多酸基多孔离子晶体的前沿与应用

田文玉¹, 郭琳¹, 胡汉斌¹, 楚进锋¹, 何蕾^{1*}, 宋宇飞^{1,2*}

1. 北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;

2. 北京化工大学, 北京软物质科学与工程高精尖创新中心, 北京 100029

* 联系人, E-mail: helei@mail.buct.edu.cn; songyf@mail.buct.edu.cn

2021-10-04 收稿, 2021-11-03 修回, 2021-11-16 接受, 2021-11-17 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFB0307303)、国家杰出青年科学基金(21625101)、国家自然科学基金(22178019, U1707603, 21521005, 22007004)、中央高校基金(XK1802-6, XK1803-05, XK1902, 12060093063)和中央高校基本科研业务费专项资金(buctrc202010)资助

摘要 多酸基多孔离子晶体(polyoxometalates-based porous ionic crystals, PPICs)是由带相反电荷的无机多酸阴离子(polyoxometalates, POMs)和配位化合物阳离子簇通过离子键或氢键相互作用形成的一类独特的多孔材料. 其孔道尺寸可调、组成可控、合成方法简便. PPICs兼具阴、阳离子的优点, 各组分间协同驱动, 表现出比单一组分更优异的性能. 通过对PPICs各组分的合理设计, 可以有效调控其理化性质. 本文系统地总结了PPICs的结构组成, 阐述了PPICs可调的孔道结构、独特的氧化还原特征、强酸性及磁性等性质, 列举了PPICs在选择性吸附、酸催化、电化学等领域的应用进展, 并对其未来发展方向进行了展望.

关键词 多酸, 离子晶体, 多孔性, 氧化还原性, 选择性吸附

多金属氧酸盐(polyoxometalates, POMs, 简称多酸), 是一类由高氧化态的前过渡金属(V^V 、 Mo^{VI} 、 W^{VI} 、 Nb^V 和 Ta^V 等)与氧连接构成的带有负电荷的金属氧簇化合物^[1]. 多酸具有丰富的结构和多样的元素种类, 其尺寸在亚纳米到十几纳米之间, 能够通过分子水平上的设计对其理化性质进行可控调节. POMs的制备原料便宜易得, 合成工艺简便. 通过调节金属氧化物盐溶液的pH, 即可获得结构多样的多酸. 研究人员在6类经典结构(Keggin型、Dawson型、Anderson型、Wagh型、Silverton型、Lindqvist型)的基础上, 衍生出多种新型多酸结构, 极大地丰富了多酸材料家族. 这些多酸具有氧化还原可逆性和丰富的多电子转移特征, 以及强Brønsted酸性, 在化学、材料学、生物医药、光电转化、能源环境等多个交叉学科领域发挥着重要作用.

目前, 大多数研究工作基于POMs阴离子团簇展开, 构筑出许多新型多酸团簇, 衍生出各类多酸基复合材

料、金属取代的多酸材料以及多酸基有机/无机杂化材料^[2~7]. 相比而言, 基于抗衡阳离子调控的研究报道较少, 常见的阳离子有 H^+ 、碱金属离子(Na^+ 、 K^+ 等)或有机/无机阳离子. 1999年, Choi等人^[8]将阳离子铝氧簇($[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$)与POMs阴离子簇($[V_{10}O_{28}]^{6-}$)结合, 形成水凝胶沉淀. 随后, 他们通过凝胶结晶技术等特殊方法, 实现了对反应速率的控制, 得到了 $[AlO_4Al_{12}(OH)_{12}(H_2O)_{24}][Al(OH)_6Mo_6O_{18}]_2(OH) \cdot 29.5H_2O$ 晶体结构. 这是报道的第1例通过离子相互作用生成的阴、阳离子有序排布的重复结构, 即多酸基多孔离子晶体(POM-based porous ionic crystals, PPICs)^[8~11]. PPICs是由带相反电荷的无机多酸阴离子和配位化合物阳离子簇, 通过离子键或氢键相互作用, 形成的具有特殊性质的离子晶体固态材料. 作为一类无机结构单元, POMs本身具有良好的氧化还原特性和超强的酸性, 与不同的阳离子结合后, 所构筑的PPICs兼具了阴、阳离子的

引用格式: 田文玉, 郭琳, 胡汉斌, 等. 多酸基多孔离子晶体的前沿与应用. 科学通报, 2022, 67: 655–669

Tian W Y, Guo L, Hu H B, et al. Frontiers and applications of polyoxometalates-based porous ionic crystals (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 655–669, doi: [10.1360/TB-2021-1035](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1035)

优点. 与单一组分(阳离子或POMs)相比, 其应用范围更为广泛, 各组分间协同驱动, 从而表现出更优异的性能. 此外, PPICs丰富的孔道结构使其在客体吸附、离子交换以及催化等方面极具应用前景^[12~14].

本文系统地总结了PPICs的组成、结构特点及性质, 比较了其与普通离子晶体的异同点. 此外, 列举了PPICs在分子吸附、催化以及电化学领域的应用进展, 并指出了其优势与不足. 最后展望了PPICs未来的发展方向.

1 多酸基多孔离子晶体的组成与结构特点

离子晶体是由阴、阳离子或基团按照一定比例, 通过离子键作用形成的一类在空间上交替排列的晶体. 由于离子键是由阴、阳离子之间强库仑相互作用形成的, 因此, 离子通常密集地堆积在晶格中^[15]. 离子晶体材料作为一类新型的固体材料, 具有独特的光催化、电催化、离子导电性^[16,17]. 晶体结构影响其理化性质, 孔道结构是存在于各类晶体中的特殊结构, 同样影响着晶体的性质. 常见的离子晶体(如NaCl、CsCl等)由于阴阳离子半径小, 库仑力过强导致结构堆积紧密, 通常不具有孔结构. 以具有适当配体、电荷数目、尺寸大小的分子离子构筑离子晶体, 利用 π - π 堆积、氢键等作用, 可以实现晶格中空隙和通道的形成^[15]. 这些多孔型离子晶体对于气体吸附、离子交换以及催化反应具有重要的意义.

PPICs是由无机多酸大阴离子和含有单核^[18]、三核^[19]或多核^[20,21]金属中心的大阳离子簇相互结合, 形成的一种多孔型离子晶体^[15]. 一些PPICs还含有 H^+ 、碱金属离子等一价阳离子, 用以平衡其多余负电荷. POMs阴离子和大阳离子交替排列, 形成蜂窝状或分层结构, 从而均匀地堆积(图1)^[15]. 大尺寸离子簇的引入降低了离子静电作用力, 便于晶格内孔道结构的形成. 通过改变大尺寸离子的形状、尺寸、电荷, 调节阴、阳离子在晶格内的排布方式, 能够进一步控制孔道的大小.

作为多孔材料, PPICs结构与沸石、金属有机框架(metal-organic frameworks, MOFs)等多孔晶体材料存在明显区别^[22~24]. 无机沸石由共价键合的 $[TO_4]$ ($T=Si, Al, P$ 等)和 $[MO_6]$ ($M=Ti, Zr, Sn$ 等)单元组成, 具有稳定的纳米级孔(3~15 Å). MOFs是将金属和有机建筑单元以配位键方式连接而成的框架结构, 其孔道结构根据配体的不同表现出不同的尺寸. 然而, 由共价键合或者配位

图1 (网络版彩色)多酸基多孔离子晶体的结构示意图
Figure 1 (Color online) Model structure diagram of PPICs

键方式连接, 构筑的多孔晶体材料结构刚性较强. PPICs各组分间通过静电吸引, 以及各向异性的 π - π 堆积和氢键等多种作用方式组装, 晶格存在孔洞或通道. 最重要的是, 由于长程库仑相互作用的各向同性, 导致PPICs晶体结构通常是柔性的, 易于发生变化以适应特定的客体分子^[24]. 此外, PPICs的离子构筑基元在孔隙中会产生强大的静电场, 适合容纳和稳定极性客体和离子中间体^[15]. 因此, PPICs在客体吸附、气体交换以及催化等领域具有广阔的应用前景.

2 多酸基多孔离子晶体的性质

2.1 多酸基多孔离子晶体的多孔性

PPICs最重要的性质是其多孔性. 通常来说, PPICs孔结构要远大于普通的多酸晶体^[15]. 比如, $(NH_4)_3[PW_{12}O_{40}]$ 多酸晶格中的 NH_4^+ 和 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 紧密堆积, 没有形成孔结构. 也有一些研究表明, 在pH较低的还原性溶液中或者紫外照射下, 几十甚至上百个钨原子能够自组装, 形成具有孔结构的大尺寸环形或球形多酸团簇, 用于手性客体识别^[25~27]. 然而, 这类尺寸较大的团簇制备困难、组装过程难以控制^[28]. PPICs制备工艺简便, 在室温下, POMs阴离子和配合物阳离子能够自发组装, 静置挥发溶剂即可得到具有特定结构的离子晶体. 对PPICs研究最为深入的是日本东京大学Mizuno课题组^[29~31]. 他们利用三核铬阳离子与多酸($[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 、 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 、 $[P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$ 等)作用, 合成了一系列多酸基沸石型离子晶体, 并深入探讨了配合物阳离子^[29]、多酸阴离子^[30,31]以及抗衡阳离子^[29]的变化对于离子晶

体孔道尺寸的影响。通过系统的研究发现, PPICs具有与无机沸石和MOFs不同的孔道性质和客体吸附特性。

POMs结构中, 常见的阳离子包括 Na^+ 、 K^+ 等碱金属离子、 NH_4^+ 离子以及其他有机铵盐(如四甲基铵、四丁基铵等)^[20]。不同种类的抗衡阳离子对POMs溶解度和稳定性影响极大。对于PPICs而言, 阳离子组成既有抗衡阳离子, 也有配位化合物大阳离子簇, 因此具有更为丰富的可调节性。首先, PPICs的配合物阳离子部分可引入特定的官能团和桥接/末端配体, 对其孔结构和理化性质等进行系统的调节。比如, 引入芳香基团^[29,32~34]、烯烃^[35]或氰基^[31]作为大阳离子 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCR})_6(\text{L})_3]^+$ 的桥连(R)和末端配体(L), 使PPICs官能化, 通过强 π - π 堆积作用和氢键网络的构筑, 进一步稳定PPICs, 诱导二维、三维结构生成。Mizuno课题组^[31]利用含有苯甲酸配体的三核Cr阳离子与Keggin型POM $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 结合, 得到了 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_4^+$ $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 。晶体结构显示, 三核铬阳离子形成了八元环, 多酸居于环内。相邻阳离子苯基之间的距离为3.6~3.9 Å, 存在明显的 π - π 堆积作用。苯环的 π - π 堆积和空间位阻诱导了形成稳定的大孔通道, 可以作为pinacol重排的反应场。类似地, 以吡啶、4-甲基吡啶和4-乙基吡啶为末端配体三核铬阳离子参与形成的PPICs, 也具有明显的 π - π 堆叠而成的稳定一维通

道^[29,33,34]。此外, Mizuno课题组^[35]首次将烯烃引入PPICs中, 利用了乙烯基之间的相互作用, 使乙烯基平行排列, 形成具有三维微孔结构的 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 离子晶体。Mizuno课题组^[31]还将氰基引入PPICs中, 利用极性氰基稳定结晶水, 防止阴阳离子紧密堆积, 形成了一维中孔结构, 如图2所示。其次, PPICs的抗衡阳离子种类也很丰富。Mizuno课题组^[36]通过引入不同的一价阳离子: Na^+ (半径, 1.16 Å)、 K^+ (1.52 Å)、 Rb^+ (1.66 Å)、 NH_4^+ (1.66 Å)、 Cs^+ (1.81 Å), 以及 TMA^+ (2.15 Å), 合成了一系列PPICs—— $\text{A}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}=\text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ , NH_4^+ , Cs^+ , TMA^+)。他们系统地研究了单价阳离子对结构和吸附性能的影响。发现 K^+ 、 Rb^+ 、 NH_4^+ 、 Cs^+ 的PPICs具有几乎相同的结构(图2(b)), 只有 Na^+ 和 TMA^+ 的离子晶体与之不同(图2(a), (c))。然而这6种离子晶体都具有亲水和疏水通道(图2(e), (f))。通道的体积和开口尺寸随层间单价阳离子半径的增加而加大。通过构筑不同大小的通道, 实现对不同尺寸和不同亲、疏水分子(水、正丙醇、卤代烃)的吸附与分离。

除阳离子部分外, POMs阴离子也是PPICs的重要组成部分, 通过调变POMs阴离子类型, 所制备的离子晶体也会展现出不同的结构和性能。目前所报道的PPICs大多由廉价易得、化学稳定性良好的Keggin型

图2 (网络版彩色)阳离子调变对PPICs结构的影响。(a) $[\text{A}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}=\text{Na}^+$)的晶体结构图^[36]; (b) $\text{A}=\text{K}^+$, Rb^+ , NH_4^+ , Cs^+ ; (c) $\text{A}=\text{TMA}^+$ ^[36]; (d) $\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 69\text{H}_2\text{O}$ 晶体结构图^[31]; (e), (f) PPICs的疏水、亲水通道^[36]。Figure 2 (Color online) Effect of tunable cations on the crystal structure of PPICs. (a) Crystal structure of $[\text{A}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A}=\text{Na}^+$)^[36]; (b) $\text{A}=\text{K}^+$, Rb^+ , NH_4^+ , Cs^+ ; (c) $\text{A}=\text{TMA}^+$ ^[36]; (d) crystal structure of $\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 69\text{H}_2\text{O}$ ^[31]; (e), (f) hydrophobic and hydrophilic channels of PPICs^[36]

POM组成,也有一部分是基于Dawson^[30,37,38]和Anderson^[39]型多酸阴离子开展的研究工作.

2.2 多酸基多孔离子晶体的氧化还原特性

POMs具有出色的氧化还原可逆性和丰富的多电子转移特性. Awaga课题组^[40]发现, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 作为锂离子电池正极材料时, 12个 Mo^{6+} 在放电过程中均被还原为 Mo^{4+} , 形成超还原态的 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{27-}$, 并储存24个电子. 在随后的研究中, Awaga课题组通过密度泛函理论计算, 进一步揭示了 $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) 团簇在充放电过程中分子和电子结构的变化^[41]. 此外, Chen课题组^[42,43]发现, 较大的Keplerate型多酸团簇 $\{\text{Mo}_{72}\text{V}_{30}\}$ 和 $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ 也可以通过多次可逆的氧化还原过程存储锂离子与电子.

PPICs保留了多酸的完整结构, 因而继承了多酸优异的氧化还原特性. 牛景杨课题组^[44]成功制备了3种PPICs: $\text{K}_3[\text{Cr}_3\text{O}(\text{COOH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3[\text{Cr}_3\text{O}(\text{COOH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{GeMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{COOH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 10.25\text{H}_2\text{O}$, 并对其电化学性质进行了测试. 结果表明, 这3种离子晶体具有明显的多酸的氧化还原峰, 且多次循环后, 循环伏安曲线未见明显变化, 说明所制备的PPICs具有良好的动力学稳定性. Uchida课题组^[45~47]发现许多PPICs都具有氧化还原性质. 例如, $(\text{mepyH}^+)[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH})_6(\text{mepy})_3]_2[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (记作 $(\text{mepyH}^+)[\text{Cr}_3\text{-mepy}]_2[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}]$) (图3(a))经含有抗坏血酸和KCl的水溶液处理后, 该PPICs发生了单电子还原过程, POMs阴离子由 $[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 变为 $[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$, 同时摄取 K^+ , 形成了 $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH})_6(\text{mepy})_3]_2[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (记作 $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{-mepy}]_2[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}]$) (图3(b)), 发生了阳离

子耦合电子转移过程, 导致晶体颜色从黄色变为蓝色. 还原后的PPICs被氯水溶液氧化, 释放出 K^+ , 生成 $\text{K}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH})_6(\text{mepy})_3]_2[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (记作 $\text{K}[\text{Cr}_3\text{-mepy}]_2[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}]$), 晶体颜色从蓝色恢复为黄色 (图3(c))^[45]. 这些研究印证了PPICs能够保留POMs本身的氧化还原特性, 发生可逆的氧化还原反应, 在电化学储能方面具有广阔的应用前景.

2.3 多酸基多孔离子晶体的强酸性

PPICs还具有强酸性, 主要原因如下. (1) 与POMs本身的性质有关. Uchida课题组^[48]合成等结构PPICs: $\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (1) 和 $\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ (2). 这2种离子晶体均具有 $3\text{ nm} \times 2\text{ nm}$ 的空腔 (图4(a)), 有利于酸催化反应的进行. 然而, 实验结果表明, 前者的酸催化效果比后者更强, 表明1比2具有更高的酸度. 该结果与单独POMs酸强度相一致 ($\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] > \text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$). 因此, 这两种离子晶体的酸强度差异可能是由于 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 与 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 之间的差异所致. 另外, 酸/碱的极化率或酸/碱的软硬度在稳定反应中间体中起重要作用, POMs银盐与NaI在水溶液中反应测定的碱柔硬度顺序为 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-} > [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$. 这与酸催化结果一致. (2) PPICs的酸催化活性与阳离子金属中心的酸离解常数(pK_a)也有关^[48,49]. Mizuno课题组^[49]分别以三核Cr、三核Fe大阳离子簇与 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 作用, 获得 $[\text{M}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_4[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{CH}_3\text{-COCH}_3$ 离子晶体 ($\text{M}=\text{Cr}^{\text{III}}$ (3) 或 Fe^{III} (4)) (图4(b)). 金属水离子 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$ 离解质子产生Brønsted酸位点. 与Cr相比, 由于Fe的电负性更高, Fe-O键合更强, 质子的解离也更容易进行. 因此, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (pK_a 为2.2) 的酸性高

图3 (网络版彩色)氧化还原诱导阳离子(K^+)的可逆吸收-释放示意图^[45]. (a) 制备得到的 $(\text{mepyH}^+)[\text{Cr}_3\text{-mepy}]_2[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}]$; (b) $(\text{mepyH}^+)[\text{Cr}_3\text{-mepy}]_2[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}]$ 被还原后生成的 $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{-mepy}]_2[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}]$; (c) $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{-mepy}]_2[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}]$ 经氧化生成 $\text{K}[\text{Cr}_3\text{-mepy}]_2[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}]$ 的晶体结构

Figure 3 (Color online) Schematic diagram of the reversible absorption-release of redox-induced cations (K^+)^[45]. (a) Crystal structure of $(\text{mepyH}^+)[\text{Cr}_3\text{-mepy}]_2[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}]$ as prepared; (b) crystal structure of $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{-mepy}]_2[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}]$ reduced from $(\text{mepyH}^+)[\text{Cr}_3\text{-mepy}]_2[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}]$; (c) crystal structure of $\text{K}[\text{Cr}_3\text{-mepy}]_2[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}]$ oxidized from $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{-mepy}]_2[\text{PMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_{11}]$

图4 (网络版彩色)PPICs的酸性研究. (a) $\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$)的晶体图^[48]; (b) $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCC}_6\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 的晶体图^[49]; (c) 由1或2催化的Barbier-Grignard反应的产率-时间图^[48]; (d) 在373 K下由3(封闭符号)或4(空心符号)催化的频哪醇重排的产率-时间图^[49]

Figure 4 (Color online) Study on the acidity of PPICs. (a) Crystal structure of $\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$)^[48]; (b) crystal structure of $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCC}_6\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ^[49]; (c) the yield-time graph of the Barbier-Grignard reaction catalyzed by 1 or 2^[48]; (d) the yield-time graph of pinacol rearrangement catalyzed by 3 (closed symbols) or 4 (open symbols) at 373 K^[49]

于 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (pK_a 为4.2), 表现出更强的酸催化活性(图4(d)). (3) 阳离子中的极性基团也会大大提高PPICs的酸催化活性. Uchida课题组^[31]通过在桥联配体中引入极性基团——氰基, 合成了 $\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 69\text{H}_2\text{O}$ 离子晶体. 氰基的存在使PPICs孔道中的结晶水分子氢氧键强烈极化, 从而使其具有极高的Brønsted酸度.

2.4 多酸基多孔离子晶体的磁性

PPICs还表现出磁学性质. 许林课题组^[38]利用磁性配位化合物 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 分别与 $[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 、 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 和 $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ 作用, 制备了一系列PPICs. 对 $\text{KH}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{H}_5[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的磁性研究发现, 这两种离子晶体具有与大阳离子 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 相同的典型反铁磁性. 郑寿添课题组^[50]报道了一系列 $\{\text{Cr}_4\text{Ln}_4\}$ 杂金属阳离子簇与 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 作用, 组装生成多种PPICs: $[\text{Cr}_4\text{Ln}_4(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-O})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{10}][(\text{H}_6\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})\text{Cl}_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ (2-Ln, Ln=Sm, Eu, Gd,

Tb, Dy, Ho, Er). 其中, 2-Tb存在反铁磁相互作用, 而在离子晶体2-Dy中, 铁磁和反铁磁耦合共存, 主要表现出铁磁相互作用. 另外, 变温交流磁化率测试表明, 2-Dy具有单分子磁行为, 是一种潜在的单分子磁体.

PPICs兼具了配位化合物阳离子与多酸阴离子两者的优点, 包括酸性、磁性和氧化还原特性等. 最为重要的是, 由于阴阳离子的有序排列, 构筑的PPICs拥有独特的多孔性和框架结构的可伸缩性, 其孔道尺寸、亲疏水性质可调, 因此, 在客体吸附、离子交换以及催化等领域具有广阔的应用前景. 通过合理的设计, 将多酸阴离子与阳离子可控地结合, 使其同时具备各组分的优势, 为研究具有协同作用的先进功能材料提供了可行的路径.

3 多酸基多孔离子晶体的应用

3.1 选择性吸附

POMs结合某些大阳离子后, 内部会形成分子大小的空腔^[35]. 与常用的碱金属离子和有机阳离子相比, 配位化合物尺寸较大(约0.7 nm). 因此, 在携带相同电荷数目时(+1), 更大的分子尺寸能够有效减弱阴、阳离子组分间的静电作用, 更有利于孔道的形成. 因此, 与自组装的多酸团簇相比, PPICs具有更为丰富的孔结构, 通常其孔径较小, 与工业上重要的小型无机气体(CO_2 、 H_2 等)和某些烃类气体分子大小相似, 适用于气体的存储和分离, 在吸附领域具有更广阔的应用前景.

2002年, Mizuno课题组^[51]报道了第1例含三核阳离子的PPICs, 其分子式为 $\text{K}_3[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. 在结晶水分子与 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 的配位水分子以及 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 氧原子之间的氢键作用下, 形成的亲水性通道能够选择性吸附醇和腈类分子. 随后的系列研究表明, 不同配位化合物阳离子参与构筑的PPICs对吸附的选择性有显著影响. 例如, 将三核铬阳离子中的甲酸配体替换为乙酸, 形成的 $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCC}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 离子晶体同时具有亲水和疏水性通道. 仅1个亚甲基的差异, 即可实现孔道亲疏水性的调节, 有助于吸附水、醇、酯、腈等亲水性和两亲性分子^[52]. 再如, 选用丙烯酸作为三核铬阳离子的配体, 得到的 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}=\text{CH}_2)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 与 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 结合形成的离子晶体具有稳定的三维微孔结构, 最小孔径仅为3.3 Å. 该PPICs的孔道尺寸与 CO_2 、 C_2H_2 更匹配, 因此, 相较于 N_2 和 CH_4 气体分子, 该

离子晶体表现出对 CO_2 和 C_2H_2 的高选择性吸附^[35]. 另外, 利用卤素取代的三核铬阳离子构筑的 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{X})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$ ^[53]离子晶体对烯烃的吸附作用显著提升. 这是由于卤素的高负电性使PPICs极化, 增强了与烯烃 π 电子的静电相互作用.

PPICs的配位化合物阳离子部分除桥联配体可调节外, 还可以自由变换其末端配体. Mizuno课题组^[20]使用4-乙基吡啶作为末端配体, 合成了 $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ 离子晶体. 该离子晶体相邻的吡啶环之间的距离为 $4.04(2) \text{ \AA}$, 有明显的 π - π 相互作用, 通过组装形成一维通道, 对 CO_2 和 C_2H_2 的吸附现出较高选择性.

除变换阳离子外, 改变POMs阴离子的种类和电荷, 也可以调控离子晶体的孔道性质, 实现对极性分子的精细识别. 2006年, Mizuno课题组^[54]利用Keggin型 $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}(\text{X}=\text{P}, \text{Si}, \text{B}, \text{Co})$ 与 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ 间的静电相互作用, 以碱金属离子(Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 和 Cs^+ 等)为抗衡阳离子, 合成了一系列PPICs: $\text{Na}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (5)、 $\text{K}_3[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (6)、 $\text{Rb}_4[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (7)、 $\text{Cs}_5[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (8)(图5(a)). 其中, 三核铬阳离子与多酸阴离子的比例并未发生变化, 但由于POMs阴离子负电荷数目增多, 抗衡阳离子数目也相应增加. 这4种离子晶体分别排列成蜂窝状(5、6)、

图5 (网络版彩色)具有不同孔径PPICs的选择性吸附研究^[54]. (a) $\text{Na}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (5)、 $\text{K}_3[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (6)、 $\text{Rb}_4[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (7)、 $\text{Cs}_5[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (8)的合成与晶体结构图. 多金属氧酸盐的电荷对极性有机分子吸附量的影响(在298 K时 $P/P_0=0.8$): (b) 醇的吸附量; (c) 腈的吸附量; (d) 酯的吸附量

Figure 5 (Color online) Study of the selective adsorption properties of PPICs with different pore sizes^[54]. (a) Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (5), $\text{K}_3[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (6), $\text{Rb}_4[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{BW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (7), and $\text{Cs}_5[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 7.5\text{H}_2\text{O}$ (8). Effects of the charges of polyoxometalates on the amounts of sorption of polar organic molecules ($P/P_0=0.8$ at 298 K): (b) Amounts of sorption of alcohols; (c) amounts of sorption of nitriles; (d) amounts of sorption of esters

层状(7), 以及密集堆积(8)的结构. 随着 $[\text{XW}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ 负电荷数目增加, 其空间体积按 $5>6>7>8$ 的顺序减小. 将其结晶水在室温下抽真空脱附后, 4种离子晶体的空间体积排序依旧不变. 他们测试了抽真空脱附结晶水后的PPICs对不同链长极性有机分子($\leq \text{C}5$)的吸附性能. 研究发现, 化合物5吸附了各种 $\leq \text{C}5$ 极性有机分子, 如1-丁醇、戊腈、丙酸甲酯等(图5(b)~(d)). 化合物6吸附乙醇、乙腈和甲酸甲酯. 化合物7吸附水和甲醇, 而化合物8仅吸附水. 由此可见, PPICs不同的孔道尺寸能够实现不同大小极性分子的吸附分离.

总之, 调变PPICs中配合物大阳离子的桥联和末端配体、POMs阴离子的种类、电荷等, 能够实现通道尺寸及其亲、疏水性质的调节, 最终实现目标气体的选择性吸附.

3.2 催化

POMs结构明确, 有利于在分子、原子水平上设计合成催化剂. 大多数情况下, POMs的质子容易解离, 从而表现出较强的酸性, 其酸度大于相应中心原子或配位原子形成的无机酸. 另一方面, 高价态的前过渡金属元素构成的POMs阴离子能够接受并传递电子, 也可以作为电子传递介质. 此外, 多酸还具有绿色环保、无毒、无腐蚀性等优点, 因此在催化研究领域受到广泛重视, 如酸催化、氧化催化等^[30,55]. 催化反应中所使用的催化剂大多含有孔道结构, 使反应物能充分接触催化剂. POMs阴离子与配合物阳离子簇的有序排列形成了具有多孔结构的PPICs, 在催化领域具有潜在的应用价值.

超分子化学中的氢键水团簇是形成纳米空腔复合物的模板, 因此, 结晶水对PPICs的孔道结构至关重要, 能用来防止阴、阳离子构筑块的紧密堆积, 从而支撑起孔道结构. 通常引入极性官能团或氢键作用位点有助于构建丰富的网络结构, 稳定水团簇模板, 使其更好地支撑起内部空腔. 基于这些考虑, Uchida课题组^[31]利用Keggin型 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 和带有极性氰基的宏观阳离子 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$, 合成了具有 $3.0\text{ nm}\times 2.0\text{ nm}$ 一维介孔结构的离子晶体 $\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2\cdot 69\text{H}_2\text{O}$ (图6(a)), 并将其应用于酸催化反应. 烯丙基化反应是一类典型的酸催化反应, 是碳碳键形成的有效方法. 在该离子晶体的催化下, 反应48 h后转化率为91%, 产率为76%. 此外, 该材料表现出较高的质子导电性和催化活性, 其活性

与三氧化钨接枝的具有Lewis酸位点的介孔二氧化硅相当(353 K时, 水溶液中产率高达81%~91%). 为了表征孔中客体水分子的状态, 在不同条件下测量了质子传导率. 图6(b)显示了在303 K下, 相对湿度为55%~95%区间内该离子晶体的阻抗谱. 在95%的相对湿度下, 该离子晶体的质子传导率为 $1.0\times 10^{-4}\text{ S cm}^{-1}$, 明显高于其他多酸盐. 较高的质子传导率和较低的活化能说明孔中水分子是以氢键网络形式存在, 这有利于质子的交换及扩散. 随后, Uchida课题组^[56]以Al配合物为阳离子, 构筑了新型PPICs, $[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot m\text{C}_8\text{H}_{10}\cdot n\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (图6(c)), 并将其作为酸催化剂, 应用于pinacol重排反应中. 同时, 他们还比较了该离子晶体与 $[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$ 、 $\text{K}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ 以及二者物理混合的催化效果. 以二甲苯作为溶剂, 在393 K下反应24 h后, $[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot m\text{C}_8\text{H}_{10}\cdot n\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 的转化率(86.9%)和产率(66.6%)远高于 $[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)$ (转化率为2.5%, 产率为0.9%)与 $\text{K}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (转化率和产率均为0)以及二者物理混合(转化率和产率分别为2.0%、0.4%)(图6(d)). 该结果表明, PPICs的高孔隙率是催化活性高的关键.

此外, PPICs也常用于催化制备生物基化学品. 例如, 将果糖催化转化为羟甲基糠醛是一个重要的反应, 目前亟待开发高效、高选择性的非均相催化剂^[57]. 具有一维介孔结构的 $\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3\text{-}[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2\cdot 69\text{H}_2\text{O}$ (9)离子晶体可以用于果糖的催化转化. 该催化剂的孔洞体积占晶格比例为44.2%, 是迄今为止所报道PPICs中孔洞体积最大的. 研究表明, 没有催化剂存在时, 果糖转化无法进行, 离子组分的活性较低; 体系中加入 $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{NO}_3)$ 后, 仅表现出轻微的催化活性(HMF产率为5%); 而向反应体系中加入该PPICs后, 在353 K温和条件下反应30 min, HMF的产率可高达30%, 且没有任何副物生成. 同时, Uchida课题组^[57]通过调节配位水的数目, 制备了具有不同孔道尺寸的多酸基多孔离子晶体 $\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{CH}_3\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})]_6[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_3\cdot 18\text{CH}_3\text{OH}$ (10)和 $\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_6[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_3\cdot 50\text{H}_2\text{O}$ (11), 并探究了孔道尺寸对催化反应效果的影响. 3种离子晶体孔隙率由大到小依次为9(孔隙体积占44.2%)>11(孔隙体积占30.6%)>10(孔隙体积占16.1%). 相同反应条件下, 三者的催化活性依次为9>11>10, 说明孔结构对此类催化反应至关重要.

综上所述, PPICs丰富的孔道结构能够容纳一些催

图6 (网络版彩色)PPICs的酸催化性能研究. (a) $\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 69\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构图^[31]; (b) 在303 K下, 相对湿度为55%~95%区间内(a)的阻抗谱^[31]; (c) $[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot m\text{C}_8\text{H}_{10} \cdot n\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 的晶体结构图^[56]; (d) 各组对pinacol重排反应的影响^[56]

Figure 6 (Color online) Study on the acid catalysis properties of PPICs. (a) Crystal structure of $\text{Cr}[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{CN})_6(\text{H}_2\text{O})_3]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]_2 \cdot 69\text{H}_2\text{O}$ ^[31]; (b) the impedance spectra of (a) at 303 K under 55%–95% relative humidity^[31]; (c) crystal structure of $[\text{Al}(\text{salphen})(\text{H}_2\text{O})_2]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot m\text{C}_8\text{H}_{10} \cdot n\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ^[56]; (d) the influence of each component on pinacol rearrangement reaction^[56]

化反应进行, 该反应场通过对特定反应底物的限域作用, 加速反应的进行. PPICs结构易受引入基团或配体的影响, 产生的 π - π 堆积和氢键效应可以系统地调节PPICs的孔结构, 进而使催化反应速率得到调控.

3.3 电化学

POMs具有丰富的氧化还原特征和多电子转移特性, 被认为是“电子储库”或“电子海绵”^[58–60], 在二次电池研究中应用广泛, 包括锂/钠离子电池、金属-空气电池、氧化还原液流电池等^[61–63]. Awaga课题组^[64]最早通过扩展X射线吸收谱精细结构(extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)揭示了 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 的多电子转移特性. 为了解决POMs易聚集、易流失且导电性较差的问题, 常将其进行负载或适当组装. 现有研究大多通过 π - π 堆积、静电吸引或共价键合等作用方式, 将POMs掺入导电载体中, 改善导电性, 从而提高其电化学性能. 本课题组^[65]将苊共价修饰的 SiW_{11} 负载在单壁碳纳米管上, 所得的复合材料作为锂电负极材料, 在 0.5 mA cm^{-2} 电流密度下循环100次后, 仍能保持 580 mA h g^{-1} 的放电容量. 随后, 我们开展了POMs-碳

基复合材料的系列工作, 得到诸多性能优异、稳定性高的锂电负极材料和POMs基电催化材料^[66–75]. 此外, POMs表面丰富的氧原子可以作为质子活跃的位点, 便于从分子水平上调节多酸团簇, 使其形成质子传递通道, 从而用作质子导电材料. 在PPICs中, POMs阴离子与配合物阳离子通过分子间相互作用形成了多维结构, 该材料保留了POMs的氧化还原活性与多电子转移特性, 同时, POMs被固定形成质子传递通路. 因此, PPICs在电化学和质子导电材料领域具有广阔的应用前景.

本课题组^[76]利用Keggin型 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 与乙酸桥联的三核钴阳离子 $[\text{Co}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_3]^+$ 通过有序自组装形成PPICs, 将其负载于单壁碳纳米管上形成“项链状”PPICs-单壁碳纳米管复合材料(复合材料1/SWNT), 并将其应用于锂离子电池负极材料(图7(a)). 以三核金属为中心的阳离子络合物是构建多电子氧化还原体系的理想单元, 其中Co元素具有丰富的氧化还原特性和催化功能; 羧酸桥连配体能够系统地调节氧化还原电位; 而吡啶作为路易斯碱, 能够中和由电解质(LiPF_6 和有机碳酸盐)分解产生的酸性气态化合物(如 PF_5 和 HF). 通过构筑PPICs, 不仅实现了氧化还原活性

图7 (网络版彩色)PPICs的储锂性能与质子导电性研究。(a) 复合材料1/SWNT的合成与结构示意图^[76]；(b) 物理混合物和复合材料1/SWNT的循环性能图^[76]；(c) 由 $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2][\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 构筑的含1D通道的三维超分子网络结构的多面体表示^[39]；(d) 晶体在80°C, 相对湿度为95%的条件下随时间变化的质子电导率^[39]；(e) $\{\text{K}_{42}\text{Ge}_8\text{W}_{72}\text{O}_{272}(\text{H}_2\text{O})_{60}\}(\text{K}_{42}\text{W}_{72})$ 的结构模型图^[77]；(f) $\text{K}_{42}\text{W}_{72}$ 与 Na^+ 离子的连接方式示意图^[77]；(g) 大空隙的 $\text{H}_{14}[\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]_4[\text{K}_{42}\text{Ge}_8\text{W}_{72}\text{O}_{272}(\text{H}_2\text{O})_{60}] \cdot \text{solvent}$ 的三维结构示意图^[77]

Figure 7 (Color online) Study on lithium storage performance and proton conductivity of PPICs. (a) Schematic representation of the synthetic procedure for the composite 1/SWNT^[76]; (b) cycling performance of the physical mixture and composite 1/SWNT^[76]; (c) polyhedral representation of 3D supramolecular network structure containing 1D channel constructed by $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2][\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ^[39]; (d) time-dependent proton conductivity of 1 at 80°C under 95% RH^[39]; (e) the structure model diagram of $\{\text{K}_{42}\text{Ge}_8\text{W}_{72}\text{O}_{272}(\text{H}_2\text{O})_{60}\}(\text{K}_{42}\text{W}_{72})$ ^[77]; (f) view of connection mode between $\text{K}_{42}\text{W}_{72}$ and Na^+ ions^[77]; (g) view of 3D structure of $\text{H}_{14}[\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]_4[\text{K}_{42}\text{Ge}_8\text{W}_{72}\text{O}_{272}(\text{H}_2\text{O})_{60}] \cdot \text{solvent}$ with large voids^[77]

组分的高度分散和均匀排布, 而且借助于离子晶体独特的孔道结构以及内部电场作用, 有效提高了离子和电子的传输效率。因此, 所制备的复合材料在 100 mA g^{-1} 电流下, 循环100次后, 仍保留 1012 mA h g^{-1} 的存储容量(图7(b))。该工作将PPICs应用于可充电锂离子电池中, 为探索新型锂电负极材料开辟一条新途径。

刘术侠课题组^[39]报道了一类由镧系金属配位阳离子和Anderson型多酸阴离子构筑的离子晶体 $[\text{Sm}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{CO}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2][\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (图7(c))。Anderson型多酸表面的氧原子、氨基乙酸配体、配位水以及结晶水存在广泛的氢键作用, 有助于稳定三维超

分子骨架结构。阳离子中的配位水分子和多酸阴离子表面的氧原子作为内壁, 使孔道形成亲水环境, 提供了一条稳定的质子传递通路。在80°C, 相对湿度为95%的条件下, 该离子晶体表现出较高的质子电导率(高于 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)和质子传递的活化能为1.09 eV(图7(d))。2018年, 郑寿添课题组^[77]利用高核笼状的 $\{\text{K}_{42}(\text{H}_2\text{O})_{60}\}$ 金属阳离子簇与高负电荷、高对称性的缺位 $[\text{GeW}_9\text{O}_{34}]^{10-}$ 组装, 得到一种新型壳-核结构的纳米离子复合团簇 $\{\text{K}_{42}\text{Ge}_8\text{W}_{72}\text{O}_{272}(\text{H}_2\text{O})_{60}\}(\text{K}_{42}\text{W}_{72})$ (图7(e))。接着, 用 $\text{K}_{42}\text{W}_{72}$ 簇与另一种碱金属离子 Na^+ 进一步连接(图7(f)), 形成一种三维多孔框架结构 $\text{H}_{14}[\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]_4[\text{K}_{42}\text{Ge}_8\text{W}_{72}\text{O}_{272}(\text{H}_2\text{O})_{60}]$ (图7(g))。该样品化学稳定性良好、水

蒸气吸附能力强, 质子导电率在目前所有报道的PPICs中最高. 在85°C, 相对湿度为98%的条件下, 该PPICs的质子电导率可达 $6.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$, 能够与已知的质子导电性良好的MOFs材料相媲美.

由此可见, 借助POMs的氧化还原性、高质子传导性, 所构筑的PPICs在电化学领域极具应用前景. 阴、阳离子的有序排布使活性组分得以均匀分布, 多酸团聚现象得以减轻, 离子晶体的孔道结构更有利于离子和质子传输, 从而大幅提高POMs的电化学性能. 然而, PPICs在电化学应用过程中的机理研究仍有待进一步探讨.

4 总结与展望

多酸基多孔离子晶体具有丰富的孔道结构, 其框架可伸缩性强. 同时, 得益于POMs团簇以及配合物阳离子固有的酸性、磁性、氧化还原等物理化学性质, PPICs在客体吸附、催化以及电化学等方面已表现出一定的应用价值. 本文系统地调研了PPICs最新研究进展, 包括结构组成、性质特点及其在诸多应用中所表现出的构效关系. 然而, 建立通用的合成策略以构筑具有特定结构的PPICs, 促进应用目标的实现, 仍是一项严峻挑战. 为了促进多酸基多孔离子晶体在各领域的应用, 未来PPICs的研究可以从以下3个方面进行深入探索.

首先, 扩充多酸阴离子簇的结构种类. (1) 目前所报道的多酸基多孔离子晶体大多利用市售的经典Keggin型多酸构筑而成, 例如 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 、 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 等. 一些Dawson型多酸, 也被应用于PPICs的制备和吸附性能研究. 实际上, POMs具有丰富的拓扑结构, 都可以用来替代常用的阴离子团簇. 例如, 杂多酸的配原子与杂原子数目比虽然为定值, 但其中心杂原子配位方式多样, 包括四配位(四面体构型)、六配位(八面体型)和十二配位(二十面体型)等多种构型^[78,79]. 常见的Anderson型多酸具有Ni、Co、Fe、Cr等多种中心杂原子, 氧化还原性质也各有差异. 基于不同类型POMs所构建的PPICs, 其性能各不相同. (2) 选择具有磁性或荧光性能的POMs, 使构筑的PPICs表现出额外的理化性质, 如 $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ 、Preyssler型多酸 $[\text{LnP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{12-}$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$)^[80,81]等. (3) POMs结构易于修饰, 能够通过共价接枝引入有机官能团, 构筑多酸基有机-无机杂化材料^[82,83]. 比如, 本课题组^[2,84]报道了香豆素与Mn-Anderson簇共价连接, 或将偶氮苯修饰到Keg-

gin型多酸上, 制备多种光敏性有机-无机杂化材料. 若以这类有机-无机杂化材料为结构单元构筑多酸基多孔离子晶体, 可能会产生具有光敏性质的PPICs. (4) 对于POMs团簇而言, 可以通过 π - π 堆积、静电吸引或共价官能化修饰等作用模式, 负载于导电载体上(包括聚吡咯和聚苯胺在内的导电聚合物, 以及碳纳米管和石墨烯等), 或引入聚合物(如聚苯乙烯、聚乙二醇-聚丙二醇等)实现对其功能化修饰^[5], 使其发挥优异的电化学性能^[58,85]. 功能化的POMs仍带有负电荷, 在理论上适用于PPICs的构筑, 这为多酸基材料的功能化提供了新思路和发展平台^[86-89].

其次, 拓展配位化合物阳离子的类别. (1) 目前已报道的PPICs大多以三核 $[\text{M}_3\text{O}(\text{OOCR})_6(\text{L})_3]^+$ 为阳离子骨架结构, 通过调变桥联配体和末端配体来构筑新型PPICs. 事实上, 金属中心(M)也具有一定的可调变性, 如将Cr变为Fe、Mn等; 或者将同核金属中心变为杂核金属中心等, 如将 Cr_3 变为 Cr_2Fe 、 CrFe_2 . (2) 除了三核配合物阳离子外, 也可以引入一些多核阳离子簇, 如具有反铁磁性的六核铁簇 $[\text{Fe}_6\text{O}_2(\text{NO}_3)_4(\text{hmp})_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ^[90]、具有单分子磁体行为的盘状七环钴团簇 $[\text{Co}_7(\text{bzip})_6(\text{N}_3)_9(\text{CH}_3\text{O})_3]^{2+}$ ^[91]、含有混合金属价态的配合物阳离子 $[\text{Mn}^{\text{II}}_{15}\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{L})_x(\text{OH})_y(\text{N}_3)_{36-x-y}]^{2+}$ ($x=18, 17, 16$; $y=8, 7, 6$; L 为1-(羟甲基)-3,5-二甲基吡唑)^[92]或 $[\text{Cd}^{\text{II}}_6\text{Mn}^{\text{II}}_9\text{Mn}^{\text{III}}_4(\text{L})_{18}(\text{OH})_{12}(\text{N}_3)_6]^{6+}$ ^[93]等. 这些磁性配合物阳离子与具有磁性的POMs结合得到的PPICs可能会显示出协同作用, 为分子自旋电子学和量子计算开辟新的视角. (3) 除了非贵金属团簇外, 贵金属阳离子团簇也可以尝试引入PPICs中. 与过渡金属相比, 贵金属化学稳定性更高, 其中一些贵金属团簇还展现出了优异的光化学、氧化还原以及催化等性能. 将带正电的贵金属团簇与POMs结合后, 阴阳离子协同作用得到的PPICs可能具有更加卓越的性能. 例如, 于海珠课题组^[94]报道了一对金纳米团簇 $[\text{Au}_8(\text{dppp})_4]^{2+}$ 和 $[\text{Au}_8(\text{dppp})_4\text{Cl}_2]^{2+}$ ($\text{dppp}=1,3$ -双(二苯基膦基)丙烷), 二者在氧化还原诱导下可相互转化, 呈现不同的颜色和光学性质^[95]. 若将该 Au_8 纳米团簇引入PPICs中, 便可通过直接观测颜色的变化, 来判断氧化还原反应进行的程度. 此外, 也可将荧光纳米团簇引入PPICs中. 例如将 $[\text{Au}_8(\text{dppm})_4\text{S}_2]^{2+}$ ($\text{dppm}=\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$)^[96]与发光的 $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ 结合后, 得到的PPICs可能具有独特的荧光特性.

最后, 开拓新的应用领域. 得益于PPICs独特的孔道结构性质, 现有的应用大多集中于小分子气体的选

择性吸附;也有一些用于酸催化、锂电电极材料。事实上,利用性质独特的配合物阳离子或多酸阴离子,能够构筑具有磁性、氧化还原性、光敏性或荧光特性的PPICs,使其在更多的领域发挥作用,包括光电催化、生物成像、医用材料等。例如,已报道的 $[\text{Au}_{55}(\text{p-MBT})_{24}(\text{Ph}_3\text{P})_6]^{3+}$ (p-MBT =4-甲苯硫醇盐)^[97]具有光能隙的宽光吸收带,并且在 CO_2 电还原应用中显示出高催化

活性和产物选择性。如果将其与具有电子传输介质性质的 $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 或 $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ 多酸结合,能够使PPICs具有优异的光电活性,两组分发挥协同作用,从而在光电催化领域发挥更大的作用。由此可见,由于PPICs的组成结构具有充分的可调变性,使其拥有丰富的理化性质,在诸多领域具有广阔的应用前景,亟待进一步开发利用。

参考文献

- 1 Yu H, Zheng S T. Research advances of polyoxotantalates (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 3277–3285 [虞豪, 郑寿添. 多钽氧簇聚物化学的研究进展. 科学通报, 2018, 63: 3277–3285]
- 2 Li X X, Fang W H, Yang G Y, et al. One-dimensional hybrid polyoxometalate based on tetra-cobalt sandwiched phosphotungstate units (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2011, 56: 887–894 [李新雄, 方伟慧, 杨国昱. 基于四核钴夹心结构单元构建的一维杂化多金属氧酸盐. 科学通报, 2011, 56: 887–892]
- 3 Chang W, Qi B, Song Y F. Step-by-step assembly of 2D confined chiral space endowing achiral clusters with asymmetric catalytic activity for epoxidation of allylic alcohols. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 36389–36397
- 4 Liu R, Cao K, Clark A H, et al. Top-down synthesis of polyoxometalate-like sub-nanometer molybdenum-oxo clusters as high-performance electrocatalysts. *Chem Sci*, 2020, 11: 1043–1051
- 5 Paille G, Gomez-Mingot M, Roch-Marchal C, et al. A fully noble metal-free photosystem based on cobalt-polyoxometalates immobilized in a porphyrinic metal-organic framework for water oxidation. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 3613–3618
- 6 Sun M L, Wang Y R, He W W, et al. Efficient electron transfer from electron-sponge polyoxometalate to single-metal site metal-organic frameworks for highly selective electroreduction of carbon dioxide. *Small*, 2021, 17: 2100762
- 7 Sun P, Ma F J, Liu S X. Inorganic-organic hybrids constructed of bis(undecatungstogermanate)lanthanates polyoxoanions and oxalate-bridged dinuclear copper complexes and their magnetic properties (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2011, 56: 908–913 [孙萍, 马凤吉, 刘术侠. 稀土双系列多金属氧酸盐和草酸桥连二核铜构筑的无机-有机杂化物及磁性质. 科学通报, 2011, 56: 908–913]
- 8 Choi H, Kwon Y U, Han O H. Nanocomposite Gels between $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ and $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ polyoxometalate clusters. *Chem Mater*, 1999, 11: 1641–1643
- 9 Son J H, Choi H, Kwon Y U. Porous crystal formation from polyoxometalate building blocks: Single-crystal structure of $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{24}]\cdot[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]_2\cdot(\text{OH})\cdot 29.5\text{H}_2\text{O}$. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 7432–7433
- 10 Son J H, Kwon Y U, Han O H. New ionic crystals of oppositely charged cluster ions and their characterization. *Inorg Chem*, 2003, 42: 4153–4159
- 11 Son J H, Kwon Y U. Crystal engineering through face interactions between tetrahedral and octahedral building blocks: Crystal structure of $[\epsilon\text{-Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]_2[\text{V}_2\text{W}_4\text{O}_{19}]_3(\text{OH})_2\cdot 27\text{H}_2\text{O}$. *Inorg Chem*, 2004, 43: 1929–1932
- 12 Wei M L, Zhuang P F, Li H H, et al. Crystal structures and conductivities of two organic-inorganic hybrid complexes based on poly-keggin-anion chains. *Eur J Inorg Chem*, 2011, 2011: 1473–1478
- 13 Wei M L, Sun J L, Duan X Y. A complex based on a Cu^{II} -Schiff-base complex and POM-MOF chain: Synthesis, structure and proton conductivity. *Eur J Inorg Chem*, 2014, 2014: 345–351
- 14 Uchida S, Kawahara R, Ogasawara Y, et al. Highly selective sorption and unique packing geometries of unsaturated hydrocarbons and CO_2 in a fluorine-substituted organic-inorganic ionic crystal. *Dalton Trans*, 2013, 42: 16209–16215
- 15 Uchida S, Mizuno N. Design and syntheses of nano-structured ionic crystals with selective sorption properties. *Coord Chem Rev*, 2007, 251: 2537–2546
- 16 Cheng Z, Shi H, Ma H, et al. Ultralong phosphorescence from organic ionic crystals under ambient conditions. *Angew Chem Int Edit*, 2018, 57: 678–682
- 17 Luo C, Xu G L, Ji X, et al. Reversible redox chemistry of azo compounds for sodium-ion batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2018, 57: 2879–2883
- 18 Dey C, Das R, Pachfule P, et al. Structural and selective gas adsorption studies of polyoxometalate and tris(ethylenediamine) cobalt(III) based ionic crystals. *Cryst Growth Des*, 2011, 11: 139–146
- 19 Harati S M, Mahjoub A R, Hemmati M. Selective liquid-phase sorption of small aliphatic normal alcohols on a flexible assembly composed of keggins polyoxometalate. *Eur J Inorg Chem*, 2017, 2017: 943–949
- 20 Han X B, Li Y G, Zhang Z M, et al. Polyoxometalate-based nickel clusters as visible light-driven water oxidation catalysts. *J Am Chem Soc*, 2015,

- 137: 5486–5493
- 21 Serra S C, Juan J M C, Coronado E, et al. The use of polyoxometalates in the design of layer-like hybrid salts containing cationic Mn_4 single-molecule magnets. *Eur J Inorg Chem*, 2013, 2013: 1903–1909
 - 22 Li H, Eddaoudi M, O’Keeffe M, et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, 1999, 402: 276–279
 - 23 Xu W, Pei X, Diercks C S, et al. A metal-organic framework of organic vertices and polyoxometalate linkers as a solid-state electrolyte. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 17522–17526
 - 24 Shimoyama Y, Uchida S. Structure-function relationships of porous ionic crystals (PICs) based on polyoxometalate anions and oxo-centered trinuclear metal carboxylates as counter cations. *Chem Lett*, 2021, 50: 21–30
 - 25 Müller A, Beckmann E, Bögge H, et al. Inorganic chemistry goes protein size: A Mo_{368} nano-hedgehog initiating nanochemistry by symmetry breaking. *Angew Chem Int Edit*, 2002, 41: 1162–1167
 - 26 Ito H, Segawa Y, Murakami K, et al. Polycyclic arene synthesis by annulative π -extension. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 3–10
 - 27 Liu J C, Wang J F, Han Q, et al. Multicomponent self-assembly of a giant heterometallic polyoxotungstate supercluster with antitumor activity. *Angew Chem Int Edit*, 2021, 60: 11153–11157
 - 28 Xuan W, Pow R, Long D L, et al. Exploring the molecular growth of two gigantic half-closed polyoxometalate clusters $\{\text{Mo}_{180}\}$ and $\{\text{Mo}_{130}\text{Ce}_6\}$. *Angew Chem Int Edit*, 2017, 56: 9727–9731
 - 29 Tagami H, Uchida S, Mizuno N. Size-selective sorption of small organic molecules in one-dimensional channels of an ionic crystalline organic-inorganic hybrid compound stabilized by π - π interactions. *Angew Chem Int Edit*, 2009, 48: 6160–6164
 - 30 Uchida S, Kawamoto R, Akatsuka T, et al. Structures and sorption properties of ionic crystals of macrocation-dawson-type polyoxometalates with different charges. *Chem Mater*, 2005, 17: 1367–1375
 - 31 Kawahara R, Niinomi K, Kondo J N, et al. A functional mesoporous ionic crystal based on polyoxometalate. *Dalton Trans*, 2016, 45: 2805–2809
 - 32 Uchida S, Takahashi E, Mizuno N. Porous ionic crystals modified by post-synthesis of $\text{K}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCH})_6(\text{etpy})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ through single-crystal-to-single-crystal transformation. *Inorg Chem*, 2013, 52: 9320–9326
 - 33 Uchida S, Eguchi R, Mizuno N. Zeotype organic-inorganic ionic crystals: Facile cation exchange and controllable sorption properties. *Angew Chem Int Edit*, 2010, 49: 9930–9934
 - 34 Eguchi R, Uchida S, Mizuno N. Inverse and high $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ sorption selectivity in flexible organic-inorganic ionic crystals. *Angew Chem Int Edit*, 2012, 51: 1635–1639
 - 35 Kawahara R, Uchida S, Mizuno N. Concerted functions of anions and cations in a molecular ionic crystal with stable three-dimensional micropores. *Inorg Chem*, 2014, 53: 3655–3661
 - 36 Lesbani A, Kawamoto R, Uchida S, et al. Control of structures and sorption properties of ionic crystals of $\text{A}_2[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_2\text{H}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3]_2[\alpha\text{-SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ ($\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Cs}, \text{TMA}$). *Inorg Chem*, 2008, 47: 3349–3357
 - 37 Liu Z J, Yao S, Zhang Z M, et al. A polyoxometalate-based ionic crystal assembly from a heterometallic cluster and polyoxoanions with visible-light catalytic activity. *RSC Adv*, 2013, 3: 20829–20835
 - 38 Qu X, Xu L, Qiu Y, et al. New series of porous ionic crystals constructed from various polyoxometalate anions and macrocations: Syntheses, crystal structures, and comparison with diverse spatial arrangement. *Z Anorg Allg Chem*, 2007, 633: 1040–1047
 - 39 Miao J, Liu Y, Tang Q, et al. Proton conductive watery channels constructed by Anderson polyanions and lanthanide coordination cations. *Dalton Trans*, 2014, 43: 14749–14755
 - 40 Wang H, Hamanaka S, Nishimoto Y, et al. In operando X-ray absorption fine structure studies of polyoxometalate molecular cluster batteries: Polyoxometalates as electron sponges. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 4918–4924
 - 41 Nishimoto Y, Yokogawa D, Yoshikawa H, et al. Super-reduced polyoxometalates: Excellent molecular cluster battery components and semipermeable molecular capacitors. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 9042–9052
 - 42 Huang S C, Lin C C, Hsu C T, et al. Keplerate-type polyoxometalate $\{\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}\}$ nanoparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 21623–21633
 - 43 Lin C C, Hsu C T, Liu W, et al. In Operando X-ray studies of high-performance lithium-ion storage in Keplerate-type polyoxometalate anodes. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 40296–40309
 - 44 Wang C, Yang D, Wang J, et al. Syntheses and structure of three 2D polyoxometalates derived from macrocation $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{COOH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ and α -Keggin-type polyoxomolybdate anions. *J Mol Struct*, 2012, 1011: 1–7
 - 45 Kawahara R, Uchida S, Mizuno N. Redox-induced reversible uptake-release of cations in porous ionic crystals based on polyoxometalate: Cooperative migration of electrons with alkali metal ions. *Chem Mater*, 2015, 27: 2092–2099
 - 46 Seino S, Kawahara R, Ogasawara Y, et al. Reduction-induced highly selective uptake of cesium ions by an ionic crystal based on silicododecamolybdate. *Angew Chem Int Edit*, 2016, 55: 3987–3991

- 47 Uchida S, Okunaga T, Harada Y, et al. Rapid formation of small mixed-valence luminescent silver clusters via cation-coupled electron-transfer in a redox-active porous ionic crystal based on dodecamolybdophosphate. *Nanoscale*, 2019, 11: 5460–5466
- 48 Shimoyama Y, Weng Z, Ogiwara N, et al. Isostructural mesoporous ionic crystals as a tunable platform for acid catalysis. *Dalton Trans*, 2020, 49: 10328–10333
- 49 Uchida S, Lesbani A, Ogasawara Y, et al. Ionic crystals $[M_3O(OOCC_6H_5)_6(H_2O)_3]_4[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ ($M=Cr, Fe$) as heterogeneous catalysts for pinacol rearrangement. *Inorg Chem*, 2012, 51: 775–777
- 50 Gu Y N, Zhao D, Yu H, et al. Incorporating polyoxometalates and organic ligands to pursue 3d-4f heterometallic clusters: A series of $\{Cr_4Ln_4\}$ clusters stabilized by phthalic acid and $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$. *RSC Adv*, 2019, 9: 13543–13549
- 51 Uchida S, Hashimoto M, Mizuno N. A breathing ionic crystal displaying selective binding of small alcohols and nitriles: $K_3[Cr_3O(OOCH)_6(H_2O)_3] \cdot [\alpha-SiW_{12}O_{40}] \cdot 16 H_2O$. *Angew Chem Int Edit*, 2002, 41: 2814–2817
- 52 Kawamoto R, Uchida S, Mizuno N. Amphiphilic guest sorption of $K_2[Cr_3O(OOCC_2H_5)_6(H_2O)_3]_2[\alpha-SiW_{12}O_{40}]$ ionic crystal. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 10560–10567
- 53 Uchida S, Eguchi R, Nakamura S, et al. Selective sorption of olefins by halogen-substituted macrocation-polyoxometalate porous ionic crystals. *Chem Mater*, 2012, 24: 325–330
- 54 Uchida S, Kawamoto R, Mizuno N. Recognition of small polar molecules with an ionic crystal of α -Keggin-type polyoxometalate with a macrocation. *Inorg Chem*, 2006, 45: 5136–5144
- 55 Zhang S, Ou F, Ning S, et al. Polyoxometalate-based metal-organic frameworks for heterogeneous catalysis. *Inorg Chem Front*, 2021, 8: 1865–1899
- 56 Kawahara R, Osuga R, Kondo J N, et al. Synergetic effect in heterogeneous acid catalysis by a porous ionic crystal based on Al(III)-salphen and polyoxometalate. *Dalton Trans*, 2017, 46: 3105–3109
- 57 Yamada T, Kamata K, Hayashi E, et al. Structure-function relationships in fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural under mild conditions by porous ionic crystals constructed with analogous building blocks. *ChemCatChem*, 2019, 11: 3745–3749
- 58 Chen J J, Symes M D, Fan S C, et al. High-performance polyoxometalate-based cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Adv Mater*, 2015, 27: 4649–4654
- 59 Xie J, Zhang Y, Han Y, et al. High-capacity molecular scale conversion anode enabled by hybridizing cluster-type framework of high loading with amino-functionalized graphene. *ACS Nano*, 2016, 10: 5304–5313
- 60 Ding Y H, Peng J, Khan S U, et al. A new polyoxometalate (POM)-based composite: Fabrication through POM-assisted polymerization of dopamine and properties as anode materials for high-performance lithium-ion batteries. *Chem Eur J*, 2017, 23: 10338–10343
- 61 Liu Y, Lu S, Wang H, et al. An aqueous redox flow battery with a tungsten-cobalt heteropolyacid as the electrolyte for both the anode and cathode. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1601224
- 62 Iwano T, Shitamatsu K, Ogiwara N, et al. Ultrahigh proton conduction via extended hydrogen-bonding network in a preyssler-type polyoxometalate-based framework functionalized with a lanthanide ion. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 19138–19147
- 63 Yin X, Zhang Z, Yao K, et al. Hydrophobic POM electrocatalyst achieves low voltage “charge” in Zn-air battery coupled with bisphenol A degradation. *Chem Eur J*, 2021, 27: 8774–8781
- 64 Kawasaki N, Wang H, Nakanishi R, et al. Nanohybridization of polyoxometalate clusters and single-wall carbon nanotubes: Applications in molecular cluster batteries. *Angew Chem Int Edit*, 2011, 50: 3471–3474
- 65 Ma D, Liang L, Chen W, et al. Covalently tethered polyoxometalate-pyrene hybrids for noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes as high-performance anode material. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 6100–6105
- 66 Chen W, Huang L, Hu J, et al. Connecting carbon nanotubes to polyoxometalate clusters for engineering high-performance anode materials. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 19668–19673
- 67 Huang L, Hu J, Ji Y, et al. Pyrene-anderson-modified CNTs as anode materials for lithium-ion batteries. *Chem Eur J*, 2015, 21: 18799–18804
- 68 Ji Y, Hu J, Huang L, et al. Covalent attachment of anderson-type polyoxometalates to single-walled carbon nanotubes gives enhanced performance electrodes for lithium ion batteries. *Chem Eur J*, 2015, 21: 6469–6474
- 69 Hu J, Ji Y, Chen W, et al. “Wiring” redox-active polyoxometalates to carbon nanotubes using a sonication-driven periodic functionalization strategy. *Energy Environ Sci*, 2016, 9: 1095–1101
- 70 Hu J, Diao H, Luo W, et al. Dawson-type polyoxomolybdate anions ($P_2Mo_{18}O_{62}^{6-}$) captured by ionic liquid on graphene oxide as high-capacity anode material for lithium-ion batteries. *Chem Eur J*, 2017, 23: 8729–8735
- 71 Hu J, Jia F, Song Y F. Engineering high-performance polyoxometalate/PANI/MWNTs nanocomposite anode materials for lithium ion batteries. *Chem Eng J*, 2017, 326: 273–280
- 72 Luo W, Hu J, Diao H, et al. Robust polyoxometalate/nickel foam composite electrodes for sustained electrochemical oxygen evolution at high pH. *Angew Chem Int Edit*, 2017, 56: 4941–4944

- 73 Jia X, Streb C, Song Y F. Devisable POM/Ni foam composite: Precisely control synthesis toward enhanced hydrogen evolution reaction at high pH. *Chem Eur J*, 2019, 25: 15548–15554
- 74 Jia X, Wang J, Hu H, et al. Three-dimensional carbon framework anchored polyoxometalate as a high-performance anode for lithium-ion batteries. *Chem Eur J*, 2020, 26: 5257–5263
- 75 Hu H, Jia X, Wang J, et al. Confinement of PMo_{12} in hollow $\text{SiO}_2\text{-PMo}_{12}\text{@rGO}$ nanospheres for high-performance lithium storage. *Inorg Chem Front*, 2020, 8: 352–360
- 76 Iqbal B, Jia X, Hu H, et al. Fabrication of redox-active polyoxometalate-based ionic crystals onto single-walled carbon nanotubes as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Inorg Chem Front*, 2020, 7: 1420–1427
- 77 Li Z, Lin L D, Yu H, et al. All-inorganic ionic porous material based on giant spherical polyoxometalates containing core-shell $\text{K}_6\text{@K}_{36}$ -water cage. *Angew Chem Int Edit*, 2018, 57: 15777–15781
- 78 Cronin L, Müller A. From serendipity to design of polyoxometalates at the nanoscale, aesthetic beauty and applications. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7333–7334
- 79 Gumerova N I, Rempel A. Synthesis, structures and applications of electron-rich polyoxometalates. *Nat Rev Chem*, 2018, 2: 1–20
- 80 Cardona-Serra S, Clemente-Juan J M, Coronado E, et al. Lanthanoid single-ion magnets based on polyoxometalates with a 5-fold symmetry: The series $[\text{LnP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{12-}$ ($\text{Ln}^{3+}=\text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{and Yb}$). *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 14982–14990
- 81 Sugeta M, Yamase T. Crystal structure and luminescence site of $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 32\text{H}_2\text{O}$. *Bull Chem Soc Jpn*, 1993, 66: 444–449
- 82 Huang B, Xiao Z, Wu B, et al. Synthesis, crystal structure and spectroscopic studies of a series of hexavanadate hybrids with multiple functional groups. *Inorg Chem Front*, 2017, 4: 165–170
- 83 Proust A, Matt B, Villanneau R, et al. Functionalization and post-functionalization: A step towards polyoxometalate-based materials. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7605–7622
- 84 Tong U S, Chen W, Ritchie C, et al. Reversible light-driven polymerization of polyoxometalate tethered with coumarin molecules. *Chem Eur J*, 2014, 20: 1500–1504
- 85 Li Q, Zhang L, Dai J, et al. Polyoxometalate-based materials for advanced electrochemical energy conversion and storage. *Chem Eng J*, 2018, 351: 441–461
- 86 Lü H, Geletii Y V, Zhao C, et al. Polyoxometalate water oxidation catalysts and the production of green fuel. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7572–7589
- 87 Rhule J T, Hill C L, Judd D A, et al. Polyoxometalates in medicine. *Chem Rev*, 1998, 98: 327–358
- 88 Clemente-Juan J M, Coronado E, Gaita-Ariño A. Magnetic polyoxometalates: From molecular magnetism to molecular spintronics and quantum computing. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7464–7478
- 89 Wang Y, Weinstock I A. Polyoxometalate-decorated nanoparticles. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7479–7496
- 90 Taguchi T, Stamatatos T C, Abboud K A, et al. New Fe_4 , Fe_6 , and Fe_8 clusters of iron(III) from the use of 2-pyridyl alcohols: Structural, magnetic, and computational characterization. *Inorg Chem*, 2008, 47: 4095–4108
- 91 Zhang Y Z, Wernsdorfer W, Pan F, et al. An azido-bridged disc-like heptanuclear cobalt(II) cluster: Towards a single-molecule magnet. *Chem Commun*, 2006, 31: 3302–3304
- 92 Deng Y K, Su H F, Xu J H, et al. Hierarchical assembly of a $\{\text{Mn}^{\text{II}}_{15}\text{Mn}^{\text{III}}_4\}$ brucite disc: Step-by-step formation and ferrimagnetism. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 1328–1334
- 93 Guo L Y, Su H F, Kurmoo M, et al. Core-shell $\{\text{Mn}_7\text{C}(\text{Mn}, \text{Cd})_{12}\}$ assembled from core $\{\text{Mn}_7\}$ disc. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14033–14036
- 94 Bai Y, He S, Lü Y, et al. Redox-induced interconversion of two Au_8 nanoclusters: The mechanism and the structure-bond dissociation activity correlations. *Inorg Chem*, 2021, 60: 5724–5733
- 95 Kamei Y, Shichibu Y, Konishi K. Generation of small gold clusters with unique geometries through cluster-to-cluster transformations: Octanuclear clusters with edge-sharing gold tetrahedron motifs. *Angew Chem Int Edit*, 2011, 50: 7442–7445
- 96 Zhang S S, Feng L, Senanayake R D, et al. Diphosphine-protected ultrasmall gold nanoclusters: Opened icosahedral Au_{13} and heart-shaped Au_8 clusters. *Chem Sci*, 2018, 9: 1251–1258
- 97 Wan X K, Wang J Q, Wang Q M. Ligand-protected Au_{55} with a novel structure and remarkable CO_2 electroreduction performance. *Angew Chem Int Edit*, 2021, 60: 20748–20753

Summary for “多酸基多孔离子晶体的前沿与应用”

Frontiers and applications of polyoxometalates-based porous ionic crystals

Wenyu Tian¹, Lin Guo¹, Hanbin Hu¹, Jinfeng Chu¹, Lei He^{1*} & Yu-Fei Song^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

² Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

* Corresponding authors, E-mail: helei@mail.buct.edu.cn; songyf@mail.buct.edu.cn

Polyoxometalates (denoted as POMs) are discrete metal-oxide anions of V, Mo, W, etc., with variable structures and sub-nanometer sizes. Plenty of POMs and their derivatives have been reported due to their oxygen-enriched surface and abundant substitutional chemistry. However, few studies have focused on the modulation of the counter cations so far. Different from common cations, such as Na^+ , NH_4^+ and other organic ammonium ions (tetramethylammonium, tetrabutylammonium, etc.), cation clusters with larger size can also be used as counter ions of POMs. They are arranged alternately through ionic bonds or hydrogen bonds to form the solid ionic crystal materials with special properties, which are named POM-based porous ionic crystals (PPICs). The use of cation clusters with different compositions greatly enriches the structure and type of PPICs, which further boosts the development of polyoxometalates chemistry.

The POMs anions and large metal complex cations in PPICs are regularly arranged into a porous honeycomb or layered structure. Some PPICs also contain monovalent cations such as H^+ and alkali metal ions to balance their extra negative charges. The use of ion clusters facilitates the formation of pore structures in the PPICs lattice because they can reduce the electrostatic interaction between cations and anions. Thus, the pore structure of PPICs is much larger than that of POMs. Note that the pore size in PPICs can be easily adjusted by changing the shape, size and charges of cation and anions. Apart from the electrostatic interaction, anisotropic π - π stacking and hydrogen bonding network among the components of PPICs also contribute to their assembly. All these interaction modes will affect the arrangement of anions and cations in the PPICs lattice, resulting in the formation of different hole sizes and various channels characteristics in the crystal lattice, such as hydrophilic, hydrophobic and amphiphilic pores. In addition, the long-range Coulomb interaction works isotropically, leading to the easy transformation of the flexible PPICs structure. Hence, the adjustment of the channel provides a useful strategy for constructing PPICs with unique structures.

Most importantly, PPICs show better performance than individual components because they inherit the advantages from both anions and cations. Briefly, PPICs not only retain good redox reversibility, rich multi-electron transfer characteristics and strong Brønsted acidity of POMs, but also reserve the magnetic properties of large cation clusters. Therefore, the physical and chemical properties of PPICs can be modulated by the rational design of each component. The future research on PPICs should not be limited to expanding the categories of cations, and the innovative structural type of POMs is also an important aspect. In addition to the Keggin POMs, other POMs structures, such as Dawson, Anderson, and Preyssler, can also be used in PPICs, resulting in some unique properties. Besides, various POM-based materials (modified POMs or POM-based composites, etc.) can also be adopted to fabricate PPICs, which may bring unexpected performance. Thus, changing anions and cations makes PPICs have great potential in many interdisciplinary fields such as chemistry, materials science, and biomedicine.

This review systematically summarizes the structural characteristics and composition of PPICs, which is essential for understanding the characteristics of PPICs, such as adjustable pore structure, unique redox behavior, strong acidity and magnetic properties. In general, PPICs with different properties can be constructed by using diverse POMs and distinct cation clusters, which will be widely applied in many fields such as guest adsorption, ion exchange, photoelectric catalysis, bioimaging and medical materials.

polyoxometalates, ionic crystals, porosity, redox property, selective adsorption

doi: [10.1360/TB-2021-1035](https://doi.org/10.1360/TB-2021-1035)