多孔MOF材料,例如 $[\text{La}_2(\text{ox})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Er}_2(\text{ox})_3(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,两者的电导率分别为 3.35×10^{-7} , $1.79 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 。

Okawa团队^[45]在此基础上引入B位金属离子,合成 $\text{LaM}(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Ru}, \text{La}$)等MOF材料。其中 $\text{LaCr}(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{LaCo}(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 具有阶梯结构,水分子可占据阶梯通道形成氢键网络,具有更高的质子电导率。研究表明,MOF结构中的氢键网络在质子传导中发挥重要作用。

2.2 芳香族羧酸盐有机配体

芳香族羧酸盐具有配位方式多样、配位能力强等优点,是MOF材料中应用最广泛的有机配体之一。苯环中的p—p键能使MOF更加稳定,芳香族基团的疏水能力也使MOF具有较高的水稳定性,在

表 1 不同有机配体 MOF 的结构特征和质子电导率

Table 1 Structural characteristics and proton conductivity of the MOFs of different organic ligands

有机配体	金属有机框架	结构	质子电导率/(S·cm ⁻¹)	参考文献
草酸盐/甲酸盐	[Fe(ox)(H ₂ O) ₂]	1D	1.30×10 ⁻⁶ (25 °C, 40%~95%RH)	[43]
	[La ₂ (ox) ₃ (H ₂ O) ₆]·4H ₂ O	2D	3.35×10 ⁻⁷ (95 °C, 100%RH)	[44]
	[Er ₂ (ox) ₃ (H ₂ O) ₆]·12H ₂ O	3D	1.76 ×10 ⁻⁹ (90 °C, 100%RH)	[44]
	LaCr(ox) ₃ ·10H ₂ O	1D	1.00×10 ⁻⁶ (25 °C, 40%~95%RH)	[45]
	LaCo(ox) ₃ ·10H ₂ O	1D	1.00×10 ⁻⁵ (25 °C, 40%~95%RH)	[45]
	LaRu(ox) ₃ ·10H ₂ O	2D	3.00×10 ⁻⁸ (25 °C, 40%~95%RH)	[45]
	LaLa(ox) ₃ ·10H ₂ O	2D	3.00×10 ⁻⁸ (25 °C, 40%~95%RH)	[45]
	LaCo(ox) ₃ ·10H ₂ O	2D	1.00×10 ⁻¹⁰ (25 °C, 40%~95%RH)	[45]
芳香羧酸酯	MOF-801	3D	1.88×10 ⁻³ (25 °C, 98%RH)	[46]
	Zr ₆ O ₄ (OH) ₆ (p-BDC) ₅	3D	6.93×10 ⁻³ (65 °C, 95%RH)	[47]
	Mg(p-BDC)(PyOH)	3D	8.30×10 ⁻⁶ (90 °C, 90%RH)	[48]
	[[Zn(2-MBIm)(o-BDC)(H ₂ O)]·2H ₂ O] _n	1D	1.00×10 ⁻⁵ (25 °C, 100%RH)	[49]
	[Cu(H ₄ L)(DMF) ₄] _n	1D	3.46×10 ⁻³ (95 °C, 95%RH)	[50]
咪唑类	[Cu(p-IPhHIDC)] _n	2D	1.15×10 ⁻³ (100 °C, 98%RH)	[51]
	[Na[Cd(MIDC)]] _n	3D	1.04×10 ⁻³ (100 °C, 98%RH)	[52]
磷酸盐	[Li ₃ (HPA)(H ₂ O) ₄]·H ₂ O	1D	1.10×10 ⁻⁴ (24 °C, 98%RH)	[53]
	Na ₂ (HHPA)(H ₂ O) ₄	3D	5.60×10 ⁻³ (24 °C, 98%RH)	[53]
	K ₂ (HHPA)(H ₂ O) ₂	3D	1.30×10 ⁻³ (24 °C, 98%RH)	[53]
	Cs(H ₂ HPA)	3D	3.50×10 ⁻⁵ (24 °C, 98%RH)	[53]
	[Ca ₂ (H ₃ PiPhA) ₂ (H ₂ PiPhA)(H ₂ O) ₂]·5H ₂ O	3D	5.70×10 ⁻⁴ (24 °C, 98%RH)	[54]
	MgH ₆ ODTMP·6H ₂ O	3D	1.60×10 ⁻³ (19 °C, 100%RH)	[55]
	Zr ₂ (PO ₄)H ₅ (L) ₂ ·2H ₂ O	2D	1.00×10 ⁻³ (140 °C, 95%RH)	[56]
磺酸盐	BUT-8	3D	1.27×10 ⁻¹ (80 °C, 100%RH)	[57]
	UiO-66-SO ₃ H	—	3.40×10 ⁻¹ (80 °C, 98%RH)	[58]

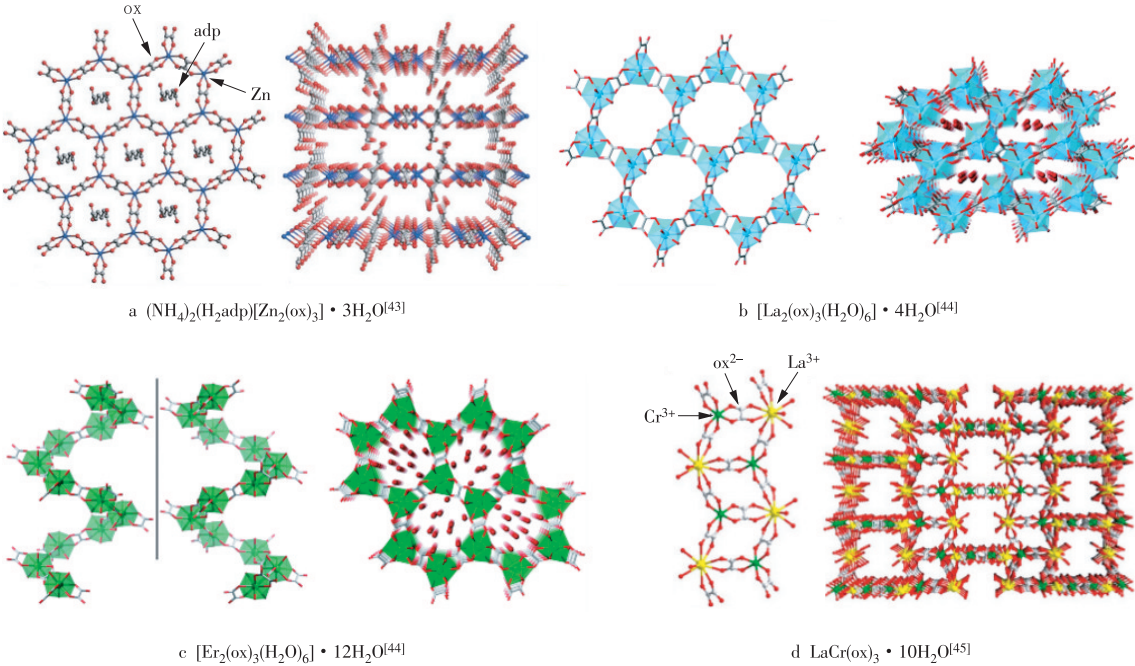


图 3 草酸盐 MOF 材料晶体结构示意图^[43-45]

Fig. 3 Schematic crystal structure of oxalate MOF material^[43-45]

苯环中引入羧基,可设计调控 MOF 骨架上的氢键网络。

以 Zr 为中心离子的 UiO-66 通常具有较高的结构稳定性,有大量文献报道 UiO-66 具有良好的质子

电导率^[59-62]。Schaate 等^[63]以对苯二甲酸为有机配体,发现在合成 UiO-66 的过程中加入一元羧酸会增加 UiO-66 的表面积,同时提高材料的水稳定性。Taylor 团队^[47]通过调整金属与配体的摩尔比(分别为 6:6, 6:4, 6:3),研究 UiO-66 质子导体材料的缺陷对质子导电率的影响。UiO-66 配位缺陷示意图如图 4 所示。由配体缺陷形成的 lewis 酸位点提供具有配位水的可移动质子,质子的迁移率随孔隙体积的增加而增加。在 65 °C 和 95% 相对湿度(RH)条件下,达到 6.93×10^{-3} S/cm。结果表明,通过增加 MOF 材料的酸性基团可以提高载流子浓度,从而提高 MOF 的质子电导率。

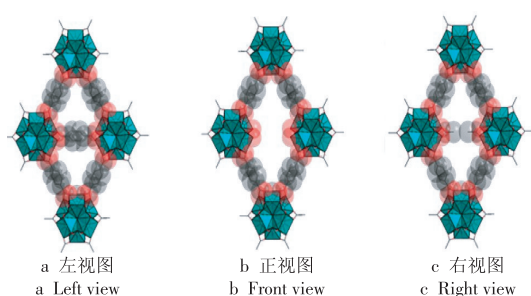


图 4 UiO-66 配位缺陷示意^[47]

Fig. 4 Coordination defects of UiO-66^[47]

Shalini 等^[48]将合成的 $\text{Mg}(\text{p-BDC})(\text{PyOH})$ 浸泡在 Cs_2CO_3 溶液中。通过分析,确定 PyOH 中的部分质子被 Cs^+ 离子替代。替代后的新 MOF 结构质子电导率由 8.3×10^{-6} S/cm 提高到 1.6×10^{-2} S/cm。

Saravanabharathi 等^[49]使用水热法制备出了 $[\text{Zn}(2\text{-MeBIm})(\text{o-BDC})(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$ 。每个锌离子都有一个配位水分子和晶格水分子,因此所有的水分子都以氢键排列,质子电导率为 1.0×10^{-5} S/cm。

通过甲醇吸附后的 HKUST-1^[64],使配位水分子具有足够的酸性,以提高质子电导率。Singha 团队^[65]分别除去 $\{\text{Mg}(4,4'\text{-bpdC})(\text{H}_2\text{O})_3\} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ 的配位水分子和晶格水分子,发现其质子电导率大幅降低,明确地推断出晶格水分子是质子源。Zhu 等^[50]利用 H_4L 具有多种配位模式的特点,合成出 3 种金属有机骨架。其 $[\text{Cu}(\text{H}_4\text{L})(\text{DMF})_4]_n$ 的磺酸-羧基配体有 2 个质子化的阴离子,与相邻的磺酸基和 DMF 分子形成氢键网络,提供更多的质子传导途径,说明磺酸-羧基配体的游离羧基对于质子传导具有重要作用。

2.3 咪唑类有机配体

咪唑是分子结构中含有 2 个间位氮原子的五元芳杂环化合物,咪唑环中的 1-位氮原子的未共用电子对参与环状共轭,氮原子的电子密度降低,使这个氮原子上的氢以氢离子形式脱去,从而可作为客

体分子进入 MOF 结构的间隙中,提高材料的质子电导率。在咪唑基团上引入脂肪酸和芳香取代基得到的多种咪唑二羧酸酯衍生物,也可用作合成 MOF 材料的有机配体。Li 课题组^[51-52,66-67]对此类配体做了大量研究。研究表明,采用咪唑类衍生物作为有机配体的 MOF 均具有良好的热稳定性、水稳定性以及质子电导率。

$[\text{Cu}(\text{p-IPhHIDC})]_n$ 的咪唑和 1 个羧基桥接 1 个 Cu^{2+} 阳离子,形成具有大量不协调 $-\text{COOH}$ 基团的二维层状网络,层与层之间相互作用,相互堆积。并且每一层存在大量的游离羧酸基,有利于与被吸附的水形成氢键网络,从而提高质子电导率,在 100 °C, 98%RH 条件下,电导率为 1.51×10^{-3} S/cm。

2.4 膦酸盐有机配体

膦酸配体的配位模式和强大的配位能力可产生许多具有丰富结构类型金属膦酸有机框架,且与大多数其他种类 MOF 相比,金属膦酸酯通常表现出更高的热稳定性和水稳定性,这取决于金属离子的价态。通过膦酸盐基团在低 pH 条件下部分基团质子化或引入酸性官能团来提供固有质子源的能力,有望成为质子导电材料^[68-71]。

以 2-羟基膦酰乙酸(H_3HPA)和 4 种碱金属(Li, Na, K, Cs)为原料, Bazaga-Garcia 等^[53]制备 4 种 MOF (Li-HPA , Na-HPA , K-HPA 和 Cs-HPA)。Li-HPA 中的 Li^+ 与 PA^{3-} 配体连接,膦酸完全脱水,质子源为配位水分子。Na-HPA, K-HPA 与 Li-HPA 不同,它们具有质子化的膦酸酯配体,因此 P-OH 和配位水分子都是质子源,表现出更高的电导率, Li-HPA 的质子电导率为 1.1×10^{-4} S/cm, Na-HPA 为 5.6×10^{-3} S/cm, K-HPA 为 1.3×10^{-3} S/cm。Cs-HPA 配位水分子和晶格水分子较少,电导率最低,为 3.5×10^{-5} S/cm。结果表明,连续的氢键网络的构建对于有效的质子传导比单纯增加质子载流子浓度更为重要。另外,该团队制备出以配位水分子、P-OH 和 $-\text{COOH}$ 基团位质子源的 Ca-PiPhTA 。其存在充满水分子的一维通道,为质子传输提供了氢键网络。Colodrero 等^[55]合成 $\text{Mg}(\text{H}_6\text{ODTMP}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{DMF}$ 后,进行热解和水化,获得 $\text{Mg}(\text{H}_6\text{ODTMP}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。通道中大量的晶格水分子促进质子化的 P-OH 和 NH_4^+ 形成广泛而连续的氢键网络。Donnadio 等^[56]合成出 $\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_2\text{H}(\text{L}_5) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。基团紧密接触,使得层内和层间都存在氢键网络。 $-\text{COOH}$ 和 P-OH 等作为质子载体露出在层表面上,具有更好的质子传导性。

2.5 磺酸盐有机配体

磺酸-羧酸盐配体与芳香族聚羧酸酯类有机配

体类似,都具有结构刚性强、键合相互作用强、配位方式多样等特点。羧酸盐配体中羧酸盐基和酸性磺酸盐基的强配位能力,极大地丰富了氧原子和金属离子之间可能的几何构型形式,这使得磺酸盐类 MOF 材料可以获得多种结构。此外,通道中的酸性磺酸盐基对于水分子的亲和作用更有利于质子的传导^[72]。

Yang 等^[57]报告一种化学稳定且结构灵活的金属有机骨架 BUT-8(Cr)。高密度磺酸($-\text{SO}_3\text{H}$)排列在一维通道表面以进行质子传导,使 BUT-8(Cr)在不同的潮湿环境下自我适应,以确保质子传导通道的顺畅。BUT-8(Cr)在 100%RH 和 80 °C 条件下具有 $1.27 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 的高质子电导率。此外, Yang 等^[58]用 $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_3$ 和 $-\text{Br}$ 等不同官能团修饰 UiO-66,其中的 UiO-66- SO_3H 和 UiO-66- 2COOH 表现出较高的质子传导性,分别为 0.34×10^{-2} , $0.10 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。通过热重分析和分子模拟,得出 UiO-66- SO_3H 和 UiO-66- 2COOH 的水分子吸附量为 UiO-66- NH_3 和 UiO-66- Br 的 2 倍。首次通过定量分析确定了水分子和 MOF 之间的相互作用,但对质子传导机理探究较少。

Zhang 等^[73]以 1,4-苯二甲磺酸盐(1,4-BDMS)和 N-4,4'-联吡啶(4,4'-bipy)作为混合配体与 Cu^{2+} 制备出多孔结构的 MOF 材料。具有 37.2% 的高孔隙率。通过 X 射线晶体衍射对该 MOF 分析,揭示了

框架中有缺失的金属有机配体。晶体的不规则性,使其形成一个密度大、排列无序的结构,并且存在自由的磺酸基团和可协调配位的 Cu^{2+} 中心。此类的晶体缺陷结构相比于完整的金属配位,质子电导率提高 2 个数量级,在 90 °C, 98%RH 条件下为 $1.23 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

2.6 小结

本节列举了不同种类有机配体合成的 MOF 质子导体材料。

草酸结构简单、制备快捷、水稳定性好;芳香族羧酸盐的结构多样,并且由于存在 p-p 共价键,热稳定性和水稳定较高;咪唑类有机配体氮原子上的 N-H 键易于脱去,可用来构成框架结构,通过取代咪唑上的 C-H 键,可以引入羧酸基团合成结构多样的 MOF 材料;膦酸盐的有机配体,配位能力强,热稳定性好,是有潜力的质子传导材料;磺酸盐基团结构与芳香族羧酸盐类似, $-\text{SO}_3\text{H}$ 的氢更容易脱离,可以提供大量质子,但热稳定性差,在高温易分解是其主要缺点。

3 客体分子对质子传导的作用机制

客体分子可直接填充到 MOF 的结构孔隙中,提供质子并构成氢键网络,对质子传导起着重要作用。不同客体分子 MOF 的结构特征和质子电导率见表 2。

表 2 不同客体分子 MOF 的结构特征和质子电导率

Table 2 Structural characteristics and proton conductivity of different guest molecule MOF

有机配体	金属有机框架	结构	质子电导率/($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	参考文献
NH_4^+	$(\text{NH}_4)_4[\text{MnCr}_2(\text{ox})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2D	1.10×10^{-3} (40 °C, 96%RH)	[74]
	$\text{NH}_4\text{Br}@\text{HKUST-1}$	3D	8.99×10^{-4} (25 °C, 99%RH)	[75]
咪唑类	$\text{Al}(\text{OH})(1,4\text{-ndc})$	3D	2.20×10^{-5} (25 °C, 99%RH)	[76]
	$\text{Im}@\text{(NENU-3)}$	3D	1.82×10^{-2} (70 °C, 90%RH)	[77]
	$\text{Im-Cu}@\text{(NENU-3a)}$	3D	3.16×10^{-4} (70 °C, 90%RH)	[77]
	$\text{Im}@\text{Fe-MOF}$	3D	4.23×10^{-3} (60 °C, 98%RH)	[78]

3.1 NH_4^+ 类客体分子

Pardo 等^[74]报道 $(\text{NH}_4)_4[\text{MnCr}_2(\text{ox})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 材料,为另一种含 NH_4^+ 的高质子导电性二维手性 MOF 材料。 NH_4^+ 离子作为客体分子位于二维通道中,作为质子载体。与此同时,框架内的结晶吸收的水分子与 NH_4^+ 形成氢键网络,使其具有高质子传导性。在 40 °C, 96%RH 条件下质子电导率为 $1.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

You 等^[75]制备了 $\text{NH}_4\text{Br}@\text{HKUST-1}$ 材料。方法是将金属有机骨架 HKUST-1 在溴化铵饱和乙醇溶液中常温浸泡。 $\text{NH}_4\text{Br}@\text{HKUST-1}$ 及 HKUST-1 的 X 射线衍射图(XRD)和热重分析图(TG)如图 5 所示。

$\text{NH}_4\text{Br}@\text{HKUST-1}$ 和 HKUST-1 的粉末 X 射线衍射图(PXRD)吻合,表明加入 NH_4Br 骨架结构未发生变化。由图 5b 可知,两者在 303 K 开始失去吸附水分子,423 K 失去配位水分子,在 540 K 金属有机框架开始分解,说明配位水分子在骨架稳定性中起重要作用。与 HKUST-1 相比, $\text{NH}_4\text{Br}@\text{HKUST-1}$ 中 NH_4Br 的引入使得质子载体流子增加,形成密集的氢键网络。质子电导率增加了 3~4 个数量级,在 25 °C 和 99%RH 下,电导率达 $8.99 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。

3.2 咪唑类客体分子

对于高温燃料电池,水不能被用作质子载体,合成的无水导体是更加困难的。因此引入质子有

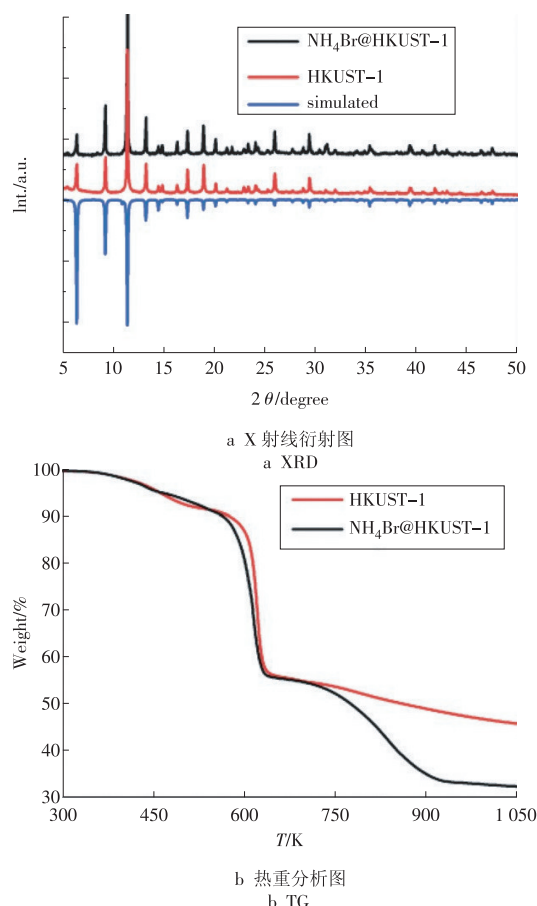


图5 $\text{NH}_4\text{Br}@HKUST-1$ 及 HKUST-1 的X射线衍射图和热重分析图^[75]

Fig. 5 XRD and TG pattern of $\text{NH}_4\text{Br}@HKUST-1$ and HKUST-1 ^[75]

机分子质子载体,以适应在多孔框架是一种可行的方法。MOF的孔隙有限且规则,不允许客体分子的各项同性运动,只能各向异性运动。便要求MOF孔径和客体分子的大小相当,达到增强客体分子和离子流动性的目的。

Bureekaew等^[76]选择尺寸相近的咪唑分子填充到 $\text{Al}(\text{OH})(1,4\text{-ndc})(1,4\text{-ndc}=1,4\text{-萘二甲酸酯})$ 。 $\text{Al}(\text{OH})(1,4\text{-ndc})$ 具有平坦的一维通道,使咪唑分子能较好地进行各向异性取向,从而具有较高的迁移率。客体分子的引入使MOF的质子电导率提高到 $2.2 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。如果MOF结构的孔隙较大,咪唑分子不会进行各向异性取向,而是相互团聚形成氢键网络,便会降低无水导体的质子电导率。

咪唑分子除了用于无水导体材料外,在低温、RH条件下也有提高质子电导率的作用。Ye等^[77]开发出一部法直接合成的策略。将自由咪唑分子引入高度稳定的金属有机骨架 $\text{NENU-3}([\text{Cu}_{12}(\text{BTC})_8(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{HPW}_{12}\text{O}_{40}])$ 中,得到 $\text{Im}@(\text{NENU-3})$,并与通过2步法合成的 $\text{Im-Cu}@(\text{NENU-3a})$ 做比较,如图6所示。两者端部都被水分子占据,而游离咪唑

分子则被填充在骨架的孔隙空间内。通过电化学测试,在 70°C ,90%RH条件下, $\text{Im-Cu}@(\text{NENU-3a})$ 的质子电导率为 $3.16 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, $\text{Im}@(\text{NENU-3})$ 则高达 $1.82 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。由此可见,使用该方法可将大量的自由咪唑分子合并到1个稳定的多孔MOF中,实现高质子传导。

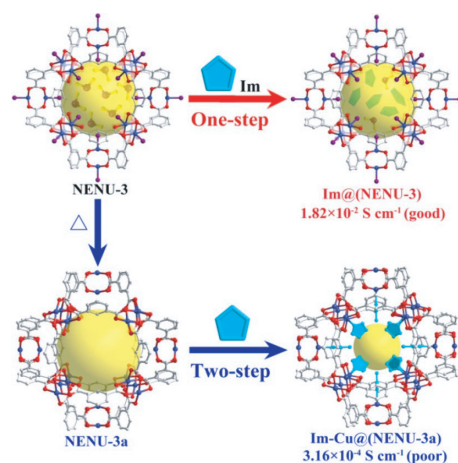


图6 $\text{Im}@(\text{NENU-3})$ 和 $\text{Im-Cu}@(\text{NENU-3a})$ 的合成方法(原图)^[77]

Fig. 6 Synthetic methods of $\text{Im}@(\text{NENU-3})$ and $\text{Im-Cu}@(\text{NENU-3a})$ (original)^[77]

Zhang等^[78]制备 Im-Fe-MOF 和 $\text{Im}@Fe-MOF$ 。对咪唑分子分别作为有机配体参与MOF结构以及作为客体分子引入MOF结构,对其质子电导率的影响进行探究,其结构及质子电导率变化如图7所示。

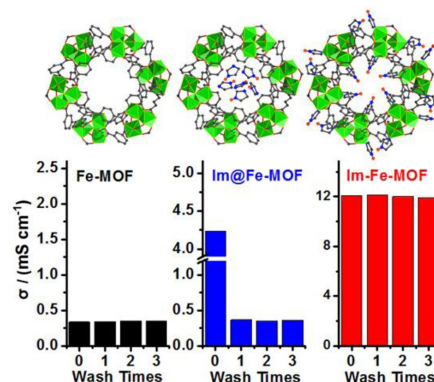


图7 Fe-MOF , $\text{Im}@Fe-MOF$ 和 Im-Fe-MOF 的分子结构及水洗后电导率的变化(原图)^[78]

Fig. 7 Molecular structures and conductivities of Fe-MOF , $\text{Im}@Fe-MOF$ and Im-Fe-MOF after washing (original)^[78]

质子传导分析表明,室温下, Im-Fe-MOF 中的配位咪唑分子促进质子传导途径的形成,并大大提高质子传导率,使其比 $\text{Im}@Fe-MOF$ 的质子传导率提高大约2个数量级,为 $1.21 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 。 Im-Fe-MOF 在潮湿条件下具有非常稳定的性能,而 $\text{Im}@Fe-MOF$ 水洗1次后,由于咪唑的浸出,质子电

导率的值降低到与Fe-MOF值相同的水平。试验表明,通过配位键固定并规则排列在框架中的咪唑可能在湿度条件下更有助于质子传导途径的形成。

3.3 小结

客体分子存在于MOF材料的结构孔隙中,不参与材料合成,能直接提供质子或作为质子载体形成氢键网络。 NH_4^+ 中的氢离子易于脱去,是目前提供质子源的主要客体分子。咪唑分子1号氮原子上的氢原子也易于脱去,且种类多样,尺寸可调。选择合适的咪唑类分子填补孔隙,可提高客体分子的流动性。

4 结束语

本文综述了近年来有关质子传导的MOF材料,分析了各类有机配体(羧酸盐、芳香族羧酸盐等)和客体分子(NH_4^+ 、咪唑等)对MOF质子传导的影响。有机配体(如羧基、磺酸基)不仅具有较强的配位能力和多种与金属离子结合的配位方式,而且可以与骨架组分(如配位或晶格水分子、其他官能团)相互作用,形成丰富的氢键网络,提供了有效的质子转移途径。近年来,部分MOF质子导体材料展现出优异的质子电导率,达 10^{-2} ~ 10^{-1} S/cm,可与Nafion相媲美。但要MOF材料应用到实际器件中,仍有一段较长的距离,其发展需解决如下问题。

(1)合成策略:通过精心设计,使用合适的金属离子和有机配体制备结构优异的MOF材料仍然是研究重点。芳香类羧基、磺酸基等配体中含有较多的官能团,有利于增加骨架内氢键的密度,构建有效的亲水通道。另一方面,选择尺寸合适的客体分子进入MOF材料的孔隙结构,使其规则、一致地排列在骨架中。有利于氢键网络的形成,提高快速、有效的质子传导通道。

(2)MOF质子导体的稳定性。部分MOF材料在高温下易碳化,破坏内部结构,导致活性降低。

(3)质子传导机制的研究:目前较为大家所认知的传导机理主要是跳跃机理和运载机理。然而,复杂体系中、材料表界面中的质子传输规律有待深入研究。此外,质子传导的先进测试技术尚待拓展。

总的来说,制备成本低廉、性能优异的MOF材料,选择合适的有机配体、客体分子来增强质子电导率是研究的重点。同时将MOF材料与膜材料相结合制备混合膜,可以显著改善膜材料的质子输运性能,也成为关注热点。充分利用化学和材料专业的知识,促进MOF在质子传导中的实际应用,可以弥补不耐高温、高RH条件下Nafion膜的缺陷,同时

降低成本,使PEMFC真正走向商业化。

参考文献:

- [1]SHARAF O Z, ORHAN M F. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 32: 810-853.
- [2]GOLKHATMI S Z, ASGHAR M I, LUND P D. A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 161: 112339.
- [3]张宝斌. 质子交换膜燃料电池冷启动策略研究现状[J]. 节能, 2018, 37(12): 107-111.
ZHANG Baobin. Research status on cold start strategy of proton exchange membrane fuel cell [J]. Energy Conservation, 2018, 37(12): 112-116.
- [4]岳利可, 王世学, 李林军. 质子交换膜燃料电池冷启动研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(9): 3257-3265.
YUE Like, WANG Shixue, LI Linjun. Research progress of cold start of proton exchange membrane fuel cell [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(9): 3257-3265.
- [5]MAURITZ K A, MOORE R B. State of understanding of Nafion[J]. Chemical reviews, 2004, 104(10): 4535-4586.
- [6]TAKATA H, MIZUNO N, NISHIKAWA M, et al. Adsorption properties of water vapor on sulfonated perfluoropolymer membranes [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(3): 371-379.
- [7]GAYEN P, CHAPLIN B P. Fluorination of boron - doped diamond film electrodes for minimization of perchlorate formation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9 (33): 27638-27648.
- [8]FU R Q, WOO J J, SEO S J, et al. Sulfonated polystyrene/polyvinyl chloride composite membranes for PEMFC applications[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 309 (1-2): 156-164.
- [9]LEE C H, PARK C H, LEE Y M. Sulfonated polyimide membranes grafted with sulfoalkylated side chains for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) applications [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 313(1-2): 199-206.
- [10]AHMED F, SUTRADHAR S C, RYU T, et al. Comparative study of sulfonated branched and linear poly (phenylene)s polymer electrolyte membranes for fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(10): 5374-5385.
- [11]YOO T, AZIZ M A, OH K, et al. Modified sulfonated Poly (arylene ether) multiblock copolymers containing highly sulfonated blocks for polymer electrolyte membrane fuel cells [J]. Journal of Membrane Science, 2017, 542: 102-109.

- [12] GUTRU R, PEERA S G, BHAT S D, et al. Synthesis of sulfonated poly (bis (phenoxy) phosphazene) based blend membranes and its effect as electrolyte in fuel cells [J]. Solid State Ionics, 2016, 296: 127–136.
- [13] RACHIURI Y, BISHT K K, PARMAR B, et al. Luminescent MOFs comprising mixed tritopic linkers and Cd(II)/Zn(II) nodes for selective detection of organic nitro compounds and iodine capture [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2015, 223: 23–31.
- [14] ZHANG X, WANG Z J, CHEN S G, et al. Cd-based metal-organic frameworks from solvothermal reactions involving in situ aldimine condensation and the highly sensitive detection of Fe^{3+} ions [J]. Dalton Transactions, 2017, 46(7): 2332–2338.
- [15] YAGHI O M, LI G, LI H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework [J]. Nature, 1995, 378(6558): 703–706.
- [16] LI H, EDDAOUDI M, O'KEEFFE M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework [J]. Nature, 1999, 402(6759): 276–279.
- [17] ROSHANRAVAN B, YOUNESI H, ABDOLLAHI M, et al. Incorporating sulfonated MIL-100 (Fe) in sulfonated polysulfone for enhancing microbial fuel cell performance [J]. Fuel, 2022, 312: 122962.
- [18] LATROCHE M, SURBLE S, SERRE C, et al. Hydrogen storage in the giant-pore metal-organic frameworks MIL-100 and MIL-101 [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(48): 8407–8411.
- [19] CAVKA J H, JAKOBSEN S, OLSBYE U, et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(42): 13850–13851.
- [20] PISCOPO C G, POLYZOIDIS A, SCHWARZER M, et al. Stability of UiO-66 under acidic treatment: opportunities and limitations for post-synthetic modifications [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 208: 30–35.
- [21] PAN Y, SUN K, LIU S J, et al. Core-shell ZIF-8@ZIF-67-derived CoP nanoparticle-embedded N-doped carbon nanotube hollow polyhedron for efficient overall water splitting [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(7): 2610–2618.
- [22] HUANG X C, LIN Y Y, ZHANG J P, et al. Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: Zinc(II) imidazoles with unusual zeolitic topologies [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(10): 1557–1559.
- [23] SHIGEMATSU A, YAMADA T, KITAGAWA H. Wide control of proton conductivity in porous coordination polymers [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(7): 2034–2036.
- [24] TAYLOR-PASHOW K M L, DELLA ROCCA J, XIE Z, et al. Postsynthetic modifications of iron-carboxylate nanoscale metal-organic frameworks for imaging and drug delivery [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(40): 14261–14263.
- [25] MCKINLAY A C, MORRIS R E, HORCAJADA P, et al. BioMOFs: Metal-organic frameworks for biological and medical applications [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(36): 6260–6266.
- [27] DESANTIS D, MASON J A, JAMES B D, et al. Techno-economic analysis of metal-organic frameworks for hydrogen and natural gas storage [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(2): 2024–2032.
- [28] LI Y Z, WANG G D, MA L N, et al. Multiple functions of gas separation and vapor adsorption in a new MOF with open tubular channels [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(3): 4102–4109.
- [29] LE D H, LOUGHAN R P, GLADYSIAK A, et al. Lanthanide metal-organic frameworks for the fixation of CO_2 under aqueous-rich and mixed-gas conditions [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(3): 1442–1450.
- [30] WANG Y, LIU B, SHEN X J, et al. Engineering the activity and stability of MOF-nanocomposites for efficient water oxidation [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(16): 2003759.
- [31] WAHIDUZZAMAN M, WANG S, SCHNEE J, et al. A high proton conductive hydrogen-sulfate decorated titanium carboxylate metal-organic framework [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(6): 5776–5783.
- [32] LIU R L, ZHAO L L, YU S H, et al. Enhancing proton conductivity of a 3D metal-organic framework by attaching guest NH_3 molecules [J]. Inorganic Chemistry, 2018, 57(18): 11560–11568.
- [33] SARANGO-RAMIREZ M K, LIM D W, KOLOKOLOV D I, et al. Superprotonic conductivity in metal-organic framework via solvent-free coordinative urea insertion [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(15): 6861–6865.
- [34] BAO Y L, ZHENG J Y, ZHENG H P, et al. Cu-MOF@PVP/PVDF hybrid composites as tunable proton-conducting materials [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2022, 310: 123070.
- [35] 梁茜, 王诚, 雷一杰, 等. 金属有机框架材料在质子交换膜燃料电池中的潜在应用 [J]. 化学进展, 2018, 30(11): 1770–1783.
- LIANG Xi, WANG Cheng, LEI Yijie, et al. Potential applications of metal organic framework-based materials

- for proton exchange membrane fuel cells [J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(11): 1770–1783.
- [36] BRADSHAW D, GARAI A, HUO J. Metal - organic framework growth at functional interfaces: Thin films and composites for diverse applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(6): 2344–2381.
- [37] AGMON N. The grothuss mechanism [J]. *Chemical Physics Letters*, 1995, 244(5–6): 456–462.
- [38] KREUER K D, RABENAU A, WEPPNER W. Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1982, 21(3): 208–209.
- [39] PILI S, ARGENT S P, MORRIS C G, et al. Proton conduction in a phosphonate - based metal - organic framework mediated by intrinsic "free diffusion inside a sphere" [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(20): 6352–6355.
- [40] LOSCH P, JOSHI H R, VOZNIUK O, et al. Proton mobility, intrinsic acid strength, and acid site location in zeolites revealed by varying temperature infrared spectroscopy and density functional theory studies [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(50): 17790–17799.
- [41] LI Y, WEE L H, VOLODIN A, et al. Polymer supported ZIF-8 membranes prepared via an interfacial synthesis method [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(5): 918–920.
- [42] VAKILI R, XU S J, AL-JANABI N, et al. Microwave-assisted synthesis of zirconium - based metal organic frameworks (MOFs): Optimization and gas adsorption [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 260: 45–53.
- [43] SADAKEYO M, YAMADA T, KITAGAWA H. Rational designs for highly proton - conductive metal - organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(29): 9906–9907.
- [44] ISHIKAWA R, UENO S, YAGISHITA S, et al. Proton conduction via lattice water molecules in oxalato-bridged lanthanide porous coordination polymers [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(39): 15399–15405.
- [45] OKAWA H, SADAKEYO M, OTSUBO K, et al. Proton conduction study on water confined in channel or layer networks of $\text{La}^{\text{III}}\text{M}^{\text{III}}(\text{ox})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Ru}, \text{La}$) [J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(17): 8529–8535.
- [46] ZHANG J, BAI H J, REN Q, et al. Extra water-and acid-stable MOF-801 with high proton conductivity and its composite membrane for proton-exchange membrane [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(34): 28656–28663.
- [47] TAYLOR J M, DEKURA S, IKEDA R, et al. Defect control to enhance proton conductivity in a metal-organic framework [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(7): 2286–2289.
- [48] SHALINI S, AGGARWAL S, SINGH S K, et al. 10000-fold enhancement in proton conduction by doping of cesium ions in a proton - conducting zwitterionic metal - organic framework [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 2016(27): 4382–4386.
- [49] SARAVANABHARATHI D, OBULICHETTY M, RAMESHKUMAR S, et al. New 2-methyl benzimidazole based zinc carboxylates: Supramolecular structures, biomimetic proton conductivities and luminescent properties [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2015, 437: 167–176.
- [50] ZHU M, SONG X Z, SONG S Y, et al. A temperature-responsive smart europium metal-organic framework switch for reversible capture and release of intrinsic Eu^{3+} ions [J]. *Advanced Science*, 2015, 2(4): 1500012.
- [51] SUN Z B, YU S H, ZHAO L L, et al. A highly stable two-dimensional copper (II) organic framework for proton conduction and ammonia impedance sensing [J]. *Chemistry — A European Journal*, 2018, 24(42): 10829–10839.
- [52] LIU R L, LIU Y R, YU S H, et al. A highly proton - conductive 3D ionic cadmium - organic framework for ammonia and amines impedance sensing [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 11(1): 1713–1722.
- [53] BAZAGA-GARCIA M, PAPADAKI M, COLODRERO R M P, et al. Tuning proton conductivity in alkali metal phosphonocarboxylates by cation size-induced and water-facilitated proton transfer pathways [J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(2): 424–435.
- [54] BAZAGA-GARCIA M, COLODRERO R M P, PAPADAKI M, et al. Guest molecule-responsive functional calcium phosphonate frameworks for tuned proton conductivity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(15): 5731–5739.
- [55] COLODRERO R M P, OLIVERA-PASTOR P, LOSILLA E R, et al. High proton conductivity in a flexible, cross-linked, ultramicroporous magnesium tetrakisphosphate hybrid framework [J]. *Inorganic Chemistry*, 2012, 51(14): 7689–7698.
- [56] DONNADIO A, NOCCHETTI M, COSTANTINO F, et al. A layered mixed zirconium phosphate/phosphonate with exposed carboxylic and phosphonic groups: X-ray powder structure and proton conductivity properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2014, 53(24): 13220–13226.
- [57] 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.
- [58] YANG F, HUANG H, WANG X, et al. Proton conductivities in functionalized $\text{UiO}-66$: Tuned properties,

- thermogravimetry mass, and molecular simulation analyses [J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(12):5827–5833.
- [59] TAYLOR J M, KOMATSU T, DEKURA S, et al. The role of a three dimensionally ordered defect sublattice on the acidity of a sulfonated metal-organic framework [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137 (35) : 11498–11506.
- [60] YANG F, HUANG H L, WANG X Y, et al. Proton conductivities in functionalized UiO-66: Tuned properties, thermogravimetry mass, and molecular simulation analyses [J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15 (12) : 5827–5833.
- [61] PHANG W J, JO H, LEE W R, et al. Superprotonic conductivity of a UiO-66 framework functionalized with sulfonic acid groups by facile postsynthetic oxidation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 127 (17): 5231–5235.
- [62] RAGON F, CAMPO B, YANG Q, et al. Acid - functionalized UiO-66 (Zr) MOFs and their evolution after intra - framework cross - linking: Structural features and sorption properties [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3294–3309.
- [63] SCHAAATE A, ROY P, GODT A, et al. Modulated synthesis of Zr-based metal-organic frameworks: From nano to single crystals [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2011, 17 (24): 6643–6651.
- [64] JEONG N C, SAMANTA B, LEE C Y, et al. Coordination-chemistry control of proton conductivity in the iconic metal-organic framework material HKUST-1 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(1): 51–54.
- [65] SINGHA S, MAITY S K, BISWAS S, et al. A magnesium-based bifunctional MOF: Studies on proton conductivity, gas and water adsorption [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2016, 453: 321–329.
- [66] LIU R L, ZHAO L L, DAI W, et al. A comparative investigation of proton conductivities for two metal-organic frameworks under water and aqua - ammonia vapors [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(3): 1474–1482.
- [67] LIANG X, LI B, WANG M H, et al. Effective approach to promoting the proton conductivity of metal - organic frameworks by exposure to aqua-ammonia vapor [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (30) : 25082–25086.
- [68] TAYLOR J M, DAWSON K W, SHIMIZU G K H. A water-stable metal-organic framework with highly acidic pores for proton - conducting applications [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1193–1196.
- [69] ALBERTI G, CASCIOLA M, COSTANTINO U, et al. Protonic conductivity of layered zirconium phosphonates containing $-\text{SO}_3\text{H}$ groups. I. Preparation and characterization of a mixed zirconium phosphonate of composition $\text{Zr}(\text{O}_3\text{PR})_{0.73}(\text{O}_3\text{PR}')_{1.27} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, with $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$ and $\text{R}' = -\text{CH}_2-\text{OH}$ [J]. *Solid State Ionics*, 1992, 50 (3–4): 315–322.
- [70] ALBERTI G, BOCCALI L, CASCIOLA M, et al. Protonic conductivity of layered zirconium phosphonates containing $-\text{SO}_3\text{H}$ groups. III. preparation and characterization of gamma - zirconium sulfoaryl phosphonates [J]. *Solid State Ionics*, 1996, 84 (1–2) : 97–104.
- [71] JAIMEZ E, HIX G B, SLADE R C T. The titanium(II) salt of N, N- (diphosphonomethyl) glycine: Synthesis, characterisation, porosity and proton conduction [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1997, 7(3): 475–479.
- [72] GAO Y, BRPERSEN R, HAGEMAN W, et al. High proton conductivity in cyanide-bridged metal-organic frameworks: Understanding the role of water [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(44): 22347–22352.
- [73] ZHANG G, FEI H. Missing metal-linker connectivities in a 3-D robust sulfonate-based metal-organic framework for enhanced proton conductivity [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(29): 4156–4159.
- [74] PARDO E, TRAIN C, GONTARD G, et al. High proton conduction in a chiral ferromagnetic metal-organic quartz-like framework [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(39): 15328–15331.
- [75] YOU Y W, XUE C, TIAN Z F, et al. Three orders of magnitude enhancement of proton conductivity of porous coordination polymers by incorporating ion - pairs into a framework [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(18): 7893–7899.
- [76] BUREEKAEW S, HORIKE S, HIGUCHI M, et al. One-dimensional imidazole aggregate in aluminium porous coordination polymers with high proton conductivity [J]. *Nature Materials*. 2011, 8(10): 831–836.
- [77] YE Y X, GUO W G, WANG L H, et al. Straightforward loading of imidazole molecules into metal - organic framework for high proton conduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139 (44) : 15604–15607.
- [78] ZHANG F M, DOND L Z, QIN J S, et al. Effect of imidazole arrangements on proton - conductivity in metal - organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(17): 6183–6189.

(本文责编:张帆)

作者简介:

张靖(1997),男,在读硕士研究生,从事新能源材料设计方面的研究,1023286813@qq.com;

赵凌*(1985),男,副教授,博士生导师,工学博士,从事新能源材料设计方面的研究,zhaoling@cug.edu.cn。

*为通信作者。