

羧酸基功能材料在质子传导中的研究进展与展望

仇鹏飞

兰州交通大学化学化工学院, 甘肃 兰州

收稿日期: 2026年3月28日; 录用日期: 2026年4月23日; 发布日期: 2026年4月28日

摘要

质子传导材料作为质子交换膜燃料电池(PEMFCs)的关键核心组件,在推动清洁能源发展方面具有重要的战略地位。本文聚焦于羧酸基功能材料,该类材料凭借其独特的结构可设计性、丰富的氢键网络以及可调控的酸性位点,已成为质子传导领域的研究热点,主要涵盖金属有机框架(MOFs)、共价有机框架(COFs)和氢键有机框架(HOFs)等晶态多孔材料。其中,羧酸基团既可提供质子源,又能通过其氧原子构建连续的氢键网络,协同促进质子传输,其机制主要涉及Grotthuss机制和Vehicle机制。目前,部分材料的质子传导率已接近或达到商业Nafion膜的水平。然而,该领域仍面临三大核心挑战:材料的长期稳定性有待提升,低湿度条件下的传导性能尚需突破,以及结构与性能之间的构效关系亟待深入阐明。本文系统综述了羧酸基功能材料在质子传导领域的研究进展,并展望了其未来发展方向,以期新型高性能质子传导材料的设计与应用提供参考。

关键词

质子传导, 金属有机框架, 共价有机框架, 氢键有机框架, 燃料电池

Research Progress and Future Prospects of Carboxylic Acid-Based Functional Materials in Proton Conduction

Pengfei Qiu

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu

Received: March 28, 2026; accepted: April 23, 2026; published: April 28, 2026

Abstract

Proton-conducting materials, as key components of proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs), play a strategically important role in advancing clean energy development. This review focuses on carboxylate-based functional materials, which have emerged as a research hotspot in the field of proton conduction owing to their unique structural designability, rich hydrogen-bonding networks, and tunable acidic sites. These materials primarily encompass crystalline porous frameworks such as metal-organic frameworks (MOFs), covalent organic frameworks (COFs), and hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs). The carboxyl groups not only serve as proton sources but also construct continuous hydrogen-bonding networks through their oxygen atoms, synergistically facilitating proton transport predominantly via the Grothuss and Vehicle mechanisms. To date, the proton conductivity of some materials has approached or even reached that of the commercial Nafion membrane. However, the field still faces three core challenges: improving the long-term stability of materials, enhancing proton conduction performance under low-humidity conditions, and elucidating the underlying structure-property relationships. This review systematically summarizes the research progress of carboxylate-based functional materials in proton conduction and outlines future development directions, aiming to provide a reference for the design and application of novel high-performance proton-conducting materials.

Keywords

Proton Conduction, Metal-Organic Frameworks (MOFs), Covalent Organic Frameworks (COFs), Hydrogen-Bonded Organic Frameworks (HOFs), Fuel Cells

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在能源转型与环境保护的双重驱动下，清洁能源技术的发展步伐显著加快[1]。其中，质子交换膜燃料电池(PEMFCs)凭借其将氢能直接高效转化为电能、且唯一副产物为水的突出优势，成为解决全球能源与环境挑战的关键技术之一[2] [3]。质子传导材料作为 PEMFCs 的核心部件，其功能具有双重性[4]：一方面，它作为质子传输介质，保障电荷的快速、定向迁移；另一方面，它作为物理屏障，将阳极燃料与阴极氧化剂严格分隔，确保电池安全高效运行。因此，质子传导材料的性能是决定 PEMFCs 能量转换效率、长期稳定性及服役寿命的关键瓶颈[5]。为突破此瓶颈，理想的质子传导材料需满足一系列综合性能指标。具体而言，高质子传导率(通常要求高于 10^{-2} S/cm)是确保高功率密度的前提[6]；优异的化学与热稳定性是其在复杂电化学环境中长期服役的保障；良好的机械强度是维持膜电极结构完整的基础；而合理的成本效益则是其走向商业化应用的最终考量。当前，围绕上述标准开发新型质子传导材料，已成为推动 PEMFCs 技术进步和产业化进程的核心课题。

羧酸基功能材料因其独特的结构特征，在质子传导领域中展现出显著优势[7]。羧酸基团(-COOH)兼具双重功能：其酸性质子可作为质子源，而羰基氧原子可作为氢键受体，两者协同作用，有利于构建连续的氢键网络，从而为质子传递提供低能垒通路[8]。基于羧酸基构筑的功能材料主要包括金属有机框架(MOFs)、共价有机框架(COFs)和氢键有机框架(HOFs)三大类[9]。这类晶态多孔材料一方面继承了高比表面积和结构可设计性的优点，另一方面因羧酸基团的引入而获得了增强的质子传导能力。与传统 Nafion

膜等聚合物电解质相比, 羧酸基晶态材料具有高度有序的晶体结构和可原子级精确调控的孔道环境[10][11], 这使其成为探究质子传导微观机制、实现性能定向优化的理想模型体系。

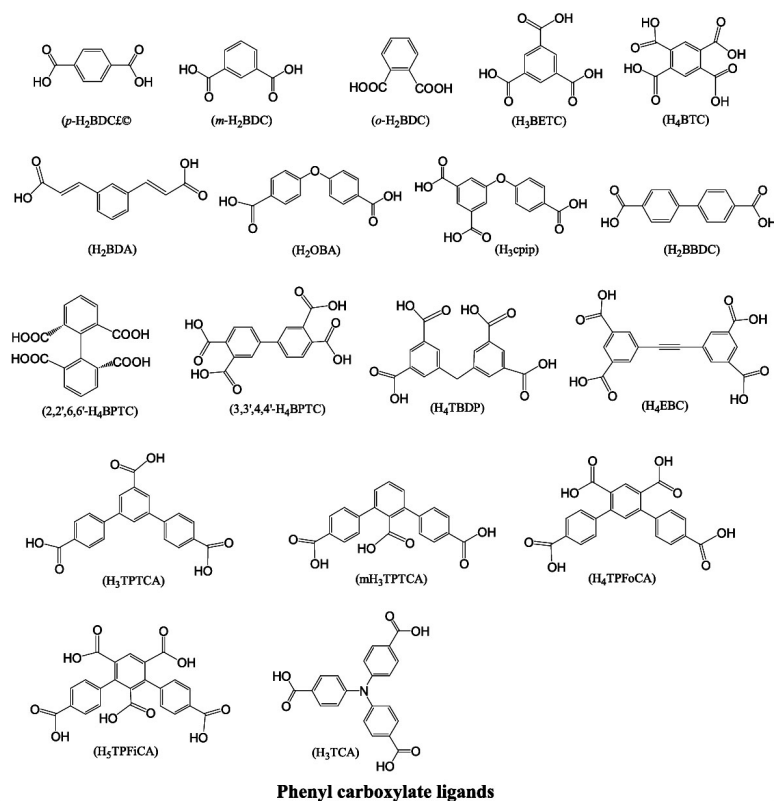
本文旨在全面综述羧酸基功能材料在质子传导领域的研究现状与前沿动态, 聚焦其结构特征、质子传导机制、性能优化策略及代表性应用。通过对 MOFs、COFs 和 HOFs 三类材料的系统梳理与对比分析, 深入探讨该领域当前面临的核心挑战, 并展望未来的发展方向, 以期为新型高效质子传导材料的理性设计与应用探索提供理论依据和思路借鉴。

2. 羧酸基功能材料的结构特征与质子传导优势

2.1. 羧酸基金属有机框架(MOFs)

羧酸基金属有机框架(MOFs)是一类由羧酸配体与金属离子/簇通过配位键连接而成的晶态多孔材料。其结构多样性的核心在于合成模块的可选择性: 金属节点的变更(如 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 等)可调控配位几何与骨架稳定性, 而羧酸配体的设计如图 1 所示(如对苯二甲酸、均苯三甲酸、联苯二甲酸等)则可精确调节孔道尺寸、形状及化学微环境。

羧酸基 MOFs 在质子传导领域的优势源于其多层次的质子传输路径设计。其一, 骨架中未配位的游离羧基可作为本征质子源, 提供质子载流子; 其二, 羧酸氧原子可与配位水、客体水分子或其他官能团形成致密氢键网络, 为 Grotthuss 机制主导的质子跳跃提供连续通路; 其三, MOFs 的孔道可作为纳米反应器, 封装水、咪唑、三唑等质子载体, 通过 Vehicle 机制协同提升传导性能。在稳定性方面, Zr 基和 Hf 基羧酸 MOFs 因金属-氧键的高键能而表现出优异的水热稳定性, 如 UiO-66-COOH-Hf 系列在高温高湿条件下仍能维持骨架完整。李纲课题组的综述对羧酸类 MOFs 进行了系统分类, 并指出芳香族羧酸 MOFs 因其结构稳定性和易于功能化修饰的特点, 在质子传导研究中受到广泛关注[12]。



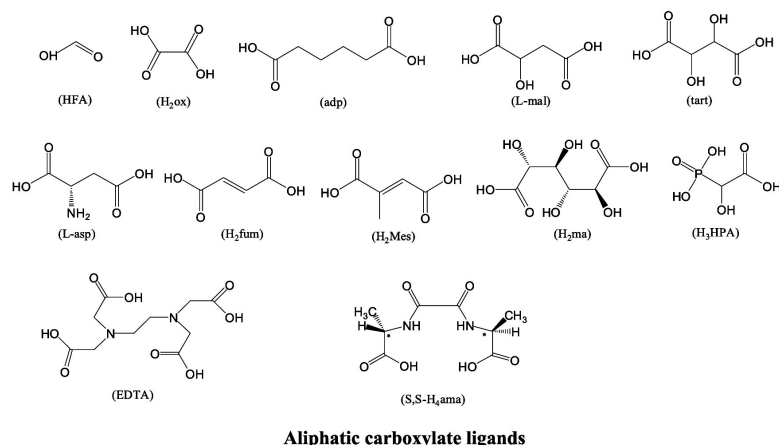


Figure 1. Structural schematic diagram of some carboxylic acid ligands. (Reproduced with permission [12] copyright 2026 Elsevier)

图 1. 用于构筑质子传导材料的羧酸配体结构汇总。(经许可转载自[12]。版权所有 2020 爱思唯尔出版社)

2.2. 羧基共价有机框架(COFs)

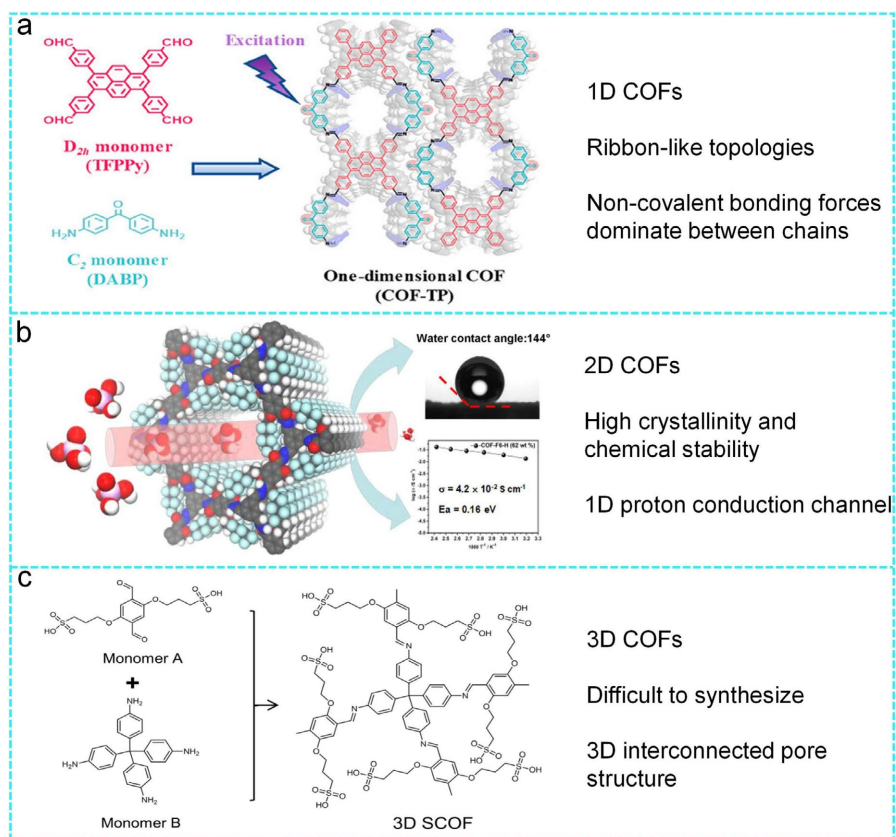


Figure 2. (a) Synthesis of the 1D COF-TP by the covalent interaction of TFPPy and DABP. (b) Proton conduction in 2D COFs. (c) Schematic representation of the synthesis of 3D SCOF via imine condensation (Reproduced with permission [13] copyright 2026 Elsevier)

图 2. (a) 通过 TFPPy 和 DABP 的共价相互作用合成一维共价有机框架(COF-TP)。(b) 二维共价有机框架(COFs)中的质子传导。(c) 通过亚胺缩合合成三维超分子共价有机框架(3D SCOF)的示意图(经许可转载自[13]，版权所有 2026 年爱思唯尔出版社)

羧酸基共价有机框架(COFs)是由有机构筑单元通过共价键连接形成的晶态多孔聚合物。由于完全由 C、H、O、N 等轻质元素通过强共价键构成, COFs 相较于 MOFs 具有更优异的化学稳定性和热稳定性, 这为在苛刻条件下的质子传导应用奠定了基础。

在质子传导方面, 羧酸基 COFs 的优势主要体现在其骨架可功能化设计。如图 2 所示, 通过将羧酸、磺酸等酸性基团共价引入骨架, 可有效增加质子载流子密度, 提升本征传导性能[13]。李金丽等采用预组装策略成功制备了致密羧基功能化的 COOH-COF-1 和 COOH-COF-2, 其中 COOH-COF-2 在 80°C 和 98% 相对湿度下的质子传导率达到 2.6×10^{-3} S/cm, 创下当时酸性 COFs 的最高记录[14]。机理研究表明, 羧酸基团的双重作用至关重要: 一方面增强骨架亲水性, 促进水分子吸附并形成连续氢键网络; 另一方面调控骨架电荷分布, 诱导内建电场形成, 从而协同加速质子迁移。除质子传导外, 羧酸基 COFs 在离子选择性传输方面也展现出独特优势。中国科学院青岛生物能源与过程研究所的研究团队通过界面法构筑了羧基官能化的非晶态 COF 膜(TpPa-TMC/PES), 利用羧酸基团构建的氢键网络实现了质子/金属离子选择性比高达 10^4 , 在湿法冶金废酸回收和渗透发电等新兴领域显示出广阔应用前景[15]。

3. 质子传导机制

3.1. Grotthuss 机制(质子跳跃)

Grotthuss 机制, 亦称质子跳跃机制, 是描述质子通过氢键网络进行快速传递的核心理论之一。在该机制中, 质子并非以自由离子形式独立扩散, 而是通过氢键的断裂与重组, 在相邻的质子受体(如水分子、羧酸氧原子、咪唑氮原子等)之间实现“跳跃”传递, 同时伴随载体分子的取向重排和氢键网络的动态重构。该机制对氢键网络的连续性和有序性具有高度依赖性, 因此质子受体的空间排布和氢键强度直接影响质子传输的动力学行为。

羧酸基功能材料凭借其本征的氢键网络结构, 为 Grotthuss 机制的高效运行提供了理想平台。以羧酸 MOFs 为例, 骨架中的羧基氧原子、配位水分子以及孔道中吸附的自由水可协同构建三维连通的氢键网络, 使质子能够以较低的活化能(通常 < 0.4 eV)沿氢键链快速传导[16]。这一活化能范围显著低于 Vehicle 机制的典型值, 可作为区分两种传导机制的重要判据, 也为理解材料结构与质子传输性能之间的构效关系提供了理论依据。

3.2. Vehicle 机制(质子载体迁移)

Vehicle 机制是质子传导的另一重要途径, 其核心在于质子通过与可移动载体分子(如 H_3O^+ 、 NH_4^+ 、咪唑等)结合, 形成带电复合物种, 并随载体分子的扩散而实现整体迁移。与 Grotthuss 机制相比, Vehicle 机制的活化能通常较高(> 0.4 eV), 且传导速率受限于载体分子在孔道中的扩散能力以及孔道结构的几何与化学约束[16]。

在羧酸基功能材料中, 两种传导机制往往并非相互排斥, 而是共存并协同作用, 其相对贡献受环境条件特别是湿度的显著影响。在高湿度条件下, 水分子兼具双重功能: 一方面作为质子载体参与 Vehicle 机制, 另一方面通过形成连续氢键网络支持 Grotthuss 机制, 两种机制并行贡献于高效质子传导。随着湿度降低, 水分子减少导致 Grotthuss 机制逐渐受限, 此时质子传导更多地依赖骨架中羧酸基团提供的本征质子和孔道中残留载体分子的迁移。因此, 深入理解两种机制在不同湿度下的协同演化规律, 对于指导羧酸基材料在宽湿度范围内的性能优化具有重要理论价值和实际意义。

3.3. 结构 - 机制相关性

材料的微观结构参数是决定质子传导机制选择与传导效率的核心因素。孔径大小及其维度约束调控

着客体分子的扩散动力学，直接影响 Vehicle 机制的贡献权重；孔道表面的亲疏水性决定了水分子等质子载体的吸附行为，进而影响氢键网络的构建与稳定性；酸性位点的密度与强度则控制着质子载流子的供给能力，为两种传导机制提供物质基础；而氢键网络的连通性、有序性及强度则是 Grotthuss 机制能否高效运行的结构前提。

羧酸基功能材料为理解上述结构 - 机制相关性提供了理想的模型体系。周口师范学院的研究表明，具有更高密度游离羧基的 Hf-MOF (UiO-66-(COOH)₂-Hf)其质子传导率约为羧基含量较低的 UiO-66-COOH-Hf 的两倍，这一增强效应归因于游离羧基的双重功能——既增加质子源浓度，又强化氢键网络的连通性 [17]。在多金属氧酸盐基 MOFs 体系中，类似的结构 - 性能关联同样得到证实：未配位羧基数量的差异可导致质子传导率相差约 3 倍。这些研究结果清晰地揭示了羧基密度与质子传导性能之间的正相关关系，也为通过分子层面的结构设计来定向调控质子传导机制、优化传导性能提供了重要的理论依据和实践指导。

4. 典型羧酸基功能材料在质子传导中的应用进展

MOFs、COFs 和 HOFs 作为三类典型的结晶多孔材料，在羧酸基功能材料的质子传导研究中各具特色且互为补充。为便于从整体上把握该类材料的发展历程与演进趋势，如图 3 所示，以时间轴的形式归纳了结晶多孔材料作为刺激响应型质子导体的关键研究节点 [18]。从早期 MOFs 中通过客体分子调控质子传导的探索，到 COFs 中利用稳定共价骨架实现高效传导，再到 HOFs 中基于可逆氢键构建智能响应体系，三类材料在刺激响应性(如湿度、温度、光、电场等)方面展现出各自独特的优势，并在发展中相互借鉴、协同推进。这一发展背景为后续深入理解羧酸基 MOFs、COFs 和 HOFs 各自的结构优势与性能局限提供了宏观视角。

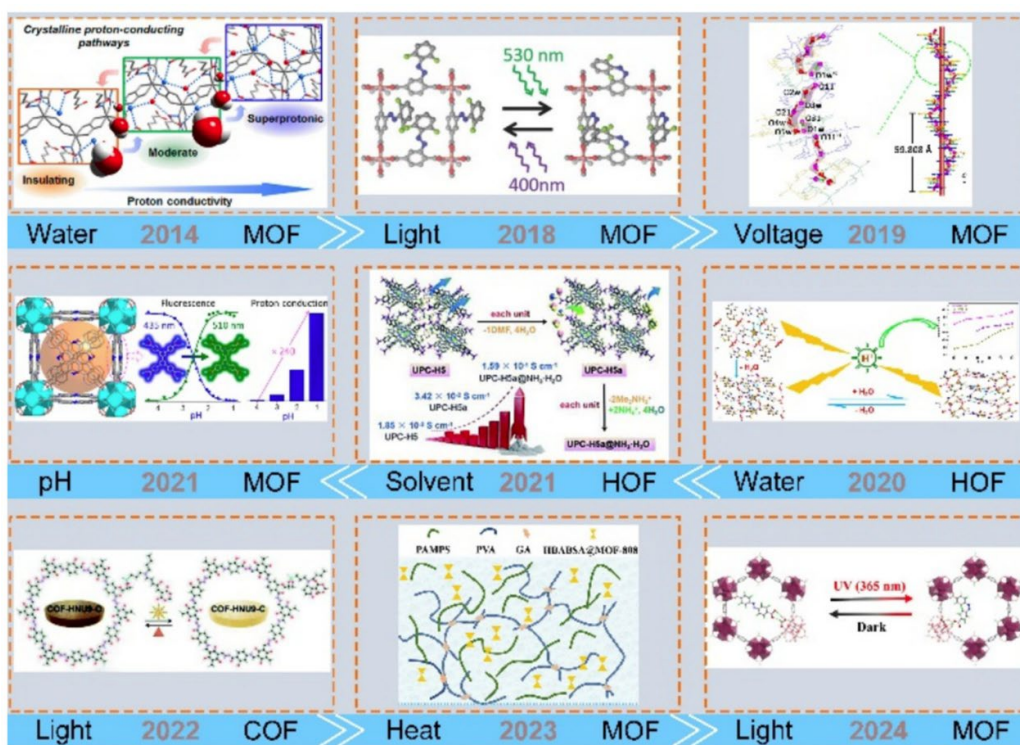


Figure 3. The development of research on crystalline porous materials as stimuli-responsive proton conductors (Reproduced with permission [18] copyright 2025 Elsevier)

图 3. 结晶多孔材料作为刺激响应型质子导体的研究进展(经许可转载[18], 版权所有 2025 年爱思唯尔出版社)

4.1. 羧基金属有机框架(MOFs)

Zr 基和 Hf 基羧酸 MOFs 因其优异的稳定性而成为质子传导领域的研究热点。以 UiO-66 结构为代表的 Zr-MOFs 和 Hf-MOFs 在高温高湿条件下展现出优异的质子传导性能。例如, 刘瑞兰等报道的两种羧基功能化 Hf-MOFs (UiO-66-COOH-Hf 和 UiO-66-(COOH)₂-Hf) 在 100°C 和 98% 相对湿度下质子传导率分别达到 2.83×10^{-3} S/cm 和 4.35×10^{-3} S/cm, 且研究发现游离羧基数量与传导率呈显著正相关, 揭示了羧基密度对质子传导性能的关键调控作用[17]。此外, 通过向 MOFs 孔道中引入磷酸、咪唑等质子载体分子, 可实现在无水或低湿度条件下的高效质子传导, 这类材料在中温燃料电池(工作温度 > 100°C) 中具有重要应用潜力, 能够克服水介导材料在高温下传导率下降的局限[19]。李纲课题组的综述系统介绍了羧酸类 MOFs 在燃料电池领域的应用探索, 强调了客体封装与骨架功能化协同策略的重要性[12]。

4.2. 羧基共价有机框架(COFs)

COFs 因其共价键连接方式而具有本征化学稳定性, 亚胺连接的 COFs 在酸碱条件下均能保持结构完整, 是理想的质子交换膜材料。通过引入羧酸、磺酸、咪唑等官能团修饰的 COFs 展现出优异的质子传导性能。冯霄团队的综述强调了理论模拟与实验相结合在解析传导机制中的重要作用[16]。在应用层面, 通过将 COFs 与聚合物复合或直接成膜, 可获得兼具高传导率和良好机械性能的材料。Sahoo 等系统总结了晶态质子导体在膜电极组件(MEA) 中的研究进展, 指出截至 2025 年仅 32 例 COFs 通过 MEA 验证了其在 H₂/O₂ 燃料电池中的实际潜力。如图 4 所示, 其中, BD(SO₃H)₂/PTFE 复合膜在 80°C 下功率密度达 1195.3 mW·cm⁻², Am-COF-3-SO₃H/Nafion 膜在 105°C 下达 1870 mW cm⁻², IPC-COF 膜在 35% 低湿度下仍可实现 0.93 W·cm⁻² [20]。这些研究充分展示了 COFs 基质子交换膜在燃料电池中的应用前景。

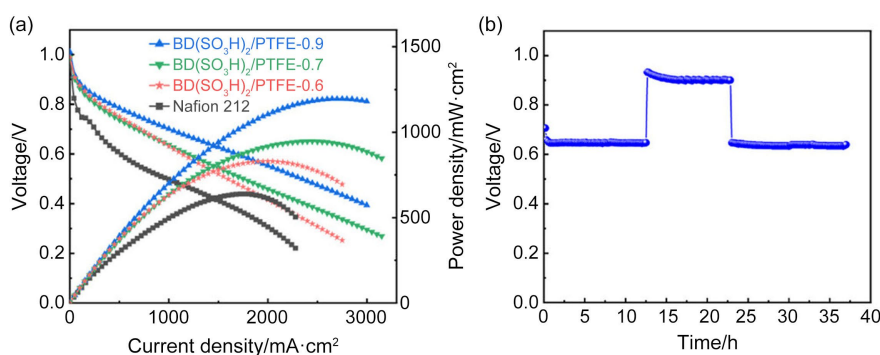


Figure 4. (a) Fuel cell performance analysis of BD(SO₃H)₂/PTFE COF composite membrane at 80°C and 100% RH, (b) Durability performance analysis of BD(SO₃H)₂/PTFE-0.9 COF MEA (Reproduced with permission [20] copyright 2025 Wiley)

图 4. (a) BD(SO₃H)₂/PTFE COF 复合膜在 80°C 和 100% 相对湿度下的燃料电池性能分析; (b) BD(SO₃H)₂/PTFE-0.9 COF MEA 的耐久性性能分析(经许可转载[20], 版权所有 2025 年威立出版社)。

4.3. 羧基氢键有机框架(HOFs)

金属化 HOFs 过去二十年在结构演进与功能修饰方面的重要里程碑[21], 如图 5 所示。HOFs 的本征氢键网络为其质子传导提供了天然优势, 通过精确调控氢键的类型和强度可显著提升传导性能。郑州大学团队报道的二维酸碱 HOF 纳米片, 通过将氢键类型从 -COOH...-COOH 调控为 -COOH...-NH₂, 使水平方向质子传导率达到 323.2 mS/cm; 将其组装成层状膜后, 垂直方向传导率在 85°C 和 100% 相对湿度下达到 156.2 mS/cm, 与商业化 Nafion 膜性能相当。针对早期 HOFs 稳定性不足的局限, 研究者通过引入多重氢键、 π - π 堆积和疏水相互作用等协同稳定策略, 显著提升了材料的水热稳定性。HOF-SZU-1 在电化学测试后仍能保持结构完整, 表现出优异的结构稳定性, 为 HOFs 的实际应用奠定了基础。

4.4. 羧酸基 MOFs、COFs 与 HOFs 的综合性能对比

三类羧酸基晶态多孔材料在质子传导应用中各具优势与局限。表 1 从质子传导性能、稳定性、可加工性及成本效益等关键维度对其进行了系统比较。

Table 1. Comprehensive comparison of proton conduction performance of carboxylate-based MOFs, COFs, and HOFs
表 1. 羧酸基 MOFs、COFs 与 HOFs 质子传导性能综合对比

对比维度	羧酸基 MOFs	羧酸基 COFs	羧酸基 HOFs
质子传导率 (高湿度)	优异, 可达 10^{-1} S/cm 量级(如 UiO-66-(COOH) ₂ -Hf 达 4.35×10^{-3} S/cm [17])	优异, 部分材料已接近或超越 Nafion (如 BD(SO ₃ H) ₂ /PTFE 复合膜达 2.5×10^{-1} S/cm [20])	良好, 二维 HOF 纳米片垂直传导率达 156.2 mS/cm, 与 Nafion 相当[16]
质子传导率 (低湿度/无水)	通过客体封装(咪唑、磷酸)可实现无水传导(如 ZrP 材料在 180°C 无水下达 1.45×10^{-3} S/cm [19])	本征酸性基团提供低湿度传导能力 (Am-COF-3-SO ₃ H 膜在 35%低湿度下功率密度达 0.93 W/cm ² [20])	依赖水分子介导, 低湿度下传导率显著下降
水热稳定性	Zr/Hf 基 MOFs 表现优异(UiO-66 系列在高温高湿下结构完整[17]); 部分 MOFs 在水溶液中易水解	优异(亚胺连接 COFs 在酸碱条件下保持结构完整[13])	早期 HOFs 稳定性差, 通过多重氢键、 π - π 堆积等策略后显著提升(HOF-SZU-1 耐水耐酸碱 [22])
化学稳定性	对 pH 敏感, 部分在强酸/碱中分解	优异, 耐受强酸强碱及有机溶剂	依赖氢键强度, 金属化策略可增强稳定性[21]
结构设计性	极高(金属节点 + 配体双变量调控)	高(拓扑结构 + 官能团化)	中等(氢键网络调控)
合成成本	中等偏高(贵金属、溶剂热合成)	中等(有机配体合成)	较低(室温溶液法、自组装)
成膜性与加工性	较差, 需与聚合物复合(如 Aquivion、Nafion)制备复合膜[20]	可制备自支撑膜(IPC-COF 膜[20])或复合膜	二维 HOF 纳米片可组装成层状膜, 兼具传导性与机械强度[23]
代表性应用	燃料电池、传感器	燃料电池质子交换膜、离子选择性分离膜[15]	燃料电池、质子交换膜
主要优势	结构高度可调、功能化位点丰富	化学稳定性突出、可自支撑成膜	本征氢键网络、溶液可加工性
主要局限	长期稳定性、加工性	合成条件苛刻、成本较高	稳定性仍需提升

5. 结论

羧酸基功能材料中, 羧酸基团兼具质子给体与氢键受体的双重功能, 为构建高效质子传输通道提供了独特基础。三类材料对羧酸基团的利用各有侧重: MOFs 中游离羧基可直接贡献质子, 与客体分子协同实现无水传导; COFs 将羧基锚定于共价骨架, 在保持结构稳定的同时实现高燃料电池输出功率; HOFs 依赖羧基间氢键形成本征质子通道, 金属化策略正逐步解决其稳定性问题。目前, 部分羧酸基材料的质子电导率已达到或超过 Nafion 膜。

从实验室走向应用仍面临三个核心问题: 一是稳定性与羧基活性的平衡。MOFs 配位键易水解、COFs 亚胺键在强酸中断裂、HOFs 氢键网络易解离, 均削弱羧基功能。需发展 Zr/Hf 惰性金属 MOFs、烯炔/唑啉连接 COFs 及金属化 HOFs, 在稳定骨架的同时维持羧基活性。二是低湿环境下羧基解离效率低。解决路径包括: 疏水孔道中封装咪唑/磷酸等外源性载体, 以 Vehicle 机制实现无水传导; 或在 COFs 骨架中引入高密度磺酸基, 利用其强解离能力接力供质子。三是羧基动态行为缺乏原位表征。需借助固态核磁、准弹性中子散射、同步辐射 XAS 等技术, 实时追踪质子传导过程中羧基及相关结构单元的演化。

未来研究可从以下方向深入: (1) 配体工程: 设计全氟羧酸、磺化羧酸、三唑羧酸等强酸性或多齿配

体, 从源头增强质子供给与骨架刚性。(2) 多组分复合: 构建 MOF-on-COF、HOF@MOF 等复合材料, 融合 MOF 的可调性、COF 的稳定性与 HOF 的溶液加工性。(3) 实用化膜设计: 发展羧酸 COFs 自支撑超薄膜或二维 HOF 纳米片组装膜, 降低厚度、减少欧姆极化。(4) 数据驱动筛选: 建立羧酸类材料传导性能数据库, 结合高通量计算与机器学习, 预测兼具最优氢键网络与质子解离能力的候选结构。

参考文献

- [1] Panait, M., Gabor, M.R., Ionescu, R. and Confetto, M.G. (2026) Renewable Energy—The Engine of the Journey to the Low Carbon Economy. A Socio-Economic Perspective for European Union Countries. *Renewable Energy*, **263**, Article ID: 125437. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2026.125437>
- [2] Navinkumar, T.M. and Bharatiraja, C. (2025) Sustainable Hydrogen Energy Fuel Cell Electric Vehicles: A Critical Review of System Components and Innovative Development Recommendations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **215**, Article ID: 115601. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2025.115601>
- [3] Husain, A., Gunnasegaran, P., Danish, M., Lee, D. and Jo, W. (2026) Next-Generation Fuel Cell Technologies Empowered by Covalent Organic Frameworks-Based Materials: A Review on Emerging Potential of COFs for Functional Membranes and Catalytic Advancements. *Coordination Chemistry Reviews*, **555**, Article ID: 217669. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2026.217669>
- [4] Liu, J., Li, J., Bai, J., Jin, Z., Ge, J., Liu, C., *et al.* (2023) Optimizing Proton Exchange Membrane Fuel Cell Performance at Low-Humidity via Constructing Additional Anodic Water-Retaining Membrane Layer Containing Sulfonated Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Power Sources*, **557**, Article ID: 232526. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.232526>
- [5] Al Shaikh, R., Al-Othman, A., Nancarrow, P., Tawalbeh, M. and Shamayleh, A. (2026) MXene-Based Materials for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Applications. *Cell Reports Physical Science*, **7**, Article ID: 103053. <https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2025.103053>
- [6] Liu, M., Zhou, S., Hu, J., Chen, Y., Tong, L., Liu, S., *et al.* (2025) Synergistic Enhancement of Proton Conductivity in Proton Exchange Membranes via Acid-Base Cross-Linked Dual Proton Channels. *ACS Applied Polymer Materials*, **7**, 17087-17099. <https://doi.org/10.1021/acsapm.5c03930>
- [7] Yu, L., Gao, H., Zhang, F. and Zhang, X. (2026) Chelate Anchoring at Open Sites of Zirconium-Oxo Cluster by Bifunctional Carboxyl-Sulfonyl Ligand Enhancing Stability and Proton Conductivity in MOF Fibrous Membrane. *Advanced Functional Materials*. <https://doi.org/10.1002/adfm.74451>
- [8] Yang, X., Gottuso, A., Wang, Y., Liu, Y., Zhan, G., Zhou, B., *et al.* (2026) Intramolecular Hydrogen Bond Engineering of Covalent Organic Frameworks Accelerates Proton Transfer for Efficient H₂O₂ Electrosynthesis. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, **389**, Article ID: 126573. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2026.126573>
- [9] K., H.K., Asheen Britto, O., Thamizharasan, M., Arthanareeswaran, G. and Viswanathan, M.R. (2026) Organic Framework Membranes for Electrochemical Energy Storage: Structure-Property Insights. *Materials Chemistry Frontiers*, **10**, 184-205. <https://doi.org/10.1039/d5qm00798d>
- [10] Wu, W., Li, B., Wang, M., Cai, J., Andra, S., Lun, H., *et al.* (2023) Controllable Synthesis and Ultrahigh Anisotropic Single-Crystal Proton Conduction of a Hydrogen-Bonded Organic Framework. *Chemistry of Materials*, **35**, 6549-6556. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01669>
- [11] Suzuki, S., Tanaka, K., Nishikawa, K., Suzuki, H., Oshima, A. and Fujiyoshi, Y. (2023) Structural Basis of Hydroxycarboxylic Acid Receptor Signaling Mechanisms through Ligand Binding. *Nature Communications*, **14**, Article No. 5899. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-41650-7>
- [12] Xie, X., Yang, Y., Dou, B., Li, Z. and Li, G. (2020) Proton Conductive Carboxylate-Based Metal-Organic Frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, **403**, Article ID: 213100. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213100>
- [13] Xie, C., Yang, J., Li, Y., Li, Z., Fan, W., Wang, R., *et al.* (2026) Regulation of Proton Conduction Pathways in Covalent Organic Frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*, **552**, Article ID: 217557. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.217557>
- [14] Li, J., Wang, J., Shui, F., Yi, M., Zhang, Z., Liu, X., *et al.* (2023) Superhigh Intrinsic Proton Conductivity in Densely Carboxylic Covalent Organic Framework. *Chinese Chemical Letters*, **34**, Article ID: 107917. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2022.107917>
- [15] Jian, M., Ding, X., Li, Q., Zhao, Y., Wang, B., Yang, L., *et al.* (2025) Artificial Proton Channel Membrane with Self-Amplified Selectivity for Simultaneous Waste Acid Recovery and Power Generation. *ACS Nano*, **19**, 16405-16414. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.4c16985>
- [16] Li, C., Yu, J. and Feng, X. (2025) Research Progress of Covalent Organic Frameworks as Proton Conductors. *Acta*

-
- Chimica Sinica*, **83**, 1223-1236. <https://doi.org/10.6023/a25060218>
- [17] Liu, R., Ren, H., Zhao, S., Lin, D., Cheng, K., Li, G., *et al.* (2025) Inherent Ultrahigh Proton Conductivity of Two Highly Stable COOH-Functionalized Hafnium-Based Metal-Organic Frameworks. *Inorganic Chemistry*, **64**, 1183-1192. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c04935>
- [18] Li, X., Liu, D., Jia, J., Chen, B. and Gao, J. (2025) Stimuli-Responsive Proton Conduction in Crystalline Porous Materials. *Coordination Chemistry Reviews*, **544**, Article ID: 216953. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2025.216953>
- [19] Gui, D., Dai, X., Tao, Z., Zheng, T., Wang, X., Silver, M.A., *et al.* (2018) Unique Proton Transportation Pathway in a Robust Inorganic Coordination Polymer Leading to Intrinsically High and Sustainable Anhydrous Proton Conductivity. *Journal of the American Chemical Society*, **140**, 6146-6155. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b02598>
- [20] Sahoo, R., Pramanik, B. and Das, M.C. (2025) Construction of Membrane Electrode Assembly (MEA—The Heart of Fuel Cells) with Proton Conducting MOFs/CPs, COFs, HOFs and POMs. *Advanced Energy Materials*, **15**, Article ID: 2501491. <https://doi.org/10.1002/aenm.202501491>
- [21] He, X., Gu, H., Cen, H., Huang, Y., Zhu, J., Wang, W., *et al.* (2026) Metallized Hydrogen-Bonded Frameworks: From Strategic Construction to Functional Applications. *Coordination Chemistry Reviews*, **558**, Article ID: 217769. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2026.217769>
- [22] Du, J., Xu, Z., Shi, Z., Ji, N., Li, M. and Li, G. (2025) A Crystalline Imidazole-Carboxylic Acid-Based Hydrogen-Bonded Organic Framework with High Proton Conductivity. *Journal of Solid State Chemistry*, **342**, Article ID: 125109. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2024.125109>
- [23] Wang, C., Yang, Z., Wu, W., Chen, C., Li, Y., Zhang, R., *et al.* (2024) Two-Dimensional Acid-Base Hydrogen-Bonded Organic Framework toward a Highly Conductive Proton Exchange Membrane. *Chemistry of Materials*, **36**, 8255-8263. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c01043>