

分类号：O61

密级：公开

单位代码：10363

学号：2220620124

题 目 高晶态材料的合成及其质子传导性能的调控

Title The Synthesis of Highly Crystalline Materials and
The Regulation of Their Proton Conduction
Properties

学生姓名：	王聪
指导教师：	桂大祥
专 业：	化学
研究方向：	配位聚合物

论文答辩日期： 2025 年 5 月 10 日

安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

安徽工程大学学位论文版权使用授权书

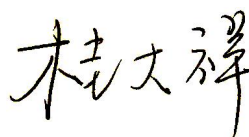
学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于 保密 ☐，在_____年解密后适用本版权书

不保密 ☐。

学位论文作者签名：

指导教师签名：



日期： 年 月 日

日期： 年 月 日

高晶态材料的合成及其质子传导性能的调控

摘 要

在众多燃料电池类型中,质子交换膜燃料电池以其高能量转换效率和环保特性脱颖而出,被誉为 21 世纪最具发展潜力的能源转换装置之一。质子交换膜燃料电池(PEMFC)的核心组件之一是质子交换膜(PEM),其材料性能的好坏对质子交换膜燃料电池的性能及使用寿命有着直接的决定性影响。质子交换膜具有独特而关键的功能,它只允许质子通过,这种特性使得燃料电池能够产生电流。与此同时,它还充当了燃料(氢气)和氧化剂(氧气)的隔离屏障,有效防止二者在电池内部直接接触,从而保障电池内部的化学反应能够有条不紊地进行。晶态材料在质子交换膜领域具有重要的研究价值,晶态材料具有精确结构,原子排列整齐,为探究结构与性能的关系,明确质子传输路径,为材料优化性能提供基础。同时结构可调,通过改变其组成和结构实现质子电导率的调节,进一步优化材料的性能。基于此,本论文围绕晶态材料的合成及其质子传导性能展开了深入研究。

(1) 通过对二维层状晶体结构的调节,实现了质子电导率的调控。层状稀土氢氧化物(LRHs)是一类新的阴离子交换层状二维材料,在质子交换膜燃料电池领域具有广泛的应用前景。然而,有部分的 LRHs 并不具备较多的活泼氢质子来构建完美的氢键网络的条件。因此本课题通过水热合成法合成了 $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。但是其固有的低的质子电导率限制了其应用($10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。对此,我们将层间缺乏活泼氢质子基团(Cl^-)交换成具有较多活泼氢的基团(H_2PO_4^-),质子电导率从低水平显著提升到超高水平($10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),同时,为了证明层间的 H_2PO_4^- 在促进质子传导方面起决定性作用,我们将层间的 Cl^- 换成分子体积较大,并且没有活泼氢质子基团的 SO_4^{2-} ,其质子电导率显著降低(10^{-5}

$\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。同时为了进一步证明层间 H_2PO_4^- 可以与骨架中的 H_2O 构建完美的氢键网络, 我们通过同位素效应将骨架中的氘水交换成重水, 质子电导率产生了 2-3 倍的差距。在本课题为推进质子交换膜材料的研究提供了一种新的思路和方法。

(2) 合成了一种新型的二维层状晶体结构 $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$, 通过结构中的主客体协同作用, 实现了超高稳定的本征质子电导率。传统的具有超高稳定的质子电导率的材料应具备两个条件, 首先含有丰富的活泼氢基团, 其次具有可以传递质子的完整的氢键网络。本课题合成了一种新型的二维层状结构, 质子传导是通过骨架中的磷酸氢根和层间的质子化咪唑协同作用进行质子传导。结构中不仅具有大量的活泼氢基团, 并且还可以通过主客体协同作用构筑完整氢键网络。具有超高的稳定的本征质子电导率 ($2.57\times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。为了证明在无水条件下材料也具有良好的质子电导率, 我们将温度降低到 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 在这个条件下, 水分子被冻结, 可以忽略掉水分子在质子传导过程中的作用, 进行了质子传导性能测试, 也具有较好的质子传导性能, 温度从 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 质子电导率从 $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 提升到了 $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。同时, 我们将其组装到燃料电池中, 在不掺杂任何有利于质子传导的无机磷酸、硫酸以及促进质子传导的聚合物材料的前提下, 实现了高功率密度 ($104 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), 在质子交换膜燃料电池的应用中具有潜在的应用价值。

(3) 调节三维结构中的活泼位点, 实现对质子电导率机理的研究。在这里我们根据文献合成了三维 MOF 结构, 通过使用离子液体取代与金属锆相连的甲酸位点, 来探究质子传导的机理。离子液体由阴阳离子组成, 在室温或者接近室温的条件下呈现液态的一种盐, 具有良好的化学稳定性。本研究通过改变离子液体中阴阳离子种类来调节质子电导率并探究其质子传导机制。在 MOF-808 中, 原本的质子传导

机制遵循的是 Vehicle 机制，其活化能(E_a)大于 0.4 eV。然而，随着离子液体的引入，在 MOF-808 的孔道中构建了一个高效的质子运输网络，这一变化极大地促进了质子的传导。质子传导机制转变为 Grotthuss 机制，其活化能低于 0.4 eV。这种机制的转变对于深入理解和优化质子传导材料的性能具有重要意义。此外，我们还发现，随着阳离子中活泼氢质子基团数量的增加，质子电导率也呈现出数量级的变化。特别是在含有较多活泼氢质子基团的 1-丙基磺酸-3-甲基咪唑磷酸氢盐离子液体中，质子电导率达到了 $3.19 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，这一数值远高于另外两种离子液体。这些发现为我们提供了优化质子传导材料设计的新思路。

关键词：二维层状材料、金属有机框架、质子交换膜材料、燃料电池、质子导体

作 者：王 聪
指导老师：桂大祥

THE SYNTHESIS OF HIGHLY CRYSTALLINE MATERIALS AND
THE REGULATION OF THEIR PROTON CONDUCTION
PROPERTIES

ABSTRACT

Among the various types of fuel cells, proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) stand out for their high energy conversion efficiency and environmental friendliness and are hailed as one of the most promising energy conversion devices in the 21st century. One of the core components of PEMFCs is the proton exchange membrane (PEM), whose material properties directly and decisively affect the performance and service life of the fuel cell. The PEM has a unique and crucial function: it allows only protons to pass through. This characteristic enables the fuel cell to generate electric current. Moreover, it acts as a barrier between the fuel (hydrogen) and the oxidant (oxygen), effectively preventing them from coming into direct contact inside the cell, thereby ensuring that the chemical reactions within the cell proceed in an orderly manner. Crystalline materials hold significant research value in the field of proton exchange membranes. These materials possess a precise structure with orderly arranged atoms, which provides a basis for investigating the relationship between structure and performance, clarifying proton transport pathways, and optimizing material performance. Moreover, the tunable structure of crystalline materials allows for the adjustment of proton conductivity through modifications in composition and structure, thereby further enhancing material performance. Based on these considerations, this thesis focuses on the synthesis of crystalline materials and their proton-conducting properties, conducting in-depth research in this area.

(1) By regulating the structure of two-dimensional layered crystals, the control of proton conductivity was achieved. Layered rare earth hydroxides (LRHs) represent a new class of anionic exchange layered two-dimensional materials with broad application prospects in the field

of proton exchange membrane fuel cells. However, some LRHs do not possess the conditions for a large number of active hydrogen protons to construct a perfect hydrogen bond network. Therefore, in this study, $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ was synthesized via a hydrothermal method, but its inherent low proton conductivity ($10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) limits its application. To address this, the interlayer Cl^- groups, which lack active hydrogen protons, were exchanged for H_2PO_4^- groups with more active hydrogen protons, resulting in a significant increase in proton conductivity from a low level to an ultra-high level ($10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Meanwhile, to demonstrate that the interlayer H_2PO_4^- plays a decisive role in promoting proton conduction, the interlayer Cl^- was replaced with SO_4^{2-} , which has a larger molecular volume and no active hydrogen protons, leading to a significant decrease in proton conductivity ($10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Furthermore, to further prove that the interlayer H_2PO_4^- can form a perfect hydrogen bond network with the H_2O in the framework, the hydrogen in the framework was exchanged with deuterium through isotope effects, resulting in a 2- to 3-fold difference in proton conductivity. This study provides a new approach and method for advancing the research on proton exchange membrane materials.

(2) A novel two-dimensional layered crystal structure was synthesized $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$, achieving ultra-high intrinsic proton conductivity. Traditional materials with ultra-high stable proton conductivity should meet two conditions: first, they should contain abundant active hydrogen groups, and second, they should have a complete hydrogen bond network for proton transfer. In this study, a new type of two-dimensional layered structure was synthesized, in which proton conduction is facilitated by the synergistic action of dihydrogen phosphate in the framework and protonated imidazole in the interlayer. The structure not only contains a large number of active hydrogen groups but also constructs a complete hydrogen bond network through host-guest interactions, resulting in ultra-high stable intrinsic proton conductivity ($2.57\times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). To demonstrate that the material exhibits good proton conductivity in the absence of water, we conducted proton conduction performance tests at temperatures below $0\text{ }^\circ\text{C}$. Under these conditions, water molecules are frozen and their role

in the proton conduction process can be neglected. The results showed that the material still exhibited satisfactory proton conduction performance. Specifically, as the temperature increased from -20 °C to 0 °C, the proton conductivity of the material increased from $10^{-7} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ to $10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Moreover, when assembled into a fuel cell without doping any inorganic phosphoric acid, sulfuric acid, or polymer materials that promote proton conduction, the material achieved a high-power density ($104 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$), indicating its potential application value in proton exchange membrane fuel cells.

(3) Modulating the active sites in three-dimensional structures to investigate the mechanism of proton conductivity. In this study, we synthesized a three-dimensional MOF structure based on the literature and explored the proton conduction mechanism by replacing the formate sites connected to zirconium metal with ionic liquids. Ionic liquids are salts that consist of cations and anions and exhibit a liquid state at room temperature or near room temperature, with good chemical stability. By changing the types of cations and anions in the ionic liquids, we can modulate the proton conductivity and investigate the proton conduction mechanism. In MOF-808, the original proton conduction mechanism follows the Vehicle mechanism, with an activation energy (E_a) greater than 0.4 eV. However, with the introduction of ionic liquids, an efficient proton transport network is constructed in the pores of MOF-808, which significantly promotes proton conduction. The proton conduction mechanism shifts to the Grotthuss mechanism, with an activation energy lower than 0.4 eV. This shift in mechanism is of great significance for a deeper understanding and optimization of the performance of proton conduction materials. Additionally, we found that the proton conductivity increases by an order of magnitude with the increase in the number of active hydrogen proton groups in the cations. In particular, the 1-propylsulfonic-3-methylimidazolium hydrogen phosphate ionic liquid, which contains a higher number of active hydrogen proton groups, exhibits a proton conductivity of $3.19\times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, which is much higher than the other two ionic liquids. These findings provide us with new insights for optimizing the design of proton conduction materials.

KEY WORDS: two-dimensional layered materials, metal-organic frameworks, proton exchange membrane materials, fuel cells, proton conductors

Author: Cong Wang (Chemistry)

Supervised by Daxiang Gui

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	IV
第一章 绪 论	1
1.1 引言	1
1.2 燃料电池概述	1
1.2.1 燃料电池组成及工作原理	2
1.2.2 质子交换膜燃料电池组成及工作原理	3
1.2.3 质子传导机制	5
1.3 质子交换膜研究进展	6
1.3.1 聚合物膜作为质子交换膜的研究	6
1.3.2 晶态材料作为质子交换膜的研究	7
1.4 晶态材料概述	8
1.4.1 晶态材料的结构特点及其性能优势	8
1.4.2 晶态材料的分类及作为质子交换膜材料研究进展	11
1.5 本论文的研究意义与内容	15
第二章 通过离子交换赋予层状稀土氢氧化物稳定且超高的质子电导率	16
2.1 引言	16
2.2 实验部分	17
2.2.1 实验试剂	18
2.2.2 实验仪器	18
2.2.3 $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (LRH-Cl ⁻)的合成	19
2.2.4 $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (LRH-H ₂ PO ₄ ⁻)的合成	19
2.2.5 $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (LRH-SO ₄ ²⁻)的合成	19
2.2.6 $\text{Y}_2(\text{OH})_5(\text{HPO}_4)_{0.5} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ (LRH-HPO ₄ ²⁻)的合成	19
2.2.7 $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 1.5\text{D}_2\text{O}$ (LRH-H ₂ PO ₄ ⁻ -D ₂ O)的合成	20
2.2.8 LRH-Cl ⁻ 、LRH-H ₂ PO ₄ ⁻ 等材料的质子传导性能测试	20
2.2.9 稳定性测试	20
2.3 结果与讨论	20

2.3.1 结构和稳定性表征	20
2.3.2 质子传导性能表征	25
2.3.3 质子传导机制的研究	25
2.4 本章小结	29
第三章 基于主客体协同作用实现超高质子电导率	31
3.1 引言	31
3.2 实验部分	31
3.2.1 实验试剂	31
3.2.2 实验仪器	32
3.2.3 $(C_3N_2H_5)[CdCl(H_{3/2}PO_4)]_2$ 晶体的制备	32
3.2.4 $(C_3N_2H_5)[CdCl(H_{3/2}PO_4)]_2$ 晶体的质子电导率测试	33
3.2.5 稳定性测试	33
3.3 结果与讨论	34
3.3.1 材料的结构和稳定性表征	34
3.3.2 质子传导性能表征	38
3.3.3 质子传导机制的研究	39
3.3.4 燃料电池性能的研究	42
3.4 本章小结	44
第四章 基于 MOF-808 金属节点原位后修饰策略探究质子传导提升的机理 ...	45
4.1 引言	45
4.2 实验部分	46
4.2.1 实验试剂	46
4.2.2 实验仪器	46
4.2.3 MOF-808 的合成	47
4.2.4 $MImH_2PO_4@MOF-808$ 的合成	47
4.2.5 $PImH_2PO_4@MOF-808$ 的合成	48
4.2.6 $PSO_3MImH_2PO_4@MOF-808$ 的合成	48
4.2.7 $PSO_3MImHSO_4@MOF-808$ 的合成	48
4.2.8 MOF-808、 $MImH_2PO_4@MOF-808$ 等材料的质子电导率测试	48
4.2.9 稳定性测试	49

4.3 结果与讨论	49
4.3.1 材料的结构和稳定性表征	49
4.3.2 阳离子在质子传导过程中的作用	54
4.3.3 质子传导机制的研究	56
4.3.4 阴离子在质子传导过程中的作用	57
4.4 本章小结	58
第五章 总结与展望	59
5.1 总结	59
5.2 展望	60
参考文献	61
攻读学位期间发表的学术论文目录	76
致 谢	77

第一章 绪 论

1.1 引言

目前，全球能源危机和环境污染问题日益严峻，迫切需要开发清洁、高效的新能源技术。传统化石能源，如煤炭、石油和天然气，储量有限且分布不均，其大量消耗不仅导致能源供应紧张，还引发了严重的环境问题，如温室气体排放、酸雨和雾霾等^[1-5]。这些问题对全球经济、社会和环境可持续发展构成了巨大挑战。在这一背景下，燃料电池技术因其高效、环保的特性，成为解决能源危机和环境问题的关键突破口。燃料电池通过电化学反应将化学能直接转化为电能，能量转换效率远高于传统内燃机，且运行时几乎不产生温室气体和污染物排放。例如，氢燃料电池的唯一排放物是水，对环境无污染。在交通和分布式发电领域，燃料电池技术的应用可以有效减少对传统化石能源的依赖，降低温室气体排放^[6-8]。在燃料电池技术中，质子交换膜燃料电池(PEMFCs)因其在能源转换过程中的高效率和零排放特性而受到广泛关注。质子交换膜作为 PEMFCs 的核心部件之一，其性能对电池性能至关重要^[9-12]。因此，研究和开发具有优异质子导电性和化学稳定性的质子交换膜材料对于推动燃料电池技术的发展至关重要。

尽管燃料电池技术具有显著的环保和效率优势，但其发展仍面临一些挑战。例如：PEM 成本较高，且需要在特定的操作条件下才能达到最佳性能，导致燃料电池的耐久性和寿命也需要进一步提高，以满足商业化应用的需求。高晶态材料因其高度有序的晶体结构和独特的物理化学性质，在质子传导领域显示出巨大潜力^[13-15]。这类材料的合成简单，成本较低并且质子传导性能较高，不仅能够为质子交换膜的设计和制备提供理论基础和技术支持，而且对于促进新型能源材料的发展和应用具有深远的影响。本研究将探索高晶态材料的合成方法，并系统研究其质子传导性能，旨在为质子交换膜燃料电池的性能优化和成本降低提供新的解决方案^[16, 17]。

1.2 燃料电池概述

燃料电池可追溯至 19 世纪 1839 年，英国物理学家威廉·格罗夫(W.Grove)等人制造了世界上第一台燃料电池，标志着这项技术的诞生。此后，科学家深入研究其基本原理，尝试不同电极材料、电解质与反应体系。但因当时材料科学与技术水平有限，燃料电池性能和效率低，主要停留在实验室研究阶段。20 世纪中叶，航天事业飞速发展，对高效可靠的能源供应需求迫切，为燃料电池技术带

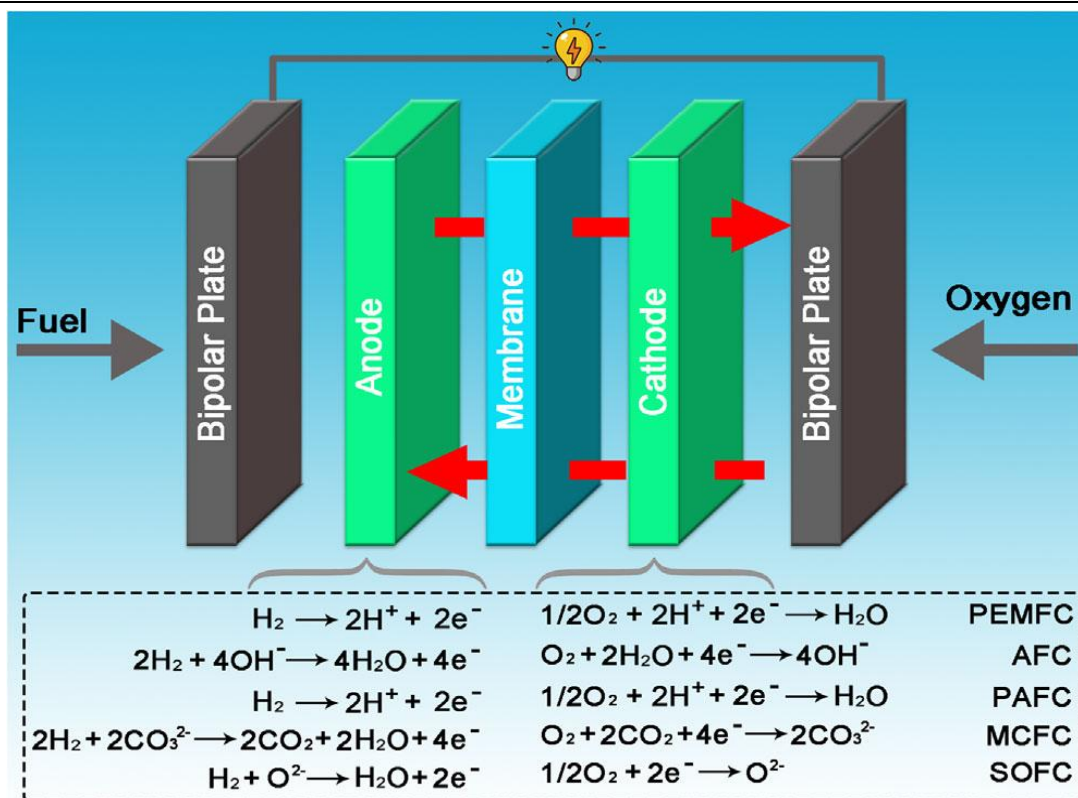
来新契机。美国国家航空航天局大力推动相关研究。质子交换膜燃料电池(PEMFC)和碱性燃料电池(AFC)取得显著进展。PEMFC 因低温启动、快速响应和功率密度高,成为航天领域重要电源,用于双子座和阿波罗等载人航天任务。21 世纪,全球对环保和可持续发展愈发关注,材料科学、纳米技术等领域飞速发展,燃料电池技术迎来商业化黄金期。汽车领域,各大车企加大对燃料电池汽车(FCEV)的研发投入,攻克成本高、耐久性差等难题。如今,燃料电池技术是全球能源领域研究热点,各国政府和企业持续加大研发投入,推动其向高性能、低成本、广泛应用方向发展^[18-21]。

燃料电池,是一种基于氧化还原反应的能源转换装置,可以将反应物的化学能直接转化为电能,被誉为继火电、水电和核电之后的第四种发电革命。与传统发电方式不同,燃料电池在能量转换过程中避免了明火燃烧,打破了“卡诺循环”的效率限制,理论上化学能转换效率可达 100%,实际应用中也已高达 60%~80%,远高于传统内燃机的效率。燃料电池在能量转换过程中几乎不产生污染环境的含氮和含硫氧化物,产物主要是水,且二氧化碳的排放量比传统热机过程减少 40% 以上,被认为是一种环境友好的能量转换装置,对环境的污染非常小。

1.2.1 燃料电池组成及工作原理

燃料电池是一种将化学能直接转化为电能,燃料电池的核心组成部分包括阳极、阴极、电解质、气体扩散层、催化层和双极板,它们协同工作以实现高效的能量转换。阳极的功能是使燃料(如氢气)发生氧化反应,释放电子;阴极的功能是使氧化剂(如氧气)发生还原反应,接受电子;电解质的功能是传导离子(如氢离子或氧离子),同时阻止电子直接通过,迫使电子通过外部电路产生电流;气体扩散层的功能是均匀分配反应气体(如氢气和氧气)到催化层;催化层的功能是加速阳极和阴极的电化学反应;双极板的功能是分配反应气体(氢气和氧气)到气体扩散层。这些组件共同确保了燃料电池的高效运行和稳定输出。

根据电解质的不同,燃料电池分为以下五大类:碱性燃料电池(AFC)、磷酸型燃料电池(PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)、固体氧化物燃料电池(SOFC)、质子交换膜燃料电池(PEMFC)^[22, 23, 78]。AFC、PAFC、MCFC、SOFC 各自存在一些限制,例如,AFC 需要较纯的氢气以避免催化剂中毒,而 PAFC 的效率相对较低且成本较高。MCFC 虽然效率较高,但其操作温度高,导致材料选择和系统复杂性增加。SOFC 同样具有高效率,但其启动时间长,且高温操作对材料的要求苛刻,限制了其广泛应用。如图 1-1 为燃料电池的工作原理示意图。

图 1-1 燃料电池的工作原理示意图^[78]Figure 1-1 Schematic Diagram of the Composition of Fuel Cell^[78]

相比之下，质子交换膜燃料电池(PEMFC)以其快速启动、低温操作、高比功率、低噪音和易于维护等优点而受到青睐。PEMFC 使用质子交换膜作为电解质，允许快速的质子传输，同时在较低的运行温度下保持高效率，这使得它们非常适合于运输和便携式应用。此外，PEMFC 的结构相对简单，有助于降低成本和提高系统的可靠性。因此，PEMFC 被认为是未来清洁能源技术中最具潜力的燃料电池类型之一。(PEMFC)凭借其低操作温度、高能量转换效率、快速启动等特性，被广泛认为是电动汽车领域最具前景的能量来源之一。PEMFC 利用质子导电材料作为电解质，相较于其他燃料电池，其在室温下即可快速启动，无电解质流失等问题，且具有高比功率和比能量，因此在分散型电站、可移动电源及航空航天等领域的应用日益广泛^[24]。

1.2.2 质子交换膜燃料电池组成及工作原理

质子交换膜燃料电池工作原理基于氢气与氧气的化学反应。在阳极区域，氢气分子在催化剂的作用下发生分解，生成质子和电子。质子具有穿透性，能够顺利穿过质子交换膜抵达阴极；而电子则沿着外部电路定向流动，这一过程形成了电流，实现了电能的输出。在阴极，质子、氧气以及从外部电路流回的电子相互结合，最终生成水。整个过程高效且清洁，没有复杂的中间转换环节，极大地提

高了能源利用效率，同时产物仅为水，对环境友好，具备广阔的应用前景^[25]。

如图 1-2 质子交换膜燃料电池(PEMFC)的主要组成示意图,质子交换膜燃料电池(PEMFC)是一种高效、清洁的能源转换装置。其中，质子交换膜作为燃料电池的核心部件之一，与电极、催化剂等共同构成了燃料电池的基本结构。它处于电池的中心位置，将阳极和阴极分隔开来，同时为质子的传输提供通道，是燃料电池实现能量转换的关键环节。从功能角度看，它类似于人体的“血管”，在整个燃料电池系统中起到了物质传输和反应媒介的重要作用，对电池的性能、寿命和稳定性等有着决定性的影响。

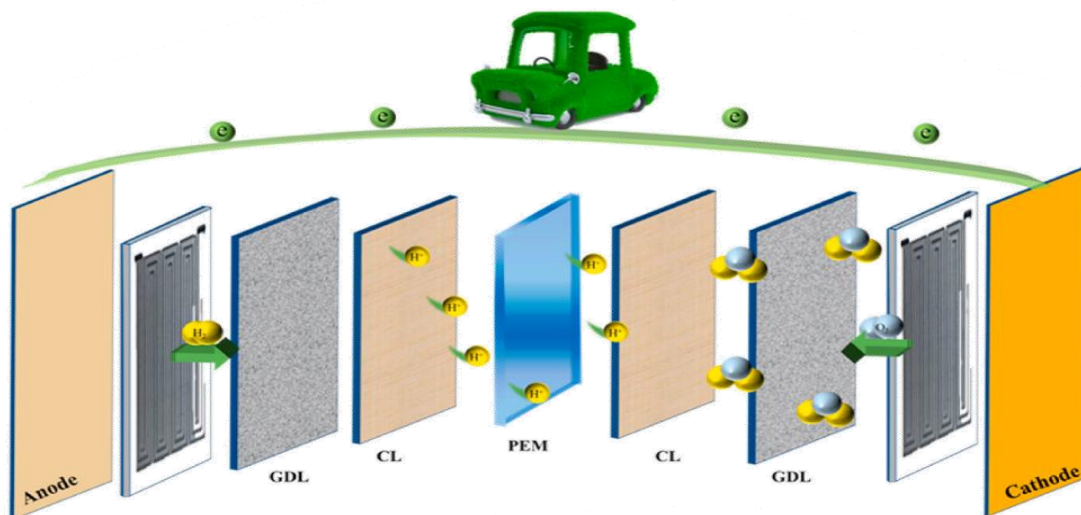
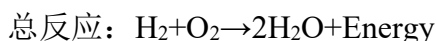
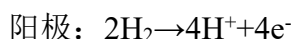


图 1-2 质子交换膜燃料电池(PEMFC)的主要组成^[25]

Figure 1-2 Main Components of Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)^[25]

反应原理如下所示：



质子交换膜的主要功能是选择性地传导质子。它能够有效地隔离阳极的氢气和阴极的氧气，同时具备良好的电子绝缘性能，能够阻止电子通过膜体。这种特性迫使电子只能通过外部电路流动，从而形成定向的电流，实现化学能到电能的有效转换。因此，质子交换膜的性能和稳定性直接关系到燃料电池的使用寿命。

在燃料电池的长期运行过程中，质子交换膜需要承受各种复杂的工作条件，如不同的温度、湿度、酸碱度等。如果质子交换膜的机械强度不足、化学稳定性差或抗老化性能不佳，可能会出现膜的破裂、降解、溶胀等问题。这些问题不仅会影响质子传导，还会导致电池无法正常工作，从而缩短电池的使用寿命。因此，开发高性能、高稳定性的质子交换膜是提高质子交换膜燃料电池性能和寿命的关键^[26, 27]。

1.2.3 质子传导机制

质子传导机制是涉及质子(H^+)在特定材料中传输的复杂过程,对于能源转换和存储技术,尤其是在燃料电池和电化学传感器等电化学系统中,这一机制扮演着至关重要的角色。探索质子在材料中的传导路径和机制对于设计和优化这些系统的性能至关重要。人们通过阿伦尼乌斯曲线图(Arrhenius plot)来拟合并计算材料在质子传导过程中的活化能(E_a),从而通过活化能的计算来进一步判定质子在材料中的传导过程以及传导机制。目前已知的质子在电解质中的传输机制主要分为两大类。如图 1-3,常见的质子传导机制有以下两种: Grotthuss 机制、Vehicle 机制^[28-30]。

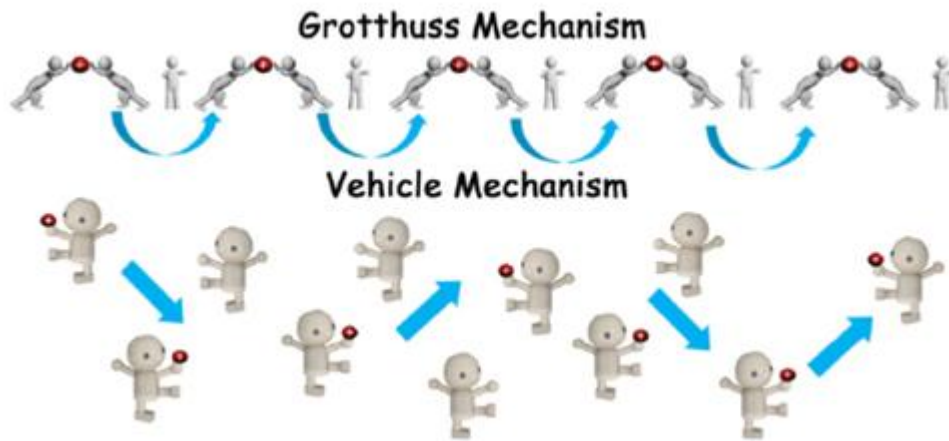


图 1-3 Grotthuss 机制、Vehicle 机制质子传导示意图^[30]

Figure 1-3 Schematic Diagrams of Proton Conduction Mechanisms: Grotthuss Mechanism and Vehicle Mechanism^[30]

目前,质子传导材料的活化能是通过下面公式拟合计算而来,活化能与质子电导率的计算关系如下:

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

其中, σ 为质子电导率, E_a 为活化能, T 为温度, k_B 为玻尔兹曼常数, σ_0 为指前因子。根据活化能大小,将质子传导机制分为以下两类:

Grotthuss 机制 (质子跳跃机制) 在存在水分子或含氢键体系的材料中,质子可借助氢键网络进行传导。以水中的质子传导为例,水分子通过氢键相互连接形成网络,当某个水分子上的质子(H^+)受到周围电场或其他驱动力影响时,会通过打破原有的氢键,与相邻水分子形成新的氢键,从而实现质子从一个水分子转移到另一个水分子上,这种类似接力的方式使得质子能够在材料中传输。在质子交换膜中,若膜内含有磺酸基等可解离出质子的基团,质子从基团解离后进

入周围的水合环境，通过 Grotthuss 机制在水分子间跳跃传导。质子跳跃机制仅涉及质子的转移，所需活化能(E_a)一般小于 0.4 eV。

Vehicle 机制（载流子运输机制）质子会与一些分子或离子结合形成稳定的“载流子”，然后这些载流子在电场作用下发生迁移，从而实现质子传导。比如在一些质子交换膜材料中，质子与水分子结合形成水合质子(H_3O^+)，水合质子作为一个整体在电场力的驱动下，在材料的微观通道或孔隙中定向移动，完成质子的传导过程。相较于 Grotthuss 机制中质子的快速跳跃，载流子运输机制的速度相对较慢，因为载流子的体积较大，迁移时受到的阻力也较大。质子运输机制是依靠携带质子的载体在导体内部的扩散完成传输过程在该过程中，携带质子的载体沿传输方向运动，这些载体扩散完成后会在导体内形成浓度梯度，使剩余未携带质子的载体沿反方向运动。质子运输机制涉及体积较大的质子载体的扩散，所需活化能较大($E_a > 0.4$ eV)。

通过对这些传导机制的深入研究，科学家们可以设计出具有更高效质子传导性能的材料，从而提高燃料电池和其他电化学装置的能量转换效率和稳定性。这对于推动新能源技术的发展和实现更广泛的应用具有重要意义。

1.3 质子交换膜研究进展

质子交换膜材料分为传统聚合物膜和新型高晶态材料膜两大类^[2, 31]。图 1-4 为质子交换膜材料的发展历程。

1.3.1 聚合物膜作为质子交换膜的研究

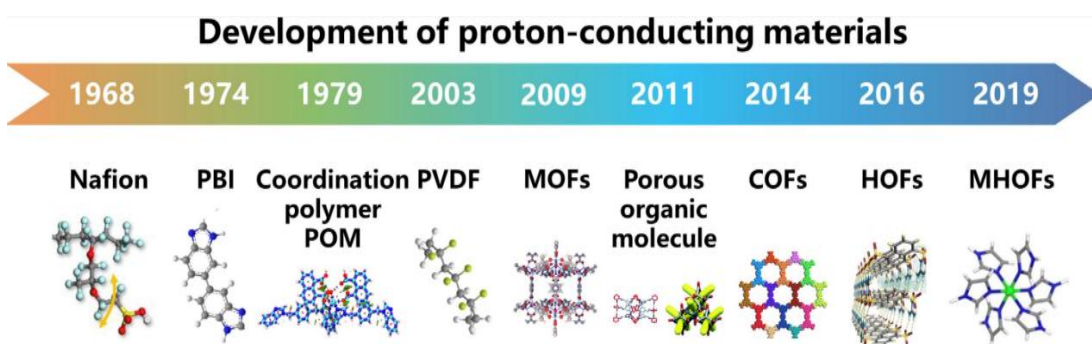


图 1-4 质子交换膜材料的发展历程^[31]

Figure 1-4 The Development History of Proton Exchange Membrane Materials^[31]

在质子交换膜燃料电池的研究领域中，聚合物材料曾是备受瞩目的焦点。许多聚合物链上含有大量用于质子传导的活性基团，比如常见的磺酸基团。这些活性基团能够通过和质子的相互作用，实现质子在材料内部的传导，从而使聚合物展现出良好的质子传导能力。在理想的工作条件下，这些聚合物材料能够为质子

交换膜燃料电池提供较为稳定的质子传输通道，保障电池的正常运行。在商用领域，Nafion 膜是目前应用最广泛的质子交换膜材料之一。Nafion 膜由杜邦公司开发，具有优异的质子传导性能和化学稳定性，因此在 PEMFC 中得到了广泛应用。其独特的全氟磺酸结构使其在高湿度环境下表现出极高的质子传导率，同时具备良好的机械强度和耐久性。然而，Nafion 膜也存在一些显著的局限性：生产工艺复杂，原材料昂贵，导致其成本居高不下，限制了其在大规模商业化中的应用；质子传导性能高度依赖于湿度，在低湿度或高温条件下，其性能会显著下降，同时，工作温度通常不能超过 80 °C，因为在更高温度下其质子传导能力会急剧下降，且膜可能发生降解。Nafion 膜的生产涉及全氟化合物，这些材料难以降解，可能对环境造成长期影响。因此，尽管 Nafion 膜在质子交换膜燃料电池中具有重要地位，但其高成本、湿度依赖性和温度限制等问题促使研究人员不断探索新型聚合物材料或复合膜材料，以克服这些局限性并推动燃料电池技术的进一步发展^[32-36]。同时，这些聚合物膜大多呈现无定形结构，原子或分子的排列缺乏长程有序性。这种无定形结构使得材料在微观层面上的结构可控性较差，难以通过精确的结构设计来进一步优化质子传导性能以及其他关键性能指标。

1.3.2 晶态材料作为质子交换膜的研究

近年来逐渐在质子交换膜燃料电池领域崭露头角。晶态材料具有高结晶度的特点，其内部原子或分子按照高度有序的晶格结构排列，这种有序排列为质子的传输提供了更加规整的路径。同时，高孔隙率也是晶态材料的一大优势，丰富的孔隙结构不仅增加了材料的比表面积，还为质子的传导提供了更多的通道，使得质子能够在材料内部更高效地传输。更为关键的是，晶态材料具有精确的结构特点，其原子的位置、键长、键角等结构参数都可以通过 X 射线衍射等技术精确测定和表征。

更重要的是，晶态材料的结构具有高度的可调节性。研究人员可以通过改变结构中的活性位点来有效地调控质子电导率。例如，通过引入不同的掺杂离子，改变活性位点的电子云密度和空间构型，从而影响质子与活性位点的相互作用强度和质子传输的难易程度；或者通过设计合成具有不同功能基团的晶态材料，精确地控制活性位点的种类和数量，实现对质子电导率的精准调控。这种对质子电导率的有效调控能力，为提高质子交换膜燃料电池（PEMFC）的性能开辟了新的途径。通过优化晶态材料的结构和质子传导性能，可以使燃料电池在更宽的温度、湿度范围内稳定运行，提高电池的能量转换效率和功率密度。同时，由于晶态材料的结构可设计性强，可以通过合理的材料设计和制备工艺，降低材料的制备成本，为实现质子交换膜燃料电池的大规模商业化应用提供了可能，有望打破传统聚合物材料在成本和性能方面的瓶颈。为了克服这些限制，科研人员正在

积极探索高晶态的质子交换膜材料，近年来，对金属有机框架(MOFs)、氢键有机框架(HOFs)、共价有机框架(COFs)、配位聚合物(CPs)等高晶体材料作为质子导体引起了广泛关注。这些材料以其独特的孔隙结构、可调节的化学功能性和潜在的低成本优势，展现出作为新一代质子交换膜的潜力^[37]。

1.4 晶态材料概述

1.4.1 晶态材料的结构特点及其性能优势

晶态材料，是指内部的原子、离子或分子等微观粒子在二维平面或三维空间中，以高度有序且有周期性的方式排列而成的一类高结晶度材料。在这类材料中，原子在二维平面或三维空间中严格按照周期性的规则整齐排列，展现出显著的长程有序性。同时，它们具备清晰可辨的晶体结构，以及精准确定的晶格参数，这些特性共同构成了晶态材料独特的微观结构基础^[38-43]。

从结构层面上来说，高晶态材料具有高度有序性：材料内部的微观粒子按照特定的规律和周期性在空间中排列，形成规则的晶格结构。这种有序排列可以在很大的尺度上保持，从微观的原子层面到宏观的晶体尺寸范围内，都能呈现出高度的一致性和规律性，为质子传导提供有序路径，增强质子传导性能。

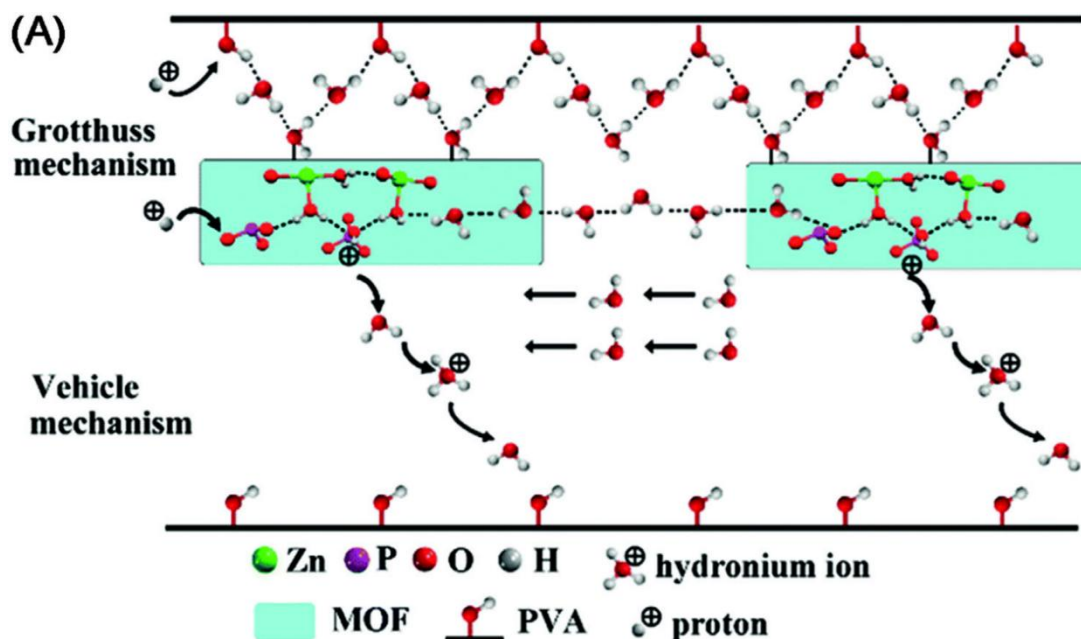


图 1-5 JUC-200@PVA 复合膜中质子转移的机制^[44]

Figure 1-5 Mechanism of Proton Transfer in JUC-200@PVA Composite Membrane^[44]

如图 1-5 为 JUC-200@PVA 内部的质子转移具体路径，有序的晶体结构为质子传导提供了完整路径，使质子在结构中有序转移，不仅为质子传导机制的研究提供了便利，并且有序的排列方式使质子在结构中有条不紊的进行转移使

其具有超高质子电导率(JUC-200@PVA 在 80 °C 水环境中质子电导率为 $1.63 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)^[44, 45]。

结构可调节：与一般聚合物材料相比，晶态材料一般由金属中心和有机配体通过自组装而成的多孔功能材料，该材料的优势在于可以调节结构中的主体中心或客体分子，通过与金属中心接枝具有较多活泼质子氢的基团或者将客体分子替换成具有较多活泼质子氢的基团，仍然保持其高度有序的结构，提高材料质子传导性能^[46-49]。

例如：MOF-808 是一种由金属物种（通常 Zr, Hf, 或 Ce）和均苯三甲酸(BTC)连接子制备的金属有机框架(MOF)，它具有大孔径、高孔隙率、良好的稳定性和易于功能化的特点。MOF-808 的晶体结构具有独特的大亚当烷笼结构，内部孔径为 18.4 Å，由连接的四面体笼形成，内部孔径为 4.8 Å^[50-57]。这种易于功能化，大孔径的结构为后续的修饰提供了基础，通过对金属中心锆的调节(图 1-6)，将接枝到金属团簇上的磺胺酸盐(SA)部分的结合模式，制备了一种具有超质子电导率的金属有机框架。SA 接枝的 MOF-808 在 150 °C 的条件下改变了接枝 SA 的结合模式，从单齿到桥接双齿，从而将接枝 SA 的中性酰胺(-S-NH₂)部分转化为更酸性的阳离子亚胺(-S=NH₂⁺)部分。MOF-808-4SA-150 的酸性亚胺基比 MOF-808-4SA-60 的酰胺基具有更有效的质子传导。在 60 °C 和 95% 的相对湿度下，MOF-808-4SA-150 的质子电导率为 $7.89 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，比 MOF-808-4SA-60 高 30 倍以上^[58]。该研究充分展示了晶态材料结构的可调节性，晶态材料结构可调为后续的高性能且稳定质子交换膜材料的研究提供了基础。

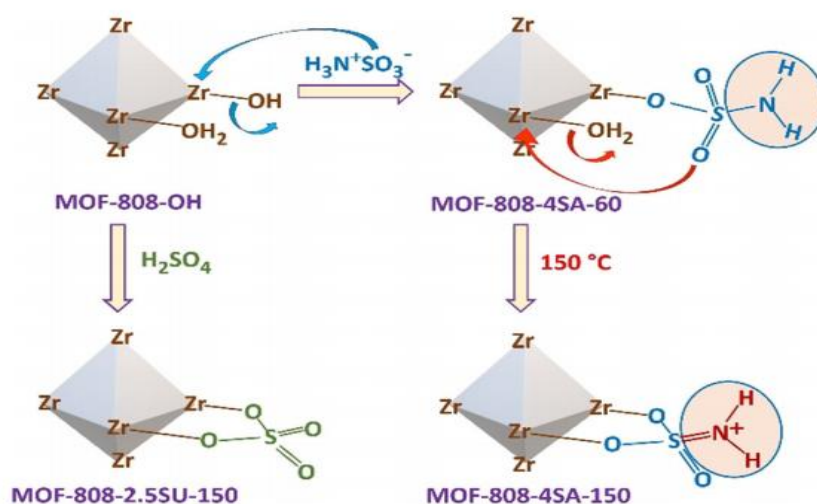


图 1-6 质子导电性实验的 SA 和 SU 接枝的 MOF-808 样品制备示意图^[60]

Figure 1-6 Schematic Illustration of the Preparation of SA- and SU-Grafted MOF-808

Samples for Proton Conductivity Experiments^[60]

从性能层面来说，晶态材料具有优异的物理性质：由于其高度有序的结构，

往往展示出优异的物理性能。例如，在力学性能方面，可能具有较高的强度、硬度和弹性模量等，为后续的质子传导稳定性性能测试提供基础^[59]。

良好的化学稳定性：晶态材料的原子排列紧密且有序，化学键的键能相对较高，使得材料在化学环境中具有较好的稳定性，不易受到化学物质的侵蚀和化学反应的影响。这使得高晶态材料在一些恶劣的化学环境下，如高温、高湿度、强酸碱等条件下，仍能保持其结构和性能的完整，使材料在极端测试环境中质子电导率保持稳定^[60]。

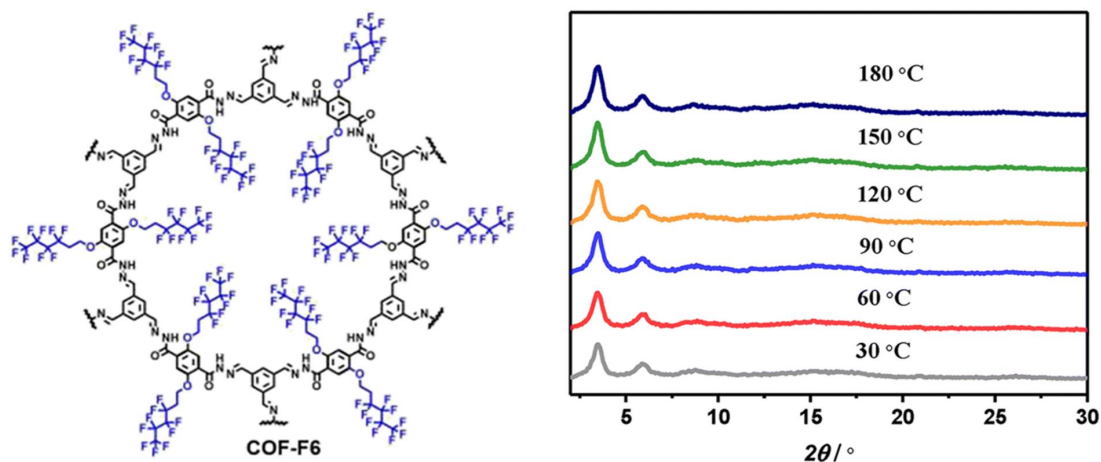


图 1-7 COF-F6 的结构图及其在 30-180 °C 的温度范围内的 PXRD 图^[61]

Figure 1-7 Structural Diagram of COF-F6 and Its PXRD Patterns in the Temperature Range of 30-180 °C^[61]

可预测的性能表现：基于其高度有序的晶体结构，晶态材料的物理和化学性能具有较高的可预测性。通过对其晶体结构和组成的分析，可以较为准确地预测材料的性能，为材料的设计、制备和应用提供了有力的理论支持，为具有高质子电导率的材料筛选提供基础^[61]。

如图 1-7 所示，Horike 及其同事合成了超疏水性全氟烷基取代的脲连接的二维 COF 作为无水质子导体。COF 中存在的丰富的-NH 基团诱导与 H 形成氢键，在 140 °C 的条件下质子电导率达到了 $4.2 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。COF-F6 在 30-180 °C 的温度范围内未改变的 PXRD 峰模式表明保留了结晶性质，表面材料具有良好的热稳定性。这有利于在高温下实现无水质子电导率。高晶态材料的原子排列紧密且有序使得材料在化学环境中具有较好的稳定性在高温、强酸碱等条件下仍能保持其结构和性能的完整。聚四氟乙烯(PTFE)具有疏水性，对比氟化 COF 也具有高疏水性，表现出 144 °的高水接触角，由于疏水性的提高，烷基氟化 COF 表现出比非氟化 COF 更高的耐酸性。通过对材料结构的分析，预测其可能具有的性质。

晶态材料内部有规整的晶体结构，原子或离子呈周期性有序排列，可形成连续且稳定的质子传导通道，质子能在其中快速定向移动，实现高效的质子传导，晶态材料的晶体结构使其在不同的温度、湿度等环境条件下，质子传导性

能更稳定，受外界因素干扰小，能保证质子交换膜在较宽的工作条件范围内维持良好的性能。

1.4.2 晶态材料的分类及作为质子交换膜材料研究进展

按照晶体结构的组成来分，质子交换膜材料主要分为以下三类：无机化合物晶态材料、有机化合物晶态材料、有机-无机杂化晶态材料。

(1) 无机化合物晶态材料

无机晶态材料本身具有良好的质子传导能力，将其添加到质子交换膜中，可以提高膜的整体质子传导性能。如磷酸锆、磷酸钛等磷酸盐类无机晶态材料，它们结构中的氢质子可以在一定条件下进行迁移。将其与聚合物基体复合制成质子交换膜，能为质子传导提供额外的通道，从而提高质子交换膜的质子传导率，使其在燃料电池等应用中能够更高效地传导质子，具有较高的功率密度^[62, 63]。

例如 Anna Donnadio 等人的课题组合成了 $\text{ZrH}_5(\text{PO}_4)_3$ （图 1-8）是一种结晶的四价金属酸三磷酸盐，具有明确的晶体结构。这种结构中存在扩展的氢键链，质子在两个氧原子中心之间动态无序分布，从而实现了快速的质子扩散。这种材料在无水条件下（相对湿度 $<1\%$ ）表现出创纪录的高质子传导率，其质子传导率在 $25\text{-}110^\circ\text{C}$ 范围内可达 $0.5\text{-}3.1 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，这种新型材料的发现为开发无需复杂水管理系统的燃料电池和其他需要快速质子转移的能源技术提供可能性^[64]。

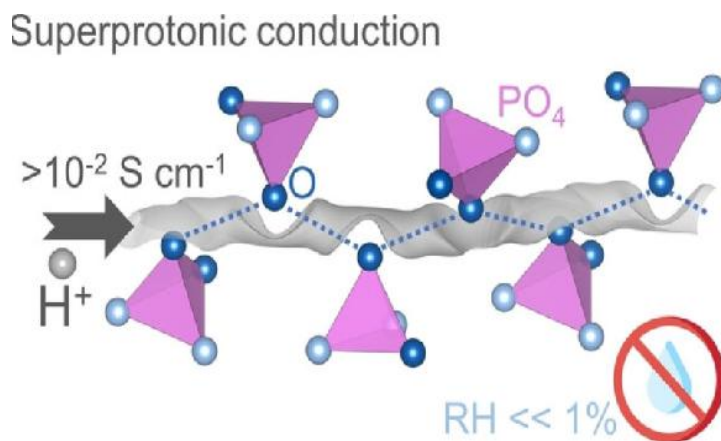


图 1-8 $\text{ZrH}_5(\text{PO}_4)_3$ 的晶体结构及其质子传导示意图^[62]

Figure 1-8 Crystal Structure of $\text{ZrH}_5(\text{PO}_4)_3$ and Schematic Diagram of Proton Conduction^[62]

(2) 有机化合物晶态材料

有机化合物晶态材料：由碳、氢、氧、氮等元素组成的有机分子通过分子间作用力，如范德华力、共价键、氢键等形成晶体，如 COF、HOF 等，属于有机晶态材料范畴。COF 是通过强共价键将有机分子连接成具有周期性网络结构的晶态材料，具有高度规整的孔道结构和明确的拓扑结构，其孔径大小和形状可以

通过选择不同的有机单体和连接方式进行精确调控,是一种典型的具有可设计性的有机晶态材料,能使燃料电池保持较好的性能,被广泛应用于质子交换膜燃料电池(PEMFC)等领域^[65-68]。

例如,2022年,Dai等人通过调控晶体结构中的基团,首次报道了通过磷酸盐的不对称氢磷酸化反应,可以将磷酸氢骨架中的可逆亚胺键锁定(图1-9)。亚胺联共价有机框架(COFs)因其高结晶度和可调孔隙等结构特征而受到了广泛的关注。然而,亚胺键的内在可逆性导致亚胺COFs在强酸条件下的稳定性较差。此外,它们的热稳定性明显低于许多其他COFs。在此,我们首次报道了通过磷酸盐的不对称氢磷酸化反应,磷酸氢骨架中的可逆亚胺键可以被锁定。功能化的COFs不仅保留了结晶度和多孔结构,而且具有明显的化学稳定性和热稳定性。此外,通过酸性水解产生的磷酸基团赋予COFs良好的固有质子导电性。由于磷酸盐衍生物和亚胺连接COFs的多样性,这项作为通过不对称氢磷酸化反应扩展共价有机框架的结构和功能提供了途径。这一发现为设计新型的有机晶态材料,用于能源转换和存储领域,尤其是质子传导应用,提供了重要的科学依据和技术支持^[69]。

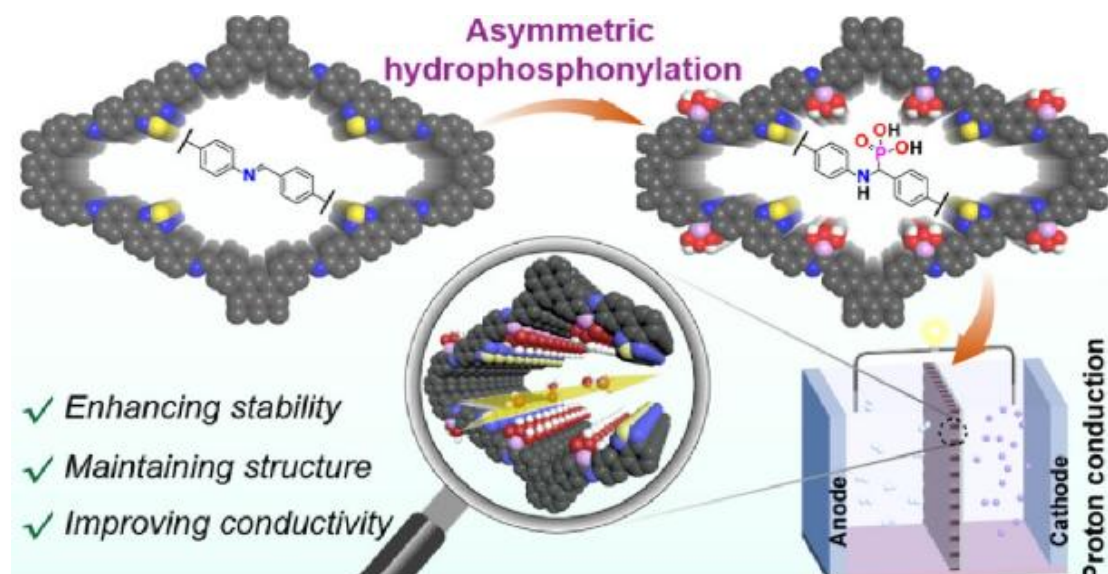


图 1-9 不对称亚胺基团磷化 COF 实验示意图^[69]

Figure 1-9 Schematic Diagram of the Phosphonation Experiment for COF with Asymmetric Imine Groups^[69]

氢键有机框架(HOFs)是一类通过氢键作用形成的晶体结构材料,这类材料因其独特的结构特点而备受关注。HOFs 具有规整的孔道结构和丰富的氢键网络,这些特性使得 HOFs 在质子传导领域展现出巨大的潜力。具体来说, HOFs 的孔道尺寸和形状是可调节的,这为质子传导提供了特定的路径,从而可能实现高效的质子传递。例如,通过羧基与氨基形成的酸碱型氢键可以构建 HOF 层状膜。这种层状结构能够在层间构造连续的水氢键网络,为质子提供一个高效的传递路

径,从而显著提升质子传导性能。这种通过分子间氢键作用形成的有序多孔结构,不仅有助于理解质子在分子水平上的传递机制,而且为设计新型的质子传导材料提供了新的思路^[70-74]。

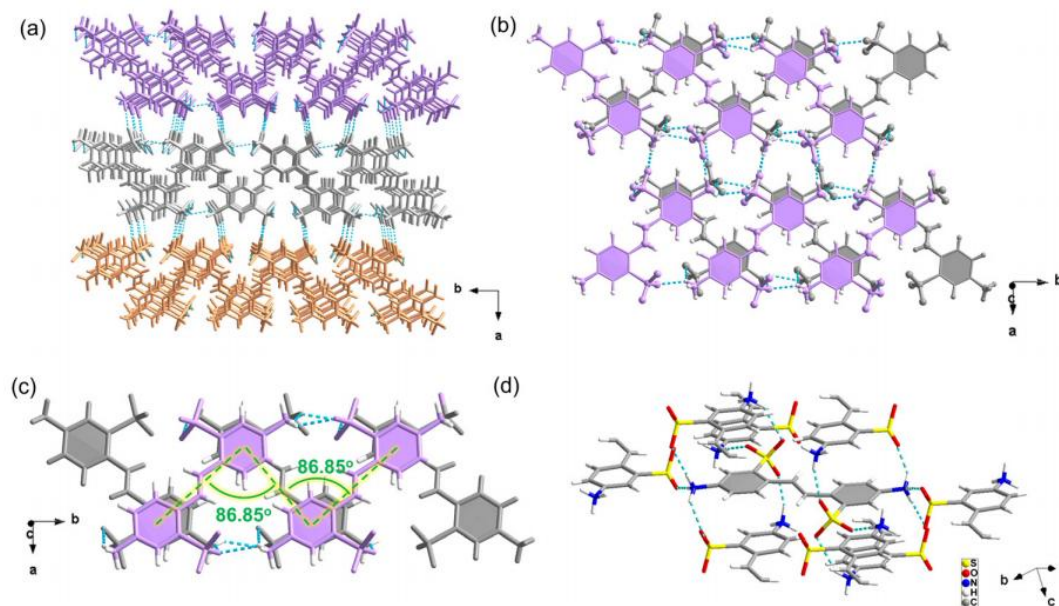


图 1-10 HOF(a)沿 c 轴观察, (b)为二维层锯齿状结构, (c)为锯齿状链的角度, 每个分子形成的(d)氢键^[75]

Figure 1-10 Structure of HOF: (a) View Along the c-Axis, (b) 2D Zigzag Layer Structure, (c) Angle of the Zigzag Chain, and (d) Hydrogen Bonds Formed by Each Molecule^[75]

氢键有机框架(HOFs)的这些优势使其成为质子传导材料的有希望的候选者。孙道峰教授课题组在这一领域取得了重要进展,开发了一种新型的 HOF 基质子传导材料(图 1-10)。他们合成了一种含有磺酸基团的 HOF,并通过一种创新的方法提高了其稳定性:对表面氨基进行原位反应,用三聚甲醛(Tp)交联其晶体颗粒。这种处理方式不仅增强了材料的结构稳定性,还有助于在晶体颗粒之间形成孔结构,从而有利于客水分子的存储。得到的 HDSD-1@Tp 复合材料展现出了卓越的稳定性,能够在常见有机溶剂、沸水、酸性溶液、DMF 和水(1:1)混合溶液以及高达 pH=12 的碱性溶液中保持稳定。这一特性对于实际应用中的耐久性和可靠性至关重要。为了进一步提高材料的水合性和质子传导性能,研究者在 HDSD-1@Tp 中引入了 NH_4^+ 。进一步提高了材料的水合性和质子传导性能。在 80 °C 和 98% RH 条件下, HDSD-1@Tp-NH₃ 的质子传导率达到了 $3.8 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,这一数值在同类材料中表现出色。总的来说,这项研究不仅提供了一种新型的高稳定性和高质子传导性能的 HOF 基质子传导材料,而且为未来在能源转换和存储领域的应用提供了新的可能性。通过精确控制材料的孔道结构和化学组成,可以实现对质子传导性能的优化,这对于开发新型高效的能源设备具有重要意义^[75]。

(3) 有机-无机杂化晶态材料

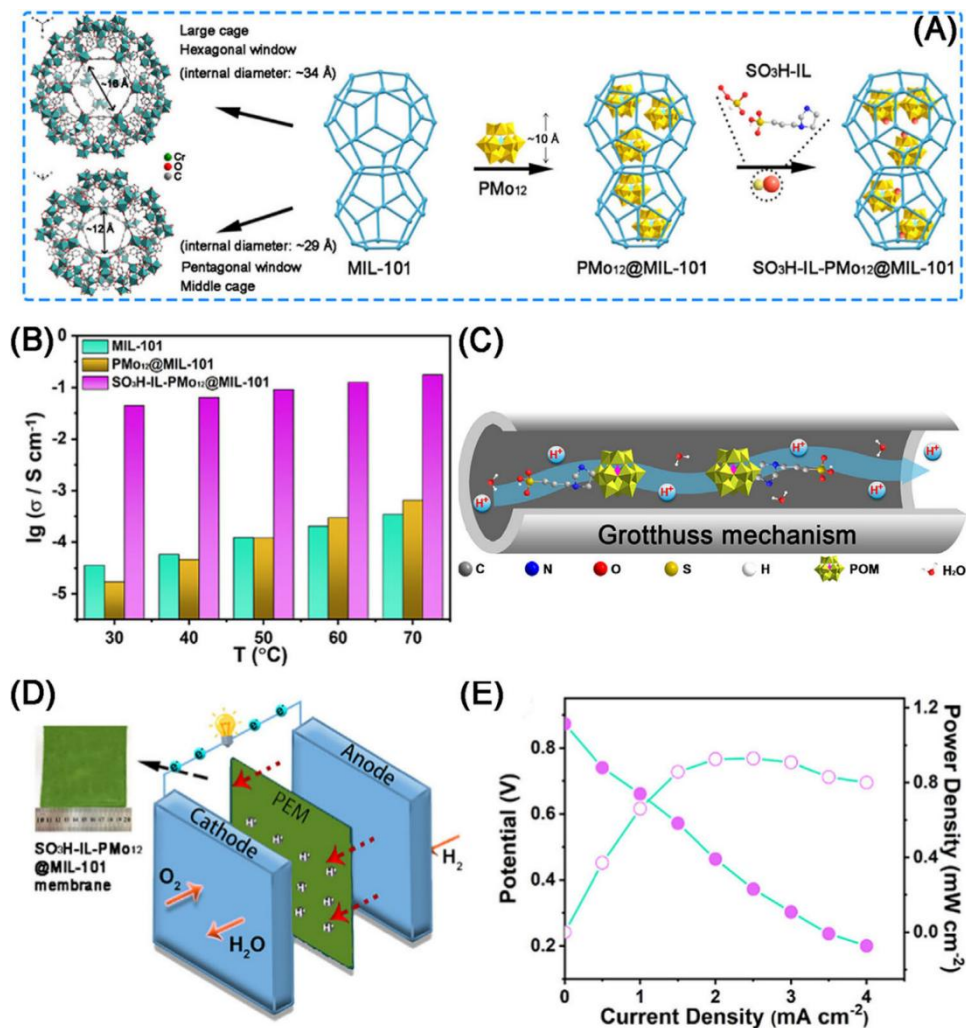


图 1-11(A) $\text{SO}_3\text{H-IL-PMo}_{12}@\text{MIL-101}$ 的制备示意图,(B) MIL-101 、 $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}$ 和 $\text{SO}_3\text{H-IL-PMo}_{12}@\text{MIL-101}$ 的温度依赖性质子电导率(98% RH, 30 °C–70 °C), (C)由 POMs (聚氧金属酸酯)、ILs 和排列在 MIL-101 通道中的水分子构建的质子转运途径示意图, (D)用 $\text{SO}_3\text{H-IL-PMo}_{12}@\text{MIL-101}$ 膜作为 PEM 组装的 PEMFC 的示意图, (E)质子交换膜燃料电池的性能^[78]

Figure 1-11 (A) Schematic Illustration of the Preparation of $\text{SO}_3\text{H-IL-PMo}_{12}@\text{MIL-101}$, (B) Temperature-Dependent Proton Conductivity of MIL-101, $\text{PMo}_{12}@\text{MIL-101}$, and $\text{SO}_3\text{H-IL-PMo}_{12}@\text{MIL-101}$ (98% RH, 30 °C–70 °C), (C) Schematic Diagram of Proton Transport Pathways Constructed by POMs (Polyoxometalates), ILs, and Water Molecules Aligned in the Channels of MIL-101, (D) Schematic of a PEMFC Assembled with $\text{SO}_3\text{H-IL-PMo}_{12}@\text{MIL-101}$ Membrane as PEM, (E) Performance of the Proton Exchange Membrane Fuel Cell^[78]

有机-无机杂化晶态材料是一类极具创新性与应用潜力的材料。它巧妙地将无机金属中心与有机配体通过配位键等强相互作用紧密结合,构建出规整有序的晶体结构。以金属有机框架(MOF)材料为典型代表,这类材料融合了有机材料的柔韧性、可修饰性以及无机材料的高稳定性、独特光学和电学性能。研究人员能

够凭借对无机金属中心与有机配体的精准选择和设计,灵活调控二者的种类、精细结构以及相互作用模式。有机-无机杂化晶态材料得以在质子导体领域展现出良好的特性^[58, 76-79]。

例如,曾林教授课题组等人报告了一种通过静电相互作用合成具有多金属氧酸盐(POM)和离子液体(IL)的复合材料的策略(图 1-11),该化合物被限制在稳定的金属-有机框架(MOF)的孔道中。获得的 $\text{SO}_3\text{H-IL-PMo}_{12}\text{@MIL-101}$ 具有快速的质子转移,在 $30\text{ }^\circ\text{C}$, $70\%\text{ RH}$ 条件下,其质子电导率可达 $1.33\times 10^{-2}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,这是在周围环境中运行的基于 MOF 的质子导体中的最高值。因此,它有可能成为没有加湿器的室温质子导体。重要的是,复合材料被进一步制造成用于质子交换膜燃料电池(PEMFC)的复合膜,在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $98\%\text{ RH}$ 条件,下功率密度为 0.93 mW cm^{-2} 。这一结果可为基于 MOF 的质子导体在电化学能转换领域的应用奠定基础^[80]。

1.5 本论文的研究意义与内容

晶态材料的研究对质子交换膜材料的发展尤为重要,在提高燃料电池性能方面具有极其重要的意义:质子交换膜是质子交换膜燃料电池(PEMFC)的核心部件,其性能直接影响燃料电池的输出功率、效率和使用寿命等。通过研究开发高性能的晶态材料,如提高质子传导率、降低膜电阻等,可以提升燃料电池的能量转换效率,使燃料电池能在更宽的温度、湿度范围内稳定运行,从而推动燃料电池在交通、分布式发电等领域的广泛应用。

晶态材料如金属有机框架(MOFs),因其高度有序的孔隙结构和可调控的化学组成,能够有效促进质子的传输。例如通过在 MOFs 中引入磺酸基等酸性基团,可以显著提高质子传导率。通过优化孔道结构和化学环境,还可以进一步增强质子的传导性能。与传统的非晶态质子交换膜材料相比,晶态材料通常具有更高的热稳定性和机械强度,使其能够在更高温度和更复杂的环境下稳定工作,从而延长 PEMFCs 的使用寿命。因此本文对晶态材料的合成以及作为质子交换膜材料对其质子传导性能进行了更深入的研究。①通过调节二维层状晶态材料层间的阴离子,引入富含活泼质子氢基团的阴离子,从而实现对质子电导率的精准调控,显著提升材料的质子传导性能。②直接合成具有丰富活泼质子氢基团且具备完整氢键网络的晶体材料,从而实现稳定且超高的质子电导率,为高性能质子交换膜材料的开发提供了新的思路。③通过对三维 MOF 中金属中心节点的修饰,深入探究质子传导与离子液体中阴阳离子之间的关系,揭示质子传导的内在机制,为设计新型高性能质子交换膜材料提供理论依据。本论文为质子交换膜材料的开发提供了一些崭新的思路,在燃料电池应用方面具备一定的启发意义和参考价值。

第二章 通过离子交换赋予层状稀土氢氧化物稳定且超高的质子电导率

2.1 引言

随着对能源需求的增加和传统能源资源的枯竭,寻找新型高效的能源转换和储存材料已成为科学研究的热点。氢能被认为是 21 世纪最有前途的清洁能源之一,现在正逐渐成为一种新的无碳能源。而燃料电池是氢能最理想的能量转换设备,也是氢能终端应用的关键技术之一。其中,质子交换膜燃料电池(PEMFC)技术作为主要的燃料电池技术之一,因其高能量转换效率率、快速响应、低温运行、零排放而受到广泛的关注和研究。质子交换膜(PEM)作为 PEMFC 的核心组成部分,直接影响着燃料电池的性能和使用寿命。然而,像 Nafion 这样的商用 PEM 材料目前面临着低运行温度、高成本、低稳定性差、可伸缩性和应用能力有限的挑战。因此,开发新型高性能、稳定的 PEM 材料具有重要意义。

与非晶态聚合物相比,高晶体配位聚合物(CPs)、金属有机框架(MOFs)和其他晶体化合物由于其众多的优点,已成为很有前途的质子导体的候选物。首先,这些晶体材料提供了丰富的几何形状,大的表面积和优良的电化学性能^[81-83]。其次,它们组织良好的结构框架允许精确地结合各种官能团,并有效地构建和设计质子输运通道^[84-88]。这使得可以通过调控结构中的官能团实现期望的质子传导行为,最终帮助建立一个可控的质子电导率^[89-92]。最后,这些化合物固有的高结晶度在可视化质子转运途径方面起着至关重要的作用,为理解分子甚至原子水平上的质子转运机制提供了一个强大的平台。因此,晶体化合物在质子导电材料领域具有取得新突破的潜力。

大量研究表明,通过合理选择金属中心和连接配体,可以有效地控制 CP/MOF 材料的孔径、框架结构和电子结构,从而进一步调节材料的质子电导率^[63, 93-96]。此外,一些 CP/MOF 质子导体材料具有可调节的酸度和碱度,可以有效地促进质子的吸附和转运^[97-99]。然而,MOF 材料的当前结构通常不稳定,容易受到湿度和温度变化的影响,这并不是最优的。在高湿度环境中,内部金属离子和有机配体可能发生水解或解离反应,导致结构损伤和性能降解。此外,MOF 材料的合成和制备成本相对较高,往往需要引入有机溶剂。这些因素可能会阻碍其在大规模应用中的进一步发展和商业化。因此,研究人员一直在努力寻找新的晶体质子-导体材料来克服这些挑战。

近年来,高结晶二维(2D)层状材料作为一种具有独特结构和多功能性能的材料,受到了广泛的关注和研究^[100-106]。层状稀土氢氧化物(LRHs)是该类材料的

典型代表，因其优异的结构稳定性、高比表面积、可调节的层间距、丰富的化学反应性和良好的离子交换性能，在催化、吸附和储能等领域展现出广阔的应用前景^[107-109]。其中钇基稀土氢氧化物（如 $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 简称 LRH-Cl⁻）被认为具有作为质子导体固体电解质材料的潜力材料，原因如下：其层间结构中存在大量阴离子和水分子、具有高度结晶的层状结构、可调节的层间距等。这种结构不仅赋予了材料良好的稳定性，还为离子交换和质子传导提供了理想的框架。晶体材料的质子电导率主要取决于结构中是否存在稳定且连续的质子通道（即氢键网络系统）以及有效的质子载流子。在本研究中，为克服 LRH-Cl⁻固有的低质子电导率，我们采用了一种直接而有效的原位电离交换方法，成功增加了结构中的质子载流子数量，并改善了质子输运通道的连通性。最终，我们将低质子电导率的 LRH-Cl⁻转化为具有超高质子电导率 LRH- H_2PO_4^- ($>10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 的稳定材料，并进一步揭示了其稳定、超高质子电导率背后的质子传导机制^[110]。

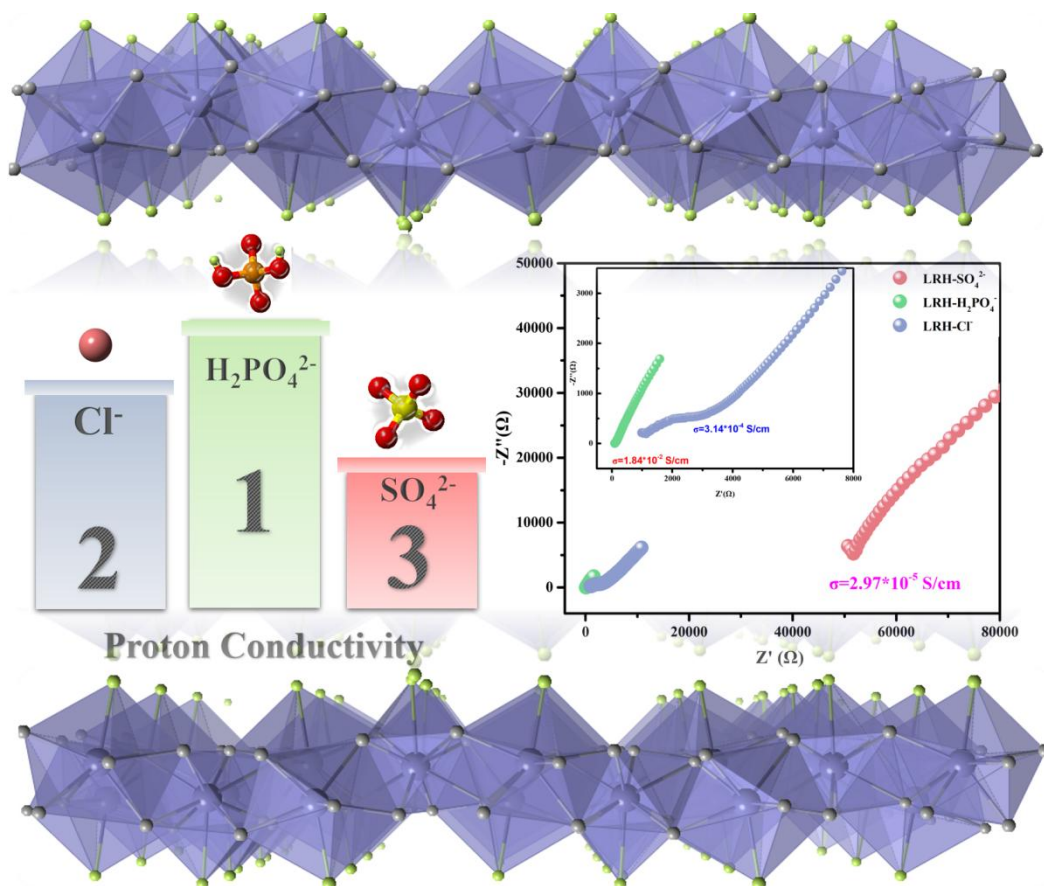


图 2-1 通过调控层间阴离子实现质子电导率调控的示意图

Figure 2-1 Schematic diagram of proton conductivity regulation by controlling interlayer anions

2.2 实验部分

2.2.1 实验试剂

表 2-1 主要的实验药品和试剂

药品名称	纯度	生产厂家
氯化钇·六水	AR	阿拉丁试剂（上海）有限公司
氯化钠	AR	阿拉丁试剂（上海）有限公司
重水	AR	阿拉丁试剂（上海）有限公司
磷酸二氢钾	AR	上海麦克林生化科技股份有限公司
磷酸一氢钾	ACS	上海麦克林生化科技股份有限公司
氢氧化钠	ACS	上海麦克林生化科技股份有限公司
硫酸钾	AR	上海麦克林生化科技股份有限公司
乙醇	AR	上海麦克林生化科技股份有限公司
盐酸	AR	国药集团化学试剂有限公司

2.2.2 实验仪器

表 2-2 主要的实验仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
X-射线衍射仪	D8FOUS	德国布鲁克公司
扫描电子显微镜	Zeiss Sigma300	德国卡尔·蔡司股份公司
能量色散光谱	Oxford Xplore30	牛津仪器科技有限公司
热重分析仪	NETZSCH STA 449 F3 Jupiter	德国耐驰仪器制造有限公司
傅里叶变换红外光谱	Nicolet Is50	美国 Thermo Fisher Scientific 公司
固态核磁共振仪器	Bruker Avance III 400 HD	瑞士 Bruker 公司
台式高速离心机	CenLee16K	湖南湘立科学仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9036Y	上海精宏实验设备有限公司
超声波清洗机	KH3200	昆山禾创超声仪器有限公司
电子天平	PR124ZH/E	奥豪斯仪器（常州）有限公司
超纯水机	Basic-Q15	上海和泰仪器有限公司
水浴恒温振荡器	SHA-B	天津塞德利斯实验分析仪器制造厂
磁力搅拌器	SN-MS-1	上海尚普仪器设备有限公司

仪器名称	仪器型号	生产厂家
PH 计	PH-100B	上海力辰邦西仪器科技有限公司
电化学工作站	DH-7001	江苏东华分析仪器有限公司
可编程温湿度控制器	DN-50C	浙江戴纳自动化技术有限公司
压片机	PC-3S	天津津拓仪器科技有限公司
玛瑙研钵	YXY-C	锦州市钰祥源玛瑙制品有限公司

2.2.3 $Y_2(OH)_5Cl \cdot 1.5H_2O$ (LRH-Cl⁻)的合成

将 7.5 mL 的 0.44 M $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 溶液加入到 2.5 mL 的 2.1 M NaOH 和 2.5 mL 的 1.44 M NaCl 的混合溶液中, 立即形成凝胶状沉淀, 然后将混合后的沉淀物加入到 25 mL 的反应釜中进行水热处理, 温度为 150 °C, 持续 12 小时, 加热速率为 0.5 °C/min, 冷却速率为 0.2 °C/min。将反应后的产品进行离心过滤, 并用去离子水(40mL×4)和乙醇(40 mL×4)洗涤。最后, 在 80 °C 的烘箱中干燥 8 h 得到白色粉末为 LRH-Cl⁻[111]。

2.2.4 $Y_2(OH)_5H_2PO_4 \cdot 1.5H_2O$ (LRH-H₂PO₄⁻)的合成

将 0.1 g LRH-Cl⁻晶体浸入 50 mL、1 M KH_2PO_4 (pH=4.3)水溶液中, 在室温下搅拌 48 小时, 实现层间阴离子的交换。将交换后的产品进行离心过滤, 并用去离子水(40 mL×4)和乙醇(40 mL×4)分别洗涤四次, 以去除样品表面的残留离子。最后, 在 80 °C 的烘箱中干燥 8 h 得到白色粉末为 LRH-H₂PO₄⁻[112]。

2.2.5 $Y_2(OH)_5H_2PO_4 \cdot 1.5H_2O$ (LRH-SO₄²⁻)的合成

将 0.1 g LRH-Cl⁻晶体浸入 50 mL、0.5 M H_2SO_4 (pH=6.8)水溶液中, 在室温下搅拌 48 小时, 实现层间阴离子的交换。将交换后的产品进行离心过滤, 并用去离子水(40 mL×4)和乙醇(40 mL×4)分别洗涤四次, 以去除样品表面的残留离子。最后, 在 80 °C 的烘箱中干燥 8 h 得到白色粉末为 LRH-SO₄²⁻。

2.2.6 $Y_2(OH)_5(HPO_4)_{0.5} \cdot 1.5H_2O$ (LRH-HPO₄²⁻)的合成

将 0.1 g LRH-Cl⁻晶体浸入 50 mL、1 M KH_2PO_4 (pH=9.63)水溶液中, 在室温下搅拌 48 小时, 实现层间阴离子的交换。将交换后的产品进行离心过滤, 并用去离子水(40 mL×4)和乙醇(40 mL×4)分别洗涤四次, 以去除样品表面的残留离子。最后, 在 80 °C 的烘箱中干燥 8 h 得到白色粉末为 LRH-HPO₄²⁻。

2.2.7 $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{H}_2\text{PO}_4 \cdot 1.5\text{D}_2\text{O}$ ($\text{LRH-H}_2\text{PO}_4\text{-D}_2\text{O}$)的合成

将 0.02 g $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4$ 晶体浸入 2 ml D_2O 中，在室温下震荡 48 小时，实现骨架中氢水和重水的交换。将交换后的产品进行过滤，在 80 °C 的烘箱中干燥 8 h 得到白色粉末为 $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4\text{-D}_2\text{O}$ 。

2.2.8 LRH-Cl^- 、 $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4$ 等材料的质子传导性能测试

首先，将样品在 0.5 N 压力下持续 1 min 形成直径为 3 mm、厚度在 1-2 mm 之间的小圆柱体。随后将压成片的小圆柱体分别放在一个可编程温湿度控制器中进行先升温度再升湿度处理，测试条件分别为 30 °C 40% RH、30 °C 55% RH、30 °C 70% RH、30 °C 85% RH、30 °C 95% RH、40 °C 95% RH、50 °C 95% RH、60 °C 95% RH、70 °C 95% RH、80 °C 95% RH。使用交流电(AC)电化学阻抗谱评估材料的质子电导率(σ)。在每个温度和 RH 下，我们让样品平衡 1-3h，以确保实验数据的准确性，然后进行 3-4 次测试以减小误差。最后在 80 °C 95% RH 条件下保持 6 个小时，进行质子传导的稳定性评估。

此外质子电导率可以通过公式(2-1)计算得出

$$\sigma = L/RS \quad (2-1)$$

其中，S 和 L 分别为颗粒的横截面积和厚度，由阻抗图得到的 R 为电阻值。样品电导率的活化能 E_a 由阿伦尼乌斯方程(2-2)计算得出：

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2-2)$$

其中， σ 为质子电导率， k_B 为玻尔兹曼常数， σ_0 为指数前因子，T 为温度。

2.2.9 稳定性测试

将 LRH-Cl^- 浸泡在水、乙醇溶液以及 pH 分别为 2、4、6、8、10、12、14 的水溶液中浸泡 7 天（用盐酸/氢氧化钠调整 pH）然后进行静置、沉降、过滤、烘干；将 LRH-Cl^- 、 $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4$ 、 LRH-SO_4^{2-} 放入恒温恒湿箱中，在 80 °C 95%RH 条件下处理 12 小时，处理完成后，对所有的样品进行 X-射线衍射测试，以评估其结构稳定性。同时将 $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4$ 样品在 80 °C 和 95%RH 条件下处理 12 小时前后的样品进行扫描电镜测试，以比较处理前后的形貌完整性。

2.3 结果与讨论

2.3.1 结构和稳定性表征

金属有机框架(MOFs)因其独特的孔隙结构和可调节的化学功能而受到广泛关注。然而,大多数 MOFs 材料在质子导电性方面仍存在水稳定性和化学稳定性不足的问题。相比之下,我们的研究通过创新的材料设计和合成策略,成功开发出一种新型质子导体材料,不仅在高湿度条件下展现出优异的质子电导率,还在化学稳定性方面取得了显著提升。这种材料的开发为质子导体的实际应用提供了新的可能性,特别是在需要高稳定性和高导电性的电化学器件中。鉴于其卓越的质子导电性能,良好的长期稳定性已成为衡量优质质子导体材料的关键特性之一。在原位离子交换后获得的材料的质子电导率在广泛的温度和湿度范围内表现出优异的性能稳定性,为其在能量领域的应用提供了新的可能性。通过广泛的稳定性测试通过原位离子交换法获得的 LRH-H₂PO₄材料显示出特殊的长期操作稳定性。在 80 °C 和 95 % RH 的条件下,这种材料可以在至少六个小时中保持高质子电导率。这些一系列的试验结果充分证明,通过原位离子交换法得到的化合物 LRH-H₂PO₄成功地克服了常见的问题:广泛使用的 PEM 材料存在质子电导率低、稳定性差等,使其成为潜在的理想质子导体材料。

首先,本课题采用简单的水热法成功地制备了高结晶度的阳离子层状稀土氢氧化物晶体 LRH-Cl⁻,并通过简单的一步离子交换法成功制备了 LRH-H₂PO₄⁻、LRH-SO₄²⁻。在这个二维层状结构中存在两种晶体学上独立的钇原子(Y),其中一个为 8 配位的正方形反棱柱几何结构,这种结构是一种具有八个配体对称排列在中心原子周围的几何形态;另一个钇原子是 9 配位的三截角三棱柱几何结构,这种结构比 8 配位的正方形反棱柱多一个配体,形成了更为复杂的几何形态。这些钇离子通过 μ₃-桥接的氢氧根阴离子相互连接,形成了二维层状骨架。这些层状结构带有正电荷,具体为[Y₂(OH)₅(H₂O)]⁺每个层单元包含两个钇原子、五个氢氧根和一个水分子,整体带有一个正电荷,层与层之间的距离大约为 8.4 Å 这些正电荷层通过弱的范德华力相互堆叠在一起,形成稳定的二维晶体结构。范德华力是一种存在于分子间的作用力,相较于化学键来说要弱得多,它是由于分子间瞬间的静电相互作用而产生的。这种力在分子间距离为它们范德华半径之和时最强,能够防止原子相互靠近。在层间的区域存在氯离子(Cl⁻),它们在晶体结构中起到电荷平衡的作用。氯离子通过其负电荷与层中的正电荷相互抵消,维持整个晶体结构的电中性。氯离子的这种作用有助于稳定晶体结构,防止电荷的不均匀分布导致的结构不稳定。根据单晶结构的信息层状框架结构中存在大量“氢键活性位点”(氢氧化物和水分子),可作为氢键供体或受体,使层间氯阴离子可以进一步与氢氧化物和水分子形成弱氢键作用^[109, 111]。

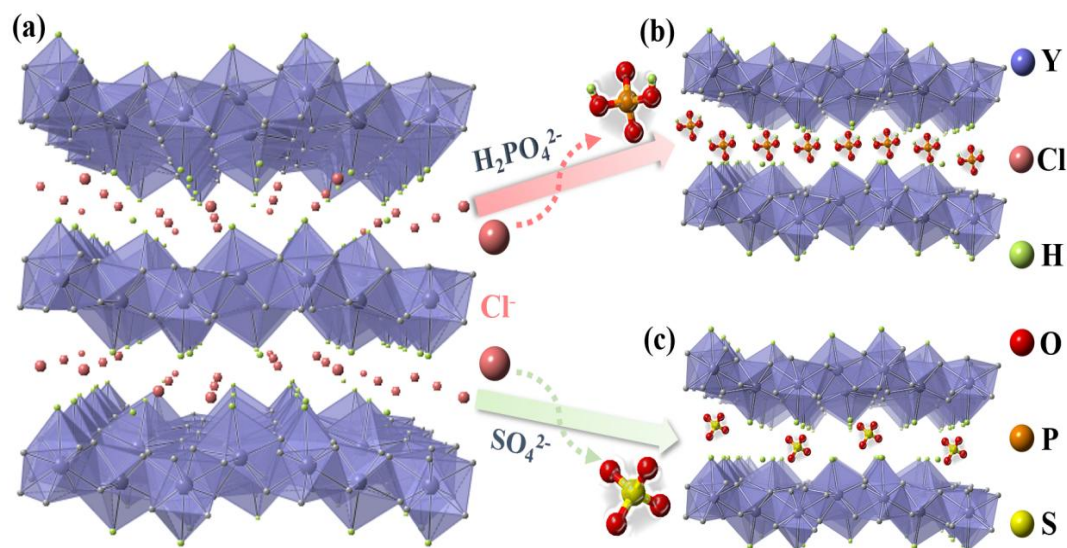


图 2-2 实验示意图

Figure 2-2 Schematic diagram of ion exchange experiment

传统的无机二维框架结构因其出色的水稳定性、酸碱(pH)稳定性和热稳定性而备受推崇。这些材料在弱键相互作用下展现出的互换性，赋予了它们显著的离子交换能力。本研究充分利用这一特性，对多种离子交换剂进行了筛选，目的是进一步优化材料的性能，以适应多样化的应用需求。具体而言，通过精心挑选合适的离子交换剂，例如磷酸二氢根离子(H_2PO_4^-)和硫酸根离子(SO_4^{2-})。我们实现了 $\text{Y}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ 结构层之间的 Cl^- 的替换。通过离子交换，我们不仅能够精确控制材料的孔道结构和表面化学性质，还能够显著提升其质子传导能力，还拓宽了其在能源转换和存储等领域的应用前景。这一发现为设计新型高性能质子传导材料提供了新的思路，有望推动燃料电池、传感器和其他相关技术的发展。本研究展示了无机二维框架结构在离子交换方面的潜力，为未来材料设计和应用开辟了新的道路（图 2-2）。

LRH 化合物以其独特的层状结构而闻名，这种结构赋予了其强大的分子间相互作用力，从而显著增强了整体结构的稳定性。粉末 X 射线衍射(Powder X-ray Diffraction 简称 PXRD)，测试结果清晰地表明，即使经过阴离子交换处理，这三种材料依然保持了良好的结构完整性（图 2-3a）；在热稳定性方面也表现出色，在 80°C 95%RH 条件下经过长达 12 个小时的处理后，其结构仍然保持完整无损（图 2-3b）；在水和乙醇溶液中，它们的结构框架可以保持一周以上的稳定，不发生改变（图 2-3c）；特别是 LRH-Cl 结构中的氢氧基具有出色的缓冲功能，可以吸收或释放氢离子，因此，LRH-Cl 化合物在广泛的 pH 值范围(2-10)内表现出良好的稳定性（图 2-3d）。这些优异的结构稳定性，为其在固体电解质材料中的潜在应用提供了坚实的保障。

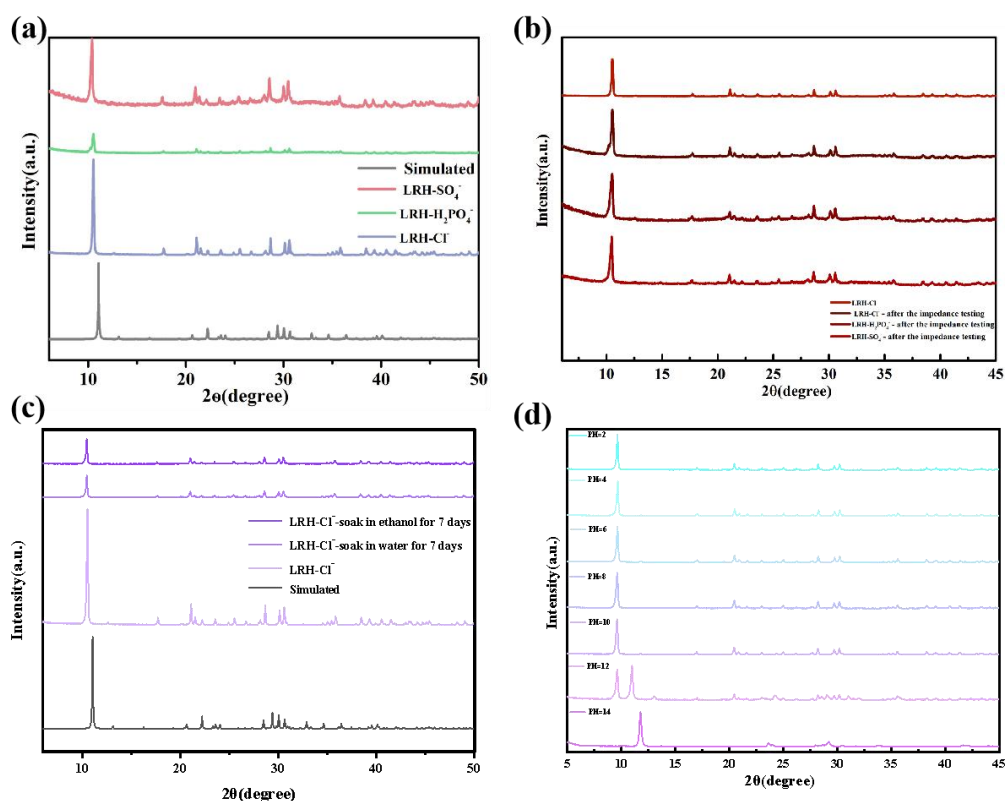


图 2-3(a)LRH-Cl晶体拟合数据以及离子交换后的 LRH-Cl⁻、LRH-H₂PO₄⁻、LRH-SO₄²⁻的样品 PXRD 图, (b)在 80°C 95%RH 条件下处理 12 小时的 PXRD 图, (c)LRH-Cl⁻在乙醇、水溶液中浸泡 7 天的 PXRD 图, (d)LRH-Cl⁻的酸碱稳定性 PXRD 图

Figure 2-3(a) PXRD patterns of LRH-Cl⁻ fitted with crystal data and the samples of LRH-Cl⁻、LRH-H₂PO₄⁻、LRH-SO₄²⁻ after ion exchange, (b) PXRD patterns of the samples after exposure to 80°C and 95%RH for 12 hours, (c) PXRD patterns of LRH-Cl⁻ after soaking in ethanol and aqueous solutions for 7 days, (d) PXRD patterns of LRH-Cl⁻ for acid and base stability testing

首先, 为了证明离子交换过程溶液中的阴离子(H₂PO₄⁻、SO₄²⁻)可以有效地取代中 LRHs 结构中的平衡阴离子(Cl⁻), 我们系统地研究了不同离子交换条件下材料的傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy 简称 FTIR)和固态核磁共振(Solid-State Nuclear Magnetic Resonance 简称 SSNMR)。首先, 通过 FT-IR 光谱观察 (图 2-4a) 显示, 化合物 LRH-H₂PO₄⁻相比于化合物 LRH-Cl⁻在 1076 cm⁻¹ 和 1000 cm⁻¹ 处出现了两个新峰, 分别对应于 P-O-H 基团的振动特性, 包括不对称和对称模式^[113]。这些一系列实验结果清楚地表明, 磷酸二氢根阴离子可以通过原位离子交换有效取代原 LRHs 结构中的氯离子。此外, 交换硫酸根离子的材料的红外光谱中在 1096cm⁻¹ 处出现了一个新的峰, 这归因于 S-O 在层间硫酸根阴离子中的拉伸振动^[114]。

³¹P SSNMR 显示在 LRH-Cl⁻材料中没有 ³¹P 峰, 而磷酸二氢盐-离子交换后得到的 LRH-H₂PO₄⁻材料在 1.96 ppm 处有明显的 ³¹P 峰, 表明磷酸二氢根成功插入层间。进一步结构表征结果表明, H₂PO₄⁻的引入不仅不破坏的层状结构, 还提供

了额外的活性质子和通道质子运输所需的交换材料,改善了材料的质子电导率。SSNMR¹H 证明了这一结论(图 2-4c)。原始的 LRH-Cl⁻材料在 2.52 ppm 处有一个主峰,在 1.18 ppm 处有一个肩峰,分别对应于结构中水分子和-OH 的化学位移。LRH-H₂PO₄⁻化合物的光谱在 5.81、3.62 和 1.12 ppm 处有三个明显的峰。其中,5.81 ppm 的峰可归因于层间引入的磷酸二氢根,3.62 ppm 和 1.12 ppm 的峰分别对应于结构中的原始水分子和氢氧化物离子。在化合物 LRH-SO₄²⁻中,与化合物 LRH-Cl⁻相同的化学位移值分别为 1.2 ppm 和 3.2 ppm。值得注意的是,H₂O 分子的每个化学位移的各向异性与原始化合物 LRH-Cl⁻中的 2.52 ppm 相比有所增加,这很有可能是由于 H₂PO₄⁻和层间水分子之间形成了更多的氢键所导致[115]。正是这种氢键网络系统的有效形成,使化合物 LRH-H₂PO₄⁻具有有效的质子转移,从而具有潜在的高质子导电性能。

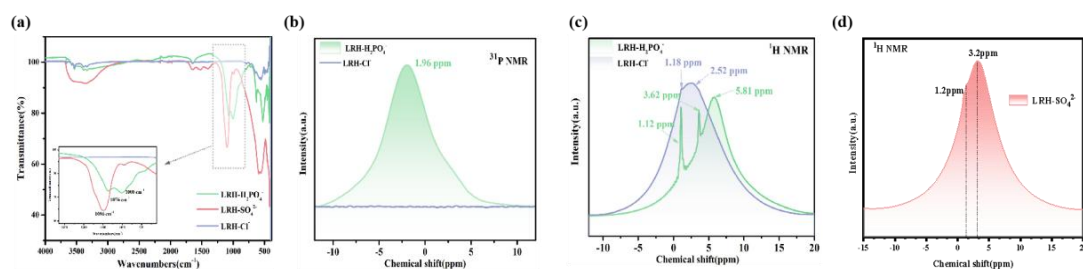


图 2-4 (a)LRH-Cl⁻、LRH-H₂PO₄⁻、LRH-SO₄²⁻的红外谱图, (b) LRH-Cl⁻、LRH-H₂PO₄⁻的固态核磁 ³¹P 谱, (c-d) LRH-Cl⁻、LRH-H₂PO₄⁻、LRH-SO₄²⁻的固态核磁 ¹H 谱

Figure 2-4(a) FTIR spectra of LRH-Cl⁻、LRH-H₂PO₄⁻ and LRH-SO₄²⁻, (b) Solid-state ³¹P NMR of LRH-Cl⁻ and LRH-H₂PO₄⁻, (c-d) Solid-state ¹H NMR of LRH-Cl⁻、LRH-H₂PO₄⁻ and LRH-SO₄²⁻

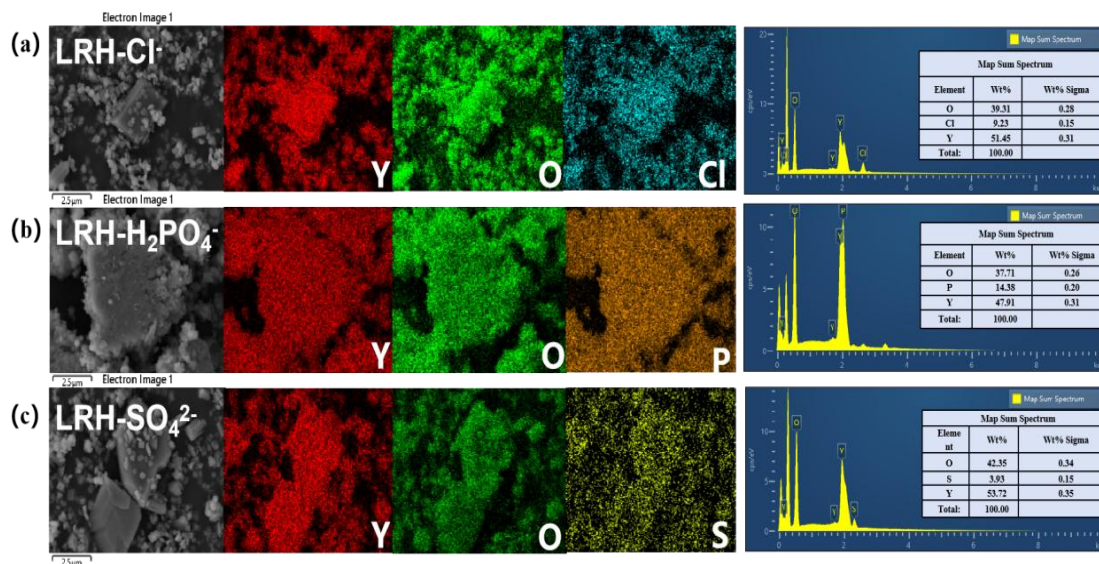


图 2-5(a-c) LRH-Cl⁻、LRH-H₂PO₄⁻、LRH-SO₄²⁻的元素映射图和能谱分析

Figure 2-5(a-c) The elemental mapping and EDS analysis of LRH-Cl⁻、LRH-H₂PO₄⁻、LRH-SO₄²⁻

同时,元素颜色映射(Element Color Mapping 简称 mapping)和 X 射线能谱分析(Energy Dispersive Spectroscopy 简称 EDS)的结果也进一步证实了离子交换过

程（图 2-5），证明了 H_2PO_4^- 和 SO_4^{2-} 成功地取代了原始材料中的 Cl^- 。图 2-6 为 $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4^-$ 极端测试条件处理前后的扫描电子显微镜图像，在 80°C 、95% RH 处理 12 个小时前后，形貌不变，结构保持稳定，具有良好的稳定性。

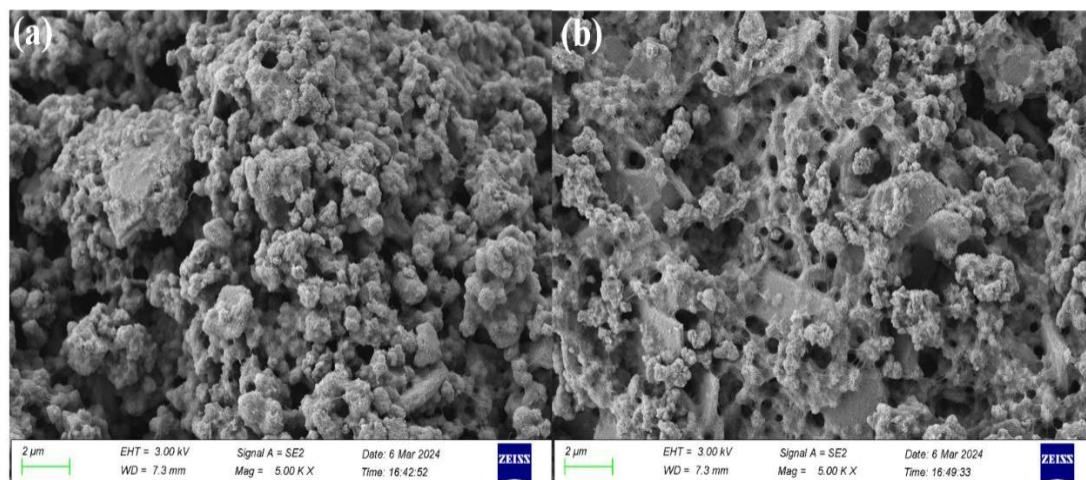


图 2-6 $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4^-$ 极端测试条件（ 80°C 95%RH）处理前(a)、后(b)的扫描电镜图

Figure 2-6 Scanning electron microscope (SEM) images of $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4^-$ before (a) and after(b) extreme testing conditions(80°C 95%RH)

2.3.2 质子传导性能表征

通过原位离子交换引入 H_2PO_4^- 不仅为该结构注入了更活跃和有效的质子载流子，而且还诱导了质子扩散通道（氢键网络）的形成。同时，良好的结构稳定性和结构中存在丰富的活性质子载流子是材料良好的质子导电性的重要保证。因此，我们认为化合物 $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4^-$ 将具有良好的质子导电性。为了进一步研究这一点，我们对离子交换前后的材料进行了系统的质子电导率测试和分析比较。通常情况下，随着温度或湿度水平的升高，材料的质子电导率往往会增加。系统的阻抗测试结果表明， LRH-Cl^- 、 $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4^-$ 和 LRH-SO_4^{2-} 材料表现出与大多数传统低温质子导电材料相似的特性，水在提高质子传输效率中起着至关重要的作用^[116]。如图 2-7a 所示，在 30°C 时，质子电导率随着湿度从 40%RH 增加到 95% RH 而显著变化（对于 LRH-Cl^- ：从 $8.18 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升到 $9.30 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ；对于 LRH-SO_4^{2-} ：从 $3.73 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升到 $1.51 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ；对于 $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4^-$ ：从 $9.43 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升到 $1.41 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ）。

很明显，在固定温度条件下， $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4^-$ 的质子电导率从低到高湿度增加了近两个数量级，这反映了典型的水诱导质子传导行为。如图 2-7 b-e 所示，测量了 LRH-Cl^- 、 $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4^-$ 和 LRH-SO_4^{2-} 材料的质子电导率固定湿度随温度的变化。其中， LRH-Cl^- 材料的质子电导率随着温度的升高而提高，从 30°C 时的 $9.37 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升到 80°C 时的 $3.4 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这一结果也证明了原

始的 LRH-Cl⁻材料作为质子导电材料的潜力。然而，其固有的低质子电导率并不足以进行实际应用。而离子交换的 LRH-H₂PO₄⁻材料在 30 °C 和 95% RH 下的质子导率为 $1.41 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。与原始材料相比，LRH-H₂PO₄⁻材料显示出显著增强的质子传导性能。当温度升高到 80 °C 时达到了 $1.84 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 超高的质子电导率。这是一个质子电导率最高的稀土氢氧化物，性能远远优于大多数晶体质子导体材料。到目前为止，晶体质子传导效率超过 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 水平的材料仍然十分罕见。

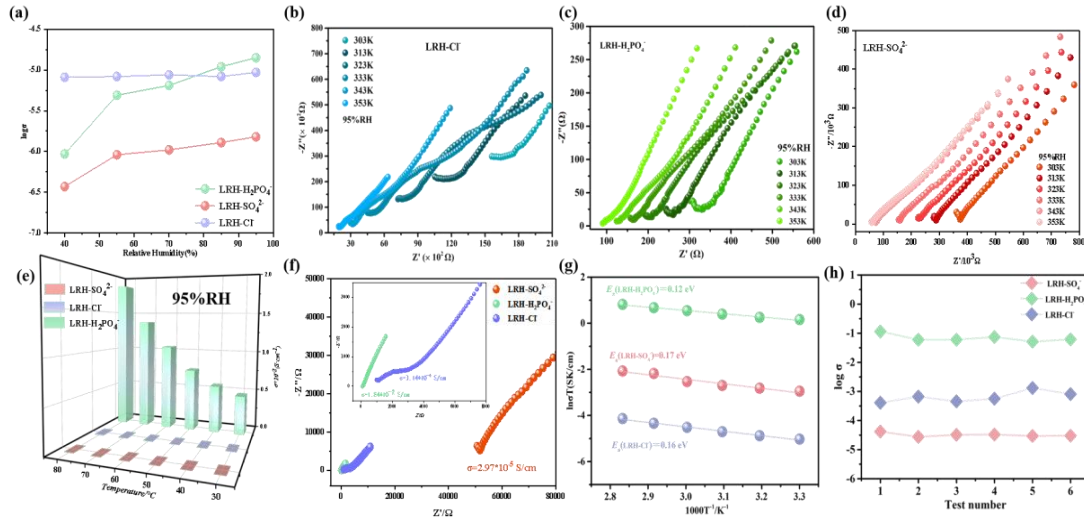


图 2-7 LRH-Cl⁻、LRH-H₂PO₄⁻和 LRH-SO₄²⁻ (a)在 30 °C 条件下，质子电导率随湿度升高变化图，(b-d)在 95% RH 条件下随温度升高的阻抗图谱，(e)随温度升高质子电导率对比图，(f)在 80 °C 95 湿度条件下阻抗对比图，(g)活化能图，(h)稳定性图

Figure 2-7 LRH-Cl⁻、LRH-H₂PO₄⁻、LRH-SO₄²⁻ (a)proton conductivity as a function of relative humidity at 30 °C, (b-d) impedance spectra at 95% RH as a function of temperature, (e) comparison of proton conductivity as a function of temperature, (f) Impedance comparison at 80 °C and 95% RH,(g) activation energy plot,(h) stability profile

如图 2-7f 所示，LRH-Cl⁻和 LRH-SO₄²⁻在 80 °C 95% RH 的质子电导率是 $6.13 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $2.97 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，均符合我们的预期设想，都显著低于 LRH-H₂PO₄⁻($1.84 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)。同时我们使用阿伦尼乌斯公式对活化能数据的分析进一步支持了这一观察结果。通过分析温度升高过程中的质子电导率数据，如图 2-7g 我们计算出 LRH-Cl⁻、LRH-H₂PO₄⁻和 LRH-SO₄²⁻的质子转移活化能(E_a)分别为 0.16 eV、0.12 eV 和 0.17 eV。也符合我们的猜想：随着活泼质子氢基团的增多，氢键网络逐渐完善，质子运输途径也随之完善。在此温度范围内，它们都遵循 Grotthuss 跳跃机制(<0.4 eV)。同时不同的活化能数据也表明，在 LRH-H₂PO₄⁻中，用 H₂PO₄⁻取代 Cl⁻，有效地促进了磷酸二氢根离子与水(H₂PO₄⁻···H₂O)的协同作用，促进了较低活化能的质子传递。相反，在 LRH-SO₄²⁻中，用 SO₄²⁻取代 Cl⁻，阻碍了质子在水介质中的运输能力，导致活化能数值的增加。图 2-7h 展示了材

料的稳定性，在循环测试 6 个周期后质子电导率没有损失。

2.3.3 质子传导机制的研究

为了证明氢键网络有利于 $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4^-$ 夹层中水分子与磷酸二氢根离子 ($\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{PO}_4^-$) 之间的质子转移，我们用重水 (D_2O) 取代了骨架中的水分子。结果表明，与水中的测量值相比，具有显著的 H/D 同位素效应，且 $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4^- \cdot \text{D}_2\text{O}$ 的电导率显著提高。例如，在 90°C 和 40% RH 的条件下， $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4^- \cdot \text{D}_2\text{O}$ 和 $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的质子电导率分别为 $4.72 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $1.42 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，说明 D_2O 的电阻约为 H_2O 的 3 倍以上（图 2-8a）与预期效果一致。

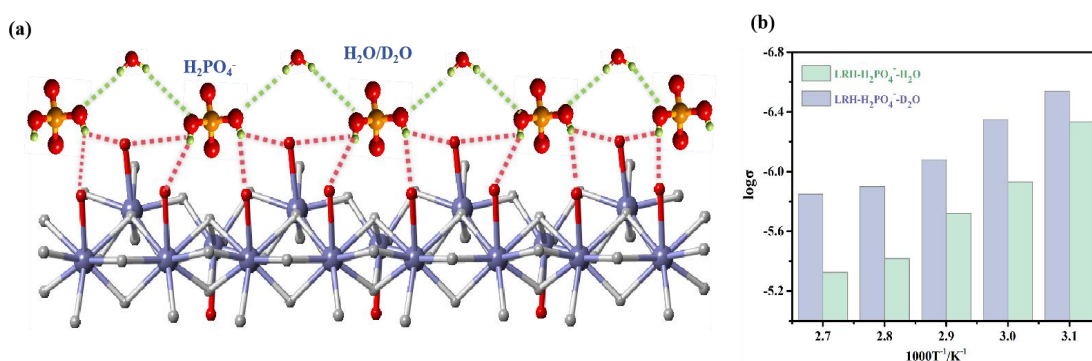


图 2-8(a) H_2PO_4^- 和骨架中 $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ 之间形成的致密的氢键网络系统示意图, (b) $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4^-$ 样品在 H_2O 、 D_2O 中 $50-90^\circ\text{C}$, 40% RH 条件下的质子电导率对比

Figure 2-8 (a) Schematic diagram of a dense and robust hydrogen bond network system formed between H_2PO_4^- and $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ in $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4^-$, (b) comparison chart of proton conductivities of $\text{LRH-H}_2\text{PO}_4^-$ samples in H_2O and D_2O environments ($50-90^\circ\text{C}$, 40% RH)

最后，为了进一步验证层间的磷酸二氢根和水分子 ($\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}_2\text{PO}_4^-$) 之间的质子转移，我们将层间的氯离子换成磷酸一氢根（与磷酸二氢根相差一个活泼的质子氢）。通过 PXRD 测试表明结构完整(图 2-9a)，在极端测试条件下不会破坏原始结构，如图 2-9(b)所示，测量了 LRH-HPO_4^{2-} 材料的质子电导率在 30°C 条件下质子电导率随湿度升高的变化，湿度从 40% RH 升高到 95% RH 质子电导率从 $10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升到了 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。图 2-9(c)为 LRH-HPO_4^{2-} 材料的质子电导率随着温度的升高而提高阻抗图，从 30°C 时的 $10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升到 80°C 时的 $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。图 2-9(d)为 LRH-HPO_4^{2-} 材料的稳定性图，在循环测试 6 个周期以后质子电导率没有损失。

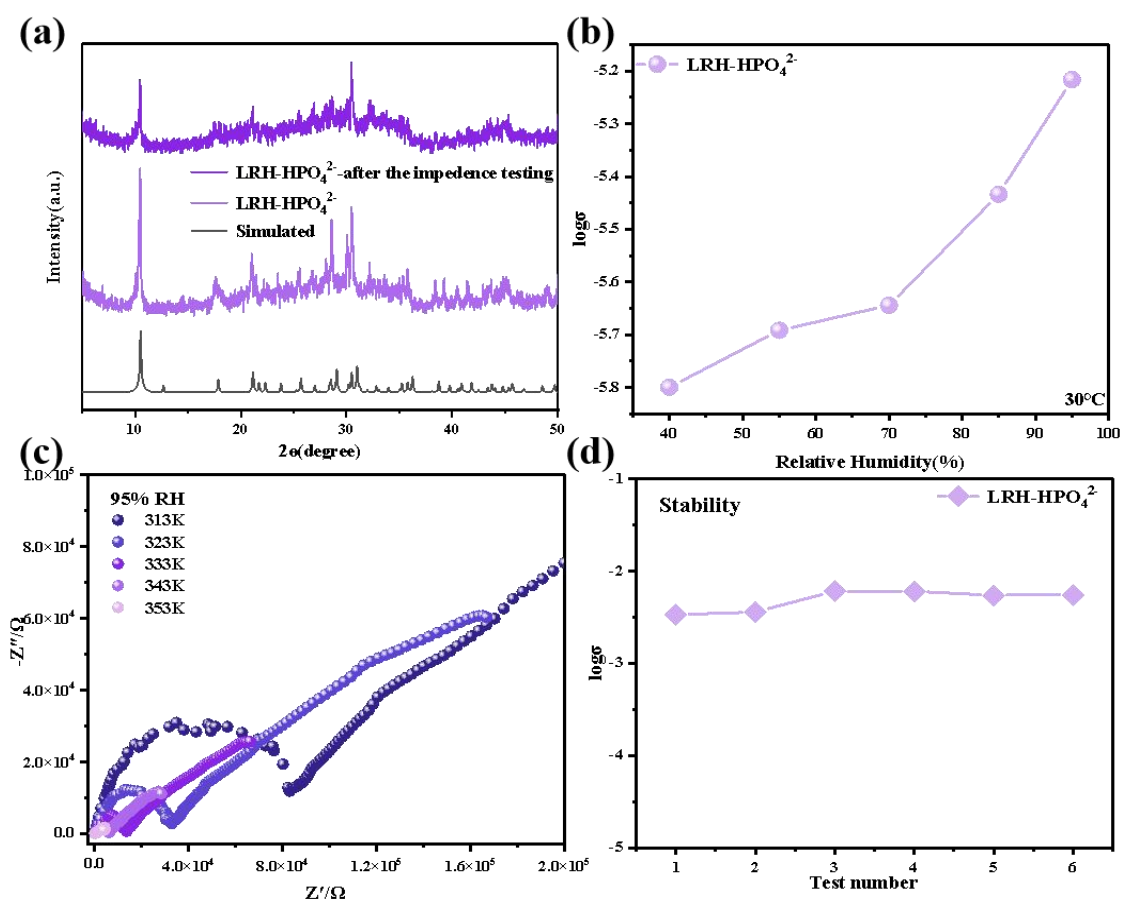


图 2-9(a)LRH-HPO₄²⁻在极端测试条件下处理 12 个小时的 XRD 图,(b)在 30 °C条件下质子电导率随湿度升高变化图, (c)在 95% RH 条件下随温度升高的阻抗图谱, (d)稳定性图
Figure 2-9(a) XRD pattern of LRH-HPO₄²⁻ after exposure to extreme testing conditions for 12 hours,(b)proton conductivity as a function of relative humidity at 30 °C,(c)impedance spectra at 95% RH as a function of temperature,(d)stability profile

近年来,晶态材料在高温高湿条件下的质子电导率的研究成果斐然,处于行业领先水平,充分展现了该领域在材料科学与能源应用中的卓越进展。例如,Chang Seop Hong 等人通过简单的合成后氧化方法,将含有巯基(-SH)的 UiO-66 型框架(UiO-66(SH)₂)转化为含有磺酸基团(-SO₃H)的 UiO-66(SO₃H)₂ 氧化后的材料在 80 °C和 90% RH 条件下表现出 $8.4 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的超质子电导率,并且观察到该电导率具有长期稳定性。最后将我们的研究通过与前人的工作进行对比(表 2-3),进一步凸显了我们所研究材料的独特地位。质子导体作为一类重要的固体电解质材料,其在燃料电池、电化学传感器等领域的应用前景广阔。

表 2-3 质子导体材料的质子电导率对比

材料	$\sigma (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	T (°C)	RH (%)	E_a (eV)	Ref
LRH-Cl-	7.17×10^{-5}	80	95	0.16	This Work
LRH-H ₂ PO ₄ ⁻	1.84×10^{-2}	80	95	0.12	This Work

材料	σ ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	T ($^{\circ}\text{C}$)	RH (%)	E_a (eV)	Ref
BUT-8(Cr)A	1.27×10^{-1}	80	100	0.11	[117]
UiO-66-(SO_3H) ₂	8.40×10^{-2}	80	90	0.32	[118]
MOF-808-4SA-150	7.89×10^{-2}	60	95	0.14	[58]
Nafion	7.80×10^{-2}	25	100	0.22	[119]
PILP@MIL-101	6.30×10^{-2}	80	98	0.48	[15]
PCMOF10/CNC	1.44×10^{-2}	85	95	0.33	[98]
IEF-7	1.39×10^{-2}	90	90	0.022	[120]
MFM-300(Cr)· SO_4 (H_3O) ₂	1.26×10^{-2}	25	99	0.04	[86]
SA-1	1.23×10^{-2}	100	98	0.49	[121]
Im@MOF-801-Ce	1.21×10^{-2}	100	98	0.47	[122]
ZrP	1.21×10^{-2}	90	95	0.30	[63]
MIL-101- SO_3H	1.16×10^{-2}	80	100	0.23	[118]
CPM-103a	1.00×10^{-2}	22.5	75	0.66	[123]
(Me_2NH_2)[Eu(L)]	3.76×10^{-3}	100	98	0.38	[63]
YbO(OH)P	2.36×10^{-3}	85	98	0.57	[124]
($\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5$) ₂₉ (NH_4) ₆ H ₁₂ [($\text{PMo}_8\text{O}_{27}$) ₈ ($\text{C}_{10}\text{P}_4\text{O}_{12}\text{N}_2$ H_{20}) ₄ Cs(Mo_4O_{10} (H_2O) ₄)]	9.70×10^{-3}	100	98	0.502	[125]

2.4 本章小结

总的来说, LRH 仍然是一个活跃的研究领域。科学家们正在积极探索新的合成策略, 并寻求调节其组成和结构, 以充分开发它们的潜力。在此背景下, 本研究提出了一种通过原位离子交换有效调节 LRH 材料质子电导率的可行方法。通过这种离子交换方法, 将稳定和高质子导电性能的质子基团成功地引入到 LRHs 中。其中, 在 LRH- H_2PO_4^- 中, 基于原位离子交换, 在引入的磷酸二氢离子与水分子之间建立了一个致密而稳定的氢键网络系统, 为该结构中有效的质子转移提供了重要的保证。同时, 在 80 $^{\circ}\text{C}$ 和 95% RH 条件下, LRH- H_2PO_4^- 的质子电导率可达 $10^{-2} \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 并在 72 小时以上保持稳定。这种稳定和高质子

导电性能使该材料广泛应用于 PEMFC、水电解制氢和电化学储能等领域。本研究提供了新的研究思路和方法。本研究不仅为 LRH 材料的开发提供了全新的研究思路和方法，更为相关领域的科研人员开辟了新的探索方向，有望推动该领域在能源转换与存储技术方面的进一步发展。

第三章 基于主客体协同作用实现超高质子电导率

3.1 引言

在传统的晶态质子导体中,要实现超高稳定的质子电导率,需满足两个关键条件:一是材料中含有丰富的活泼氢基团,二是结构中不存在一个完整的氢键网络以传递质子^[126-130]。为了进一步克服晶态质子导体材料本征质子电导率普遍偏低的问题^[131],本部分研究中我们合成了一种新型的二维层状结构材料: $(C_3N_2H_5)[CdCl(H_{3/2}PO_4)]_2$,其骨架由六配位的扭曲八面体镉桥接两个四配位的磷酸氢根($H_2PO_4^-$)四面体构成,同时两个四配位的磷酸二氢根共用一个氢原子,层间由单质子化的咪唑分子平衡电荷。这种结构设计不仅增强了材料的质子传导能力,而且为质子导体材料的发展提供了新的方向。结构中具有大量的含有活泼氢质子的基团($H_2PO_4^-$ 、 $C_3N_2H_5^+$),在低湿条件下质子通过骨架中的 $H_2PO_4^-$ (主体)和层间的 $C_3N_2H_5^+$ (客体)协同作用进行传导,质子电导率达到了 $10^{-4} S \cdot cm^{-1}$ 。当湿度提升到 95% RH 时,水分子促进了结构中稳定有序的氢键网络的形成,有利于质子的传输^[132-136]。质子传导通过骨架中 $H_2PO_4^-$ (主体)和层间的 $C_3N_2H_5^+$ 、 H_2O (客体)协同作用构筑完整氢键网络,具有超高的稳定的本征质子电导率 ($2.57 \times 10^{-2} S \cdot cm^{-1}$)并具有长时间的稳定性。此外,为了证明这种基于主-客体协同作用的氢键网络系统具备高效地质子传导能力,我们进一步将测试温度降低到 $0^\circ C$ 以下,在这个条件下,水分子被冻结,可以忽略水分子在质子传导过程中的作用^[137-139],该材料在低温下 ($-20^\circ C - 0^\circ C$) 同样展现出较好的质子传导性能 ($10^{-7} S \cdot cm^{-1} - 10^{-6} S \cdot cm^{-1}$)。同时,在不掺杂任何有利于质子传导的无机磷酸、硫酸以及聚合物的前提下,我们成功地将这种新型二维层状晶体材料组装到燃料电池中,实现了高达 $104 mW \cdot cm^{-2}$ 的高功率密度。这种新型二维层状晶体材料的研制与应用,不仅突显了该材料在质子交换膜燃料电池领域的应用潜力,而且表明其能够有效提升燃料电池的电能转换效率,这对于增强燃料电池性能和降低制造成本至关重要。它为燃料电池技术的进步开辟了新路径。随着未来研究的深入和技术开发,该材料有望在能源领域扮演更加关键的角色,为推动清洁能源的高效利用和实现可持续发展目标做出积极贡献^[140, 141]。

3.2 实验部分

3.2.1 实验试剂

表 3-1 主要的实验药品和试剂

药品名称	纯度	生产厂家
氯化镉（无水）	99.9%	上海麦克林生化科技股份有限公司
三氧化二硼	99.9%	阿拉丁试剂（上海）有限公司
咪唑	99%	上海麦克林生化科技股份有限公司
磷酸	AR	阿拉丁试剂（上海）有限公司
乙醇	AR	阿拉丁试剂（上海）有限公司

3.2.2 实验仪器

表 3-2 主要的实验仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
X-射线单晶衍射仪	SMART APEX CCD	美国 Bruker 公司
X-射线衍射仪	D8FOUS	德国布鲁克公司
热重分析仪	NETZSCH STA 449 F3 Jupiter	德国耐驰仪器制造有限公司
扫描电子显微镜	蔡司 sigma300	德国卡尔蔡司公司
傅里叶变换红外光谱	Nicolet Is50	美国 Thermo Fisher Scientific 公司
重量法蒸气吸附	日本 BELSORP-max II	日本麦奇克拜尔有限公司
固态核磁共振仪器	Bruker Avance III 400 HD	瑞士 Bruker 公司
台式高速离心机	CenLee16K	湖南湘立科学仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9036Y	上海精宏实验设备有限公司
超声波清洗机	KH3200	昆山禾创超声仪器有限公司
电子天平	PR124ZH/E	奥豪斯仪器(常州)有限公司
超纯水机	Basic-Q15	上海和泰仪器有限公司
电化学工作站	DH-7001	江苏东华分析仪器有限公司
可编程温湿度控制器	DN-50C	浙江戴纳自动化技术有限公司
压片机	PC-3S	天津津拓仪器科技有限公司
玛瑙研钵	YXY-C	锦州钰祥源玛瑙制品有限公司
光学接触角仪	SL250	美国科诺科学仪器有限公司

3.2.3 $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_3/2\text{PO}_4)]_2$ 晶体的制备

首先，精确称量氯化镉(2.28 g)、三氧化二硼(0.696 g)、咪唑(3.09 g)以及适

量的去离子水(15 mL)和磷酸(0.5 mL)依次加入到 25 ml 反应釜中, 这些化学品均来自商业渠道, 确保反应的纯度与可靠性。在混合过程中, 立即观察到白色絮凝沉淀物的生成, 随后, 将反应釜放入到不锈钢外衬中, 一同放入电热恒温鼓风干燥箱中。以 1 °C/min 的速率缓慢升温, 直至温度稳定在 170 °C, 并在这一温度下持续进行为期 3 天的水热处理, 以确保反应充分进行。处理结束后, 以 10 °C/h 的速率逐步降温, 使体系平稳冷却, 从而避免因温度骤变而干扰产物晶体结构的有序形成, 确保最终得到的晶体具有良好的结晶度和稳定性。水热法作为一种常用的材料合成方法, 能够在高温高压的环境下促进反应的进行, 有助于形成所需的晶体结构。水热处理完成后, 将产物从反应釜中取出, 通过过滤的方式分离出固体物质。然后, 使用去离子水和乙醇对过滤后的产物进行多次洗涤, 以去除表面残留的杂质(未反应完全的咪唑, 硼酸等)。去离子水和乙醇的洗涤效果能够有效提高产物的纯度。最后, 将洗涤干净的产物放置于 80 °C 的烘箱中进行干燥 8 个小时, 最终得到白色的针状晶体。

3.2.4(C₃N₂H₅)[CdCl(H_{3/2}PO₄)]₂ 晶体的质子电导率测试

首先, 将样品在 0.5 N 压力下持续 1 min 形成直径为 3 mm、厚度在 1-2 mm 之间的小圆柱体。随后将压成片的小圆柱体分别放在一个可编程温湿度控制器中进行先升温度再升湿度处理, 测试条件分别为 30 °C 40% RH、30 °C 55% RH、30 °C 70% RH、30 °C 85% RH、30 °C 95% RH、65 °C 40% RH、65 °C 55% RH、65 °C 70% RH、65 °C 85% RH、65 °C 95% RH、30 °C 55% RH、40 °C 55% RH、50 °C 55% RH、60 °C 55% RH、70 °C 55% RH、80 °C 55% RH、30 °C 95% RH、40 °C 95% RH、50 °C 95% RH、60 °C 95% RH、70 °C 95% RH、80 °C 95% RH、0 °C、-5 °C、-10 °C、-15 °C、-20 °C。使用交流电(AC)电化学阻抗谱评估材料的质子电导率(σ)。在每个温度和湿度条件下, 我们让样品平衡 1-3 小时, 以确保实验数据的准确性, 然后进行 3-4 次测试以减小误差。最后在 80 °C 95% RH 条件下保持 12 个小时, 进行质子传导的稳定性评估。

质子电导率及活化能的计算同第二章, 公式(2-1)、(2-2)。

3.2.5 稳定性测试

将该晶体在水、乙醇溶液中浸泡 36 个小时, 然后静置、沉降、过滤、烘干; 在 90 °C 95% RH 条件下处理 12 个小时, 处理完成后, 对所有的样品进行 X-射线衍射测试, 以评估其结构稳定性。

3.3 结果与讨论

3.3.1 材料的结构和稳定性表征

首先,通过本部分研究中我们通过简单的水热合成法成功制备了一种新型的具有高结晶度的二维层状结构材料: $(C_3N_2H_5)[CdCl(H_{3/2}PO_4)]_2$, 使用石墨单色 $MoK\alpha$ 辐射($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) CCD 面阵探测器衍射仪(Bruker APEX-II), 扫描范围为 $5 < 2\theta < 50^\circ$, 得到单晶解析数据如表 3-1 所示。

表 3-1 晶体的单晶数据

名称	数值
Formula	$C_3H_8Cd_2Cl_2N_2O_8P_2$
Mr	557.77
Temperature	293 K
Crystal size	monoclinic
Space group	$C_{2/c}$
a[$\text{\AA}$]	23.0006(10)
b[$\text{\AA}$]	7.9169(3)
c[$\text{\AA}$]	7.2027(3)
alpha(α) [$^\circ$]	90
beta (β) [$^\circ$]	106.110(2)
gamma (γ) [$^\circ$]	90
Volume	1260.06(9)
Z	4
Dx, [g cm ⁻³]	2.940
Mu(μ) [mm ⁻¹]	4.087
F (000)	1056.0
R(reflections)	0.0143(1410)
wR2(reflections)	0.0333(1446)
Goof	1.151

如图 3-1 在这个二维层状结构中存在一种晶体学上独立的镉原子(Cd), 是由六配位的扭曲八面体镉 CdO_4Cl_2 桥接两个四配位的磷酸氢根($H_{3/2}PO_4$)四面体构成, 每个镉原子与两个桥接的 PO_4 四面体共享两个氧, 与两个相邻的镉八面体共享两个氯, 并与 PO_4 四面体及相邻的镉八面体共享两个氧, 每个 PO_4 四面体与四个镉八面体共享三个氧原子, 第四个氧原子被质子化为 OH 基团, 扭曲的 CdO_4Cl_2 八面体通过共享相对的边形成直线链, 这些链通过 $H_{3/2}PO_4$ 四面体

连接,形成结构的层。整体带一个负电荷,具体表示为 $[\text{CdCl}(\text{H}_3/2\text{PO}_4)]_2^-$ 。镉原子与磷酸根中的氧原子以及氯原子之间形成配位键,这些配位键有助于稳定镉原子在层状结构中的位置。在磷酸根(PO_4)和镉(Cd)原子之间存在共价键,这些共价键提供了结构的基本框架。这些负电荷层通过弱的范德华力相互堆叠在一起,形成稳定的二维晶体结构。范德华力,也称为范德华相互作用,是一种相对较弱的分子间作用力,与分子内部的共价键相比,其强度要小得多。这种力的本质是由于分子中电子云分布的瞬时不均匀性所引起的静电相互作用。在分子间距离恰好等于它们的范德华半径之和时,范德华力达到其最大值,这个距离通常略大于分子本身的大小。在分子晶体中,范德华力是维持晶体结构稳定性的主要力量之一。这些力虽然弱,但在没有其他更强的化学键存在时,它们能够防止分子或原子间的过度接近,从而避免原子间的电子云发生重叠,这种重叠可能导致原子间的排斥力增大。层间由单质子化的咪唑分子($\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5$) $^+$ 平衡电荷。 $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)^+$ 通过其正电荷与层中的负电荷相互抵消,维持整个晶体结构的电中性。根据单晶结构的信息,层状框架结构中存在大量的“氢键活性位点”($\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5$ 、 $\text{H}_3/2\text{PO}_4$),可作为氢键供体或受体,使层间咪唑分子进一步与骨架中的 $\text{H}_3/2\text{PO}_4$ 形成弱氢键作用^[142-144]。

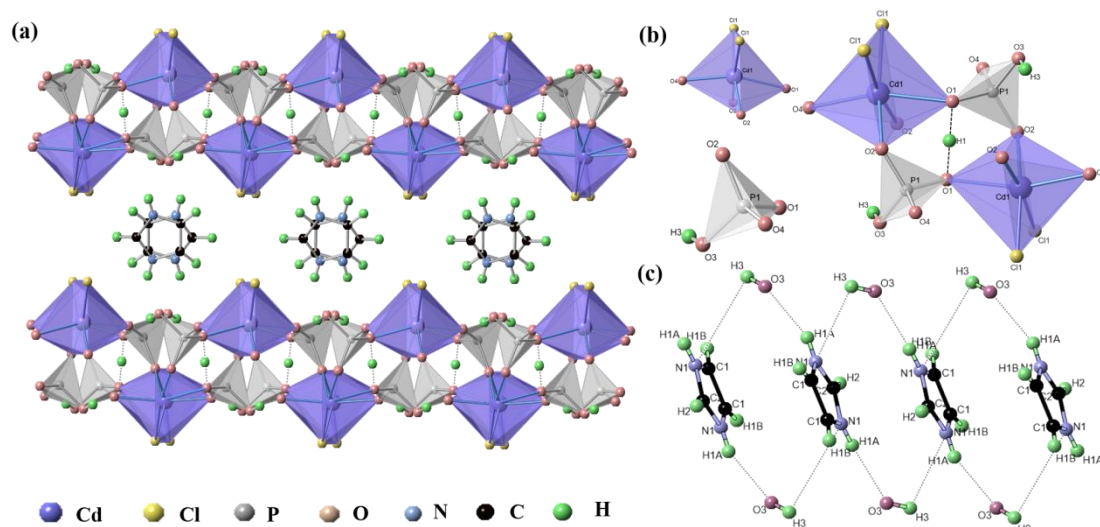


图 3-1 $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_3/2\text{PO}_4)]_2$ 晶体结构示意图

Figure 3-1 Schematic illustration of the crystal structure of $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_3/2\text{PO}_4)]_2$

该晶体以其独特的层状结构而稳定存在,这种结构赋予了其强大的分子间相互作用力,从而有效稳固了整体结构。我们清晰地观察到实验所得的 XRD 数据与晶体结构模型预测的衍射图谱之间存在着高度的一致性,这一发现有力地证明了我们的模型精准地捕捉到了晶体的真实结构(图 3-2a); 该材料即使在极端测试条件下经过长达 12 个小时的处理,该晶体的结构依然保持完好无损,这一卓越的稳定性为该材料在恶劣环境条件下的应用奠定了坚实的基础(图

3-2b)。此外, 该材料在乙醇和水溶液中也展现出了出色的稳定性能, 这一特性为其在潮湿环境下乙醇基燃料电池的应用提供了广阔的前景(图 3-2c)。

首先, 傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, 简称 FTIR)(图 3-3a)在 1101 cm^{-1} 和 1082 cm^{-1} 处出现两个峰, 分别对应 P-O-H 组的振动特性, 包括非对称和对称模式, 在 1047 cm^{-1} 和 3145 cm^{-1} 处出现的两个峰, 对应咪唑环中的 C-N 和 N-H 拉伸振动。这些特征峰的出现, 在光谱上清晰地指认了样品中的关键官能团。为了进一步验证样品在极端条件下的稳定性, 我们对经过 12 个小时极端测试条件处理的样品进行了红外光谱表征。结果显示, 样品的特征吸收峰位置没有发生改变, 这一观察结果表明, 在测试过程中并没有发生磷酸根的流失, 同时也没有出现层间质子化咪唑的泄露。这些发现证明了样品在极端条件下具有出色的结构稳定性和化学完整性。

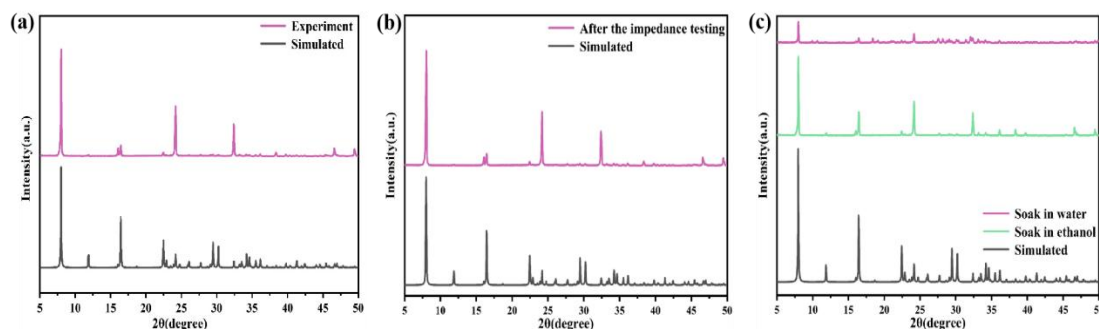


图 3-2 (a) $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$ 、(b) $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$ 在极端测试条件 (90°C 95%RH) 处理 12 小时、(c) $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$ 在乙醇和水中浸泡 36 小时的 X-射线粉末衍射(XRD)图谱

Figure 3-2 X-ray powder diffraction (XRD) patterns of (a) and (b) $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$ after exposure to extreme testing conditions (90°C , 95% relative humidity) for 12 hours, and (c) $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$ after immersion in ethanol and water for 36 hours

热重分析(Thermogravimetric Analysis, 简称 TGA)的结果进一步证实了该材料的卓越热稳定性。TG 曲线显示, 在 250°C 以下, TG 曲线显示材料的质量基本保持不变, 表明材料在此温度范围内具有良好的热稳定性, 没有发生显著的分解或挥发。当温度范围提升至 $250\text{--}300^\circ\text{C}$ 时, TG 曲线开始出现明显的下降, 表明材料开始经历质量损失。这一阶段的质量损失为 11.54 %, 与层间质子化咪唑的理论质量损失(12.33%)非常接近, 说明在此温度区间内, 质子化咪唑可能发生了分解或挥发, 但材料的主体结构仍然保持稳定。进一步升高温度至 $300\text{--}350^\circ\text{C}$ 时, TG 曲线继续下降, 质量损失为 11.54 %, 与理论预测的氯(Cl)挥发导致的质量损失(12.68 %)几乎一致。这表明在此温度区间内, 材料骨架可能开始坍塌, 氯原子挥发, 导致进一步的质量损失。DTG 曲线的峰值对应于材料分解速率最快的温度点。在 $250\text{--}300^\circ\text{C}$ 和 $300\text{--}350^\circ\text{C}$ 区间内, DTG 曲线出

现了两个明显的峰值，分别对应于质子化咪唑的分解和氯原子的挥发。这一阶段的质量损失可以归因于材料骨架的坍塌以及氯原子的挥发。这些结果表明，即使在相对较高的温度下，材料也能保持其结构的稳定性，直到达到其热分解温度^[145]。

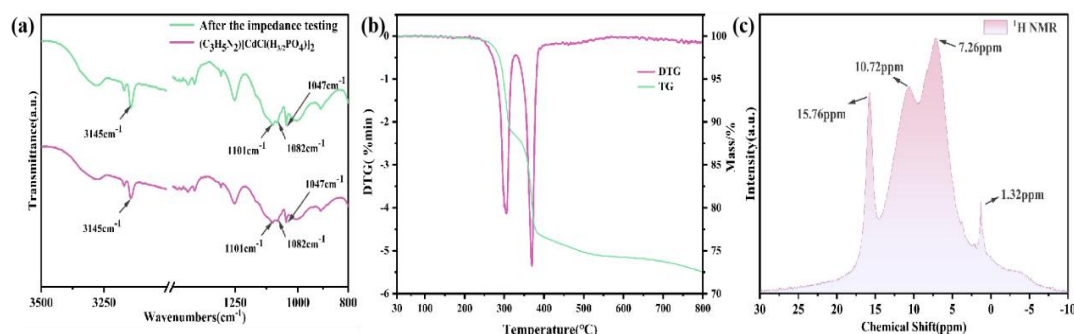


图 3-3 (a) 测试前后 $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$ 的傅里叶红外变换谱图, (b)热重谱图, (c)固态核磁氢谱

Figure 3-3 Characterization spectra of $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$: (a) Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra before and after testing, (b) thermogravimetric analysis (TGA) curves, and (c) solid-state nuclear magnetic resonance spectra of hydrogen (^1H NMR)

在核磁共振氢谱(^1H NMR)中,我们观察到一个位于 1.32 ppm 的细微肩峰,这一特征峰揭示了结构中磷酸根离子($\text{H}_{3/2}\text{PO}_4$)氢原子的存在。磷酸根离子的氢原子由于其处于相对屏蔽的环境中,因此其化学位移显示为较低的 ppm 值,这是由于磷酸根的氧原子对氢原子产生了较强的电子屏蔽效应。在 7.26 ppm、10.72 ppm 和 15.76 ppm 处,我们注意到一系列信号峰的出现,这些峰对应于层间质子化咪唑中的不同类型的氢原子。具体而言,这些峰分别代表了双键碳氢(C-H)、碳氢(C-H)和氮氢(N-H)的化学位移。这些化学位移值反映了咪唑环上氢原子所处的独特化学环境。其中,较高的 ppm 值通常表明它们邻近电负性较强的原子。例如,氮氢(N-H)键由于氮原子的电负性较高,通常会导致氢原子的化学位移向更高场移动,即向更高的 ppm 值移动。这种电子效应在质子化咪唑的结构中尤为显著,因为氮原子上的正电荷进一步增强了对邻近氢原子的电子吸引作用。

此外本研究对样品在两种不同温度条件(30 °C和 65 °C)下进行了水吸附和解析行为的系统评估。图(a-c)详细展示了材料在上述温度下的水吸附(Absorption)和解吸(Desorption)等温线。观察结果表明,在两种温度条件下,随着相对压力的逐步增加,材料的吸附量呈现相应的增长趋势。特别值得注意的是,当温度从 30 °C升高至 65 °C时,材料的吸附水量从 2.58 mg/g 显著提升至 3.07 mg/g。随着温度的升高,吸水量也随之升高。这些数据明确指出,材料展现出显著的水吸附和解吸性能。

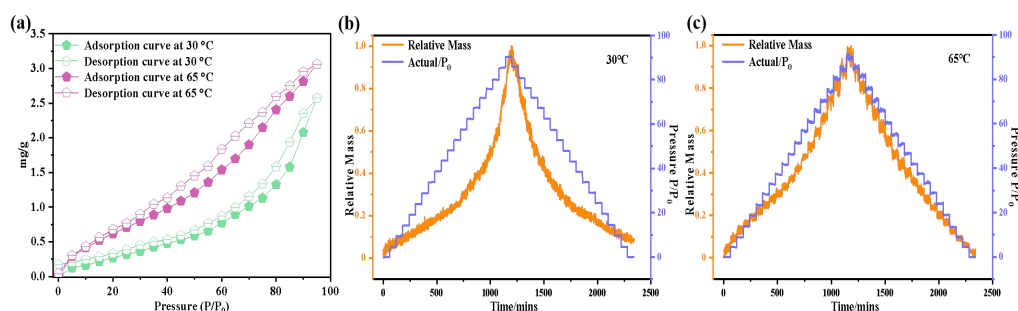


图 3-4 (a)在 30 °C、65 °C条件下 $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$ 随水吸附和解吸等温线, (b) 30 °C 下的吸附/解吸循环曲线,(c) 65 °C 下的吸附/解吸循环曲线

Figure 3-4 (a) Water adsorption and desorption isotherms of $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$ at 30 °C and 65 °C, (b) adsorption/desorption cycling curves at 30 °C, and (c) adsorption/desorption cycling curves at 65 °C

3.3.2 质子传导性能表征

通过水热合成法制备的 $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$ 晶体结构中含有大量的活泼氢质子, 这些质子基团在质子传导过程中起到关键作用。由于氢质子的迁移是质子导电的基本原理, 因此, 丰富的氢质子基团为质子的有效传导提供了可能。并且结构中还存在一个完整的氢键网络以传递质子, 这个网络对于质子的传递至关重要。氢键可以作为质子跳跃的桥梁, 使得质子能够在晶体结构中快速迁移, 从而提高质子导电性能。同时, 该晶体在结构上表现出良好的稳定性, 这对于质子导体材料来说是一个重要的优势。结构的稳定性意味着在质子传导过程中, 晶体结构不易发生破坏, 从而保证了质子导电性能的持久性和可靠性。在实际应用中具有良好的应用前景。对此, 我们对该材料的质子传导性能及燃料电池的应用展开了系统性的研究。

如图 3-5(a-b)亲水性测试的结果表明, 该材料展现出了优异的亲水性能。在仅仅 1 s 的时间内, 其水接触角就减小至 16° 以下。这一数据强有力地证明了材料对水的快速吸附能力和极高的亲水性, 这对于其在诸如质子传导等需要高效水管理的应用领域中具有重要的意义。图 3-5c 展示了在 30 °C、65 °C 条件下升湿度的质子电导率图。在 30 °C 条件下随着湿度从 40% RH 提升到 95% RH 质子电导率从 $1.26 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升到了 $2.61 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 在 65 °C 条件下随着湿度从 40% RH 提升到 95% RH 质子电导率从 $7.39 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升到了 $2.56 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。随着湿度的升高, 材料的吸水性能也随之升高, 质子电导率有 1 个数量级的提升, 这对于开发高性能的质子传导材料具有重要意义。

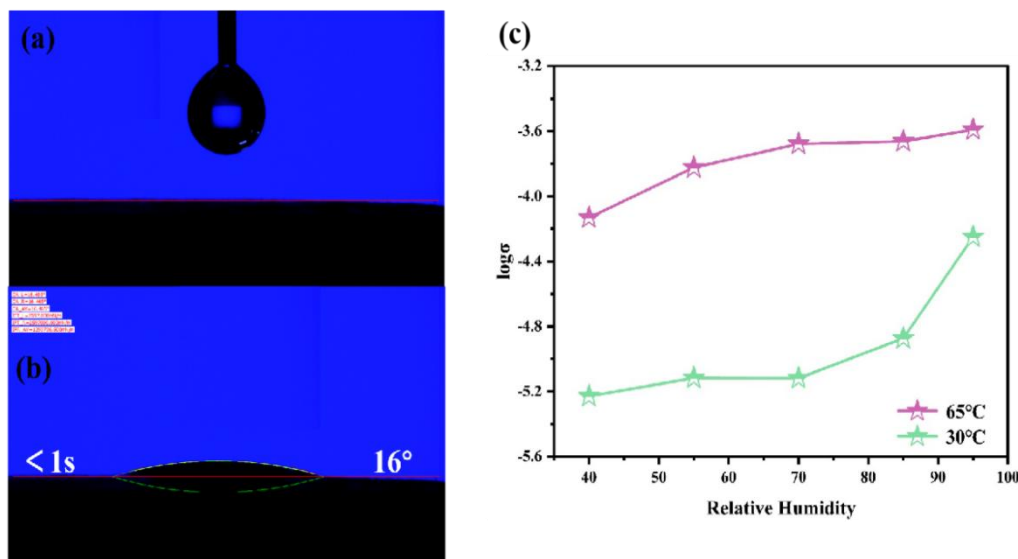


图 3-5(a-b) $(C_3N_2H_5)[CdCl(H_{3/2}PO_4)]_2$ 的亲水性测试图, (c) $(C_3N_2H_5)[CdCl(H_{3/2}PO_4)]_2$ 在 $30^\circ C$ 、 $65^\circ C$ 条件下升湿度的质子电导率图

Figure 3-5 (a-b) Hydrophilicity test images of $(C_3N_2H_5)[CdCl(H_{3/2}PO_4)]_2$, (c) Proton conductivity plots of $(C_3N_2H_5)[CdCl(H_{3/2}PO_4)]_2$ at $30^\circ C$ and $65^\circ C$ under increasing humidity

3.3.3 质子传导机制的研究

同时,我们还研究了该材料在 55% RH 和 95% RH 条件下质子传导机制: 主客体协同作用实现质子有效传递。如图 3-6(a)在 55% RH 条件下,通过骨架中的 $H_{3/2}PO_4$ (主体)与层间的质子化咪唑(客体)协同作用,进行质子的传递^[134],其中 $H_3-O_3 \cdots H_1A$ 氢键距离为 $2.157 \text{ \AA}$, $H_1A-N_1 \cdots H_3$ 氢键距离为 $3.220 \text{ \AA}$,这些距离均符合氢键进行质子传递的有效范围内。当湿度升高到 95%时,通过骨架中的 $H_{3/2}PO_4$ (主体)与层间的质子化咪唑、水(客体)共同参与质子的传递,构建更加完善的氢键网络,缩短了质子传导的距离,从而使质子以较低的活化能进行传递^[146-149]。通过图 3-6(c)活化能拟合数据也可以看出,随着湿度的升高,氢键网络的构建逐渐完整,活化能也随之降低。湿度从 55% 提升到 95%,活化能从 0.38 eV 降低到了 0.29 eV 。整个质子传导过程均符合质子跳跃机制,这证实了材料在不同湿度条件下均能构建有效的氢键网络以传递质子,并且随着湿度的升高,氢键网络的构建逐渐趋于完美。在 $90^\circ C$ 55% RH 条件下质子电导率达到了 $8.61 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,在 $90^\circ C$ 95% RH 条件下具有超高的稳定的本征质子电导率 $2.57 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,这些结果表明,该材料不仅在低湿条件下表现出良好的质子传导性能,而且在高湿条件下具有卓越的质子传导能力和稳定性,为其在质子传导领域的应用提供了坚实的基础。

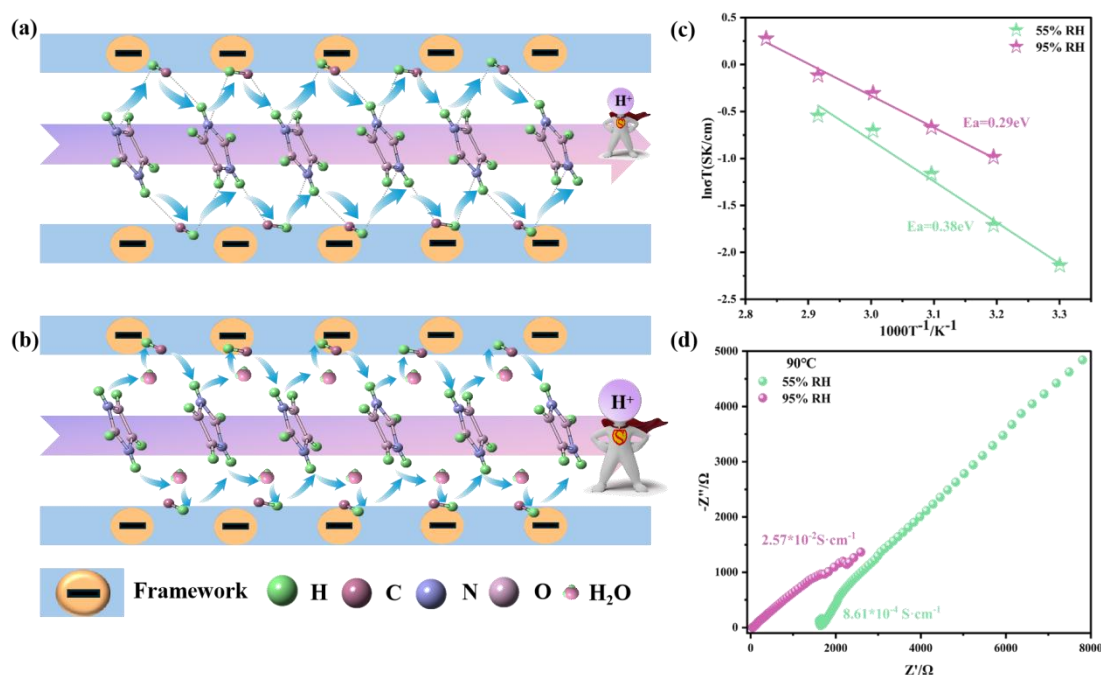


图 3-6 $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$ (a)在 55% RH 条件下的质子传导示意图,(b)在 95% RH 条件下的质子传导示意图,(c)在 55% RH、95% RH 条件下活化能拟合图, (d)在 90 °C条件下 55% RH、95% RH 两个湿度条件下的阻抗对比图

Figure 3-6 Proton conduction mechanisms of $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$ under different conditions:

(a) schematic illustration of proton conduction at 55% relative humidity (RH), (b) schematic illustration of proton conduction at 95% RH, (c) activation energy fitting plots at 55% RH and 95% RH, (d) impedance comparison at 90 °C under 55% RH and 95% RH conditions

此外，我们对材料在 55% RH、95% RH 这两个湿度条件进行的系统的阻抗测试，如图 3-7(a-c)所示，在 55% RH 湿度条件下，温度从 30 °C 提升到 90 °C 质子电导率从 $2.40 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 提升到了 $8.37 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，质子电导率有一个数量级的提升，这表明在适度湿度条件下，温度的升高能够有效促进材料的质子传导性能；在 95% RH 条件下，温度从 30 °C 升高到 90 °C，质子电导率从 $2.56 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 提升到了 $2.57 \times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，质子电导率有 2 个数量级的提升，这一结果突显了在高湿度环境下，材料的质子传导能力得到了极大的增强。

同时，我们对样品进行了严格的稳定性测试，以评估其在极端条件下的性能持久性。如图 3-7(d)所示，该材料在持续 12 个小时的极端测试条件下，其质子电导率没有损失。这一卓越的稳定性结果表明，材料能够承受严苛的操作环境，而不会牺牲其关键的质子传导能力。这种稳定性对于材料在实际应用中的可靠性至关重要，特别是在那些要求长期连续运行和耐久性的应用场合，例如燃料电池和传感器等。该材料在极端条件下依然能够保持其质子电导率，这一特性不仅证明了其结构的稳健性，也预示着其在高性能质子传导材料领域的巨大潜力。通过系统的稳定性测试，我们验证了该材料在极端条件下的出色稳定

性，为其在质子传导相关技术中的应用奠定了坚实的基础。这一发现进一步增强了我们对材料未来应用前景的信心，并为后续的研究和开发工作提供了重要的参考依据。

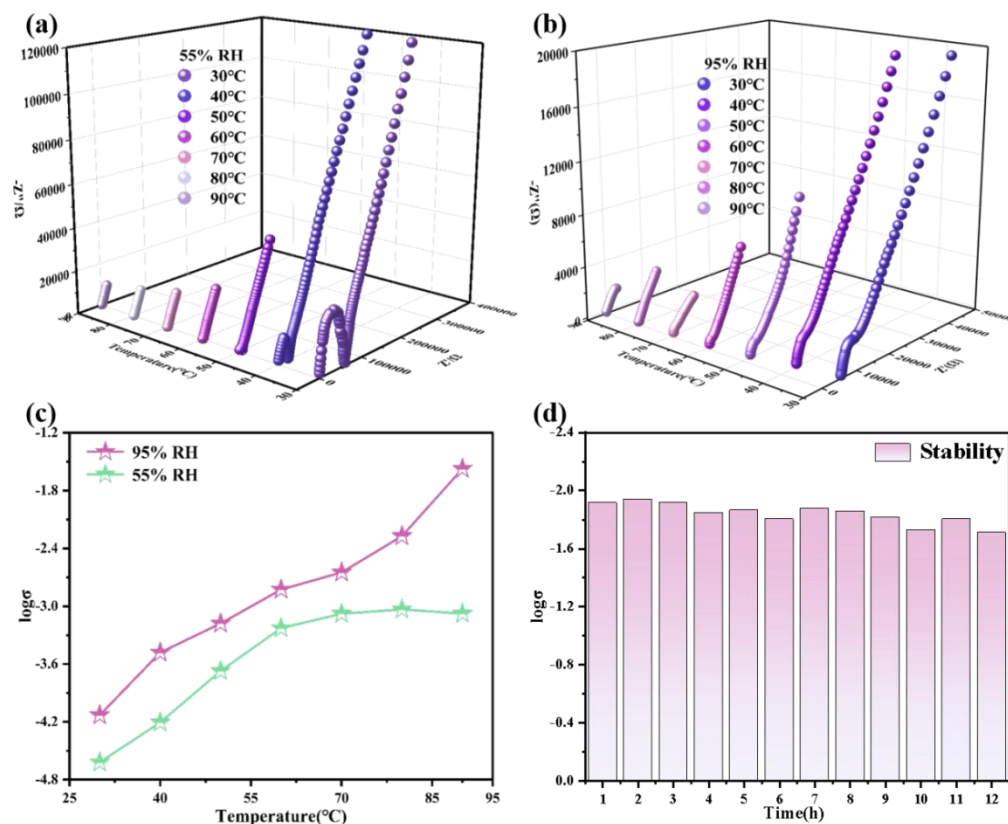


图 3-7(a-b) $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$ 在 55% RH 和 95% RH 条件下升温的阻抗图，(c) $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$ 在 55% RH 和 95% RH 条件下升温的质子电导率对比图，(d) 在极端测试条件（90 °C 95% RH）下测试 12 个小时的质子电导率稳定性图

Figure 3-7 (a-b) Impedance spectra of $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$ as a function of temperature under 55% relative humidity (RH) and 95% RH conditions, (c) comparison of proton conductivity of $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$ as a function of temperature under 55% RH and 95% RH conditions, (d) proton conductivity stability of $(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$ tested for 12 hours under extreme conditions (90 °C 95% RH)

为了证明该材料在无水环境下依然能够展示质子传导性能，我们进行了低温条件下的阻抗测试，当温度降到 0 °C 以下时，水分子被冻结，从而在实验过程中排除了水分子对质子传导的潜在影响，如图 3-8(a-b) 随着温度从 -20 °C 逐渐升高至 0 °C，材料的质子电导率从 $2.55 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升到 $1.12 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这一实验结果不仅证实了该材料在无水条件下的质子传导能力，而且揭示了其在低温环境下依然能够保持一定的质子传导性能。这种性能对于在极端环境条件下应用的质子传导材料来说尤为重要，因为它表明该材料即使在水分子无法参与质子传导的情况下，也能够通过其内在的质子传导机制有效地传输质子。随着温度的升高，质子电导率的提升进一步证明了温度对该材料质子传导性能的积极

影响。这可能是因为随着温度的升高，材料内部的分子运动增强，从而促进了质子的迁移和传导。这些发现为该材料在无水或低温条件下的应用提供了有力的实验依据，进一步拓宽了其潜在的应用领域，特别是在那些对环境湿度和温度有特殊需求的场景中。

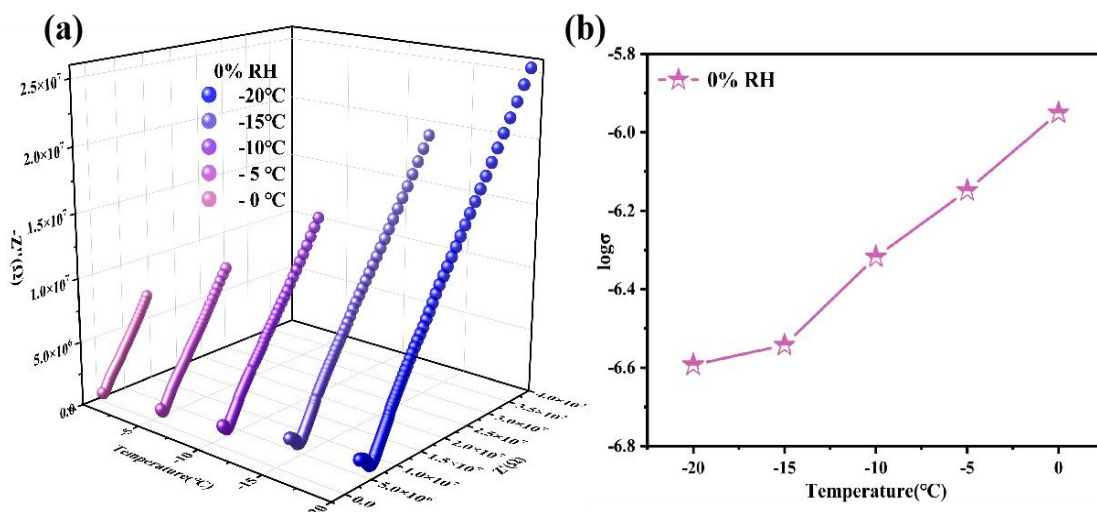


图 3-8 (C₃N₂H₅)[CdCl(H_{3/2}PO₄)₂] 在 -20 °C-0 °C 的 (a) 阻抗图谱, (b) 质子电导率图
Figure 3-8: (a) Impedance spectra and (b) proton conductivity of (C₃N₂H₅)[CdCl(H_{3/2}PO₄)₂] in the temperature range of -20 °C to 0 °C

3.3.4 燃料电池性能的研究

我们将该材料组装到实际应用的燃料电池中，燃料电池示意如图 3-8(a), 由 Pt/C 作为电极，本体系的材料加入 1% 的 PVDF 作为粘合剂（其影响可以忽略不计）组成质子交换膜, 构成夹层电池结构。进行电池性能测试，在测试过程中不添加任何有利于质子传递的无机酸（硫酸、磷酸等）、聚合物（聚苯并咪唑、全氟磺酸等），该燃料电池展现了高达 $104 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的功率密度（图 3-8(b)），这一性能指标在当前的研究领域中属于较高水平（图 3-8(c)）。图 3-8(d-g) 为该材料的表面和截面的扫描电镜图。通过宏观拍摄可以看出 PEM 表面光滑致密，均匀柔韧。通过扫描电镜观察了其微观形态。图 3-8 d-e 在低倍镜下，呈现出光滑、整齐的表面，在高倍镜下，晶体颗粒均匀分布其中。图 3-8 f-g 展现了膜的截面，截面是通过液氮脆断的方式制取，同样的分布均匀，厚度达到了微米级，约为 80 微米。

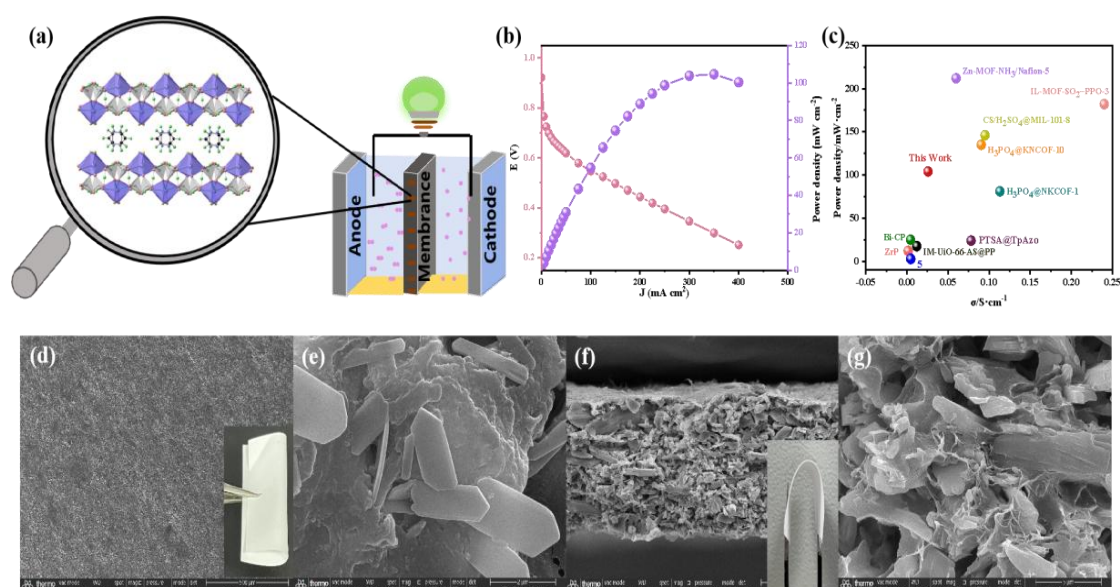


图 3-8(a)将 $(C_3N_2H_5)[CdCl(H_{3/2}PO_4)]_2$ 组装到质子交换膜燃料电池中的示意图, (b)电化学电池在不同电流密度下的电压和功率密度的变化, (c)功率密度和质子电导率对比图, (d-e)质子交换膜的表面、(f-g)质子交换膜的截面扫描电子显微镜图

Figure 3-8 (a) Schematic illustration of the assembly of $(C_3N_2H_5)[CdCl(H_{3/2}PO_4)]_2$ into a proton exchange membrane fuel cell.(b) Voltage and power density variations of the electrochemical cell at different current densities, (c) Comparison of power density and proton conductivity, (d) and (e) Surface scanning electron microscopy (SEM) images of the proton exchange membrane, (f) and (g) Cross-sectional SEM images of the proton exchange membrane

近年来晶态材料在高温高湿条件下组装成质子交换膜燃料电池的研究成果斐然,处于行业领先水平,充分展现了该领域在材料科学与能源应用中的卓越进展^[96, 150-154]。例如,张振杰等人的课题组报道了共价有机框架在氢燃料电池中的应用该研究通过结合 COFs 的内在质子传导特性和外在的氢键网络,成功开发出一种高性能的质子交换膜材料,为氢燃料电池的广泛应用提供了新的可能性。 $H_3PO_4@NKCOF-1$ 膜的最大功率密度为 81 mW/cm^2 这种材料不仅在质子传导率和机械性能上表现出色,而且在成本效益和环境友好性方面也具有优势,为未来开发新型高效、低成本的质子传导材料提供了重要的参考和启示。如表 3-4 列举了近年来晶态材料在质子交换膜燃料电池领域的应用。

表 3-4 晶态材料组装成质子交换膜燃料电池的质子电导率及功率密度对比表格

材料	功率密度 mW/cm^2	T(°C)	$\sigma(\text{S/cm})$	T/RH (°C/%)	E_a (eV)	Ref
$(C_3N_2H_5)[CdCl(H_{3/2}PO_4)]_2$	104	90	2.57×10^{-2}	90/95	0.29	This work
ZrP	12	180	1.45×10^{-3}	180	0.26	[63]

续表 3-4

材料	功率密度 mW/cm ²	T(°C)	σ (S/cm)	T/RH (°C/%)	E_a (eV)	Ref
H ₃ PO ₄ @ NKCOF-1	81	60	1.13×10^{-1}	80/98	0.14	[155]
H ₃ PO ₄ @ KNCOF-10	135	60	9.04×10^{-2}	80/90	0.06	[156]
IM-UiO-66-AS@ PP	17.5	80	1.19×10^{-2}	80/98	0.32	[157]
IL-MOF-SO ₂ -PPO-3	182	70	2.40×10^{-1}	70/98	0.39	[158]
Zn-MOF-NH ₃ / Nafion-5	212	60	5.98×10^{-2}	95/100	0.099	[159]
CS/H ₂ SO ₄ @ MIL-101-8	146	80	9.50×10^{-2}	100/100	0.18	[160]
Bi-CP	25	80	4.40×10^{-3}	90/100	0.29	[161]
5	2.8	120	4.60×10^{-3}	150	0.53	[162]
PTSA@TpAzo	24	60	7.80×10^{-2}	80/95	0.11	[163]

3.4 本章小结

这一成果不仅证明了所开发材料本身具有优异的质子传导能力,而且也展示了其在燃料电池应用中的巨大潜力。该材料的高质子导电性能表现可能源于其独特的结构特性,如有效的氢键网络和较多的活泼氢质子基团等,这些特性共同促进了质子的快速传递。此外,在质子交换膜燃料电池的应用上,不依赖于传统的无机酸和聚合物,意味着该材料可能在成本效益和环境友好性方面具有优势。这项研究不仅在实验室条件下展示了材料的优异性能,而且通过将其应用于燃料电池器件,进一步证明了其在实际应用中的潜力和价值。这一成果为未来开发新型高效、低成本的质子传导材料提供了重要的参考和启示。

第四章 基于 MOF-808 金属节点原位后修饰策略探究质子传导提升的机理

4.1 引言

离子液体由阴阳离子组成，在室温或者接近室温的条件下，呈现液态的一种盐，它的阴阳离子都含有丰富的活泼氢质子基团，具有良好的化学稳定性，环境友好，被称为“绿色溶剂”，可设计性强，可以通过改变阴阳离子种类来调节质子电导率。离子液体在质子传导材料，燃料电池、电化学传感以及电致变色等领域具有广泛的应用前景。金属有机框架(MOFs)是一种多孔材料，因其高比表面积、可调控的孔道结构以及多样的化学组成，成为研究质子传导的热点。研究表明，通过在 MOFs 中引入特定的促进质子传导的基团，可以显著提高其质子传导性能^[164-168]。在先前的学术探索中，研究人员通过将离子液体物理灌输到金属有机框架(MOF)的孔道中来增强质子传导效果^[169-184]。然而，这种方法在面对温度和湿度的升高时，会遭遇离子液体泄露的问题，这在质子交换膜燃料电池的应用中尤为突出。这不仅影响了电池的性能，还可能对环境造成污染。离子液体因其独特的物理化学性质，在短期内能够显著提升质子传导性。然而，离子液体在长期应用中的稳定性和可靠性仍然是一个技术挑战，需要进一步的研究和解决。

本研究致力于通过一种创新的方法来增强离子液体的稳定性，即利用离子液体取代与金属锆结合的甲酸位点，以此策略来加固离子液体在孔道中的锚定，从而提升其在长期应用中的稳定性^[185-191]。通过这种巧妙的分子设计，实现了离子液体在质子传导材料中的持久性和可靠性，为质子传导技术的发展开辟新的道路。为此，在本项研究中，我们精心挑选了三种具有不同阳离子的离子液体：1-甲基咪唑磷酸氢盐、1-丙基-3-甲基咪唑磷酸氢盐和 1-丙基磺酸-3-甲基咪唑磷酸氢盐分别取代 Zr 的位点。通过改变阳离子的种类，我们深入研究了它们对质子传导性能的具体影响。引入这些离子液体后，我们注意到质子传导机制发生了显著的转变。在 MOF-808 中，原本的质子传导机制遵循的是 Vehicle 机制，其活化能(E_a)大于 0.4 eV。然而，随着离子液体的引入，我们在 MOF-808 的孔道中构建了一个高效的质子运输网络，这一变化极大地促进了质子的传导。质子传导机制因此转变为 Grotthuss 机制，其活化能低于 0.4 eV。这种机制的转变对于深入理解和优化质子传导材料的性能具有重要意义。此外，我们还发现，随着阳离子中活泼氢质子基团数量的增加，质子电导率也呈现出数量级的变化。特别是在含有较多活泼氢质子基团的 1-丙基磺酸-3-甲基咪

唑磷酸氢盐离子液体中, 质子电导率达到了 $3.19 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 这一数值远高于另外两种离子液体。这些发现为我们提供了优化质子传导材料设计的新思路, 即通过调整阳离子的种类和结构来调控质子电导率, 从而实现对材料性能的精确调控。我们针对在晶态质子导体材料性能调节过程中, 对于金属中心节点部分的设计、调节仍然是被严重忽视的环节的问题。我们通过系统合成和筛选得到同时具备优异结构稳定性和金属活性位点的晶体化合物作为待修饰的基底材料。利用金属节点原位后修饰技术, 将富质子的官能基团配位连接至金属位点, 可精确地对结构中的金属中心进行功能化和富质子化的后修饰。最终实现了晶体结构的有序质子化修饰, 不仅提高了材料在宽温域范围内的质子导电性能, 更为进一步设计高稳定性、高质子导电性的材料提供了新的路径^[192-198]。

4.2 实验部分

4.2.1 实验试剂

表 4-1 主要的实验药品和试剂

药品名称	纯度	生产厂家
均苯三酸	98%	阿拉丁试剂(上海)有限公司
N,N-二甲基甲酰胺	99.8%	阿拉丁试剂(上海)有限公司
甲酸	≥99%	阿拉丁试剂(上海)有限公司
氧氯化锆 (八水)	99.9%	麦克林生化科技股份有限公司
丙酮	AR	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	≥99.9%	阿拉丁试剂(上海)有限公司
1-甲基咪唑磷酸氢盐	98%	青岛奥力新科材料科技有限公司
1-丙基-3-甲基咪唑磷酸氢盐	98%	青岛奥力新科材料科技有限公司
1-丙基磺酸-3-甲基咪唑磷酸氢盐	98%	青岛奥力新科材料科技有限公司
1-丙基磺酸-3-甲基咪唑硫酸氢盐	98%	青岛奥力新科材料科技有限公司

4.2.2 实验仪器

表 4-2 主要的实验仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
X-射线衍射仪	D8FOUS	德国布鲁克公司
傅里叶红外变换红外光谱	Nicolet Is50	英国 Thermo Fisher Scientific 公司
智能磁力搅拌器	B13-3	上海司乐仪器

仪器名称	仪器型号	生产厂家
X-射线光电子能谱	赛默飞 Nexs	英国 Thermo Fisher Scientific 公司
全自动比表面及孔隙度分析仪	ASAP 2460	美国麦克默瑞提克公司
油浴锅	HH-WO-5L	巩义予华仪器有限责任公司
扫描电子显微镜	蔡司 Sigma300	德国卡尔蔡司公司
电热恒温鼓风干燥箱	DHG-9036Y	上海精宏实验设备有限公司
电子天平	PR124ZH/E	奥豪斯仪器有限公司
超纯水机	Basic-Q15	上海和泰仪器有限公司
电化学工作站	DH-7001	江苏东华分析仪器有限公司
可编程温湿度控制器	DN-50C	浙江戴纳自动化技术有限公司
压片机	PC-3S	天津津拓仪器科技有限公司
超声波清洗机	KH3200	昆山禾创超声仪器有限公司

4.2.3 MOF-808 的合成

合成 MOF-808,实验药品及试剂见表 4-1, 在室温条件下溶解反应物, 将 1.49 g 的均苯三酸(H_3BTC)完全溶解于 128 mL N,N -二甲基甲酰胺(DMF)中搅拌均匀; 然后取 2.16 g 氧氯化锆(八水) ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)完全溶解于 133 mL 甲酸中搅拌均匀, 然后将上述两种溶液混合于一个 500 mL 的大玻璃罐中, 在 110 °C 条件下加热搅拌 48 小时进行反应, 反应完成后, 将反应混合物冷却至室温, 通过离心的方式, 分离出下层的沉淀物, 然后将下层沉淀加入 250 mL DMF 中, 置于 110 °C 的油浴中搅拌过夜(至少 8 小时), 以去除杂质并进一步纯化产物, 再次通过离心的方式分离出沉淀物。再次取出下层沉淀加入 250 mL 丙酮中, 在 80 °C 的油浴中下搅拌过夜(至少 8 小时), 再次通过离心的方式分离出沉淀物取出下层白色沉淀, 将经过洗涤和纯化的沉淀物在 80 °C 的烘箱中干燥, 直至完全去除溶剂。干燥后的产物即为合成的 MOF-808。

4.2.4 $MImH_2PO_4@MOF-808$ 的合成

准确称取 0.2 g 的 1-甲基咪唑磷酸氢盐($MImH_2PO_4$)加入到 40 mL 无水乙醇中, 将其置于 80 °C 的油浴锅中, 同时进行搅拌, 加速溶解, 确保溶质均匀分散在溶剂中。当 $MImH_2PO_4$ 全部溶解后, 加入 0.2 g 的 MOF-808, 在 80 °C 条件下加热搅拌 48 h, 通过离心的方式分离出沉淀物取出下层白色沉淀, 最后用无水乙醇洗涤三次, 在 80 °C 的烘箱中干燥 10 分钟, 去除表面的乙醇分子, 然后放入

80 °C的真空烘箱中真空干燥 8 小时，然后在 120 °C条件下活化 24 小时，得到 $\text{MImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 白色固体粉末，研磨使用^[177]。

4.2.5 $\text{PMImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 的合成

准确称取 0.2 g 的 1-丙基-3-甲基咪唑磷酸氢盐($\text{PMImH}_2\text{PO}_4$)加入到 40 mL 无水乙醇中，搅拌至溶解，确保溶质均匀分散在溶剂中。当 $\text{PMImH}_2\text{PO}_4$ 全部溶解后，加入 0.2 g 的 MOF-808，在 80 °C条件下加热搅拌 48 h，通过离心的方式分离出沉淀物取出下层白色沉淀，最后用无水乙醇洗涤三次，在 80 °C的烘箱中干燥 10 分钟，去除表面的乙醇分子，然后放入 80 °C的真空烘箱中真空干燥 8 小时，然后在 120 °C条件下活化 24 小时，得到 $\text{PMImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 白色固体粉末，研磨使用^[177]。

4.2.6 $\text{PSO}_3\text{MImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 的合成

准确称取 0.2 g 的 1-丙基磺酸-3-甲基咪唑磷酸氢盐($\text{PSO}_3\text{MImH}_2\text{PO}_4$)加入到 40 mL 无水乙醇中，搅拌至溶解，确保溶质均匀分散在溶剂中。当 $\text{PSO}_3\text{MImH}_2\text{PO}_4$ 全部溶解后，加入 0.2 g 的 MOF-808，在 80 °C条件下加热搅拌 48 h，通过离心的方式分离出沉淀物取出下层白色沉淀，最后用无水乙醇洗涤三次，在 80 °C的烘箱中干燥 10 分钟，去除表面的乙醇分子，然后放入 80 °C的真空烘箱中真空干燥 8 小时，然后在 120 °C条件下活化 24 小时，得到 $\text{PSO}_3\text{MImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 白色固体粉末，研磨使用^[177]。

4.2.7 $\text{PSO}_3\text{MImHSO}_4@\text{MOF-808}$ 的合成

准确称取 0.2 g 的 1-丙基磺酸-3-甲基咪唑硫酸氢盐($\text{PSO}_3\text{MImHSO}_4$)加入到 40 mL 无水乙醇中，搅拌至溶解，确保溶质均匀分散在溶剂中。当 $\text{PSO}_3\text{MImHSO}_4$ 全部溶解后，加入 0.2 g 的 MOF-808，在 80 °C条件下加热搅拌 48 h，通过离心的方式分离出沉淀物取出下层白色沉淀，最后用无水乙醇洗涤三次，在 80 °C的烘箱中干燥 10 分钟，去除表面的乙醇分子，然后放入 80 °C的真空烘箱中真空干燥 8 小时，然后在 120 °C条件下活化 24 小时，得到 $\text{PSO}_3\text{MImHSO}_4@\text{MOF-808}$ 白色固体粉末，研磨使用^[177]。

4.2.8 MOF-808、 $\text{MImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 等材料的质子电导率测试

首先, 将样品在 0.5 N 压力下持续 1 min 形成直径为 3 mm、厚度在 1-2 mm 之间的小圆柱体。随后将压成片的小圆柱体分别放在一个可编程温湿度控制器中进行升温处理, 测试条件分别为 30 °C 95% RH、40 °C 95% RH 、50 °C 95% RH、60 °C 95% RH、70 °C 95% RH、80 °C 95% RH。使用交流电(AC)电化学阻抗谱评估材料的质子电导率(σ)。在每个温度条件下, 我们让样品平衡 1-3 小时, 以确保实验数据的准确性, 然后进行 3-4 次测试以减小误差。最后在 80 °C 95% RH 条件下保持 12 个小时, 进行质子电导率的稳定性评估。

质子电导率及活化能的计算同第二章, 公式(2-1)、(2-2)。

4.2.9 稳定性测试

将 MOF-808 、 MImH₂PO₄@MOF-808 、 PMImH₂PO₄@MOF-808 、 PSO₃MImH₂PO₄@MOF-808 在水、乙醇溶液中浸泡 36 个小时, 然后静置、沉降、过滤、烘干; 同时把这四个样品放入恒温恒湿箱中, 在 80 °C 95% RH 条件下处理 12 小时, 处理完成后, 对所有的样品进行 X-射线衍射测试, 以评估其结构稳定性。

4.3 结果与讨论

4.3.1 材料的结构和稳定性表征

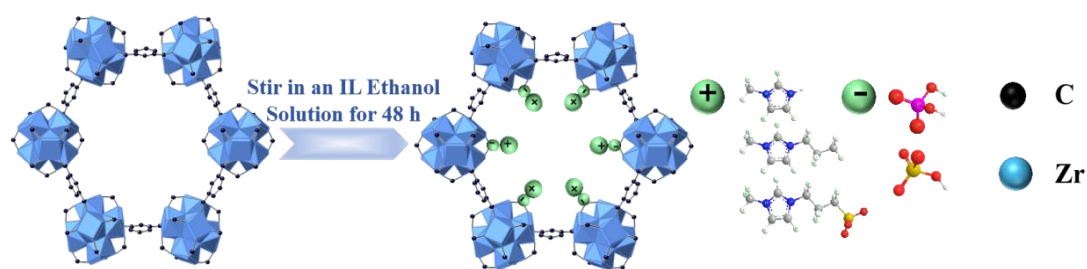


图 4-1 MOF-808 接枝离子液体的实验示意图

Figure 4-1 Schematic illustration of the grafting of ionic liquid onto MOF-808

首先, 本研究根据前人的文献通过水热合成法成功制备了 MOF-808。并通过溶剂辅助配体合成法(Solvent-Assisted Ligand Incorporation, SALI)成功实现了有效构筑具有理想功能的晶态框架结构。我们通过 SALI 法对金属节点进行原位功能化后修饰处理, 将 MOF-808 中与金属中心锆(Zr)相连的甲酸分子用离子液体中的阴离子取代, 阳离子在孔道中形成质子传导的氢键网络, 进行质子传导。

在这里我们精心挑选了以下四种离子液体: 1-甲基咪唑磷酸氢盐、1-丙基-3-甲基咪唑磷酸氢盐、1-丙基磺酸-3-甲基咪唑磷酸氢盐、1-丙基磺酸-3-甲基咪唑硫

酸氢盐,通过调节离子液体中阴阳离子的种类,深入探究了阴阳离子对质子传导的影响。如图 4-1 所示离子液体中的阴离子(如磷酸氢根离子(H_2PO_4^-))通过配体交换反应,取代了 MOF-808 中与锆(Zr)配位的甲酸分子(HCOO^-),离子液体中的阳离子(如 1-丙基磺酸-3-甲基咪唑阳离子)进入 MOF-808 的孔道中,通过静电作用稳定在孔道中,形成质子传导的氢键网络。

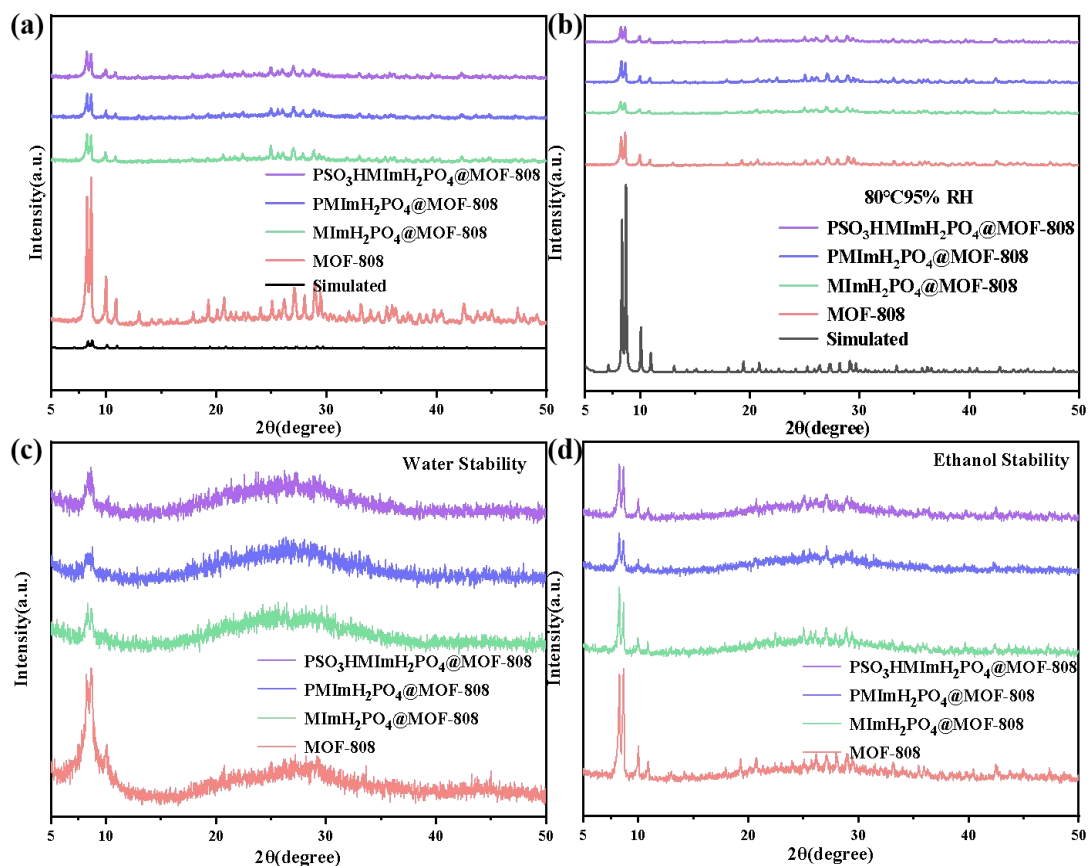


图 4-2 MOF-808、MImH₂PO₄@MOF-808、PMImH₂PO₄@MOF-808、PSO₃MImH₂PO₄@MOF-808 四个样品的(a)实验与理论值 XRD 对比图, (b)在极端测试条件下处理 12 小时后的 XRD 图, (c)四种样品在水溶液中浸泡 36 小时的 XRD 图, (d)在乙醇溶液中浸泡 36 小时的 XRD 图

Figure 4-2 X-ray diffraction (XRD) patterns of four samples: (a) Comparison of experimental and theoretical XRD values for MOF-808, MImH₂PO₄@MOF-808, PMImH₂PO₄@MOF-808, and PSO₃MImH₂PO₄@MOF-808, (b) XRD patterns of the four samples after treatment under extreme testing conditions for 12 hours, (c) XRD patterns of the four samples after soaking in water for 36 hours, (d) XRD patterns of the four samples after soaking in ethanol for 36 hours

为了实现将金属节点中心引入到结构中氢键网络系统的构建和调控之中。通过 SALI 法对 MOF-808 进行功能化处理, 我们不仅实现了对 MOFs 结构的精确调控, 还为其在能源存储、催化、传感等领域的应用提供了新的可能性。这种方法为 MOFs 的进一步研究和开发提供了重要的理论和技术支持^[199]。经过 X 射线

衍射(XRD)测试, 我们依据文献精心制备的金属有机框架材料 MOF-808 成功合成。其独特的晶体结构在 XRD 图谱中呈现出清晰且特征鲜明的衍射峰, 完美地契合了理论计算值。进一步采用 SALI 法对样品进行处理后, 结果显示, 该方法并未对 MOF-808 原有的晶体结构造成任何破坏, 并且与 MOF-808 具有同等的稳定性(图 4-2a)。在后续的性能测试中, 样品在高温高湿的极端条件下持续处理 12 小时(图 4-2b), 以及在乙醇、水溶液中长时间浸泡 36 小时后(图 4-2c-d), 其内部的晶体结构依然保持完整, 未出现任何坍塌或变形的现象。这一系列实验结果表明, MOF-808 材料不仅在合成过程中表现出高度的可控性, 还在复杂的环境条件下展现出卓越的稳定性, 为后续的应用研究奠定基础。

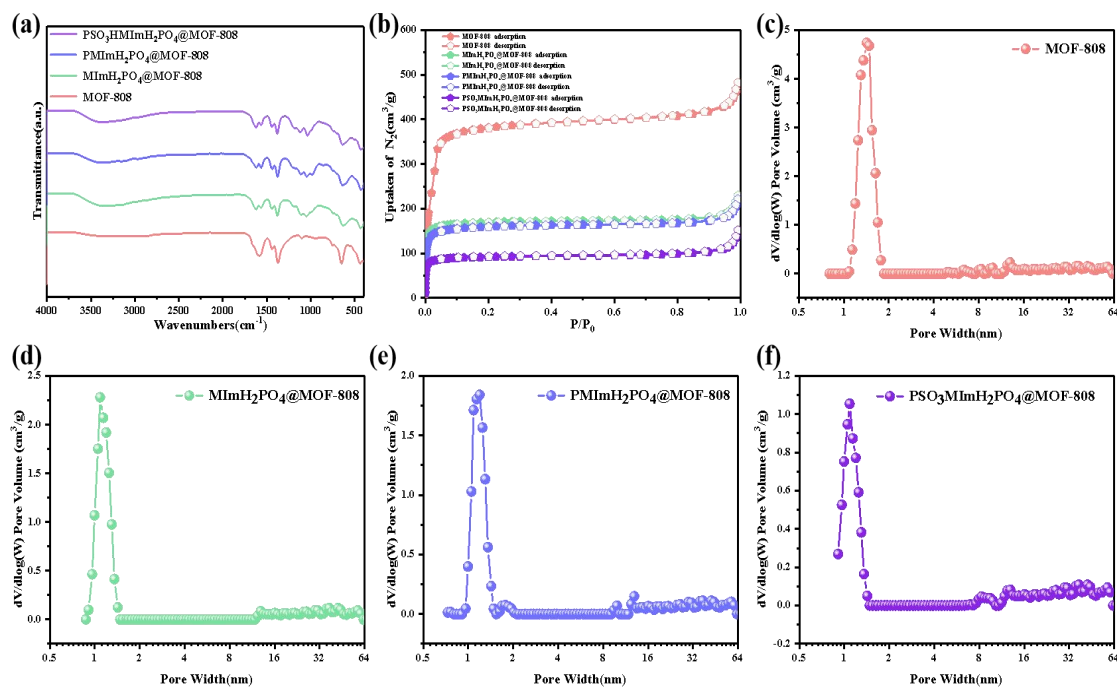


图 4-3 MOF-808、MImH₂PO₄@MOF-808、PMImH₂PO₄@MOF-808、PSO₃MImH₂PO₄@MOF-808(a) 红外谱图, (b) 氮气吸附测试, (c)MOF-808 的孔径分布图, (d) MImH₂PO₄@MOF-808 的孔径分布图, (e)PMImH₂PO₄@MOF-808 的孔径分布图, (f)PSO₃MImH₂PO₄@MOF-808 的孔径分布图

Figure 4-3 Characterization of MOF-808, MImH₂PO₄@MOF-808, PMImH₂PO₄@MOF-808, and PSO₃MImH₂PO₄@MOF-808: (a) Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra, (b) Nitrogen adsorption isotherms, (c) Pore size distribution of MOF-808, (d) Pore size distribution of MImH₂PO₄@MOF-808, (e) Pore size distribution of PMImH₂PO₄@MOF-808, (f) Pore size distribution of PSO₃MImH₂PO₄@MOF-808

我们在对合成的 MOF-808 样品进行红外光谱测试时(图 4-3a), 我们观察到在 1066 cm⁻¹ 处的吸收峰, 这一特征峰归属于与锆(Zr)金属中心配位的甲酸配体中的 C-O 键的伸缩振动。随着磷酸盐离子液体中的阴离子磷酸氢根成功地取代甲

酸配体在锆配位点上的位置, 红外光谱中的吸收峰相应地发生了位移, 新的峰值出现在 1041 cm^{-1} 和 1114 cm^{-1} , 这些峰值分别对应于磷酸氢根阴离子的 P-O-H 基团的不对称伸缩振动和对称伸缩振动。在 3401 cm^{-1} 出现大宽峰, 对应于离子液体中阳离子咪唑环的吸收峰。这些变化表明了离子液体的成功引入以及其在结构中的特定配位作用。

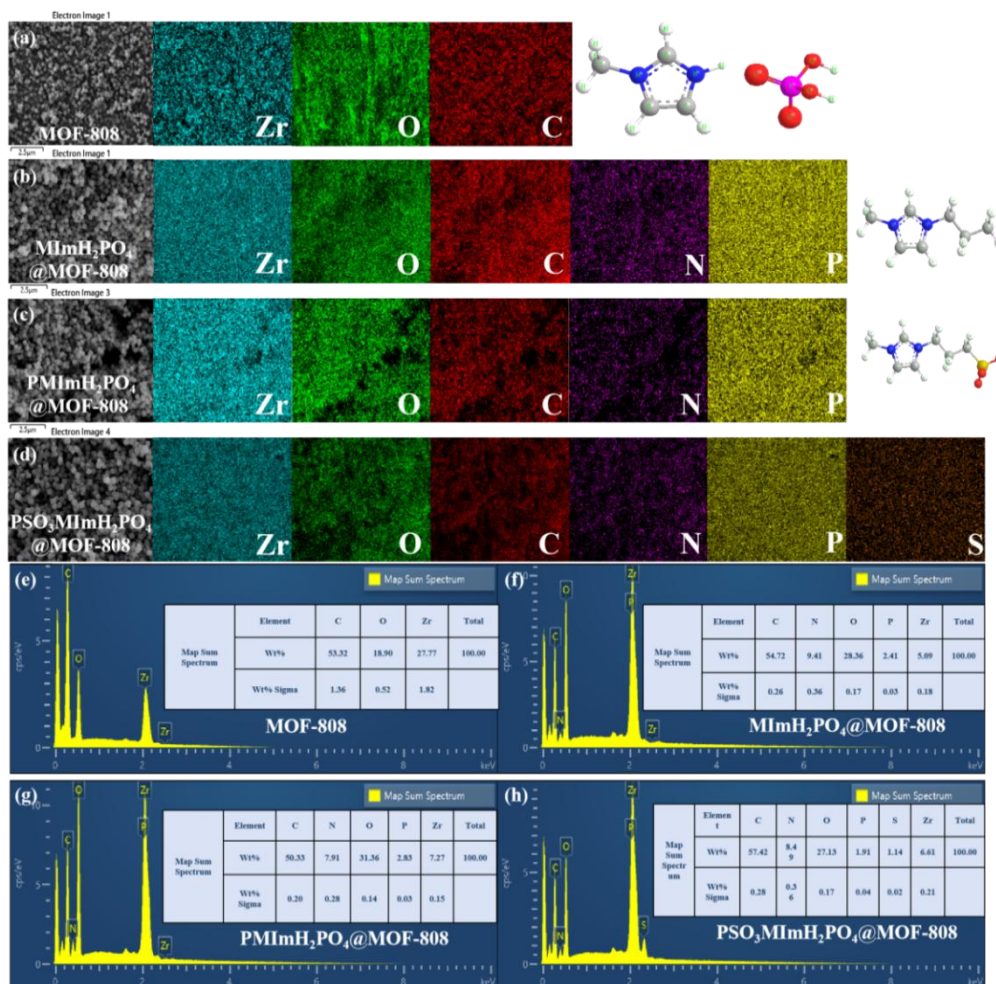


图 4-4(a) MOF-808、(b) MImH₂PO₄@MOF-808、(c) PMImH₂PO₄@MOF-808、(d) PSO₃MImH₂PO₄@MOF-808 的扫描隧道电子显微镜和元素映射图,(e-h)分别为能量色散 X 射线光谱

Figure 4-4 (a) SEM and elemental mapping images of MOF-808, (b) SEM and elemental mapping images of MImH₂PO₄@MOF-808, (c) SEM and elemental mapping images of PMImH₂PO₄@MOF-808, (d) SEM and elemental mapping images of PSO₃MImH₂PO₄@MOF-808, (e-h) Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) spectra of the respective sample

为了进一步证明离子液体的成功引入, 我们对这四个样品进行了氮气吸附测试和孔径分布分析, 通过图 4-3b-f 可以看出, 随着离子液体中阳离子分子量的增加, MOF 吸附氮气的量在随之减少, 微孔的体积也在随之缩小。对于 MOF-808 材料来说比表面积达到了为 $1611\text{ m}^2/\text{g}$, 微孔体积达到了 $4.73\text{ cm}^3/\text{g}$; 对于 MImH₂PO₄@MOF-808 材料来说比表面积为 $690\text{ m}^2/\text{g}$, 微孔体积达到了 2.28

cm^3/g ；对于 $\text{PMImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 材料来说比表面积为 $642 \text{ m}^2/\text{g}$ ，微孔体积达到了 $1.84 \text{ cm}^3/\text{g}$ ；对于 $\text{PSO}_3\text{MImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 材料来说比表面积为 $368 \text{ m}^2/\text{g}$ ，微孔体积达到了 $1.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。随着接枝的离子液体阳离子部分的逐渐变大，MOF-808 的孔道体积也在随之变小^[200]。是由于阳离子的体积效应导致其在孔道中占据了一定空间，从而限制了氮气分子的吸附。这一结果不仅证实了离子液体的成功引入，还揭示了其对 MOF 材料孔结构的调控作用。

从图 4-4 a-d 分别为 MOF-808、 $\text{MImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 、 $\text{PMImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 、 $\text{PSO}_3\text{MImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 的扫描隧道电子显微镜 (SEM) 和元素映射图 (mapping)，从中可以看出，离子液体的引入，MOF-808 的原始结构依然保持完整，其特有的八面体结构未受到破坏，这表明离子液体的接枝过程并未对 MOF-808 的基本结构造成显著影响。mapping 进一步证实了这一点，这些映射图清晰地展示了新引入元素在材料中的分布情况，表明离子液体中的特定元素已经被成功整合到 MOF-808 的结构中。这些结果共同证明了离子液体的引入不仅保持了 MOF-808 的结构完整性，而且还实现了对材料功能的扩展和改性。此外，图 4-4e-h 能量色散 X 射线光谱 (EDS) 反映了其元素的含量。

为了验证离子液体中的磷酸氢根是否成功取代与 Zr 接枝的甲酸阴离子位点，而不是简单的填充到 MOF-808 的孔道中，我们采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 技术进行分析，结合能的数值可以揭示材料中元素的化学状态和它们之间的化学键。图 4-5a 展示了 MOF-808、 $\text{MImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 、 $\text{PMImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 、 $\text{PSO}_3\text{MImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 的全谱分析结果，与未改性的 MOF-808 相比，三种接枝离子液体的材料在 XPS 谱图中均清晰地呈现出了 P2p 轨道的特征峰，这一结果有力地证明了磷酸氢根离子在材料中的成功引入，并且作用机制是与 Zr 接枝的甲酸阴离子位点发生了取代反应，不是以物理填充的方式存在于 MOF-808 的孔道之中。图 4-5b 进一步展示了一系列样品的碳 1s(C1s) 的 XPS 图，对于 MOF-808 材料，在 284.8 eV 处为 C-C 键的结合能，288.48 eV 为 C=O 键的结合能；对于 $\text{MImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 材料来说在 286.18 eV 为咪唑环中 C-N 的结合能特征峰；对于 $\text{PMImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 材料来说不仅增加了一个咪唑环中 C-N 的结合能，在 292.28 eV 处多了一个丙基中 C-C 键的结合能；对于 $\text{PSO}_3\text{MImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 材料来说，与 $\text{PMImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 的 C 1s 谱图一致，因为这两种离子液体中 C 的成键一致。为了分析 Zr 的成键情况，我们对 Zr3d 的轨道进行了 XPS 分析 (图 4-5c)，对于 MOF-808 来说，182.78 eV 和 185.18 eV 这两个峰分别对应于 Zr-O 和 Zr-C 键，当离子液体中的磷酸氢根阴离子取代甲酸阴离子后，三种材料均在 190.88 eV 处出现新峰，表明在结构中存在 P-O-Zr。同时，P 2p 的 XPS 谱图 (图 4-5d) 也证明了 P-O-Zr 的形成，在 MOF-808 中，没有

特征峰出现, 当离子液体引入以后, 在 133.78 eV 处出现了 P-O-Zr 的特征峰。这些 XPS 分析结果为我们提供了确凿的证据, 证明了磷酸氢根离子在 MOF-808 中的成功引入及其与 Zr 的化学键合^[201]。

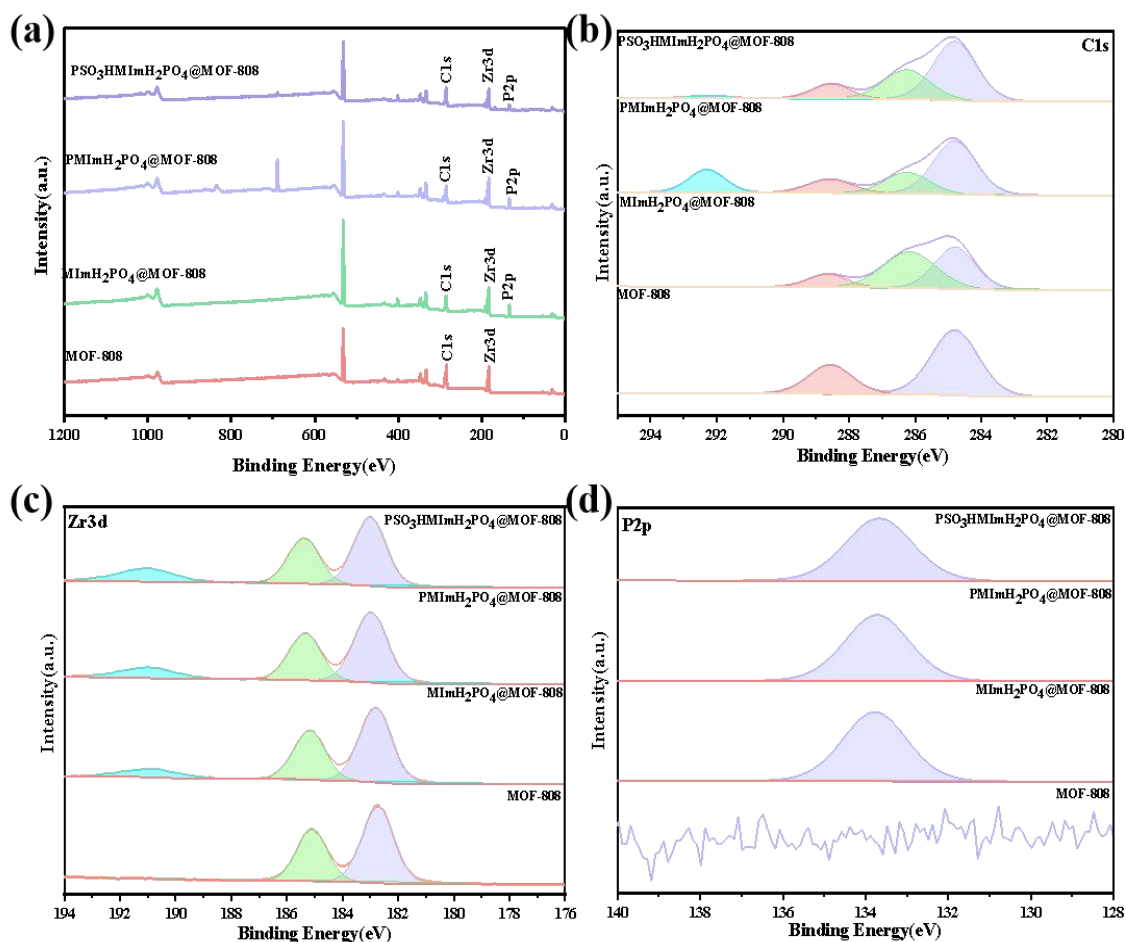


图 4-5 MOF-808、MImH₂PO₄@MOF-808、PMImH₂PO₄@MOF-808、PSO₃MImH₂PO₄@MOF-808 (a) 全谱图, (b) C1s, (c) Zr3d, (d) P2p 的 XPS 谱图

Figure 4-5 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra of MOF-808, MImH₂PO₄@MOF-808, PMImH₂PO₄@MOF-808, and PSO₃MImH₂PO₄@MOF-808: (a) Survey spectra, (b) C1s, (c) Zr3d, (d) P2p

4.3.2 阳离子在质子传导过程中的作用

水热合成法制备的 MOF-808, 通过 SALI 法接枝不同的阳离子离子液体, 展现出不同的质子电导率。研究表明, 阳离子中活泼质子氢基团的数量对质子电导率有显著影响, 随着阳离子中活泼质子氢基团的增多, 质子电导率呈现出倍数和数量级的变化。这些阳离子基团在质子传导过程中发挥着关键作用。

如图 4-6(a-d)为 MOF-808、MImH₂PO₄@MOF-808、PMImH₂PO₄@MOF-808、PSO₃MImH₂PO₄@MOF-808 在 95%RH 湿度条件下, 温度从 30 °C 升高到 80 °C 的阻抗图谱, 这些图谱进一步证实了不同阳离子离子液体对质子电导率的影

响。对于 MOF-808: 温度从 30 °C 升高到 80 °C, 质子电导率从 $2.36 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升到 $7.08 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 对于 $\text{MImH}_2\text{PO}_4 @ \text{MOF-808}$: 温度从 30 °C 升高到 80 °C, 质子电导率从 $3.25 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升到 $1.33 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 对于 $\text{PMImH}_2\text{PO}_4 @ \text{MOF-808}$: 温度从 30 °C 升高到 80 °C, 质子电导率从 $8.9 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升到 $1.80 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 对于 $\text{PSO}_3\text{MImH}_2\text{PO}_4 @ \text{MOF-808}$: 温度从 30 °C 升高到 80 °C, 质子电导率从 $1.44 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升到 $3.19 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图 4-6e), 质子的传导依赖于热激发过程。随着温度升高, 材料中的质子获得更多的热能, 从而更容易克服能量势垒, 从一个位置跃迁到另一个位置。

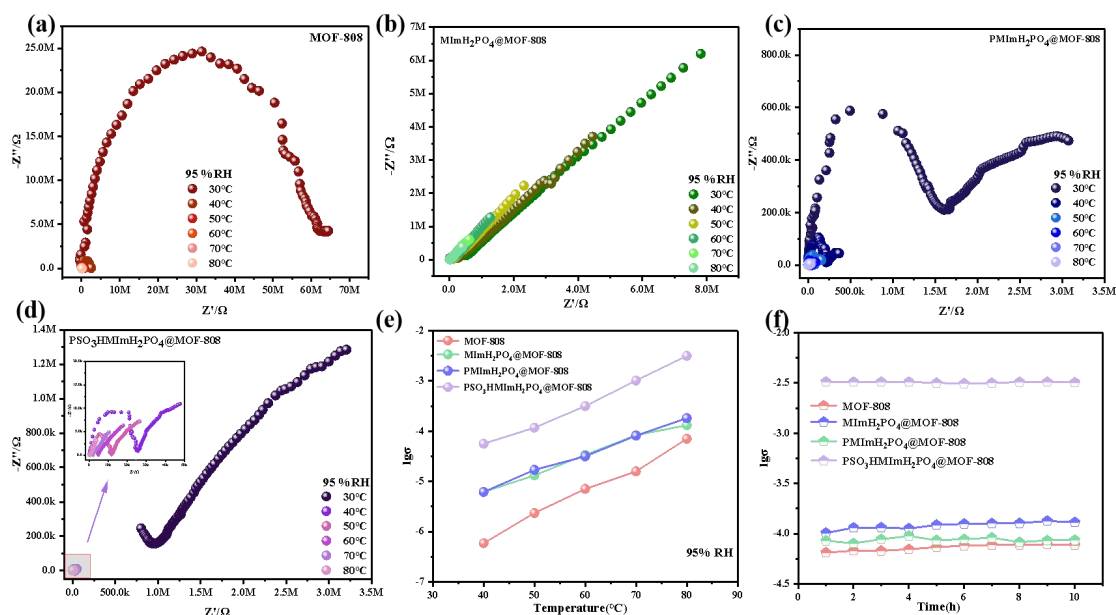


图 4-6(a) MOF-808, (b) $\text{MImH}_2\text{PO}_4 @ \text{MOF-808}$, (c) $\text{PMImH}_2\text{PO}_4 @ \text{MOF-808}$, (d) $\text{PSO}_3\text{MImH}_2\text{PO}_4 @ \text{MOF-808}$ 在 95% RH 条件下升温的阻抗图, (e) 四种材料在 95% RH 条件下升温的阻抗质子电导率的对比图, (f) 四种材料在 80 °C 95% RH 条件下测试 12 个小时的稳定性图

Figure 4-6 (a) MOF-808, (b) $\text{MImH}_2\text{PO}_4 @ \text{MOF-808}$, (c) $\text{PMImH}_2\text{PO}_4 @ \text{MOF-808}$, (d) $\text{PSO}_3\text{MImH}_2\text{PO}_4 @ \text{MOF-808}$ impedance spectra under increasing temperature at 95% RH, (e) Comparison of proton conductivity derived from impedance spectra of the four materials under increasing temperature at 95% RH, (f) Stability test of the four materials at 80 °C and 95% RH over 12 hours

这种现象通常可以用阿伦尼乌斯方程(Arrhenius equation)来描述, $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT)$, 温度升高会显著增加质子电导率。因此在质子传导方面具有较好的性能。并且这四种样品在极端测试条件下晶体结构保持稳定, 质子电导率也没有损失(图 4-6f)。

咪唑环、磷酸氢根、磺酸根和水分子均可以作为质子源。此外, 磷酸氢根、磺酸基团和水分子中的氧原子, 以及咪唑环中的氮原子, 可以作为质子跳跃位

点。磺酸基团中的氧原子具有较高的电负性，可以与质子形成氢键。这些氢键网络为质子提供了传导路径，使得质子能够在材料中迁移。在质子传导过程中，质子可以通过氢键从一个氮原子跳跃到另一个氮原子，有助于构建氢键网络。

4.3.3 质子传导机制的研究

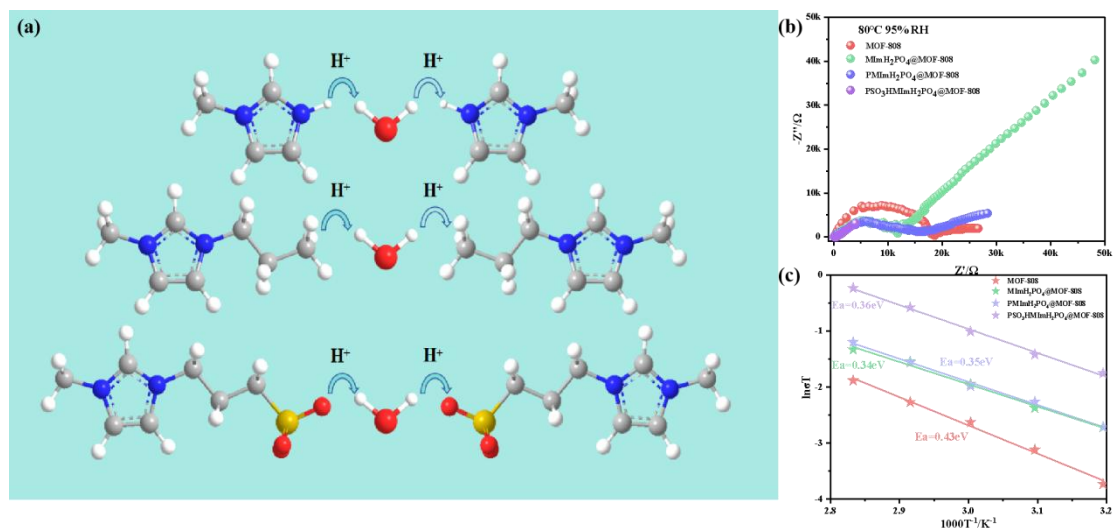


图 4-7(a)三种离子液体的质子传到示意图, (b)在 80°C 95% RH 条件下四种材料的阻抗图, (c)四种材料的活化能拟合图

Figure 4-7 (a) Schematic illustration of proton conduction mechanisms for three ionic liquids, (b) Impedance spectra of the four materials at 80°C and 95% RH, (c) Activation energy fitting plots for the four materials

图 4-7a 为接枝离子液体后的质子传导示意图，在 MOF-808 中，活化能(E_a)大于 0.4 eV，质子传导机制为运输机制。具体机理为：质子化水合离子在亲水通道中沿着一定的方向扩散运动，同时未被质子化的水分子则沿相反方向运动，从而实现质子的传导。MOF-808 的孔道提供了质子传输的通道，离子液体和水分子提供了质子传输的介质。这些特性使 MOF-808@IL 中构建了丰富的氢键网络。对于 $\text{MImH}_2\text{PO}_4@MOF-808$ ，结构中水分子的氧原子、咪唑环中的 1 号氮原子对质子传导起作用，活化能(E_a)小于 0.4 eV；对于 $\text{PImH}_2\text{PO}_4@MOF-808$ ，与 $\text{MImH}_2\text{PO}_4@MOF-808$ 相比，咪唑环中的 1 号氮原子上的氢被丙基取代以后，形成了稳定的四面体结构，降低了氢的活泼性，同时导致质子化水分子与氮距离过远，难以形成氢键网络，使其在结构中起的作用降低；对于 $\text{PSO}_3\text{MImH}_2\text{PO}_4@MOF-808$ 来说，与 $\text{PImH}_2\text{PO}_4@MOF-808$ 相比丙基上一个氢被磺酸基团取代，磺酸基团和质子化水合离子中的氧原子提供了较多的氢键受体，促进了质子传导。随着离子液体的引入，氢键网络逐渐完善，活化能(E_a)大于 0.4 eV，改变了 MOF-808 原来的质子传导机制：由质子运

输机制变成了质子跳跃机制(图 4-7c)。这一转变为我们探究质子传导机理提供了可能。

图 4-7(b)为质子电导率图,在 80 °C 95% RH 条件下,MOF-808 的质子电导率为 $7.08 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; MImH₂PO₄@MOF-808 的质子电导率为 $1.33 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; PMImH₂PO₄@MOF-808 的质子电导率为 $1.80 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; PSO₃MImH₂PO₄@MOF-808 的质子电导率为 $3.19 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在 80 °C 95% RH 条件下, PSO₃MImH₂PO₄@MOF-808 的质子电导率相较于另外两种样品有一个数量级的提升,因为 1-丙基磺酸-3-甲基咪唑磷酸氢盐离子液体含有较多的质子载体(磺酸根)。MImH₂PO₄@MOF-808 的质子电导率相较于 MOF-808 有一个数量级的提升,因为 1-甲基咪唑磷酸氢盐离子液体中的阳离子中的 1 号氮原子具有氢键受体,促进氢键网络的形成,可以促进质子传导。

4.3.4 阴离子在质子传导过程中的作用

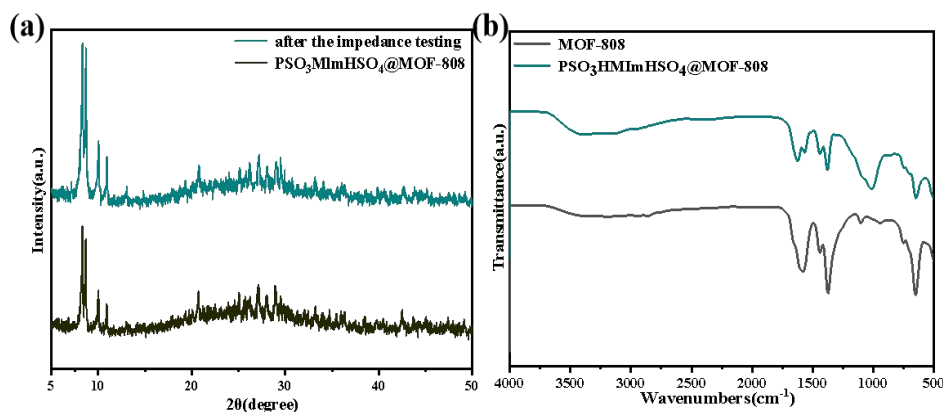


图 4-8(a) PSO₃MImHSO₄@MOF-808 在极端测试条件处理 12 小时前后的 XRD 图, (b)红外谱图

Figure 4-8 (a) X-ray diffraction (XRD) patterns of PSO₃MImHSO₄@MOF-808 before and after exposure to extreme testing conditions for 12 hours, (b) Fourier-transform infrared (FT-IR) spectra of PSO₃MImHSO₄@MOF-808

离子液体由阴阳离子组成,阳离子在结构中对质子传导的机理起一定的作用,阴离子在结构中的作用有待验证,为了验证离子液体中阴离子的作用,我们将 1-丙基磺酸-3-甲基咪唑磷酸氢盐换成 1-丙基磺酸-3-甲基咪唑硫酸氢盐,合成了 PSO₃HMImHSO₄@MOF-808。如图 4-8(a)所示,该离子液体的引入依然保持结构完整,不会破坏 MOF-808 的晶体结构,并且在极端测试条件下处理 12 小时以后进行的 XRD 测试也表明其测试稳定性,为其在燃料电池中的应用提供了基础。红外谱图测试(图 4-8b)也出现了硫酸根中 S=O 的伸缩振动和咪唑环的特征吸收峰。证明了离子液体的成功接枝。

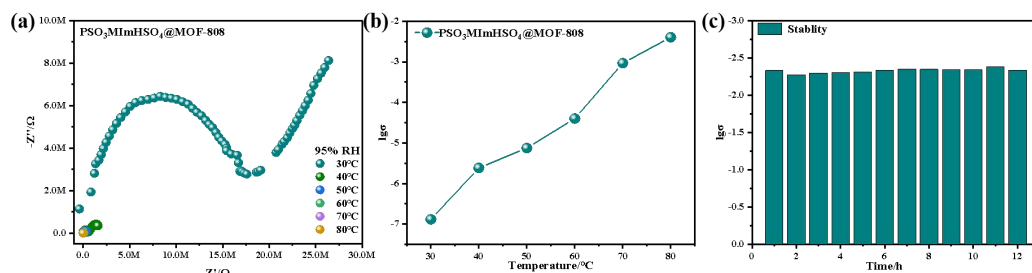


图 4-9(a) $\text{PSO}_3\text{MImHSO}_4@\text{MOF-808}$ 在 95% RH 条件升高温度的阻抗图谱, (b) 质子电导率图, (c) 在 80 °C 95% RH 条件下测量 12 小时的质子电导率稳定性图

Figure 4-9 (a) Impedance spectra of $\text{PSO}_3\text{MImHSO}_4@\text{MOF-808}$ under increasing temperature at 95% RH, (b) Proton conductivity plots of $\text{PSO}_3\text{MImHSO}_4@\text{MOF-808}$, (c) Proton conductivity stability of $\text{PSO}_3\text{MImHSO}_4@\text{MOF-808}$ measured over 12 hours at 80 °C and 95% RH

在测试过程中, 我们发现阴离子改变以后质子电导率没有数量级的改变, 在 95% RH 条件下, 温度从 30 °C 升高到 80 °C 质子电导率从 $1.58 \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 提升到 $3.54 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图 4-9a-b), 并且也能保持 12 小时稳定性(图 4-9c), 质子电导率没有损失, 在这里, 阴离子在结构与锆配位, 在质子传导过程中, 几乎不发挥作用。

4.4 本章小结

本研究通过创新的方法显著探究了离子液体在质子传导材料中的机理。我们利用离子液体取代金属锆结合的甲酸位点, 加固了离子液体在孔道中的锚定, 从而增强了其在长期应用中的稳定性。通过精心挑选四种具有不同离子的离子液体, 并深入研究它们对质子传导性能的影响, 我们发现质子传导机制从 Vehicle 机制转变为 Grotthuss 机制, 活化能降低。特别是 $\text{PSO}_3\text{MImH}_2\text{PO}_4@\text{MOF-808}$ 这种含有较多活泼氢质子基团的离子液体接枝到 MOF-808 中, 其质子电导率达到了 $3.19 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 高于其他两种离子液体。此外还将离子液体中的磷酸氢根阴离子换成硫酸氢根阴离子, 制备了 $\text{PSO}_3\text{MImHSO}_4@\text{MOF-808}$ 晶体, 我们发现质子电导率没有显著变化, 证明了阴离子在结构中起配位作用。通过金属节点原位后修饰技术, 不仅实现了晶体结构的有序质子化修饰, 提高了材料在宽温域范围内的质子导电性能。而且探究了质子传导的机理。这些发现为优化质子传导材料设计提供了新思路, 通过调整阳离子的种类和结构来调控质子电导率, 实现对材料性能的精确调控, 为质子传导技术的发展开辟了新的道路。

第五章 总结与展望

5.1 总结

本研究围绕高晶态材料的合成及其质子传导性能展开,旨在为质子交换膜燃料电池(PEMFC)的发展提供高性能的质子传导材料。通过系统的实验研究,取得了以下主要成果:

1. 调节结构中的客体分子, 实现了质子电导率的调控

通过对二维层状晶体结构的调节,本研究实现了质子电导率的显著提升。研究发现,层状稀土氢氧化物(LRHs)通过离子交换法引入富含活泼氢质子的基团(如 H_2PO_4^- 、 SO_4^{2-} 等),其质子传导性能表现出显著差异。具体而言,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $95\% \text{ RH}$ 条件下,LRH-Cl材料质子电导率为 $6.13 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$;而引入 H_2PO_4^- 基团的 LRH- H_2PO_4^- 材料表现出超高的质子电导率 $1.84 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,相比之下,当交换的离子为活泼质子氢较少的 SO_4^{2-} 时,LRH- SO_4^{2-} 材料质子电导率为 $2.97 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 显著低于 LRH-Cl材料和 LRH- H_2PO_4^- 材料。这一结果表明,引入富含活泼氢质子的基团对质子传导性能的提升具有关键作用。进一步研究表明质子传导机制均为 Grotthuss 机制,即质子通过氢键网络的快速跳跃实现传导。这一发现不仅揭示了质子传导性能与离子交换基团之间的内在联系,还为后续高性能质子传导材料的设计与开发提供了重要的理论基础和实验依据。

2. 通过主客体协同作用, 实现了超高质子电导率

成功合成了一种新型的二维层状结构材料($(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_5)[\text{CdCl}(\text{H}_{3/2}\text{PO}_4)]_2$),在低湿度条件下,其质子传导通过骨架中的磷酸二氢根(主体)和层间的质子化咪唑(客体)协同作用实现;当湿度升高到 $95\% \text{ RH}$ 时,质子传导通过骨架中的磷酸二氢根(主体)和层间的质子化咪唑,水分子(客体)协同作用实现。该材料在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $95\% \text{ RH}$ 条件下展现出极高的本征质子电导率($2.57 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$),具有长期的稳定性,并在低温($-20\text{ }^\circ\text{C}$)条件下仍保持良好的质子传导性能。将上述高性能质子传导材料组装到燃料电池中,实现了高功率密度($104 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$),证明了其在实际应用中的潜力。这些材料不仅在高湿度条件下表现出优异的质子传导性能,还在无水条件下展现出良好的稳定性。

3. 原位后修饰 MOF-808 金属节点, 探究质子传导机理

基于 MOF-808 的金属节点原位后修饰策略,通过引入阴阳离子不同的离子液体(如 1-甲基咪唑磷酸氢盐、1-丙基磺酸-3-甲基咪唑磷酸氢盐、1-丙基磺酸-3-甲基咪唑硫酸氢盐等),显著提升了质子传导性能。研究发现,阳离子中活泼氢质子基团的数量对质子电导率有显著影响,质子传导机制从 Vehicle 机制转变为 Grotthuss 机制,活化能降低。当改变离子液体中的阴离子时,发现质子电导率

没有数量级的改变，表明阴离子在结构中起配位作用。

5.2 展望

尽管本研究在高晶态材料的合成及其质子传导性能方面取得了显著进展，但仍有一些问题需要进一步解决，未来的研究方向包括：

材料的进一步优化：当前合成的材料虽然在实验室条件下表现出优异的性能，但在实际应用中仍需进一步优化。例如，可以通过更精细的结构调控，进一步提高材料的质子传导性能，降低其活化能，使其在更低的温度和湿度条件下也能高效工作。

长期稳定性的提升：尽管实验中材料表现出良好的短期稳定性，但在长期运行过程中，材料可能会受到化学腐蚀、机械磨损等因素的影响。未来需要开发更稳定的材料体系，以满足燃料电池在实际应用中的耐久性要求。

成本效益的改善：高晶态材料的合成和加工成本较高，限制了其大规模应用。未来的研究需要探索更经济高效的合成方法，降低材料成本，同时提高其可回收性和环境友好性。

跨学科研究的拓展：质子传导材料的研究涉及化学、材料科学、物理学等多个学科。未来可以加强跨学科合作，结合理论计算和实验研究，深入理解质子传导机制，开发具有更高性能的新型材料。

实际应用的探索：除了燃料电池领域，高晶态质子传导材料在电化学传感器、电致变色器件等领域也有潜在应用价值。未来可以探索这些材料在更多领域的应用，推动相关技术的发展。

总的来说，本研究为高晶态材料在质子传导领域的应用提供了新的思路和方法，未来的研究将致力于解决现有问题，进一步提升材料性能，推动其在实际应用中的广泛使用。

参考文献

- [1] PAN Y, ABAZARI R, WU Y, et al. Advances in Metal-Organic Frameworks and Their Derivatives for Diverse Electrocatalytic Applications [J]. *Electrochemistry Communications*, 2021, 126: 107024.
- [2] QU E, HAO X, XIAO M, et al. Proton Exchange Membranes for High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Challenges and Perspectives [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 533: 231386.
- [3] LI G, KUJAWSKI W, RYNKOWSKA E. Advancements in Proton Exchange Membranes for High-Performance High-Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells (HT-PEMFC) [J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2022, 38(3) : 327-346.
- [4] YE Y, GONG L, XIANG S, et al. Metal-Organic Frameworks as a Versatile Platform for Proton Conductors [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(21) : 1907090.
- [5] SORRELL S. Reducing Energy Demand: A Review of Issues, Challenges and Approaches [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 47: 74-82.
- [6] SHARMA A, LIM J, LAH M S. Strategies for Designing Metal-Organic Frameworks with Superprotonic Conductivity [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2023, 479:214995.
- [7] TANG H, PEIKANG S, JIANG S P, et al. A Degradation Study of Nafion Proton Exchange Membrane of PEM Fuel Cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 170(1) : 85-92.
- [8] WANG F-D, WANG B-C, HAO B-B, et al. Designable Guest-Molecule Encapsulation in Metal-Organic Frameworks for Proton Conductivity [J]. *Chemistry A European Journal*, 2022, 28(21) : e202103732.
- [9] PATHAK A, WATANABE H, MANNA B, et al. Hydrogen-Bonded Metal-Organic Framework Nanosheet as a Proton Conducting Membrane for an H₂/O₂ Fuel Cell [J]. *Small*, 2024, 20(28) : e2400222.
- [10] LIM D W, KITAGAWA H. Proton Transport in Metal-Organic Frameworks [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(16) : 8416-8467.
- [11] XIANG F, CHEN S, YUAN Z, et al. Switched Proton Conduction in Metal-Organic Frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society* Au, 2022, 2(5) : 1043-1053.
- [12] LIU B, CHENG D, ZHU H, et al. A Bismuth Oxide/Graphene Oxide Nanocomposite Membrane Showing Super Proton Conductivity and Low Methanol Permeability [J]. *Chemical Science*, 2019, 10(2) : 556-563.
- [13] ZHENG S-L, WU C-M, CHUNG L-H, et al. Superprotonic Conductivity in Metal-Organic Frameworks by Charged-Layer-Mediated Proton Conduction [J]. *ACS Energy Letters*, 2023, 8(7) : 3095-3101.
- [14] CHEN X, WANG S-Z, XIAO S-H, et al. High Protonic Conductivity of Three Highly Stable Nanoscale Hafnium(IV) Metal-Organic Frameworks and Their Imidazole-Loaded Products [J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(12) : 4938-4947.
- [15] ZHANG S, XIE Y, SOMERVILLE R J, et al. MOF-Based Solid-State Proton

- Conductors Obtained by Intertwining Protic Ionic Liquid Polymers with MIL-101 [J]. *Small*, 2023, 19(41) : 2206999.
- [16] LEE G, AHMED I, HOSSAIN M A, et al. Preparation and Functionalization of Metal-Organic Frameworks, MOF-808, and Their Application in Adsorption [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2025, 524.
- [17] XIANG Y, WEI S, WANG T, et al. Transformation of Metal-Organic Frameworks (MOFs) under Different Factors [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2025, 523: 216263.
- [18] QASEM N A A, ABDULRAHMAN G A Q. A Recent Comprehensive Review of Fuel Cells: History, Types, and Applications [J]. *International Journal of Energy Research*, 2024, 2024(1) : 7271748.
- [19] WASEEM M, AMIR M, LAKSHMI G S, et al. Fuel Cell-Based Hybrid Electric Vehicles: An Integrated Review of Current Status, Key Challenges, Recommended Policies, and Future Prospects [J]. *Green Energy and Intelligent Transportation*, 2023, 2(6) : 100121.
- [20] AMINUDIN M A, KAMARUDIN S K, LIM B H, et al. An Overview: Current Progress on Hydrogen Fuel Cell Vehicles [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(11) : 4371-4388.
- [21] LIU Y, BAI S, WEI P, et al. Numerical and Experimental Investigation of the Asymmetric Humidification and Dynamic Temperature in Proton Exchange Membrane Fuel Cell [J]. *Fuel Cells*, 2020, 20(1) : 48-59.
- [22] JANGIR P, EZUGWU A E, ARPITA, et al. Precision Parameter Estimation in Proton Exchange Membrane Fuel Cells Using Depth Information Enhanced Differential Evolution [J]. *Scientific Reports*, 2024, 14(1) : 29591.
- [23] LECCESE F. Fuel Cells: Technologies and Applications [J]. *The Open Fuel Cells Journal*, 2013, 6: 1-20.
- [24] QASEM N A A. A Recent Overview of Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Fundamentals, Applications, and Advances [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024, 252: 123746.
- [25] BIMAL K B. Fuel Cells and Their Applications in Energy Systems [M]. *Power Electronics in Renewable Energy Systems and Smart Grid: Technology and Applications*. ; IEEE. 2019: 443-494.
- [26] YANG G, MENG K, DENG Q, et al. Experimental Investigation on Operational Stability and Its Influencing Mechanisms for PEMFC with Dead-Ended Anode [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 87: 539-553.
- [27] MENSCHARAPOV R M, IVANOVA N A, SPASOV D D, et al. PEMFC Performance at Nonstandard Operating Conditions: A Review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 96: 664-679.
- [28] AGMON N. The Grotthuss Mechanism [J]. *Chemical Physics Letters*, 1995.
- [29] KLAUS-DIETER KREUER A R, AND WERNER WEPPNER Vehicle Mechanism, a New Model for the Interpretation of the Conductivity of Fast Proton Conductors [J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1982, 21: 3.
- [30] 孙炼, 余金山, 周新贵. 金属有机框架材料中的质子传导及其在质子交

- 换膜中的应用 [J]. 2020, 78(9) : 888-990.
- [31] LI L, ZHAO J, ZHANG Y, et al. Construction of Proton Exchange Membrane with High Proton Conductivity Based on 3D Self-Assembly Structures as Multiple Proton Transport Channels [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, 97: 419-430.
- [32] AL MUNSUR A Z, GOO B-H, KIM Y, et al. Nafion-Based Proton-Exchange Membranes Built on Cross-Linked Semi-Interpenetrating Polymer Networks between Poly(Acrylic Acid) and Poly(Vinyl Alcohol) [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(24) : 28188-28200.
- [33] SONG S, HE H, CHAI S, et al. Advanced Nafion/Nanofiller Composite Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications [J]. Polymer, 2024, 307: 127241.
- [34] SUN H, BAO J, PAN G, et al. Preparation and Properties of Polybenzimidazole Proton Exchange Membranes with Hydrogen Bond-Rich Networks Formed by Branches [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 81: 1192-1197.
- [35] GAO Z, YIN Z, KONG Y, et al. Robust and Highly Proton Conductive COF Composite Membranes for Fuel Cell and Electrochemical Hydrogen Compression [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 490: 151368.
- [36] SHAHJAHAN KABIR CHOWDURY M, PARK Y, BUM PARK S, et al. Degradation Mechanisms, Long-Term Durability Challenges, and Mitigation Methods for Proton Exchange Membranes and Membrane Electrode Assemblies with Pt/C Electrocatalysts in Low-Temperature and High-Temperature Fuel Cells: A Comprehensive Review [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2024, 975: 118712.
- [37] ZHANG L, LYU B, GAO Z, et al. Emerging Covalent Organic Frameworks for Efficient Proton Conductors [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(41) : 16545-16568.
- [38] ZHOU W, QIN C, SHU A, et al. Advances in Single-Crystal Framework Materials: Design, Synthesis, and Applications [J]. Results in Engineering, 2024, 24: 103076.
- [39] ZHANG W, JIANG H, LIU Y, et al. Metal-Halide Porous Framework Superlattices [J]. Nature, 2025, 638:418-424.
- [40] WAN Z, QIAN Q, HUANG Y, et al. Layered Hybrid Superlattices as Designable Quantum Solids [J]. Nature, 2024, 635(8037) : 49-60.
- [41] SHI Z-Q, JI N-N, WANG M-H, et al. A Comparative Study of Proton Conduction between a 2D Zinc(II) MOF and Its Corresponding Organic Ligand [J]. Inorganic Chemistry, 2020, 59(7) : 4781-4789.
- [42] CHAND S, PAL S C, LIM D-W, et al. A 2D Mg(II)-MOF with High Density of Coordinated Waters as Sole Intrinsic Proton Sources for Ultrahigh Superprotonic Conduction [J]. ACS Materials Letters, 2020, 2(10) : 1343-1350.
- [43] LI Y, FENG J, WANG L, et al. High Proton Conduction in Two Highly Stable Phenyl Imidazole Dicarboxylate-Based Cd(II)-MOFs [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2023, 319: 123828.

- [44] SNEHA G, EITHIRAJ R D. Panoramic Analysis of 2D Dirubidium Telluride Monolayer Benchmarking the DFT Approach [J]. Scientific Reports, 2025, 15(1) : 4650.
- [45] ZHOU Y, XIAO W, WANG D, et al. Highly Printable, Strong, and Ductile Ordered Intermetallic Alloy [J]. Nature Communications, 2025, 16(1) : 1036.
- [46] ZHANG T, CHEN S, PETKOV P S, et al. Two-Dimensional Polyaniline Crystal with Metallic out-of-Plane Conductivity [J]. Nature, 2025, 638:411-417.
- [47] APSEOS A, SCAGNOLI V, HOLLER M, et al. X-Ray Linear Dichroic Tomography of Crystallographic and Topological Defects [J]. Nature, 2024, 636(8042) : 354-360.
- [48] XING Y-Y, WANG J, ZHANG C-X, et al. High Proton Conductivity of the UiO-66-NH₂-Spes Composite Membrane Prepared by Covalent Cross-Linking [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(27) : 33003-33012.
- [49] MEI D, YAN B. Rapid Detection and Selective Extraction of Au(III) from Electronic Waste Using an Oxime Functionalized MOF-on-MOF Heterostructure [J]. Small, 2023, 19(48) : 2304811.
- [50] FURUKAWA H, GÁNDARA F, ZHANG Y-B, et al. Water Adsorption in Porous Metal-Organic Frameworks and Related Materials [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(11) : 4369-4381.
- [51] KIRCHON A, FENG L, DRAKE H F, et al. From Fundamentals to Applications: A Toolbox for Robust and Multifunctional MOF Materials [J]. Chemical Society Reviews, 2018, 47(23) : 8611-8638.
- [52] NGUYEN K D, VO N T, LE K T M, et al. Defect-Engineered Metal-Organic Frameworks (MOF-808) Towards the Improved Adsorptive Removal of Organic Dyes and Chromium (VI) Species from Water [J]. New Journal of Chemistry, 2023, 47(13) : 6433-6447.
- [53] YUAN X, ZHONG J, XIONG J, et al. Cysteine-Functionalization Zirconium-Organic Framework for Efficient Adsorption 2,4-Dichlorophenylacetic Acid from Water [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3) : 110162.
- [54] HU X-J, HUANG G, ZHANG S, et al. An Easy and Low-Cost Method of Embedding Chiral Molecules in Metal-Organic Frameworks for Enantioseparation [J]. Chemical Communications, 2020, 56(54) : 7459-7462.
- [55] TOKALIOĞLU Ş, MOGHADDAM S T H, DEMIR S. A Zirconium Metal-Organic Framework Functionalized with a S/N Containing Carboxylic Acid (MOF-808(Zr)-Tz) as an Efficient Sorbent for the Ultrafast and Selective Dispersive Solid Phase Micro Extraction of Chromium, Silver, and Rhodium in Water Samples [J]. Talanta, 2024, 274: 126094.
- [56] NAM H Y, LEE G, JHUNG S H. Selective CO₂ Adsorption over a Zr-Based Metal-Organic Framework Functionalized with Tris(2-Aminoethyl)Amine [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 494: 153072.
- [57] LIN Z-J, ZHENG H-Q, ZENG Y-N, et al. Effective and Selective Adsorption of Organoarsenic Acids from Water over a Zr-Based Metal-Organic Framework [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 378: 122196.

- [58] SHARMA A, LIM J, JEONG S, et al. Superprotonic Conductivity of Mof-808 Achieved by Controlling the Binding Mode of Grafted Sulfamate [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(26) : 14334-14338.
- [59] PARK M, JU H, OH J, et al. Proton-Electron Coupling and Mixed Conductivity in a Hydrogen-Bonded Coordination Polymer [J]. *Nature Communications*, 2025, 16(1) : 1316.
- [60] WANG H-C, BOTTI S, MARQUES M A L. Predicting Stable Crystalline Compounds Using Chemical Similarity [J]. *Computational Materials*, 2021, 7(1) : 12.
- [61] CHEN W, LI M, YAO T, et al. Predicting Crystalline Material Properties with AI: Bridging Molecular to Particle Scales [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(43) : 18241-18262.
- [62] GUI D, ZHENG T, XIE J, et al. Significantly Dense Two-Dimensional Hydrogen-Bond Network in a Layered Zirconium Phosphate Leading to High Proton Conductivities in Both Water-Assisted Low-Temperature and Anhydrous Intermediate-Temperature Regions [J]. *Inorganic Chemistry*, 2016, 55(24) : 12508-12511.
- [63] 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(19) : 6146-6155.
- [64] FOP S, VIVANI R, MASCI S, et al. Anhydrous Superprotonic Conductivity in the Zirconium Acid Triphosphate $\text{ZrH}_5(\text{PO}_4)_3$ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(18) : e202218421.
- [65] XU H, TAO S, JIANG D. Proton Conduction in Crystalline and Porous Covalent Organic Frameworks [J]. *Nature Materials*, 2016, 15(7) : 722-726.
- [66] TAO S, JIANG D. Exceptional Anhydrous Proton Conduction in Covalent Organic Frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(26) : 18151-18160.
- [67] ZOU W, JIANG G, ZHANG W, et al. Hierarchically Macro-Microporous Covalent Organic Frameworks for Efficient Proton Conduction [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(18).
- [68] GUO Z-C, SHI Z-Q, WANG X-Y, et al. Proton Conductive Covalent Organic Frameworks [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 422: 213465.
- [69] LU Z, YANG C, HE L, et al. Asymmetric Hydrophosphonylation of Imines to Construct Highly Stable Covalent Organic Frameworks with Efficient Intrinsic Proton Conductivity [J]. *J Am Chem Soc*, 2022, 144(22) : 9624-9633.
- [70] SONG X, WANG Y, WANG C, et al. Design Rules of Hydrogen-Bonded Organic Frameworks with High Chemical and Thermal Stabilities [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(24) : 10663-10687.
- [71] LIN Z-J, MAHAMMED S A R, LIU T-F, et al. Multifunctional Porous Hydrogen-Bonded Organic Frameworks: Current Status and Future Perspectives [J]. *ACS Central Science*, 2022, 8(12) : 1589-1608.
- [72] YANG J, WANG J, HOU B, et al. Porous Hydrogen-Bonded Organic Frameworks (HOFs): From Design to Potential Applications [J]. *Chemical*

- Engineering Journal, 2020, 399: 125873.
- [73] CHEN S, JU Y, ZHANG H, et al. Photo Responsive Electron and Proton Conductivity within a Hydrogen-Bonded Organic Framework [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(34) : e202308418.
- [74] KARMAKAR A, ILLATHVALAPPIL R, ANOTHUMAKKOL B, et al. Hydrogen-Bonded Organic Frameworks (HOFs): A New Class of Porous Crystalline Proton-Conducting Materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(36) : 10667-10671.
- [75] YANG Q, LI X, XIE C, et al. Enhanced Stability and Ultrahigh Proton Conductivity of Hydrogen-Bonded Organic Frameworks [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2023, 11(36) : 12206-12212.
- [76] ZHU L, YANG H, XU T, et al. Precision-Engineered Construction of Proton-Conducting Metal-Organic Frameworks [J]. *Nano-Micro Letters*, 2024, 17(1) : 87.
- [77] WANG H, ZHAO Y, SHAO Z, et al. Proton Conduction of Nafion Hybrid Membranes Promoted by NH₃-Modified Zn-MOF with Host-Guest Collaborative Hydrogen Bonds for H₂/O₂ Fuel Cell Applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(6) : 7485-7497.
- [78] LI X-M, GAO J. Recent Advances of Metal-Organic Frameworks-Based Proton Exchange Membranes in Fuel Cell Applications [J]. *SusMat*, 2022, 2(5) : 504-534.
- [79] RAMASWAMY P, WONG N E, SHIMIZU G K H. Mofs as Proton Conductors-Challenges and Opportunities [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16) : 5913-5932.
- [80] LI X-M, WANG Y, MU Y, et al. Superprotonic Conductivity of a Functionalized Metal-Organic Framework at Ambient Conditions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(7) : 9264-9271.
- [81] JIANG S, LV T, PENG Y, et al. MOFs Containing Solid-State Electrolytes for Batteries [J]. *Advance Science*, 2023, 10(10) : e2206887.
- [82] LIU Y-N, YANG J-L, GU Z-Y, et al. Entropy-Regulated Cathode with Low Strain and Constraint Phase-Change toward Ultralong-Life Aqueous Al-Ion Batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(12) : e202316925.
- [83] LIU X, SHAN Y, ZHANG S, et al. Application of Metal Organic Framework in Wastewater Treatment [J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(3) : 698-721.
- [84] PAL S C, DAS M C. Superprotonic Conductivity of MOFs and Other Crystalline Platforms Beyond 10⁻¹ S·cm⁻¹ [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(31).
- [85] SUN Y, LI H, ZOU Y, et al. A Hexameric Ruthenium(III)-Containing Tungstoantimonate with Good Proton Conductivity Performance [J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(35) : 14142-14146.
- [86] CHEN J, MEI Q, CHEN Y, et al. Highly Efficient Proton Conduction in the Metal-Organic Framework Material MFM-300(Cr) · SO₄(H₃O)₂ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(27) : 11969-11974.

- [87] YAN F. Porous Ionomers Boosting the Performances of Proton Exchange Membrane Fuel Cells [J]. *Science Bull*, 2022, 67(24) : 2505-2507.
- [88] ZHAO X-T, GUO J-Z, LI W-L, et al. Two-Dimensional Conjugated Coordination Polymer Monolayer as Anode Material for Lithium-Ion Batteries: A Dft Study [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2023.
- [89] GUI D, DUAN W, SHU J, et al. Persistent Superprotonic Conductivity in the Order of $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ Achieved through Thermally Induced Structural Transformation of a Uranyl Coordination Polymer [J]. *CCS Chemistry*, 2019, 1(2) : 197-206.
- [90] QU Y-P, ZOU Q, BAO S-S, et al. Boosting the Proton Conduction in a Magnetic Dysprosium-Organic Framework by Introducing Conjugate $\text{NH}_4^+\text{-NH}_3$ Pairs [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2024, 35(1) : 108320.
- [91] YU ZHANG S-S L, BO LI, HANQI YOU, et al. Sulfonate-Functionalized Polyoxovanadate-Based Metal-Organic Polyhedra for Enhanced Proton Conduction Via the Synergy of Linker and Metal Cluster Vertex [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2022, 41, 2208012-2208017
- [92] DENG W H, LI Q H, CHEN J, et al. A Humidity-Induced Large Electronic Conductivity Change of 10^7 on a Metal-Organic Framework for Highly Sensitive Water Detection [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(31) : e202305977.
- [93] GUI D, ZHANG J, WANG X, et al. Ionothermal Synthesis of a Highly Crystalline Zirconium Phosphate Proton Conductor [J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(21) : 8182-8185.
- [94] MA N, IMPENG S, BUREEKAEW S, et al. Photoexcited Anhydrous Proton Conductivity in Coordination Polymer Glass [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(17) : 9808-9814.
- [95] GUI D, ZHANG Y, LI H, et al. Developing a Unique Hydrogen-Bond Network in a Uranyl Coordination Framework for Fuel Cell Applications [J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(20) : 8036-8042.
- [96] LI Z H, ZENG H, ZENG G, et al. Multivariate Synergistic Flexible Metal-Organic Frameworks with Superproton Conductivity for Direct Methanol Fuel Cells [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(51) : 26577-26581.
- [97] LI X-M, DONG L-Z, LIU J, et al. Intermediate-Temperature Anhydrous High Proton Conductivity Triggered by Dynamic Molecular Migration in Trinuclear Cluster Lattice [J]. *Chemistry*, 2020, 6(9) : 2272-2282.
- [98] LIN S, KEDZIOR S A, ZHANG J, et al. A Superprotonic Membrane Derived from Proton-Conducting Metal-Organic Frameworks and Cellulose Nanocrystals [J]. *Chemistry*, 2023, 9(9) : 2547-2560.
- [99] SHEN Y, HONG R, HE X, et al. Utilizing Excited-State Proton Transfer Fluorescence Quenching Mechanism, Layered Rare Earth Hydroxides Enable Ultra-Sensitive Detection of Nitroaromatic [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2024, 673: 564-573.
- [100] SUN P, MA R, BAI X, et al. Single-Layer Nanosheets with Exceptionally High and Anisotropic Hydroxyl Ion Conductivity [J]. *Science Advances*, 2017,

- 3(4) : e1602629.
- [101] SUN P, MA R, SASAKI T. Recent Progress on Exploring Exceptionally High and Anisotropic H^+/OH^- Ion Conduction in Two-Dimensional Materials [J]. *Chemical Science*, 2018, 9(1) : 33-43.
- [102] RANJEESH K C, ILLATHVALAPPIL R, VEER S D, et al. Imidazole-Linked Crystalline Two-Dimensional Polymer with Ultrahigh Proton-Conductivity [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(38) : 14950-14954.
- [103] JIANG G, ZOU W, OU Z, et al. Tuning the Interlayer Interactions of 2d Covalent Organic Frameworks Enables an Ultrastable Platform for Anhydrous Proton Transport [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(35) : e202208086.
- [104] CHOI J Y, STODOLKA M, KIM N, et al. 2d Conjugated Metal-Organic Framework as a Proton-Electron Dual Conductor [J]. *Chemistry*, 2023, 9(1) : 143-153.
- [105] MA H, LIU B, LI B, et al. Cationic Covalent Organic Frameworks: A Simple Platform of Anionic Exchange for Porosity Tuning and Proton Conduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(18) : 5897-5903.
- [106] WANG G E, LUO S, DI T, et al. Layered Organic Metal Chalcogenides (OMCs): From Bulk to Two-Dimensional Materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(27) : e202203151.
- [107] YAPRYNTSEV A D, BARANCHIKOV A E, IVANOV V K. Layered Rare-Earth Hydroxides: A New Family of Anion-Exchangeable Layered Inorganic Materials [J]. *Russian Chemical Reviews*, 2020, 89(6) : 629-666.
- [108] GENG F, MA R, SASAKI T. Anion-Exchangeable Layered Materials Based on Rare-Earth Phosphors: Unique Combination of Rare-Earth Host and Exchangeable Anions [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43(9) : 1177-1185.
- [109] ZHU L, ZHANG L, LI J, et al. Selenium Sequestration in a Cationic Layered Rare Earth Hydroxide: A Combined Batch Experiments and EXAFs, Investigation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(15) : 8606-8615.
- [110] WANG C, SHEN Y, WANG X, et al. Imparting Stable and Ultrahigh Proton Conductivity to a Layered Rare Earth Hydroxide Via Ion Exchange [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(17) : 22648-22656.
- [111] POUDRET L, PRIOR T J, MCINTYRE L J, et al. Synthesis and Crystal Structures of New Lanthanide Hydroxyhalide Anion Exchange Materials, $Ln_2(OH)_5X \cdot 1.5H_2O$ ($X = Cl, Br$; $Ln = Y, Dy, Er, Yb$) [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(24) : 7447-7453.
- [112] BAI P, DONG Z, WANG S, et al. A Layered Cationic Aluminum Oxyhydroxide as a Highly Efficient and Selective Trap for Heavy Metal Oxyanions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(44) : 19539-19544.
- [113] RUDOLPH W W. Raman- and Infrared-Spectroscopic Investigations of Dilute Aqueous Phosphoric Acid Solutions [J]. *Dalton Transactions*, 2010, 39(40) : 9642-9653.

- [114] ZHOU J, SANTAMBROGIO G, BRÜMMER M, et al. Infrared Spectroscopy of Hydrated Sulfate Dianions [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 125(11) : 111102.
- [115] SUDARE T, YAMAGUCHI T, UEDA M, et al. Critical Role of Water Structure around Interlayer Ions for Ion Storage in Layered Double Hydroxides [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1) : 6448.
- [116] LIM D W, SADAKEYO M, KITAGAWA H. Proton Transfer in Hydrogen-Bonded Degenerate Systems of Water and Ammonia in Metal-Organic Frameworks [J]. *Chemical Science*, 2019, 10(1) : 16-33.
- [117] 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.
- [118] 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, 54(17) : 5142-5146.
- [119] SONE Y, EKDUNGE P, SIMONSSON D. Proton Conductivity of Nafion 117 as Measured by a Four-Electrode Ac Impedance Method [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1996, 143(4) : 1254.
- [120] SALCEDO-ABRAIRA P, BIGLIONE C, VILELA S M F, et al. High Proton Conductivity of a Bismuth Phosphonate Metal-Organic Framework with Unusual Topology [J]. *Chemistry of Materials*, 2023, 35(11) : 4329-4337.
- [121] CHEN X, ZHANG S-L, XIAO S-H, et al. Ultrahigh Proton Conductivities of Postmodified Hf(IV) Metal-Organic Frameworks and Related Chitosan-Based Composite Membranes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(29) : 35128-35139.
- [122] QIAO J-Q, REN H-M, CHEN X, et al. Icing on the Cake: Imidazole-Anchored Strategy to Enhance the Proton Conductivity of Two Isostructural Ce(IV)/Hf(IV) Metal-Organic Frameworks [J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(51) : 21309-21321.
- [123] ZHAI Q-G, MAO C, ZHAO X, et al. Cooperative Crystallization of Heterometallic Indium – Chromium Metal-Organic Polyhedra and Their Fast Proton Conductivity [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(27) : 7886-7890.
- [124] XIAO C, WANG Y, CHEN L, et al. Boosting Proton Conductivity in Highly Robust 3D Inorganic Cationic Extended Frameworks through Ion Exchange with Dihydrogen Phosphate Anions [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(49) : 17591-17595.
- [125] LIU F, LIN J, JI J, et al. A Macrocyclic Polyoxomolybdate with Phosphate and Phosphonate Linkers: Synthesis, Structure, and Proton Conductivity [J]. *Inorganic Chemistry*, 2023, 62(38) : 15340-15345.
- [126] JIANG Z, SUN Y, RAO Y, et al. Isotopological Entanglement of a Metal-Organic Framework and a Hydrogen-Bonded Organic Framework for Proton Conduction [J]. *Nature Synthesis*, 2025.
- [127] BAI X-T, CAO L-H, CHEN X-Y, et al. Dimethylamine-Tuned Guanidinium

- Arylphosphonate iHOFs and Superprotonic Conduction Nafion Hybrid Membranes for Dmfcs [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 487: 150747.
- [128] BAI X-T, CAO L-H, ZHAO F, et al. Arylsulfonate Ionic Hydrogen-Bonded Organic Frameworks Enable Highly Stable and Superprotonic Conductivity for Enhancing Direct Methanol Fuel Cells [J]. ACS Materials Letters, 2024, 6(8) : 3351-3357.
- [129] ZHAO F, CAO L-H, JI C. Proton Conduction of an Ionic HOF with Multiple Water Molecules and Application as a Membrane Filler in Direct Methanol Fuel Cells [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2023, 11(43) : 15288-15293.
- [130] CHEN X-Y, CAO L-H, BAI X-T, et al. Charge-Assisted Ionic Hydrogen-Bonded Organic Frameworks: Designable and Stabilized Multifunctional Materials [J]. Chemistry-A European Journal, 2024, 30(17) : e202303580.
- [131] YOON M, SUH K, KIM H, et al. High and Highly Anisotropic Proton Conductivity in Organic Molecular Porous Materials [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2011, 50(34) : 7870-7873.
- [132] ZHANG Y, ZHANG A, FAN Y, et al. A Novel High Proton Conductivity Hydrogen Bond Self-Assembly Proton Exchange Membrane with Liquid Crystal Properties [J]. Journal of Membrane Science, 2025, 717: 123562.
- [133] ZUO S, WANG Y, WAN J, et al. Hydrogen Bonding Network in the Electrical Double Layer Mediates Fast Proton Skipping to Get Rid of Fenton Reaction Ph Dependence Enables Highly Efficient Alkaline Water Purification [J]. Water Research, 2025, 268: 122612.
- [134] DEKURA S, MIZUNO M, MORI H. Isotropic Anhydrous Superprotonic Conductivity Cooperated with Installed Imidazolium Molecular Motions in a 3d Hydrogen-Bonded Phosphate Network [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(49) : e202212872.
- [135] LUO H B, REN Q, WANG P, et al. High Proton Conductivity Achieved by Encapsulation of Imidazole Molecules into Proton-Conducting MOF-808 [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(9) : 9164-9171.
- [136] SATO C, DEKURA S, SATO H, et al. Proton Conduction in Chiral Molecular Assemblies of Azolium-Camphorsulfonate Salts [J]. Journal of the American Chemical Society, 2024, 146(32) : 22699-22710.
- [137] LI B, CAO S, QIN Y, et al. Liquid Water Transport and Distribution in the Gas Diffusion Layer of a Proton Exchange Membrane Fuel Cell Considering Interfacial Cracks [J]. Energies, 2024, 17(21):17215339
- [138] LEI D, WANG Y, ZHANG Q, et al. High-Performance Solid-State Proton Gating Membranes Based on Two-Dimensional Hydrogen-Bonded Organic Framework Composites [J]. Nature Communications, 2025, 16(1) : 754.
- [139] ZHAO Q, LIN S, SUN P, et al. Efficient Proton Conduction through $[N\cdots X\cdots N]^+$ Halogen Bond Coordination in Halogen-Bonded Organic Frameworks [J]. Advanced Functional Materials, 2025.
- [140] GANGWAR S, YADAV P, RANI A, et al. 2D Materials Integrated with Polymers for Sustainable Energy Harvesting through Triboelectric Nanogenerators [J]. Materials Science and Engineering: B, 2025, 312: 117859.

- [141] BIBI F, SOOMRO I A, HANAN A, et al. Advances in 2D/2D Mxenes-Based Heterostructures for Energy Storage/Conversion Applications [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2024, 202: 82-118.
- [142] SONG Y-J, XIE L-X, SANG Y-L, et al. Ultrahigh Proton Conductivity of Four Ionic Hydrogen-Bonded Organic Frameworks Based on Functionalized Terephthalates [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 674: 1058-1070.
- [143] CAI S, AN Z, HUANG W. Recent Advances in Luminescent Hydrogen-Bonded Organic Frameworks: Structures, Photophysical Properties, Applications [J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(41) : 2207145.
- [144] FENG L, ZENG T-Y, HOU H-B, et al. Theoretical Hydrogen Bonding Calculations and Proton Conduction for Eu(III)-Based Metal-Organic Framework [J]. RSC Advances, 2021, 11(19) : 11495-11499.
- [145] VIEIRA J C B, VILLETTI M A, FRIZZO C P. Thermal Stability and Decomposition Mechanism of Dicationic Imidazolium-Based Ionic Liquids with Carboxylate Anions [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 330: 115618.
- [146] ZHANG T, XIA Y, XIE Y D, et al. Superprotonic Conductivity of Ketoenamine Covalent-Organic Frameworks Grafted by Imidazole-Based Units [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 665: 554-563.
- [147] CAI L, YANG J, LAI Y, et al. Dynamics and Proton Conduction of Heterogeneously Confined Imidazole in Porous Coordination Polymers [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(10) : e202211741.
- [148] LI J, WANG J, WU Z, et al. Ultrafast and Stable Proton Conduction in Polybenzimidazole Covalent Organic Frameworks Via Confinement and Activation [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(23) : 12918-12923.
- [149] BAO Z, XIE D, CHANG G, et al. Fine Tuning and Specific Binding Sites with a Porous Hydrogen-Bonded Metal-Complex Framework for Gas Selective Separations [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(13) : 4596-4603.
- [150] CANO Z P, BANHAM D, YE S, et al. Batteries and Fuel Cells for Emerging Electric Vehicle Markets [J]. Nature Energy, 2018, 3(4) : 279-289.
- [151] HAIDER R, WEN Y, MA Z-F, et al. High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Progress in Advanced Materials and Key Technologies [J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(2) : 1138-1187.
- [152] SCOFIELD M E, LIU H, WONG S S. A Concise Guide to Sustainable Pemfcs: Recent Advances in Improving Both Oxygen Reduction Catalysts and Proton Exchange Membranes [J]. Chemical Society Reviews, 2015, 44(16) : 5836-5860.
- [153] YANG J, XU H, LI J, et al. Oxygen- and Proton-Transporting Open Framework Ionomer for Medium-Temperature Fuel Cells [J]. Science, 2024, 385(6713) : 1115-1120.
- [154] LIU X, ZHANG J, ZHENG C, et al. Oriented Proton-Conductive Nano-Sponge-Facilitated Polymer Electrolyte Membranes [J]. Energy &

- Environmental Science, 2020, 13(1) : 297-309.
- [155] YANG Y, HE X, ZHANG P, et al. Combined Intrinsic and Extrinsic Proton Conduction in Robust Covalent Organic Frameworks for Hydrogen Fuel Cell Applications [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, 59(9) : 3678-3684.
- [156] WANG Z, YANG Y, ZHAO Z, et al. Green Synthesis of Olefin-Linked Covalent Organic Frameworks for Hydrogen Fuel Cell Applications [J]. Nature Communication, 2021, 12(1) : 1982.
- [157] LI X-M, LIU J, ZHAO C, et al. Strategic Hierarchical Improvement of Superprotonic Conductivity in a Stable Metal-Organic Framework System [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(43) : 25165-25171.
- [158] ZHANG M-Y, QIN X-N, ZHANG C-X, et al. Chlorosulfonated Polyphenylene Ether Metal-Organic Framework Nanomaterial Composite Proton Exchange Membranes for Fuel Cells [J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(7) : 7063-7071.
- [159] WANG H, ZHAO Y, SHAO Z, et al. Proton Conduction of Nafion Hybrid Membranes Promoted by NH₃-Modified Zn-MOF with Host-Guest Collaborative Hydrogen Bonds for H₂/O₂ Fuel Cell Applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(6) : 7485-7497.
- [160] 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]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(7) : 3464-3474.
- [161] PATHAK A, WATANABE H, MANNA B, et al. Hydrogen-Bonded Metal-Organic Framework Nanosheet as a Proton Conducting Membrane for an H₂/O₂ Fuel Cell [J]. Small, 2024, 20(28) : 2400222.
- [162] INUKAI M, HORIKE S, ITAKURA T, et al. Encapsulating Mobile Proton Carriers into Structural Defects in Coordination Polymer Crystals: High Anhydrous Proton Conduction and Fuel Cell Application [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(27) : 8505-8511.
- [163] SASMAL H S, AIYAPPA H B, BHANGE S N, et al. Superprotonic Conductivity in Flexible Porous Covalent Organic Framework Membranes [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2018, 57(34) : 10894-10898.
- [164] LIM D-W, KITAGAWA H. Rational Strategies for Proton-Conductive Metal-Organic Frameworks [J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(11) : 6349-6368.
- [165] PAL S C, MUKHERJEE D, SAHOO R, et al. Proton-Conducting Hydrogen-Bonded Organic Frameworks [J]. ACS Energy Letters, 2021, 6(12) : 4431-4453.
- [166] MENG X, WANG H N, SONG S Y, et al. Proton-Conducting Crystalline Porous Materials [J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(2) : 464-480.
- [167] SARANGO-RAMÍREZ M K, PARK J, KIM J, et al. Void Space Versus Surface Functionalization for Proton Conduction in Metal-Organic Frameworks [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(37) : 20173-20177.

- [168] KANG D W, KANG M, HONG C S. Post-Synthetic Modification of Porous Materials: Superprotonic Conductivities and Membrane Applications in Fuel Cells [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(16) : 7474-7494.
- [169] TAKSANDE K, GKANIATSOU E, SIMONNET-JéGAT C, et al. Robust Ionic Liquid@MOF Composite as a Versatile Superprotonic Conductor [J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(43) : 15914-15923.
- [170] LI X, CHEN K, GUO R, et al. Ionic Liquids Functionalized MOFs for Adsorption [J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(16) : 10432-10467.
- [171] YOSHIDA Y, KITAGAWA H. Ionic Conduction in Metal-Organic Frameworks with Incorporated Ionic Liquids [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(1) : 70-81.
- [172] SUN X-L, DENG W-H, CHEN H, et al. A Metal-Organic Framework Impregnated with a Binary Ionic Liquid for Safe Proton Conduction above 100 °C [J]. *Chemistry - A European Journal*, 2017, 23(6) : 1248-1252.
- [173] CHEN H, HAN S-Y, LIU R-H, et al. High Conductive, Long-Term Durable, Anhydrous Proton Conductive Solid-State Electrolyte Based on a Metal-Organic Framework Impregnated with Binary Ionic Liquids: Synthesis, Characteristic and Effect of Anion [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 376: 168-176.
- [174] ZORAINY M Y, GAR ALALM M, KALIAGUINE S, et al. Revisiting the MIL-101 Metal-Organic Framework: Design, Synthesis, Modifications, Advances, and Recent Applications [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(39) : 22159-22217.
- [175] XU Q, ZHANG X, ZENG S, et al. Ionic Liquid Incorporated Metal Organic Framework for High Ionic Conductivity over Extended Temperature Range [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(8) : 7892-7899.
- [176] XUE W L, DENG W H, CHEN H, et al. MOF-Directed Synthesis of Crystalline Ionic Liquids with Enhanced Proton Conduction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(3) : 1290-1297.
- [177] JIA J, LI X-M, WU H, et al. Achieving High Intrinsic Proton Conductivity Via Functionalization of MOF-808 by Ionic Liquid [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(36) : 13502-13507.
- [178] LY H G T, FU G, KONDINSKI A, et al. Superactivity of MOF-808 toward Peptide Bond Hydrolysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(20) : 6325-6335.
- [179] DU J, YU G, LIN H, et al. Enhanced Proton Conductivity of Metal Organic Framework at Low Humidity by Improvement in Water Retention [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 573: 360-369.
- [180] ZHANG S, MIRAN M S, IKOMA A, et al. Protic Ionic Liquids and Salts as Versatile Carbon Precursors [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(5) : 1690-1693.
- [181] CHEN B-K, WU T-Y, KUO C-W, et al. 4,4'-Oxydianiline (ODA) Containing Sulfonated Polyimide/Protic Ionic Liquid Composite Membranes for Anhydrous Proton Conduction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(26) : 11321-11330.

- [182] WANG Z, LI D, CHEN S, et al. Ionic Liquid [DBUH][BO₂]: An Excellent Catalyst for Chemical Fixation of CO₂ under Mild Conditions [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(10) : 4611-4616.
- [183] WANG Q-M, JIANG F-Q, ZHANG R, et al. Enhancing Proton Conduction of MOF-74(Co) by Encapsulating NH₃ Molecules [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2024, 335: 124696.
- [184] WANG X, RONG Y, WANG F, et al. High Performance Proton Exchange Membranes with Double Proton Conduction Pathways by Introducing MOF Impregnated with Protic Ionic Liquid into Speek [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 346: 112314.
- [185] ZHANG L, MA X, LI X, et al. Pore Size Effects on High-Efficiency Proton Conduction in Three Stable 3D Al-Based MOFs Modified with Imidazole [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10(24) : 7359-7368.
- [186] WANG Q, ZHENG X, CHEN H, et al. Synergistic Effect of MOF-Directed Acid-Base Pairs for Enhanced Proton Conduction [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 323: 111199.
- [187] MUKHERJEE N, DAS A, MUKHOPADHYAY S, et al. Grafting of Polymer Brushes on MOF Surface to Achieve Proton-Conducting Membranes [J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2024, 6(1) : 846-858.
- [188] YANG F, SHI R, HUANG H, et al. Nanochannel Engineering in Metal-Organic Frameworks by Grafting Sulfonic Groups for Boosting Proton Conductivity [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(3) : 3235-3241.
- [189] ZHENG J-Y, WANG Q-M, JIANG F-Q, et al. Enhanced Proton Conductivity by Incorporating Sulfonic Acid Groups into a Zirconium-Based Metal-Organic Framework Via Ligand Exchange [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2023, 324: 124070.
- [190] ZOU X-N, ZHANG D, XIE Y, et al. High Enhancement in Proton Conductivity by Incorporating Sulfonic Acids into a Zirconium-Based Metal-Organic Framework Via “Click” Reaction [J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(14) : 10089-10094.
- [191] LI Y, HU Y, CHEN G, et al. Rapid Proton Diffusion in Hydroxyl Functionalized Imidazolium Ionic Liquids [J]. *Science China Chemistry*, 2017, 60(6) : 734-739.
- [192] LI X-M, WANG Y, MU Y, et al. Oriented Construction of Efficient Intrinsic Proton Transport Pathways in MOF-808 [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(36) : 18592-18597.
- [193] LIU Z-Y, ZHANG H, REN X-Y, et al. Functionalization of Cluster-Nodes in a Metal-Organic Framework for Light-Manipulating Proton Conduction [J]. *ACS Materials Letters*, 2024, 6(2) : 461-465.
- [194] OTSUBO K, NAGAYAMA S, KAWAGUCHI S, et al. A Preinstalled Protic Cation as a Switch for Superprotonic Conduction in a Metal-Organic Framework [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(1) : 109-115.
- [195] HU B, FANG Q, LIU B, et al. Highly Stable Bismuth-Based Layered Oxides Modified by Phytic Acid for Anhydrous and Water-Assisted Proton

- Conductivity [J]. *Chemistry of Materials*, 2024, 36(21) : 10720-10730.
- [196] ZHANG K, WU L, ZHANG Y, et al. Tuning the Crowding Effect of Water and Imidazole in Covalent Organic Frameworks for Proton Conduction [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(1) : 963-968.
- [197] HAN R, WU P. Composite Proton-Exchange Membrane with Highly Improved Proton Conductivity Prepared by in Situ Crystallization of Porous Organic Cage [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(21) : 18351-18358.
- [198] LI X-M, DONG L-Z, LI S-L, et al. Synergistic Conductivity Effect in a Proton Sources-Coupled Metal-Organic Framework [J]. *ACS Energy Letters*, 2017, 2(10) : 2313-2318.
- [199] XUAN K, PU Y, LI F, et al. Metal-Organic Frameworks MOF-808-X as Highly Efficient Catalysts for Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from CO₂ and Methanol [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(4) : 553-566.
- [200] MONDOL M M H, PARK J M, JHUNG S H. A Remarkable Adsorbent for Denitrogenation of Liquid Fuel: Ethylenediaminetetraacetic Acid-Grafted Metal-Organic Framework, MOF-808 [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 284: 120248.
- [201] LIANG Y, XIE G, LIU K-K, et al. Mechanochemical “Cage-on-MOF” Strategy for Enhancing Gas Adsorption and Separation through Aperture Matching [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(1) : e202416884.

攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] **Cong Wang**,[#] Yexin Shen,[#] Xiuyuan Wang, Yugang Zhang, Chengzhen Wang, Qin Wang, Hui Li, Shuao Wang, and Daxiang Gui*.Imparting Stable and Ultrahigh Proton Conductivity to a Layered Rare Earth Hydroxide via Ion Exchange [J].**ACS Applied Materials & Interfaces**, 2024,16(17)22648-22656.
- [2] Yexin Shen[#]; Ran Hong[#]; Xin He; **Cong Wang**; Xiuyuan Wang; Shantao Li; Xiandong Zhu*; DaxiangGui*; Utilizing excited-state proton transfer fluorescence quenching mechanism, layered rare earthhydroxides enable ultra-sensitive detection of nitroaromatic.**Journal of Colloid and Interface Science**.2024, 673,564-573.
- [3] Yexin Shen[#]; Jiaye Li[#]; Zhihui Chen; **Cong Wang**; Shantao Li; Daxiang Gui*; Xiandong Zhu*;Dye-encapsulated metal-organic frameworks as highly sensitive fluorescent sensors for tetracyclineantibioticsin water. **Materials Letters**. 2024,363,136243.

致 谢

凡是过往，皆为序章。三年的研究生学术生涯伴随着学位论文的完稿即将进入倒计时，行文至此，思绪万千。我们都是行色匆匆的赶路人，每阶段的学习和各种不同的经历从来都不是立竿见影的，而是在沉淀中化为无形的力量装满行囊，让今后前行的每一步都掷地有声。目光所至，皆是回忆。纵有万般不舍，但仍心存感激。

桃李不言，下自成蹊。首先要感谢我的导师，桂大祥老师，专业知识渊博，为学严谨认真，待人和蔼可亲，体恤学生，指导有方，让我由衷敬佩，特别是在课题研究和论文写作过程中遇到困难时，为我指引方向，老师所倾注的心血难以计量。感谢我的辅导员，张帆老师，在读研期间对我的关怀和照顾。饮其流时思其源，成吾学时念吾师。衷心的感谢每个阶段的每个老师传道解惑，指引迷津。求学二十载，良师难得，定将一生铭记，一生感恩。

春晖寸草，山高海深，父母之爱子，则为之计深远，感谢我的父母对我的教诲，在每一次迷茫和困惑时，为我解开桎梏给予肩并肩的支持，在一段段难熬的风暴过后尊重我的每一个决定。感谢我的父母，总是拼尽全力变得无所不能，让我在永远真诚永远毫无保留的爱中成长，是恰如其分的引领，才使我有勇气跨越山海，不被淹没。

平生感知己，寸岂悠悠，恰同学少年，感谢我的好朋友及课题组的小伙伴们。你们的温暖与陪伴，照亮了我前行的路。何其有幸，岁月并进，朝夕相伴，相互包容，并肩作战，彼此成为更好的人，不负遇见，不负亏欠，我们在相互分享中相互治愈，我相信每次离别，都是为了更好的相遇。感谢我的男朋友范俊伟从大学到研究生六年的陪伴，前路漫漫亦灿灿，未来的日子，让我们携手并进。

道阻且长，行则将至，感谢一路坚持的自己，回首过去，云卷云舒，轻舟已过万重山，展望未来，长风破浪，不畏浮云遮望眼；向前看，前路漫漫亦灿灿，带着自己的信仰和热情，奔赴属于自己的星辰大海。

王聪

2025 年 5 月