

一种新型磺酸哌啶类有机盐的合成 及其质子导电性的研究

韩宇霞*, 吕洁, 董方园, 孙朴

浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华

收稿日期: 2025年1月24日; 录用日期: 2025年2月16日; 发布日期: 2025年2月26日

摘要

利用四(4-磺酸基苯基)甲烷(TSPM)和4,4'-二哌啶(DP), 通过分子间氢键相互作用, 合成了一种新型有机盐(TSPM-DP), 并对其进行了质子导电性的研究。结果表明, 该有机盐具有良好的稳定性, 并展现出优异的质子导电性, 在45°C、100% RH的条件下, 质子导电率可达 $4.4 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。同时, 这种有机的合成方法简单, 结合其较好的质子导电性, 使其在燃料电池领域中具有一定的应用前景。

关键词

有机盐, 质子导电, 氢键

Synthesis of a Novel Sulfonate-Piperidine Organic Salt and Its Proton Conduction Performance

Yuxia Han*, Jie Lyu, Fangyuan Dong, Pu Sun

Institute of Advanced Fluorine-Containing Materials, Zhejiang Normal University, Jinhua Zhejiang

Received: Jan. 24th, 2025; accepted: Feb. 16th, 2025; published: Feb. 26th, 2025

Abstract

A novel type of organic salt (TSPM-DP) was synthesized using tetrakis(4-sulfophenyl)methane (TSPM) and 4,4'-dipiperidine (DP) and explored its proton conduction performance. The results show that the organic salt exhibits good stability and high proton conductivity, and the value can be reached as high as $4.4 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ under 45°C and 100% RH conditions. Meanwhile, the organic salt is easy to

*通讯作者。

synthesize, combining with the high proton conductivity, it will have a perspective application in fuel-cell technology.

Keywords

Organic Salt, Proton Conductivity, Hydrogen Bond

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

有机盐是一类由有机酸，或者有机碱与其他酸和碱(可以是有机的也可以是无机的)通过非共价相互作用形成的盐。起初，有机盐的作用主要集中在有机结构上，像药物、维生素等，随着研究的不断深入，有机盐的用途也日渐广泛，且其容易制备，逐渐引起了科研工作者的研究兴趣。

近年来，有机盐迅速发展，利用羧酸、磺酸、膦酸等有机酸与有机胺、氮杂环、胍等有机碱相结合，大量结构新颖且性能优异的有机盐[1]-[4]被合成出来，并广泛应用于气体存储[5] [6]、荧光[7] [8]、磁学[9]、质子导电[10]等领域。

质子交换膜燃料电池(PEMFC)是一种通过氢气与氧气发生化学反应，将化学能转化为电能的装置[11]。这种电池不仅工作效率高，而且对环境污染较小，实用性很高。电极材料是质子交换膜的核心，应该具备以下几个条件[12]：高的质子导电性；低的电子导电性；高的化学和热学稳定性；明显的维度和形貌稳定性；优良的长效稳定性。很多结晶性材料已经被尝试制成质子交换膜，例如，无机材料、金属有机骨架(MOFs)、共价有机骨架(COFs) [13] [14]等，然而，有机盐作为质子交换膜材料则很少被研究。其中，磺酸类有机盐合成方法相对简单，稳定性好，且拥有连续的氢键网络，同时磺酸可以解离出质子，作为质子来源，基于上述特点，磺酸类有机盐有望用于质子交换膜燃料电池中。

本文利用 TSPM 和 DP 合成了一种新型有机盐 TSPM-DP，并对其进行了 ^1H NMR、FT-IR、TGA、PXRD 的表征，最后探究了其质子导电性。结果表明，TSPM-DP 具有良好的稳定性，且展现出优异的质子导电性。

2. 实验部分

2.1. 试剂与仪器

四(4-磺酸基苯基)甲烷根据之前报道的文献[15]合成，4,4'-二哌啶购买于 TCI。甲醇购买于西陇化工。Bruker ULTRASHIELD 400 PLUS 核磁共振波谱仪，DMSO-d₆为试剂，TMS 为内标。岛津 IRAFFINITY-1 型傅里叶变换红外光谱仪。岛津 DTG-60 热重分析仪。Panalytical B.V. Empyrean 粉末 X 射线衍射仪。CHI-660 循环伏安仪。

2.2. 有机盐的制备

称量四(4-磺酸基苯基)甲烷(20.5 mg, 0.024 mmol)于 5 ml 小瓶中，加入 1.0 mL MeOH 溶解，称量 4,4'-二哌啶(8.1 mg, 0.048 mmol)于另一 5 ml 小瓶中，加入 1.0 mL MeOH 溶解，将 4,4'-二哌啶的甲醇溶液加入到四(4-磺酸基苯基)甲烷的甲醇溶液中，室温下密封静置过夜，得到白色粉末(18.8 mg, 65.7%)。

2.3. 质子导电性

将得到的有机盐研磨，填充到圆柱形模具中，7 MPa 压力下保持 30 秒，得到压实的圆柱形样品柱，厚度在 3.0 mm 左右；将样品夹在两个金片中间，通过银胶将金片与导线连接好，采用两电极法进行测试。测试频率范围 100 Hz 到 1 MHz，正弦电压是 10 毫伏到 100 毫伏。

质子电导率是根据公式 $\sigma = D/AR$ ，其中 σ : 质子导电率($S \cdot cm^{-1}$)；D: 样品厚度(cm)；A: 样品与电极的有效接触面积(cm^2)；R: 电阻(ohm)，并利用 ZSimpWin 3.20d 软件拟合得到。

活化能是根据公式 $\ln(\sigma T) = -E_a/(kT)$ ，进行线性拟合，利用斜率计算得到。其中 σ : 材料质子电导率($S \cdot cm^{-1}$)；T: 热力学温度(K)； E_a : 材料的活化能(eV)；k: 玻尔兹曼常数。

3. 结果与讨论

3.1. 结构表征

利用有机酸 TSPM 和有机碱 DP，通过氢键相互作用，得到了一种新型有机超分子网络 TSPM-DP。为了明确其组成，首先将其溶解在 $DMSO-d_6$ 中，进行了 1H NMR 的表征，见图 1(a)。低场的峰对应 TSPM

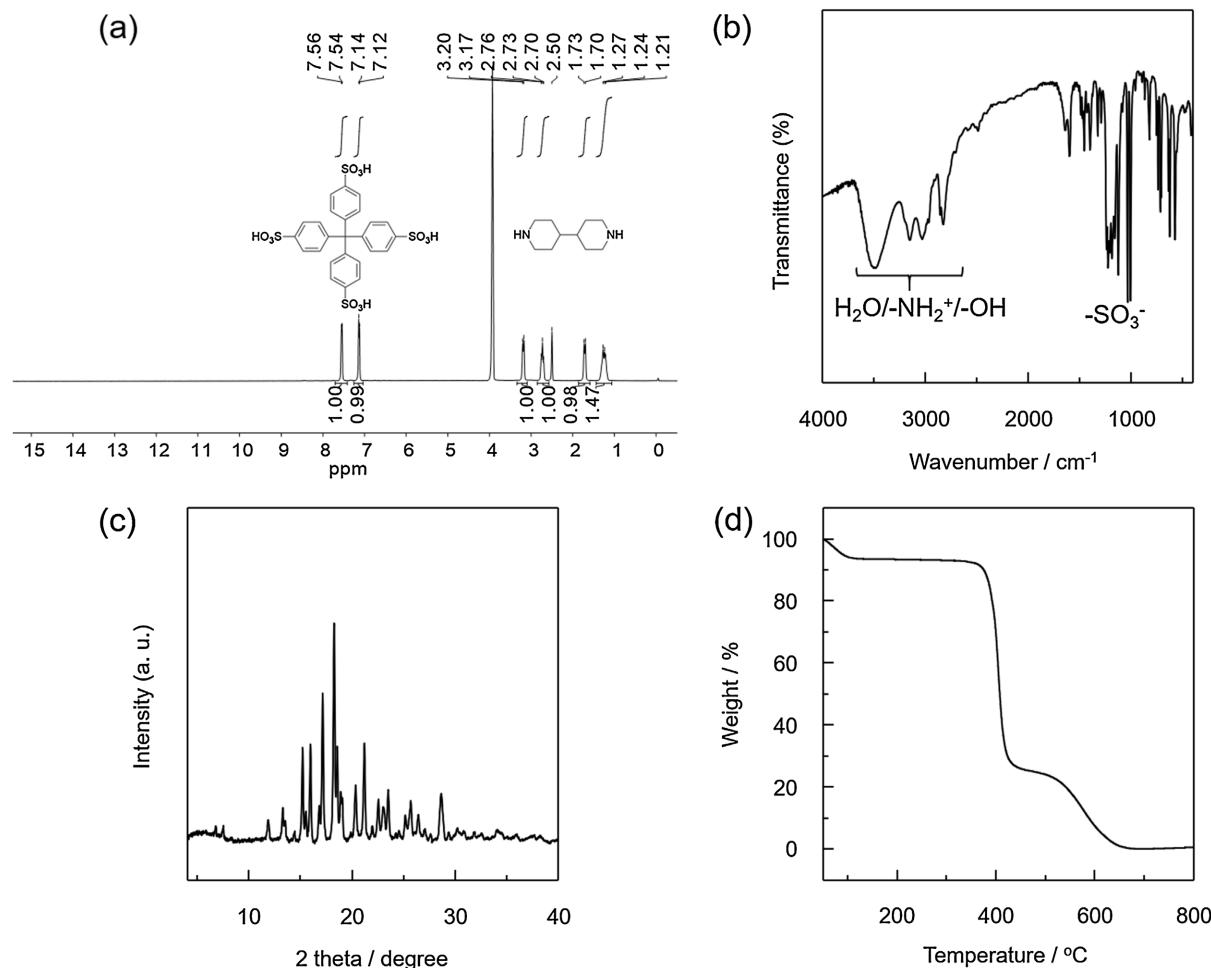


Figure 1. TSPM-DP: (a) 1H NMR, (b) FT-IR spectra, (c) PXRD pattern, (d) TGA plot

图 1. TSPM-DP 的(a) 核磁氢谱(1H NMR)、(b) 傅里叶红外变换光谱图(FT-IR)、(c) 粉末 X 射线衍射图(PXRD)和(d) 热重分析图(TGA)

上苯环上的氢，高场的峰则对应 DP 上的氢，同时，通过积分可知 TSPM:DP = 1:2，与理论相一致。傅里叶变换红外光谱(FT-IR)上可以看出(图 1(b))，1126 和 1224 cm^{-1} 归属于 SO_3^- 的不对称伸缩振动，而 1039 cm^{-1} 归属于 SO_3^- 的对称伸缩振动；2827~3151 cm^{-1} 以及 3500 cm^{-1} 归属于-OH、-NH₂⁺、H₂O 以及所形成的氢键振动。这些官能团的特征吸收表明了超分子网络中氢键的形成，也说明了该超分子网络由 TSPM 和 DP 组成。随后，对其粉末 X 射线衍射(PXRD)的表征(图 1(c))，可以看到其峰型尖锐，表明其具有较好的结晶性。热重分析(TGA)的结果表明(图 1(d))，其可以稳定到 350°C，具有较好的热稳定性。

3.2. 质子导电性的研究

TSPM-DP 由 TSPM 与 DP 通过氢键作用形成，即可以形成连续的氢键网络，同时 TSPM 还可以作为质子供体，基于上述特征，对 TSPM-DP 质子导电性进行了探究。通过交流阻抗谱两电极法测试发现，如图 2 所示，TSPM-DP 的 Nyquist 曲线是典型的质子导电特征曲线，高频区呈现半圆，对应的是晶界电阻和本体电阻；低频区是一条射线，这是由电极和电极材料之间的极化效应所引起的。质子电导率随时间变化的 Nyquist 图中可以看出在 RH 100% 条件下，随着水蒸气饱和时间的延长，实部与 X 轴的截距逐渐变小，这是因为随着吸水量的增加，运输质子的载体增多，质子导电率也在增加，饱和 24 小时后，在 RH 100% 和 25°C 下，TSPM-DP 的质子导电率达到 $4.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，这个值可以与之前报道的一些材料相比 [16]~[18]。

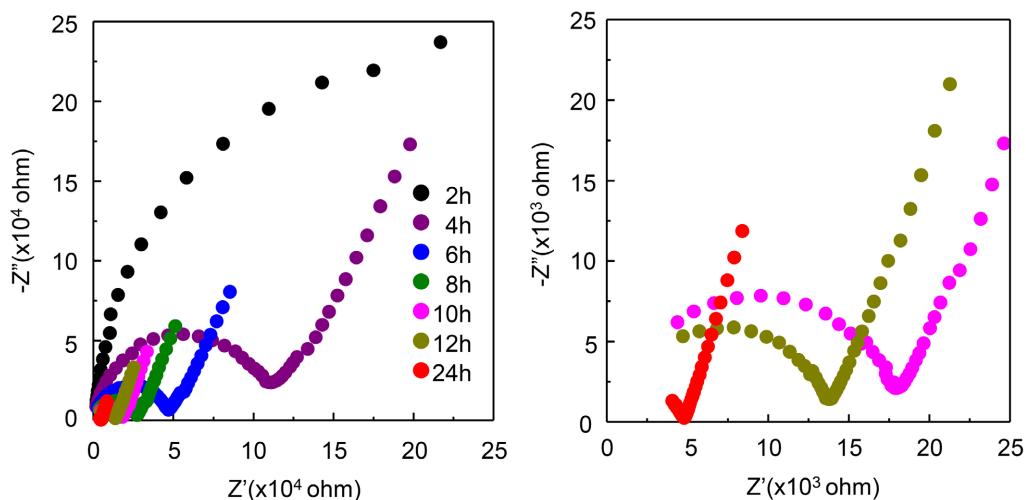


Figure 2. Nyquist plots of TSPM-DP at varying time at 25°C and RH 100%

图 2. TSPM-DP 在 25°C 和 RH 100% 下不同时间的奈奎斯特图

随后，对 TSPM-DP 进行了变温质子导电的测试，见图 3。从中可以看出，随着温度的升高，高频区的半圆逐渐减小，甚至消失，这种情况在之前的报道中也出现过[10] [19]，这是由于时间常数减小导致。时间常数是电容与电阻的乘积，因为电容的值基本不变，也就是说电阻减小，这就会导致半圆逐渐消失。温度逐渐升高，水分子的运动逐渐加快，从而可以快速地运载质子。当温度升高到 45°C 时，质子导电率最高达到 $4.4 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，这个数值与现在报道的纯有机晶体 CC3 [20] 相当。同其他的一些 MOFs [21]~[23] 和 COFs [24] 质子导电性相比，也有不错的表现。随后，对经过变温测试后的材料进行粉末 X 射线衍射的测试发现(图 S1)，TSPM-DP 骨架依然可以保持，说明 TSPM-DP 的稳定性良好，适用于做质子交换膜材料。

结合 TSPM-DP 的质子导电率随时间变化以及变温实验可以看出，随着水含量的增加，水分子运动的

加快, TSPM-DP 的质子导电会增加, 这说明水在 TSPM-DP 的质子导电中起到重要作用。通常质子导电中存在两种机理^{[25] [26]}: 一种是 Grothuss 机理, 通常活化能小于 0.4 eV; 一种是 Vechicle 机理, 根据经验活化能大于 0.4 eV。根据变温质子导电实验中得到的质子电导率, 进行线性拟合, 根据阿伦尼乌斯公式计算出 TSPM-DP 的活化能是 0.54 eV (图 4), 表明 TSPM-DP 属于 Vechicle 机理, 即水分子作为载体, 运载质子运动, 这与时间变化和温度变化的实验结果一致。

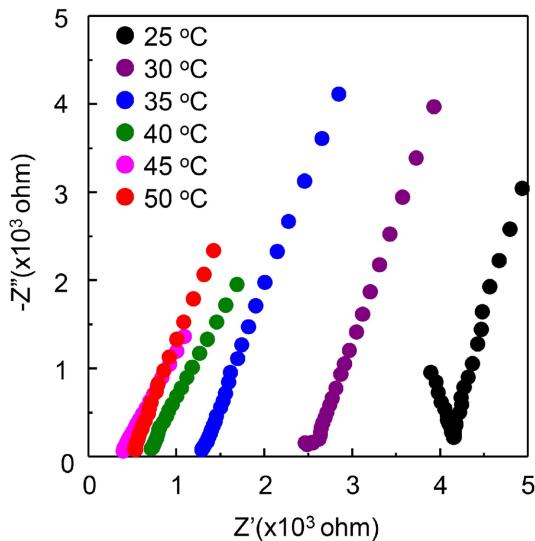


Figure 3. Nyquist plots of TSPM-DP at varying temperature and RH 100%

图 3. TSPM-DP 在不同温度和 RH 100% 下的奈奎斯特图

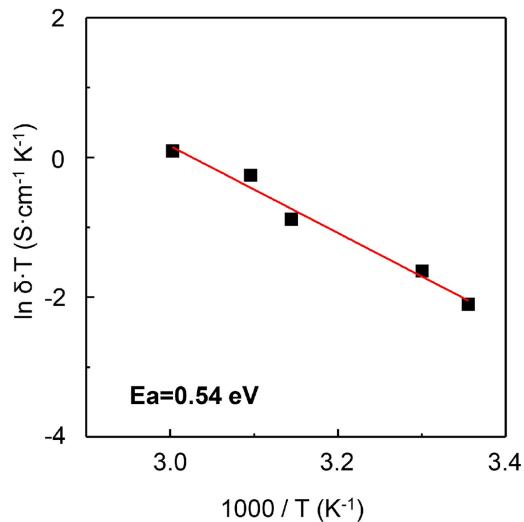


Figure 4. Arrhenius plots of conductivity of TSPM-DP

图 4. TSPM-DP 电导率的阿伦尼乌斯图

4. 结果与讨论

本文利用有机酸 TSPM 和有机碱 DP, 通过氢键相互作用, 得到了一种新型的有机盐 TSPM-DP, 该有机盐具有良好的结晶度和稳定性。材料中的磺酸可以解离出质子, 在 RH 100% 和 25°C 下, 材料的质子导电率达到 $4.1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 同时当温度升高到 45°C 时, 质子导电率最高达到 $4.4 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。总之,

TSPM-DP 与水分子结合形成水合氢离子，运载质子，从而展现出优异的质子导电性，使其在燃料电池领域中拥有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Braga, D., d'Agostino, S. and Grepioni, F. (2012) Co-Crystals and Salts Obtained from Dinitrogen Bases and 1,2,3,4-Cyclobutane Tetracarboxylic Acid and the Use of the Latter as a Template for Solid-State Photocyclization Reactions. *Crystal Growth & Design*, **12**, 4880-4889. <https://doi.org/10.1021/cg300716q>
- [2] Liu, Y., Hu, C., Comotti, A. and Ward, M.D. (2011) Supramolecular Archimedean Cages Assembled with 72 Hydrogen Bonds. *Science*, **333**, 436-440. <https://doi.org/10.1126/science.1204369>
- [3] Liu, Y., Xiao, W., Yi, J.J., Hu, C., Park, S. and Ward, M.D. (2015) Regulating the Architectures of Hydrogen-Bonded Frameworks through Topological Enforcement. *Journal of the American Chemical Society*, **137**, 3386-3392. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b00534>
- [4] Zareba, J.K., Bialek, M.J., Janczak, J., Zoñ, J. and Dobosz, A. (2014) Extending the Family of Tetrahedral Tectons: Phenyl Embraces in Supramolecular Polymers of Tetraphenylmethane-Based Tetraphosphonic Acid Tempted by Organic Bases. *Crystal Growth & Design*, **14**, 6143-6153. <https://doi.org/10.1021/cg501348g>
- [5] Comotti, A., Bracco, S., Yamamoto, A., Beretta, M., Hirukawa, T., Tohnai, N., et al. (2014) Engineering Switchable Rotors in Molecular Crystals with Open Porosity. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 618-621. <https://doi.org/10.1021/ja411233p>
- [6] Yamamoto, A., Hasegawa, T., Hamada, T., Hirukawa, T., Hisaki, I., Miyata, M., et al. (2013) Role-Allocated Combination of Two Types of Hydrogen Bonds towards Constructing a Breathing Diamondoid Porous Organic Salt. *Chemistry—A European Journal*, **19**, 3006-3016. <https://doi.org/10.1002/chem.201202959>
- [7] Hinoue, T., Miyata, M., Hisaki, I. and Tohnai, N. (2011) Guest-Responsive Fluorescence of Inclusion Crystals with II-Stacked Supramolecular Beads. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 155-158. <https://doi.org/10.1002/anie.201106849>
- [8] Yamamoto, A., Hirukawa, T., Hisaki, I., Miyata, M. and Tohnai, N. (2013) Multifunctionalized Porosity in Zeolithic Diamondoid Porous Organic Salt: Selective Adsorption and Guest-Responsive Fluorescent Properties. *Tetrahedron Letters*, **54**, 1268-1273. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2012.12.086>
- [9] Soegiarto, A.C., Yan, W., Kent, A.D. and Ward, M.D. (2011) Regulating Low-Dimensional Magnetic Behavior of Organic Radicals in Crystalline Hydrogen-Bonded Host Frameworks. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 2204-2219. <https://doi.org/10.1039/c0jm03449e>
- [10] Karmakar, A., Illathvalappil, R., Anothumakkool, B., Sen, A., Samanta, P., Desai, A.V., et al. (2016) Hydrogen-Bonded Organic Frameworks (HOFs): A New Class of Porous Crystalline Proton-Conducting Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, 10667-10671. <https://doi.org/10.1002/anie.201604534>
- [11] Yang, G., Lee, C., Qiao, X., Babu, S.K., Martinez, U. and Spendelow, J.S. (2024) Advanced Electrode Structures for Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Current Status and Path Forward. *Electrochemical Energy Reviews*, **7**, Article No. 9. <https://doi.org/10.1007/s41918-023-00208-3>
- [12] Kraysberg, A. and Ein-Eli, Y. (2014) Review of Advanced Materials for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. *Energy & Fuels*, **28**, 7303-7330. <https://doi.org/10.1021/ef501977k>
- [13] Li, P., He, B., Li, X., Lin, Y. and Tang, S. (2023) Chitosan-Linked Dual-Sulfonate COF Nanosheet Proton Exchange Membrane with High Robustness and Conductivity. *Small*, **19**, Article ID: 2302060. <https://doi.org/10.1002/smll.202302060>
- [14] Li, P., Zhang, N., Li, X. and Tang, S. (2023) Silk Nanofibril as Nanobinder for Preparing COF Nanosheet-Based Proton Exchange Membrane. *Green Energy & Environment*, **8**, 915-926. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2022.05.008>
- [15] Sarma, B. and Nangia, A. (2007) Tetrakis(4-Sulfophenyl)Methane Dodecahydrate. Reversible and Selective Water Inclusion and Release in an Organic Host. *CrystEngComm*, **9**, 628-631. <https://doi.org/10.1039/b706194c>
- [16] Taylor, J.M., Mah, R.K., Moudrakovski, I.L., Ratcliffe, C.I., Vaidhyanathan, R. and Shimizu, G.K.H. (2010) Facile Proton Conduction via Ordered Water Molecules in a Phosphonate Metal-Organic Framework. *Journal of the American Chemical Society*, **132**, 14055-14057. <https://doi.org/10.1021/ja107035w>
- [17] Morikawa, S., Yamada, T. and Kitagawa, H. (2009) Crystal Structure and Proton Conductivity of a One-Dimensional Coordination Polymer, $\{\text{Mn}(\text{DHBQ})(\text{H}_2\text{O})_2\}$. *Chemistry Letters*, **38**, 654-655. <https://doi.org/10.1246/cl.2009.654>
- [18] Kanda, S., Yamashita, K. and Ohkawa, K. (1979) A Proton Conductive Coordination Polymer. I. $[n, n'\text{-bis}(2\text{-Hydroxyethyl})\text{Dithiooxamido}\text{Copper(II)}]$. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **52**, 3296-3301. <https://doi.org/10.1246/bcsj.52.3296>

-
- [19] Umeyama, D., Horike, S., Inukai, M., Hijikata, Y. and Kitagawa, S. (2011) Confinement of Mobile Histamine in Coordination Nanochannels for Fast Proton Transfer. *Angewandte Chemie International Edition*, **50**, 11706-11709. <https://doi.org/10.1002/anie.201102997>
 - [20] Liu, M., Chen, L., Lewis, S., Chong, S.Y., Little, M.A., Hasell, T., et al. (2016) Three-Dimensional Protoc Conductivity in Porous Organic Cage Solids. *Nature Communications*, **7**, Article No. 12750. <https://doi.org/10.1038/ncomms12750>
 - [21] Taylor, J.M., Dawson, K.W. and Shimizu, G.K.H. (2013) A Water-Stable Metal-Organic Framework with Highly Acidic Pores for Proton-Conducting Applications. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 1193-1196. <https://doi.org/10.1021/ja310435e>
 - [22] Colodrero, R.M.P., Angeli, G.K., Bazaga-Garcia, M., Olivera-Pastor, P., Villemin, D., Losilla, E.R., et al. (2013) Structural Variability in Multifunctional Metal Xylenediaminetetraphosphonate Hybrids. *Inorganic Chemistry*, **52**, 8770-8783. <https://doi.org/10.1021/ic400951s>
 - [23] Lim, D. and Kitagawa, H. (2020) Proton Transport in Metal-Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, **120**, 8416-8467. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00842>
 - [24] Chandra, S., Kundu, T., Kandambeth, S., BabaRao, R., Marathe, Y., Kunjir, S.M., et al. (2014) Phosphoric Acid Loaded Azo (-N=N-) Based Covalent Organic Framework for Proton Conduction. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 6570-6573. <https://doi.org/10.1021/ja502212v>
 - [25] Ramaswamy, P., Wong, N.E. and Shimizu, G.K.H. (2014) MOFs as Proton Conductors—Challenges and Opportunities. *Chemical Society Reviews journal*, **43**, 5913-5932. <https://doi.org/10.1039/c4cs00093e>
 - [26] Meng, X., Wang, H., Song, S. and Zhang, H. (2017) Proton-Conducting Crystalline Porous Materials. *Chemical Society Reviews*, **46**, 464-480. <https://doi.org/10.1039/c6cs00528d>

附 录

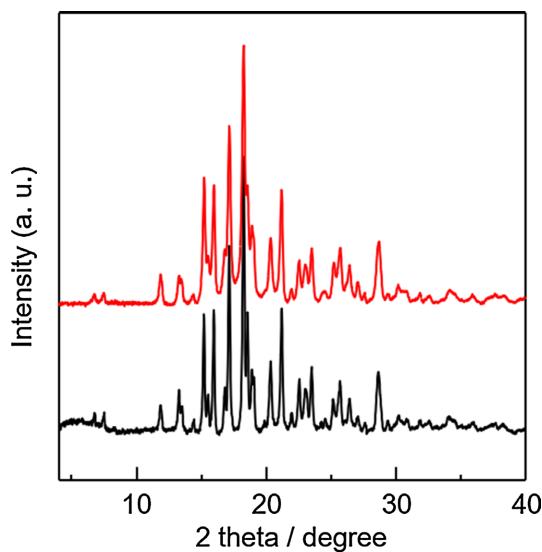


Figure S1. PXRD patterns of TSPM-DP before and after proton conduction measurements

Table S1. Summary of resistance, proton conductivity values at varying time of TSPM-DP

Time	R/ohm	$\sigma/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
2	419,700	4.0×10^{-6}
4	105,700	1.6×10^{-5}
6	45,050	3.7×10^{-5}
8	25,960	6.4×10^{-5}
10	17,250	9.7×10^{-5}
12	13,710	1.2×10^{-4}
24	4104	4.1×10^{-4}

Table S2. Summary of resistance, proton conductivity values at varying temperature of TSPM-DP

Temperature/°C	R/ohm	$\sigma/\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
25	4104	4.1×10^{-4}
30	2568	6.5×10^{-4}
35	1288	1.3×10^{-3}
40	697	2.4×10^{-3}
45	377	4.4×10^{-3}
50	506	4.1×10^{-3}