

一个基于多羧酸刚性配体的镉配合物的合成、 结构及质子传导性研究

初芷同 何占宇 刘厚亭 卢静 王素娜

(聊城大学 化学化工学院、山东省化学储能与新型电池技术重点实验室,山东 聊城 252059)

摘要 以刚性含氮杂环多羧酸配体与醋酸镉为原料,采用水热技术合成了配合物 $\{[Cd_3(L)_2]_n\}$ (1). 通过元素分析、红外光谱、粉末以及单晶 X-射线衍射等测试手段对其组成和结构进行了表征. 单晶 X-射线结构分析表明:配合物 1 中,三个相邻的 Cd(II) 离子通过 L^{3-} 配体苯环上的羧基连接形成三核次级结构单元 $[Cd_3(CO_2)_6]$,这些次级结构单元进一步通过 L^{3-} 配体吡啶环上的氮原子和羧酸基团连接形成了三维网状配位聚合物. 对配合物进行了质子传导性能研究,结果表明:以配合物 1 掺杂的 Nafion 复合膜在纯水和硫酸溶液中均表现出比空白 Nafion 更为优良的质子传导性能,且随温度或酸度的增加,质子传导性能增强. 质子传导机理研究表明,配合物 1 的质子传导是按 Grotthuss 机理进行的.

关键词 金属-有机骨架;水热合成;晶体结构;质子传导

中图分类号 O611

文献标识码 A

0 引言

质子导体作为质子传输的载体,已被广泛应用于燃料电池、氢气分离、蒸汽电解、传感器和生物传输系统等领域^[1-3]. 在过去的几十年里,人们致力于寻找稳定和高传导性的质子导体,发现了 Nafion(全氟磺酸聚合物)、陶瓷、碳修饰材料、钙钛矿、金属有机骨架(MOFs)等多种材料具有质子导体的功能,它们表现出不同的质子电导率^[4-6]. 在目前所报道的质子导体中,Nafion 因其高的质子传导率而得到广泛的应用,但 Nafion 的热稳定性较差,只能在 80 °C 以下才能表现出稳定的高质子传导率. 陶瓷、碳修饰材料等虽然也能表现出良好的质子传导性,但是它们无定形的存在形式使得人们无法准确得知其内在的结构特点,无法确定其质子传导机理. 众所周知,明确材料的结构与质子传导性能间的关系可为开发更高的质子传导新材料提供理论指导,因此质子传导机理是当前科学工作者研究和探索的重点^[7,8]. 多孔晶体材料 MOFs 的结晶性质使人们能够借助现代技术手段确定其准确的组成结构,这为质子传导机理的研究提供了一个良好的平台. 此外,MOFs 材料具有框架可调性、化学稳定性、易与其他材料复合等优点,使其成为质子导体的优良候选材料^[9,10].

质子传导,是指质子在特定方向上的连续转移. 研究表明,相邻的质子载体之间通过氢键的断裂与再形成将质子转移,质子载体间形成连续的氢键网络是质子传导发生的物质前提. MOFs 材料对水分子有吸附性,吸附的水分子能够与材料内部的质子载体形成连续的氢键,从而建立质子传导通道,是良好的质子导体^[11-14]. 目前,人们通常采用两种方法来提高 MOFs 的质子电导率. 第一种方法是通过合理的分子设计,有意识地将 NH_4^+ 、 HSO_4^- 、 $H_2PO_4^-$ 、质子化有机氮阳离子等客体离子引入 MOFs 主体框架;作为质子载体的酸性客体离子能明显提高质子的传导率. 另一种方法是通过亲水性取代基来修饰有机配体,如 $-COOH$ 、 $-OH$ 、 $-SO_3H$ 、 $-PO_3H_2$ ^[15,16]等. 亲水性取代基可以增强 MOFs 材料表面的亲水性,与水分子形成丰富的氢键,可能

收稿日期:2019-07-03

基金项目:国家自然科学基金项目(21571092);山东省大学生创新创业计划项目(201910447055);聊城大学校基金项目(318011510,318011512)资助

通讯作者:卢静,女,汉族,博士,副教授,研究方向:配位化学,E-mail:lujing@lcu.edu.cn.

提供有效的质子转移通道. 其中,引入亲水基团的方法是研究最为广泛的方法,也是提高 MOFs 质子导电性最有效的方法.

本文选择同时具有多个亲水性羧酸取代基和氮杂环的刚性有机配体(H_3L , 图 1)与金属 $Cd(II)$ 在水热条件下得到了一个三维 MOFs 材料 $\{[Cd_3(L)_2]_n\}$ (1),并通过元素分析、红外光谱和单晶 X-射线衍射等对其组成和结构进行了表征. 电化学测试结果表明:配合物 1 在与 Nafion 复合后,表现出了比空白 Nafion 更优良的质子导电性.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 、配体、Nafion 溶液、娃哈哈纯净水均为市售试剂,未经处理直接使用.

X-射线单晶衍射分析是在 Agilent Gemini-E 型 X-射线单晶衍射仪上进行的;X-射线粉末衍射分析是在 Bruker D8 粉末衍射仪上进行;元素分析和红外分析分别用元素分析仪 Perkin-Elmer 2400 II 型和红外光谱仪 Nicolet-5700 型(KBr 压片,扫描范围 $400-4000\text{ cm}^{-1}$)测试;质子导电性能测试采用的是上海辰华的 CHI 660-D 电化学工作站.

1.2 配合物 1 的合成及表征

称取 $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (10 mg, 0.04 mmol)和 H_3L 配体 (3 mg, 0.01 mmol)加入到 10 mL 去离子水中,室温下搅拌 30 min. 然后用 $0.1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的盐酸溶液调节混合物的 $\text{pH}=3$,将混合物转移到 15 mL 反应釜中,在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱中加热 4 d. 最后,用一天时间缓慢降至室温,得到透明的无色块状晶体. 过滤,晶体用去离子水洗涤三次,室温下自然干燥,产率约为 30%(按 Cd 计算). 元素分析: $C_{28}H_{12}N_2O_{12}Cd_3$ 理论值:C:37.10%, H:1.32%, N:3.09%; 实验值 C:37.31%, H:1.34%, N:3.12%. 红外光谱(KBr, ν/cm^{-1}):3430 br, m, 1616 s, 1551 s, 1433 s, 1395 s, 1362 s, 1235 m, 1112 w, 1079 w, 912 w, 846 w, 773 m, 735 m, 702 m, 644 w, 539 w.

1.3 配合物 1 晶体结构的测定

在室温下,选取尺寸为 $0.23\text{ mm} \times 0.22\text{ mm} \times 0.20\text{ mm}$ 的单晶置于 Agilent Gemini-E CCD 衍射仪上,在室温下,用石墨单色化的 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射为光源($\lambda=1.54184\text{ \AA}$)进行测定. 化合物的最初结构由 SHELXS 直接法解出,并利用 SHELXL 软件包^[17,18]对结构内所有非氢原子的坐标和各向异性参数用最小二乘法 F^2 进行精修,所有的氢原子坐标都采用理论计算的加氢方式,并对其进行各向同性精修^[19]. 化合物的晶体学数已提交至英国剑桥晶体数据中心(CCDC-1941129),可通过 <http://www.ccdc.cam.ac.uk> 下载.

1.4 电化学测试

测试采用三电极体系:工作电极为由掺杂了配合物 1 的 Nafion 的复合膜修饰的玻碳电极或纯 Nafion 薄膜修饰的玻碳电极,参比电极为 Ag-AgCl 电极,对电极为铂电极. 以市售的娃哈哈纯净水或者 $\text{pH}=5.5$ 的硫酸溶液为电解质溶液. 在扫描前,用恒温夹套将电解质溶液温度升至测定温度,并保持扫描过程中温度恒定.

工作电极的制作:准确称取配合物 1 的晶体颗粒 1 mg 加入 500 μL 水中,球磨 10 min 后得到颗粒度均一的样品,将其超声分散 5 min,得到分散均匀的配合物悬浊液. 将 100 μL 的 Nafion(5%)溶液用 400 μL 水稀释,得到 Nafion 稀释液. 取 5 μL 悬浊液和 5 μL Nafion 稀释液混合均匀,滴在玻碳电极表面,将此电极在室温下放置 1 h,然后置于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥箱中加热 1 h,得到以配合物掺杂的 Nafion 复合膜修饰的玻碳工作电极.

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

X-射线单晶结构分析表明,配合物 $\{[Cd_3(L)_2]_n\}$ (1)晶体以单斜晶系, $P21/c$ 空间群方式堆积. 晶体学独立单元中含有一个 L^{3-} 配体阴离子和两种 $Cd(II)$ 阳离子,其中 $Cd2(II)$ 阳离子的占有率为 0.5. 如图 2(a)所示,在配合物 1 中 $Cd1$ 离子与来自于六个不同 L^{3-} 配体的六个羧基氧原子(O2A, O2B, O4C, O4D, O6, O6E)配位,形成变形的 $[CdO_6]$ 八面体的几何构型, $Cd1$ 位于八面体的配位中心. 其中,四个羧基来自于苯环取代基,两个羧基来自于吡啶环取代基. $Cd2$ 离子与来自于两个不同 L^{3-} 配体的苯环上的三个羧基氧原子(O1F,

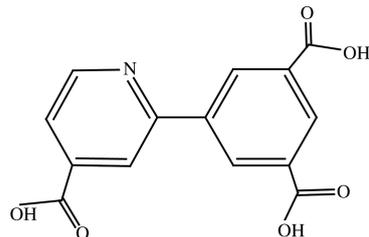
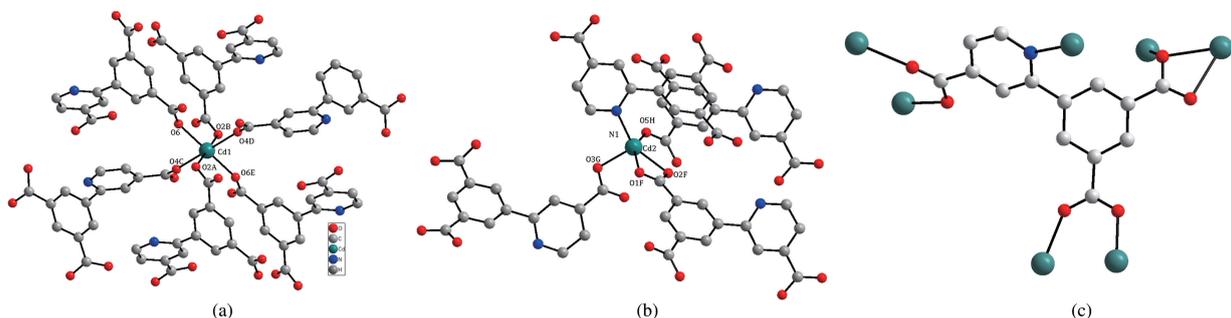


图 1 配体 H_3L 的分子结构图

O2F, O5H), 来自第三个 L^{3-} 配体的吡啶环上的一个羧基氧原子(O3G)以及来自于第四个 L^{3-} 配体的吡啶氮原子(N1)形成变形的四方锥构型 $[CdO_4N]$, 如图 2(b)所示. 配合物中的 L^{3-} 配体完全被去质子化, 其中, 苯环上的两个羧基分别采取桥连和螯合桥连的方式连接了 4 个 Cd(II) 离子, 吡啶环上的羧基桥连了另外两个 Cd(II) 离子, 吡啶氮原子与第七个 Cd(II) 配位. 所以 L^{3-} 配体采用的是 $(\kappa^1-\kappa^1)-(\kappa^1-\kappa^1)-(\kappa^1-\kappa^2)-\kappa^1-\mu_7$ 七桥连配位模式, 如图 2(c)所示. 图 3(a)所示的来自于六个 L^{3-} 配体的六个苯环上羧基将三个 Cd(II) 中心连接形成直线型的三核簇 $[Cd_3(CO_2)_6]$ 次级结构单元, 其中 $[Cd(1)O_6]$ 八面体位于三核簇的中心, 与两侧的 $[Cd(2)O_4N]$ 四方锥通过共角的方式连接. L^{3-} 配体通过羧基将三核 $[Cd_3(CO_2)_6]$ 簇次级单元连接形成沿 c 轴方向延伸的一维链状结构, 如图 3(b). 同时, $[Cd_3(CO_2)_6]$ 簇的两侧分别与另外两个 L^{3-} 配体的吡啶环上的羧基和氮原子配位. 如此, 临近的 $[Cd_3(CO_2)_6]$ 簇链彼此间通过 L^{3-} 配体上的吡啶环上的羧基和氮原子连接形成 3-D 网状结构, 如图 3(c). 其中, 每个 Cd_3 簇被八个 L^{3-} 配体连接, 每个 L^{3-} 配体与四个 Cd_3 簇作用, 其 3-D 拓扑结构图如图 3(d)所示.



注: 对称操作码: A: $x, y, z-1$; B: $-x, -y+2, -z$; C: $-x, y+0.5, -z-0.5$; D: $x, -y+1.5, z-0.5$; E: $-x, -y+2, -z-1$; F: $-x+1, -y+2, -z$; G: $-x+1, -y+1.5, z+0.5$; H: $-x+1, -y+2, -z+1$.

图 2 (a) Cd1 离子的配位环境; (b) Cd2 离子的配位环境; (c) 配体 L^{3-} 的配位模式

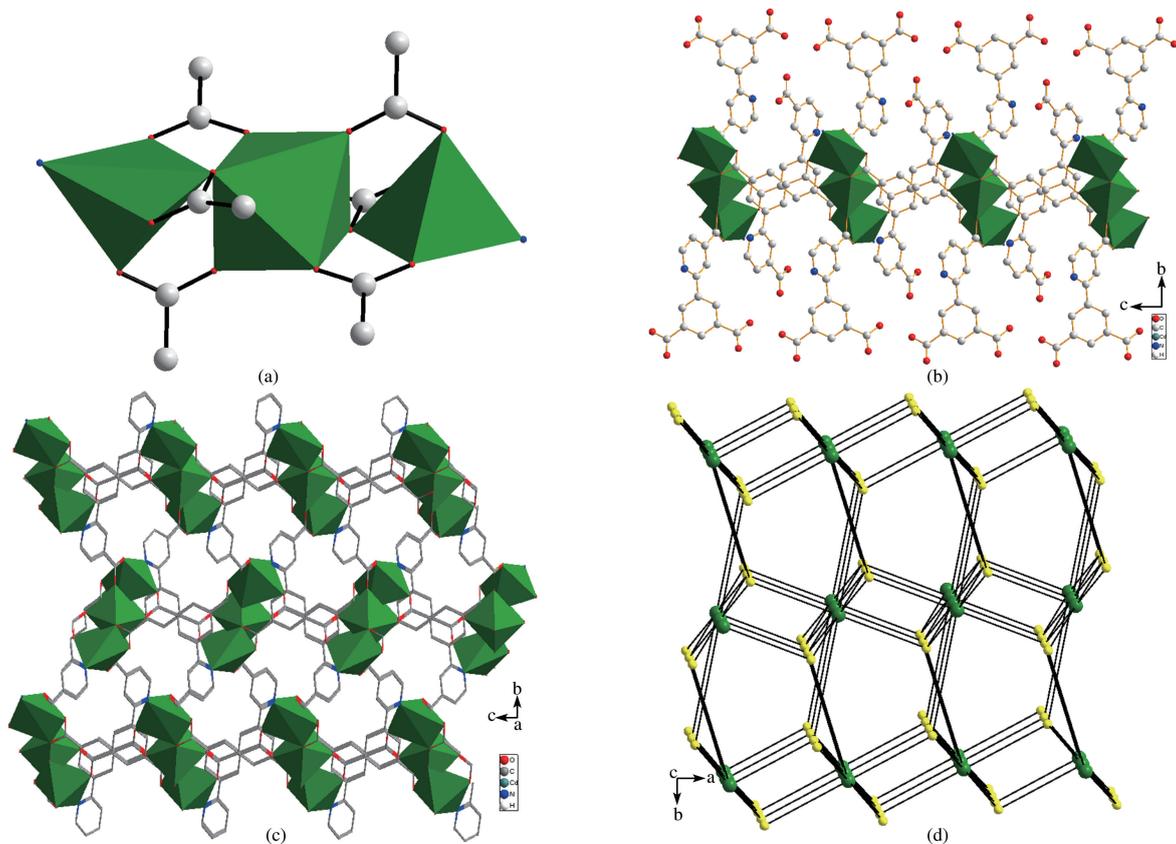


图 3 (a) $[Cd_3(CO_2)_6]$ 三核簇次级结构单元示意图; (b) 通过羧基连接三核簇次级结构单元形成的一维链状图; (c) 通过吡啶环连接一维链形成的三维网状图; (d) 三维拓扑结构图, 黄色球代表有机配体 L^{3-} , 绿色球代表 Cd_3 簇

2.2 粉末 X-射线衍射分析

为了验证配合物(1)的纯度,对它进行了粉末 X-射线衍射测试.如图 4 所示,实验测定的谱图和单晶结构分析模拟的粉末 X-射线衍射谱图吻合地很好,证明了配合物(1)是均一的纯相.

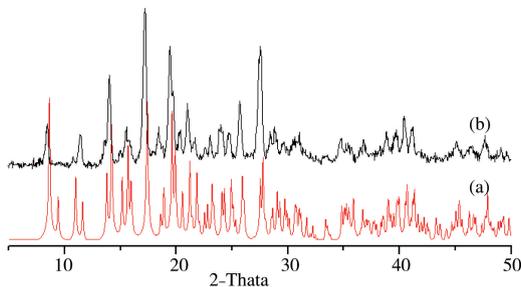


图 4 配合物 1 模拟(a)和实验(b)的粉末 X-射线衍射图谱

2.3 质子传导性

为了降低配合物 1 固体颗粒间的晶间电阻,将配合物 1 的固态颗粒掺杂在具有良好质子传导性能的有机聚合物 Nafion(全氟磺酸薄膜)中,形成复合膜.在 30℃ 条件下分别测定了配合物 1 与 Nafion 形成的复合膜以及空白 Nafion 修饰的玻碳电极在纯水中的循环伏安行为.如图 5(a)所示,复合膜的循环伏安曲线的峰电流密度与空白 Nafion 相比有明显增加,表明配合物的掺杂提升了 Nafion 膜的质子传导行为.分析配合物 1 组成结构可推测,由于配合物结构中存在大量的羧基,且所有的羧基都脱去质子并与金属 Cd(II),这使得配合物既具有良好的亲水性,也具有一定的亲质子性,与 Nafion 掺杂后能够提升复合膜的吸水性和结合质子的能力.配合物中羧基与 Nafion 中的磺酸基以及吸收的水分子间形成连续的氢键,从而提高复合膜的质子传导性.由图 5(b)可以看出,复合膜修饰的玻碳电极的循环伏安峰电流密度随着扫描速率的减小而减小.峰电流密度与扫速呈直线关系,表明复合膜的质子传导的动力学行为受扩散速率控制.为了探究温度以及氢离子浓度对于质子电导率的影响,测量了复合膜修饰的玻碳电极分别在中性水和 pH=5.5 的硫酸溶液中不同温度下的电化学反应行为和质子传导行为.如图 6 所示,电极在中性水中以及硫酸溶液中的氧化峰电流密度随着温度的持续上升逐渐增大,氧化电位逐渐向负电位移动.且硫酸溶液中的峰电流密度明显高于中性水中的峰电流密度.说明升高温度、增加酸度皆可以提高 H^+ 在复合膜中的传导性.

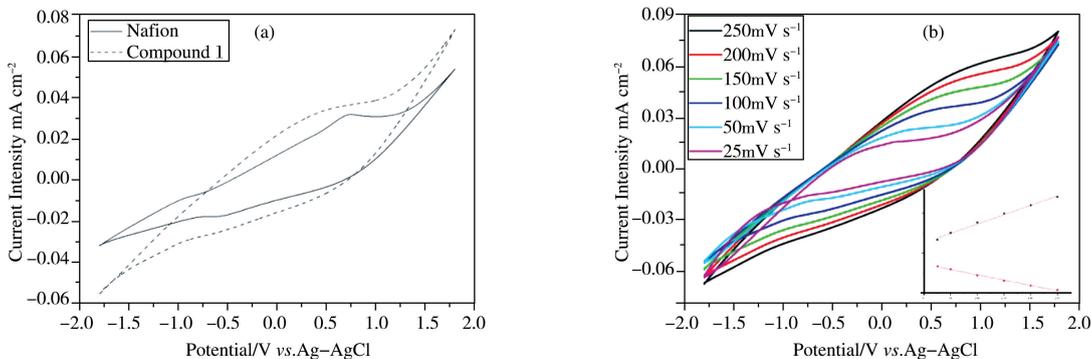


图 5 (a)空白 Nafion 和复合膜修饰的玻碳电极在纯水中的循环伏安曲线;

(b)复合膜修饰的玻碳电极在纯水中不同扫速下的循环伏安曲线

为了研究配合物的质子传导机制,分别对复合膜在纯水和硫酸溶液中进行了交流阻抗谱学测试.通过 Nyquist 图中的容抗弧可知,复合膜在纯水中如图 7(a)和硫酸溶液中如图 7(c)的电阻率都随温度增加逐渐变小.复合膜的质子传导率可由公式 $\sigma=L/(RS)$ 计算得到^[20].其中, σ 为质子传导率, L 和 S 分别代表复合膜的厚度(cm)和面积(cm^2), R 代表复合膜的电阻.通过计算得出在复合膜在 30℃ 和 50℃ 时,水中的质子传导率分别为 $1.07 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ 和 $1.51 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$,而空白 Nafion 膜的质子传导率在 30℃ 和 50℃ 时水中电导率分别是 $7.82 \times 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$ 、 $10.6 \times 10^{-5} S \cdot cm^{-1}$.由此可见,掺杂了配合物的复合膜的质子传导率明显升高,由此可见配合物的掺杂有利于 Nafion 膜内外质子的传输.同理可得到复合膜在 pH=

5.5 的硫酸溶液中,电导率分别为 $5.22 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($30 \text{ }^\circ\text{C}$)和 $7.04 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($50 \text{ }^\circ\text{C}$),明显高于其在纯水中的电导率. 这表明酸度的增加提高了 H^+ 在膜内传输的速度,使材料的质子传导性能提升.

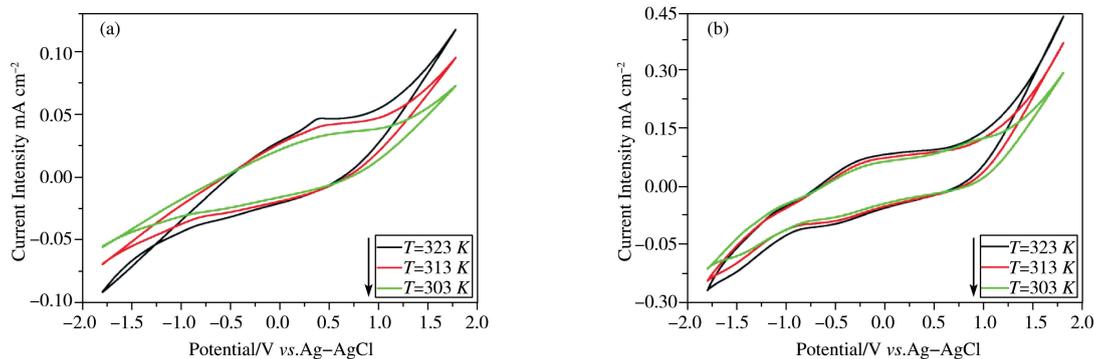


图 6 不同温度下,复合膜修饰的玻碳电极在中性水(a) 和硫酸溶液(b)中的循环伏安图

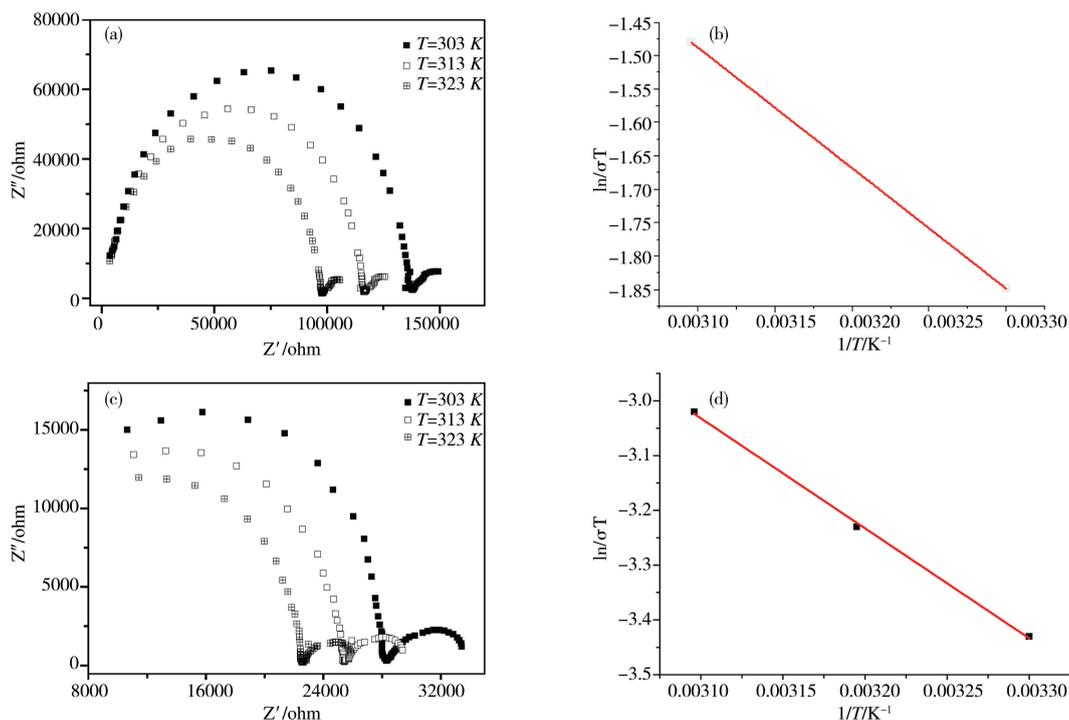


图 7 (a)不同温度下,复合膜修饰的玻碳电极在水中的 Nyquist 图;(b)水中的 $\ln(\sigma T)$ 对 $1/T$ 的 Arrhenius 图,红色直线代表最佳线性拟合结果;(c)不同温度下,复合膜修饰的玻碳电极在硫酸溶液中的 Nyquist 图;(d) 硫酸溶液中的 $\ln(\sigma T)$ 对 $1/T$ 的 Arrhenius 图,红色直线代表最佳线性拟合结果

研究表明,质子在固态材料中的传输机制主要有两种形式^[21]:一种是 Grotthuss 跳跃式传导,相邻的质子载体之间通过氢键的断裂与再形成将质子传输,该种模式的传导活化能一般小于 0.4 eV ;另一种是 Vehicular 运载式传输,载体带着质子在通道内扩散,传导活化能一般大于 0.4 eV . 在人们无法确定质子传输过程的情况下,通常通过质子传导活化能的计算判断材料的质子传导机制. 质子传导活化能与质子传导率之间遵循 Arrhenius 关系式^[22]: $\sigma T = A \exp(-E_a/k_B T)$. 其中, T 、 A 、 E_a 、 k_B 分别代表热力学温度、指前因子、质子传导活化能和 Boltzmann 常数. 因此以 $\ln(\sigma T)$ 对 $1/T$ 作图,即可从直线斜率求得复合膜的质子传导活化能. 如图 7 (c、d)所示,在水中和硫酸溶液中分别测得的不同温度下得到的 $\ln(\sigma T)$ 数值点均能很好落在同一条拟合直线上,即复合膜的质子传导行为很好的遵循 Arrhenius 关系式. 通过线性拟合结果的斜率计算得到复合膜在水中和硫酸溶液中的质子传导活化能分别是 0.15 、 0.17 eV ,二者均小于 0.4 eV ,为 Grotthuss 传导.

3 结论

利用含有多个亲水性羧基团修饰的刚性有机氮杂环配体与过渡金属 Cd 在水热条件下成功合成了一

个三维网络结构的配位聚合物 $\{[\text{Cd}_3(\text{L})_2]\}_n$ 1. 结构研究表明,配合物 1 中的三个相邻的 Cd(II) 通过羧基连接形成三核的 Cd_3 簇,该三核簇被配体进一步连接形成三维配位网络. 对配合物 1 掺杂的 Nafion 复合膜进行了循环伏安和交流阻抗谱的测试研究. 结果表明,配合物 1 的掺杂能够明显提高膜的质子传导性能,且复合膜的质子传导率随温度和酸度的提高而提高. 不同温度下的质子传导率的 Arrhenius 拟合结果表明复合膜的质子传导机理遵循 Grotthuss 机理.

参 考 文 献

- [1] Meng X, Wang H N, Zhang H J. Proton-conducting crystalline porous materials[J]. Chem Soc Rev, 2017, 46:464-480.
- [2] Malavasi L, Fisher C A J, Islam M S. Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features[J]. Chem Soc Rev, 2010, 39:4370-4387.
- [3] Jennife P, Shi Z Q, Holdcroft S. Hydrocarbon proton conducting polymers for fuel cell catalyst layers[J]. Energy Environ Sci, 2011, 4: 1575-1591.
- [4] Haile S M, Boysen D A, Merle R B. Solid acids as fuel cell electrolytes[J]. Nature, 2001, 410:910-913.
- [5] Hoel D, Grunwald E. High protonic conduction of polybenzimidazole films[J]. J Phys Chem, 1977, 81:2135-2136.
- [6] Steininger H, Schuster M, Kreuer K D, et al. Intermediate temperature proton conductors for PEM fuel cells based on phosphonic acid as protogenic group: a progress report[J]. Chem Chem Phys, 2007, 9:1764-1773.
- [7] Asensio J A, Eduardo M S, Pedro G R. Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells a chemical quest[J]. Chem Soc Rev, 2010, 39:3210-3239.
- [8] Kreuer K D, Fuchs A, Ise M, et al. Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids[J]. Electrochim Acta, 1998, 43:1281-1288.
- [9] Sadakiyo M, Yamada T, Honda K. Control of crystalline proton-conducting pathways by water-induced transformations of hydrogen-bonding networks in a metal-organic framework[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136:7701-7707.
- [10] Bureekaew S, Horike S, Higuchi M, et al. One-dimensional imidazole aggregate in aluminium porous coordination polymers with high proton conductivity[J]. Nat Mater, 2009, 8:831-836.
- [11] Casciola M, Chieli S, Costantino U. Intercalation compounds of α -zirconium hydrogen phosphate with heterocyclic bases and their ac conductivity[J]. Solid State Ionics, 1991, 46:53-59.
- [12] Maxim C, Ferlay S, Hiroko T, et al. Atypical stoichiometry for a 3D bimetallic oxalate-based long-range ordered magnet exhibiting high proton conductivity[J]. Chem Commun, 2014, 50:5629-5632.
- [13] Tominaka S, Coudert F X, Dao T D. Insulator-to-proton-conductor transition in a dense metal-organic framework[J]. Am Chem Soc, 2015, 137:6428-6431.
- [14] Tang Q, Liu Y W, Liu S X. High proton conduction at above 100 °C mediated by hydrogen bonding in a lanthanide metal-organic framework[J]. J Am Chem Soc, 2014, 136:12444-12449.
- [15] Dong X Y, Li J J, Han Z, et al. Tuning the functional substituent group and guest of metal-organic frameworks in hybrid membranes for improved interface compatibility and proton conduction[J]. J Mater Chem A, 2017, 5:3464-3474.
- [16] Wei M J, Fu J Q, Wang Y D, et al. Changes of coordination modes of Cu-based coordination complexes as tuneable proton-conducting solid electrolytes[J]. J Mater Chem A, 2017, 5:1085-1093.
- [17] Sheldrick G M. SHELXL-97 Program for Refinement of Crystal Structures[M]. Göttingen Germany: University of Göttingen, 1997.
- [18] Sheldrick G M. Acta crystallogr[J]. Sect A, 2008, 64:112-122.
- [19] 何占宇. 基于咪唑/吡啶基间苯二甲酸配体的过渡金属配位聚合物的合成、结构与质子传导性能研究[D]. 聊城:聊城大学, 2017.
- [20] Bureekaew S, Horike S, Higuchi M, et al. One-dimensional imidazole aggregate in aluminium porous coordination polymers with high proton conductivity [J]. Nat Mater, 2009, 8:831-836.
- [21] Ramaswamy P, Wong N E, Shimizu G K H. MOFs as proton conductors-challenges and opportunities[J]. Chem Soc Rev, 2014, 43: 5913-5932.
- [22] Lim D W, Sadakiyo M, Kitagawa H. Proton transfer in hydrogen-bonded degenerate systems of water and ammonia in metal-organic frameworks[J]. Chem Sci, 2019, 10:16-33.