

两个酸性 Co(II)配合物的合成、结构及质子传导性研究

初芷同,李荣云,刘厚亭,卢静,王素娜

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

摘要 利用水热技术成功合成了两个 Co(II)配合物 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{bpyBr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) 和 $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{bpyBr})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (2) ($\text{H}_2\text{L}=5,5'$ -(丁基-1,4-二氧)间苯二甲酸; $\text{bpyBr}=4,4'$ -二溴-2,2'-联吡啶)。单晶结构分析表明1为单核配合物,2为一维链状配合物。两个化合物均含有未配位的羧酸基团,表现为酸性配合物。交流阻抗谱研究表明,化合物1和2可以使 Nafion 复合膜的质子电导率分别提高约 31.15%和 10.73%。未配位的羧酸基团所提供的高密度质子可能是这两种化合物具有良好的导电性的主要原因。结构分析、吸水性试验以及红外光谱测试说明化合物1具有较高的电导率是因为其表现出更好的亲水性和更强的酸性。

关键词 酸性 Co(II)-有机骨架; 多羧酸配体; 质子传导; 交流阻抗谱。

中图分类号 O611

文献标识码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Syntheses, Structures and Proton Conduction Properties of Two Acidic Co(II)-CPs

CHU Zhitong, LI Rongyun, LIU Houting, LU Jing, WANG Suna

(Shandong Provincial Key Laboratory of Chemical Energy Storage and Novel Cell Technology, School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaocheng University, Liaocheng, 252059 PR China; E-mail: lujing@lcu.edu.cn; wangsuna@lcu.edu.cn)

Abstract Two Co(II) coordination polymers (CPs) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{bpyBr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) and $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{bpyBr})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (2) ($\text{H}_2\text{L}=5,5'$ -(butane-1,4-diylbis(oxy))diisophthalic acid; $\text{bpyBr}=4,4'$ -dibromo-2,2'-bipyridyl) have been obtained through hydrothermal technique. X-ray single crystal diffraction analyses revealed that compound 1 was mononuclear, compound 2 adopted 1-D coordination chain structure. There were un-coordination protonated carboxylic groups in both of compounds, which endowed two Co(II)-CPs acidity. AC impedance spectra studies revealed that Compounds 1 and 2 can enhance the proton conductivity of the composite membrane to about 33.16% and 10.44% higher than that of pure Nafion. High proton density offered by the uncoordinated protonated carboxylate groups may endow the two compounds with good conductivities. In addition, the better hydrophilicity and stronger acidity of compound 1 deduced from the structure analyses and verified by the water uptake tests and IR spectra may lead to its higher conductivity.

Key words acidic Co(II)-CPs, multi-carboxylate ligand, proton conduction, AC impedance spectrum.

收稿日期:2020-11-02

基金项目:国家自然科学基金项目(21101086);山东省大学生创新训练计划(excy2019z037)资助

通信作者:卢静,女,汉族,博士,副教授,研究方向:配位聚合物, E-mail: lujing@lcu.edu.cn.

0 引言

当今社会的迅速发展使得能源需求日益增加,能源危机日益严重。为了缓解危机,人们正在付出巨大的努力来寻找可替代能源^[1]。氢燃料电池(HFC)是将化学能转化为电能的重要装置之一,近年来因其具有高能量密度、高转换效率、环境友好等优点而受到越来越多的关注^[2,3]。质子交换膜(PEM)是燃料电池装置中进行质子转移的组件,是确保电池反应持续进行的重要组成部分之一,其稳定而高效的质子电导率是燃料电池工作效率的决定性因素^[4]。优良的质子交换材料需要具有较高质子传导率、良好的稳定性、强韧的机械性能等特点。目前,已报道的具有质子传导性能的材料有:有机聚合物(如 Nafion、SPEEK)、石墨烯氧化物、配位聚合物(Coordination Polymers, CPs)等^[5-7]。

其中,配位聚合物(CPs)具有骨架可调、化学稳定以及易与其他材料复合等优点^[8-11]。另外,CPs 良好的结晶性使其结构可以被准确定义,便于人们理解传导机制,优化传导路径。因此,CPs 作为一种新型的固态质子导体,近年来受到了广泛的关注。在已报道的 CPs 质子导体中,多孔的 CPs 是最常见的,可以容纳不同的客体分子。这些客体分子之间通常可以形成氢键,以满足质子传导的必需条件^[12-14]。为提高 CPs 的质子电导率,研究者们通常采用的方法有:(1)通过适当的方法,将无机酸(如 H_2SO_4 、 H_3PO_4 等)作为客体分子引入 CPs 骨架中以增强材料的酸性^[15-17];(2)将含有质子的分子或离子(如咪唑、铵离子等)引入 CPs 孔洞中,以增加材料的质子浓度^[18,19];(3)利用-COOH、-NH₂、-SO₃H 等官能团对有机配体进行修饰,以增强材料表面的酸性和亲水性^[20-23]。研究表明,影响 CPs 质子电导率的因素有酸度、吸水性、氢键的连续性、质子载体的可移动性等等。总之,孔状 CPs 是公认的优良质子传导材料。

也有一些无孔低维 CPs 被报道具有良好的质子电导率^[24-29]。与三维多孔 CPs 相似,无孔低维 CPs 晶体结构中丰富的氢键在质子导电过程中也发挥着重要作用。例如,单核配位化合物 $[\text{Ni}(4,4'\text{-bipyH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2(\text{H}_4\text{bmt}) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ^[24], 一维配位链状配合物 $[\text{Co}(4,4'\text{-bipy})(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}(4,4'\text{-bipyH})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2(\text{H}_3\text{bmt}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[24] 和二维层状配合物 $\{\text{Co}_3(\text{H}_3\text{TTHA})_2(4,4'\text{-bipy})_5(\text{H}_2\text{O})_8\} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ^[25] 结构中都含有复杂的氢键,并显示出较高的质子电导率。然而,也有一些报道的 CPs 中,很少或不含有连续的氢键,也具有较好的质子传导行为。例如,二维配合物 $[\text{Gd}(\text{H}_4\text{nmp})(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[26] 结构中不含连续的氢键,但在高湿度条件下能够吸收水分子转化为 $[\text{Gd}_2(\text{H}_3\text{nmp})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x=1-4$)。被吸收的水分子可以插入层间,使层间距增加约 3 Å,从而可以传输更多的质子。二维层状配合物 $[\text{M}(\text{p-IphH}_3\text{IDC})]_n$ ($\text{M}=\text{Zn}, \text{Co}$)^[27], 一维链状的 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{L1})(\text{MbpY})]_n$ ^[28] 和 $[\text{Ni}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{bpyBr})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 以及单核的 $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{L})(\text{bpyBr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^[29] 的氢键都是不连续的,但这些 CPs 因为具有酸性的-COOH 基团,均显示出良好的质子导电行为。

综上所述,大的通道、高吸水率和酸性官能团都是促进质子传导的有利因素。但因影响因素复杂多变,迄今为止,CPs 结构与质子传导性能之间的构-效关系仍是模糊的,需要进一步地探索。柔性的多羧酸配体 5,5'-(丁基-1,4-二氧)间苯二甲酸(H_4L)的芳环上的四个羧基可呈现丰富多样的配位模式,可与金属中心结合成稳定的、多样的配位网络。并且在适当的条件下部分基团可不发生配位,而是以酸性取代基的形式存在以提高配合物的酸性,提高材料的质子电导率。配体中柔性基团的存在可以在空间上使配体有更多的构象,为合成多样化的配合物结构提供了可能。酚氧原子的存在可提高配体的亲水性,便于材料发生以水为媒介的质子传导。因此本文选用了 H_4L 与过渡金属盐 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 在水热条件下反应,成功得到了两个低维的酸性钴(II)配位化合物: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{bpyBr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) 和 $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{bpyBr})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (2)。单晶结构分析表明,化合物 1 为单核结构,化合物 2 为一维链状结构。交流阻抗分析表明两个化合物均具有质子传导性能,且化合物 1 的质子电导率更高。本文还对影响二者质子传导性能的因素做了详细探讨。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

5,5'-(丁基-1,4-二氧)间苯二甲酸(H_4L)购于济南恒化科技有限公司;4,4'-二溴-2,2'联吡啶(bpyBr)购于萨恩化学技术(上海)有限公司; $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 购于天津市大茂化学试剂厂。所用化学试剂均为分

析纯,实验用水为二次蒸馏水。

红外光谱仪(Nicolet-5700);CHI660D 型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司);X-射线单晶衍射仪(Agilent Gemini-E);X-射线粉末衍射仪(Bruker D8)。

1.2 配合物 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{bpyBr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)、 $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{bpyBr})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (2)的合成

称取 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.82 mg, 0.02 mmol)、 H_4L (16.72 mg, 0.04 mmol)、4,4'-二溴-2,2'-联吡啶(bpyBr ; 12.56 mg, 0.04 mmol), 与 10 mL 蒸馏水混合, 搅拌 5 min 后装入反应釜, 在 120 °C 下加热 3 d 后以 4 °C/h 的速率缓慢降温, 得到橙黄色片状晶体配合物 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{bpyBr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 1 过滤, 干燥, 产率约为 49% (基于 H_4L)。元素分析 $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Br}_4\text{Co}$ ($M_r=1139.27$) 计算值: C 42.13, H 2.81, N 4.92%; 实验值: C 42.98, H 2.09, N 5.14%。红外光谱(KBr 压片, cm^{-1}): 3502(brs), 3099(m), 2977(m), 2855(m), 2870(m), 1700(s), 1680(w), 1570(s), 1533(s), 1500(s), 1485(s), 1459(w), 1400(w), 1392(s), 1329(w), 1256(w), 1243(w), 1177(m), 1109(m), 1076(m), 1046(w), 1021(m), 980(w), 898(w), 865(w), 835(m), 754(m), 741(m), 689(m), 599(w), 576(w), 489(w)。

将反应物配比调整为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (5.82 mg, 0.02 mmol)、 H_4L (4.18 mg, 0.01 mmol)、4,4'-二溴-2,2'-联吡啶(bpyBr ; 50.24 mg, 0.16 mmol), 其它反应条件不变, 得到粉红色条状晶体 $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{bpyBr})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (2), 产率约为 57% (基于 H_4L)。元素分析 $\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_{23}\text{Br}_4\text{Co}_2$ ($M_r=1632.54$) 计算值: C 44.10, H 3.06, N 3.43%; 实验值: C 44.78, H 3.35, N 3.87%。红外光谱(KBr 压片, cm^{-1}): 3360(brs), 3130(m), 2876(m), 1718(m), 1679(m), 1577(m), 1556(m), 1542(m), 1479(m), 1399(m), 1379(m), 1309(m), 1182(m), 1112(w), 1098(m), 1065(m), 986(m), 934(m), 888(m), 864(m), 809(m), 777(m), 770(m), 679(m), 676(m), 665(m), 643(m), 621(m), 578(m), 504(m)。

表 1 配合物 1 和 2 的晶体学数据表

Compound	1	2
formula	$\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Br}_4\text{Co}$	$\text{C}_{60}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_{23}\text{Br}_4\text{Co}_2$
formula weight	1139.26	1632.54
Crystal system	triclinic	triclinic
space group	P-1	P-1
$a/\text{Å}$	10.9665(5)	7.5877(3)
$b/\text{Å}$	14.3528(7)	17.6547(8)
$c/\text{Å}$	14.6759(6)	23.1642(15)
$\alpha/^\circ$	91.039(4)	94.132(4)
$\beta/^\circ$	106.719(4)	91.268(3)
$\gamma/^\circ$	108.668(5)	97.284(4)
$V/\text{Å}^3, Z$	2080.42(18), 2	3065.8(3), 2
$D_{\text{calc}}(\text{Mg}/\text{m}^3), \mu(\text{mm}^{-1})$	1.835, 8.395	1.769, 8.024
$F(000)$	1126	1636
θ range($^\circ$)	3.17-67.23	2.53-67.25
Limiting indices	$-12 \leq h \leq 13, -14 \leq k \leq 17, -17 \leq l \leq 14$	$-8 \leq h \leq 9, -16 \leq k \leq 21, -27 \leq l \leq 27$
Data/restraints/parameters	7393 / 0 / 552	10945 / 2462 / 862
Completeness	99.2%	99.8%
Goodness-of-fit on F^2	0.887	1.149
R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1=0.0475, wR2=0.1053$	$R1=0.0595, wR2=0.1433$
R indices (all data)	$R1=0.0692, wR2=0.1152$	$R1=0.0999, wR2=0.1643$
Largest diff. peak, hole	1.111, $-1.075 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$	0.602, $-0.774 \text{ e} \cdot \text{Å}^{-3}$

1.3 化合物单晶结构的测定

挑选大小合适化合物 1-2 的单晶,在 293(2) K,通过 Agilent Gemini-E CCD 衍射仪, Cu K α ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) 辐射为光源进行测定。使用 Shelxl-18 软件进行单晶解析,利用直接法解出化合物的最初结构,采用理论加氢的方式对原子进行加氢,然后进行各向同性精修。解析过程中用最小二乘法 F2 对结构内非氢原子坐标及各向异性参数进行精修。配合物 1-2 的晶体数据表见 Table 1。CCDC:2034315,1; 2034316,2。

1.4 质子电导率研究方法

1.4.1 电化学测试。使用 CHI 660-D 电化学工作站对所化合物的电化学性质进行测试,测试采用三电极体系:工作电极是配位聚合物/Nafion 复合膜修饰的玻碳电极,铂片作为参比电极和对电极,用市售的娃哈哈纯净水作为溶剂。

1.4.2 玻碳电极的处理。将玻碳电极在含有 $0.3 \mu\text{m}$ 的 Al_2O_3 的湿润的麂皮上进行缓慢的打磨处理,用蒸馏水将磨好的电极冲洗干净,在铁氰化钾溶液中进行循环伏安扫描校正,保证每次测量的循环伏安峰电位差在 70 mV 以下。再用娃哈哈水冲洗干净,并在娃哈哈水溶剂中进行阻抗扫描,所有实验尽量保持空电极在 0 V 条件下的阻值相同。

1.4.3 工作电极的制备。称取球磨好的颗粒度均匀的配位聚合物样品 1 mg ,加入 $500 \mu\text{L}$ 娃哈哈水,然后超声分散 10 min ,得到混合均匀的悬浊液。 $100 \mu\text{L}$ 纯 Nafion (5%) 加入 $400 \mu\text{L}$ 娃哈哈水充分混合得到 Nafion 稀释液。分别移取 $10 \mu\text{L}$ 样品悬浊液和 $10 \mu\text{L}$ Nafion 稀释液使其充分混合均匀,取 $10 \mu\text{L}$ 混合液滴在处理好的玻碳电极表面,室温下自然晾干,然后置于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥箱中烘干 0.5 h 。

1.4.4 电导率计算。配合物电导率的计算用公式 $\sigma = L/(RS)$ 来进行计算^[30]。 σ 代表质子电导率; L 和 S 分别代表所测试样品的厚度及横截面积; R 是样品的阻值,可以从 Nyquist 图中得出。

1.4.5 活化能的计算。活化能是通过测试不同温度下的电导率获得的。质子的电导率遵循阿伦尼乌斯方程^[31]: $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$ 。 E_a 表示活化能, σ_0 是指前因子, k 为玻尔兹曼常数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$); T 为热力学温度。

2 结果与讨论

2.1 合成讨论

配合物 1、2 最初是在反应物 H_4L , bpyBr 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 的比例为 $1:1:4$ 时,水热条件下得到的混合物(如图 1 所示)。配合物 1 为橙黄色片状晶体,2 为粉红色条状晶体,二者的颜色有明显的不同,可以手动来分离,并通过 PXRD 确认它们的纯度。为了得到纯净的产物,我们进行了改变原料比例的多次平行实验,发现随着配比的改变,得到的混合物中两种配合物的产率分配明显不同。当原料的比例为 $1:2:2$ 时,产物为纯的橙黄色配合物 1;原料比例为 $1:0.5:8$ 时,产物为纯的粉红色配合物 2。当原料比例在 $1:2:2$ 和 $1:0.5:8$ 之间时,产物为二者的混合物。bpyBr 的占比增大时,橙黄色配合物 1 的产率增加,而粉红色配合物 2 的产率减低;而 H_4L 的占比增大时,则相反。可见,反应物的配比对产物有重要的影响。

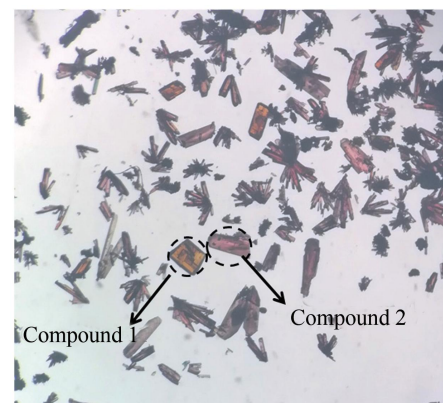


图 1 配合物 1(橙红色)和 2(粉红色)的单晶

2.2 化合物 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{bpyBr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1) 的晶体结构描述

X-射线单晶衍射分析表明,配合物 1 属三斜晶系, $P-1$ 空间群。不对称单元由一个 $\text{Co}(\text{II})$ 离子,一个 H_2L^{2-} 阴离子,两个 bpyBr 配体和两个结晶水组成。如图 2(a) 所示, $\text{Co}(\text{II})$ 离子被来自 H_2L^{2-} 阴离子的羧酸氧原子 ($\text{O}1, \text{O}2$) 和两个 bpyBr 配体的四个氮原子 ($\text{N}1, \text{N}2, \text{N}3, \text{N}4$) 配位形成六配位的变形八面体空间构型。 H_2L^{2-} 阴离子中仅有一个羧基整合 $\text{Co}(\text{II})$ 离子,其余的三个羧基均未配位。配合物 1 为单核配合物。为保持电荷平衡, H_4L 有机配体的四个羧基在配位后脱去两个质子。分析未配位羧酸基团的键长发现, $\text{C}-\text{O}3, \text{C}-\text{O}4$ 的键长分别为 $1.279 \text{ \AA}, 1.243 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{O}$ 键的键长相近,表明羧酸基团 $\text{O}3-\text{O}4$ 质子被脱去。而羧基 $\text{O}7-\text{O}8$ 的 $\text{C}-\text{O}$ 键长分别为 1.298 \AA 和

1.192 Å, O9-O10 的 C-O 键长分别为 1.216 Å 和 1.302 Å, C-O 键长有明显的差异, 所以羧酸基团 O7-O8、O9-O10 的质子是保留的; 且氢原子分别与 C-O 键较长的 O7、O10 原子相连。

有趣的是, 配合物 1 中的未配位羧基与结晶水分子之间存在复杂的氢键作用(氢键参数见表 2)。如图 2(b)所示, 脱质子的未配位的羧酸基团(O3~O4)作为氢原子的受体, 与两个未脱质子未配位的羧酸基团(O7-O8、O9-O10)形成氢键。每个 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{bpyBr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子通过三个未配位的羧酸基团与其四个相邻的分子通过氢键形成沿 c 方向的一维超分子链。配体 H_2L^{2-} 的苯环与苯环之间存在的 π - π 相互作用(距离为 3.45 Å)使一维超分子链更加稳定。同时, 结晶水分子 O11、O12 也通过氢键 O11-H...O9, O12-H...O3 和 O12-H...O8 与 1-D 超分子链作用(如图 2(c)所示)。这样在配合物 1 中形成了短程有序的氢键片段 $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{COOH} \cdots \text{COO}^- \cdots \text{COOH} \cdots \text{H}_2\text{O}$, O...O 距离在 2.48-3.01 Å 范围, 平均值为 2.75 Å, 说明氢键作用较强。相邻 1-D 超分子链通过 O11-H...Br 键进一步相连形成 2-D 超分子层, 距离为 3.39 Å 的 bpyBr 配体的 π - π 相互作用使 2-D 超分子层更加稳定。特别指出的是, 在 2-D 超分子层中具有 $6.44 \text{ \AA} \times 6.29 \text{ \AA}$ 大小的空腔, 空腔周围被短程有序的氢键片段围绕。

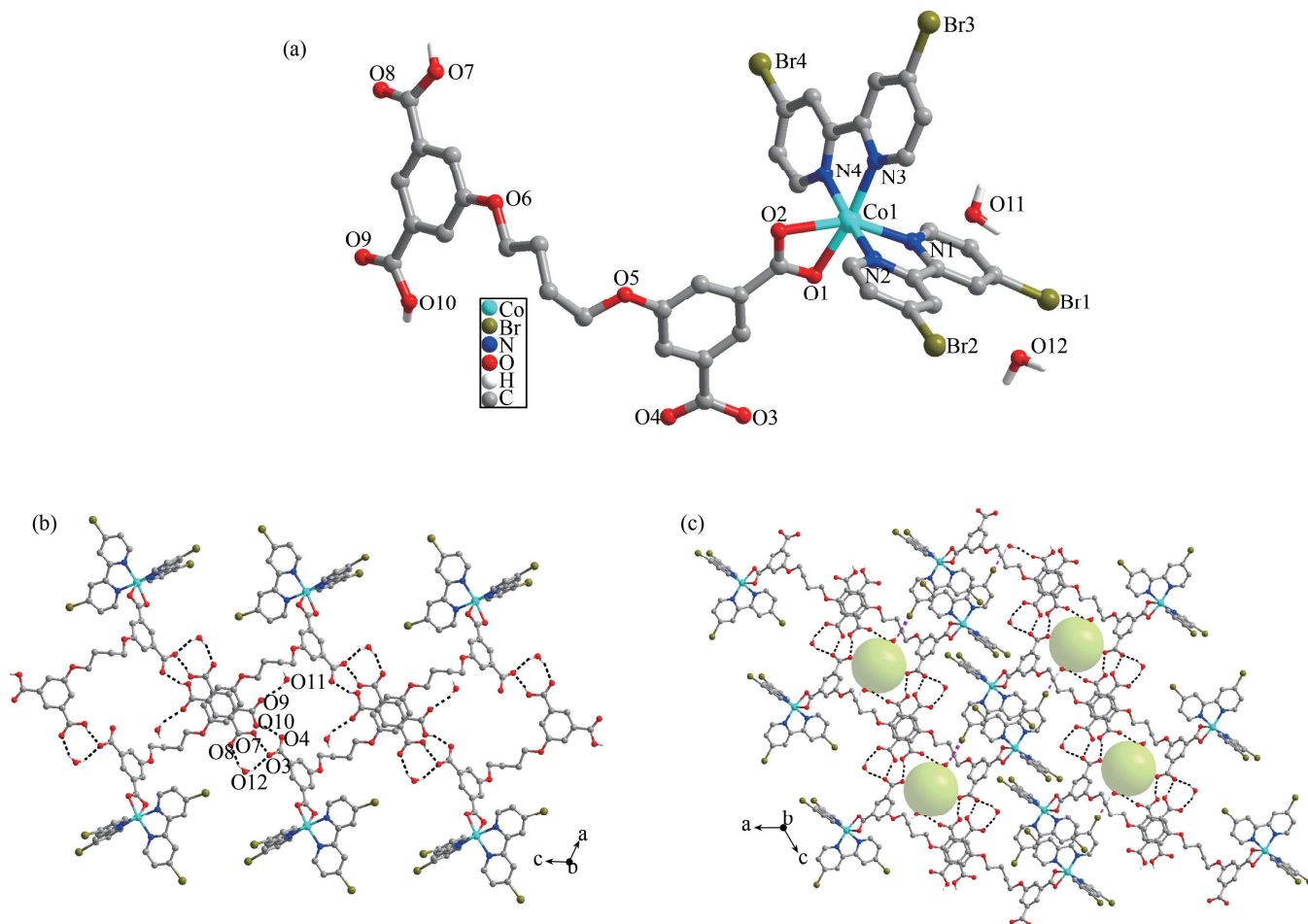


图 2 (a) 配合物 1 中 Co(II) 和 H_2L^{2-} 的配位环境; (b) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{bpyBr})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 分子通过氢键连接形成一维链状结构; (c) O-H...Br 氢键连接一维链形成具有较大孔洞的二维层状结构

2.3 配合物 $[\text{Co}_2(\text{H}_2\text{L}1)_2(\text{bpyBr}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ (2) 的晶体结构分析

配合物 2 属三斜晶系, P-1 空间群。不对称单元由两个 Co(II) 离子, 两个 H_2L^{2-} 阴离子, 两个 bpyBr 配体和三个配位水组成。如图 3(a)所示, Co1(II) 离子分别与来自两个 H_2L^{2-} 阴离子的羧基氧原子(O5、O6、O7), bpyBr 配体的氮原子(N1、N2)和配位水分子(O24)形成六配位的畸变的八面体配位构型。Co2(II) 离子也位于六配位的畸变八面体构型中心, 分别与来自两个 H_2L^{2-} 阴离子的羧基氧原子(O15、O19), bpyBr 配体的氮原子(N3、N4)和配位水分子(O16、O17)配位。配合物 2 中的 H_2L^{2-} 阴离子采用两种配位模式, 一种模式为 $(\kappa^1-\kappa^0)-(\kappa^0-\kappa^0)-(\kappa^1-\kappa^0)-(\kappa^0-\kappa^0)-\mu_2$, 两个羧基桥联两个 Co(II) 阳离子, 余下的两个羧基没有配位; 另一种模式为 $(\kappa^1-\kappa^1)-(\kappa^0-\kappa^0)-(\kappa^1-\kappa^0)-(\kappa^0-\kappa^0)-\mu_3$, 一个羧基桥联一个 Co(II) 离子, 另一个羧基螯合一个 Co(II) 离子, 余下的两个羧基未配位。由此 H_2L^{2-} 阴离子连接 Co(II) 离子形成 1-D 配位链。根据电荷平

衡,我们推断所有未配位的羧基均未脱去质子。该推断可被羧基中明显差异的 C-O 键长所证实:羧基 O2-O3 中的 C-O 键长分别为 1.196 Å 和 1.304 Å;O8-O9 的 C-O 键长分别为 1.215 Å 和 1.310 Å;O12-O13 的 C-O 键长分别为 1.191 Å 和 1.327 Å;O21-O22 的 C-O 键长分别为 1.242 Å 和 1.296 Å,同一羧基团中差别较大的 C-O 键长充分说明了羧基团的质子并没有脱去,并且氢原子分别与具有较长 C-O 键长的 O3, O8, O13 和 O22 原子相连。

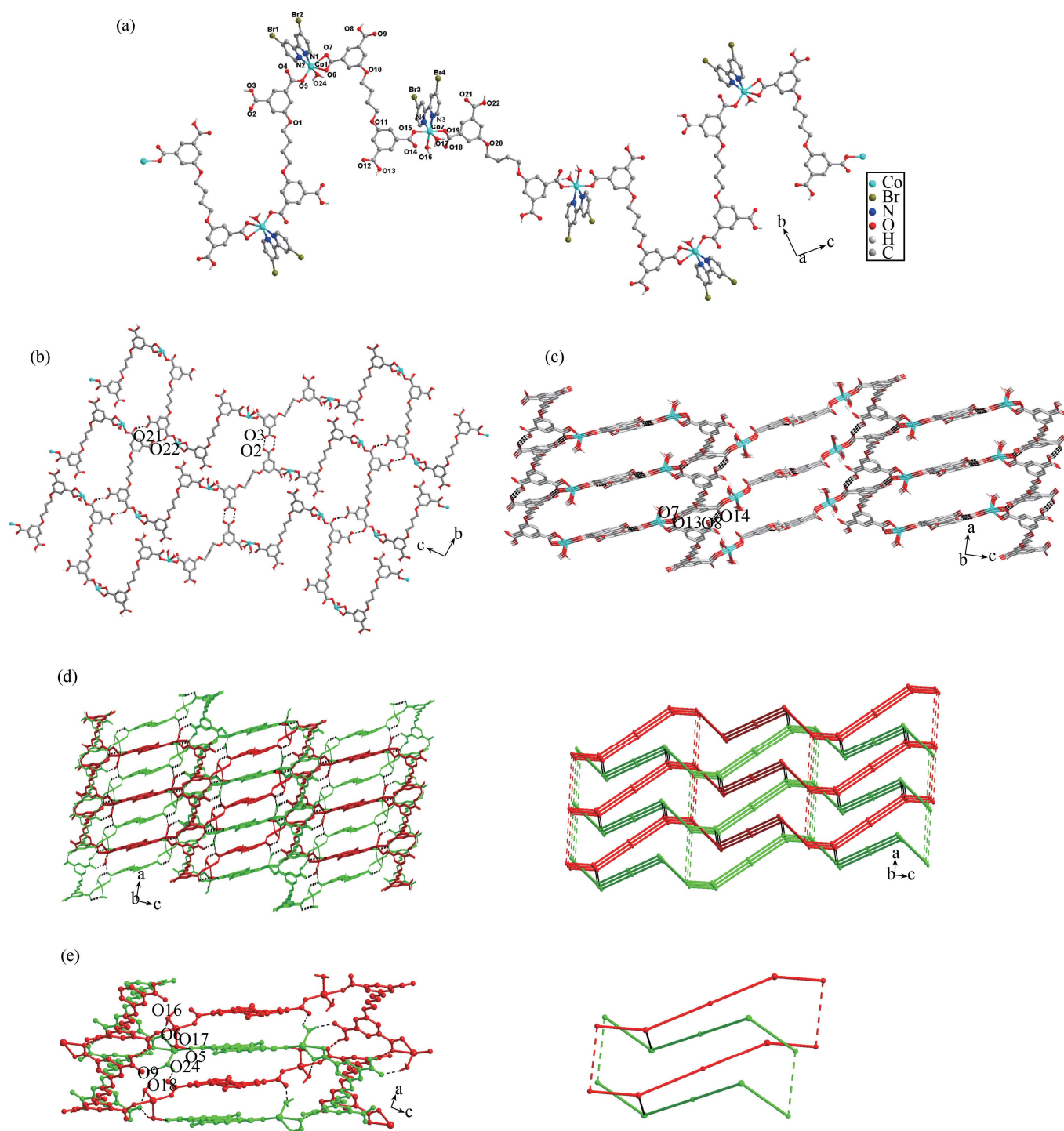


图3 (a) 配合物 2 中 Co(II)和 H_2L^{2-} 的配位环境;(b) 一维配位链通过氢键连接形成二维超分子层;
(c) 二维超分子层被进一步连接形成三维超分子网络;(d) 两种三维超分子网络相互穿插;
(e) 相互穿插的三维网络间的氢键作用

配合物 2 中存在着非常复杂有趣的氢键相互作用(氢键参数见表 2)。首先,相邻配位链中未配位的羧基团(O2-O3)彼此间存在的氢键 $O2-H\cdots O3$ 将 1-D 配位链连接形成与 bc 面平行的 2-D 超分子层。其次,未配位的羧基与配位的羧基之间的第二种氢键 $O22-H\cdots O21$ 使 2-D 超分子层更加稳定,如图 3(b)所示。最后,未配位的羧基与配位的羧基之间的氢键 $O8-H\cdots O14$ 和 $O13-H\cdots O7$ 进一步连接 2-D 超分子层。因此未配位与配位的羧基之间的氢键将 1-D 配位链连接形成了 3-D 超分子网络(如图 3(c)所示)。值得一提的

是,所有配位水分子都不参与该 3-D 超分子网络结构的形成,这种现象在文献报道的超分子网络结构中是罕见的。对水分子参与的氢键进行了深入研究,发现水分子作为供氢体,与另一个三维超分子网络的羧基形成系列氢键,形成 $3D+3D \rightarrow 3D$ 二重自穿插网络(如图 3(d)-(e) 所示)。据文献研究所知,穿插和自穿插结构通常是基于配位层或者是共价键构筑的网络结构中^[32,33],而配合物 2 的自穿插结构是由非共价氢键构成的。

2.4 配合物的 X-射线粉末衍射、水稳定性以及电化学稳定性

在研究配合物 1、2 的质子电导率前,需对配合物 1、2 的稳定性进行测试。将配合物 1、2 分别在室温条件下和 80 °C 条件下水溶液中浸泡 3 D,过滤晾干,进行 X-射线粉末衍射测试,从图 4(a)-(b)可以看出,配合物 1、2 分别在室温与 80 °C 条件下水中浸泡三天后它们的 PXRD 实验衍射峰与模拟峰的位置仍然是一一对应,表明配合物 1、2 具有良好的水稳定性。分别在电化学实验前后对复合膜 1、2 进行了 PXRD 测试。如图 4(c)-(d)所示,复合膜 1、2 在电化学实验前后的 PXRD 峰位置没有明显的变化,说明电化学实验并没有改变它的结构,证明了配合物 1、2 具有良好的电化学稳定性。配合物 1、2 良好的水稳定性和电化学稳定性使他们在质子传导测试过程中保持结构稳定,确保得到的质子电导率是可信的,可以准确地反映两种化合物的质子导电能力。

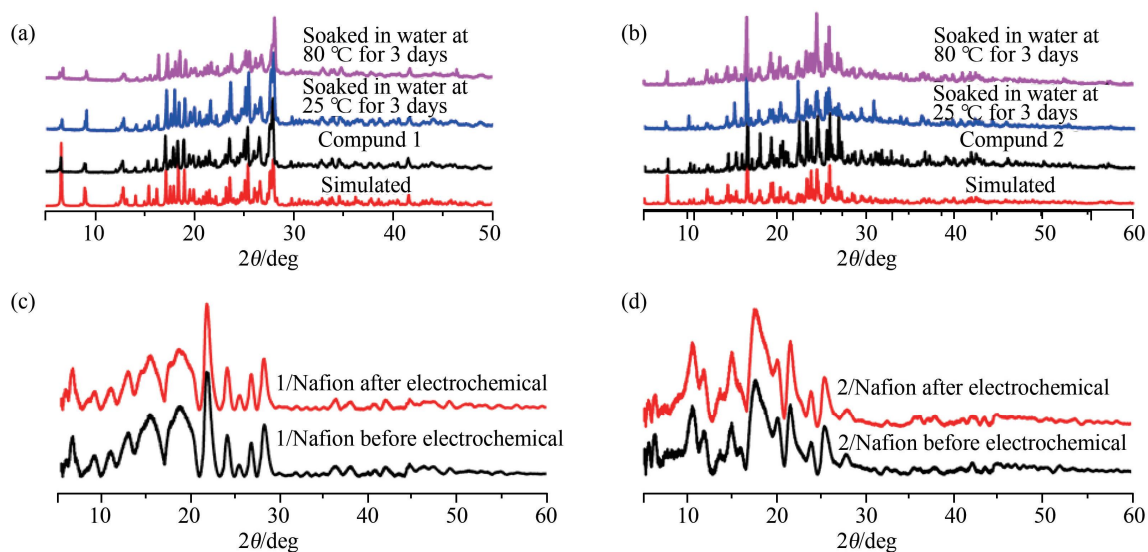


图 4 不同温度下水处理前后配合物 1(a)和 2(b)的 PXRD 图;电化学测量前后配合物 1(c)和 2(d)的 PXRD 图

2.5 配合物 1-2 的质子传导研究

如上所述,在配合物 1 和 2 中未配位的羧基的是质子化的,配合物表现为酸性,有利于质子转移。为了降低固态配合物颗粒间的晶界电阻,更好的反应其质子传导行为,我们分别将配合物 1 和 2 的颗粒与 Nafion 混合制作复合膜 1/Nafion 和 2/Nafion。通过复合膜与纯 Nafion 膜质子电导率的比较衡量配合物的质子传导行为。这也是近年来被广泛应用于晶态质子导体电导率测量的方法之一。

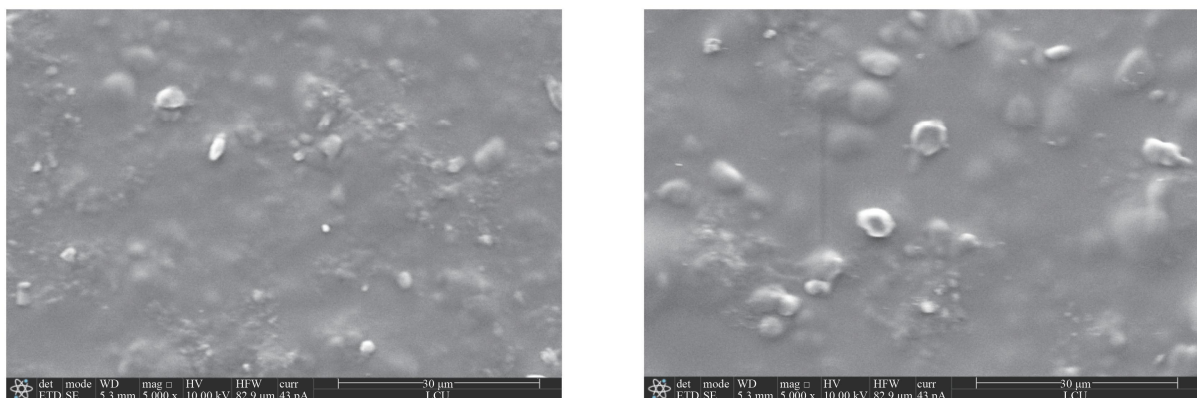


图 5 复合膜 1/Nafion (a)和 2/Nafion (b)的 SEM 图

1/Nafion,2/Nafion 的电镜图如图 5 所示,配合物颗粒较为均匀的分散在 Nafion 膜中,并被 Nafion 膜包裹。 1.0×10^5 Hz 频率范围内,不同温度的开路电压为 0 V 条件下的配合物 1、2 /Nafion 膜以及纯 Nafion 的阻抗图谱如图 6(a)-(c)所示。从 Nyquist 曲线可以看出,随着温度的升高,容抗弧逐渐减小,电阻随

着温度的升高逐渐减小。不同温度下的质子电导率由公式($\sigma=L/(S \times R)$)计算得出,并列于表 2。在 30 °C 条件下与纯 Nafion 相比,配合物 1 和 2 分别高于纯 Nafion 电导率值约 33.16% 和 10.44%,所以配合物 1、2 的掺杂都提高了 Nafion 膜的质子传导效率。为了探究复合膜 1、2 的质子传导机制,通过活化能($\sigma=\sigma_0 \exp(-Ea/kT)$)公式计算得出,如图 6(d)-(f)所示,复合膜(1/Nafion)的 $Ea=0.174$ eV,复合膜(2/Nafion)的 $Ea=0.142$ eV,均小于 0.4 eV,说明复合膜内的质子转移过程遵循 Grotthuss 机制。

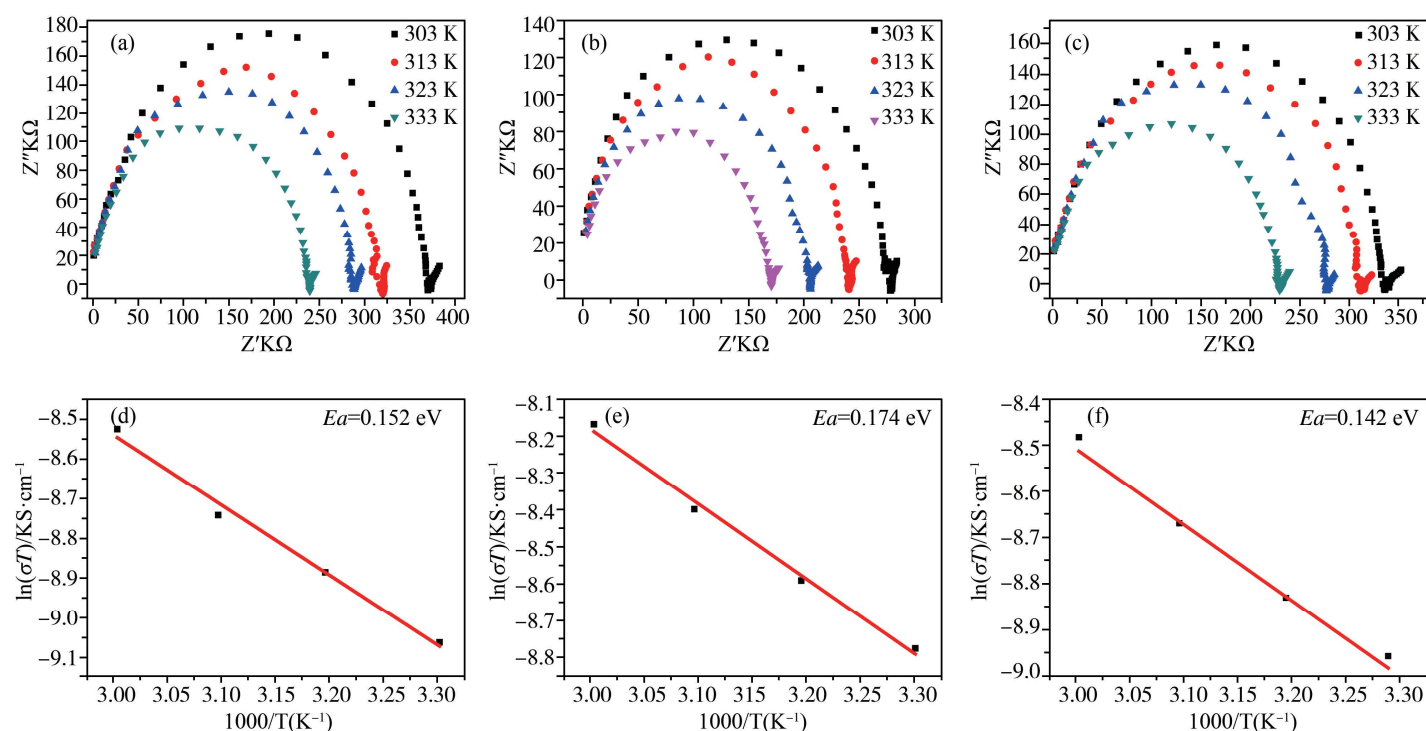


图 6 纯 Nafion (a)、1/Nafion (b)、2/Nafion (c) 在不同温度下的 Nyquist 曲线;纯 Nafion (d)、1/Nafion (e)、2/Nafion (f) 的 Arrhenius 图

表 2 纯 Nafion 膜、1/Nafion、2/Nafion 复合膜在不同温度下的质子电导率(σ)和活化能(Ea)

		30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Nafion	$\sigma/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	0.383	0.443	0.495	0.596
	Ea/eV				0.152
1/Nafion	$\sigma/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	0.510	0.594	0.697	0.851
	Increasing rate ^a /%	33.16	34.09	40.81	42.79
	Ea/eV				0.174
2/Nafion	$\sigma/\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	0.423	0.475	0.510	0.622
	Increasing rate ^a /%	10.44	7.23	5.05	4.36
	Ea/eV				0.142

注:a:calculated by $(\sigma_{\text{composite}}-\sigma_{\text{Nafion}})/\sigma_{\text{Nafion}}$ 。

有趣的是,尽管配合物 1 与配合物 2 的组成相似,但配合物 1 的质子电导率却高于配合物 2,这激励了我们对影响这两种化合物的质子传导因素的探索。众所周知,材料的结构特征决定了材料的性能和用途。通过上述配合物 1、2 详细的结构特征研究可知,羧酸基团与结晶水分子或配位水分子之间的复杂氢键将配合物连接起来,分别形成二维和三维超分子网络结构。在配合物 1 中,强的短程有序的氢键位于空腔周围,由于空腔具有足够的空间和亲水性,外部的水分子更容易进入。空腔内吸收的水分子会与配合物骨架的质子载体之间形成长程有序的氢键链,实现质子的传导。水的吸收能力和氢键的连续性是质子电导率的重要因素^[34],所以配合物 1 的这些结构特性可能是其质子电导率较高的原因之一。虽然配合物 2 的晶体结构比配合物 1 复杂,但配合物 2 中的氢键不是连续的,且自穿插现象使其孔隙率降低,形成致密相,从而降低了配合物的吸水能力,质子的传导能力下降。为了验证上述推论,我们测量了 1、2/Nafion 复合膜的吸水率。从

图 7 可以看出,1/Nafion 的吸水量比纯 Nafion 膜高,而 2/Nafion 的吸水量略低于纯 Nafion 膜,这与结构分析的结果一致。

据报道,质子密度是提高质子电导率的另一个重要因素,它与 CPs 的质子电导率呈线性关系^[35]。对于化合物 1 和 2, H_2L^{2-} 的两个未配位的羧酸基团都是质子化的,它们具有相似的质子密度。值得注意的是-COOH 基团是弱酸性的,质子不能完全解离。根据化学基本原理,-COOH 基团的碳原子是 sp^2 杂化,参与形成一个碳氧双键(C=O)和一个碳氧单键(C-OH),C=O 的键长明显短于 C-OH 的键长。而如果质子被移除,剩下的-COO⁻ 三个原子将参与

离域 π 键的形成,两个 C=O 键的长度相似,并且比 C=O 的键长长,比 C-OH 的键长短。所以 C=O 和 C-OH 之间的长度越相近,越有可能形成离域 π 键,即质子越容易被移除。也就是说,C-OH 与 C=O 的差值越小,-COOH 基团的酸性越强。化合物 1 和 2 中-COOH 基团的键长列于表 3。化合物 1 的 Δd 平均值($\Delta d = d_{C-OH} - d_{C=O}$)是 0.09600 Å,明显小于化合物 2 的 0.09825 Å。因此,化合物 1 的酸性比化合物 2 的略强。

表 3 配合物 1、2 中未配位羧基的 C-O 键长

	-COOH groups	$d_{C=O}/\text{Å}$	$d_{C-OH}/\text{Å}$	$\Delta d (d_{C-OH} - d_{C=O})/\text{Å}$
Compound 1	O7-O8	1.192	1.298	0.106
	O9-O10	1.216	1.302	0.086
	O2-O3	1.196	1.304	0.108
Compound 2	O8-O9	1.215	1.310	0.095
	O12-O13	1.191	1.327	0.136
	O21-O22	1.242	1.296	0.054

化合物的酸度也可以通过红外光谱分析证实。如图 8 所示,3502 cm^{-1} 和 3360 cm^{-1} 的宽吸收分别归属于化合物 1 的晶格水分子和化合物 2 的配位水分子的 O-H 键振动。众所周知,1730-1690 cm^{-1} 高波数范围的强吸收应归属于羧酸基团 C=O 键的伸缩振动。当羧酸基团脱去质子并与金属阳离子配位后,C=O 键能减弱,吸收峰出现红移^[36]。因此,化合物 1 和化合物 2 在 1700 cm^{-1} 和 1718 cm^{-1} 处的强峰值表明存在质子化羧酸基团。其中,化合物 1 的吸收波数较低,说明 C=O 较弱,-COOH 基团更具有脱质子倾向。两种化合物在 3130-2870 cm^{-1} 范围内的宽吸收带应归因于-COOH 羧基的 ν_{O-H} 。化合物 1 在 3099-2870 cm^{-1} 处的吸收带低于化合物 2 的 3130-2876 cm^{-1} ,也说明了 1 中 O-H 键较弱,-COOH 基团有脱质子倾向。也就是说,化合物 1 的酸性比化合物 2 的酸性强,这与单晶 X 射线衍射的结果一致。较强的酸性化合物 1 可以解离更多的自由质子,流动性的自由质子可以更方便地参与质子的传导过程。因此具有较高的自由质子密度是化合物 1 电导率高的原因之二。

值得一提的是,尽管复合膜以及纯 Nafion 膜的 σ 皆随温度的升高而升高,但升高的幅度却大不相同。配合物 1 随着温度的升高,对 Nafion 膜 σ 的提升幅度逐渐增大,由 30 °C 是的 33.16% 增大到 42.79%。而配合物 2 随着温度的升高,对 Nafion 膜 σ 的提升幅度逐渐减小,由 30 °C 是的 10.44% 减小到 4.36%。同样的现象,我们在前期报道的工作中也有发现,Table 4 列出了已报道的配合物的 σ 和 E_a 。仔细分析所有配合物的质子传导活化能我们发现,凡是高温下提高幅度减小的配合物的活化能都明显低于纯 Nafion 的活化能,

值得进一步研究的是,配合物 1 和 2 的质子电导率与温度的关系。图 7 展示了纯 Nafion、1/Nafion 和 2/Nafion 膜的吸水率和质子电导率比较。从图中可以看出,1/Nafion 膜的吸水率 (21.57%) 和质子电导率 (5.10 $10^{-7} S cm^{-1}$) 均高于纯 Nafion 膜 (吸水率 18.64%, 质子电导率 3.83 $10^{-7} S cm^{-1}$)。而 2/Nafion 膜的吸水率 (16.73%) 和质子电导率 (4.23 $10^{-7} S cm^{-1}$) 均低于纯 Nafion 膜。

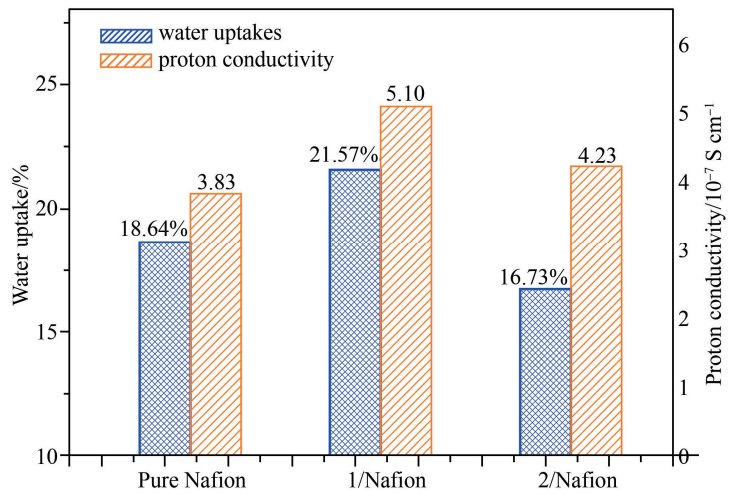


图 7 纯 Nafion、1/Nafion、2/Nafion 膜的吸水率和质子电导率比较

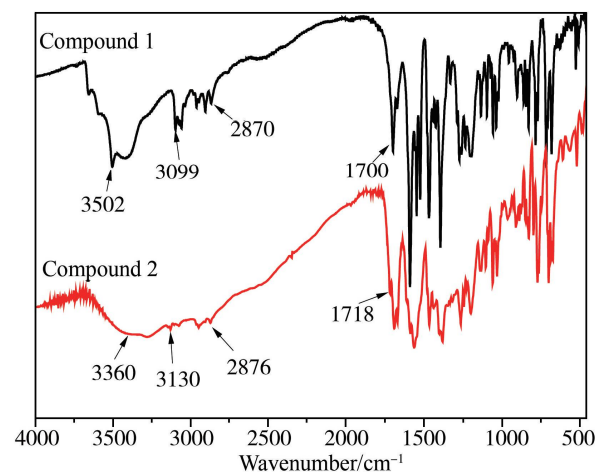


图 8 配合物 1、2 的红外光谱图

而凡是在高温下提高幅度增大的配合物,其活化能都高于纯 Nafion,而凡是高低温提高幅度相当的配合物,其活化能都与纯 Nafion 膜的相近。这一发现符合化学动力学的一般规律:活化能大的反应在高温区反应速率增大的更快速。考虑到燃料电池通常在较高的温度下工作,所以应致力于具有较大活化能材料的设计合成。但遗憾的是,尚未找到影响配合物活化能的因素;迄今为止也尚未有与材料活化能相关研究的报道。

表 4 部分已报道配合物在不同温度下的质子电导率和活化能

Composite membrane	30 °C		60 °C		Ea/eV	Ref
	$\sigma/10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Increasing Rate ^a	$\sigma/10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Increasing Rate ^a		
Nafion	3.82		5.96		0.152	
[Co(H ₂ L)(bpyBr) ₂] ₂ ·2H ₂ O 1	5.01	31.15%	8.51	42.79%	0.174	This Work
[Co ₂ (H ₂ L) ₂ (bpyBr) ₂ (H ₂ O) ₃] _n 2	4.23	10.73%	6.22	4.36%	0.142	
[Ni(H ₂ L)(bpyBr) ₂] ₂ ·2H ₂ O	5.80	51.83%	8.89	49.16%	0.152	[29]
[Ni ₂ (H ₂ L) ₂ (bpyBr) ₂ (H ₂ O) ₃] _n	4.62	20.94%	7.43	24.66%	0.159	
[Ni(L) _{1/2} (M bpy)(H ₂ O) ₂] ₂	4.04	5.76%	5.66	-5.03%	0.127	[28]
[Cd(H ₂ L)(M bpy)] _n	4.94	29.32%	6.96	16.78%	0.124	
{[Cd(L1) _{1/2} (H ₂ O) ₂] ₂ ·2H ₂ O} _n	4.80	25.65%	7.36	23.49%	0.151	
{[Ni ₂ (L1)(bpyBr) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ ·H ₂ O} _n	4.27	11.78%	6.58	10.40%	0.152	[37]
{[Ni(H ₂ L1)(bpy)(H ₂ O)] ₂ ·H ₂ O} _n	5.41	41.62%	7.39	23.99%	0.116	
[Co(H ₂ L1)(bpy)(H ₂ O) ₂] _n	5.19	35.86%	8.16	36.91%	0.158	

H₄L=5,5'-(butane-1,4-diylbis(oxy)) diisophthalic acid; H₄L1=5,5'-(pentane-1,5-diylbis(oxy)) diisophthalic acid;

a: calculated by $(\sigma_{\text{composite membrane}} - \sigma_{\text{Nafion}}) / \sigma_{\text{Nafion}}$.

3 结论

选择柔性的多羧酸配体 5,5'-(丁基-1,4-二氧)间苯二甲酸与过渡金属盐 Co(NO₃)₂ 在水热条件下反应,成功得到了两个低维的酸性钴(II)配位化合物。配合物 1 为单核结构,配合物 2 为一维链状结构,两个配合物结构中均含有未配位的酸性羧酸基团。交流阻抗分析表明两个化合物均具有良好的质子传导性能。结构分析以及吸水性测试和红外光谱研究证实化合物 1 具有更好的吸水性和更高的酸性,这是导致配合物 1 具有更高的质子电导率的关键因素。因此,吸水性和酸性的提高是设计合成良好性能的固态质子导体所应考虑的首要因素。

参 考 文 献

- [1] WEI M, FU J, WANG Y, et al. Highly tuneable proton-conducting coordination polymers derived from a sulfonate-based ligand [J]. *CrytEngComm*, 2017, 19: 7050-7056.
- [2] LIU L Z, YAO Z X, YE Y X, et al. Enhanced intrinsic proton conductivity of metal organic frameworks by tuning the degree of interpenetration [J]. *Crystal Growth Design*, 2018, 18: 3724-3728.
- [3] YIN C S, LI J J, ZHOU Y W, et al. Enhancement in proton conductivity and thermal stability in nafion membranes induced by incorporation of sulfonated carbon nanotubes [J]. *ACS Applied Material Interfaces*, 2018, 10: 14026-14035.
- [4] ZHANG B, CAO Y C, LI Z, et al. Proton exchange nanohybrid membranes with high phosphotungstic acid loading within metal-organic frameworks for PEMFC applications [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 240: 186-194.
- [5] Li A L, Gao Q, Xu J, et al. Proton-conductive metal-organic frameworks: recent advances and perspectives [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2017, 344: 54-82.
- [6] 时怀中, 马文燕, 张佳妮, 等. 以硅藻土为硅源合成 NaA 分子筛及其质子传导性能研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(5): 981-986.
- [7] 王志秀, 沐影, 王艺霖, 等. 亚磷酸锰开放骨架化合物质子传导性质 [J]. *高等学校化学学报*, 2018, 39(6): 1138-1144.
- [8] KONAVARAPU S K, GOSWAMI A, KUMAR A G, et al. MOFs containing a linear bis-pyridyl-tris-amide and angular carboxylates; ex-

- ploration of proton conductivity, water vapor and dye sorptions[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, 6: 184-191.
- [9] 初芷同,何占宇,刘厚亭,等.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[J], *聊城大学学报(自然科学版)*, 2020, 33(1): 47-52.
- [10] UMEYAMA D, HORIKE S, TASSEL C, et al. Pressure-induced amorphization of a dense coordination polymer and its impact on proton conductivity[J]. *APL Materials*, 2014, 2: 124401.
- [11] KUNG C W, HAN P C, CHUANG C H, et al. Electronically conductive metal-organic framework-based materials[J]. *APL Materials*, 2019, 7: 110902.
- [12] KOBALZ M, LINCKE J, KOBALZ K, et al. Paddle wheel based triazolyl isophthalate MOFs: impact of linker modification on crystal structure and gas sorption properties[J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55: 3030-3039.
- [13] TANG Q, YANG Y, ZHANG N, et al. A Multifunctional lanthanide carbonate cluster based metal-organic framework exhibits high proton transport and magnetic entropy change[J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57: 9020-9027.
- [14] SUN Z, YU S, ZHAO 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.
- [15] BUNZEN H, JAVED A, KLAWINSKI D, et al. Anisotropic water-mediated proton conductivity in large iron(II) metal-organic framework single crystals for proton-exchange membrane fuel cells[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(1): 291-298.
- [16] MUKHOPADHYAY S, DEBGUPTA J, SINGH C, et al. Designing UiO-66-based superprotonic conductor with the highest metal-organic framework based proton conductivity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11: 13423-13432.
- [17] AKIHITO S, TEPPEI Y, HIROSHI K. Wide control of proton conductivity in porous coordination polymers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133: 2034-2036.
- [18] NGUYEN M V, LO T H N, LUU L C, et al. Enhancing proton conductivity in a metal-organic framework at $T > 80$ °C by an anchoring strategy[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 1816-1821.
- [19] 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: 28656-28663.
- [20] LIU S S, HAN Z, YANG J S, et al. Sulfonic groups lined along channels of metal-organic frameworks (MOFs) for super-proton conductor[J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59: 396-402.
- [21] TIAN Y, LIANG G, FAN T, et al. Grafting free carboxylic acid groups onto the pore surface of 3D porous coordination polymers for high proton conductivity[J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31: 8494-8503.
- [22] BAZAGA-GARCÍA 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: 424-435.
- [23] 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: 1193-1196.
- [24] FENG L, PAN Z Q, ZHOU H, et al. Water-mediated proton conduction in Ni(II) and Co(II) benzenetriphosphonates[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48: 16493-16496.
- [25] FENG L, ZHOU M, YE F, et al. Water adsorption and proton conduction of a cobalt(II) complex assembled by triazine-based polycarboxylate[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48: 15192-15197.
- [26] MENDES R F, BARBOSA P, DOMINGUES E M, et al. Enhanced proton conductivity in a layered coordination polymer[J]. *Chem Sci*, 2020, 11: 6305-6311.
- [27] QIN Y, XUE M H, DOU B H, et al. High protonic conduction in two metal-organic frameworks containing high-density carboxylic groups[J]. *New J Chem*, 2020, 44: 2741-2748.
- [28] LI R Y, LIU H T, ZHOU C C, et al. Ligand substitution induced single-crystal-to-single-crystal transformations in two Ni(II) coordination compounds displaying consequential changes in proton conductivity [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2020, 7: 1880-1891.
- [29] LI R Y, LIU H T, CHU Z T, et al. Two nonporous MOFs with uncoordinated carboxylate groups: fillers for enhancing the proton conductivities of nafion membrane [J]. *Journal Solid State Chemistry*, 2020, 281: 121020.
- [30] GUI D, DAI X, TAO Z, et al. Unique proton transportation pathway in a robust inorganic coordination polymer leading to intrinsically high and sustainable anhydrous proton conductivity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 6146-6155.
- [31] KIM S, JOARDER B, HURD J A, et al. Achieving superprotonic conduction in metal-organic frameworks through iterative design advances [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140: 1077-1082.
- [32] DELMAS L C, HORTON P N, WHITE A J P, et al. Siloxane-based linkers in the construction of hydrogen bonded assemblies and porous 3D MOFs [J]. *Chemical Communication*, 2017, 53: 12524-12527.
- [33] DUAN H, DAN W, FANG X. Zinc-coordinated MOFs complexes regulated by hydrogen bonds; Synthesis, Structure and Luminescence

- Study Toward Broadband White-Light Emission [J]. *Journal Solid State Chemistry*, 2018, 260: 159-164.
- [34] OKAWA H, SADAKIYO M, YAMADA T, et al. Proton-conductive magnetic metalorganic frameworks, $\{NR_3(CH_2COOH)\}[M_a^{II}M_b^{III}(ox)_3]$; effect of carboxyl residue upon proton conduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135: 2256-2262.
- [35] PILI S, ROUGHT P., KOLOKOLOV D I, et al. Enhancement of proton conductivity in nonporous metal-organic frameworks; the role of framework proton density and humidity [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30: 7593-7602.
- [36] LUCARELLI C, GALLI S, MASPERO A, et al. Adsorbent-adsorbate interactions in the oxidation of HMF catalyzed by Ni-Based MOFs; a DRIFT and FT-IR insight [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120: 15310-15321.
- [37] LIU H, LI R, LU J, et al. Proton conduction studies on four porous and nonporous coordination polymers with different acidities and water uptake [J]. *CrystEngComm*, 2020, 22: 6935-6946.
-

(上接第 54 页)

- [17] KLUYTMANS J H J, van WACHEM B G M, KUSTER B F M, et al. Mass transfer in sparged and stirred reactors; influence of carbon particles and electrolyte [J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58(20): 4719-4728.
- [18] EALIAS A M, SARAVANAKUMAR M P. A critical review on ultrasonic-assisted dye adsorption; Mass transfer, half-life and half-capacity concentration approach with future industrial perspectives [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2019, 49(21): 1959-2015.
- [19] CHAPARADZA A, HOSENLOPP J M. Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of atrazine removal using a banana peel based sorbent [J]. *Water Science and Technology*, 2012, 65(5): 940-947.
- [20] HO Y S. Review of second-order models for adsorption systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 681-689.
- [21] HAN J L, ZHU G Q, Hojamberdiev M, et al. Rapid adsorption and photocatalytic activity for Rhodamine B and Cr(VI) by ultrathin BiOI nanosheets with highly exposed {001} facets [J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(3): 1874-1882.
- [22] BASHIR A, MALIK L A, AHAD S, et al. Removal of heavy metal ions from aqueous system by ion-exchange and biosorption methods [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(2): 729-754.
- [23] DONG C H, ZHANG F L, PANG Z Q, et al. Efficient and selective adsorption of multi-metal ions using sulfonated cellulose as adsorbent [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 151: 230-236.
- [24] WU S B, ZHANG K S, WANG X L, et al. Enhanced adsorption of cadmium ions by 3D sulfonated reduced graphene oxide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 1292-1302.
- [25] EL-BAYAA A A, BADAWY N A, ALKHALIK E A. Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 170(2-3): 1204-1209.
- [26] HU J, LI S J, LIU B L. Adsorption of BSA onto sulfonated microspheres [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2005, 23: 259-263.
- [27] GE Y Y, LI Z L, XIAO D, et al. Sulfonated multi-walled carbon nanotubes for the removal of copper(II) from aqueous solutions [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20: 1765-1771.
- [28] RASHID J, AZAM R, KUMAR R, et al. Sulfonated polyether sulfone reinforced multiwall carbon nanotubes composite for the removal of lead in wastewater [J]. *Applied Nanoscience*, 2019, 9(8): 1695-1705.
- [29] HALADU S A, AL-HAMOUZ O C S, ALI S A. Adsorption of Cd^{2+} and Cu^{2+} ions from aqueous solutions by a cross-linked polysulfonate-carboxylate resin [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(8): 2597-2607.