

# 亚磷酸锰开放骨架化合物质子传导性质

王志秀<sup>1</sup>, 沐影<sup>2</sup>, 王艺霖<sup>2</sup>, 孙小媛<sup>3</sup>, 苏钜<sup>1,2</sup>, 刘靖尧<sup>1</sup>

(1. 吉林大学理论化学研究所理论化学计算实验室, 长春 130021;

2. 吉林大学化学学院, 无机合成与制备国家重点实验室,

3. 吉林大学材料科学与工程学院, 长春 130012)

**摘要** 在离子热条件下合成了新颖的微孔亚磷酸锰开放骨架材料  $[\text{NH}_4]_4[\text{Mn}_4(\text{PO}_3\text{H})_6]$  (JIS-10), 并对该样品进行了质子传导性质测试. 研究了在无水氛围下煅烧和饱和水氛围下 JIS-10 导电性质对电导率的影响, 结果表明, 在相对湿度 98% 水氛围下, JIS-10 的质子电导率从  $1.23 \times 10^{-4}$  S/cm (7 d) 提升至  $1.07 \times 10^{-3}$  S/cm (60 d), 证明样品的水饱和程度对质子电导率的提升具有重要作用.

**关键词** 离子热法; 亚磷酸锰开放骨架化合物; 质子传导

**中图分类号** O614

**文献标志码** A

无机类分子筛开放骨架材料具有高比表面积和多元孔道结构, 因金属的掺入而展现出独特的结构和性能. 因此, 微孔类分子筛开放骨架材料在生物探针、光学开关、电池(电容器)等领域中具有广泛应用. 与传统的分子筛材料应用于催化、离子交换及吸附和分离等领域不同, 金属掺杂的类分子筛材料由于具有金属活性位点而逐渐应用于光学、电学、磁性和医药等方面<sup>[1-17]</sup>. 自 2004 年以来, 以咪唑类离子液体作为溶剂和模板剂成功地合成出一系列具有分子筛拓扑结构的磷酸铝化合物<sup>[18]</sup>, 使离子热法合成分子筛类微孔化合物备受研究者的关注. 离子液体是一种以阴阳离子配对形式在近室温下为液态的离子型溶剂<sup>[19]</sup>, 同时兼具结构导向剂/模板剂及控制加入水量等功能. 离子液体由于具有液态温度范围较宽、低熔点、非挥发性(高沸点)、可回收利用(绿色能源)、电导率高以及热和化学稳定性较高等特点, 相比于传统的水热合成, 溶剂热合成方法更为安全可靠<sup>[20,21]</sup>. 近年来, 离子热法合成具有新颖结构的过渡金属掺杂开放骨架类分子筛材料被相继报道<sup>[18,21-38]</sup>. Yan 等<sup>[33]</sup>报道了离子热法合成 MFI 拓扑结构的分子筛 AIPO-11 和 SAPO-11 前驱体并通过微波法组装成膜. Yu 等<sup>[31]</sup>报道了一例离子热法合成的具有亚铁磁性的镍原子掺杂的亚磷酸锰开放骨架化合物, 可见研究者的关注点已从新颖结构转变为潜在应用方面.

质子电导材料由于其在燃料电池等方面具有非常可观的应用前景而受到人们的广泛关注<sup>[39-41]</sup>. 目前, 在多孔材料的质子电导研究领域, 已经有了相当可观的进展, 但材料的开发主要集中在金属-有机框架(MOFs)材料与多孔配位聚合物(PCPs)材料上<sup>[42-45]</sup>. PCP/MOF 结构往往具有高亲水性和客体穿梭的空隙, 这和已报道的很多水介导的质子( $\text{H}^+$ )电导率一致, 有机配体的化学改性可以调控很宽范围内的水合  $\text{H}^+$  电导率的变化<sup>[40]</sup>; 同时经过设计的结构也允许自由水或者结晶水中  $\text{H}^+$  电导率的提升. 这 2 种材料由于其较高的结晶度和多元的孔结构, 使得在不同温度和湿度条件下质子很容易发生迁移, 通过低温高湿度  $\text{H}_2\text{O}$  分子中的质子传导和高温无水有机物基团中的质子传导, 使电导率的数值从  $10^{-6}$  提升至  $10^{-2}$  数量级, 这与商业应用在电化学性能以及聚合物电解质燃料电池中的全氟聚合物电解质膜(PEM)材料接近<sup>[46,47]</sup>. 但是, 分子筛类具有微小孔道结构的多孔材料在质子传导方面的研究还极为有

收稿日期: 2017-09-26. 网络出版日期: 2018-05-22.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21501062)、吉林省教育厅“十二五”科学技术研究项目(批准号: 13001)和无机合成与制备化学国家重点实验室(吉林大学)开放课题基金(批准号: 2015-31)资助.

联系人简介: 苏钜, 女, 博士, 讲师, 主要从事分子筛及类分子筛开放骨架材料的合成及表面催化性质方面的研究.

E-mail: sutan\_jlu@jlu.edu.cn

限,目前报道较多的是经过氢化修饰的典型分子筛材料,如 HBeta 和 HZSM-5 等具有分子筛典型结构的微孔化合物,它们都具有相对较好的质子传导能力<sup>[48,49]</sup>.值得注意的是,在结构方面,类分子筛开放骨架材料有着很好的稳定性和相似的孔结构,在光学、电学、磁学以及催化等领域都有广泛应用,但是在质子传导领域的研究却鲜有报道.2015年,Yu等<sup>[50]</sup>合成出开放骨架磷铝酸锰化合物(JU102),该材料在高温煅烧条件下电导率可达到 $10^{-4}$ 数量级.同年,该研究组<sup>[51]</sup>又报道了新颖结构的磷铝酸盐开放骨架化合物JU103,该化合物在60℃水氛围下电导率可达到 $10^{-3}$ 数量级.

我们使用咪唑类离子液体([Pemim]Br)作为溶剂和结构导向剂,合成出亚磷酸锰类分子筛开放骨架化合物 $|\text{NH}_4|_4[\text{Mn}_4(\text{PO}_3\text{H})_6]$ (JIS-10)<sup>[35,37]</sup>,该微孔材料骨架为二维孔道结构,层与层之间通过铵根离子相连形成三维结构,铵根离子在层间起到支撑骨架并平衡电荷的作用.本文对化合物的质子传导性能进行了系统研究.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

$\text{H}_3\text{PO}_3$  和  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,国药集团化学试剂有限公司);  $\text{NH}_4\text{F}$ (分析纯,天津市光复精细化工有限公司); 溴代 1-甲基-3-戊基咪唑([Pemim]Br)(自制).

阻抗测试仪(英国 Solartron 公司); KSL-1100X-S 微型箱式炉和 YLJ-15T 手动压片机(沈阳科晶自动化设备有限公司).

### 1.2 实验过程

1.2.1 合成过程 参照文献[35,37]方法合成开放骨架亚磷酸锰 JIS-10. 将四水合氯化锰(0.07 g)、亚磷酸(0.3 g)、氟化铵(0.15 g)和适量离子液体 1-甲基-3-戊基咪唑([Pemim]Br)依次加入 10 mL 聚四氟乙烯内衬不锈钢反应釜中,密闭后放入 150℃烘箱中反应 7~12 d. 产物用去离子水洗涤干净,放入 60℃鼓风干燥器中烘干,得到浅粉色六边形晶体产物.按照该比例扩大 10 倍,仍能得到纯度很高的浅粉色六边形产物.

1.2.2 结构解析 亚磷酸锰开放骨架化合物 JIS-10 的晶体结构属于六方晶系  $P63/mmc$  空间群,晶胞参数为  $a=0.546(5)$  nm,  $b=0.546(5)$  nm,  $c=1.902(3)$  nm,  $\gamma=120^\circ$ . JIS-10 解析结构式为  $|\text{NH}_4|_4 \cdot [\text{Mn}_4(\text{PO}_3\text{H})_6]$ ,其二维孔道结构如图 1 所示.延 $[100]$ 方向,Mn 原子以六配位形式存在,Mn 原子间通过  $\text{Mn}-\text{O}-\text{Mn}$  桥氧键形成 $[\text{Mn}_2\text{O}_9]$ 二聚体, $[\text{Mn}_2\text{O}_9]$ 二聚体通过亚磷酸根  $\text{HPO}_3$  假四面体结构连接形成二维骨架结构;层与层之间通过铵根离子( $\text{NH}_4^+$ )相连形成三维结构,铵根离子( $\text{NH}_4^+$ )在层间起

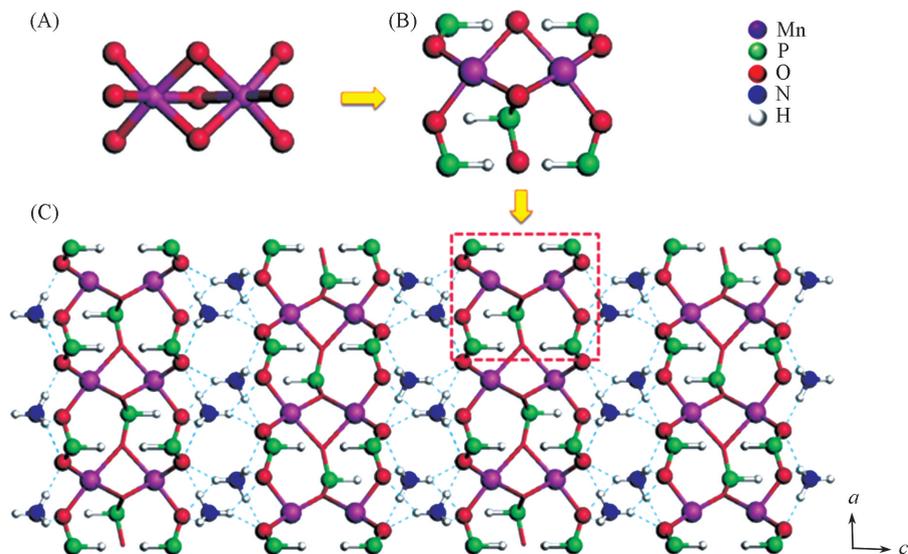


Fig.1  $[\text{Mn}_2\text{O}_9]$  dimer diagrammatic sketch(A),  $[\text{Mn}_2\text{O}_9]$  dimer unit from crystal structure of JIS-10(B) and crystal structure of JIS-10 viewed along the  $[100]$  direction(C)

到支撑骨架并平衡电荷的作用, 并且结构中存在着丰富的氢键, 使质子传导成为可能.

电感耦合等离子体(ICP)元素分析结果为 Mn:P 原子比为 2.12:3.01; 这与单晶解析得到的理论计算值(Mn:P 原子比 2:3)相吻合. 红外光谱测试结果与理论计算结果相符合:  $620 \sim 1180 \text{ cm}^{-1}$  为  $\text{HPO}_3$  中 P—O 键的特征振动;  $2453 \text{ cm}^{-1}$  为  $\text{HPO}_3$  中 P—H 键的特征伸缩振动;  $3550 - 2900 \text{ cm}^{-1}$  为  $\text{NH}_4^+$  中 N—H 键的特征振动.

**1.2.3 质子电导率测试** 将所得产物研磨, 通过压片机压制成  $1 \sim 2 \text{ mm}$  厚的圆片, 连接铂丝和导电胶. 通过阻抗测试仪的交流阻抗谱测试固体样品的质子电导率. 将 JIS-10 样品片悬空放置在水氛围下进行质子传导测试, 随后将样品置于相对湿度 98% 下放置 7, 14, 30 及 60 d, 得到不同相对水饱和的样品, 进行质子传导测试; 此外, 对放入其它不同湿度下的 JIS-10 样品进行了变温电导率测试; 最后, 将经过水氛围下进行质子传导性质测试的 JIS-10 样品转入箱式炉中, 经过升温煅烧后再进行质子传导性能测试.

## 2 结果与讨论

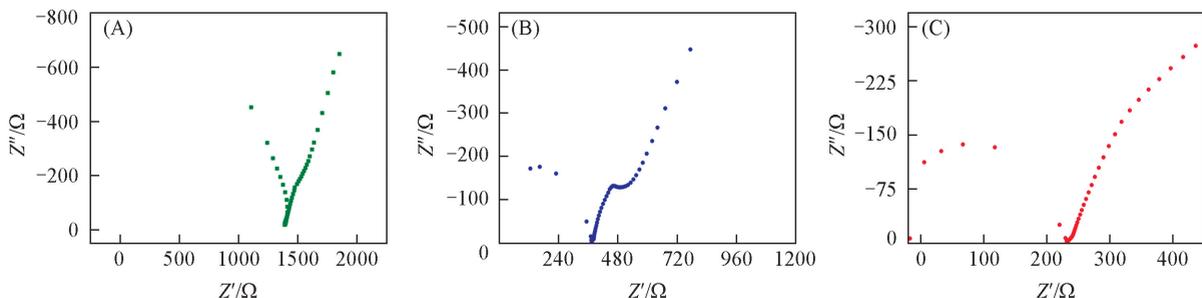
### 2.1 在水氛围下的变温质子电导性质

将 JIS-10 固体样品片置于水氛围下, 改变水氛围温度从  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  提升至  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速率为  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . 质子电导率随着温度的升高有大幅提升: 从  $7.27 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$  提升至  $3.22 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  (见本文支持信息, 图 S1). 以  $\ln(\sigma T)$  对  $1000/T$  作图, 得到 Arrhenius 曲线(见本文支持信息, 图 S2), 通过该曲线斜率计算结果, 可以得到质子传导的活化能为  $1.71 \text{ eV}$ , 这表明该质子传导机制符合 Vehicular 机理.

虽然实验结果显示电导率数值在低温时相对较差, 但电导率的相对变化趋势表明, 在水氛围下, JIS-10 样品吸收水的饱和程度对电导率的提升具有重要作用.

### 2.2 在 98% 相对湿度下不同放置时间的质子电导性质

在室温及相对湿度(RH)为 98% 氛围下, 将 JIS-10 样品片分别放置 7, 14, 30 和 60 d 的样品分别命名为 JIS-10a, JIS-10b, JIS-10c, JIS-10d. 样品 JIS-10b, JIS-10c 和 JIS-10d 的交流阻抗谱如图 2 所示. 结果表明, 样品的质子电导率从  $1.23 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  提升至  $1.065 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ . JIS-10d 样品的电导率数值在微孔类分子筛开放骨架材料中相对较好, 由于微孔材料的稳定性较好, 因此该材料在水氛围下有潜在的应用前景.

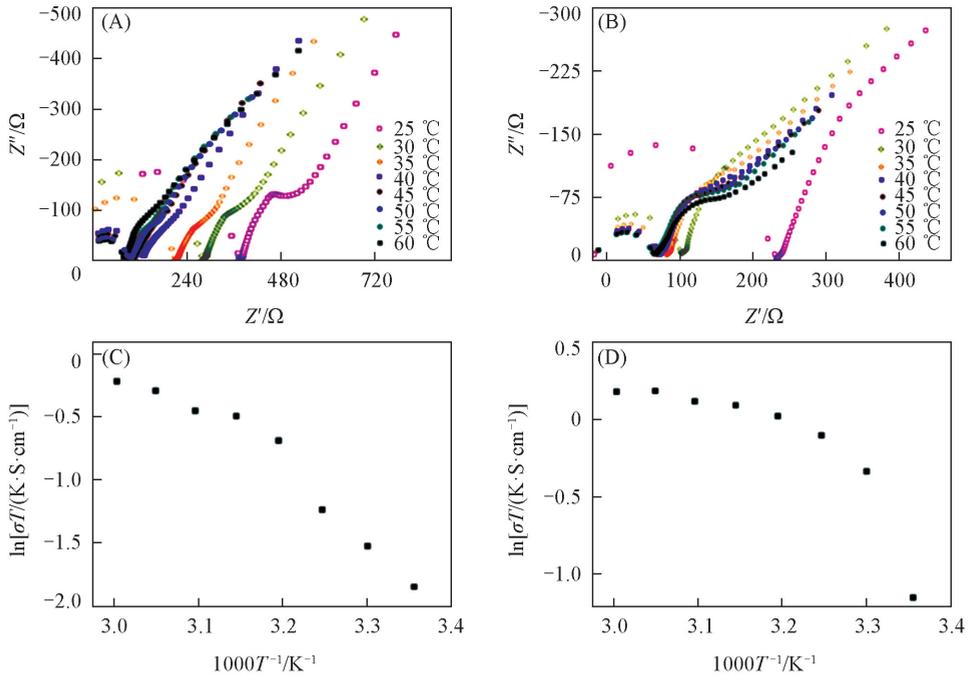


**Fig.2 AC impedance plots of JIS-10b(A), JIS-10c(B) and JIS-10d(C) at room temperature under 98% RH**

将样品置于 98%RH 下放置 7 d, 即 JIS-10a 样品的电导率的数量级为  $10^{-9}$ , 表明样品的电导率相对较差; 当样品在 98%RH 下放置 14 d 时, JIS-10b 样品在水氛围下的质子电导率根据温度的变化从  $1.23 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  提升至  $1.31 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  (见本文支持信息, 图 S3). 在传导机理上, 人们根据反应活化能计算, 将质子传导分为 Grotthuss 机理<sup>[52,53]</sup> (活化能  $< 0.4 \text{ eV}$ ) 和 Vehicular 机理<sup>[50]</sup> (活化能  $> 0.4 \text{ eV}$ ), 以  $\ln(\sigma T)$  对  $1000/T$  作图得到 Arrhenius 曲线(见本文支持信息, 图 S4), 通过曲线计算斜率, 可得到质子传导活化能为  $0.53 \text{ eV}$ , 表明该质子传导机制符合 Vehicular 机理<sup>[54]</sup>.

如图 3(A) 所示, 当温度从  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  提升至  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  时, JIS-10c 样品的电导率变化从  $5.32 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$  提升至  $2.42 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ . 以  $\ln(\sigma T)$  对  $1000/T$  作图, 得到图 3(C) 所示的 Arrhenius 曲线图. 通过 Arrhenius

曲线计算斜率,可以得到该条件下的质子传导活化能为 0.41 eV,表明该质子传导机制符合 Vehicular 机理<sup>[54]</sup>.



**Fig.3 AC impedance plots of JIS-10c(A) and JIS-10d(B) and Arrhenius type plots of JIS-10c(C) and JIS-10d(D) at different temperatures under 98% RH**

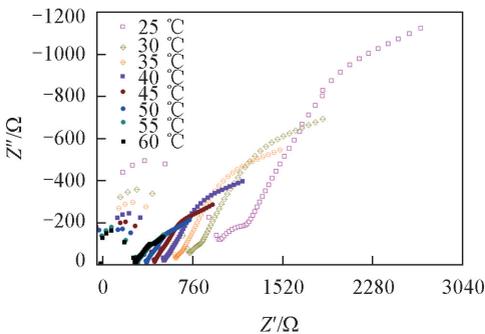
当温度从 25 °C 提升至 60 °C 时, JIS-10d 样品的质子电导率从  $1.065 \times 10^{-3}$  S/cm 提升至  $3.68 \times 10^{-3}$  S/cm [图 3(B)]. 以  $\ln(\sigma T)$  对  $1000 T^{-1}$  作图, 得到 Arrhenius 曲线 [图 3(D)], 可得质子传导活化能为 0.262 eV, 表明该质子传导机制符合 Grotthuss 机理<sup>[52,53]</sup>.

上述实验结果表明 JIS-10 吸收水的饱和程度对电导率的提升有重要作用, 这是一种对于水氛围下 (海洋或者湖泊) 或者湿度较大地区质子传导效果较好的材料, 是在电池电解质及生物领域有着潜在应用前景的类分子筛开放骨架材料.

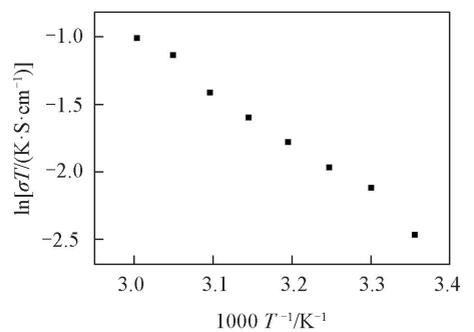
### 2.3 JIS-10 在不同湿度下质子电导性质对比

基于样品在 98%RH 的质子电导性质研究, 发现放置 60 d 时的样品的质子电导性质有所提高, 为了考察水的饱和程度对样品质子电导性质的影响, 将放置时间为 60 d 在 67%RH 下的样品命名为 JIS-10e, 结果见图 4. 在 25~60 °C, 升温速率 1 °C/min, 质子电导率从  $2.853 \times 10^{-4}$  S/cm 提升至  $1.095 \times 10^{-3}$  S/cm. 以  $\ln(\sigma T)$  对  $1000 T^{-1}$  作图得到 Arrhenius 曲线 (图 5), 通过曲线计算斜率, 可得到质子传导活化能为 0.344 eV, 表明该质子传导机制符合 Grotthuss 机理.

实验结果表明, 在长期处于水氛围条件下, 即使浓度较低, 也可以大大提高质子传导率, 即质子



**Fig.4 AC impedance plots of JIS-10e at different temperatures under 67% RH**



**Fig.5 Arrhenius type plots of JIS-10e at different temperatures under 67% RH**

传导活化能,这对于其未来作为传导介质材料的应用具有参考作用.

## 2.4 JIS-10 在煅烧条件下的质子电导性质

JIS-10 样品在微型箱式炉中的变温电导测试结果见图 6. 结果表明,当已经水饱和的 JIS-10 样品煅烧温度从 25 °C 提升至 400 °C 时,得到质子电导率结果从  $4.059 \times 10^{-9}$  S/cm 改变至  $7.23 \times 10^{-9}$  S/cm,可见样品在无水氛围下几乎不导电. 因此,98%RH 水饱和样品在无水氛围下进行升温煅烧测试,仅仅提高反应温度并不会有利于该样品电导率的提高.

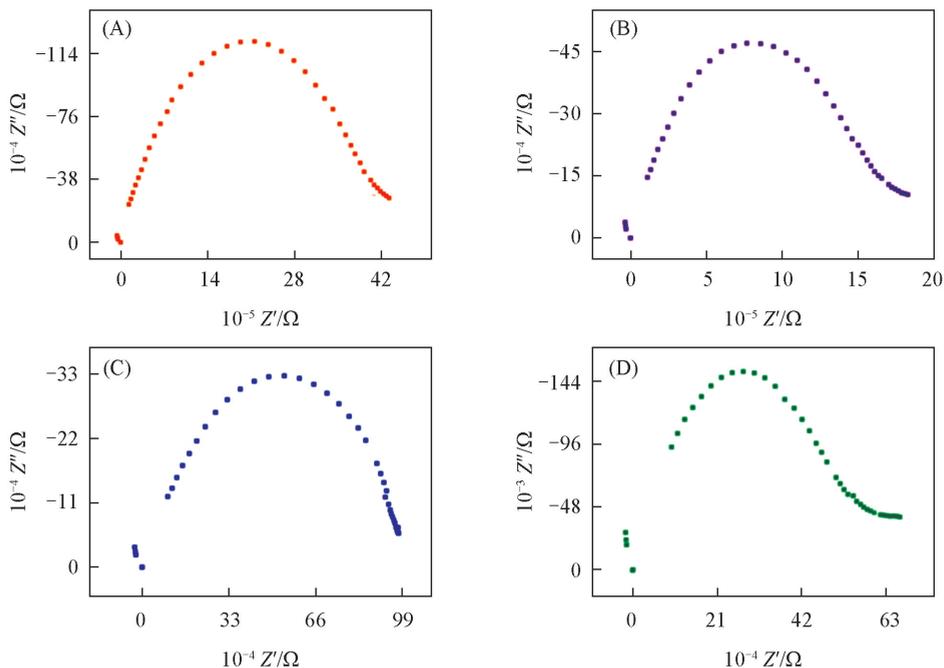


Fig.6 AC impedance plots of JIS-10 at different temperatures in muffle

(A) 30 °C; (B) 40 °C; (C) 50 °C; (D) 60 °C.

## 3 结 论

在离子热条件下合成了具有二维孔道结构的亚磷酸锰开放骨架化合物  $[\text{NH}_4]_4[\text{Mn}_4(\text{PO}_3\text{H})_6]$  (JIS-10), 层与层之间通过铵根离子氢键作用相连接形成三维结构, 铵根离子位于层间起到支撑骨架平衡电荷的作用, 这使结构中具有丰富的氢键, 有利于电荷转移. 在 98%RH 下, 当样品放置时间由 7 d 提升到 60 d 时, JIS-10 的质子电导率根据温度变化从  $1.23 \times 10^{-4}$  S/cm 提升至  $1.065 \times 10^{-3}$  S/cm, 样品吸收水的饱和程度对电导率的提升具有重要作用, 水分子和氢键是质子传导材料的关键影响因素. 开放骨架亚磷酸锰 JIS-10 在高湿条件下具有较高质子传导性能, 是一类质子传导类分子筛微孔材料. 开放骨架材料 JIS-10 也是一种在水氛围(如湖泊和海洋)中, 极具有潜力的电解质燃料电池膜和生化材料.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20170645>.

## 参 考 文 献

- [1] Wilson S. T., Lok B. M., Messina C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104(4), 1146—1147
- [2] Parise J. B., *Inorg. Chem.*, **1985**, 24(25), 4312—4316
- [3] Parise J. B., *Acta Cryst. C*, **1986**, 42(1), 144—116
- [4] Xu R. R., Chen J. S., Feng S. H., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 60, 63—72
- [5] Gier T. E., Stucky G. D., *Nature*, **1991**, 349(6309), 508—510
- [6] Nenoff T. M., Harrison W. T. A., Gier T. E., Stucky G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113(1), 378—379

- [ 7 ] Dhingra S. S., Haushalter R. C., *Chem. Commun.*, **1993**, 21, 1665—1667
- [ 8 ] Chippindale A. M., Breech S. J., Cowley A. R., *Chem. Mater.*, **1996**, 8(9), 2259—2264
- [ 9 ] Huang Y. F., Lii K. H., *Dalton Trans.*, **1998**, 24, 4085—4086
- [ 10 ] Chen C. Y., Lo F. R., Kao H. M., Lii K. H., *Chem. Commun.*, **2000**, 12, 1061—1062
- [ 11 ] Yu J. H., Xu R. R., *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35(7), 593—604
- [ 12 ] Zhao L., Li J. Y., Chen P., Li G. H., Yu J. H., Xu R. R., *Chem. Mater.*, **2008**, 20(1), 17—19
- [ 13 ] Song X. W., Li Y., Gan L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48(2), 314—317
- [ 14 ] Moliner M., Martinez C., Corma A., *Chem. Mater.*, **2014**, 26(1), 246—258
- [ 15 ] Li Y., Yu J. H., *Chem. Rev.*, **2014**, 114(14), 7268—7316
- [ 16 ] Database of the Zeolite Framework Types, <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [ 17 ] Li J. Y., Corma A., Yu J. H., *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44(20), 7112—7127
- [ 18 ] Cooper E. R., Morris R. E., *Nature*, **2004**, 430(7003), 1012—1016
- [ 19 ] Wang J., Yang X. Z., Wu S. D., Li G. S., *Properties and Applications of Ionic Liquids*, China Textile Press, Beijing, **2007**(王军, 杨许召, 吴诗德, 李刚森. 离子液体的性能及应用, 北京: 中国纺织出版社, **2007**)
- [ 20 ] Rogers R. D., Seddon K. R., *Science*, **2003**, 302(5646), 792—793
- [ 21 ] Ma Z., Yu J. H., Dai S., *Adv. Mater.*, **2010**, 22(2), 261—285
- [ 22 ] Welton T., *Chem. Rev.*, **1999**, 99(8), 2071—2083
- [ 23 ] Parnham E. R., Morris R. E., *Chem. Mater.*, **2006**, 18(20), 4882—4887
- [ 24 ] Morris R. E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47(3), 442—444
- [ 25 ] Xing H. Z., Li J. Y., Yan W. F., Yu J. H., Dai S., Xu R. R., *Chem. Mater.*, **2008**, 20(13), 4179—4181
- [ 26 ] Wang L., Xu Y. P., Wang B. C., Wang S. J., Yu J. Y., Tian Z. J., Lin L. W., *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14(34), 10551—10555
- [ 27 ] Xu R. S., Zhang W. P., Guan J., Xu Y. P., Wang L., Ma H. J., Tian Z. J., Han X. W., Lin L. W., Bao X. H., *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15(21), 5348—5354
- [ 28 ] Feng J. D., Shao K. Z., Tang S. W., Wang R. S., Su Z. M., *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, 12(5), 1401—1403
- [ 29 ] Feng J. D., Tang S. W., Shao K. Z., Wang R. S., Yao C., Xie H. M., Su Z. M., *Cryst. Eng. Comm.*, **2010**, 12(11), 3448—3451
- [ 30 ] Wei Y., Tian Z. J., Gies H., Xu R. S., Ma H. J., Pei R. Y., Zhang W. P., Xu Y. P., Wang L., Li K. D., Wang B. C., Wen G. D., Lin L. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49(31), 5367—5370
- [ 31 ] Xing H. Z., Yang W. T., Su T., Li Y., Xu J., Nakano T., Yu J. H., Xu R. R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 122(13), 2378—2331
- [ 32 ] Xing H. Z., Li Y., Su T., Xu J., Yang W. T., Zhu E. B., Yu J. H., Xu R. R., *Dalton Trans.*, **2010**, 39(7), 1713—1715
- [ 33 ] Cai R., Liu Y., Gu S., Yan Y. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132(37), 12776—12777
- [ 34 ] Wheatley P. S., Allan P. K., Teat S. J., Ashbrook S. E., Morris R. E., *Chem. Sci.*, **2010**, 1(4), 483—487
- [ 35 ] Su T., *Ionothermal Syntheses and Characterizations of Open-Framework Compounds*, Jilin University, Changchun, **2013**(苏钊. 离子热法合成开放骨架化合物及其表征, 长春: 吉林大学, **2013**)
- [ 36 ] He Y. K., Yan Y., Yang F., Wu J. B., Song X. W., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, 35(9), 1859—1863(何永科, 颜岩, 杨芬, 吴俊标, 宋晓伟. 高等学校化学学报, **2014**, 35(9), 1859—1863)
- [ 37 ] Su T., Xing H. Z., Li Y., Nakano T., Yu J. H., *Inorg. Chem. Front.*, **2016**, 3(7), 924—927
- [ 38 ] Wang Z. X., Su T., Liu J. Y., *Solid State Sci.*, **2017**, 64, 76—83
- [ 39 ] Mauritz K. A., Moore R. B., *Chem. Rev.*, **2004**, 104(10), 4535—4585
- [ 40 ] Horike S., Umeyama D., Kitagawa S., *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46(11), 2376—2384
- [ 41 ] Shimizu G. K., Taylor J. M., Kim S., *Science*, **2013**, 341(6144), 354—355
- [ 42 ] Dey C., Kundu T., *Chem. Commun.*, **2012**, 48(2), 266—268
- [ 43 ] Wei M. L., Wang X. X., Duan X. Y., *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19(5), 1607—1616
- [ 44 ] Dey C., Kundu T., Aiyappa H. B., *RSC Adv.*, **2015**, 5(3), 2333—2337
- [ 45 ] Yu T., Han Y., Wang H., Xiong S. Z., Xie K., Guo Q. P., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(2), 306—315(余涛, 韩喻, 王琿, 熊仕昭, 谢凯, 郭青鹏. 高等学校化学学报, **2016**, 37(2), 306—315)
- [ 46 ] Hurd J. A., Vaidhyanathan R., Thangadurai V., Ratcliffe C. I., Moudrakovski I. L., Shimizu G. K. H., *Nat. Chem.*, **2009**, 1(9), 705—710
- [ 47 ] Ramaswamy R., Wong E. N., Shimizu H. K. G., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43(16), 5913—5932
- [ 48 ] Mikhailenko S. D., Kaliaguine S., Ghali E., *Micropor. Mater.*, **1997**, 11(1), 37—44
- [ 49 ] Felice V., Tavares A. C., *Solid State Ionics*, **2011**, 194(1), 53—61

- [50] Mu Y., Wang Y. Y., Li Y., Li J. Y., Yu J. H., *Chem. Commun.*, **2015**, 51(11), 2149—2151
- [51] Sun Y. J., Yan Y., Wang Y. Y., Li Y., Li J. Y., Yu J. H., *Chem. Commun.*, **2015**, 51(45), 9317—9319
- [52] Kreuer K. D., Rabenau A., Weppner W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1982**, 21(3), 208—209
- [53] Yeung K. L., Han W., *Catal. Today*, **2014**, 236, 182—205
- [54] Liang X. Q., Zhang F., Feng W., Zou X. Q., Zhu G. S., *Chem. Sci.*, **2013**, 4(3), 983—992

## Proton Conduction Property of a Manganese Phosphite Open Framework Compound<sup>†</sup>

WANG Zhixiu<sup>1</sup>, MU Ying<sup>2</sup>, WANG Yilin<sup>2</sup>, SUN Xiaoyuan<sup>3</sup>,  
SU Tan<sup>1,2\*</sup>, LIU Jingyao<sup>1</sup>

(1. Laboratory of Theoretical and Computational Chemistry, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China;

2. State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry,

3. College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract** An open-framework manganese (II) phosphite,  $[\text{NH}_4]_4[\text{Mn}_4(\text{PO}_3\text{H})_6]$  (JIS-10), was synthesised *via* ionothermal method using 1-pentyl-3-methylimidazolium bromide ( $[\text{Pemim}]\text{Br}$ ) as the solvent and the proton conduction property of the crystal was studied. The proton conductivity of the as-synthesized JIS-10 is increased from  $5.32 \times 10^{-4}$  S/cm (7 d) to  $1.065 \times 10^{-3}$  S/cm (60 d) at 98% relative humidity, the saturation degree of absorbed water plays an important role in the enhancement of conductivity. While in an anhydrous atmosphere, JIS-10 hardly conducts electricity.

**Keywords** Ionothermal synthesis; Manganese phosphite open framework compound; Proton conduction  
(Ed.: F, K, Z)

<sup>†</sup> Supported by the National Science Foundation for Young Scientists of China (No.21501062), the Research Project of the Science and Technology of Jilin Province, China (No.201413001) and the Open Project of the State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, China (No.2015-31).