

一种后修饰三维共价有机框架材料的合成及其质子导电性能的研究

陈梦瑶

浙江师范大学含氟新材料研究所, 浙江 金华

收稿日期: 2025年3月27日; 录用日期: 2025年4月20日; 发布日期: 2025年4月30日

摘要

本文首先按照文献合成了具有稳定结构但性能并不突出具有3D结构的TAPM-DHTA-COF, 并以此为基础, 通过后修饰的方法将磺酸基团引入到该COF的骨架上, 将其命名为TAPM-DHTA-COF-SO₃H, 在对其进行结构表征的基础上, 对比研究了两种COFs材料在相对湿度为98%时, 不同温度下的质子导电性能。结果表明, 当温度达到90℃时, TAPM-DHTA-COF-SO₃H的质子传导率可以达到 $2.04 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 而TAPM-DHTA-COF的质子传导率仅为 $9.74 \times 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。该制备方法不仅简单, 并且通过该方法得到的材料具有较高的稳定性以及良好的质子导电性, 使其在燃料电池领域中具有应用前景。

关键词

共价有机框架, 后修饰, 质子导电

Synthesis of a Post-Modified Three-Dimensional Covalent Organic Framework Material and the Study of Its Proton Conductivity Performance

Mengyao Chen

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

Received: Mar. 27th, 2025; accepted: Apr. 20th, 2025; published: Apr. 29th, 2025

Abstract

This paper first synthesized TAPM-DHTA-COF with a stable structure but not outstanding per-

文章引用: 陈梦瑶. 一种后修饰三维共价有机框架材料的合成及其质子导电性能的研究[J]. 材料化学前沿, 2025, 13(2): 257-262. DOI: [10.12677/amc.2025.132028](https://doi.org/10.12677/amc.2025.132028)

formance through literature-based methods, and based on this, introduced sulfonic acid groups onto the framework of this COF by post-modification, naming it TAPM-DHTA-COF-SO₃H. On the basis of its structural characterization, the proton conductivity of the two COFs at different temperatures under a relative humidity of 98% was compared and studied. The results showed that when the temperature reached 90°C, the proton conductivity of TAPM-DHTA-COF-SO₃H could reach 2.04×10^{-4} S·cm⁻¹, while that of TAPM-DHTA-COF was only 9.74×10^{-5} S·cm⁻¹. This preparation method is not only simple, but also the materials obtained by this method have high stability and good proton conductivity, making them have application prospects in the field of fuel cells.

Keywords

Covalent Organic Frameworks, Post-Modification, Proton Conductivity

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

目前，质子交换膜燃料电池(PEMFCs)因其能量密度高以及环境友好等优势，对降低温室气体排放量和减少对化石燃料的重度依赖具有重要作用，近年来备受研究者的关注[1]。质子交换膜(PEM)是 PEMFCs 的核心部件，对电池性能起着关键作用，它不仅具有阻隔作用，还扮演着传输电极两侧质子的角色[2]。传统质子传导材料存在着成本高、耐用性低、稳定性差等缺点，限制其实际应用[3]。因此，开发稳定的、高导电率的质子交换膜材料对燃料电池的发展具有非常重要的研究价值[4]。

共价有机框架(Covalent organic frameworks, COFs)是一类通过共价键连接的，具有高稳定性、高结晶性多孔有机材料，其规整孔道结构有利于质子的快速传输，是理想的作为质子交换膜的候选材料[5]。事实上，绝大多数 COFs 材料都是质子绝缘体，为了增加 COFs 中自由迁移的质子的数量，通常向孔道中掺入客体分子(如三唑、咪唑以及 H₃PO₄) [6]-[8]，用于构建质子传导网络。然而这种掺杂的策略存在客体分子易流失，稳定性较差等缺点。如何通过简便的方法制备得到具有高质子导电性的共价有机框架材料仍然是一个难题[9]。

本文主要通过后修饰的方法将磺酸基团引入到 TAPM-DHTA-COF 中，并对其进行了 FT-IR, PXRD, SEM 的表征，然后对两种 COFs 的质子导电性进行了研究。结果表明引入磺酸基团后的 COFs 在增强其质子导电性的同时又兼具良好的稳定性。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂

四(4-氨基苯基)甲烷与 2,5-二羟基对苯二甲醛于吉林中科研伸科技有限公司购买；四氢呋喃，乙酸，N,N-二甲基甲酰胺，丙酮，盐酸，氢氧化钠均于国药基团化学试剂有限公司购买；1,3-丙烷磺酸内酯于上海毕得医药科技有限公司购买；所以试剂在使用时未经过进一步纯化。

2.2. 实验仪器

美国赛默飞世尔科技有限公司的 Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪；德国 Bruker D8 Advance 粉末 X 射线衍射仪；德国蔡司 Zeiss Gemini SEM 300 扫描电子显微镜；CHI 660E 电化学工作站。

2.3. TAPM-DHTA-COF 的合成

TAPM-DHTA-COF 的合成参考之前的文献[10]。将四(4-氨基苯基)甲烷(TAPM)和 2,5-二羟基对苯二甲醛(DHTA)分散于四氢呋喃溶剂中，超声得到悬浊液，加入乙酸水溶液(6 M)作催化剂，在加热回流条件下反应，得到一种三维共价有机框架材料，简称 TAPM-DHTA-COF，其中四(4-氨基苯基)甲烷(TAPM)与 2,5-二羟基对苯二甲醛(DHTA)的摩尔比 1:2，乙酸水溶液(6 M)与四氢呋喃的体积比为 1:10；反应式如图 1 所示：

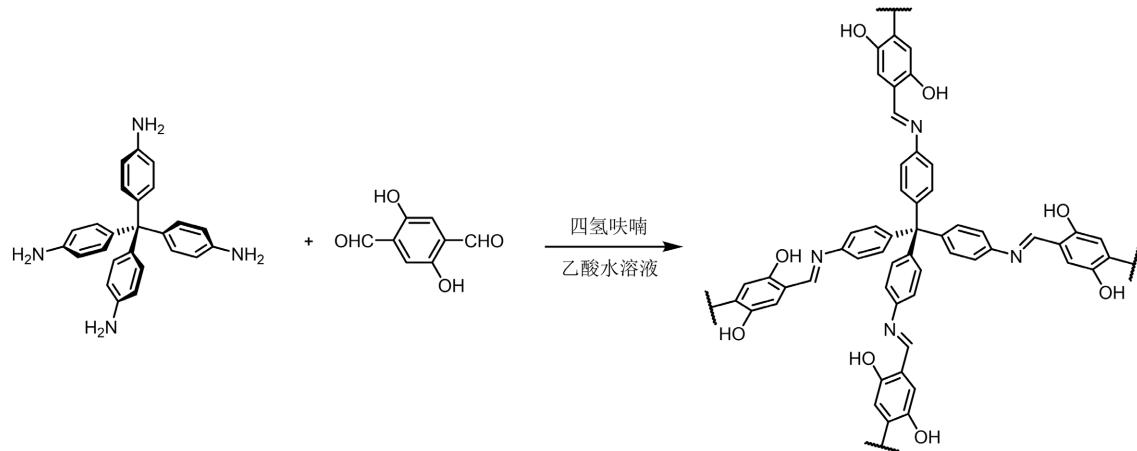


Figure 1. Schematic diagram of TAPM-DHTA-COF synthesis

图 1. TAPM-DHTA-COF 的合成示意图

2.4. TAPM-DHTA-COF-SO₃H 的合成

将 50 mg 的 TAPM-DHTA-COF 和 27.2 mg 的氢氧化钠置于 38 mL 施兰克管中，在氮气保护下加入 6 mL 的 N,N-二甲基甲酰胺，于 60°C 下活化 3 小时，冷却至室温，加入 140 μL 的 1,3-丙烷磺酸内酯，在氮气保护室温条件下搅拌反应 48 小时，反应结束后，过滤，滤饼分别用去离子水、丙酮淋洗三次，将固体粉末加入到 20 mL 的 0.1M 盐酸水溶液中酸化处理 2 小时，过滤，滤饼分别再用去离子水、丙酮淋洗三次，该过程重复三次，收集固体并真空干燥，得到红色粉末即为最终产物 TAPM-DHTA-COF-SO₃H (42.3 mg，产率 84.6%)。反应式如图 2 所示：

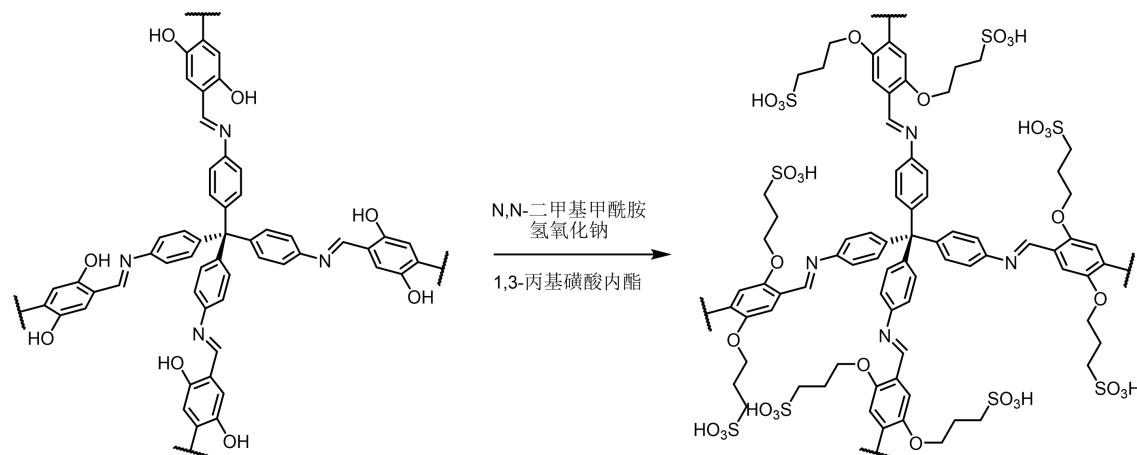


Figure 2. Schematic diagram of TAPM-DHTA-COF-SO₃H synthesis

图 2. TAPM-DHTA-COF-SO₃H 的合成示意图

2.5. 质子导电性的测试

首先将样品研磨均匀后填充到圆柱形模具中，在 5 MPa 压力下维持大约 30 秒，减压后即可从模具中取出样品片，其厚度大概在 3.0 mm，将样品夹在两个金片中间，然后将其夹在连有导线的电极夹上，再将导线的另一端与电化学工作站连接。采用两电极法进行测试。测试频率范围 1 Hz 到 1 MHz。

质子传导率是根据公式 $\sigma = L/AR$ 计算得到的。其中 σ 为质子导电率($S \cdot cm^{-1}$)； L 为样品厚度(cm)； A 为样品与电极的有效接触面积(cm^2)； R 为测试时的电阻(Ω)，利用 ZView 软件拟合得到。

3. 结果与讨论

3.1. 结构表征

本文通过后修饰法将磺酸基团引入到 TAPM-DHTA-COF 中，得到了 TAPM-DHTA-COF-SO₃H。为了验证磺酸基团是否被引入到 COFs 中，对两种 COFs 进行了傅里叶变换红外光谱(FT-IR)测试，如图 3(a)和 3(b)。1036 和 1314 cm⁻¹ 归属于磺酸基团中 S=O=S 基团的非对称和对称伸缩振动峰，1610 cm⁻¹ 归属于 C=N 的伸缩振动峰；3500 cm⁻¹ 归属于-OH 的伸缩振动峰。这些官能团的特征吸收峰表明后修饰策略可以成功地将磺酸基团修饰在 TAPM-DHTA-COF 的骨架上。随后对两种 COFs 进行了粉末 X 射线衍射(PXRD)的测试，如图 3(c)。通过对比可以看出，由后修饰策略得到的 TAPM-DHTA-COF-SO₃H 不仅具有良好的结晶性，同时其 PXRD 谱图与 TAPM-DHTA-COF 衍射峰的位置是相同的，这表明磺酸基团的引入没有改变 COF 的晶体结构。

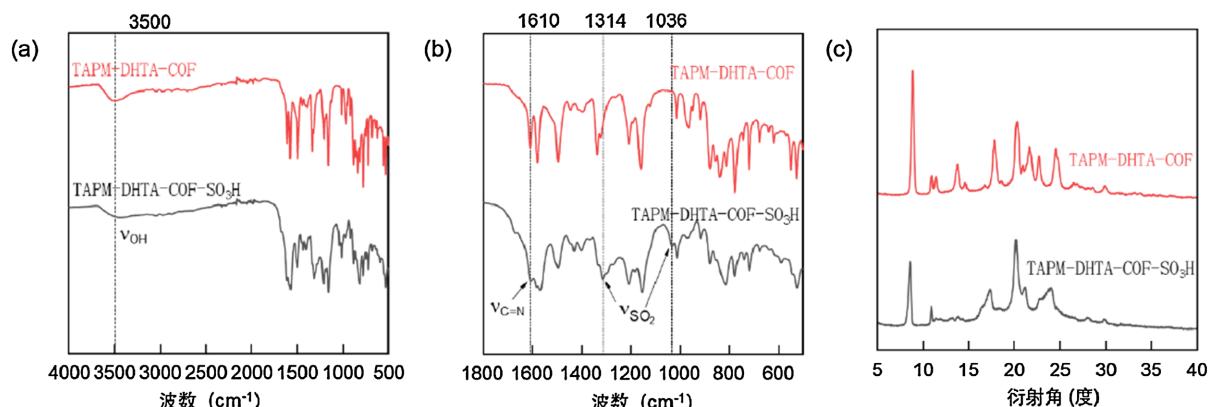


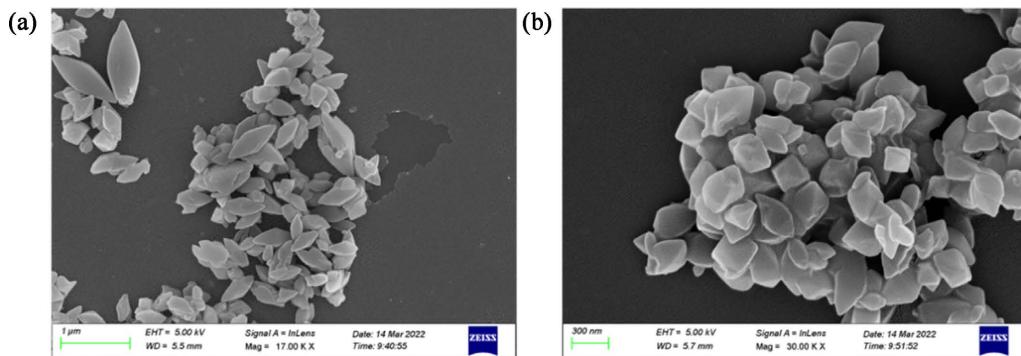
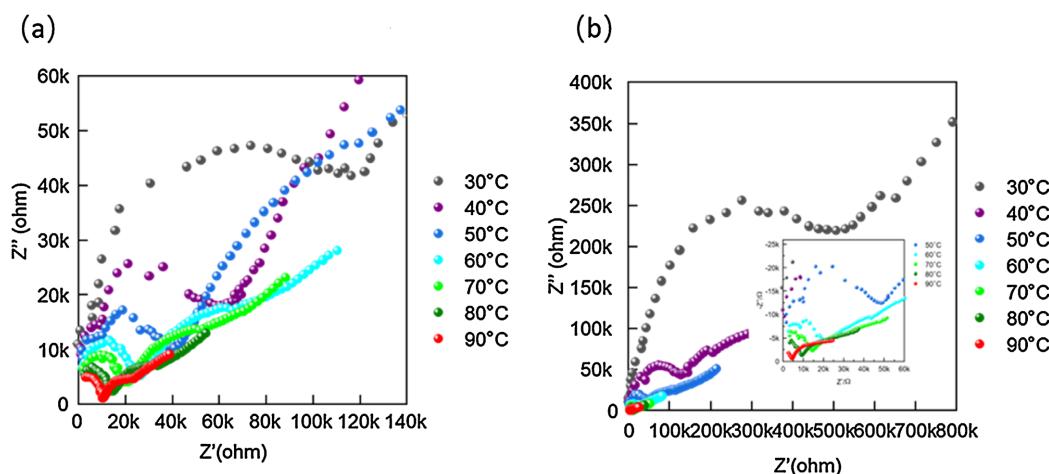
Figure 3. (a) (b) FT-IR spectra; (c) PXRD pattern of the TAPM-DHTA-COF (red) and TAPM-DHTA-COF-SO₃H (black)

图 3. TAPM-DHTA-COF 与 TAPM-DHTA-COF-SO₃H 的(a) (b)傅里叶变换红外光谱图和(c) 粉末 X 射线衍射图

然后通过扫描电镜(SEM)对两种 COFs 的形貌进行观察，如图 4 所示，在 SEM 图中可以清晰地观察到两种 COFs 均为八面体的块状形貌，这表明后修饰策略能够保留材料的形貌特征。

3.2. 质子导电性的研究

由于 COFs 的高比表面积和有序的孔道结构以及磺酸基团在水溶液中容易解离出质子，因此我们对 TAPM-DHTA-COF-SO₃H 的质子导电性进行了探究。如图 5 所示，测试了两种 COFs 在相对湿度为 98%，不同温度下的电化学阻抗，可以观察到两种 COFs 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，这是因为电极和电极材料之间的极化效应所引起的。并且其电化学阻抗值随着温度的升高而逐渐降低，这表明材料的导电性能是与温度密切连续的。

**Figure 4.** SEM pattern of the (a) TAPM-DHTA-COF and (b) TAPM-DHTA-COF-SO₃H**图 4.** (a) TAPM-DHTA-COF 和(b) TAPM-DHTA-COF-SO₃H 的扫描电镜图**Figure 5.** Nyquist plots of (a) TAPM-DHTA-COF; (b) TAPM-DHTA-COF-SO₃H**图 5.** (a) TAPM-DHTA-COF; (b) TAPM-DHTA-COF-SO₃H 的 Nyquist plots 曲线图

随后利用交流阻抗值计算了两种 COFs 的质子传导率，结果如表 1 所示。在测试温度范围内，两种 COFs 的质子传导率随着温度的升高而逐渐增大，这表明热活化使得样品的质子传导率增强[11]。在 90℃ 时，TAPM-DHTA-COF-SO₃H 的质子传导率可以达到 $2.04 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，而 TAPM-DHTA-COF 的质子传导率仅为 $9.74 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这表明磺酸基团的引入可以提供大量可移动的质子，进而增加质子导电率。

Table 1. The proton conductivity of TAPM-DHTA-COF and TAPM-DHTA-COF-SO₃H at relative humidity of 98% and under different temperature conditions**表 1.** TAPM-DHTA-COF 和 TAPM-DHTA-COF-SO₃H 在相对湿度为 98%，不同温度条件下的质子传导率

COFs	温度(℃)	质子传导率($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
TAPM-DHTA-COF	30	6.22×10^{-6}
	40	1.26×10^{-5}
	50	2.07×10^{-5}
	60	3.73×10^{-5}
	70	4.76×10^{-5}
	80	6.83×10^{-5}
	90	9.74×10^{-5}

续表

	30	1.53×10^{-6}
	40	6.18×10^{-6}
	50	1.63×10^{-5}
TAPM-DHTA-COF-SO ₃ H	60	4.27×10^{-5}
	70	6.07×10^{-5}
	80	9.85×10^{-5}
	90	2.04×10^{-4}

4. 结论

本文主要是采用简单的后修饰法制备了 TAPM-DHTA-COF-SO₃H，通过 FT-IR, PXRD, SEM 等技术分析了该材料的结构和组成。与 TAPM-DHTA-COF 相比，该材料不仅具有良好的结晶性，同时引入的磺酸基团可以解离出质子，在相对湿度为 98% 和 90℃ 下，其质子导电率达到 $2.04 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，这表明磺酸基团在提升材料质子导电性能方面起到了关键作用。这项工作为开发高性能质子传导材料提供了新的思路。

参考文献

- [1] Khoo, K.S., Chia, W.Y., Wang, K., Chang, C., Leong, H.Y., Maaris, M.N.B., *et al.* (2021) Development of Proton-Exchange Membrane Fuel Cell with Ionic Liquid Technology. *Science of The Total Environment*, **793**, Article 148705. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148705>
- [2] Sahoo, R., Mondal, S., Pal, S.C., Mukherjee, D. and Das, M.C. (2021) Covalent-Organic Frameworks (COFs) as Proton Conductors. *Advanced Energy Materials*, **11**, Article 2102300. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102300>
- [3] Ke, Y., Yuan, W., Zhou, F., Guo, W., Li, J., Zhuang, Z., *et al.* (2021) A Critical Review on Surface-Pattern Engineering of Nafion Membrane for Fuel Cell Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **145**, Article 110860. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110860>
- [4] Li, P., Chen, J. and Tang, S. (2021) Ionic Liquid-Impregnated Covalent Organic Framework/Silk Nanofibril Composite Membrane for Efficient Proton Conduction. *Chemical Engineering Journal*, **415**, Article 129021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129021>
- [5] Geng, K., He, T., Liu, R., Dalapati, S., Tan, K.T., Li, Z., *et al.* (2020) Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions. *Chemical Reviews*, **120**, 8814-8933. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00550>
- [6] Guo, Z., Shi, Z., Wang, X., Li, Z. and Li, G. (2020) Proton Conductive Covalent Organic Frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, **422**, Article 213465. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2020.213465>
- [7] Yin, Z., Geng, H., Yang, P., Shi, B., Fan, C., Peng, Q., *et al.* (2021) Improved Proton Conduction of Sulfonated Poly(Ether Ether Ketone) Membrane by Sulfonated Covalent Organic Framework Nanosheets. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 26550-26559. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.119>
- [8] Chen, S., Wu, Y., Zhang, Y., Zhang, W., Fu, Y., Huang, W., *et al.* (2020) Tuning Proton Dissociation Energy in Proton Carrier Doped 2D Covalent Organic Frameworks for Anhydrous Proton Conduction at Elevated Temperature. *Journal of Materials Chemistry A*, **8**, 13702-13709. <https://doi.org/10.1039/d0ta04488a>
- [9] Shinde, D.B., Aiyappa, H.B., Bhadra, M., Biswal, B.P., Wadge, P., Kandambeth, S., *et al.* (2016) A Mechanochemically Synthesized Covalent Organic Framework as a Proton-Conducting Solid Electrolyte. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 2682-2690. <https://doi.org/10.1039/c5ta10521h>
- [10] Chen, Y., Wang, X., Xu, W., Liu, K., Qiu, W., Wu, Y., *et al.* (2023) Constructing Redox-Active 3D Covalent Organic Frameworks with High-Affinity Hexameric Binding Sites for Enhanced Uranium Capture. *Chemical Engineering Journal*, **459**, Article 141633. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141633>
- [11] Zhang, S., Lu, Y., Sun, X., Li, Z., Dang, T. and Liu, S. (2020) Proton Transfer in Polyamine-P₂Mos Model Adducts: Exploring the Effect of Polyamine Cations on Their Proton Conductivity. *Dalton Transactions*, **49**, 17301-17309. <https://doi.org/10.1039/d0dt03446k>