

高阻氢聚氨酯-聚脲质子交换膜的结构设计及其性能研究

张庚辰^{1,2}, 庞 龙^{2*}, 张晓燕^{1*}, 江河清²

(1. 青岛大学 化学化工学院, 青岛 266071;

2. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101)

摘要: 低氢气渗透系数的质子交换膜(PEM)对于确保运行过程中的安全性和高能效至关重要。本研究提出了一种新型磷酸(PA)掺杂的嵌段聚氨酯-聚脲(PUA)质子交换膜,该膜具有优异的质子电导率,同时显著抑制了氢气的渗透。由双酚 A(BPA)和二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)共聚而成的刚性嵌段为膜提供了机械强度,而 *N*-氨基乙基哌嗪(AEP)与六亚甲基二异氰酸酯(HDI)聚合成的柔性嵌段含有大量的叔胺官能团,其为 PA 提供了主要的掺杂位点。本研究设计的 PUA 膜在 80 °C、98%相对湿度下的最大质子电导率达 351.4 mS/cm,氢气渗透率仅为 1.86 Barrer。进一步通过在 PUA 膜两侧引入 PFSA 保护层制备了燃料电池膜电极,其功率密度达到了 54.72 mW/cm²。该 PUA 膜材料的单体成本低、合成路线简便、制膜工艺成熟,为高性能、低成本质子交换膜的工业放大提供了新的设计路线。

关键词: 聚氨酯; 质子交换膜; 氢气阻隔; 质子传导

中图分类号: TQ317 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)03-0109-12

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.03.011

质子交换膜电解水(PEMWE)与质子交换膜燃料电池(PEMFC)作为氢能生态系统的核心支柱,分别承担着可再生能源制氢与高效电能转化的关键职能^[1]。PEMWE 实现电能向化学能(氢气)的存储转化,而 PEMFC 则完成氢气化学能向电能的逆向释放,二者的协同耦合被视为推动可再生能源规模化利用与氢能产业落地的最优路径^[2]。质子交换膜(PEM)作为两者的核心材料,必须同时具备高质子电导率、低氢气渗透、优异的机械性能以及化学稳定性,来满足真实使用环境下的严苛要求^[3-4]。全氟磺酸(PFSA)膜因其独特的结构和优异的性能成为目

前为止唯一大规模商业化的膜^[3]。然而,PFSA 膜仍面临一个核心瓶颈,即氢气渗透系数偏高^[1,5]。其根本机理在于:碳氟主链间分子间作用力较弱,PFSA 的亲水性磺酸基团形成连续的水合通道时,这些通道在传导质子的同时增大了聚合物之间的自由体积,为氢分子提供了额外的扩散路径,从而显著加剧气体渗透^[6-7]。这种非选择性渗透不仅导致电流效率下降、系统能耗上升,更可能引发氢气积聚,对电解槽与燃料电池系统的安全运行构成实质性威胁^[8]。

碳氢基聚合物可通过分子结构设计来调节其柔

收稿日期: 2026-04-20; 修改稿收到日期: 2026-05-21

基金项目: 山东省重点研发计划资助(2023CXGC010417); 国家自然科学基金(22308365)

第一作者简介: 张庚辰(2000-),男,山东威海人,主要研究方向为质子交换膜。* 通讯作者,庞 龙,E-mail: panglong@qibebt.ac.cn; 张晓燕,E-mail: xyzhang@qdu.edu.cn

引用本文: 张庚辰,庞 龙,张晓燕,等. 高阻氢聚氨酯-聚脲质子交换膜的结构设计及其性能研究[J]. 膜科学与技术, 2026,46(3):109-119,128.

Citation: Zhang G C, Pang L, Zhang X Y, *et al.* Structural design and performance study of high hydrogen barrier polyurethane-polyurea proton exchange membranes[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2026, 46(3): 109-119, 128.

顺性,通过限制自由体积来削减氢气的扩散系数,从而实现低氢气渗透率^[9]。在常见的无氟 PEM 材料中,磺化聚芳醚类、磺化聚酰亚胺类等与 PFSA 膜类似,亲水的磺酸基团形成的水合通道也为氢气扩散提供了路径。另一类 PEM 膜材料则依靠掺杂磷酸来实现质子的传导,其中最常见的是聚苯并咪唑(PBI)类聚合物膜材料。由于咪唑环与苯环的共轭连接,咪唑 N 原子上的电子云密度下降导致其碱性较弱,磷酸在其分子链间难以形成紧密的交联结构,因此 PBI 膜在磷酸引入后同样伴随了氢气渗透加剧的问题。因此如何在引入磷酸的同时降低氢气的渗透性是开发新型质子交换膜材料的关键科学问题。

聚氨酯材料由于其独特的分子可设计性、本征的微相分离结构、丰富的氢键供体基团(如脲基、氨基甲酸酯基团),在 PEM 领域得到了广泛关注。Wang 等^[10]制备了一种离子液体(IL)掺杂的新型聚氨酯材料,并与 MXene 纳米片复合,成功制备了兼具高弹性、自愈性和耐久性的高温质子交换膜(PU-IL-MX),在 150 °C 下的质子电导率为 2.97 mS/cm。Sun 等^[11]将聚氨酯侧链接枝到聚苯并咪唑(PBI)主链上,增强了 PBI 膜机械性能的同时也提高了膜对磷酸的吸附与保留能力,其质子电导率在 160 °C 无水条件下达到 104 mS/cm。Che 等也利用聚氨酯链段与磺化聚醚醚酮(SPEEK)、氧化石墨烯(GO)、离子液体等的静电相互作用与氢键驱动,成功构建了(SPEEK/PU)210^[12]、(PU/GO/PDDA/GO)200^[13]及(SPEEK/PU/SPEEK/bmim⁺)₁₀₀^[14]等多种复合型材料,并在掺杂磷酸后制备出高性能的质子交换膜。同时,聚氨酯由于其单体来源广、成本低、合成工艺成熟等一系列优势,是构建高性能、低成本质子交换膜极具潜力的候选材料^[15]。

本研究基于传统 PFSA 膜存在的氢气渗透系数过高的问题,利用聚氨酯材料在分子结构设计上的优势,构建一种多嵌段的磷酸掺杂型聚氨酯-聚脲(PUA)质子交换膜。硬段芳香环的紧密堆积、氨基甲酸酯/脲基的氢键作用以及磷酸的物理交联,抑制水合条件下的自由体积变化,可实现极低的氢气渗透速率。为解决在低温高湿度条件下磷酸流失的问题,本研究在进行膜电极制备工作的同时为 PUA 膜表面引入 PFSA 保护层。前人研究显示^[16-17],在磷酸掺杂膜表面引入致密且高质子传导的材料可以有效地避免磷酸的流失。本研究制备的聚氨酯

PEM 膜具有质子电导率和阻氢性能协同提升的效果,为 PEM 膜的分子结构设计提供了新的思路。

1 实验部分

1.1 实验中使用的药品和试剂

双酚 A(BPA,上海阿拉丁生化科技有限公司);二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI,山东科源生化有限公司);N-氨基乙基哌嗪(AEP,上海迈瑞尔生化科技有限公司);六亚甲基二异氰酸酯(HDI,山东科源生化有限公司);磷酸(PA,国药化学试剂有限公司);七水合硫酸亚铁(FeSO₄·7H₂O,国药化学试剂有限公司);过氧化氢(H₂O₂,国药化学试剂有限公司);N,N-二甲基乙酰胺(DMAc,国药化学试剂有限公司);异丙醇(IPA,国药化学试剂有限公司);铂碳催化剂(上海河森电气有限公司);Nafion 溶液[5%(质量分数),上海河森电气有限公司]。所有药品均直接使用,无需进一步纯化。

1.2 PUA 铸膜液的合成

称取 1.141 g 的 BPA 和 1.532 g 的 MDI 于三颈烧瓶中,加入 10 mL DMAc 并超声 5 min 使其溶解。在 25 °C 并且氮气保护下磁力搅拌 30 min,之后加入 15 mL DMAc 溶液以降低溶液黏度。再加入 0.79 mL AEP 并在 25 °C 氮气保护下磁力搅拌 10 min。再加入 0.88 mL 的 HDI 并逐渐升温至 60 °C,于 60 °C 氮气保护下磁力搅拌 1 h 以获得澄清透明的铸膜液。在不改变其他条件的情况下,调整 AEP 与 HDI 的用量以合成具有不同软段含量的样品,原料用量如表 1 所示。

表 1 合成不同 PUA 膜的单体用量

Table 1 Monomer usage for synthesizing different PUA membranes

样品	<i>m</i> (BPA)/g	<i>m</i> (MDI)/g	<i>V</i> (AEP)/mL	<i>V</i> (HDI)/mL
PUA4	1.141	1.532	0.525	0.56
PUA6	1.141	1.532	0.790	0.88
PUA8	1.141	1.532	1.055	1.20

1.3 PUA 膜与 PUA/PA 膜的制备

将一定量的铸膜液浇筑在正方形硅胶模具中,铸膜液的用量为 0.06 mL/cm²,于加热台上 40 °C 下加热烘干,8 h 后得到透明的 PUA 膜,根据不同配方的铸膜液制得的膜分别命名为 PUA4、PUA6、PUA8。取用质量分数为 85%的磷酸溶液与去离子水按质量比 1 : 0.42 配制成质量分数约 60%的磷酸溶液。将上述通过溶剂挥发制得的膜浸入磷酸

中,在 40 °C 下浸泡 48 h 使磷酸充分掺杂,得到的膜分别命名为 PUA4/PA、PUA6/PA、PUA8/PA。

1.4 膜电极的制备

采用超声喷涂法制备膜电极(MEA),催化层与 Nafion 保护层直接喷涂于碳纸上后转印至 PUA/PA 膜上。阴、阳极催化剂浆料组成为:50 mg 铂碳催化剂(Pt/C,铂质量分数 40%)、4 g 异丙醇、16 g 去离子水及 20 mg Nafion 溶液(质量分数 5%)。上述浆料分别经超声 1 h 分散均匀后,通过超声喷涂机(北京东方金荣超声电器有限公司)将浆料喷涂于碳纸上,喷涂面积为 5 cm×5 cm,喷涂时加热温度为 80 °C。喷涂完成后称重,以确保碳纸上的铂载量约为 0.5 mg/cm²。使用质量分数 5% 的 Nafion 溶液继续在催化剂层上喷涂一层 Nafion 保护层,喷涂时加热温度为 80 °C。

将 PUA/PA 膜进行封装以便于后续电解槽的组装,确保其有效测试面积为 2 cm×2 cm。裁取 2 cm×2 cm 喷涂有铂碳催化剂与 Nafion 保护层的碳纸,按照碳纸-膜-碳纸的顺序组装,通过 YLJ·HP·9 热压机(合肥科晶材料技术有限公司)在 60 °C、1.2 MPa 压力下将其压 5 min,完成膜电极的最终成型。

1.5 表征方法及仪器

使用 VERTEX 80V 衰减全反射傅里叶变换红外光谱(FTIR,布鲁克仪器公司,德国)分析单体、PUA 膜以及 PUA/PA 膜的化学组成和结构;使用 1260 Infinity II MDS 凝胶渗透色谱仪(GPC,安捷伦科技有限公司,美国)测试膜的平均分子量及其多分散性指数;使用 NDJ-1 型旋转式黏度计(上海力辰邦西科技有限公司,中国)分别测试三种反应后的原溶液的黏度;使用 SEM 5000X 冷场发射扫描电子显微镜[SEM,国仪量子(合肥)科技有限公司,中国]对 PUA 膜和 PUA/PA 膜的形貌以及元素分布进行表征;使用测厚规(台州市艾测仪器有限公司,中国)对 PUA/PA 膜的厚度进行测试。

1.6 性能测试

分别测试并记录未掺杂磷酸的膜 PUA 与磷酸掺杂后的膜 PUA/PA 的长度、宽度、厚度以及质量,膜的磷酸吸收率、体积溶胀率,以及膜在厚度方向与面内方向的线性溶胀率分别通过式(1)~式(3)进行计算^[18]:

$$\text{PAU} = \frac{W_{\text{acid}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{SR}_V = \frac{V_{\text{acid}} - V_{\text{dry}}}{V_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{SR}_L = \frac{L_{\text{acid}} - L_{\text{dry}}}{L_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中:PAU 为磷酸吸收率,%;W_{acid} 为磷酸掺杂后 PUA/PA 膜的质量,g;W_{dry} 为未掺杂磷酸的 PUA 膜的质量,g;SR_V 为膜的体积溶胀率,%;V_{acid} 为磷酸掺杂后 PUA/PA 膜的体积,cm³;V_{dry} 为磷酸掺杂前 PUA 膜的体积,cm³;SR_L 为膜的线性溶胀率,%;L_{acid} 为磷酸掺杂后 PUA/PA 膜在对应方向上的长度/厚度,cm;L_{dry} 为磷酸掺杂前 PUA 膜在对应方向上的长度/厚度,cm。

使用 CMT 4304 万能试验机(深圳三思纵横科技股份有限公司,中国)测试 PUA 膜以及 PUA/PA 膜的机械性能。测试前将干燥的膜裁剪成条状以满足测试要求,并测量和记录样品的长度、宽度和厚度。测量时,以 1 mm/min 的拉伸速率拉伸样品。

使用 TGA/DSC3+(梅特勒-托利多国际公司,瑞士)在 N₂ 气氛下,以 10 °C/min 的升温速率从室温升至 600 °C,对干燥的 PUA 膜与 PUA/PA 膜进行热重分析以表征其热稳定性。

将 PUA/PA 膜置于两个铂电极之间,并调整测试的温度和湿度使其达到平衡后进行测量。使用 Energy Lab XM 电化学工作站(阿美特克先进测量技术公司,美国)以 1 Hz~1 MHz 的扫描频率测得膜的阻抗。膜的质子电导率(σ,mS/cm)根据式(4)计算得出^[4,19]:

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (4)$$

式中:L 是铂电极之间的距离,cm,测试间距 L 取 1 cm;R 是样品电阻,Ω;S 是膜的横截面积,cm²。

使用 A91 气相色谱仪(常州磐诺仪器有限公司,中国)测定膜的氢气渗透系数。将 PUA 与 PUA/PA 膜固定在膜池中,膜池内所有膜的有效面积均为 1.327 cm²。通入膜池的氢气与吹扫气氩气均加湿,每种气体的流速均由流量控制器(北京华创流量计有限公司,中国)控制。氢气渗透系数[P, Barrer, 1 Barrer=7.5×10⁻¹⁴ cm³(STP)·cm/(cm²·s·Pa)]根据式(5)计算^[20]:

$$P = \frac{Ql}{A\Delta p} \quad (5)$$

式中:Q 是渗透率,cm³/s;l 是膜的厚度,cm;A 表示有效渗透面积,cm²;Δp 表示跨膜压力差,Pa。

将无 Nafion 保护层的膜电极与有 Nafion 保护层的膜电极分别置于去离子水中,2 h 后通过台式电导率仪(Eutech Con700,赛默飞世尔科技公司)记录去离子水的电导率,以此评估两种膜的磷酸流失水平。为了加快测试速度,测试温度设置为 60 ℃。

使用 Hephass Energy HTS-125s 燃料电池测试站(Scribner Associates, Inc., 美国)对 PEMFC 的性能进行了测试。阳极和阴极的气体流速分别为 500 mL/min 氢气和 1 000 mL/min 空气。在

60 ℃、100%相对湿度、无外加背压的情况下监测极化曲线。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的合成以及结构表征

通过二元醇、二元胺与二异氰酸酯的加成聚合反应,合成了一系列具有嵌段结构的线性聚氨酯。通过将铸膜液浇筑在硅胶模具中并通过溶剂挥发制得 PUA 膜,后续经磷酸掺杂得到 PUA/PA 膜。膜的制备流程如图 1 所示。

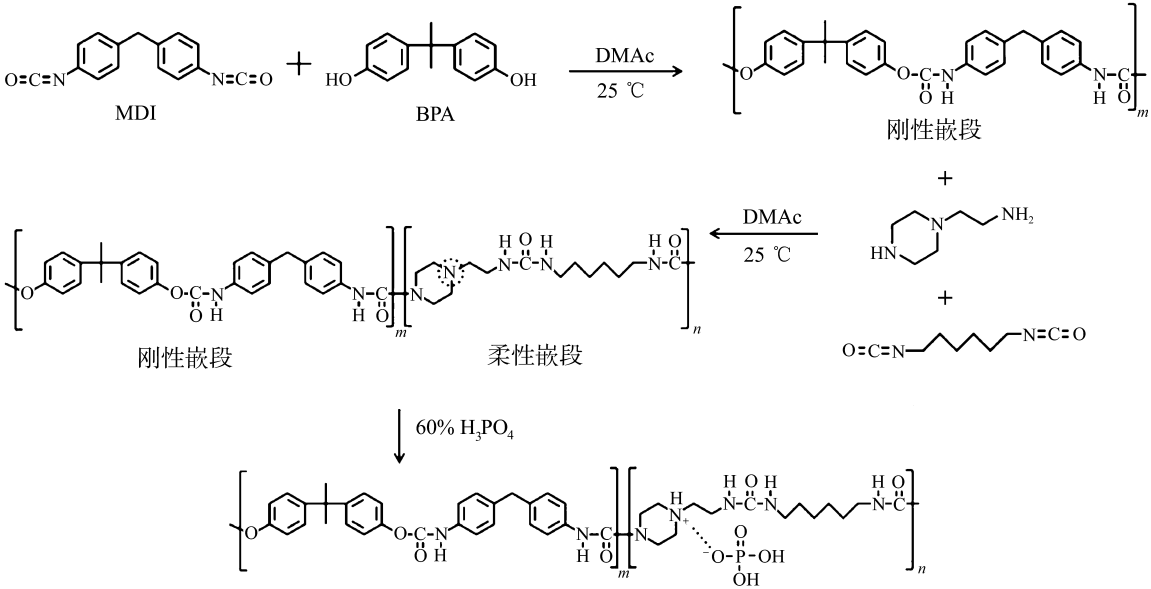


图 1 PUA/PA 膜的制备流程图

Fig. 1 Flowchart of the preparation process of PUA/PA membranes

为了验证反应的成功进行,对单体、PUA 膜以及 PUA/PA 膜进行了红外测试,其结果如图 2(a) 所示。单体 BPA 的羟基(—OH)特征伸缩振动峰出现在 3 188.70 cm⁻¹处,单体 AEP 的氨基相关的伸缩振动峰出现在 3 193.60 cm⁻¹处,单体 MDI 与 HDI 的异氰酸酯基团(—N=C=O)特征吸收峰出现在 2 258.40 cm⁻¹处。而在 PUA 中可以看到, BPA 的羟基特征峰与 AEP 的氨基特征峰均明显减弱,MDI 与 HDI 的异氰酸酯特征吸收峰则完全消失。与此同时,PUA 曲线在 1 722.01 cm⁻¹处出现了一个新的强吸收峰,该峰归属于氨基甲酸酯键中的羰基(C=O)伸缩振动。上述变化表明,羟基/氨基与异氰酸酯基团的聚合反应成功发生并生成了氨基甲酸酯基团/脲基。与 PUA 膜相比,掺杂了磷酸的 PUA/PA 膜的氨基甲酸酯羰基(C=O)特征峰

强度降低,峰形变宽并且向低波数方向偏移,由 1 722.01 cm⁻¹处移至 1 699.31 cm⁻¹处,这是由于磷酸分子作为强质子给体,与氨基甲酸酯基团/脲基中的羰基氧形成了强 O=C…HO—P 氢键,导致羰基双键特性减弱、振动频率降低。同时,在 2 400 cm⁻¹附近出现一组宽而弥散的新吸收峰,该峰可归属于磷酸中羟基宽而强的伸缩振动峰,上述结果可以充分证明磷酸在 PUA 膜内的成功掺杂。

通过凝胶色谱测定了 PUA4、PUA6、PUA8 的平均分子量及分子量分布(表 2),随着柔性嵌段占比的增加,平均分子量逐渐升高,分别为 17 659、21 850、36 131 Da。结果表明,通过调控柔性嵌段的用量可以对分子量进行灵活调节。进一步通过旋转式黏度计测试了三种铸膜液原溶液的黏度,结果如图 2(b)所示。可以看到,随着软段含量的增加,

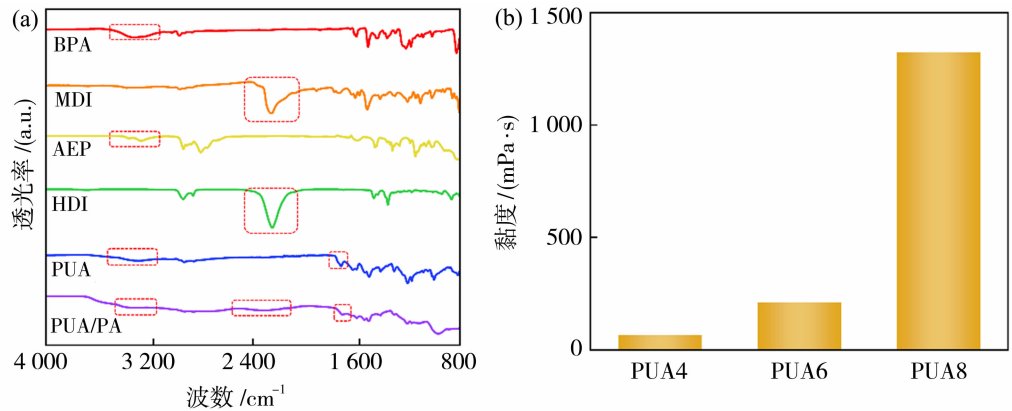


图 2 单体、PUA 以及 PUA/PA 的 FTIR 谱图(a);PUA 铸膜液的黏度(b)
Fig. 2 The FTIR spectra of monomer, PUA and PUA/PA (a); the viscosity of the PUA casting solution (b)

表 2 PUA4、PUA6、PUA8 的数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)和多分散性指数(PDI)

Table 2 The number average molecular weight (M_n), weight average molecular weight (M_w) and polydispersity index (PDI) of PUA4, PUA6 and PUA8

样品	M_n /Da	M_w /Da	PDI
PUA4	17 659	21 329	1.208
PUA6	21 850	27 869	1.275
PUA8	36 131	56 536	1.565

铸膜液黏度逐渐增大,其中 PUA4 铸膜液的黏度为 65 mPa·s, PUA6 铸膜液的黏度增加到 212.5 mPa·s,PUA8 铸膜液的黏度则进一步提升至 1 325 mPa·s,这与逐渐提高的分子量呈对应关系。由于分子量增大后,聚合物分子链在溶液中更容易发生缠结,这种缠结导致了分子链在外力作用下产生滑移的能力减弱,因此需要更大的机械力的作用下才能实现分子链的定向移动,宏观上的表现即为溶液的黏度增大。

2.2 溶胀比与酸吸收率

将 PUA 膜置于 60% (质量分数) 磷酸中,在 40 °C 下浸泡 48 h 进行磷酸掺杂,得到 PUA/PA 膜。如图 3(a)所示,从 PUA4 到 PUA8,随柔性嵌段占比的提升,膜的磷酸吸收率与溶胀率均随之提升。PUA4 膜的磷酸吸收率约为 38.9%,体积溶胀率仅为 18.8%;PUA6 膜的磷酸吸收率提升至约 80%,体积溶胀率增加至 39.6%;PUA8 膜的磷酸吸收率进一步提升至约 128.5%,体积溶胀率达到 80.9%。磷酸吸收率的提高可以归因于柔性嵌段上的叔氨基是磷酸主要的结合位点,通过孤对电子与磷酸形成强相互作用,而叔氨基的含量随柔性嵌段占比的增加而提高,从而促进更多磷酸分子掺杂进膜内。体积溶胀率的提升可归因于 PUA8 膜中较高的柔性嵌段比例使整个分子链更为柔顺,链段间的相互滑动和位置调整变得容易,从而促进了磷酸分子的进入和网络体积的膨胀。因此,相比于刚性

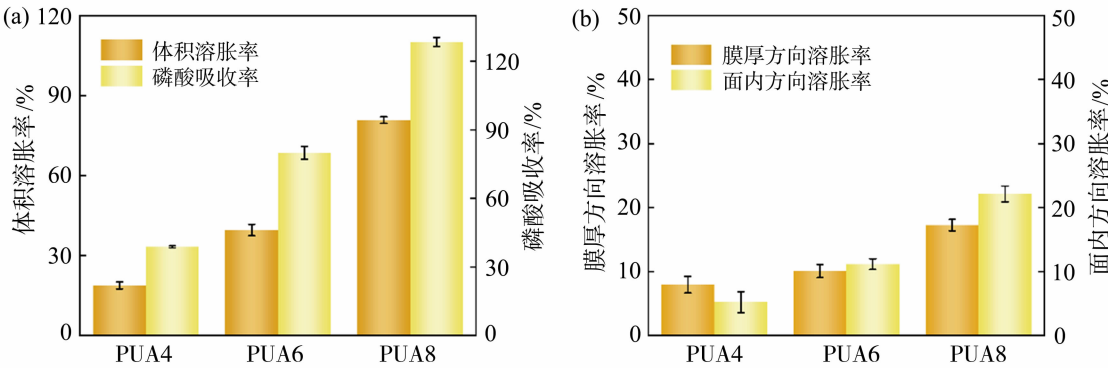


图 3 PUA4、PUA6、PUA8 膜的磷酸吸收率与体积溶胀率(a);PUA4、PUA6、PUA8 膜的面内方向溶胀率与膜厚方向溶胀率(b)
Fig. 3 Phosphate uptake rate and swelling ratio of PUA4, PUA6, and PUA8 membranes (a); in-plane swelling ratio and thickness-direction swelling ratio of PUA4, PUA6, and PUA8 membranes (b)

嵌段较多的膜, PUA8 膜在相同条件下吸收的磷酸量显著增加, 宏观上体现为更高的溶胀率。图 3(b) 是 3 种膜材料在不同方向上的溶胀情况, 从图中可以看出, 3 种膜材料在不同方向上并未表现出明显的各向异性。这是由于本研究中采用的制膜工艺是溶剂挥发成膜, 制膜过程中没有拉伸、取向等外力, 聚合物分子链在静态下进行自然卷曲, 因此溶胀时在各个方向上差异较小。

2.3 形貌表征

为系统研究纯 PUA 膜与 PUA/PA 膜的微观结构特征, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 结合能谱分析 (EDS) 对样品的表面形貌、断面结构及元素分布进行了观察。未掺杂磷酸的纯 PUA 膜 (PUA4、PUA6 和 PUA8) 表面均呈现致密、连续且光滑平整的形貌, 未发现孔洞缺陷 [图 4(a)~4(c)]。相应的断面 SEM 图像 [图 4(d)~4(f)] 进一步证实纯 PUA 膜内部结构均匀、致密规整。磷酸掺杂后, 膜的表面形貌出现明显变化。由图 4(g)~4(i) 可见, PUA4/PA、PUA6/PA 及 PUA8/PA 膜表面均形成

了大量尺度不一的球形或近球形突起, 这可能是磷酸与 PUA 发生溶胀所致。低倍断面 SEM 图像 [图 4(m)~4(o)] 显示, PUA4/PA、PUA6/PA、PUA8/PA 膜的厚度分别约为 86 μm 、109 μm 、113 μm , 这与磷酸掺杂后膜的溶胀率相对应。断面致密完整, 未观察到裂缝或孔洞, 说明磷酸的引入未对膜的宏观结构完整性造成破坏。

采用 SEM-EDS 对磷元素的分布进行表征以分析磷酸的掺杂情况, 表面磷元素面分布图 [图 4(j)~4(l)] 表明, 磷元素在 PUA/PA 膜表面分布均匀, 未见明显聚集或缺陷。断面元素分布 [图 4(p)] 进一步证实磷元素沿膜厚度方向亦均匀分散, 无局部富集现象, 这为质子在整个膜内实现连续传输奠定了良好的结构基础。通过 EDS 半定量分析了磷元素的占比, 分析结果显示其占比分别为 9.23%、10.39% 和 11.76%, 这进一步证实磷酸掺杂量随着 PUA 膜中柔性链段占比的增加而显著升高, 说明膜内的柔性嵌段是磷酸的主要掺杂区域。

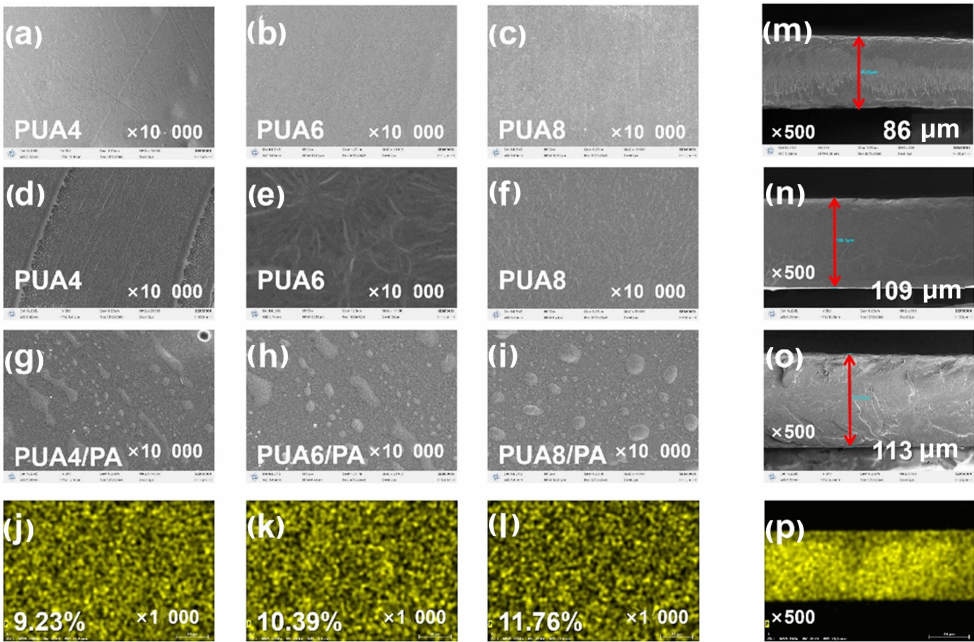


图 4 PUA4、PUA6 和 PUA8 的表面 SEM 图像 [(a)~(c)]; PUA4、PUA6 和 PUA8 的截面 SEM 图像 [(d)~(f)]; PUA4/PA、PUA6/PA 和 PUA8/PA 的表面 SEM 图像 [(g)~(i)]; PUA4/PA、PUA6/PA 和 PUA8/PA 膜表面磷元素的分布 [(j)~(l)]; PUA4/PA、PUA6/PA 和 PUA8/PA 的截面 SEM 图像 [(m)~(o)]; PUA4/PA 膜截面磷元素的分布 (p)

Fig. 4 Surface SEM images of PUA4, PUA6, and PUA8 [(a)~(c)]; cross-sectional SEM images of PUA4, PUA6, and PUA8 [(d)~(f)]; surface SEM images of PUA4/PA, PUA6/PA, and PUA8/PA [(g)~(i)]; distribution of phosphorus elements on the surface of PUA4/PA, PUA6/PA, and PUA8/PA [(j)~(l)]; cross-sectional SEM images of PUA4/PA, PUA6/PA, and PUA8/PA [(m)~(o)]; distribution of phosphorus elements in the cross-section of PUA4/PA membrane (p)

2.4 机械性能

膜电极在装配过程中需施加一定夹持应力,以保证内部各组件紧密接触,该应力会直接传递至质子交换膜上,因此膜材料必须具备优异的机械性能,这是决定其工作性能与使用寿命的关键因素。PUA膜中氨基甲酸酯基团和脲基之间的氢键作用可形成物理交联网络,为材料提供本征机械强度,且机械性能可通过柔性嵌段比例精准调控。PUA膜的抗拉强度随柔性嵌段占比的提升而下降,由PUA4的17.60 MPa降至PUA6的9.50 MPa再到PUA8的6.00 MPa,断裂伸长率则由20.60%显著提升至124.60%再到176.70%,这一趋势如图5(b)所示。这可归因于柔性嵌段比例增加使分子链滑移与伸展能力增强,材料塑性提升、强度下降。

磷酸掺杂后,如图5(a)所示,膜的应力均高于对应纯膜且断裂应变向低应变方向移动,说明所有

PUA膜的抗拉强度均显著提升,断裂伸长率同步下降[图5(b)]。其中PUA8/PA抗拉强度由6.0 MPa升至10.4 MPa(提升约73%),断裂伸长率由176.7%降至35.3%(下降约80%),PUA4/PA与PUA6/PA也表现出类似趋势。可以看出,掺杂磷酸后膜的拉伸强度显著提高,该变化可归因于磷酸与PUA柔性嵌段中哌嗪环叔氨基的特异性相互作用,叔胺基因孤对电子与磷酸发生质子化形成叔胺阳离子,多元酸磷酸作为物理交联点连接多条分子链,同时 $\text{P}-\text{OH}\cdots\text{O}=\text{C}$ 、 $\text{PO}-\text{H}\cdots\text{N}$ 等强氢键进一步限制分子链的移动,提升了膜的致密程度,使膜受拉伸时需克服更大阻力,最终表现为抗拉强度上升、断裂伸长率下降。与掺杂磷酸后的PBI膜相比[PBI/PA抗拉强度 (8.9 ± 1.4) MPa,断裂伸长率 $38.3\%\pm 4.1\%$ ^[21]],PUA/PA膜具有更高的抗拉强度,可更好适配膜电极装配与长期使用的机械性能要求。

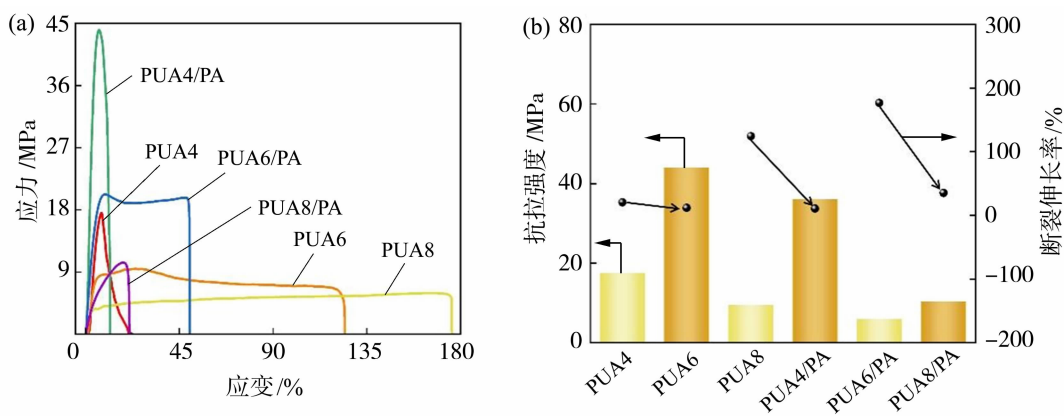


图5 PUA膜与PUA/PA膜的应力-应变曲线(a);PUA膜与PUA/PA膜的抗拉强度与断裂伸长率(b)

Fig. 5 Stress-strain curves of PUA membranes and PUA/PA membranes (a); tensile strength and elongation at break of PUA membranes and PUA/PA membranes (b)

2.5 热稳定性

热稳定性作为质子交换膜核心性能的评价指标之一,直接影响膜材料的实际应用价值。通过氮气氛围下的热重分析(TGA)探究了PUA膜与PUA/PA膜的热稳定特性(图6)。结果表明,PUA膜在120℃以下的温度范围内,仅出现低于3%的轻微质量损耗,该现象主要归因于膜内部未完全脱除的结合水及吸附的溶剂分子在受热条件下发生挥发。当温度升高至200℃左右时,PUA膜开始出现剧烈的热降解行为,这主要与聚合物分子链中氨基甲酸酯基团及脲键的断裂密切相关。而掺杂磷酸后的PUA/PA复合膜热稳定性得到显著改善,在整个测

试温度区间内均表现出更高的残余质量。当温度升至400℃时,纯PUA膜的残余质量已下降至20%以下,而PUA/PA复合膜的残余质量仍维持在40%以上。这一结果表明,磷酸的引入能够促使膜材料形成更为稳定的交联结构或氢键网络,有效抑制聚合物分子链的热降解进程,进而显著提升了膜的热稳定性。可以看出,本工作中的一系列PUA/PA膜的热降解温度均高于150℃,符合在低温条件下使用的要求。

2.6 氢气阻隔性能

气体阻隔性能是评价质子交换膜性能的核心指标之一,直接决定了燃料电池及电解水装置的运行

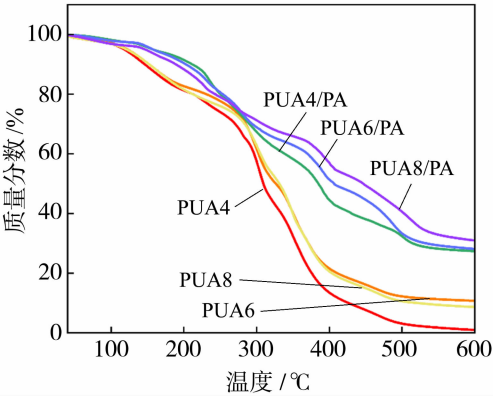


图 6 PUA 膜与 PUA/PA 膜的热重曲线
Fig. 6 Thermogravimetric curves of PUA membranes and PUA/PA membranes

效率、使用寿命与安全性能。为评估 PUA 膜与 PUA/PA 膜的氢气阻隔性能,使用气相色谱在完全加湿的环境条件下,对几种膜的氢气渗透系数进行了测试。结果如图 7 所示,未掺杂磷酸膜的氢气渗透系数均在 12 Barrer 左右,其良好的氢气阻隔性能主要归因于 PUA 材料分子链中含有大量氨基甲酸酯基团/脲基,这些基团之间可通过氢键相互作用,形成高密度的物理交联网络。强分子链间作用力限制了分子链段的热运动幅度,从动力学层面抑制了氢气分子的扩散过程^[22],因此未经磷酸掺杂的纯 PUA 膜本身就具备优良的氢气阻隔能力。经磷酸掺杂处理后,氢气渗透系数大幅下降,其中 PUA8/PA 膜的氢气渗透系数降低了 83.3%,最终达到 1.86 Barrer 的超低渗透水平。这可归因于掺杂的磷酸与柔性嵌段的叔氨基发生物理交联,交联结构的存在进一步限制了链段的热运动、增强了膜的致密性,实现了该膜材料氢气渗透系数的显著下降。

2.7 质子电导率

质子电导率是衡量质子交换膜性能的核心指标之一,其高低直接决定了质子在膜材料中传输能力的大小,对器件的功率密度和能量效率具有决定性作用。在实际应用中,膜材料需要在宽温域、高湿度等苛刻工况下保持高效质子传输,因此通过双电极交流阻抗谱法在 98% 相对湿度条件下,测试了 PUA4/PA、PUA6/PA 和 PUA8/PA 的质子电导率随温度的变化,测试结果如图 8 所示。对于磷酸掺杂膜而言,质子电导率主要受磷酸浓度和温度的影响。所有膜的质子电导率均随温度升高至而显著提升,而阻抗则降低,这表明热能促进了质子传导。在

80 °C、98% 相对湿度条件下,PUA8/PA 膜具有最优的质子电导率,达到约 351.4 mS/cm,显著优于 PUA6/PA 膜和 PUA4/PA 膜。这归因于 PUA8/PA 中更多的磷酸掺杂量有利于在膜基体内部形成更加连续的磷酸相网络,质子通过磷酸分子以及水分子之间的氢键链跳跃传递,这种高度连通的网络为质子传输提供了更高效的路径,从而显著提升了整体的质子电导率。本研究所制备的 PUA 膜兼具较高的质子电导率与极低的氢气渗透系数,其与文献中其他膜的性能对比数据如表 3 所示。通过表 3 可以看到,本工作中所设计的 PUA/PA 系列膜材料具有极高的电导率,同时其氢气的渗透系数相较于商品膜低 1 个数量级。在同等电导率的情况下,PUA/PA 膜的阻氢能力较高,有望提高 PEMFC 和 PEMWE 的操作安全性。

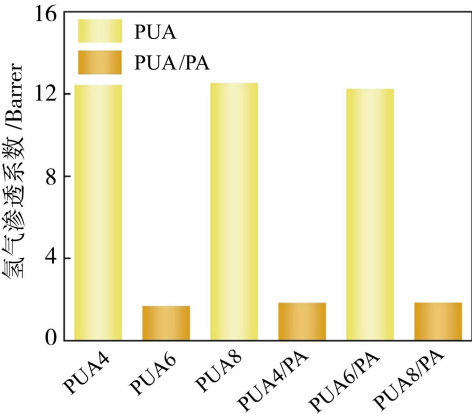


图 7 PUA 膜与 PUA/PA 膜的氢气渗透系数
Fig. 7 Hydrogen permeability coefficient of PUA membranes and PUA/PA membranes

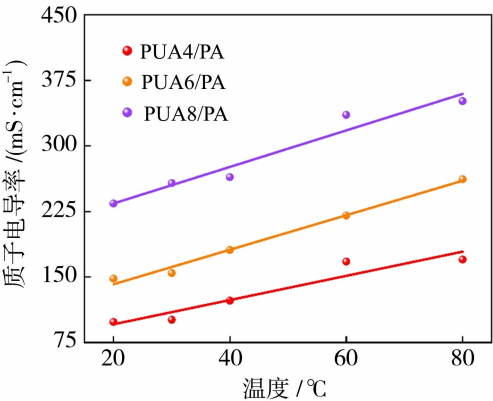


图 8 PUA/PA 膜在不同温度下的质子电导率
Fig. 8 Proton conductivity of PUA/PA membranes at different temperatures

表 3 不同质子交换膜最优条件下质子电导率与氢气渗透系数对比

Table 3 Comparison of proton conductivity and hydrogen permeability coefficient of different proton exchange membranes under optimal conditions

质子交换膜	质子电导率/ (mS·cm ⁻¹)	氢气渗透 系数/Barrer	参考 文献
Nafion115	190	10.8	[23, 24]
Nafion117	120	41	[25, 26]
Nafion212	219.5	47	[27]
sPES-c1-Nafion	223.3	~39	[27]
sPES-b3-Nafion	193.8	~45	[27]
hBN/Nafion	18.7	29.6	[26]
TA5/SCON-37.5	490.1	10.7	[28]
NPP95	77.4	15.8	[29]
CQD-cNafion-2.0	240.3	46.5	[30]
SPAES50	158	27.3	[31]
G-sPSS-1.47	210	24	[32]
G-sPSS-1.95	290	28	[32]
PUA8/PA	351.4	1.86	本工作
PUA6/PA	261.9	1.84	本工作
PUA4/PA	170.1	1.68	本工作

2.8 燃料电池性能测试

为了进一步验 PUA 膜的实际使用性能,本研究制备了膜电极以考察其燃料电池的输出性能,结果如图 9 所示。由于磷酸掺杂的膜在低温高湿情况下极易发生磷酸的流失问题,导致其丧失质子传输性能,PUA/PA 膜直接通过与催化剂层贴合制备的膜电极几乎完全没有电池性能,其功率密度几乎为 0。由于检测设备难以捕捉到电流信号,极化曲线及功率密度都无法完成测试。而在催化层与 PUA 膜

之间引入 PFSA 保护层后,可以检测到明显的电流信号,其最大功率密度达到 54.72 mW/cm²。在没有 PFSA 保护的情况下,磷酸快速流失后导致了膜内氢键网络被破坏,质子传输通道被切断,无法形成电流。而在 PFSA 层的保护下,磷酸得到充分的保留,进而实现了电流的输出。

为了进一步考察 PFSA 层的磷酸锁定能力,对两种膜电极的磷酸流失性能进行了考察。采用在 60 ℃下的水溶液中浸泡膜电极的方法进行了加速测试,结果如表 4 所示。从表 4 可以看出,经过 2 h 的磷酸流失测试,浸泡无 PFSA 保护层膜电极的水溶液电导率从纯水的 2.531 μS/cm 提升到 1 803 μS/cm,而带有 PFSA 保护层的膜电极在 2 h 后溶液电导率仅为 315.4 μS/cm,是未保护的约 1/6。这是由于带有负电的 PFSA 层有效抑制了磷酸向其层内的扩散,从而将磷酸锁定在 PUA 膜内。上述结果表明,通过引入 PFSA 的保护层成功将磷酸锚定在膜内,保护磷酸形成的氢键网络不被破坏。

表 4 2 h 膜电极磷酸流失速率对比

Table 4 Comparison of phosphoric acid loss rates for membrane electrodes at 2 h

样品	浸泡水电导率/(μS·cm ⁻¹)	
	0 h	2 h
PUA 膜电极		1 803
PUA@PFSA 膜电极	2.351	315.4

3 结论

本研究成功设计并合成了一种基于多嵌段 PUA 的磷酸掺杂质子交换膜。由 BPA 和 MDI 聚合形成的刚性嵌段为膜提供机械强度,由 AEP 和 HDI 聚合形成的柔性嵌段所含的叔氨基则为磷酸掺杂提供位点。磷酸分子通过离子键与哌嗪环上的叔氨基结合,构建出丰富的氢键网络,从而实现高效的质子传导。芳香环的紧密堆积、氨基甲酸酯/脲基氢键以及磷酸物理交联三者协同作用保障了膜材料极低的氢气渗透系数。通过精确调控刚性嵌段与柔性嵌段的比例结构,并结合磷酸掺杂策略,有效突破了传统全氟磺酸质子交换膜长期存在的“质子电导率-氢气阻隔性能”难以兼顾的核心技术瓶颈。结构表征结果充分证实了目标聚合物的成功合成以及磷酸在膜内的均匀分布。性能测试结果表明,膜 PUA/PA8 在 80 ℃、98%相对湿度条件下测得了最高的质子电导率(351.4 mS/cm),且氢气渗透系数

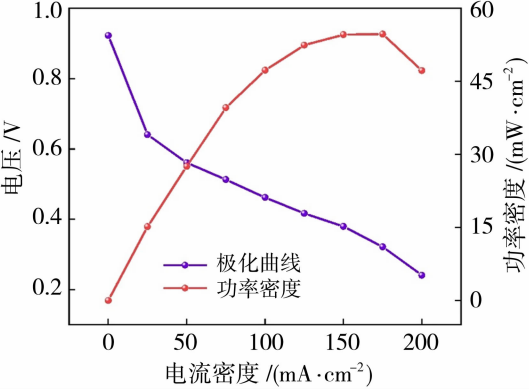


图 9 膜电极在 60 ℃、100%相对湿度下的极化曲线与功率密度

Fig. 9 Polarization curves and power density of the membrane electrode at 60 ℃ and 100% relative humidity

仅为 1.86 Barrer 的超低水平,成功实现了质子电导率与氢气阻隔性能的协同提升。进一步基于 PUA/PA 膜构建了燃料电池膜电极,采用 PFSA 保护策略有效降低了磷酸的流失,功率密度达到 54.72 mW/cm²。本研究开发的 PUA 质子交换膜兼具低成本、结构可设计性强及综合性能优异等特点,为质子交换膜电解水制氢及燃料电池领域提供了一种高性能、非氟化的新型膜材料,具有广阔的应用前景和可行技术路径。

参考文献:

- [1] Guan P, Jiang M, Li W, *et al.* Strategies for lowering hydrogen permeation in membranes for proton exchange membrane water electrolyzers and fuel cells[J]. *Adv Mater*, 2026, 38(4): e08400.
- [2] Carmo M, Fritz D L, Mergel J, *et al.* A comprehensive review on PEM water electrolysis[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2013, 38(12): 4901-4934.
- [3] Peighambaroust S J, Rowshanzamir S, Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2010, 35(17): 9349-9384.
- [4] Li T, Song X, Zhang Y, *et al.* Tailoring long-range ordered nanochannels in Nafion intercalated GO membrane for improved proton conduction[J]. *J Membr Sci*, 2025, 724: 123946.
- [5] Shiva Kumar S, Himabindu V. Hydrogen production by PEM water electrolysis — A review[J]. *Mater Sci Energy Technol*, 2019, 2(3): 442-454.
- [6] Kusoglu A, Weber A Z. New insights into perfluorinated sulfonic-acid ionomers[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(3): 987-1104.
- [7] Cohen L A, Weimer M S, Yim K, *et al.* How low can you go? nanoscale membranes for efficient water electrolysis[J]. *ACS Energy Lett*, 2024(9): 1624-1632.
- [8] Schuler T, Weber C C, Wrubel J A, *et al.* Ultrathin microporous transport layers; implications for low catalyst loadings, thin membranes, and high current density operation for proton exchange membrane electrolysis[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(7): 2302786.
- [9] Liu F, Miyatake K, Kim I S, *et al.* Universal fluorine-free proton exchange polymers for high-performance and durable fuel cells operable under severe conditions[J]. *Adv Mater*, 2026, 38(14): e20137.
- [10] Wang W, Tai G, Li Y, *et al.* Highly elastic, healable, and durable anhydrous high-temperature proton exchange membranes cross-linked with highly dense hydrogen bonds[J]. *Macromol Rapid Commun*, 2023, 44(8): e2300007.
- [11] Sun H, Bao J, Pan G, *et al.* Preparation and properties of polybenzimidazole proton exchange membranes with hydrogen bond-rich networks formed by branches[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2024, 81: 1192-1197.
- [12] Che Q, Feng F, Liu L, *et al.* Preparation of the multicomponent high temperature proton exchange membranes with layer by layer self-assembly technique[J]. *Fibers Polym*, 2018, 19(8): 1585-1595.
- [13] Jia T, Shen S, Xiao L, *et al.* Constructing multilayered membranes with layer-by-layer self-assembly technique based on graphene oxide for anhydrous proton exchange membranes[J]. *Eur Polym J*, 2020, 122: 109362.
- [14] Che Q, Fan H, Duan X, *et al.* Layer by layer self-assembly fabrication of high temperature proton exchange membrane based on ionic liquids and polymers[J]. *J Mol Liq*, 2018, 269: 666-674.
- [15] Akindoyo J O, Beg M D H, Ghazali S, *et al.* Polyurethane types, synthesis and applications — A review[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(115): 114453-114482.
- [16] Wang P, Peng J, Yin B, *et al.* Phosphoric acid-doped polybenzimidazole with a leaf-like three-layer porous structure as a high-temperature proton exchange membrane for fuel cells[J]. *J Mater Chem A*, 2021, 9(46): 26345-26353.
- [17] Li W, Liu W, Zhang J, *et al.* Porous proton exchange membrane with high stability and low hydrogen permeability realized by dense double skin layers constructed with amino tris (methylene phosphonic acid)[J]. *Adv Funct Mater*, 2023, 33(6): 2210036.
- [18] Wang X, Wang D, Wang S, *et al.* High-performance proton exchange membranes based on block polybenzimidazole and organic-inorganic fillers with a low acid doping level[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(2): 2553-2563.
- [19] 李甜甜. 基于氧化石墨烯与全氟磺酸纳纳米纤维的复合质子交换膜构筑及性能研究 [D]. 青岛:青岛大学, 2025.
- [20] Zhang X, Jiao C, Li X, *et al.* Zn ion-modulated polyamide membrane with enhanced facilitated transport effect for CO₂ separation[J]. *Sep Purif*

- Technol, 2022, 292: 121051.
- [21] Aili D, Henkensmeier D, Martin S, *et al.* Polybenzimidazole-based high-temperature polymer electrolyte membrane fuel cells: New insights and recent progress[J]. *Electrochem Energy Rev*, 2020, 3 (4): 793-845.
- [22] Freeman B D. Basis of permeability/selectivity tradeoff relations in polymeric gas separation membranes[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(2): 375-380.
- [23] Wu X, He G, Li X, *et al.* Improving proton conductivity of sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membranes at low humidity by semi-interpenetrating polymer networks preparation[J]. *J Power Sources*, 2014, 246: 482-490.
- [24] Wang S, Zhang D, Ma X, *et al.* Modifying ionic membranes with carbon dots enables direct production of high-purity hydrogen through water electrolysis[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13 (33): 39304-39310.
- [25] Du L, Yan X, He G, *et al.* SPEEK proton exchange membranes modified with silica sulfuric acid nanoparticles[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2012, 37 (16): 11853-11861.
- [26] Kim T, Sohn Y, Yoon I H, *et al.* Monolayer hexagonal boron nitride nanosheets as proton-conductive gas barriers for polymer electrolyte membrane water electrolysis[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2021, 4(9): 9104-9112.
- [27] Goo B H, Al Munsyr A Z, Choi O, *et al.* Sulfonated poly(ether sulfone)-coated and -blended nafion membranes with enhanced conductivity and reduced hydrogen permeability[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(11): 11418-11433.
- [28] Gao Z, Yin Z, Kong Y, *et al.* Robust and highly proton conductive COF composite membranes for fuel cell and electrochemical hydrogen compression[J]. *Chem Eng J*, 2024, 490: 151368.
- [29] Al Munsur A Z, Goo B H, Kim Y, *et al.* Nafion-based proton-exchange membranes built on cross-linked semi-interpenetrating polymer networks between poly(acrylic acid) and poly(vinyl alcohol)[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13 (24): 28188-28200.
- [30] Min K, Al Munsur A Z, Paek S Y, *et al.* Development of high-performance polymer electrolyte membranes through the application of quantum dot coatings to nafion membranes[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, 15(12): 15616-15624.
- [31] Non Y S, Jeong H Y, Yoon S J, *et al.* Multilayered hydrocarbon ionomer/PTFE composite electrolytes with enhanced performance for energy conversion devices[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2023, 48(13): 5288-5300.
- [32] Ahn S M, Park J E, Jang G Y, *et al.* Highly sulfonated aromatic graft polymer with very high proton conductivity and low hydrogen permeability for water electrolysis[J]. *ACS Energy Lett*, 2022, 7 (12): 4427-4435.

Structural design and performance study of high hydrogen barrier polyurethane-polyurea proton exchange membranes

ZHANG Gengchen^{1,2}, PANG Long², ZHANG Xiaoyan¹, JIANG Heqing²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China;

2. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

Abstract: Low hydrogen permeability coefficient of proton exchange membrane (PEM) is critical for ensuring operational safety and high energy efficiency. This paper proposed a novel phosphoric acid (PA)-doped block polyurethane-polyurea (PUA) proton exchange membrane, which exhibited excellent proton conductivity while significantly suppressing hydrogen permeation. The rigid block, copolymerized from bisphenol A (BPA) and methylene diphenyl diisocyanate (MDI), provided mechanical strength to the membrane, whereas the flexible block, polymerized from *N*-aminoethylpiperazine (AEP) and

(下转第 128 页)

- aliphaticaromatic polyimide films[J]. J Optoelectron Adv M, 2018, 20: 425-430.
- [25] Kai H, Izumi A, Hayakawa S, *et al.* Interchain ordering structure and main chain conformation analysis of thermal stability in vinyl-addition polynorbornene[J]. Polymer, 2022, 257: 125260.
- [26] 徐 浩,刘凌宇,刘清潭,等. 高通量自聚微孔聚酰亚胺富氧膜的制备[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 21-29.
- [27] Xu W, He X, Zhou Y, *et al.* Effect of diamine monomers with varied backbone structures on dielectric and other comprehensive properties of fluorinated polyimide films[J]. Polymers, 2025, 17(11): 1505.
- [28] Green D W, Perry R H. Perry's chemical engineers' handbook[M]. New York: McGraw-Hill Education, 2007:12.
- [29] Sang Y, Cao Y, Wang L, *et al.* N-rich porous organic polymers based on Schiff base reaction for CO₂ capture and mercury (II) adsorption[J]. J Colloid Interface Sci, 2021, 587: 121-130.

Simulation and experiment of gas separation performance of fluorinated polyimide

NING Wenchao¹, WANG Qiang¹, MA Cheng¹, MA Yinping¹,
WU Xian¹, WANG Yanshan², ZHANG Song²

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;
2. Shenghong Refining & Chemical (Lianyungang) Co., Ltd., Lianyungang 222248, China)

Abstract: Fluorinated polyimide films are of great significance for high-efficiency and low-energy carbon dioxide capture. In this work, an “experimental + simulation” approach was adopted to investigate the effect of the copolymerization ratio of hexafluorodianhydride (6FDA) and hexafluorodiamine (HFBAPP) on the properties of the membrane material, and its characterization and related performance were studied. The results showed that the di-anhydride-excess FPI-3 exhibited good thermal stability (glass transition temperature up to 262 °C), tensile properties, and gas permeability, with a CO₂ permeation rate of 2.963 0 Barrer, but showed poor separation performance for the CO₂/N₂ system. The ideally proportioned FPI-1 demonstrated performance lower than that of FPI-3 but better separation performance for the CO₂/N₂ system, with a selectivity of 16.54. The diamine-excess FPI-2 performed lower than FPI-1 in all aspects. The gas permeation process in the membrane was simulated using MATLAB code, which further validated the excellent gas permeation performance of FPI-3.

Key words: fluorinated polyimide; gas separation; monomer ratio; molecular simulation; solution-diffusion mechanism

(上接第 119 页)

hexamethylene diisocyanate (HDI), contained abundant tertiary amine functional groups serving as the primary doping sites for PA. The proposed PUA membrane achieved a maximum proton conductivity of 351.4 mS/cm at 80 °C and 98% relative humidity, and a hydrogen permeability coefficient of only 1.86 Barrer. Furthermore, fuel cell membrane electrode assemblies were fabricated by introducing PFSA protective layers on both sides of the PUA membrane, achieving a power density of 54.72 mW/cm². Owing to the low monomer cost, facile synthesis route, and mature membrane fabrication process of this PUA material, this study offers a new design pathway for the industrial scale-up of high-performance, low-cost proton exchange membranes.

Key words: polyurethane; proton exchange membrane; hydrogen barrier; proton conduction