

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.20251340

功能化MOF层状膜用于高效质子传导

张志岩¹, 张婕², 武文佳²(¹ 河南省化工研究所有限责任公司, 河南 郑州 450052; ² 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 通过后合成法制备两种具有不同功能基团的 AlBDC-2X (—COOH 和 —SO₃H) MOF 纳米片并组装层状膜。结果表明, 基团的成功引入有效降低 MOF 的孔径, 从 0.8 nm 降到 0.6 nm。同时, 在低湿度下, 共价连接的载体位点强化水吸收, 在载体-水分子-载体间形成连续的质子传递路径, 使得质子在低湿度下依然以跳跃机制低阻力传递。在 80℃ 和 20% 相对湿度 (RH) 下, AlBDC-2SO₃H 和 AlBDC-2COOH 膜的质子传导率高达 18.3 和 14.1 mS·cm⁻¹, 这些性能高于目前所报道的大部分 MOF 基质子传导材料。并且在 80℃ 和 100% RH 下, AlBDC-2SO₃H 的质子传导率达到 102.2 mS·cm⁻¹。此外, 共价连接的载体位点在不同湿度下提供了稳定的质子传导, 45 h 内没有显著下降。得益于高且稳定的质子传导能力, 将该材用于燃料电池电极中, 最大功率密度和最大电流密度分别达到 343.6 mW·cm⁻² 和 1183.1 mA·cm⁻²。

关键词: 燃料电池; 膜; 金属有机框架; 二维纳米片; 功能基团; 传递过程

中图分类号: TQ 152; TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 06-3504-09

Functionalized MOF lamellar membrane for efficient proton conduction

ZHANG Zhiyan¹, ZHANG Jie², WU Wenjia²

(¹ Henan Chemical Industry Research Institute Co., Ltd., Zhengzhou 450052, Henan, China; ² School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: Two AlBDC-2X (—COOH and —SO₃H) MOF nanosheets with different functional groups were prepared by post-synthesis and assembled into layered membranes. The experimental results show that the successful introduction of the moieties effectively reduces the pore size of the MOF from 0.8 to 0.6 nm. Meanwhile, the covalently linked carrier sites enhance the water uptake at low humidity and form a continuous proton transfer path between carrier-water molecules and carriers, which allows the protons to be transferred with a hopping mechanism and low resistance even at low humidity. At 80℃ and 20% relative humidity (RH), the proton conductivities of AlBDC-2SO₃H and AlBDC-2COOH membranes were 18.3 and 14.1 mS·cm⁻¹, which were higher than most of the MOF-based proton conducting materials reported so far. Moreover, the proton conductivity of AlBDC-2SO₃H reaches 102.2 mS·cm⁻¹ at 80℃ and 100% RH. In addition, the covalently linked carrier sites ensure stable proton conductivity with no significant decrease over the 45 h test under varying RH. This high and stable proton conductivity also provided excellent fuel cell performance with maximum power density of 343.6 mW·cm⁻² and current density of 1183.1 mA·cm⁻², respectively.

收稿日期: 2025-12-01 修回日期: 2026-03-06

通信作者: 武文佳(1989—), 男, 博士, 副教授, wenjiawu@zzu.edu.cn

第一作者: 张志岩(1979—), 女, 硕士研究生, 高级工程师, zzysyc1004@163.com

基金项目: 河南省科技研发计划联合基金(232301420038)

引用本文: 张志岩, 张婕, 武文佳. 功能化MOF层状膜用于高效质子传导[J]. 化工学报, 2026, 77(6): 3504–3512

Citation: ZHANG Zhiyan, ZHANG Jie, WU Wenjia. Functionalized MOF lamellar membrane for efficient proton conduction[J]. CIESC Journal, 2026, 77(6): 3504–3512

Keywords: fuel cells; membranes; metal organic framework; two-dimensional nanosheet; functional groups; transport process

引言

作为一种新型的绿色动力装置,质子交换膜燃料电池(PEMFC)是实现氢能直接转化为电能的重要载体,因其具有高转换率、近零排放、无噪声、少污染等优势,被认为是未来清洁能源技术的重要发展方向之一^[1-3]。然而,PEMFC的商业化应用仍面临诸多挑战,其中关键问题之一在于其核心组件——质子交换膜(PEM)的性能限制。目前,广泛使用的全氟磺酸膜(如Nafion)在高湿度条件下表现出优异的质子传导率,但在低湿度或高温环境下,质子传导性能会随着膜内水分子的流失急剧下降^[4-6]。因此,开发新型高性能质子传导材料,尤其是能够在低湿度条件下维持高质子传导率的替代膜材料,成为PEMFC研究的一个重要方向。

金属-有机框架(MOF)材料因其高度有序的孔道结构、可功能化的有机配体以及可调的化学环境,近年来在质子传导领域展现出巨大潜力^[7-10]。目前,为强化质子传导,研究者常于MOF孔道内引入磺酸、磷酸等载体分子,但高温下载体易流失^[11-15]。采用功能化有机单体与金属离子直接反应虽能将载体以共价键锚定缓解流失,但载体带来的空间位阻及电子效应,通常致使MOF合成中结晶度下降、形貌呈颗粒态,后续成膜困难^[16-20]。后合成法是基于配体交换策略,通过将易合成的MOF分散在功能化有机配体溶液中,可在维持原有晶体结构和物理形貌的同时实现功能化MOF的合成,为解决高温低湿下质子交换膜面临的挑战提供可能^[21-23]。

基于上述分析,本研究分别选择带有两个巯基基团和两个羧酸基团的对苯二甲酸配体(1,2,4,5-苯四羧酸:BDC-2COOH;2,5-二巯基对苯二甲酸:BDC-2SH)对合成的Al-BDC纳米片进行后合成,制备了两种功能化MOF。随后对其物理结构和化学微环境进行表征,并测试了不同温度和不同湿度下的质子传导率。基于Arrhenius方程获得活化能,分析不同湿度条件下的质子传递行为差异。最后,测试膜的长期稳定性和高低湿度下的氢氧燃料电池性能。

1 实验方案

1.1 实验材料

九水合硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),2,5-二巯基对苯二甲酸,氢氧化钠,上海阿拉丁生化股份有限公司;1,4-对苯二甲酸(BDC),1,2,4,5-苯四羧酸,麦克林生化科技有限公司;过氧化氢(H_2O_2 ,30%),天津科密欧化学试剂有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),天津科密欧化学试剂公司;甲醇,天津富宇精细化工有限公司。

1.2 实验仪器

电子分析天平(AR224N,上海精科仪器);恒温恒湿试验箱(HYH-80A);交流阻抗仪(ParStat MC1000);燃料电池测试系统(Arbin-FC5100);X-射线光电子能谱(XPS, Escal-ab250Xi,美国赛默飞公司);原子力显微镜(AFM, Bruker Dimension);傅里叶变换红外光谱(FTIR, Thermo Nicolet IR200);热重分析仪(TG, STA449F3,德国耐驰公司);X射线衍射(XRD,德国Bruker D8 Advance ECO型)。

1.3 MOF纳米片的制备

纳米片的制备如图1所示。利用水热法合成制备MOF纳米片,先将0.75 mmol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和等摩尔的BDC溶解在48 ml DMF和水中(体积比为3:2),随后加入0.15 mmol尿素并搅拌均匀^[24]。将上述混合液转移至100 ml聚四氟乙烯内衬的反应容器内,随后将其密封于配套的高压反应釜中,在150℃条件下进行12 h热处理。待反应体系自然降温至室温后,通过离心分离得到白色沉淀物,并使用DMF溶剂对其进行3次充分洗涤以去除杂质。将产物在DMF中浸泡12 h以充分除去未反应的配体。然后用甲醇洗涤所得产物3次并在70℃下真空干燥得到所需产物。再利用基于配体交换的后合成修饰策略制备AlBDC-2X($\text{X} = -\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$)纳米片。具体为,将0.5 mmol BDC-2COOH溶解于30 ml DMF和水的混合物中(体积比为3:2)。然后将50 mg Al-BDC纳米片加入到溶液中混合均匀,并将混合物在80℃下反应48 h。冷却后,用DMF离心洗涤6次彻底去除未反应物,再用甲醇洗涤3次后在70℃下真空干燥获得产物。磺酸功能化的MOF纳米片的制备方法与羧酸功能化的类似,仅将BDC-

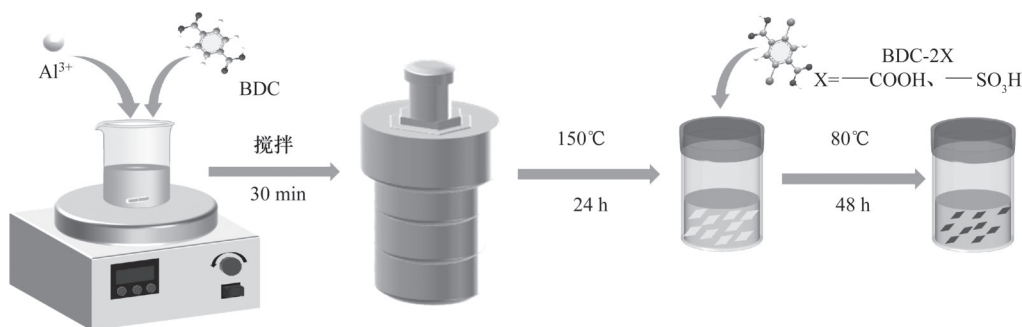


图1 MOF纳米片制备示意图

Fig.1 Schematic diagram of MOF nanosheets

2COOH 替换为 BDC-2SH, 并将巯基功能化的 Al-BDC 用 20 ml 30% H_2O_2 溶液室温氧化 1 h, 离心收集后, 在 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液 (20 ml) 中浸泡 30 min, 充分酸化磺酸盐基团。随后离心收集所得的固体, 并用水洗涤至上清液呈中性^[25]。这个过程可在维持原本晶体结构的同时实现孔道的功能化修饰, 避免直接合成法的缺陷。

1.4 MOF 层状膜的制备

通过旋涂法在银片上制备 Al-BDC 和 AlBDC-2X 膜。将 5 mg 的 AlBDC-2X 纳米片分散在 10 ml 乙醇中, 超声处理 1 h, 制备出均匀的 AlBDC-2X 纳米片分散液。然后在 80°C 下以 800 r/min 的速度将分散液逐滴添加到银片上, 获得带有银片基底的层状 Al-BDC 和 AlBDC-2X 膜用于测试质子传导率。为了进一步评估 MOF 膜的燃料电池性能, Nafion 被预先涂在银片上并在溶液完全干燥之前旋涂 MOF 纳米片分散液, 并在其表面再次涂敷 Nafion、 80°C 干燥、甲醇浸泡剥离得到自支撑复合膜^[26-27]。

1.5 质子传导性能及燃料电池性能测试

利用交流阻抗谱测定膜的质子传导率。测试的温度和湿度由恒温恒湿试验箱控制。膜的质子传导率 ($\sigma, \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) 由式 (1) 计算得到。

$$\sigma = \frac{L}{AR_L} \times 1000 \quad (1)$$

式中, R_L 为测量的电阻, Ω ; L 为样品的厚度, cm; A 为与样品接触的电极的有效表面积, cm^2 。

质子转移活化能 ($E_a, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 利用 Arrhenius 方程通过式 (2) 计算。

$$\sigma = K' \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \times 1000 \right) \quad (2)$$

式中, K' 为指前因子; R 为气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为绝对温度, K; E_a 为质子转移活化能, $1 \text{ eV} = 96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

燃料电池性能测试首先利用 Nafion 溶液、去离

子水、Pt/C (40% (质量)) 和异丙醇制备催化剂。Pt/C 催化剂通过超声喷涂法均匀喷涂在碳纸表面, 密度为 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。再采用热压法制备膜电极组件。最后通过燃料电池测试系统对 MOF 膜进行氢燃料电池性能测试。

扩散机制由氢离子 (H^+) 跨膜传输所主导, 其中, 质子通量由 HCl 和 H_2O 的浓度梯度驱动, 从而促进质子迁移通过膜。将 30 ml HCl 溶液装在进料侧, 并将 30 ml 的去离子水添加到渗透侧, 渗透 5 h 后将渗透测溶液用 NaOH 进行滴定测试其 H^+ 浓度。 H^+ 的扩散系数 ($D, \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 通过式 (3) 计算得出。

$$D = \frac{cVL}{S \times \Delta t \times \Delta c} \quad (3)$$

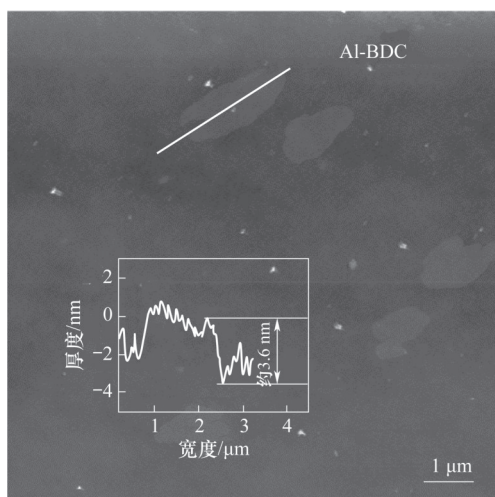
式中, c 为渗透侧 H^+ 的浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; V 是渗透侧溶液的有效体积, m^3 ; L 为膜的厚度, cm; S 为有效渗透面积, m^2 ; Δt 为渗透时间, s; Δc 为跨膜的浓度梯度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

2 分析与讨论

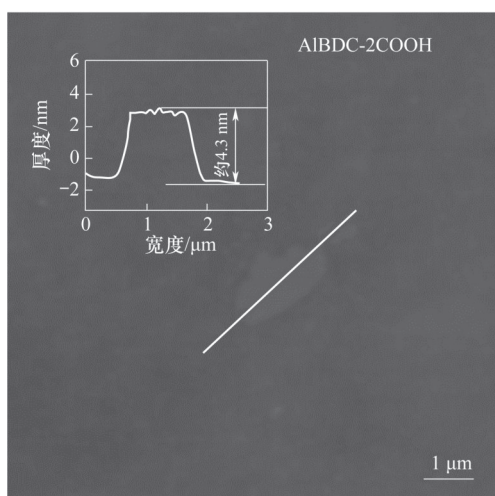
引入的磺酸和羧酸基团可为 MOF 孔道中提供新的质子传递位点, 丰富了水氢键网络并且强化质子传递, 从而提高 MOF 膜的质子传导率。

2.1 Al-BDC 系列 MOF 纳米片的表征

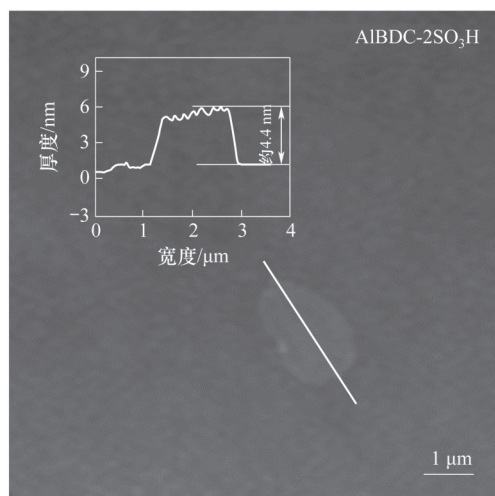
首先利用水热法合成原始的 Al-BDC, 然后通过后合成交换两步制备 MOF 纳米片, 这一方法反应条件温和且步骤相对简单, 是制备功能化 MOF 的理想方法。首先将所制备的 Al-BDC、AlBDC-2COOH 和 AlBDC-2SO₃H 纳米片分散于无水乙醇中, 然后静置取上清液滴加到硅片上, 干燥后利用 SEM 和 AFM 观测纳米片物理形貌。如图 2(a) 所示, 原始 Al-BDC 纳米片的尺寸为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 。由图 2(b)、(c) 可以看出, 修饰了羧酸和磺酸基团的 AlBDC-2COOH 和 AlBDC-2SO₃H 也同样为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 的纳米片, 纵向厚



(a) 交换基团前



(b) 修饰羧酸基团后

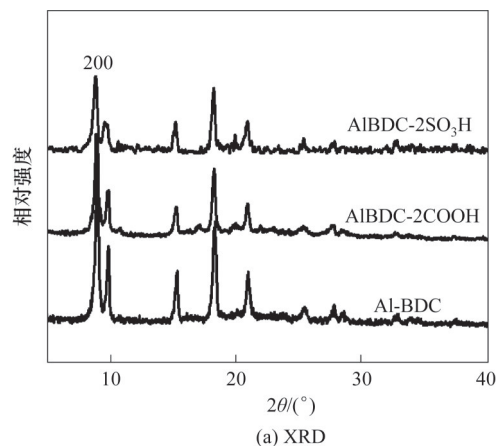


(c) 修饰磺酸基团后

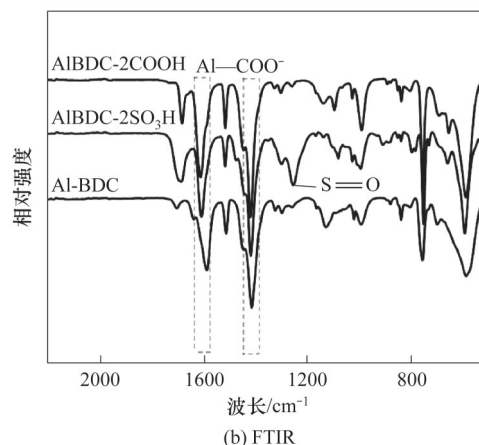
图2 MOF纳米片的AFM图

Fig.2 AFM images of MOF nanosheets

度分别为4.3和4.4 nm,厚度相较于交换前的原始Al-BDC纳米片略有增加。这也证明功能基团的引入增加了纳米片的厚度,但未破坏其原有结构。



(a) XRD



(b) FTIR

图3 MOF的XRD和FTIR图

Fig.3 XRD curves and FTIR curves of MOF

AIBDC-2COOH和AIBDC-2SO₃H的XRD和红外结果证实了功能基团的成功修饰以及较好的高结晶度结构。如图3(a)所示,功能基团配体的修饰没有改变Al-BDC的晶体结构,其在9.2°出现了明显的结晶峰,但随着功能基团的引入,该结晶峰的强度有所减弱^[28]。图3(b)中的红外测试结果显示在1238 cm⁻¹出现了磺酸基团中S=O的特征峰,这也进一步证实了磺酸基团的成功引入,在1320 cm⁻¹出现的C—O键的特征峰证实了羧酸基团的引入。Al-BDC原始的特征峰1400和1600 cm⁻¹在交换后仍然得到保留,证明MOF的化学结构没有受到破坏。

图4(a)为MOF孔结构的氮气吸脱附测试结果。功能化修饰后的AIBDC-2COOH和AIBDC-2SO₃H的最大N₂吸附量分别达到了311.7和309.9 cm³·g⁻¹,分别获得了691.5和587.8 m²·g⁻¹的比表面积,进一步证实了MOF仍保持了原来的孔道结构。基团修饰后,AIBDC-2COOH和AIBDC-2SO₃H孔径分布均有所减小,分布在0.63和0.61 nm处,孔径的减小主要是由于2个功能基团在MOF中成功接枝。

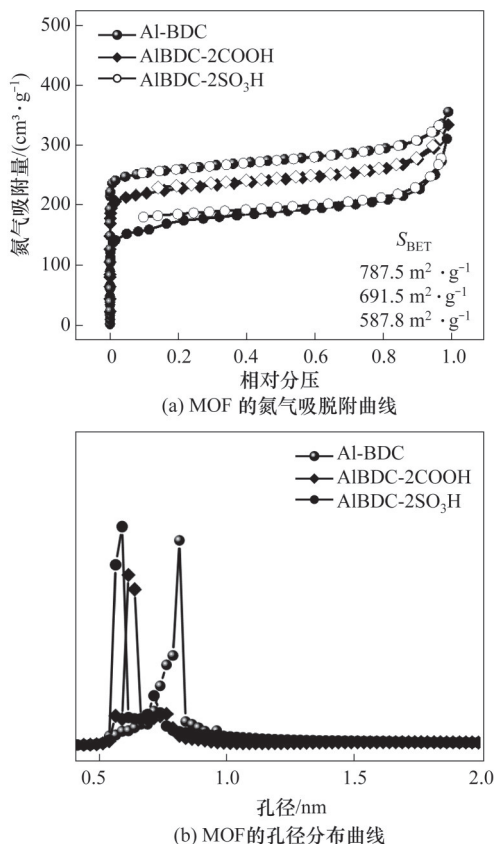


图4 MOF的氮气吸脱附曲线和孔径分布曲线

Fig.4 N₂ isotherm and the pore size distribution curves of MOF

为了进一步证实后合成交换的比例,进行了XPS表征测试,结果如图5所示。由于含氧功能基团的引入,修饰后的AIBDC-2COOH和AIBDC-2SO₃H中氧元素含量分别增加到31.5%和30.2%,并且AIBDC-2SO₃H出现S 2p的特征峰,也进一步印证了后合成交换的实现。根据氧元素的前后变化可以得出,AIBDC-2COOH和AIBDC-2SO₃H的交换比例分别为39.5%和38.2%。采用TG测试表征材料的热稳定性。由图6可以发现,配体修饰的MOF在400℃后质量开始迅速下降,这也证实其具有较好的热稳定性,且修饰后配体充分分解后剩余质量的减少也侧面证明了配体基团的引入。

2.2 Al-BDC系列MOF膜的结构表征及质子传递特性

将纳米片分散液通过旋涂的方式在银片上制备膜,并通过SEM表征了膜的基本形貌。如图7(a)、(b)所示,功能化MOF膜纳米片堆积而成,表面较为均匀且无明显缺陷。光学照片显示AIBDC-COOH和AIBDC-2SO₃H膜分别呈白色和黄色。图7(c)、(d)的断面SEM表明,纳米片层致密堆积,膜有效厚度为14~15 μm。

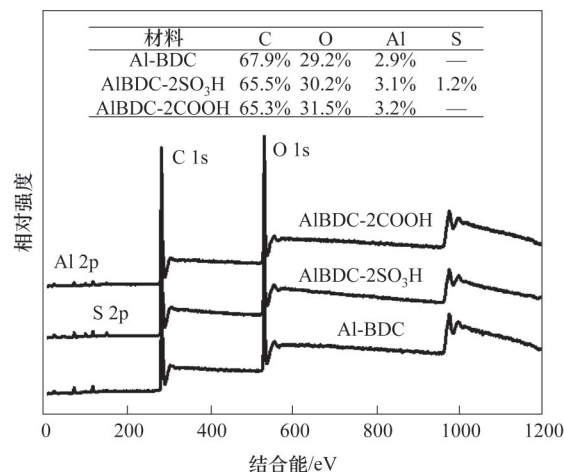


图5 MOF的X射线光电子能谱曲线

Fig.5 X-ray photoelectron spectroscopy curves of MOF

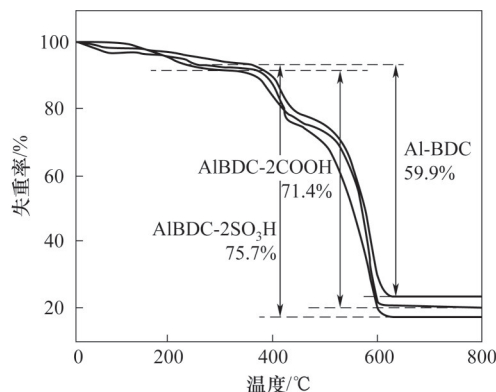


图6 MOF的热重曲线

Fig.6 TG curves of MOF

高温下质子传导率随相对湿度的变化如图8(a)所示,在80℃和100% RH条件下AIBDC-2COOH和AIBDC-2SO₃H膜的质子传导率分别为61.0和102.2 mS·cm⁻¹,是原始Al-BDC(6.2 mS·cm⁻¹)的10倍和17倍左右。质子传导率的显著提高主要源于具有2个功能基团的配体成功引入到MOF中,载体基团在孔道中与水分子形成连续的水氢键网络,极大增强了质子传递性能。如图8(b)所示,通过Arrhenius方程计算了质子传递在100% RH下的活化能。在载体基团引入后AIBDC-2COOH和AIBDC-2SO₃H膜活化能由原来Al-BDC膜的0.40 eV分别降低为0.249和0.223 eV,两种膜的活化能均小于0.4 eV,这也证明大量的水分子在孔道中形成的连续氢键网络使得质子传导主要是跳跃机理。由图8(a)可以看出,AIBDC-2COOH和AIBDC-2SO₃H膜在相对较低的湿度下表现出良好的质子传递性能。在80℃,40% RH下,AIBDC-2COOH和AIBDC-2SO₃H膜的质子传导率分别达到了19.7和

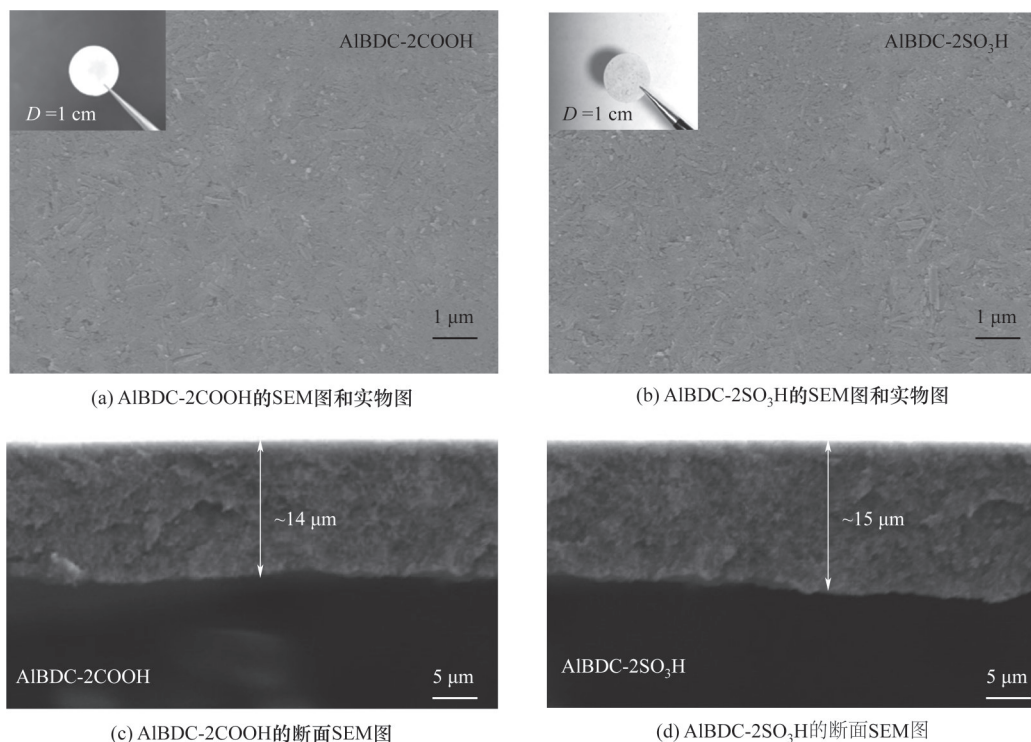


图7 MOF膜的SEM图、实物图和对应的断面图

Fig.7 SEM images, photographs, and the corresponding cross-section SEM images of MOF membranes

$31.7 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, 比原始的 Al-BDC 的 $1.4 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 高出 10 倍以上。低湿度下质子传导率的增加还源于膜良好的亲水能力。进一步调控配体交换时间,如图 8(c)所示,随着配体交换时间从 12 h 延长至 48 h,两种功能化 MOF 膜的传导率逐渐上升,表明了增加基团密度可以有效强化质子传导。值得注意的是,相同交换时间下,两种功能化配体的交换量接近,但 AIBDC-2SO₃H 的传导率始终高于 AIBDC-2COOH,这种更高的传导能力应该和磺酸基团强的质子解离能和吸水能力有关^[29-30]。如图 8(d)所示,在 60% RH 到 100% RH 条件下, AIBDC-2SO₃H 膜的质子传导率在 45 h 内保持稳定,表现优异。

图 9 为 3 种膜的静态水接触角,用来评估对水的润湿性。其中, AIBDC-2SO₃H 膜接触角最小(约 14.8°),远小于原始的 Al-BDC 膜(约 63.2°),这是磺酸增强了膜对水分子的亲和力,使得水分子进入孔道内促进质子传递。并且引入亲水的羧酸基团使得 AIBDC-2COOH 膜也表现出低于原始 Al-BDC 膜的水接触角(约 27.1°)。通过扩散池测试了氢离子在膜中的扩散速率,结果发现, AIBDC-2SO₃H 膜的氢离子扩散系数可达到 $1.48 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,高于 AIBDC-2COOH 和原始的 Al-BDC 膜的扩散系数(图

10),这也进一步证实了高湿度下 MOF 膜中发达的水氢键网络促进质子传递。

如图 11 所示,在低湿度下 AIBDC-2SO₃H 的质子传导率随温度上升显著增加,且在 80°C , 20% RH 下其质子传导率可达 $18.3 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$,高于 AIBDC-2COOH 的 $14.1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这是由于磺酸基团对水分子拥有更强的结合与质子解离能力,强的结合力使得低湿度下吸附的水分子依然能够有效连接相邻载体,形成载体-水分子-载体间连续的质子传递路径,实现质子在低湿度下低阻力快速传导。Arrhenius 活化能结果进一步支撑了上述论点, AIBDC-2SO₃H 和 AIBDC-2COOH 膜在 20% RH 下活化能分别为 0.256 和 0.285 eV,小于 0.4 eV。

功能化 MOF 膜具有优异的质子传导能力,为燃料电池运行提供了一定的基础,通过在膜两侧涂敷 Nafion 层制备自支撑 MOF 复合膜并阻碍气体穿梭。如图 12(a)所示,涂敷 Nafion 后气体阻隔性能良好,复合膜组装的膜电极的开路电压均高于 0.9 V。在 80°C 和 100% RH 条件下, AIBDC-2SO₃H 膜的最大电流密度为 $1183.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,峰值功率密度为 $343.6 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,高于 AIBDC-2COOH 膜最大电流密度 ($653.2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) 和峰值功率密度 ($167.3 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

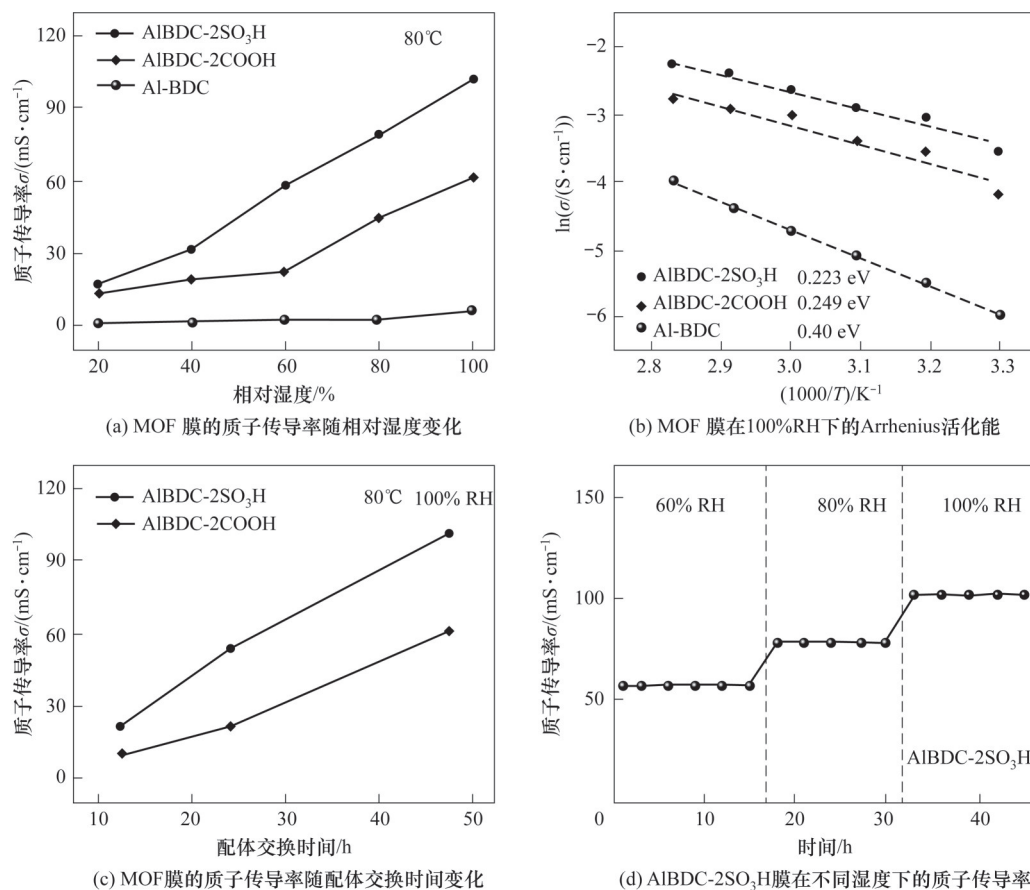


图8 MOF膜的质子传导率,Arrhenius活化能及长期稳定性

Fig.8 Proton conductivity and Arrhenius activation energy, and the long-term stability of MOF membranes

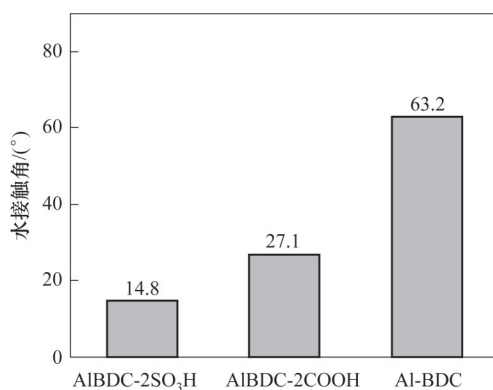
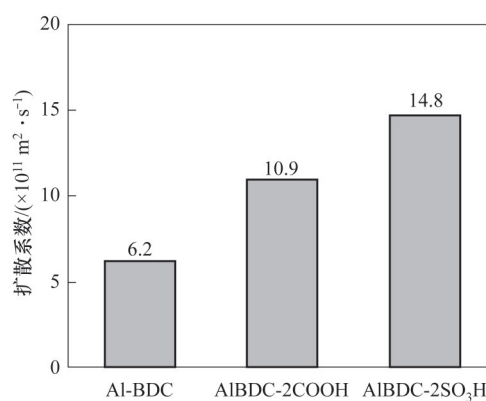


Fig.9 Water contact angle of MOF membranes

为了探究 AIBDC-2SO₃H 膜在高温低湿下的应用潜力,在 80°C 和 20% RH 测试了氢氧燃料电池性能。如图 12(b),即使在低湿度下,AIBDC-2SO₃H 由于良好的质子传导能力,膜依然维持了电池的运行,并展现出 41.5 mW·cm⁻² 峰值功率密度,156.8 mA·cm⁻² 最大电流密度,在高温低湿度下表现出一定的应用潜力。当然,相较于高湿度,低湿度下膜内吸水量的降低削弱了氢键网络的连通性并减少

Fig.10 H⁺ diffusion coefficient of MOF membranes

了质子传输路径,导致电池性能下降^[31-32]。

3 结 论

(1)后合成法制备了两种具有不同功能基团的 MOF, AIBDC-2COOH 和 AIBDC-2SO₃H 材料维持了原有 MOF 材料的晶体结构和二维形貌。

(2)由于 AIBDC-2COOH 和 AIBDC-2SO₃H 引入

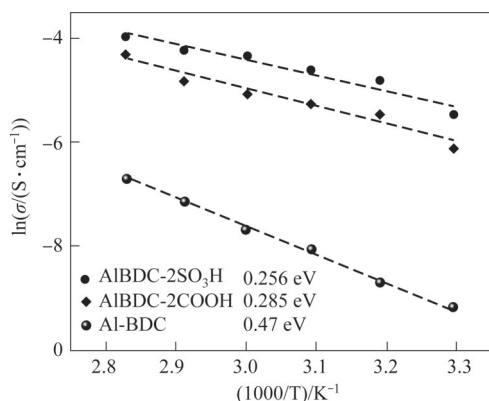
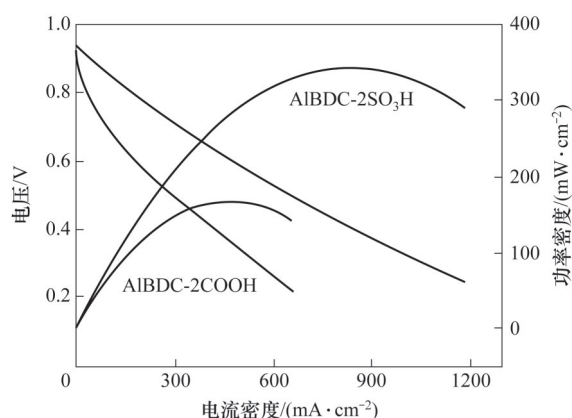


图11 MOF膜在20% RH下的Arrhenius活化能

Fig.11 Arrhenius activation energy of MOF membranes at 20% RH



(a) MOF膜在80°C、100% RH下的单电池性能

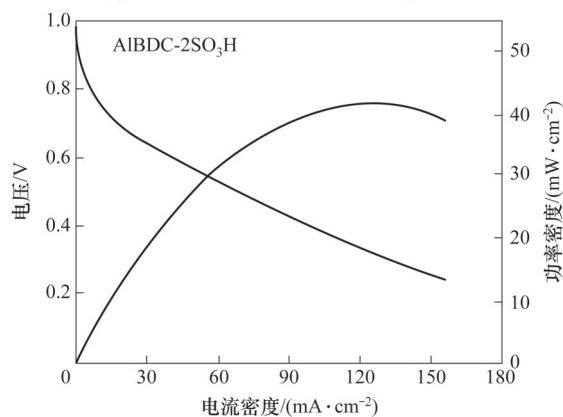
(b) AIBDC-2SO₃H膜在80°C 20% RH下的单电池性能

图12 MOF膜在80°C下单电池性能

Fig.12 Single-cell performances of MOF membranes at 80°C

了亲水性基团,强化膜的润湿性,即使在低湿度下,强的水吸附依然有效连接相邻载体位点,形成连续氢键网络,实现低阻力质子传导。

(3)80°C、100%和20% RH下,AIBDC-2SO₃H的质子传导率分别为102.2和18.3 mS·cm⁻¹,将其用于燃料电池电极中,测试得到最大功率密度和最大电流密度分别达到343.6 mW·cm⁻²和1183.1 mA·cm⁻²。

(4)尽管滴涂法制备的功能化MOF膜在实验室阶段表现出优异的质子传导率与电池性能,但其长期稳定性尚待深入探究,实际应用仍面临挑战。后续应聚焦开发连续化、宏量制备工艺,降低膜内缺陷,提升膜材稳定性。

符号说明

- A ——与样品接触的电极的有效表面积,cm²
 c ——渗透侧H⁺的浓度,mol·m⁻³
 Δc ——跨膜的浓度梯度,mol·m⁻³
 D ——H⁺的扩散系数,m²·s⁻¹
 E_a ——质子转移活化能,kJ·mol⁻¹
 K' ——指前因子
 L ——样品厚度,cm
 R ——气体常数,J·mol⁻¹·K⁻¹
 R_i ——测量的电阻,Ω
 S ——有效渗透面积,m²
 T ——绝对温度,K
 Δt ——渗透时间,s
 V ——渗透侧溶液的有效体积,m³
 σ ——质子传导率,mS·cm⁻¹

下角标

- a ——活性
 t ——测量

参考文献

- [1] 杨孝才,贾秋红,屈翔,等.操作参数对质子交换膜燃料电池冷却效果分析[J]. 郑州大学学报(工学版), 2022, 43(4): 53-59.
Yang X C, Jia Q H, Qu X, et al. Analysis of cooling effect of operating parameters on proton exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Zhengzhou University (Engineering Science), 2022, 43(4): 53-59.
- [2] Jiao K, Xuan J, Du Q, et al. Designing the next generation of proton-exchange membrane fuel cells[J]. Nature, 2021, 595(7867): 361-369.
- [3] 韩启沃,刘永峰,裴普成,等.工作温度对PEMFC水分布、质子传输及性能影响分析[J]. 化工学报, 2025, 76(1): 374-384.
Han Q W, Liu Y F, Pei P C, et al. Analysis of influence of operating temperature on water distribution, proton transport and performance of PEMFC[J]. CIESC Journal, 2025, 76(1): 374-384.
- [4] Qian X T, Chen L, Yin L C, et al. CdPS₃ nanosheets-based membrane with high proton conductivity enabled by Cd vacancies[J]. Science, 2020, 370(6516): 596-600.
- [5] Cao L, Wu H, Cao Y, et al. Weakly humidity-dependent proton-conducting COF membranes[J]. Advanced Materials, 2020, 32(52): 2005565.
- [6] Wu W J, Li Y F, Liu J D, et al. Molecular-level hybridization of nafion with quantum dots for highly enhanced proton conduction[J]. Advanced Materials, 2018, 30(16): 1707516.
- [7] Shimizu G K H, Taylor J M, Kim S. Proton conduction with metal-

- organic frameworks[J]. *Science*, 2013, **341**(6144): 354–355.
- [8] Lim D W, Kitagawa H. Rational strategies for proton-conductive metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, **50**(11): 6349–6368.
- [9] Lim D W, Kitagawa H. Proton transport in metal-organic frameworks[J]. *Chemical Reviews*, 2020, **120**(16): 8416–8467.
- [10] Ramaswamy P, Wong N E, Shimizu G K H. MOFs as proton conductors—challenges and opportunities[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(16): 5913–5932.
- [11] Trigg E B, Gaines T W, Maréchal M, et al. Self-assembled highly ordered acid layers in precisely sulfonated polyethylene produce efficient proton transport[J]. *Nature Materials*, 2018, **17**(8): 725–731.
- [12] Surti P, Kailasa S K, Mungray A, et al. Vermiculite nanosheet augmented novel proton exchange membrane for microbial fuel cell[J]. *Fuel*, 2024, **357**: 130046.
- [13] Xiong C Y, Ling Z W, Wang B, et al. Electrospinning-assisted construction of rapid proton conduction channels in halloysite nanotube-encapsulated ionic liquid-embedded sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes[J]. *Fuel*, 2024, **362**: 130814.
- [14] Tang H Y, Geng K, Wu L, et al. Fuel cells with an operational range of -20°C to 200°C enabled by phosphoric acid-doped intrinsically ultramicroporous membranes[J]. *Nature Energy*, 2022, **7**(2): 153–162.
- [15] Tao S S, Zhai L P, Dinga Wonanke A D, et al. Confining H_3PO_4 network in covalent organic frameworks enables proton super flow[J]. *Nature Communications*, 2020, **11**: 1981.
- [16] Zhang Q Q, Zhang J, Qiu J J, et al. Detecting the conduction property of proton carriers at different relative humidity based on postsynthetic MOF nanosheets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(49): 67697–67705.
- [17] Li X M, Dong L Z, Li S L, et al. Synergistic conductivity effect in a proton sources-coupled metal-organic framework[J]. *ACS Energy Letters*, 2017, **2**(10): 2313–2318.
- [18] Liu M C, Weston P J, Hurt R H. Controlling nanochannel orientation and dimensions in graphene-based nanofluidic membranes[J]. *Nature Communications*, 2021, **12**: 507.
- [19] Sadakiyo M, Yamada T, Kitagawa H. Rational designs for highly proton-conductive metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(29): 9906–9907.
- [20] Gao H X, Gao Z P, Ye C, et al. Free-standing polymer-metal-organic framework membrane with high proton conductivity and water stability[J]. *Nano Research*, 2023, **16**(5): 7950–7957.
- [21] Cohen S M. The postsynthetic renaissance in porous solids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(8): 2855–2863.
- [22] Kang D W, Kang M, Hong C S. Post-synthetic modification of porous materials: superprotonic conductivities and membrane applications in fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(16): 7474–7494.
- [23] Wang C, Yang Z R, Wu W J, et al. Two-dimensional acid-base hydrogen-bonded organic framework toward a highly conductive proton exchange membrane[J]. *Chemistry of Materials*, 2024, **36**(17): 8255–8263.
- [24] Li Z X, Zhan D Y, Saeed A, et al. Fluoride sensing performance of fluorescent $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Al)}$: 2D nanosheets *vs.* 3D bulk[J]. *Dalton Transactions*, 2021, **50**(24): 8540–8548.
- [25] Phang W J, Jo H, Lee W R, et al. Superprotonic conductivity of a UiO-66 framework functionalized with sulfonic acid groups by facile postsynthetic oxidation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**(17): 5142–5146.
- [26] Eliasson K, Jiang F F, Åhlén M, et al. Scalable and versatile fabrication of free-standing covalent organic framework membranes with tunable microstructure for molecular separation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147**(32): 29271–29281.
- [27] Cusin L, Cieciorński P, van Gele S, et al. Synthesis of micrometre-thick oriented 2D covalent organic framework films by a kinetic polymerization pathway[J]. *Nature Synthesis*, 2025, **4**(5): 632–641.
- [28] Yang Q, Zhang N, Zhang Q, et al. Band bending induced charge redistribution on the amorphous MIL-53(Al)/Co-LDH conjunction to boost the supercapacitive and oxygen evolution performance[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, **429**: 141057.
- [29] Chen H R, Liu Y R, Zheng M, et al. Water-retentive covalent organic framework membranes for efficient proton conduction in PEMFCs[J]. *Advanced Functional Materials*, 2026, **36**(18): e20568.
- [30] Shi B B, Pang X, Li S N, et al. Short hydrogen-bond network confined on COF surfaces enables ultrahigh proton conductivity[J]. *Nature Communications*, 2022, **13**: 6666.
- [31] Chen C C, Gao H X, Li H, et al. Adipic acid-mediated hydrogen bonding network allocation for efficient proton conduction in water-stabilized lamellar MOF membranes[J]. *Fuel*, 2024, **378**: 132855.
- [32] Xue Y Q, Yuan X K, Chen C C, et al. Cross-layer alternating paired charge distribution to boost proton conductivity of COF lamellar membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, **717**: 123556.