

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.01.003

## 金属有机骨架(MOFs)基复合质子交换膜的研究进展

李磊<sup>1,2</sup>, 王园园<sup>1</sup>, 魏国兰<sup>1</sup>

(1. 天津工业大学 纺织科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

**摘要:**近年来,金属有机骨架(MOFs)材料由于具有超大的比表面积和丰富的孔道结构,作为一种新型的质子导体在质子交换膜中的应用受到越来越多的关注。随着研究的不断深入,为进一步提升MOFs复合质子交换膜的各项性能,MOFs材料在质子交换膜中的物理形态逐渐由颗粒状向连续相发展,MOFs材料的组分也呈现出由单一组分到双组分的发展态势。本文以质子交换膜中MOFs材料的物理形态为主线,将其划分为MOFs晶体/聚合物质子交换膜、第三相增强MOFs/聚合物复合质子交换膜和MOFs纳米纤维/聚合物复合质子交换膜,全面综述了MOFs材料在质子交换膜中的研究进展,并对MOFs复合质子交换膜的发展方向进行了展望。

**关键词:** 金属有机骨架; 复合质子交换膜; 质子传导率; 燃料电池

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)01-0017-11

### Research progress of metal-organic frameworks (MOFs) based composite proton exchange membranes

LI Lei<sup>1,2</sup>, WANG Yuanyuan<sup>1</sup>, WEI Guolan<sup>1</sup>

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** In recent years, metal-organic frameworks (MOFs) have attracted more and more attention as a new type of proton conductor in proton exchange membranes due to their large specific surface area and abundant pore structures. With the continuous deepening of research, to further improve the performance of MOFs composite proton exchange membrane, the physical morphology of MOFs materials in the proton exchange membrane has gradually developed from granular to continuous phase, and the composition of MOFs materials has also evolved from a single component to dual component. Based on the physical morphology of MOFs materials in proton exchange membranes, this paper divides them into MOFs crystal/polymer proton exchange membranes, the third phase reinforced MOFs/polymer composite proton exchange membranes, and MOFs nanofiber/polymer composite proton exchange membranes, comprehensively summarizes the research progress of MOFs materials in proton exchange membranes, and prospects the development direction of MOFs composite proton exchange membranes.

**Key words:** metal-organic frameworks(MOFs); composite proton exchange membrane; proton conductivity; fuel cell

“碳中和碳达峰”国家战略推动了高效可持续可再生能源转换和储存的快速发展。安全高效的储能系统对利用可再生能源和环境保护至关重要。质子交换膜燃料电池(PEMFCs)因其高能量密度、良好的转化效率和环境友好性已成为一种最具发展潜力的聚合物电解

质膜燃料电池<sup>[1-2]</sup>。PEMFCs主要由阴阳极、质子交换膜(PEMs)、催化剂等部分组成,其成本主要取决于质子交换膜和催化剂。质子交换膜作为PEMFCs的核心部件,起着传导质子、阻止燃料气体和氧化剂气体混合的双重作用。

收稿日期: 2022-11-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51802216); 中国博士后科学基金面上项目(2022M720974); 海南省博士后研究项目(282427)

通信作者: 李磊(1986—),男,博士,副研究员,主要研究方向为质子交换膜。E-mail: lileil\_003@tiangong.edu.cn

目前,应用最广泛的 PEM 是杜邦公司于 20 世纪 70 年代开发的全氟磺酸(Nafion)膜<sup>[3-4]</sup>。该膜具有常温下质子传导率高、化学稳定性好等特点。然而,由于其制备工艺复杂、成本居高不下、高温性能严重下降( $>80\text{ }^{\circ}\text{C}$ )和阻醇性差(用于直接甲醇燃料电池中)等缺点成为 PEMFCs 商业化的瓶颈<sup>[5]</sup>。因此,需要具有高质子导电性、低燃料穿透性以及足够的热稳定性和机械稳定性来保证 PEMFCs 的稳定工作<sup>[6]</sup>。近年来,磺化芳香族聚合物如磺化聚醚酮(SPEEK)、磺化聚芳醚酮(SPAEK)、磺化聚酰亚胺(SPI)、磺化聚醚砜(SPEs)、磺化聚砜(SPSF)等因价格低、可加工性强等优点被认为是 Nafion 膜材料的潜在替代品<sup>[7-12]</sup>。对于磺化芳香族类聚合物,磺酸基的引入能明显提高膜的导电性,而高质子传导率往往需要聚合物主链中具有高密度的磺酸基团,高密度的磺酸基团和过度依赖水分含量以保证质子传导率的缺点会导致聚合物的尺寸稳定性下降、机械性能和化学稳定性变差<sup>[13-14]</sup>。因此,发展具有高质子传导率且高稳定性的复合质子交换膜对磺化芳香族聚合物的实际应用具有重要意义。

在过去的几年中,金属有机骨架(MOFs)作为一种具有一定晶体结构的有机-无机杂化材料因其可调节的结构、孔径、表面性质、粒径和可控的客体分子以及丰富的活性位点引起了越来越多的关注<sup>[15-18]</sup>,在储气、气体分离、磁性材料和反应催化领域得到了广泛应用<sup>[19-24]</sup>。近年来,研究人员将 MOFs 用来修饰 PEM,发现将 MOFs 加载到聚合物基质中作为质子载体可以明显改善复合膜的性能。MOFs 的大比表面积及本身含有的丰富的质子传递位点可以有效提升复合膜的质子传导率及其他性能<sup>[25]</sup>。更重要的是,研究人员发现 MOFs 材料的不同物理形态会影响复合膜中质子的传递路径,进而影响复合质子交换膜的性能。本文从 MOFs 材料的质子传递机理入手,重点对不同物理形态的 MOFs 材料,如 MOFs 晶体材料、第三相增强 MOFs 材料及 MOFs 纳米纤维材料对其复合质子交换膜的影响进行了综述,最后对 MOFs 复合质子交换膜的发展方向进行了展望。

## 1 MOFs 质子传导机理

2009 年, Sadakiyo 等<sup>[26]</sup>首次将晶体 MOF 用于质子传导研究,并证实单晶结构可以合理地揭示质子传导机制。MOFs 作为质子导体根据工作环境可以分为在有水条件工作的质子导体( $<100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),质子的传输主要依靠水分子搭建的氢键网络进行<sup>[27]</sup>;在无水条件下工作的质子导体( $>100\text{ }^{\circ}\text{C}$ )向 MOFs 孔道负载携带质子

的客体完成传递过程<sup>[28]</sup>。对应 2 种质子导电机理为 Grotthuss 机理和 Vehicle 机理<sup>[29-30]</sup>。Grotthuss 机理是指在氢键网络中的质子传导,设想质子在水分子簇中形成  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,发生质子传递的同时切断氢键实现水分子的重排,从而形成不间断的质子迁移轨道。此机理也可以看作质子通过水分子的质子化和去质子化沿着传导路径“跳跃”。这种机制的特点是低活化能(0.1~0.4 eV)和高质子迁移率。Vehicle 机理则涉及质子通过质子载体的自扩散进行传导,作为涉及水分子如  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  的复杂结构的一部分,和电解质中存在的  $\text{H}_3\text{O}_4^+$  (本征阳离子)或其他质子化载体物质(例如  $\text{NH}_4^+$  等)扩散相结合。Vehicle 机理涉及较大离子的迁移,需要更大的能量贡献,活化能通常大于 0.4 eV。目前,提高 MOFs 质子传导率的常用方法有:①通过一锅法或后处理方法在 MOFs 有机配体上修饰特定官能团( $-\text{COOH}$ 、 $-\text{PO}_3\text{H}$  和  $-\text{SO}_3\text{H}$  等)作为质子导体<sup>[31-33]</sup>,可以增强有机配体的酸性和亲水性,有助于 MOFs 形成有效的质子传输途径;②引入客体分子(例如咪唑、三唑、组胺等)带入空隙,这将有助于形成复杂的氢键网络,并有利于提高质子电导率<sup>[34-36]</sup>。

## 2 MOFs 基复合质子交换膜

近年来,具有高质子传导性的 MOFs 受到广泛关注,研究表明,质子可以通过 MOFs 中的有机配位骨架进行传递。然而,MOFs 的晶界结构限制了质子导体的迁移,导致质子传导性不足,并且由于 MOFs 晶体自身的高结晶和脆性难以直接加工成膜结构,使得 MOFs 直接用作质子传导材料具有很大的挑战性。随着研究的不断深入,研究者们将 MOFs 材料与聚合物基质混合形成复合膜,通过设计不同组分和不同物理形态的 MOFs 材料,丰富 MOFs 材料的质子传递位点,优化复合膜中质子的传递通道。以上策略有效提升了 MOFs 复合膜材料的质子传导性,拓展了 MOFs 材料的应用<sup>[37-38]</sup>。按照聚合物中 MOFs 材料的不同物理形态,目前制备的 MOFs 复合质子交换膜主要有以下 3 种:不同基团修饰的颗粒状 MOFs 复合质子交换膜、引入第三相增强材料的 MOFs 复合质子交换膜及以纳米纤维为模板制备的 MOFs 纳米纤维复合质子交换膜(图 1)。本文将以 MOFs 增强材料的物理形态为划分依据,重点对以上 3 种 MOFs 复合质子交换膜进行综述,最后对 MOFs 基复合质子交换膜的发展进行了展望。

### 2.1 MOFs 晶体/聚合物复合质子交换膜

制备 MOFs 晶体/聚合物复合材料是改善质子交

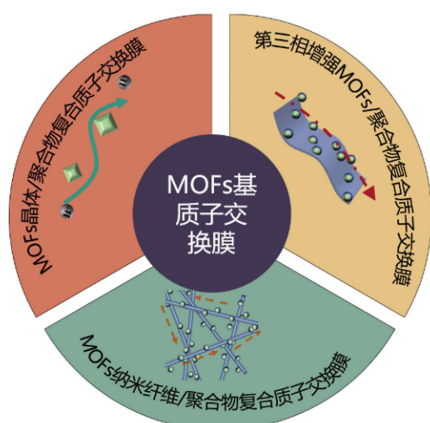
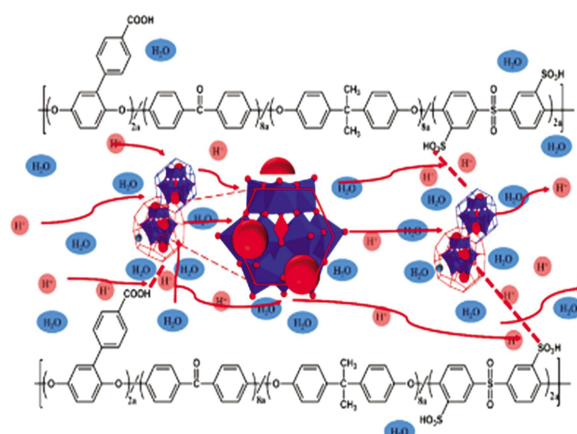
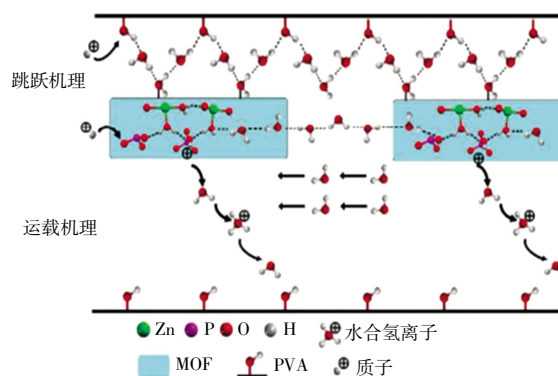


图1 MOFs基复合质子交换膜主要种类

Fig.1 Main types of MOFs composite proton exchange membrane

换膜性能的有效策略之一。MOFs作为一种有机-无机杂化材料,与聚合物基质相容性良好,其刚性的框架结构能够约束聚合物链的运动,改善复合膜的力学性能。MOFs还含有大量的亲水基团,能够构建密集的氢键网络,此外,MOFs多孔的结构可以负载客体分子,如咪唑分子、磷钨酸和离子液体可作为质子源,并为质子提供转移位点。因此,当MOFs晶体与聚合物混合时,聚合物填充MOFs的晶界并支撑MOFs的机械强度。同时,由于质子传导性从MOFs通过界面转移到聚合物,复合膜的质子传导性也得到了增强。

早在2012年,膦酸盐和磷酸酯就被指出是MOFs稳定、良好的候选配体基团,因为它们可以与大多数金属离子形成更强的键,并且具有良好的耐水性和耐酸性<sup>[39-40]</sup>。Zhang等<sup>[41]</sup>采用一锅法将磷钨酸(HPW)和MIL-100(Fe)混合后制备HPW@MIL-100(Fe),将最终产物引入SPAEEKS聚合物基质中制备复合膜。该复合膜在100℃和相对湿度100%的条件下的质子电导率达到0.138 S/cm(图2)。此后,大量关于MOFs与聚合物复合的研究应用于PEMFCs。Hu等<sup>[42]</sup>设计并制备了不同含量的磷酸硼(BPO<sub>4</sub>)与HKUST-1前体的杂化,将其应用于构建SPEEK的质子交换膜(SPEEK/HB)。由于杂化材料与SPEEK基质之间的相互作用,SPEEK/HB-10的质子电导率达到37.4 mS/cm(80℃,相对湿度100%),明显高于SPEEK。Cai等<sup>[43]</sup>使用肌醇六磷酸配体(PA)和Zn(II)成功合成了新型六磷酸酯基MOF JUC-200,合成的结构赋予JUC-200抗水和酸的高稳定性并在80℃的水中表现出良好的质子导电性能,电导率达到 $1.62 \times 10^{-3}$  mS/cm(图3)。这是首次报道制备水和酸稳定的MOF基质子传导复合膜,对于PEMFCs的进一步发展起到一定的开拓作用。

图2 HPW-ILs@MIL-100(Fe)/SPAEEKS复合膜的质子传输机制<sup>[41]</sup>Fig.2 Proton transport mechanism of HPW-ILs@MIL-100(Fe)/SPAEEKS<sup>[41]</sup>图3 JUC-200和JUC-200/PVA复合膜的质子传输机制<sup>[43]</sup>  
Fig.3 Proton transport mechanism diagrams of JUC-200 and JUC-200/PVA composite membrane<sup>[43]</sup>

为了更好地提高MOFs的质子传导,通过官能团修饰的MOFs与聚合物基质进行混合制备高性能的复合PEM。磺酸基团可以提供更多的质子传导位点和转运途径,氨基是质子传导的有效位点,它们的组合极大地改善了复合膜的导电性。Rao等<sup>[44]</sup>合成了2种官能团修饰的MOFs,UiO-66-SO<sub>3</sub>H和UiO-66-NH<sub>2</sub>,随后分别将这2种MOF通过单掺杂和共掺杂制备不同的PEM,发现这2种具有合适尺寸的MOF的共掺杂更有利于复合PEM的质子传导性增强(图4)。

Dong等<sup>[45]</sup>制备了由酸性基团(-SO<sub>3</sub>H)和碱性基团(-NH<sub>2</sub>)修饰的双MOFs,即UiO-66-SO<sub>3</sub>H、UiO-66-NH<sub>2</sub>和低成本聚合物壳聚糖(CS)组成的质子导电复合膜(图5)。

双MOFs共填充复合膜的质子电导率在120℃和无水条件下为 $3.78 \times 10^{-3}$  S/cm,证明了将酸性基团和碱性基团同时引入MOFs骨架很有可能大大缩短酸碱基团之间的距离,且2种MOF之间的协同效应使得在复

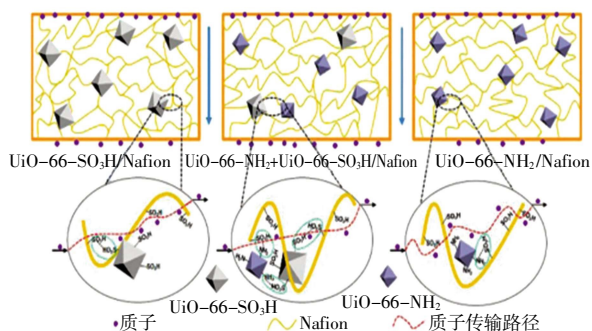


图 4 Nafion/UiO-66-NH<sub>2</sub>、Nafion/UiO-66-SO<sub>3</sub>H 和 Nafion/UiO-66-NH<sub>2</sub>+UiO-66-SO<sub>3</sub>H 复合膜的质子传输机制<sup>[44]</sup>

Fig.4 Proton transport mechanism of Nafion/UiO-66-NH<sub>2</sub>, Nafion/UiO-66-SO<sub>3</sub>H 和 Nafion/UiO-66-NH<sub>2</sub>+UiO-66-SO<sub>3</sub>H composite membranes<sup>[44]</sup>

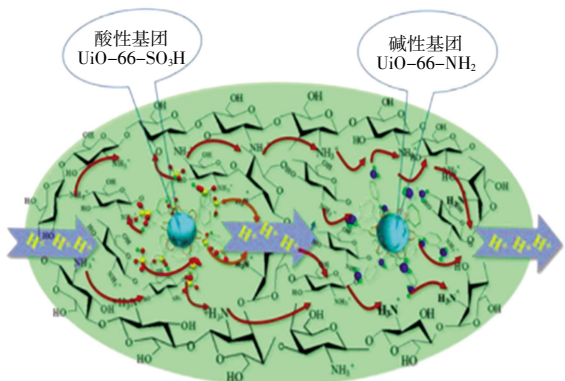


图 5 双 MOF 共填充的 CS/UiO-66(SO<sub>3</sub>H)+UiO-66(NH<sub>2</sub>) 复合膜的质子转移路径<sup>[45]</sup>

Fig.5 Proposed proton transfer paths in dual-MOFs-cofilled CS/UiO-66(SO<sub>3</sub>H)+UiO-66(NH<sub>2</sub>) composite membrane<sup>[45]</sup>

合膜中形成更连续的水合通道。它进一步极大地促进了复合膜的质子导电性,更有利于质子跳跃位点的均匀排列,从而有效提高材料的质子电导率。Zheng 等<sup>[46]</sup>在 SPEN 中掺杂 UiO-66-NH<sub>2</sub> 质子电导率的提高可归因于通过分子相互作用沿 UiO-66-NH<sub>2</sub> 和 SPEN 基质之间的界面构建离子簇和良好连接的离子纳米通道(图 6)。

Wang 等<sup>[47]</sup>首次提出了一种酸碱对协同策略,即在混合连接剂 MOFs 中同时引入酸性和碱性基团以获得酸碱共存材料,以改善相对湿度 75% 下的质子传导性能。Ru 等<sup>[48]</sup>通过水热技术和后改性合成了新的氨基-磺酸基双功能 MOFs (MIL-101-NH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H), 然后将其作为无机纳米填料掺入 SNF-PAEK 基质中,质子电导率达到 0.192 S/cm(图 7)。

Moi 等<sup>[49]</sup>在 MOF(Cu-SAT) 中加入了胺盐和磺酸盐,它在水和稀盐酸中具有很高的稳定性,进一步制备了 Cu-SAT 和聚偏氟乙烯(PVDF)-聚乙烯基吡咯

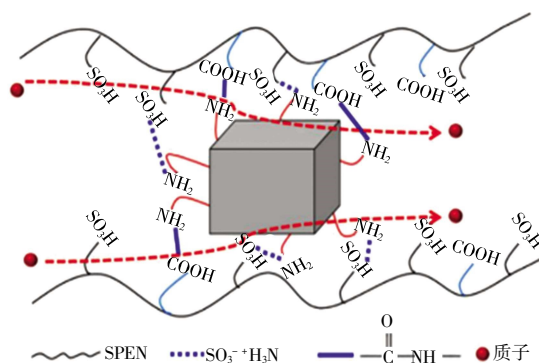


图 6 SPEN/UiO-66-NH<sub>2</sub> 共价离子交联复合膜中的质子转移路径<sup>[46]</sup>

Fig.6 Proposed proton transfer paths in SPEN/UiO-66-NH<sub>2</sub> covalent-ionically cross-linked composite membrane<sup>[46]</sup>

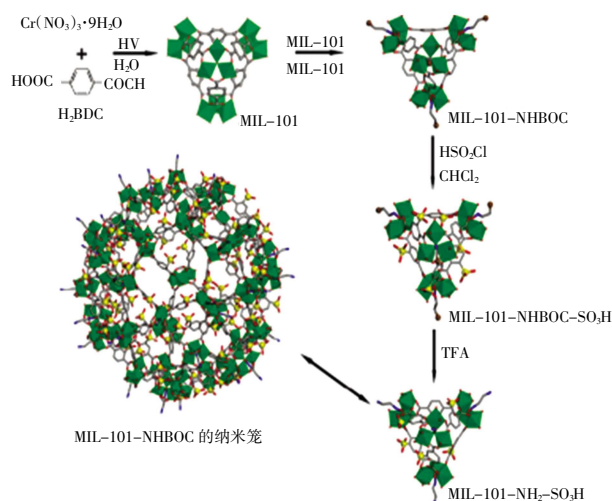


图 7 MIL-101-NH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H 的制备及其结构<sup>[48]</sup>

Fig.7 Preparation and structure of MIL-101-NH<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H<sup>[48]</sup>

烷酮(PVP)基质的复合膜,该膜在 80 °C 和 98% 相对湿度下质子电导率高达 0.80×10<sup>-3</sup> S/cm,这也是该材料在 PEMFC 中实际应用的一个进步。

为了进一步探索高质子传导 MOFs, Wang 等<sup>[50]</sup>制备 MOF-azo,利用配体交换获得 MOF-bpy 和 MOF-bpe。在配体的交换过程中,MOFs 空腔的功能化为质子转移产生了有利的缺陷,与 Nafion/MOF-azo 相比,Nafion/MOF-bpy 和 Nafion/MOF-bpe 的质子电导率分别达到 2.6×10<sup>-2</sup> S/cm 和 1.95×10<sup>-2</sup> S/cm,为研究质子传导中的客体交换提供了重要参考。MOF-801 中含有大量亲水性官能团,可有效促进 MOF-801 与聚合物基质之间的界面相容性。Zhang 等<sup>[51]</sup>通过溶剂热法,添加过量甲酸作为调节剂,合成了具有结构缺陷的 MOF-801,与 C-SPAEEK 基质形成复合膜。由于结构缺陷赋予 MOF-801 更大的比表面积,提高了吸水能力。此外,MOF-801 中的大量-COOH 和-OH 基团促进了 MOF-801

和 C-SPAEEK 的兼容性,构建氢键网络,可以大大提高复合膜的质子电导率和稳定性。

随着研究发展,出现了越来越多结构和组分的 MOFs,将 2 种不同的金属整合到框架中,即制备双金属 MOFs 成为人们研究的新趋势。目前已有研究者探索双金属 MOFs 在催化及气体储存和分离领域的应用<sup>[52-57]</sup>。在 PEM 方面,Neelakandan 等<sup>[58]</sup>利用 MOFs 的高质子传导性和支化聚合物的良好化学稳定性,合成了一种新的异质金属传导的 MOFs(Zr-Cr-SO<sub>3</sub>H),并用作高度支化磺化聚合物的填料。这项工作为异质双金属 MOFs 作为填料在质子交换膜的应用提供了新的策略。

## 2.2 第三相增强 MOFs/聚合物复合质子交换膜

由于直接引入 MOFs 到基质中可能会导致 MOFs 聚集,无法在所得的复合膜中建立连续的质子传输通道。将碳纳米材料(如碳纳米管(CNT)和氧化石墨烯(GO))或聚合物材料(如壳聚糖(CS))作为第三相增强体引入 MOFs 中形成复合材料<sup>[59]</sup>,并进一步将复合材料纳入 Nafion 或其他基质中,是克服上述问题并获得具有超高质子传导率复合膜的有效策略。

GO 是一种二维材料,表面具有丰富的含氧官能团(例如环氧化物、羟基和羧基)和高的比表面积,并且具有良好的质子传导性。Rao 等<sup>[60]</sup>将 UiO-66-NH<sub>2</sub> 连接到 GO 表面上,然后掺入 Nafion 基质中。由于 GO 表面的束缚效应和 MOF 晶粒之间的相互连接,构建良好的金属有机骨架(MOF)结构(GO@UiO-66-NH<sub>2</sub>)。然而,即使 MOFs 分散体通过超声预处理,但由于疏水性强的粒子间相互作用,粒子间的聚集仍然是不可避免的(图 8)。

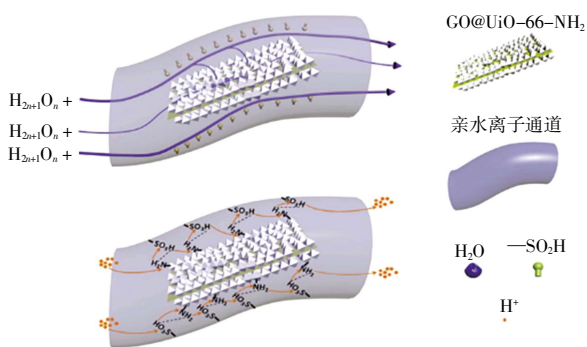


图 8 UiO-66-NH<sub>2</sub>@GO/Nafion 质子电导率增强示意图<sup>[60]</sup>

Fig.8 Schematic illustration of enhanced proton conductivity of UiO-66-NH<sub>2</sub>@GO/Nafion<sup>[60]</sup>

Sun 等<sup>[61]</sup>选择具有一SO<sub>3</sub>H 官能团的 S-UiO-66 作为稳定的 MOFs,通过在 GO 上的原位生长制备 S-UiO-66@GO 复合纳米片,然后将 S-UiO-66@GO 掺入到 SPEEK 制备复合膜(图 9)。

Zheng 等<sup>[62]</sup>成功设计并合成了具有串珠状纳米结

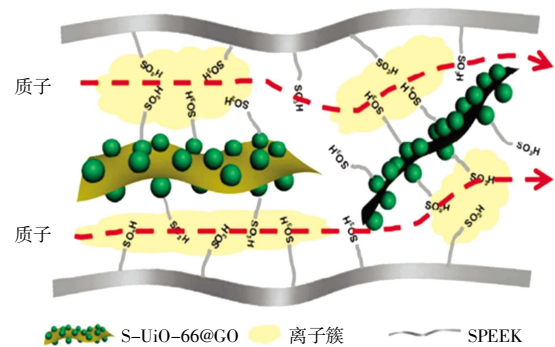


图 9 UiO-66-SO<sub>3</sub>H@GO/SPEEK 质子电导率增强示意图<sup>[61]</sup>  
Fig.9 Schematic illustration of enhanced proton conductivity of UiO-66-SO<sub>3</sub>H@GO/SPEEK

构的 UiO-66-NH<sub>2</sub>/CNT,UiO-66-NH<sub>2</sub>/CNT 中丰富的氨基和羧基提供了额外的质子受体和供体,极大地促进了复合膜的质子导电性。Cui 等<sup>[63]</sup>将一维木质素胰岛素酸钠功能化碳纳米管(SCNT)、GO 和 UiO-66 自组装作为 PEM 的填充材料,通过溶液浇铸法制备了 UiO-66-SCNT 和 UiO-66-SCNT@GO 纳米杂化 CS 质子交换膜(图 10),复合质子交换膜具有比纯 CS 膜更高的离子交换容量,显示出更高的质子电导率和选择性,为直接甲醇燃料电池的实际应用提供了理论基础和数据支持。

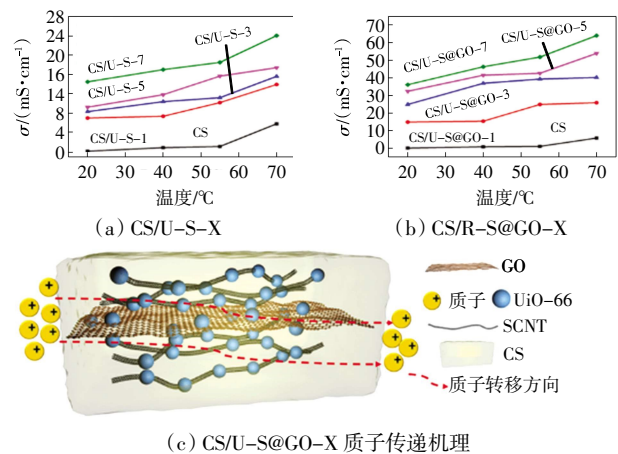
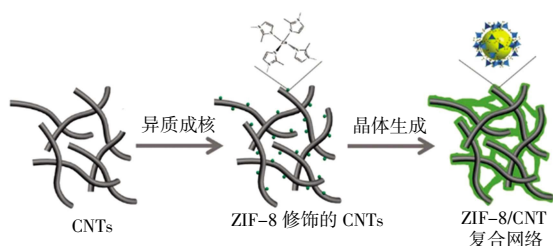


图 10 CS/U-S-X,CS/U-S@GO-X 复合膜在不同温度下的质子电导率和 CS/U-S@GO-X 复合膜质子传递机理图<sup>[63]</sup>

Fig.10 Proton conductivity of CS/U-S-X at different temperatures, CS/U-S@GO-X membranes and proton transfer mechanism diagram of CS/U-S@GO-X membrane<sup>[63]</sup>

为了进一步提高 MOFs 在聚合物基体中质子传导的连续性,Sun 等<sup>[64]</sup>通过合理设计 ZIF-8 的物理形式,合成了二维沸石咪唑酯骨架(ZIF-8)/CNT 杂化交联网络(ZCN),然后将 ZCN 与 SPEEK 基质通过一系列杂交来制备复合质子交换膜(图 11)。

图 11 原位生长合成 ZCN 的过程<sup>[64]</sup>Fig.11 Synthesis process of ZCN through in situ growth procedure<sup>[64]</sup>

受益于 ZCN 的形态和组成优势, SPEEK/ZCN 复合膜在各种条件下的质子传导性显著增强。特别是, SPEEK/ZCN-2.5 在 120 °C、相对湿度 30% 下的质子传导率高达 50.24 mS/cm。同时, SPEEK/ZCN 复合膜的甲醇渗透率大大降低。基于 MOFs 骨架结构的第三相增强材料的设计提供了一种新的策略来提高复合膜的性能(表 1)。

表 1 已报道的部分高性能 MOFs 复合质子交换膜的质子传导率及工作条件

Tab.1 Proton conductivity of some high-performance MOFs composite proton exchange membranes reported and operating condition

MOFs 基复合质子交换膜	$\sigma/(S \cdot cm^{-1})$	工作条件 (温度/°C, 相对湿度/%)	参考文献
UiO-66-SO <sub>3</sub> H/Nafion	$1.71 \times 10^{-1}$	80, 95	[65]
UiO-66-NH <sub>2</sub> /Nafion	$1.84 \times 10^{-1}$	80, 95	[44]
UiO-66-NH <sub>2</sub> +UiO-66-SO <sub>3</sub> H/Nafion	$2.56 \times 10^{-1}$	80, 95	[44]
UiO-66-NH <sub>2</sub> @GO/Nafion	$3.03 \times 10^{-1}$	90, 95	[60]
S-UiO-66@GO/SPEEK	$2.68 \times 10^{-1}$	70, 95	[61]
sul-MIL-101(Cr)/SPEEK	$3.06 \times 10^{-1}$	75, 100	[66]
HPW@MIL-101/SPEEK	$2.72 \times 10^{-1}$	65, 100	[67]
MIL-101-NH <sub>2</sub> -SO <sub>3</sub> H/SNF-PAEK	$1.92 \times 10^{-1}$	80, 100	[48]
Zr-Cr-SO <sub>3</sub> H/BSP	$1.54 \times 10^{-1}$	80, 100	[58]
ZIF-Mix(Zn/Co)/PBI	$0.92 \times 10^{-1}$	180, 0	[68]
ZIF-8@ZIF-67/SPEEK-	$3.00 \times 10^{-3}$	75, 95	[69]
ZIF-8@GO/Nafion	$2.80 \times 10^{-1}$	120, 40	[70]
ZIF-8/CNT/SPEEK	$0.50 \times 10^{-1}$	120, 30	[64]
ZIF-8/PVPA	$3.20 \times 10^{-3}$	140, 0	[71]
ZIF-8/DNA	$1.70 \times 10^{-1}$	75, 97	[72]
DHZIF-6/Nafion	$2.55 \times 10^{-1}$	80, 95	[73]
SPEN/UiO-66-NH <sub>2</sub> -5	$1.35 \times 10^{-1}$	80, 100	[62]
Co-tri MOF/Aquivion	$5.06 \times 10^{-2}$	80, 100	[74]
HPO <sub>4</sub> @Ni-BDC/PAN	$1.05 \times 10^{-2}$	80, 90	[36]

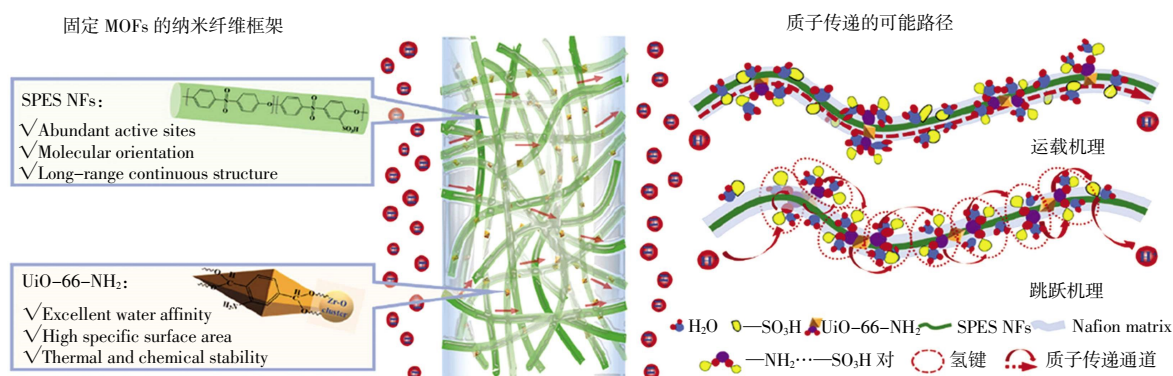
### 2.3 MOFs 纳米纤维/聚合物复合质子交换膜

为了进一步构建长程连续的质子传输通道, 制备 MOFs 纳米纤维/聚合物复合质子交换膜, 已成为目前的研究热点。静电纺丝由于其具备制备工艺简单、原材料广泛、成本低、制备工艺连续等特点, 被认为是一种成熟高效的纳米纤维的制备方法。纳米纤维具有高纵横比、大比表面积、高孔隙率和高柔韧性。目前纳米纤维已成为将各种 MOFs 颗粒构造成具有多尺度孔隙

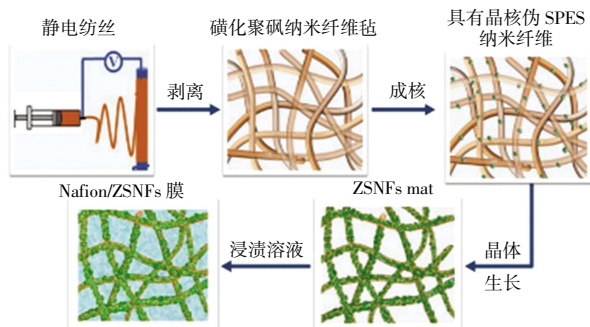
率和附加功能的复合材料的理想框架, 从而将 MOFs 颗粒转化为自支撑的 MOFs 纳米纤维膜。目前 MOFs 纳米纤维的制备途径有直接静电纺丝和表面修饰 2 种<sup>[75-80]</sup>。直接静电纺丝是将 MOFs 颗粒直接引入到静电纺丝液中进行共混纺丝, 得到 MOFs 和纳米纤维的复合体。表面修饰是在纳米纤维表面通过物理或者化学加工实现 MOFs 与纳米纤维的复合。得益于静电纺丝纳米纤维良好的网络结构, MOFs 纳米纤维能够有效地避免 MOFs 颗粒聚集造成性能下降, 提高 MOFs 的有效利用率。

在质子交换膜领域, Wu 等<sup>[81]</sup>首次使用与磺酰氯化聚醚砜酮 (SPPEK-Cl) 和  $Zn_2(C_2O_4)(C_2N_4H_3)_2(H_2O)_{0.5}$  (ZCCH) 组成的定向电纺纳米纤维膜, 在高温无水条件下实现高质子传导性, 低甲醇渗透性和良好的化学和热稳定性。Sun 等<sup>[82]</sup>将氨基磺酸 (SA) 掺杂的 MIL-101 纳入 PVP-PVDF 共混纳米纤维膜中。其中, SA 是一种强质子供体, 熔点高 (超过 200 °C), 与磷酸亲和力好, 有利于无水质子传导, 通过静电纺丝和热压相结合的方法构建长程导电网络, 氨基磺酸 MIL-101 (SA/MIL-101) 作为填料以提高 PVP-PVDF 膜在高温下的导电性。SA/MIL101@PVP-PVDF 复合膜在 160 °C 时质子传导达到 0.237 S/cm。UiO-66 由于其高工作能力, 优异的热稳定性和低成本的可再生性而在 MOFs 纳米纤维/聚合物复合 PEM 的研究引起了相当大的兴趣。采用静电纺丝将 UiO-66-NH<sub>2</sub> 嵌入纳米纤维中, 纳米纤维可以与 MOFs 晶体很好地配位, 形成连续的质子传输路径, 同时, 具有一 NH<sub>2</sub> 基团作为共增强单元的 MOF 与通过酸碱静电吸引力束缚在纳米纤维中, 提高了亲水复合膜的质子导电性和尺寸稳定性, 进一步促进质子传导<sup>[83-84]</sup>。Wang 等<sup>[83]</sup>通过静电纺丝工艺获得的纤维素和 UiO-66-NH<sub>2</sub> (Celle/UiO-66-NH<sub>2</sub>) 的共混纳米纤维嵌入到 SPSF 基体中, 以获得 UiO-66-NH<sub>2</sub> 有序排列的高性能复合质子交换膜。在纳米纤维中引入功能性 MOFs 可能是构建具有酸碱对的互连纳米纤维网络的有效方法。Wang 等<sup>[84]</sup>通过共混静电纺丝构建一种新型 MOFs 锚定纳米纤维框架, 即 UiO-66-NH<sub>2</sub> 锚定的 SPES 纳米纤维 (UiO-66-NH<sub>2</sub>@NFs) 框架, SPES 纳米纤维以一 SO<sub>3</sub>H 基团为键合可以很好地与 MOFs 晶体协调, 形成连续的质子传输路径 (图 12)。

由于共混静电纺时 MOFs 颗粒大都包覆在纤维内部, 只有少量 MOFs 颗粒嵌在纤维外部, 限制了界面酸碱对的形成。Wang 等<sup>[85]</sup>通过在电纺 SPES 纳米纤维表面上原位组装 ZIF-8 构建 ZSNF。SPES@ZIF-8 纳米纤维可能促进形成具有良好互连性的质子传导通道, 导

图 12 UiO-66-NH<sub>2</sub>@NFs 在复合膜中设计结构示意图<sup>[84]</sup>Fig.12 Schematic diagram of design structure of UiO-66- NH<sub>2</sub>@NFs in composite membrane<sup>[84]</sup>

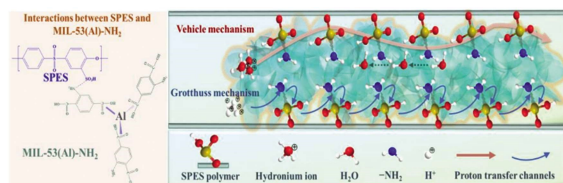
致相互穿透的传输通道,从而进一步加快质子的扩散和传导(图 13)。在 Nafion/SPES 对比样品中,Nafion/ZSNFs 复合膜的有水和无水质子电导率最高,分别为 0.265 S/cm(80 °C)和  $4.78 \times 10^{-3}$  S/cm(120 °C)。

图 13 ZSNFs 和 ZSNFs/Nafion 复合膜的制备过程示意图<sup>[8]</sup>Fig.13 Schematic illustration for preparation process of ZSNFs and Nafion/ZSNFs hybrid membrane<sup>[8]</sup>

Zhao 等<sup>[86]</sup>通过将 ZIF-67 自组装到聚丙烯腈(PAN)上,制备了一种新型 MOFs 纳米纤维膜(NFM)。随后,将 ZIF-67NFM 引入 Nafion 基质以制备 ZIF-67@Nafion 构建连续质子传导通道的复合膜。质子传导率达到 0.288 S/cm(80 °C,相对湿度 100%),甲醇渗透为  $7.4 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s。类似的还有 Ju 等<sup>[87]</sup>通过在具有多尺度纳米纤维和高亲水性的多级 PMIA 纳米纤维(HNFs)表面原位生长 ZIF-67,将 PMIA@ZIF-8 引入到 Nafion 溶液中成功制备了高性能质子交换膜。该复合膜在 80 °C、相对湿度 100%下的质子传导率为 0.277 S/cm(甲醇渗透率降低至  $1.415 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s,表现出优异的性能,有望应用于直接甲醇燃料电池。

相变是在纳米纤维结构表面上生长 MOFs 的另一种方法,从将 MOFs 的前驱体掺入聚合物纳米纤维开始,在第 2 步中原位生长期间前驱体转化为 MOFs 结构。Liang 等<sup>[88]</sup>提出了一种通过优化的水/溶剂热使金

属氧化物纳米纤维发生相变来构建各种柔性自支撑 MOF 纳米纤维垫的方法。Wang 等<sup>[89]</sup>成功构建了新型花状 MIL-53(Al)-NH<sub>2</sub> 纳米纤维(MNF),其中静电溶液喷射 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米纤维提高金属前驱体(Al),在水热反应中与配体配位形成 MOFs 纳米纤维,然后将功能性和连续性 MNF 掺入到 SPES 基质中获得高性能 MNFs@SPES 复合膜(图 14)。随着 MNF 含量增加至 5%,质子传导率显著提高至 0.201 S/cm,实现高质子传导率。MOFs 纳米纤维兼具 MOFs 的优势及纤维结构优势,它的出现为构筑结构稳定的纤维状 MOFs 以及扩大 MOFs 在复合膜中的作用提供了新的机遇。

图 14 MNFs@SPES 复合膜质子传导机制<sup>[89]</sup>Fig.14 Possible mechanisms for proton conduction in MNFs@SPES hybrid membrane<sup>[89]</sup>

### 3 结束语

近年来,由于 MOFs 材料具有高孔隙率、高比表面积和功能易于调节的特性,使其在环境保护、新能源等领域具有广泛的应用。研究者们采用对 MOFs 进行基团修饰、加入第三相增强体及制备 MOFs 纤维的策略,有效提升 MOFs 基复合质子交换膜的质子传导率等各项性能,使其在质子交换膜燃料电池领域具有广阔的应用前景。尽管 MOFs 基复合质子交换膜的研究取得了较大进展,然而,在实际开发 MOFs 基复合质子交换膜的应用方面仍存在诸多挑战:

(1) 由于 MOFs 和聚合物之间的界面效应可能形

成缺陷并破坏质子传输通道,且复合膜中 MOFs 的掺杂含量不宜过高,否则会发生颗粒聚集,导致质子传导率降低。选择合适的 MOFs 和聚合物基质,优化 MOFs 与聚合物基质间的界面效应并提升 MOFs 在聚合物基质中的均匀分散度是全面提高复合膜性能的重要研究方向。

(2) 关于 MOF 基复合质子交换膜中的质子传导机制尚不明确。目前,仍然使用 MOFs 传导机制来解释 MOFs 基复合质子交换膜质子传导机制,然而,MOFs 和 MOFs 基复合质子交换膜的工作条件不同,复合膜中 MOFs 和聚合物之间的相互作用仍处于探索阶段。正确认识 MOFs 基复合质子交换膜的质子传导机理,将为优化 MOFs 基复合质子交换膜的性能提供理论指导。

(3) 由于 MOFs 材料合成成本较高,规模较小,将其放大、工业化也是现阶段面临的另一大挑战。如何快速、低成本的大规模制备 MOFs 材料是 MOFs 基复合质子交换膜当前产业化的一大难题。

#### 参考文献:

- [1] ROSLI R E, SULONG A B, DAUD W R W, et al. A review of high-temperature proton exchange membrane fuel cell (HT-PEMFC) system[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(14): 9293-9314.
- [2] LIM J W, LEE D, KIM M, et al. Composite structures for proton exchange membrane fuel cells(PEMFC) and energy storage systems(ESS): Review[J]. *Composite Structures*, 2015, 134: 927-949.
- [3] CHIEN H C, TSAI L D, HUANG C P, et al. Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high-performance direct methanol fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(31): 13792-13801.
- [4] JIANG Z Q, JIANG Z J. Plasma techniques for the fabrication of polymer electrolyte membranes for fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 456: 85-106.
- [5] TEIXEIRA F C, DE SÁ A I, TEIXEIRA A P S, et al. Nafion phosphonic acid composite membranes for proton exchange membranes fuel cells[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487: 889-897.
- [6] DEKEL D R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 375: 158-169.
- [7] WEI Y C, SHANG Y B, NI C J, et al. Modified nanocrystal cellulose/fluorene-containing sulfonated poly(ether ether ketone ketone) composites for proton exchange membranes[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 416: 996-1006.
- [8] FENG M N, HUANG Y M, CHENG T, et al. Synergistic effect of graphene oxide and carbon nanotubes on sulfonated poly(arylene ether nitrile)-based proton conducting membranes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(12): 8224-8232.
- [9] BOARETTI C, PASQUINI L, SOOD R, et al. Mechanically stable nanofibrous sPEEK/Aquivion<sup>®</sup> composite membranes for fuel cell applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2018, 545: 66-74.
- [10] ZHANG Y X, ZHENG L Y, LIU B, et al. Sulfonated polysulfone proton exchange membrane influenced by a varied sulfonation degree for vanadium redox flow battery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 584: 173-180.
- [11] ZHU M, SONG Y, HU W, et al. SPAEK-based binary blends and ternary composites as proton exchange membranes for DMFCs[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 415/416: 520-526.
- [12] MURMU R. A novel SPEEK-PVA-TiO<sub>2</sub> proton conducting composite membrane for PEMFC operations at elevated temperature[J]. *Journal of Polymer Materials*, 2019, 35(4): 409-431.
- [13] XU J M, WANG Z, NI H Z, et al. A facile functionalized routine for the synthesis of side-chain sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone) as proton exchange membranes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(8): 5295-5305.
- [14] FENG S N, SHEN K Z, WANG Y, et al. Concentrated sulfonated poly(ether sulfone)s as proton exchange membranes[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 224: 42-49.
- [15] SUN F C, LI Q, XUE H G, et al. Pristine transition-metal-based metal-organic frameworks for electrocatalysis[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(5): 1273-1299.
- [16] TSUMORI N, CHEN L Y, WANG Q J, et al. Quasi-MOF: Exposing inorganic nodes to guest metal nanoparticles for drastically enhanced catalytic activity[J]. *Chem*, 2018, 4(4): 845-856.
- [17] CAI M, LOAGUE Q, MORRIS A J. Design rules for efficient charge transfer in metal-organic framework films: The pore size effect[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(3): 702-709.
- [18] CHEN D M, ZHANG N N, TIAN J Y, et al. Pore modulation of metal-organic frameworks towards enhanced hydrothermal stability and acetylene uptake via incorporation of different functional brackets[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(10): 4861-4867.
- [19] XUE D X, WANG Q, BAI J F. Amide-functionalized metal-organic frameworks: Syntheses, structures and improved gas storage and separation properties[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 378: 2-16.

- [20] LIU C S, LI J J, PANG H. Metal-organic framework-based materials as an emerging platform for advanced electrochemical sensing[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 410: 213222.
- [21] AMIRILARGANI M, MERLET R B, HEDAYATI P, et al. MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) modified  $\alpha$ -alumina membranes for efficient adsorption of dyes from organic solvents [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(28): 4119-4122.
- [22] SEOANE B, TÉLLEZ C, CORONAS J, et al. NH<sub>2</sub>-MIL-53(Al) and NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) in sulfur-containing copolyimide mixed matrix membranes for gas separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 111: 72-81.
- [23] BIAN Y, WANG S J, JIN D D, et al. A general anion exchange strategy to transform metal-organic framework embedded nanofibers into high-performance lithium-ion capacitors [J]. *Nano Energy*, 2020, 75: 104935.
- [24] YANG C, ZHU Y M, WANG J, et al. A novel granular MOF composite with dense and ordered MIL-100(Fe) nanoparticles grown on porous alumina: Green synthesis and enhanced adsorption of tetracycline hydrochloride[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 426: 131724.
- [25] LIM D W, KITAGAWA H. Rational strategies for proton-conductive metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2021, 50(11): 6349-6368.
- [26] 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.
- [27] LIU R L, ZHAO L L, YU S H, et al. Enhancing proton conductivity of a 3D metal-organic framework by attaching guest NH<sub>3</sub> molecules[J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(18): 11560-11568.
- [28] ZHAO S-N, SONG X-Z, ZHU M, et al. Assembly of three coordination polymers based on a sulfonic-carboxylic ligand showing high proton conductivity[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(3): 948-954.
- [29] KREUER K D. Proton conductivity: Materials and applications [J]. *Chemistry of Materials*, 1996, 8(3): 610-641.
- [30] KREUER K D, RABENAU A, WEPPNER W. Vehicle mechanism: A new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1982, 21(3): 208-209.
- [31] LI R Y, LIU H T, CHU Z T, et al. Two nonporous MOFs with uncoordinated carboxylate groups: Fillers for enhancing the proton conductivities of nafion membrane[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 281: 121020.
- [32] XIE X X, YANG Y C, DOU B H, et al. Proton conductive carboxylate-based metal-organic frameworks[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, 403: 213100.
- [33] BAI Z X, LIU S C, CHENG G J, et al. High proton conductivity of MOFs-polymer composite membranes by phosphoric acid impregnation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 292: 109763.
- [34] 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.
- [35] YE Y X, GUO W G, WANG L H, et al. Straightforward loading of imidazole molecules into metal-organic framework for high proton conduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(44): 15604-15607.
- [36] LIU L Z, YAO Z Z, YE Y X, et al. Enhancement of intrinsic proton conductivity and aniline sensitivity by introducing dye molecules into the MOF channel[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(18): 16490-16495.
- [37] PATEL H A, MANSOR N, GADIPELLI S, et al. Superacidity in nafion/MOF hybrid membranes retains water at low humidity to enhance proton conduction for fuel cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(45): 30687-30691.
- [38] GUO Y, JIANG Z Q, WANG X B, et al. Zwitterion threaded metal-organic framework membranes for direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(40): 19547-19554.
- [39] TADDEI M, COSTANTINO F, IENCO A, et al. Synthesis, breathing, and gas sorption study of the first isorecticular mixed-linker phosphonate based metal-organic frameworks[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(13): 1315-1317.
- [40] GAGNON K J, PERRY H P, CLEARFIELD A. Conventional and unconventional metal-organic frameworks based on phosphonate ligands: MOFs and UMOFs[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(2): 1034-1054.
- [41] ZHANG Z G, REN J H, XU J M, et al. Enhanced proton conductivity of sulfonated poly (arylene ether ketone sulfone) polymers by incorporating phosphotungstic acid-ionic-liquid-functionalized metal-organic framework[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 630: 119304.
- [42] HU F Q, ZHONG F, WANG J E, et al. The preparation of metal-organic-framework/boron phosphate hybrid materials for improved performances in proton exchange membranes[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2021, 306(6): 1-10.
- [43] CAI K, SUN F X, LIANG X Q, et al. An acid-stable hexaphosphate ester based metal-organic framework and its polymer composite as proton exchange membrane[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(25): 12943-12950.
- [44] RAO Z A, TANG B B, WU P Y. Proton conductivity of proton exchange membrane synergistically promoted by different functionalized metal-organic frameworks[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(27): 22597-22603.
- [45] DONG X Y, WANG J H, LIU S S, et al. Synergy between isomorphous acid and basic metal-organic frameworks for anhy-

- drous proton conduction of low-cost hybrid membranes at high temperatures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(44): 38209–38216.
- [46] ZHENG P L, LIU Q Y, WANG D H, et al. Preparation of covalent-ionically cross-linked UiO-66-NH<sub>2</sub>/sulfonated aromatic composite proton exchange membranes with excellent performance[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 56.
- [47] WANG Q H, ZHENG X F, CHEN H X, et al. Synergistic effect of MOF-Directed acid-base pairs for enhanced proton conduction[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 323: 111199.
- [48] RU C Y, LI Z H, ZHAO C J, et al. Enhanced proton conductivity of sulfonated hybrid poly (arylene ether ketone) membranes by incorporating an amino-sulfo bifunctionalized metal-organic framework for direct methanol fuel cells[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 7963–7973.
- [49] MOI R, GHORAI A, BANERJEE S, et al. Amino- and sulfonate-functionalized metal-organic framework for fabrication of proton exchange membranes with improved proton conductivity[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(8): 5557–5563.
- [50] WANG H F, WEN T Y, SHAO Z C, et al. High proton conductivity in nafion/Ni-MOF composite membranes promoted by ligand exchange under ambient conditions[J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(14): 10492–10501.
- [51] ZHANG Z G, REN J H, JU M C, et al. Construction of new alternative transmission sites by incorporating structure-defect metal-organic framework into sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone)s[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(53): 27193–27206.
- [52] LIANG T Y, SENTHIL RAJA D, CHIN K C, et al. Bimetallic metal-organic framework-derived hybrid nanostructures as high-performance catalysts for methane dry reforming[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(13): 15183–15193.
- [53] XIA X N, XU Y Z, CHEN Y, et al. Fabrication of MIL-101 (Cr/Al) with flower-like morphology and its catalytic performance[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 559: 138–145.
- [54] YANG X C, XU Q A. Bimetallic metal-organic frameworks for gas storage and separation[J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17(4): 1450–1455.
- [55] SUN F Z, WANG G, DING Y Q, et al. NiFe-based metal-organic framework nanosheets directly supported on nickel foam acting as robust electrodes for electrochemical oxygen evolution reaction[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(21): 1800584–1800594.
- [56] LI S S, GAO Y Q, LI N, et al. Transition metal-based bimetallic MOFs and MOF-derived catalysts for electrochemical oxygen evolution reaction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(4): 1897–1927.
- [57] WANG Z, WU C W, ZHANG Z, et al. Bimetallic Fe/co-MOFs for tetracycline elimination[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(28): 15684–15697.
- [58] NEELAKANDAN S, RAMACHANDRAN R, FANG M L, et al. Improving the performance of sulfonated polymer membrane by using sulfonic acid functionalized hetero-metallic metal-organic framework for DMFC applications[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(3): 1673–1684.
- [59] LIN R J, GE L, LIU S M, et al. Mixed-matrix membranes with metal-organic framework-decorated CNT fillers for efficient CO<sub>2</sub> separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(27): 14750–14757.
- [60] RAO Z, FENG K, TANG B B, et al. Construction of well interconnected metal-organic framework structure for effectively promoting proton conductivity of proton exchange membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 533: 160–170.
- [61] SUN H Z, TANG B B, WU P Y. Rational design of S-UiO-66@GO hybrid nanosheets for proton exchange membranes with significantly enhanced transport performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(31): 26077–26087.
- [62] ZHENG P L, WANG R, LI Z K, et al. Enhanced proton transport properties of sulfonated polyarylene ether nitrile (SPEN) with moniform nanostructure UiO-66-NH<sub>2</sub>/CNT[J]. *High Performance Polymers*, 2021, 33(9): 1035–1046.
- [63] CUI F Y, WANG W Y, LIU C N, et al. Carbon nanocomposites self-assembly UiO-66-doped chitosan proton exchange membrane with enhanced proton conductivity[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(6): 4426–4437.
- [64] SUN H Z, TANG B B, WU P Y. Two-dimensional zeolitic imidazolate framework/carbon nanotube hybrid networks modified proton exchange membranes for improving transport properties [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(40): 35075–35085.
- [65] DONNADIO A, NARDUCCI R, CASCIOLA M, et al. Mixed membrane matrices based on nafion/UiO-66/SO<sub>3</sub>H-UiO-66 nano-MOFs: Revealing the effect of crystal size, sulfonation, and filler loading on the mechanical and conductivity properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(48): 42239–42246.
- [66] LI Z, HE G W, ZHAO Y N, et al. Enhanced proton conductivity of proton exchange membranes by incorporating sulfonated metal-organic frameworks[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 262: 372–379.
- [67] ZHANG B, CAO Y, LI Z, et al. Proton exchange nanohybrid membranes with high phosphotungstic acid loading within metal-organic frameworks for PEMFC applications [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 240: 186–194.
- [68] ESCORIHUELA J, SAHUQUILLO Ó, GARCÍA-BERNABÉ A, et al. Phosphoric acid doped polybenzimidazole (PBI)/zeolitic imidazolate framework composite membranes with significantly enhanced proton conductivity under low humidity conditions[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8(10): 775–787.

- [69] VEGA J, ANDRIO A, LEMUS A A, et al. Conductivity study of zeolitic imidazolate frameworks, tetrabutylammonium hydroxide doped with zeolitic imidazolate frameworks, and mixed matrix membranes of polyetherimide/tetrabutylammonium hydroxide doped with zeolitic imidazolate frameworks for proton conducting applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 258: 153–166.
- [70] YANG L J, TANG B B, WU P Y. Metal–organic framework–graphene oxide composites: A facile method to highly improve the proton conductivity of PEMs operated under low humidity [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(31): 15838–15842.
- [71] SEN U, ERKARTAL M, KUNG C W, et al. Proton conducting self–assembled metal–organic framework/polyelectrolyte hollow hybrid nanostructures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(35): 23015–23021.
- [72] GUO Y, JIANG Z Q, YING W, et al. A DNA–threaded ZIF–8 membrane with high proton conductivity and low methanol permeability[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(2): 1705155–1705162.
- [73] RAO Z, LAN M Q, WANG Z Y, et al. Effectively facilitating the proton conduction of proton exchange membrane by polydopamine modified hollow metal–organic framework[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 644: 120098.
- [74] PAUL S, CHOI S J, KIM H J. Co–tri MOF–impregnated Aquivion<sup>®</sup> composites as proton exchange membranes for fuel cell applications[J]. *Ionics*, 2021, 27(4): 1653–1666.
- [75] DOU Y B, ZHANG W J, KAISER A. Electrospinning of metal–organic frameworks for energy and environmental applications[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(3): 1902590–1902610.
- [76] BECHELANY M, DROBEK M, VALLICARI C, et al. Highly crystalline MOF–based materials grown on electrospun nanofibers[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(13): 5794–5802.
- [77] LI T T, ZHANG Z M, HAN Z B. Research progress in polymer–based metal–organic framework nanofibrous membranes based on electrospinning[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, 36(6): 592–600.
- [78] CHEN C C, ZHANG W D, ZHU H, et al. Fabrication of metal–organic framework–based nanofibrous separator via one–pot electrospinning strategy[J]. *Nano Research*, 2021, 14(5): 1465–1470.
- [79] LIU C, WU Y N, MORLAY C, et al. General deposition of metal–organic frameworks on highly adaptive organic–inorganic hybrid electrospun fibrous substrates[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(4): 2552–2561.
- [80] SONG J L, HUANG M H, LIN X H, et al. Novel Fe–based metal–organic framework (MOF) modified carbon nanofiber as a highly selective and sensitive electrochemical sensor for tetracycline detection[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 130913.
- [81] WU B, PAN J F, GE L, et al. Oriented MOF–polymer composite nanofiber membranes for high proton conductivity at high temperature and anhydrous condition[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 4334–4340.
- [82] SUN L A, GU Q C, WANG H L, et al. Anhydrous proton conductivity of electrospun phosphoric acid–doped PVP–PVDF nanofibers and composite membranes containing MOF fillers [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(47): 29527–29536.
- [83] WANG S B, LIN Y, YANG J, et al. UiO–66–NH<sub>2</sub> functionalized cellulose nanofibers embedded in sulfonated polysulfone as proton exchange membrane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(36): 19106–19115.
- [84] WANG L Y, DENG N P, LIANG Y Y, et al. Metal–organic framework anchored sulfonated poly(ether sulfone) nanofibers as highly conductive channels for hybrid proton exchange membranes[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 450: 227592.
- [85] WANG L Y, DENG N P, WANG G, et al. Construction of interpenetrating transport channels and compatible interfaces via a zeolitic imidazolate framework "bridge" for nanofibrous hybrid PEMs with enhanced proton conduction and methanol resistance[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(34): 12976–12989.
- [86] ZHAO G D, SHI L, ZHANG M L, et al. Self–assembly of metal–organic framework onto nanofibrous mats to enhance proton conductivity for proton exchange membrane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(73): 36415–36423.
- [87] JU J G, SHI J L, WANG M, et al. Constructing interconnected nanofibers@ZIF–67 superstructure in nafion membranes for accelerating proton transport and confining methanol permeation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(78): 38782–38794.
- [88] LIANG H X, JIAO X L, LI C, et al. Flexible self–supported metal–organic framework mats with exceptionally high porosity for enhanced separation and catalysis[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(2): 334–341.
- [89] WANG L Y, DENG N P, WANG G, et al. Constructing amino–functionalized flower–like metal–organic framework nanofibers in sulfonated poly(ether sulfone) proton exchange membrane for simultaneously enhancing interface compatibility and proton conduction[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(43): 39979–39990.

#### 本文引文格式:

李磊,王园园,魏国兰. 金属有机骨架(MOFs)基复合质子交换膜的研究进展[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(1): 17–27.

LI L, WANG Y Y, WEI G L. Research progress of metalorganic frameworks (MOFs) based composite proton exchange membranes[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(1): 17–27(in Chinese).