COF 改性聚酰亚胺纳米纤维/PFSA 复合质子交换膜研究

孟晓宇*，鹿钟麒，彭路漫，刘心茹，乔佳怡，丛川波，周 琼

（中国石油大学(北京) 新能源与材料学院 油气装备材料失效与腐蚀防护北京市重点实验室，北京 102249）

摘要： 质子交换膜(PEM)作为燃料电池的核心部件，发挥着重要的作用，得到广泛的研究。聚合物纳米纤维已被广泛用作全氟磺酸质子交换膜的增强材料，以用于改善其因吸水而产生的尺寸稳定性问题。大量的研究表明单层纳米纤维对复合膜溶胀起积极作用，而增加纤维层数对其性能也有显著的影响。本研究在全氟磺酸基体中添加不同层数的在表面吸附了磺酸类共价有机框架 COF(TpPa-SO_3H)的聚酰亚胺纤维膜(PINF)，制备出多层纤维复合膜，并对其性能进行表征和分析。结果表明，双层聚酰亚胺纤维膜增强的 D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 性能最佳，各项性能得到明显提升。80 ℃电导率为 263.7 mS/cm，相比于全氟磺酸纯膜，电导率提高了 63.4%，面积溶胀率降低了 30.6%，氢渗透系数降低了 76.0%，功率密度最大为 282.6 mW/cm^2。

关键词： 质子交换膜；聚酰亚胺；全氟磺酸；纳米纤维；燃料电池

中图分类号： TB324；TQ031 **文献标志码：** A **文章编号：** 1007-8924(2025)03-0035-09

doi： 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.03.004

PEM 是膜电极的核心部分，在质子交换膜燃料电池(PEMFC)中发挥着至关重要的作用[1-2]。在众多 PEM 材料中，全氟磺酸(PFSA)因具有优良的离子传导特性和较好的机械性能，使得由 PFSA 制成的质子交换膜成为目前市场主流的商业膜材料[3-4]。在现有的全氟磺酸质子交换膜的研究中，增强其电导性能一直是研究的主要内容，但因改性所带来的尺寸稳定性和力学性能下降也是需要弥补的不足。

增强尺寸稳定性和力学性能的一个重要途径是将聚合物纳米纤维引入到 PEM 中，纳米纤维由于良好的机械性能已被广泛应用于电池隔膜、光催化载体等领域[5-6]。为弥补非质子导电纤维加入导致电导率下降的不足需对其进行改性[7-9]，通常采用在纤维表面附着导电性物质或接枝导电性基团的方式，如在纤维表面附着 COF 或者金属有机框架材料(MOF)等材料，将改性后的纤维与基体复合[10-13]，性能得到明显提升，但是目前研究一般集中于单层纤维的增强作用。

有研究表明，层数对复合膜的性能也有显著影响，尤其是在力学性能和尺寸稳定性方面[14]。如 Wei 等在磺化聚醚醚酮(SPEEK)基体中添加了两层聚酰亚胺(PI)纤维，采用简单的方法制备了一种新型夹层结构的 PI/SPEEK/PI 纳米纤维复合质子交换膜，与原始SPEEK膜相比优势明显，燃料电

收稿日期：2024-12-12；修改稿收到日期：2025-02-19

基金项目：北京市高精尖学科建设项目

第一作者简介：孟晓宇(1980-)，男，黑龙江齐齐哈尔人，博士研究生，副教授，主要研究方向为高分子材料，E-mail：mengxy@cup.edu.cn

引用本文：孟晓宇，鹿钟麒，彭路漫，等. COF 改性聚酰亚胺纳米纤维/PFSA 复合质子交换膜研究[J]. 膜科学与技术，2025，45(3)：35-43.

Citation：Meng X Y，Lu Z Q，Peng L M，*et al*. Study of COF-modified polyimide nanofiber/PFSA composite proton exchange membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese)，2025，45(3)：35-43.

池性能高达 152.4 mW/cm^2，呈现出夹层 PEM 优异的尺寸稳定性。部分研究人员对于多层纤维做增强体制备 PEM 已开始了相关研究[15-17]。与之前研究所采用的聚丙烯腈纤维相比，本研究选用力学性能更为优异的 PINF 做增强体。

COF 作为一种新型有机多孔材料，在高温下表现出良好的稳定性，且具有规则的孔道结构，能够容纳多种质子载流子和质子供体，且本研究所选用的 2,5-二氨基苯磺酸作为 COF 的一种单体还能提供一种导电基团，使得所合成出的 COF 既能够作为质子供体也可以增加质子传输通道来提高复合膜的质子电导率[18]。

为探究增加纤维层数对全氟磺酸质子交换膜的影响，采用水热法在 PINF 纤维表面合成 COF 制备复合纤维膜 TpPa-SO_3H@PINF，且分别在 PFSA 基体中添加单层、双层、三层 TpPa-SO_3H@PINF 纤维膜，仍保持纤维占比 1%(质量分数，以下同)，探究在相同纤维占比下，纤维层数对 TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜质子电导率、溶胀率和吸水率、力学性能等影响规律。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

三醛基间苯三酚(Tp)，分析纯，购于安徽泽升科技有限公司；2,5-二氨基苯磺酸(Pa-SO_3H)，分析纯，购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司；对甲苯磺酸(PTSA)，分析纯，购于北京伊诺凯科技有限公司；聚酰亚胺纳米纤维膜[PINF，(30±5) μm，面密度(3±0.5) g/m^2]，购于江西先材纳米纤维科技有限公司；乙二醇(EG)，分析纯，购于天津光复科技发展有限公司；全氟磺酸树脂分散液[(PFSA，10.47%(质量分数)]，购于山东东岳未来氢能材料股份有限公司。

1.2 TpPa-SO_3H@PINF 纤维膜的制备

取 20 mL 去离子水于 50 mL 玻璃瓶中，按顺序加入 0.005 g Tp，0.01 g Pa-SO_3H，0.02 g PTSA，置于超声清洗机中超声 15 min，使其分散均匀。裁剪 6 cm×6 cm PINF 纤维膜置于玻璃瓶中，超声至纤维完全浸润后放于 30 ℃的烘箱中反应 3 d，反应结束后，将纤维洗涤干燥后得到负载 COF 的纤维膜，命名为 TpPa-SO_3H@PINF，并通过对反应前后进行称重的方式计算 COF 的负载量，此方法制备的纤维膜 COF 负载量：18%±1%(质量分数)。

1.3 复合膜的制备

取 PFSA 9 g 于瓶中，加入 1 g 乙二醇溶液混合使 PFSA 质量分数稀释至 9%，基于 PINF 的质量，计算出制备一张复合膜所需的 PFSA 的量，使 PINF 在复合膜中最终占比为 1%。将所需溶液的一半倒入模具中，将 PINF 或 TpPa-SO_3H@PINF 复合纤维平铺于溶液表面，置于 50℃热台上 2 h，烘干后将剩余溶液倒于纤维表面使纤维处于中间位置，最后在 80 ℃烘箱中烘 3 d。将烘干后的复合膜置于 140 ℃烘箱中热处理 2 h 后得到单层复合膜。同样，根据多层纤维膜中 PINF 的质量，将所需的 PFSA 溶液平均分为几份，依次加入模具中，后续操作与单层复合膜的制备相同。单层、双层和三层复合膜分别命名为 TpPa-SO_3H@PINF/PFSA、D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA、T-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA。

1.4 性能测试与表征

1.4.1 吸水率和溶胀率

将样品分别裁剪成 3 个 1 cm×3 cm 的平行样条，依次测量其长度和宽度，计算出干燥时样条的面积 S_{dry}(cm^2)，将其放置于盛有纯水的 20 mL 玻璃瓶中在不同的温度下浸泡 24 h，使复合膜充分吸水，依次测出当时温度下样条的长度、宽度，计算出其此温度下的面积 S_{wet}(cm^2)，利用公式(1)可以计算出复合膜在相应温度下的面积溶胀率。复合膜的吸水率计算方法为：在样条裁好后，称量干燥时样条的质量 W_{dry}(g)，在不同温度下浸泡 24 h 称量样条吸水后的质量 W_{wet}(g)，利用公式(2)可以计算出相应温度下复合膜的吸水率。

$$溶胀率=\frac{S_{wet}-S_{dry}}{S_{dry}}\times 100\% \tag{1}$$

$$吸水率=\frac{W_{wet}-W_{dry}}{W_{dry}}\times 100\% \tag{2}$$

1.4.2 质子电导率

采用上海辰华 CHI660E 型号的电化学工作站用二极法进行质子电导率测试。根据公式(3)计算得到复合膜的质子电导率。

$$\sigma=\frac{L}{AR} \tag{3}$$

式中：σ 为复合膜的质子电导率(mS/cm)；L 为两铂片电极间距离(cm)；R 为复合膜的电阻值(Ω)；A 为复合膜的横截面积(cm^2)。

1.4.3 离子交换容量(IEC)

用滴定法计算 PFSA 及其纤维复合膜的 IEC(meq/g)。将制备的膜浸入 100 mL 饱和 NaCl 溶液中 48h,以 Na^+ 取代磺酸基团上的 H^+,待完全取代后,向溶液中加入酚酞试剂。H^+ 从膜中释放的量通过 0.01 mol/L NaOH 滴定来测定。IEC 值由公式(4)计算得出。

$$IEC=\frac{C_{NaOH}V_{NaOH}}{W_{dry}} \tag{4}$$

式中:V_{NaOH} 为滴定至溶液变为粉色且 10 min 内保持不变时滴入的 NaOH 体积(mL);W_{dry} 为干膜的质量(g)。

1.4.4　氢气渗透测试

根据 ISO 2782 标准,使用自制气体渗透性测试仪,通过压差法,测量 PFSA 膜及复合膜的 H_2 渗透性能,得到气体渗透量 q[mol/(m^2 · s)]与时间 t(s)的关系,渗透系数 Q[mol/(m · s · Pa)]与两者之间的关系如公式(5)所示。扩散系数 D(m^2/s)满足公式(6)。

$$Q=\frac{dq}{dt} \tag{5}$$

$$D=\frac{h^2}{6\tau} \tag{6}$$

式中:h 为样品厚度(m);τ 为曲线(dq/dt)与 X 轴之间的距离(s)。

渗透系数 Q、扩散系数 D 与材料的溶解度 S[mol/(m^3 · Pa)]之间的关系满足公式(7)。

$$Q=S\times D \tag{7}$$

1.4.5 氢燃料电池测试

参考 GB/T 20042.5—2024 标准,使用成都桑莱特公司 NJUHEFCTC-212 燃料电池测试仪进行氢燃料电池测试。测试设备中阳极通入氢气,阴极通入氧气,流量控制为 150 sccm,采用 Pt 催化剂,催化剂用量为 0.55 mg/cm。测试条件为 75 ℃,100%RH。

1.4.6 力学性能测试

采用日本岛津公司 AGS-X 型号高精度电子万能试验机对复合膜进行力学性能表征。将样品裁剪成 1 cm×4 cm 的哑铃状样条,在 10 mm/min 的速率下进行拉伸测试。

2　结果与讨论

2.1　FTIR 分析

图 1 为 PINF、TpPa-SO_3H@PINF 纤维膜和所用的 COF 单体的傅里叶红外光谱图。由图 1 可知,TpPa-SO_3H@PINF 纤维膜中 1 581 cm^{-1} 处出现了属于 C═C 双键的振动峰,在 1 241 cm^{-1} 处出现了属于 C—N 的特征峰,这表明三醛基间苯三酚与氨基基团反应转化为 β-酮烯胺结构[19]。1 027 cm^{-1} 处出现了属于磺酸根的 S—O 振动峰,表明 TpPa-SO_3H@PINF 纤维中磺酸基团的存在,初步证明了 TpPa-SO_3H 在 PINF 表面成功负载。

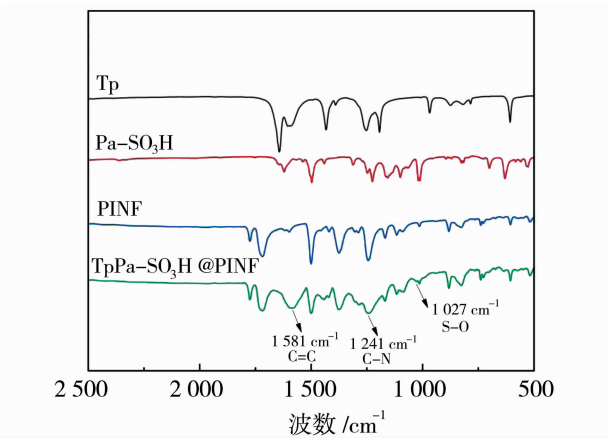


图 1　单体、PINF、TpPa-SO_3H@PINF 纤维膜的傅里叶红外光谱图

Fig. 1　FTIR spectra of monomers, PINF, TpPa-SO_3H@PINF fiber membranes

2.2　XPS 分析

TpPa-SO_3H@PINF 纤维膜中 S 元素和 N 元素的 XPS 表征结果如图 2 所示。N 元素在 401.43 eV 和 399.78 eV 有 2 个明显的特征峰,其中401.43 eV 对应着—C═C—NH_2—,399.78 eV 属于酮烯胺结构中的—C═C—NH—,证明酮烯胺结构的生成[20]。S 元素有 2 个明显特征峰,168.02 eV 属于—SO_3H 中 S 元素的特征峰,167.04 eV 属于磺酸盐离子—SO_3^-,证明了 TpPa-SO_3H 的存在,表明 TpPa-SO_3H 的成功制备[21]。

2.3　SEM 分析

为了明确 COF 在 PINF 纤维表面的负载情况,使用 SEM 对其进行形貌观察。PINF 的 SEM 表征结果如图 3(a)、3(b)所示,纤维表面光滑,表面基本无杂质。TpPa-SO_3H@PINF 纤维膜的 SEM 如图 3(c)、3(d)所示,纤维膜表面合成了颗粒状产物,将 PINF 表面完全覆盖,部分距离较近处纤维会被 COF 所连接。用 EDS 能谱仪对 TpPa-SO_3H@PINF 纤维膜进行元素分析,包括 C、N、O、S,结果

如图 3(e)～(h)所示。S 元素是 TpPa-SO_3H 中所特有的，通过 S 元素的分布图可以明显观察到纤维的轮廓，表明 TpPa-SO_3H 成功负载至 PINF 表面，且分布均匀。

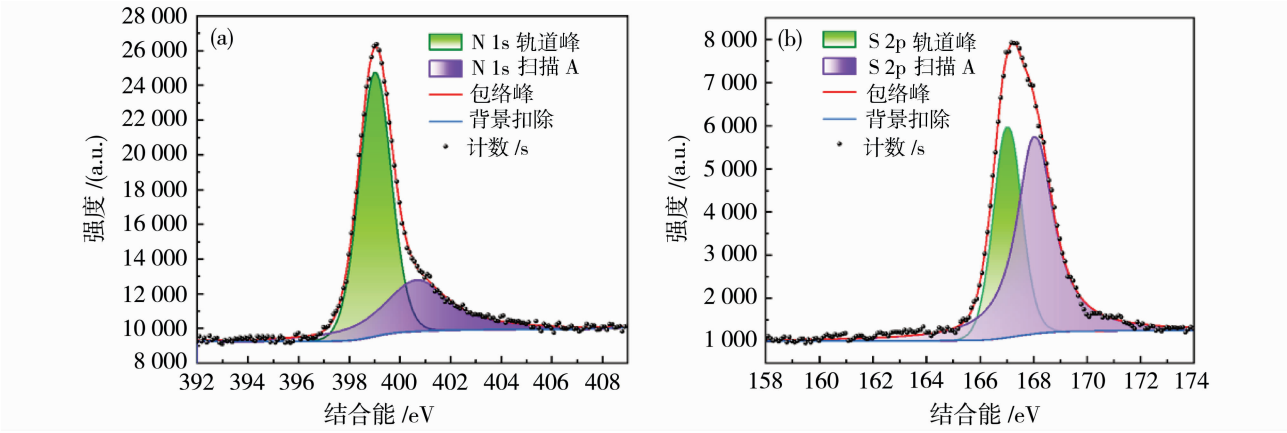


图 2 TpPa-SO_3H@PINF 纤维膜 N 1s(a)和 S 2p(b)结合能

Fig. 2 N 1s (a) and S 2p (b) binding energy of TpPa-SO_3H@PINF fiber membranes

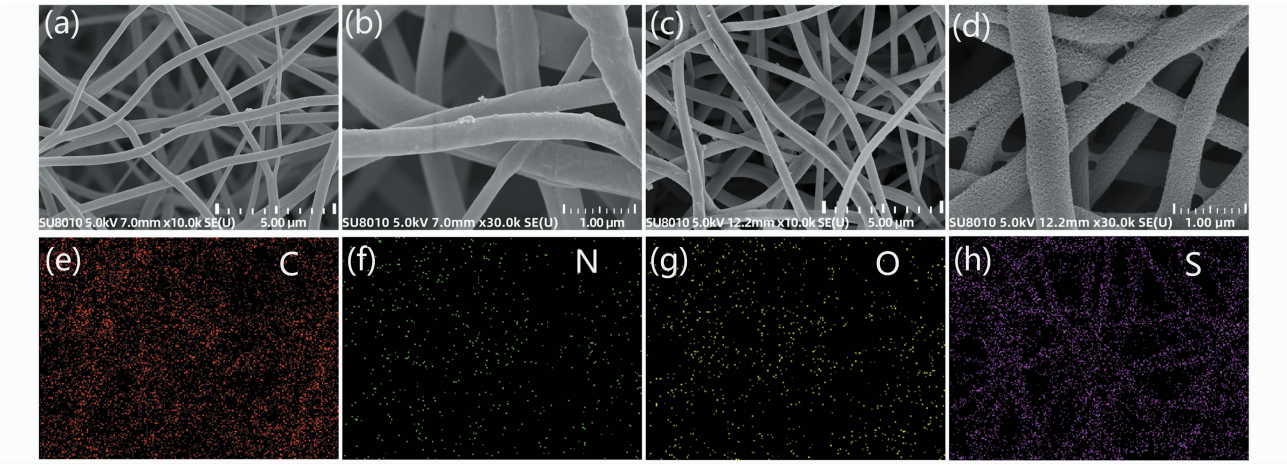


图 3 PINF[(a)，(b)]、TpPa-SO_3H@PINF[(c)，(d)]纤维膜的 SEM 图；TpPa-SO_3H@PINF 纤维膜中 C、N、O、S 的 EDS 图片[(e)～(h)]

Fig. 3 SEM images of PINF [(a), (b)], TpPa-SO_3H@PINF [(c), (d)] fiber membranes, respectively; EDS pictures of C, N, O, and S in TpPa-SO_3H@PINF fiber membranes [(e)～(h)]

通过 SEM 对复合膜断面进行观察，如图 4 所示，探究多层纤维在 PFSA 基体中的形貌及相容性。复合膜的厚度会随着纤维层数的增加而增加，其中，PFSA 膜、PINF/PFSA 复合膜和 TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜的厚度为(170±5) μm，D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜厚度为(250±5) μm，T-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜厚度为(400±5) μm。从图 4(a)中可以观察到 PFSA 膜断面光滑无杂质，从图 4(b)～(e)中可以清楚看到纤维的位置，多层纤维在基体中相隔一定距离分布，且轮廓清晰，纤维与 PFSA 基体之间无空隙，断面无缺陷，相容性良好。

2.4 IEC、质子电导率及尺寸稳定性

PFSA 和 PINF/PFSA 纳米纤维复合膜的 IEC 值列于表 1。

由表 1 可以看出，随着 PINF 纳米纤维的引入，复合膜中的磺酸根基团相对含量显著降低，导致离子交换容量(IEC)值呈现下降趋势。然而，通过引入负载 COF 的 PINF 纳米纤维，由于 COF 结构中固有的磺酸根基团，使得复合膜的 IEC 值得以回升。实验结果表明，由于加入的纤维和 COF 比例受到调控，当复合膜中分别引入单、双、三层负载 COF 的 PINF 纳米纤维时，IEC 值稳定维持在 1.08～1.09 eq/g 的范围内，展现出良好的结构稳定性和性能可控性。

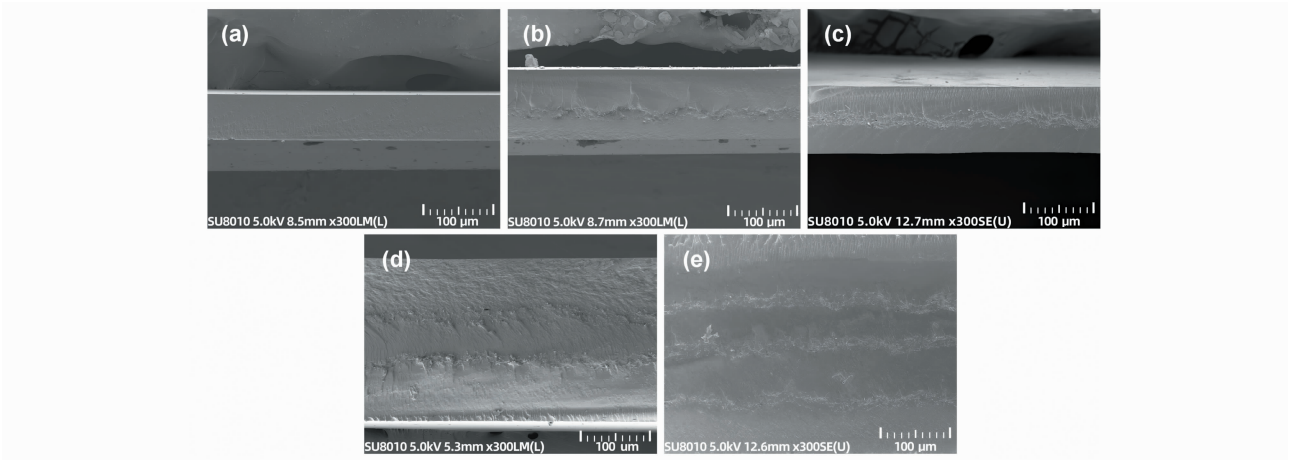


图 4　复合膜的断面 SEM 图:PFSA(a);PINF/PFSA(b);TpPa-SO_3H@PINF/PFSA(c);D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA(d);T-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA(e)

Fig. 4　SEM images of composite membranes: PFSA(a);PINF/PFSA(b);TpPa-SO_3H@PINF/PFSA(c);D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA(d);T-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA(e)

表 1　PFSA 和 PINF/PFSA 纳米纤维复合膜的 IEC 值

Table 1　IEC values of PFSA and PINF/PFSA nanofiber composite membranes　　meq·g^{-1}

PFSA	PINF/PFSA	TpPa-SO_3H@PINF/PFSA	D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA	T-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA
1.05	1.04	1.08	1.09	1.08

图 5 为 PFSA 及复合膜电导率随温度变化曲线。其中,PFSA 膜在 80℃时电导率为 161.4 mS/cm,而 PINF/PFSA 复合膜相对于 PFSA 膜的电导率出现略微下降。这是因为 PINF 纤维本身不具有质子传导的作用,PINF 的加入在复合膜中会充当阻隔层,

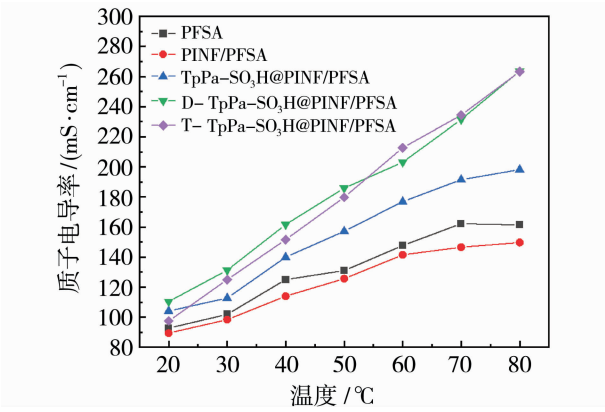


图 5　PFSA、PINF/PFSA、TpPa-SO_3H@PINF/PFSA、D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA、T-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜在 20～80 ℃电导率随温度的变化

Fig. 5　Conductivity variation with temperature of PFSA, PINF/PFSA, TpPa-SO_3H@PINF/PFSA, D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA, T-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA composite membranes at 20～80 ℃

降低部分活性位点,使得复合膜中不能形成有序连续的质子传输通道,延长了质子的传输路径。TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜在 80 ℃时的电导率比 PINF/PFSA 复合膜高 22.8%,可以归因于 TpPa-SO_3H 中带有质子供体—SO_3H,增强了复合膜中质子浓度,使复合膜电导率出现提升。当增加纤维层数后,复合膜整体的质子含量也随之增加,电导率出现明显增加,D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜在 80 ℃时电导率为 263.7 mS/cm。当纤维层数增加至三层时,虽然增加了复合膜中质子含量,但此时复合膜厚度增加至(400±5) μm,厚度增加会使复合膜的内阻增加,质子电导率相对于 D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜并没有出现明显提升,这表明在纤维添加至双层时,TpPa-SO_3H@PINF 对质子电导率的提升使质子电导率达到最佳效果,TpPa-SO_3H@PINF 和 PFSA 溶液的协同作用使复合膜的性能达到了最优状态。

图 6 为 PFSA 及复合膜在 20～80 ℃下的溶胀率和吸水率。由图 6 可以观察到 PFSA 膜在 80 ℃的面积溶胀率为 48.0%,加入纤维之后的复合膜溶胀率明显下降,20～80 ℃时溶胀率控制在 35%以下。负载 TpPa-SO_3H 后的 TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜相对于 PINF/PFSA 复合膜出现溶胀

率的升高，这是因为 TpPa－SO_3H 的引入增加了复合膜的亲水性，使复合膜溶胀趋势增加。D－TpPa－SO_3H@PINF/PFSA 复合膜在 80 ℃的溶胀率为 33.3%，相对于 TpPa－SO_3H@PINF/PFSA 复合膜增加，是因为加入了更多的 PFSA 和 TpPa－SO_3H 对复合膜溶胀的促进作用大于双层 TpPa－SO_3H@PINF 对复合膜的限制作用，但仍较 PFSA 膜 80 ℃时的溶胀率低。而 T－TpPa－SO_3H@PINF/PFSA 复合膜在 80℃时溶胀率为 30.2%，在同为纤维占比 1%的情况下，三层 TpPa－SO_3H@PINF 对于复合膜的限制作用更大，说明此时三层 TpPa－SO_3H@PINF 对复合膜的限制作用达到最佳效果，其限制作用强于 PFSA 增加量和 TpPa－SO_3H 对膜溶胀的促进作用。

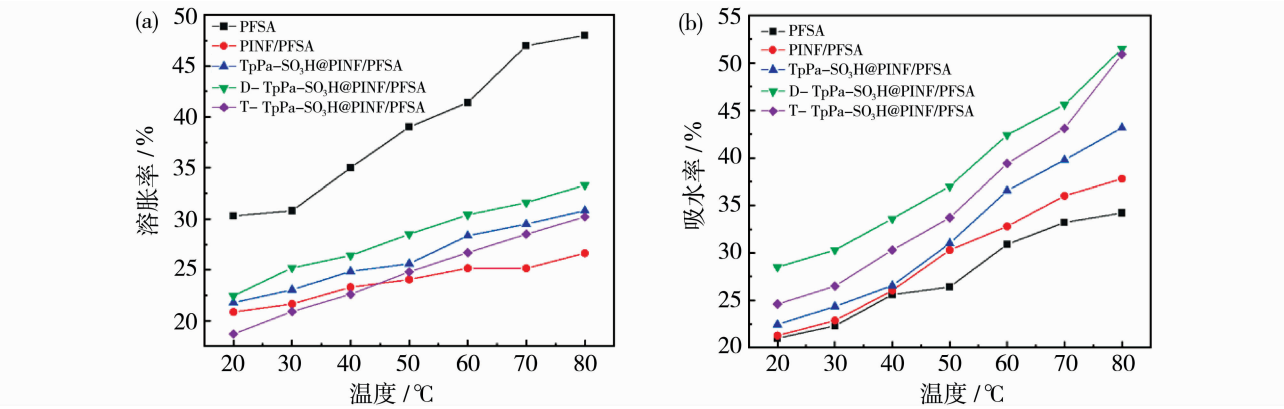


图 6 PFSA、PINF/PFSA、TpPa－SO_3H@PINF/PFSA、D－TpPa－SO_3H@PINF/PFSA、T－TpPa－SO_3H@PINF/PFSA 复合膜在 20～80 ℃下溶胀率(a)和吸水率(b)

Fig. 6 Swelling rate (a) and water absorption rate (b) of PFSA, PINF/PFSA, TpPa－SO_3H@PINF/PFSA, D－TpPa－SO_3H@PINF/PFSA, T－TpPa－SO_3H@PINF/PFSA composite membranes at 20～80 ℃

质子电导率的长期稳定性影响着 PEM 的输出稳定性，因此在 100% RH、80 ℃下对 PFSA、PINF/PFSA、TpPa－SO_3H@PINF/PFSA、D－TpPa－SO_3H@PINF/PFSA、T－TpPa－SO_3H@PINF/PFSA 复合膜进行了电导率随时间变化的规律测试，结果如图 7 所示。在 384 h 的测试时间中复合膜整体都呈现出电导率下降的趋势。PFSA 膜的电导率呈现出最大的下降趋势，在浸泡 384 h 后电导率从初始的 231.2 mS/cm 下降至 107.3 mS/cm，下降了 53.6%。这是由于 PFSA 膜长时间处于较高温度下，膜发生过度溶胀，导致质子传输通道发生影响，从而使质子电导率发生大幅度下降[22]。在相同实验状态下，浸泡 384 h 后 PINF/PFSA 复合膜电导率从 265.0 mS/cm 降至 183.8mS/cm，下降了 30.6%；TpPa－SO_3H@PINF/PFSA 复合膜的电导率从 269.3 mS/cm 降至 248.0 mS/cm，下降了 8.0%；D－TpPa－SO_3H@PINF/PFSA 复合膜电导率从 278.3 mS/cm 降至 269.3 mS/cm，下降了 3.2%；T－TpPa－SO_3H@PINF/PFSA 复合膜电导率从 280.0 mS/cm 降到 276.4 mS/cm，下降1.3%。由此可知，PINF 及 TpPa－SO_3H 的加入可以有效减缓电导率的下降。其中，T－TpPa－SO_3H@PINF/PFSA 复合膜的电导率下降幅度最小，PEM 此时仍保持良好的质子传导能力。质子电导率的长期稳定性随着 TpPa－SO_3H@PINF 纤维层数的增加而更趋于稳定，说明 TpPa－SO_3H@PINF 纤维对 PEM 电导率的稳定性有明显的改善效果。

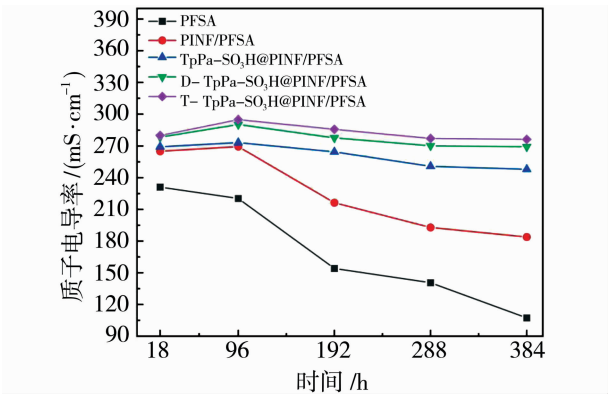


图 7 PFSA、PINF/PFSA、TpPa－SO_3H@PINF/PFSA、D－TpPa－SO_3H@PINF/PFSA、T－TpPa－SO_3H@PINF/PFSA 复合膜在 100% RH、80 ℃下质子电导率随时间变化曲线

Fig. 7 Proton conductivity versus time curves of PFSA, PINF/PFSA, TpPa－SO_3H@PINF/PFSA, D－TpPa－SO_3H@PINF/PFSA, and T－TpPa－SO_3H@PINF/PFSA composite membranes at 100% RH and 80 ℃

2.5　力学性能

PFSA 及复合膜的力学性能表征结果如图 8 所示。添加 PINF 后,复合膜的断裂强度出现了明显提升,PINF 良好的力学性能增强了复合膜整体的断裂强度,纤维表面包覆的 COF 因其具有较规整的结构[23]以及本身较基体具有刚性,从而使断裂强度进一步提升。随着纤维层数的增加,断裂强度先增加后不变,D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜与 T-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜的断裂强度相同。但由于 PINF 纤维的断裂应变显著低于 PFSA 基体(PINF 的断裂伸长率约为 10%～50%[24-26],而 PFSA 基体可达 100%[7,27]以上),这种本征延展性的差异导致随着纤维层数的增加,复合膜的断裂伸长率会随之出现逐渐下降的现象。

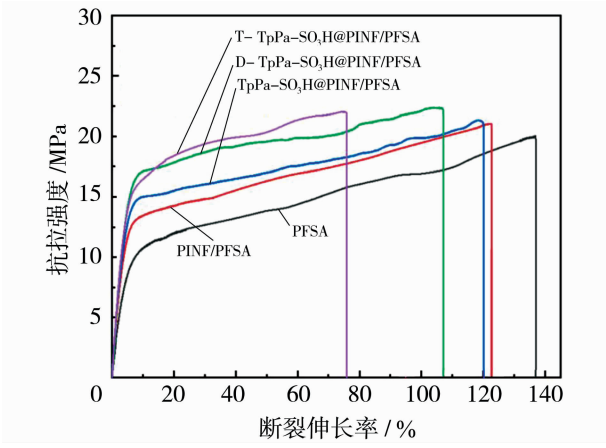


图 8　PFSA、PINF/PFSA、TpPa-SO_3H@PINF/PFSA、D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA、T-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜的机械性能曲线

Fig. 8　Mechanical property profiles of PFSA, PINF/PFSA, TpPa-SO_3H@PINF/PFSA, D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA, and T-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA composite membranes

2.6　氢渗透性能

综上所述,虽然 T-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜的溶胀控制更好一些,但是综合比较电导率、溶胀率和韧性来看,D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜的综合性能最佳,因此对 PFSA 膜和 D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜进行了氢渗透性能对比,如图 9 所示。采用压差法,测量出低压部分的压力,即渗透的压力,做出气体渗透量与时间的关系图。经公式计算可得,PFSA 膜的渗透系数为 2.65×10^{-15} mol/(m·s·Pa),D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜的渗透系数为 6.18×10^{-16} mol/(m·s·Pa)。相比之下,由于双层纤维的加入,使得复合膜之间孔道更为复杂,气体透过变得困难,D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜的渗透系数更小,渗透速率更慢,相同条件下性能更稳定,气体阻隔性更好。

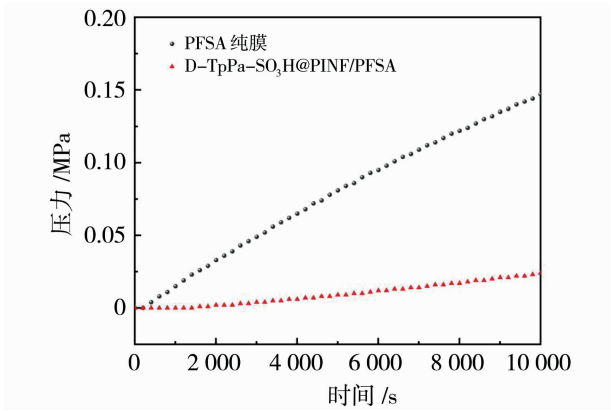


图 9　PFSA 膜及 D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 的氢气渗透量随时间变化图

Fig. 9　Hydrogen permeation through PFSA membrane and D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA over time

2.7　氢燃料电池测试

为了探究复合膜在氢燃料电池中的实际应用情况,对 D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜和 Nafion117膜进行了氢燃料电池测试,结果如图 10 所示。商用 Nafion117 极化曲线中,电流密度最高维持至 485 mA/cm^2,功率密度最大为 132.0 mW/cm^2。在 D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜的极化曲线中,电流密度最高维持至 800 mA/cm^2,当

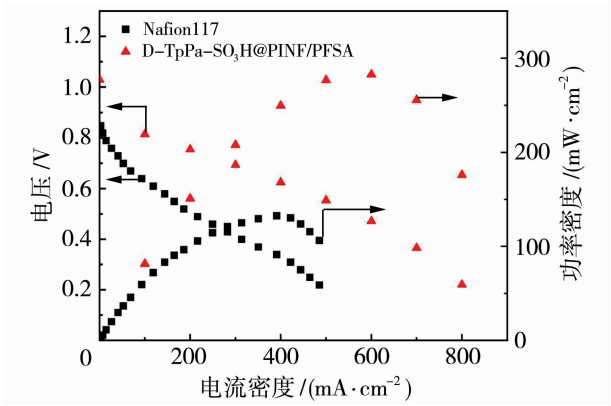


图 10　D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜和 Nafion117 的氢燃料电池测试极化曲线图

Fig. 10　Polarization curves of D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA composite membrane and Nafion117 for hydrogen fuel cell testing

电流密度为 600 mA/cm² 时，功率密度为 282.6 mW/cm²，较商用 Nafion117 的最大功率密度提高了 114.1%。可以看出，D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜在氢燃料电池的实际应用中卓有成效，D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜中 TpPa-SO_3H 的加入对燃料电池的功率密度起到积极作用，增强了 PEM 整体的输出功率密度。

3 结论

通过在 PFSA 基体中添加不同层数吸附了磺酸类共价有机框架 COF(TpPa-SO_3H)的 PINF 纤维膜(纤维占比 1%)，最终制备出多层纤维复合膜，对其性能进行了表征和分析，得出在 TpPa-SO_3H@PINF 与 PFSA 基体中，纤维层数的变化对全氟磺酸质子交换膜性能有较大影响。其中，添加双层 PINF 纤维膜的 D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 性能最佳，在 80 ℃电导率为 263.7 mS/cm，相比于 PFSA 膜提高了 63.4%，比单层 TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 提高了 38.7%；80 ℃时的面积溶胀率较 PFSA 膜降低了 30.6%，氢渗透系数较 PFSA 膜降低了 76.0%，气体阻隔性好。在 D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA 复合膜的极化曲线中，电流密度最高维持至 800 mA/cm²，功率密度最大为 282.6 mW/cm²，较 Nafion117 的最大功率密度提高了 114.1%。

参考文献：

[1] Xu G, Dong X, Xue B, *et al*. Recent approaches to achieve high temperature operation of Nafion membranes[J]. Energies, 2023, 16(4): 1565.

[2] Liu Q, Li Z, Wang D, *et al*. Metal organic frameworks modified proton exchange membranes for fuel cells[J]. Front Chem, 2020, 8: 694.

[3] Prykhodko Y, Fatyeyeva K, Hespel L, *et al*. Progress in hybrid composite Nafion® -based membranes for proton exchange fuel cell application[J]. Chem Eng J, 2021 (409): 127329.

[4] 张永明，唐军柯，袁望章. 燃料电池全氟磺酸质子交换膜研究进展[J]. 膜科学与技术，2011，31(3)：76-85.

[5] Hou C, Zhang X, Li Y, *et al*. Porous nanofibrous composite membrane for unparalleled proton conduction[J]. J Membr Sci, 2018, 550: 136-144.

[6] Huang M, Jiang Z, Li F, *et al*. Preparation and characterization of a PFSA-PVDF blend nanofiber membrane and its preliminary application investigation[J]. New J Chem, 2017, 41(15): 7544-7552.

[7] Zeng L, Lu X, Yuan C, *et al*. Self-enhancement of perfluorinated sulfonic acid proton exchange membrane with its own nanofibers[J]. Adv Mater, 2024, 36(15): 2305711.

[8] Zhang X, Trieu D, Zheng D, *et al*. Nafion/PTFE composite membranes for a high temperature PEM fuel cell application[J]. Ind Eng Chem Res, 2021, 60(30): 11086-11094.

[9] Hwang C K, Lee K A, Lee J, *et al*. Perpendicularly stacked array of PTFE nanofibers as a reinforcement for highly durable composite membrane in proton exchange membrane fuel cells[J]. Nano Energy, 2022, 101: 107581.

[10] Guccini V, Carlson A, Yu S, *et al*. Highly proton conductive membranes based on carboxylated cellulose nanofibres and their performance in proton exchange membrane fuel cells[J]. J Mater Chem A, 2019, 7(43): 25032-25039.

[11] Wang S, Shi L, Zhang S, *et al*. Proton-conducting amino acid-modified chitosan nanofibers for nanocomposite proton exchange membranes[J]. Eur Polym J, 2019, 119: 327-334.

[12] Sood R, Giancola S, Donnadio A, *et al*. Active electrospun nanofibers as an effective reinforcement for highly conducting and durable proton exchange membranes[J]. J Membrane Sci, 2021, 622: 119037.

[13] Zhu B, Sui Y, Wei P, *et al*. NH_2-UiO-66 coated fibers to balance the excellent proton conduction efficiency and significant dimensional stability of proton exchange membrane[J]. J Membr Sci, 2021, 628: 119214.

[14] Powers D, Wycisk R, Pintauro P N. Electrospun trilayer membranes for H_2/Air fuel cells[J]. J Membr Sci, 2019, 573: 107-116.

[15] Olabi A G, Wilberforce T, Alanazi A, *et al*. Novel trends in proton exchange membrane fuel cells[J]. Energies, 2022, 15(14): 4949.

[16] 邢丹敏，杜学忠，于景荣，等. 燃料电池用质子交换膜研究进展[J]. 电源技术，2001(S1)：171-174.

[17] Wei P, Sui Y, Li X, *et al*. Sandwich-structure PI/SPEEK/PI proton exchange membrane developed for achieving the high durability on excellent proton conductivity and stability[J]. J Membr Sci, 2022, 644: 120116.

[18] Sahoo R, Mondal S, Pal S C, *et al*. Covalent-organic

frameworks (COFs) as proton conductors[J]. Adv Energy Mater, 2021, 11(39): 2102300.

[19] Li Y, Wang C, Ma S, *et al*. Fabrication of hydrazone-linked covalent organic frameworks using alkyl amine as building block for high adsorption capacity of metal ions[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(12): 11706-11714.

[20] Meng X, Peng Q, Wen J, *et al*. Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for vanadium redox flow battery enabled by the incorporation of ionic liquid-covalent organic framework complex[J]. J Appl Polym Sci, 2023, 140(18): e53802.

[21] Chandra S, Kundu T, Dey K, *et al*. Interplaying intrinsic and extrinsic proton conductivities in covalent organic frameworks[J]. Chem Mater, 2016, 28(5): 1489-1494.

[22] Tsushima S, Iwamoto Y, Horai A, *et al*. Investigation of water-molecule network in hydrated polymer electrolyte membranes by raman spectroscopy: Effect of polymer structure and cation impregnation[J]. ECS Trans, 2011, 41(1):1407-1411.

[23] Fang Y, Sui C, Wang C, *et al*. Strong and flaw-insensitive two-dimensional covalent organic frameworks [J]. Matter-US, 2021,4(3): 1017-1028.

[24] Dong H, Dong J,Li X, *et al*. Preparation of high-temperature resistant polyimide fibers by introducing the *p*-phenylenediamine into kapton-type polyimide[J]. ACS Appl Polym Mater,2024, 6(4): 2371-2380.

[25] Zhu C, Xue T, Ma Z, *et al*. Mechanically strong and thermally insulating polyimide aerogel fibers reinforced by prefabricated long polyimide fibers[J]. ACS Appl Mater Interfaces,2023, 15(9): 12443-12452.

[26] Qiu G, Ma W, Wu L. Low dielectric constant polyimide mixtures fabricated by polyimide matrix and polyimide microsphere fillers[J]. Polym Int, 2020,69:485-491.

[27] Xu T, Wang C, Hu Z, *et al*. High strength and stable proton exchange membrane based on perfluorosulfonic acid/polybenzimidazole [J]. Chinese J Polym Sci, 2022,40: 764-771.

Study of COF-modified polyimide nanofiber/PFSA composite proton exchange membranes

MENG Xiaoyu, LU Zhongqi, PENG Luman, LIU Xinru, QIAO Jiayi, CONG Chuanbo, ZHOU Qiong

(Beijing Key Laboratory of Material Failure and Corrosion Protection of Oil and Gas Equipment, College of New Energy and Materials, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: Proton exchange membrane (PEM) plays an important role as a core component of fuel cells and has been widely studied. Polymer nanofibers have been widely used as reinforcement materials for perfluorosulfonic acid proton exchange membranes for improving their dimensional stability problems due to water absorption. Numerous studies have shown that single-layer nanofibers play a positive role in the swelling of composite membranes, while increasing the number of fiber layers also has a significant effect on their performance. In this paper, multilayer fiber composite membranes were prepared by adding different layers of polyimide fiber membrane (PINF) with sulfonic acid covalent organic framework COF (TpPa-SO_3H) adsorbed on the surface in a perfluorosulfonic acid matrix, and their properties were characterized and analyzed. Among them, the double-layer polyimide fiber membrane reinforced D-TpPa-SO_3H@PINF/PFSA had the best performance, with a significant improvement in various properties: the conductivity at 80 ℃ was 263.7 mS/cm, which was 63.4% higher than that of the pure membrane of PFSA, with a 30.6% reduction in the area dissolution rate, a 76.0% reduction in hydrogen permeability coefficient, and the maximum power density was 282.6 mW/cm^2.

Key words: proton exchange membrane; polyimide; perfluorosulfonic acid; nanofiber; fuel cell