

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.07.001

聚乙烯醇改性聚苯醚阴离子交换膜的制备及性能

金怀洋,程向泽,陈继钦,朱希,沈春晖

(武汉理工大学材料科学与工程学院,武汉 430070)

摘要:通过化学反应将不同比例聚乙烯醇(PVAL)引入到咪唑化聚苯醚体系中,采用溶液浇注法制备相应的阴离子交换膜。对复合膜的红外和X射线衍射表征发现,PVAL是以化学键合的方式引入膜中且PVAL的引入对复合膜中硅烷的水解交联几乎没有影响。观察复合膜的微观形貌发现膜断面的微观结构都十分致密,无孔洞或相分离的现象。热稳定性分析结果表明,复合膜有较好的热稳定性。离子电导率测试表明,该膜离子电导率随着PVAL含量的增加而有一定的减小,随着温度升高而增大。在相同碱性环境下,PVAL改性后阴离子交换膜离子电导率的下降率可减少6%,表明其耐碱性能得到提升,可以满足高温高碱环境下燃料电池的运行要求。

关键词:聚乙烯醇;咪唑化;聚苯醚;阴离子交换膜

中图分类号: TM911.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)07-0001-06

Preparation and Properties of Polyvinyl Alcohol Modified Imidazolium Polyphenylene Oxide Anion Exchange Membrane

Jin Huaiyang, Cheng Xiangze, Chen Jiqin, Zhu Xi, Shen Chunhui

(School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract : Different proportions of polyvinyl alcohol (PVAL) were chemically bonded to imidazole polyphenylene oxide system by chemical reaction, and the corresponding anion exchange membrane was prepared by a solution casting method. FTIR and XRD measurements showed that PVAL successfully cross-linked in the molecular chain in the form of chemical bonds, and the addition of PVAL had no effect on the formation of Si—O—Si. SEM analysis showed that the modified membrane had a uniform microstructure. The TG—DSC curve displayed that the thermal stability of the membrane was significantly improved. The ionic conductivity test showed that the ionic conductivity of the membrane decreased with the increasing of PVAL content and increased with the increasing of temperature. In the same environment, the reduction rate of the ionic conductivity of the anion exchange membrane after PVAL modification could be reduced by 6%, which indicated that the alkaline resistance performance was improved, and it could meet the operating requirements of alkaline fuel cells under high temperature and high alkaline conditions.

Keywords : polyvinyl alcohol ; imidazolium ; polyphenylene oxide ; anion exchange membrane

能源短缺危机使得全球对替代能源需求的日益增长,可再生新能源的研制成为目前最重要的任务之一。这使得电化学能量储存和转换技术进入人类的视野。燃料电池、超级电容器和水电解等能源制备技术一直被认为是便携式和固定式应用的最可行且有效的技术。而这些技术中燃料电池被认为是最有前途的清洁高效和环境友好型能源之一^[1-3]。碱性阴离子交换膜燃料电池是一种新型能源技术,具有清洁、高效、环境友好等优点,受到了世界各国

的关注^[4-5]。相比于质子交换膜燃料电池而言,它具备更快的氧化还原反应速率^[6]和较低的燃料渗透率^[7],并且可以选取非昂贵的材料作为电极催化剂,大大降低了燃料电池成本^[8]。碱性阴离子交换膜作为燃料电池的核心部件之一,其性能直接影响电池的能量转化效率和使用寿命。目前碱性阴离子膜氢氧根离子传导率较低和耐碱性能较差限制了其商业化应用^[9-10]。因此研究者们开发了一些具备离子传导功能且有一定耐碱性能的功能基团(季胺、咪唑、

通讯作者: 沈春晖,博士,教授,主要研究方向为燃料电池关键材料及精细高分子合成与性能 E-mail: shenchunhui@whut.edu.cn

收稿日期: 2018-04-20

引用格式: 金怀洋,程向泽,陈继钦,等. 聚乙烯醇改性聚苯醚阴离子交换膜的制备及性能[J]. 工程塑料应用,2018,46(7):1-6.

Jin Huaiyang, Cheng Xiangze, Chen Jiqin, et al. Preparation and properties of polyvinyl alcohol modified imidazolium polyphenylene oxide anion exchange membrane[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(7):1-6.

季磷、胍基和吡啶等),这些基团在某种程度提升了阴离子交换膜的耐碱性能^[11-12],但是效果不明显。其中有关季胺功能试剂的降解机理被广泛研究,其降解机理主要包含霍夫曼消除反应和亲核取代反应^[11,13-14]。因此制备具有高的氢氧根传导率且具有一定耐碱性的碱性阴离子膜是目前的研究的热点。

作为碱性聚合物电解质燃料电池的关键组成部分,阴离子膜必须保证氢氧根离子传导和膜化学稳定性的权衡。笔者使用咪唑功能化聚苯醚(DIM-PPO)作为阴离子交换膜基底,成膜后虽然具有良好的电导率,但其在碱性环境下的稳定性不是特别好,因此在DIM-PPO中加入不同比例的聚乙烯醇(PVAL)再制备复合膜并观察复合膜的氢氧根离子传导率和耐碱性以及其他综合性能。

1 实验部分

1.1 原材料

3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷(GPTMS),正硅酸乙酯(TEOS),1,2-二甲基咪唑(DIM),聚苯醚(PPO),PVAL(1788型):阿拉丁试剂(上海)有限公司;

液溴(Br₂),氯苯(CB),N-甲基吡咯烷酮(NMP),NaOH,无水甲醇,NaCl,Na₂SO₄,铬酸钾(K₂Cr₂O₄):国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器与设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet-60SXB型,上海力晶科学仪器有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:Bruker D8 Advance型,布鲁克(北京)科技有限公司;

热重-差示扫描量热(TG-DSC)综合热分析仪:NETZSCH-STA499C型,博元科技(深圳)有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):S-4800型,日本日立公司;

拉力测试仪:5548型,英国Instron公司;

电化学分析工作站:Autolab PGSTAT 30型,上海纳诺实业有限公司。

1.3 试样制备

(1) DIM-PPO 的制备。

将PPO作为基底,DIM作为离子传导介质,并以GPTMS和TEOS作为交联试剂制备DIM-PPO,具体方法见文献[15]。

(2) 复合膜的制备。

称取一定量的PVAL溶于NMP溶剂中,在

40℃下搅拌形成均相PVAL溶液。然后将PVAL溶液缓慢滴入至DIM-PPO溶液中,在60℃下搅拌12 h使溶液充分混合,然后将溶液浇注在聚四氟乙烯模盘上,室温下放置2 d使其凝胶化。最后将其置于80℃的烘箱中进行干燥处理,制得相应PVAL改性的阴离子膜PPO/PVAL-X。加入PVAL质量分数为0%,5%,10%,15%和20%制备的阴离子膜,编号分别为PPO/PVAL-0,PPO/PVAL-1,PPO/PVAL-2,PPO/PVAL-3,PPO/PVAL-4。

1.4 测试与表征

(1) 红外光谱分析。

采用FTIR仪在波数500~4000 cm⁻¹的范围内扫描,扫描次数32次,分辨率4 cm⁻¹。

(2) XRD 测试。

将样品于100℃下充分干燥,然后剪裁适当尺寸的样品,将其粘在XRD仪的样品架上进行测试。Cu靶K射线,其中波长为0.154 nm,操作电压为40 kV,电流为30 mA,衍射角为2θ=10°~60°。

(3) SEM 分析。

将干燥后的样品裁取一小块规整的膜,在液氮环境下进行淬断,使用离子溅射仪对其表面和断面进行喷金操作。之后将其放入SEM中观察试样的表面和断面的形貌特性。

(4) TG-DSC 测试。

首先将样品在100℃的烘箱中进行充分干燥,然后选取部分样品置于仪器中的陶瓷坩埚上,在氮气氛围下开始测试,以10℃/min速率从室温升温至600℃。

(5) 力学性能测试。

采用拉力测试仪对所制备的阴离子交换膜的力学性能进行测试,样品长50 mm,宽10 mm。测试过程放置于宽度为30 mm的夹具上,拉伸速率为5 mm/min。

(6) 离子交换容量(IEC)测试。

测试前将样品(Br⁻型)置于100℃的烘箱中进行干燥处理,称重。然后将样品浸泡在1 mol/L的NaCl溶液中48 h,将Br⁻型膜充分转化成Cl⁻型膜。再将处理后的样品用蒸馏水洗涤表面的残留物,最后将样品浸泡在0.5 mol/L的Na₂SO₄溶液中处理48 h,将样品中的Cl⁻充分置换出来。使用K₂CrO₄作为指示剂,采用0.1 mol/L的AgNO₃溶液滴定置换后的Na₂SO₄溶液,记录滴定中消耗的AgNO₃溶液体积。IEC可由公式(1)计算得出。

$$\text{IEC} = \frac{V_{\text{AgNO}_3} \times M_{\text{AgNO}_3}}{W} \quad (1)$$

式中: V_{AgNO_3} ——滴定消耗 AgNO_3 液体体积, mL ;

M_{AgNO_3} —— AgNO_3 溶液的浓度, mmol/L ;

W ——样品的干重, g。

(7) 吸水率和溶胀度测试。

取一定量的样品置于烘箱中进行干燥处理至其质量不发生改变,称其质量且记录为 W_{dry} ,然后把烘干的样品浸没在室温条件下的蒸馏水中,24 h 后夹出样品并用滤纸吸干样品表层残留的水分,立刻再次称其质量并记录为 W_{wet} 。样品的吸水率可由公式 (2) 计算得出。

$$\text{吸水率} = (W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}} \quad (2)$$

取合适的样品膜在烘箱中进行干燥处理至其质量不发生改变,再裁取合适尺寸规则的样品膜,测量其长度和宽度,分别记录为 L_1 和 W_1 。接着在室温条件下将其浸没于蒸馏水中,24 h 后取出样品再次测量其平均长度和宽度,分别记录为 L_2 和 W_2 。样品的溶胀度可由公式 (3) 计算得出。

$$\text{溶胀度} = (L_2 W_2 - L_1 W_1) / L_1 W_1 \quad (3)$$

(8) 离子电导率测试。

测试前将样品剪裁成长 20 mm, 宽 10 mm。将样品在室温下浸泡于 NaOH 溶液中,使其充分转化成 OH^- 型膜,有利于离子电导率的测试。然后把样品安放在表面平滑的两个铂电极上并夹好,将其置于密封的筒体容器内开始进行测试。测试过程保证样品的湿度为 100 %,两个电极之间交流信号的频率范围是 $10 \sim 10^6$ Hz,扰动电压是 10 mV。同一样品不同温度下的 Nyquist 谱图,可以通过控制筒体配置的加热装置来实现。测试完毕后,通过对 Nyquist 曲线进行拟合并计算得出阴离子交换膜的电阻,可由公式 (4) 计算得出样品的离子电导率。

$$\sigma = L / RA \quad (4)$$

式中: σ ——膜的氢氧根离子电导率, S/cm ;

L ——两电极间的距离, cm ;

A ——样品膜的截面面积, cm^2 ;

R ——样品膜的阻抗, Ω 。

(9) 耐碱性能测试。

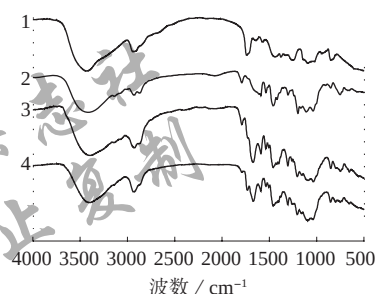
阴离子交换膜的耐碱性能是通过其在碱性环境中前后离子电导率的变化来衡量。测试前将试样剪裁成长 20 mm, 宽 10 mm。分别在 25℃ 和 60℃

条件下,将样品浸泡在 2 mol/L 的 NaOH 溶液中,每隔 24 h 后将样品取出,接着利用交流阻抗法测出处理之后试样膜的离子电导率。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

样品膜的 FTIR 谱图如图 1 所示。由图 1 可看出,4 条曲线在 $3100 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 都有一个较宽峰,其为 PVAL 中的一 OH 伸缩振动吸收峰,说明复合膜中含有 PVAL。此外, PVAL 改性后阴离子膜的谱图中仍出现 $1030 \sim 1130 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的 Si—O—Si 不对称伸缩振动特征峰,这充分说明改性剂 PVAL 的加入并没有影响硅氧烷的水解交联,成功形成致密的三维网状结构。

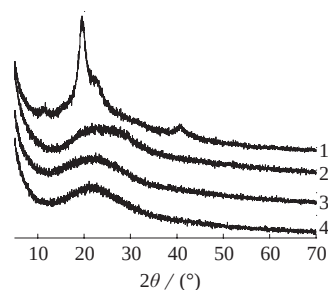


1—PVAL ; 2—PPO/PVAL-0 ; 3—PPO/PVAL-1 ; 4—PPO/PVAL-4

图 1 样品膜的 FTIR 谱图

2.2 XRD 分析

图 2 为样品膜的 XRD 图。从图 2 可以看出, PVAL 在 $17^\circ \sim 22^\circ$ 范围内出现宽的尖锐峰,这是由于 PVAL 分子内结晶区引起的。PPO/PVAL-0 未出现尖锐的特征峰,说明其阴离子膜均为非晶态结构,同时在 23° 附近可观察到 Si—O—Si 结构的较宽衍射吸收峰。PPO/PVAL-1 和 PPO/PVAL-4 阴离子膜的 XPD 谱图中 $17^\circ \sim 22^\circ$ 范围内较宽的尖峰基本消失,意味着阴离子膜中的结晶区域在减少。这是因为 PVAL 的结晶区主要由其侧链上的羟基之



1—PVAL ; 2—PPO/PVAL-0 ; 3—PPO/PVAL-1 ; 4—PPO/PVAL-4

图 2 样品膜的 XRD 谱图

间形成的分子内氢键所致^[16];而当 PVAL 加入到 DIM-PPO 的体系中时, PVAL 侧链上的羟基与其发生部分交联后,消耗了部分的羟基,削弱了 PVAL 分子的内部氢键,破坏了聚合物分子链的规整度,导致阴离子膜结晶性的下降。与此同时, PPO/PVAL-1 和 PPO/PVAL-4 阴离子膜的 XRD 谱图中仍存在 23° 附近的较宽衍射吸收峰,充分表明 PVAL 的加入对 Si—O—Si 三维网状结构的形成没有影响。

2.3 热稳定性分析

图 3 是样品膜的 TG-DSC 曲线。对比两种阴离子膜的 TG-DSC 曲线后可知, PPO/PVAL-4 阴离子膜相比 PPO/PVAL-0 各阶段起始的热失重温度均往高温处移动,表明 PVAL 的加入可有效增强膜的热稳定性能。在 400℃ 时 PPO/PVAL-0 阴离子膜的热失重为 45%,而 PPO/PVAL-4 阴离子膜的热失重仅为 36%。这说明改性剂 PVAL 化学键合在聚合物分子链后,分子间致密性的进一步提高和 PVAL 分子内的氢键作用均有助于阴离子膜热稳定性的提高,使得该膜在高温条件下能够正常工作。

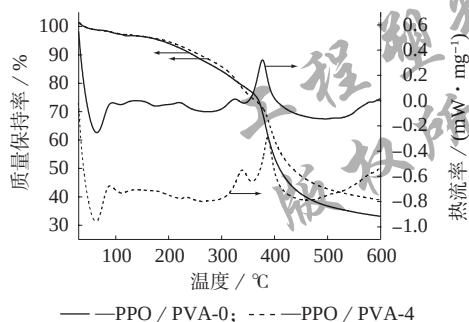


图 3 PPO/PVAL-0 和 PPO/PVAL-4 阴离子膜的 TG-DSC 曲线

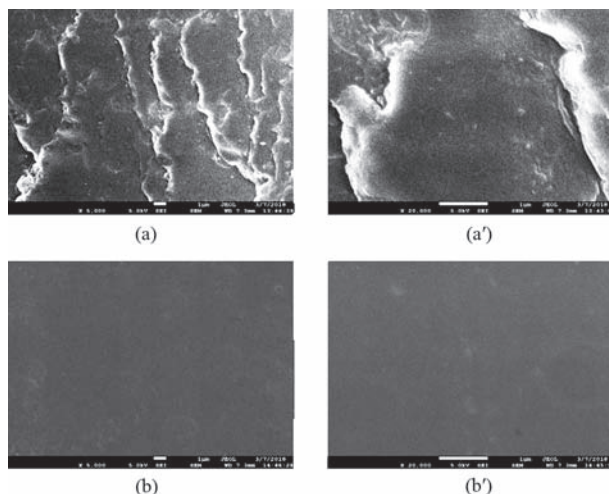
2.4 微观形貌

样品膜的断面形貌如图 4 所示。在 5000 和 20000 倍的放大倍数下观察到两种阴离子膜的断面是致密均匀的,无气泡或孔洞产生,无明显的相分离或间隙产生。这说明 PVAL 在体系中参与了化学反应,化学键合后使得分子交联网络更加致密。

2.5 力学性能

在制备膜电极和燃料电池装载的过程中,碱性阴离子交换膜会承载一定程度的拉伸力,为了避免其在该过程受到损坏而影响燃料电池的正常工作,需具有一定的力学性能。表 1 为五种 PPO/PVAL-X 阴离子膜的拉伸性能。

PVAL 分子链主要由烷基组成,其结构具有较好的柔性^[17],可以有效增强阴离子膜的横向力学性能,从而使阴离子膜的断裂伸长率增大。改性后阴



a—PPO/PVAL-1,放大 5000 倍;b—PPO/PVAL-4,放大 5000 倍;
a'—PPO/PVAL-1,放大 20000 倍;b'—PPO/PVAL-4,放大 20000 倍

图 4 样品膜的断面形貌

表 1 PPO/PVAL-X 阴离子膜的拉伸性能

样品	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
PPO/PVAL-0	29.52	10.75
PPO/PVAL-1	27.16	26.18
PPO/PVAL-2	24.41	39.81
PPO/PVAL-3	22.28	52.19
PPO/PVAL-4	19.56	78.35

离子膜的拉伸性能满足碱性阴离子交换膜的使用要求,为阴离子交换膜的加工和安装提供便利的条件。

2.6 IEC、吸水率和溶胀度

IEC 能展现出对应阴离子交换膜的离子交换能力,从侧面反映出该阴离子交换膜离子电导率的大小。在 25℃ 条件下,对所制备的五种不同组分的阴离子膜进行 IEC 和吸水率测试,结果如图 5 所示。由图 5 可知,一方面,当加入的 PVAL 含量增加时,对应阴离子膜的 IEC 逐渐减小。这可能是由于 PVAL 分子中不存在导电基团,其电导率极低,当体系中 PVAL 的含量增加时,对应体系中导电基团 DIM 含量随之减小,使得样品膜的 IEC 逐步下降。另一方面,体系中 PVAL 的含量增加时, PPO/

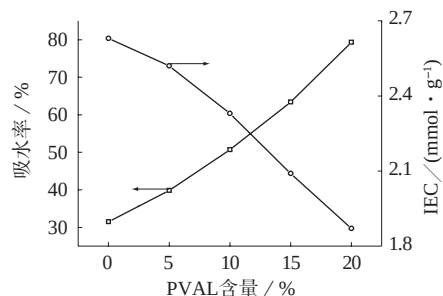
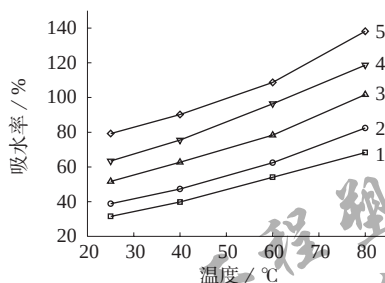


图 5 PPO/PVAL 阴离子膜的离子交换容量和吸水率曲线

PVAL 阴离子膜的吸水率从 31.5% 增加到 79.3%, 这表明 PVAL 的亲水性在体系中占主导作用。这可能是因为 PVAL 分子中含有大量的羟基,使其具有较高的亲水性。

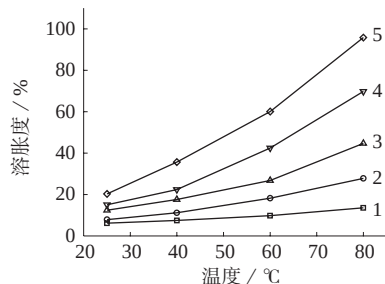
为探究吸水率和温度的关系,将阴离子膜置于不同温度下测试阴离子膜的吸水率,结果如图 6 所示。从图 6 可明显看出,温度和 PPO/PVAL 阴离子膜的吸水率呈正比关系。这可能因为温度的升高加速分子运动,也使聚合物体系的自由体积变大,从而使膜的吸水率不断增加。此外, PPO/PVAL-0 阴离子膜的吸水率由 31.5% 增加至 79.3%,而添加 PVAL 改性的阴离子膜吸水率的增长幅度均比其大,其中 PPO/PVAL-4 阴离子膜的吸水率增长最多,从 79.3% 增加至最大值 138.2%,进一步说明在体系中 PVAL 的亲水性占主导作用。



1—PPO/PVAL-0; 2—PPO/PVAL-1; 3—PPO/PVAL-2;
4—PPO/PVAL-3; 5—PPO/PVAL-4

图 6 PPO/PVAL 阴离子膜的吸水率与温度的变化曲线

高的吸水率会影响阴离子交换膜的尺寸稳定性。因此,为保证阴离子膜的正常使用,膜的溶胀度至关重要,图 7 为 PPO/PVAL 阴离子膜的溶胀度与温度的变化曲线。由图 7 可看出, PPO/PVAL 阴离子膜的溶胀度随温度升高而逐渐增加,其中 PPO/PVAL-4 阴离子膜在 80 °C 下的溶胀度可达最大值 95.8%。然而即使 PPO/PVAL-4 阴离子膜的溶



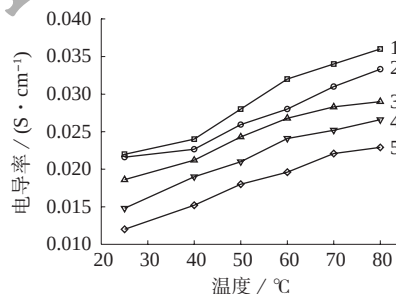
1—PPO/PVAL-0; 2—PPO/PVAL-1; 3—PPO/PVAL-2;
4—PPO/PVAL-3; 5—PPO/PVAL-4

图 7 PPO/PVAL 阴离子膜的溶胀度与温度的变化曲线

胀度较高,但其仍能保持完整的膜形态,并没有出现溶胀后破裂或凝胶化的现象。这充分说明 PVAL 的引入使分子链间形成互相紧密交织的网状结构,在 PPO 的直链之间进行有效的连接,体现出柔性 PVAL 的连接作用。

2.7 离子电导率

离子电导率是决定阴离子膜应用在碱性燃料电池中的关键。图 8 是 PPO/PVAL-X 阴离子膜氢氧根离子电导率的变化曲线。从图 8 可以看出,随着 PVAL 含量的增加, PPO/PVAL-X 阴离子膜的离子电导率逐渐降低,但仍基本满足燃料电池的使用要求。出现这种现象的主要原因是随着 PVAL 含量的增加,体系中可用于离子传导的功能基团 DIM 数量在不断减少;此外,不同组分的 PPO/PVAL-X 阴离子膜的离子电导率都伴随温度的升高而逐渐增大。这是由于温度的升高加快了氢氧根离子的运输和扩散,同时也使得聚合物分子链内部空间的自由体积变大,为离子的传导提供较多的传输通道^[81],从而使得膜的导电能力增加。



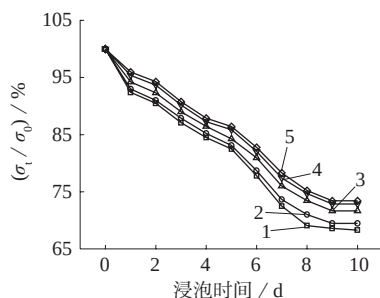
1—PPO/PVAL-0; 2—PPO/PVAL-1; 3—PPO/PVAL-2;
4—PPO/PVAL-3; 5—PPO/PVAL-4

图 8 PPO/PVAL-X 阴离子膜在不同温度下的离子电导率

2.8 耐碱性能

将所制备的膜样品浸泡在 60 °C 的 2 mol/L 的 NaOH 溶液中,测试处理后的离子电导率并计算各自的比值 (σ_t/σ_0) 来衡量阴离子交换膜的耐碱性能。图 9 为五种 PPO/PVAL-X 阴离子膜在特定条件下离子电导率与时间的变化率曲线。从图 9 可看出,随着 PVAL 含量的增加, PPO/PVAL-X 阴离子膜的 σ_t/σ_0 值逐渐增大,表明 PVAL 的引入增强了膜的耐碱性能。这可能是因为 PVAL 贯穿整个聚合物分子链,使链结构更加紧密,削弱了氢氧根离子对咪唑功能基团的进攻。同时 PVAL 分子中的羟基具有较强的 OH⁻ 的结合能力,确保了咪唑功能基团周围的离子浓度较高,从而使 PPO/PVAL-X 阴离子膜

在高温高碱条件下的耐碱性能得以提升。其中 PPO/PVAL-4 阴离子膜耐碱性能最佳,降低至 73.42% 时的离子电导率仍保持有 0.014 S/cm,具有一定的价值。



1—PPO/PVAL-0; 2—PPO/PVAL-1; 3—PPO/PVAL-2;
4—PPO/PVAL-3; 5—PPO/PVAL-4

图9 PPO/PVAL-X 阴离子膜的耐碱性能

3 结论

PVAL 的引入对复合膜的吸水率、溶胀度、离子交换容量、离子电导率、耐热性和耐碱性均有影响。随着 PVAL 含量的增加,复合膜的吸水率、溶胀度、断裂伸长率、耐热性和耐碱性都有较大的改善,但使复合膜的离子电导率有一定下降(最小离子电导率仍能满足燃料电池对阴离子膜的要求)。综合分析,当 PVAL 含量在 20% 时,复合膜的综合性能最好。此时,复合膜离子电导率在 80℃ 时达到 0.023 S/cm,耐热性能最好,耐碱性能最佳(该膜在 60℃ 的 2 mol/L 的 NaOH 溶液中浸泡 10 d 后,其离子电导率仍可保持 0.014 S/cm,满足高温和高碱环境下的使用要求)具有一定的实用价值。

参考文献

- [1] 王国芝,李明威,胡继文. 燃料电池用质子交换膜的研究进展[J]. 高分子通报,2006,19(6):24-31.
Wang Guozhi, Ling Mingwei, Hu Jiwen. Advances in proton exchange membranes for fuel cells[J]. Polymer notification,2006,19(6):24-31.
- [2] 石建恒,于宏燕,曾心苗. 燃料电池质子交换膜的研究现状[J]. 膜科学与技术,2009,29(2):94-98.
Shi Jianheng, Yu Hongyan, Zeng Xinmiao. Research status of proton exchange membrane for fuel cell[J]. Membrane Science and Technology,2009,29(2):94-98.
- [3] Kreuer K D. Fuel cell[M]. New York:Springer Science and Business Media,2012:14-56.
- [4] Yan X, Zheng W, Ruan X, et al. The control and optimization of macro / micro-structure of ion conductive membranes for energy conversion and storage[J]. Chin J Chem Eng,2016,24:558-571.
- [5] Yang Y, Wang J, Zheng J, et al. A stable anion exchange membrane based on imidazolium salt for alkaline fuel cell[J]. J Membr Sci,2014,467:48-55.
- [6] Matsumoto K, Fujigaya T, Yanagi H, et al. Very high performance alkali anion-exchange membrane fuel cells[J]. Advanced Functional Materials,2011,21(6):1089-1094.
- [7] Merle G, Wessling M, Nijmeijer K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells:A review[J]. Journal of Membrane Science,2011,377(1):1-35.
- [8] Kruusenberg I, Matisen L, Shah Q, et al. Non-platinum cathode catalysts for alkaline membrane fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2012,37(5):4406-4412.
- [9] Dong X, Hou S H, Mao H C, et al. Novel hydrophilic-hydrophobic block copolymer based on cardo poly(arylene ether sulfone)s with bis-quarternary ammonium moieties for anion exchange membranes[J]. J Membr Sci,2016,518:31-39.
- [10] Guo D, Lai A N, Lin C X, et al. Imidazolium-functionalized poly(arylene ether sulfone) anion exchange membranes densely grafted with flexible side chains for fuel cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces,2016,8:25279-25288.
- [11] Jie C, He G, Zhang F. A mini-review on anion exchange membranes for fuel cell applications:Stability issue and addressing strategies[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2015,40(23):7348-7360.
- [12] Deavin O I, Murphy S, Ai L O, et al. Anion-exchange membranes for alkaline polymer electrolyte fuel cells:comparison of pendent benzyltrimethylammonium-and benzylmethylimidazolium-head-groups[J]. Energy & Environmental Science,2012,5(9):8584-8597.
- [13] Arges C G, Ramani V, Pintauro P N. Anion exchange membrane fuel cells[J]. Electrochemical Society Interface,2010,19(2):31-35.
- [14] Mohanty A, Bae C. Mechanistic analysis of ammonium cation stability for alkaline exchange membrane fuel cells[J]. Journal of Materials Chemistry A,2014,2(41):17314-17320.
- [15] Chen J, Shen C, Gao S, et al. Novel imidazole-grafted hybrid anion exchange membranes based on poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) for fuel cell applications[J]. Journal of Applied Polymer Science,2018,135(12):46034.
- [16] 张瑜. PVA 的改性与应用[D]. 合肥:合肥工业大学,2010.
Zhang Yu. Modification and application of polyvinyl alcohol[D]. Hefei:Hefei University of Technology,2010.
- [17] Liu L L, Zhang J, Qiao J L. Synthesis and properties of PVAL / QHECE / PEG anion-exchange membranes for potential fuel cells[J]. Chemical Journal of Chinese Universities,2012,33(8):1842-1849.