

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.03.019

基于聚苯醚的哌啶盐型阴离子交换膜的制备与表征

祝缓缓¹, 李杏杏¹, 储富强^{1,2}, 丁建宁^{1,2}, 林本才^{1,2}

(1. 常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164; 2. 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 江苏常州 213164)

摘要:以聚苯醚(PPE)和N-溴代丁二酰亚胺为原料,合成了不同溴化度的溴化PPE(Br-PPE),并进一步用哌啶盐(1-甲基哌啶)对Br-PPE进行功能化修饰,采用溶液浇铸法制备了基于哌啶盐的阴离子交换膜(Pip-PPE膜)。详细研究了Pip-PPE膜的离子交换容量(IEC)、吸水率、溶胀度、热稳定性、力学性能、电导率及耐碱性。结果表明,随着溴化程度的增加,Pip-PPE膜的IEC、吸水率、溶胀度、电导率和断裂伸长率都增大,而拉伸强度和拉伸弹性模量都减小,在80℃时,Pip-PPE-20膜和Pip-PPE-40膜的电导率分别为66.11 mS/cm和78.26 mS/cm。Pip-PPE膜具有良好的热稳定性。在室温下,Pip-PPE-20膜和Pip-PPE-40膜在2 mol/L的KOH溶液中连续浸泡15 d后,表现出优良的耐碱性,其电导率保持率都在97%以上。

关键词:燃料电池;阴离子交换膜;聚苯醚;哌啶盐;耐碱性

中图分类号: TM911.48 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)03-0106-06

Preparation and Characterization of Anion Exchange Membranes Based on Piperidinium Salts Functionalized Poly(phenylene ether)

Zhu Huanhuan¹, Li Xingxing¹, Chu Fuqiang^{1,2}, Ding Jianing^{1,2}, Lin Bencai^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou 213164, China)

Abstract: Brominated poly(phenylene ether) (PPE) (Br-PPE) with different bromination degree was synthesized and characterized from PPE and N-bromosuccinimide. The Br-PPE was further modified with piperidinium salt (1-methylpiperidine). Anionic exchange membrane (Pip-PPE membrane) based on piperidinium salt was prepared by the solution casting method. The ion exchange capacity (IEC), water absorption, swelling degree, thermal stability, mechanical properties, conductivity and alkaline stability of the Pip-PPE membranes were studied in details. The results show that the IEC, water absorption, swelling degree, conductivity and elongation at break of the Pip-PPE membrane increase with the degree of bromination increasing, while the tensile strength and tensile modulus of elasticity decrease. The conductivities of Pip-PPE-20 and Pip-PPE-40 membranes are 66.11 mS/cm and 78.26 mS/cm respectively, at 80℃. After being continuously immersed in 2 mol/L KOH solution for 15 d at room temperature, the excellent alkali resistance is exhibited, the retentions of electrical conductivities are all over 97%.

Keywords: fuel cells; anion exchange membrane; poly(phenylene ether); piperidinium; alkaline stability

随着全球能源问题的日益突出,人类对于清洁能源的需求迫在眉睫。燃料电池作为一种高效、清洁的电化学发电装置,近年来得到普遍重视,在汽车、便携式电源和航空航天等民用和军用领域展现出广阔的应用前景。燃料电池是继水力、火力和核能发电后人们研究的一种将燃料中化学能转化为电

能的环境友好发电技术,它不受热发动机卡诺循环的限制,因此具有较高的转化效率^[1-5]。

根据聚合物电解质膜的不同,聚合物电解质膜燃料电池可以分为质子交换膜燃料电池(PEMFCs)和碱性阴离子交换膜燃料电池(AEMFCs)。相比较于PEMFCs, AEMFCs的电极活性高,燃料渗透率

基金项目:国家自然科学基金项目(21476031, 51303017),江苏省自然科学基金项目(BK20151187)

通讯作者:林本才,副教授,主要从事功能高分子材料、聚合物电解质膜等的研究工作 E-mail: linbencai@cczu.edu.cn

收稿日期: 2017-12-30

引用格式:祝缓缓,李杏杏,储富强,等. 基于聚苯醚的哌啶盐型阴离子交换膜的制备与表征[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(3):106-111.

Zhu Huanhuan, Li Xingxing, Chu Fuqiang, et al. Preparation and characterization of anion exchange membranes based on piperidinium salts functionalized poly(phenylene ether)[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(3):106-111.

低,可用银、镍代替贵金属铂催化剂等优势^[6-7]。碱性阴离子交换膜(AEMs)是AEMFCs的核心组件,最常见的AEM是季铵盐类聚合物。AEMs的电导率通常低于质子交换膜(PEMs),这是由于OH⁻比质子的迁移速率低,此外,AEMs的阴离子交换基团在碱性环境中容易被OH⁻攻击,发生降解,从而降低其性能^[8-9]。除了季铵盐聚合物之外,其它阳离子比如咪唑阳离子、季磷阳离子等也被用于制备AEMs,并展现出良好的综合性能^[10-11]。最近,M. G. Marino等^[12]详细研究了26种不同阳离子的耐碱性能,发现哌啶阳离子展现出极好的稳定性,但是没有对基于哌啶的阴离子交换膜进行合成及表征测试。

聚合物主链是影响AEMs性能的另一个重要因素。聚合物主链的结构决定着AEMs的力学性能和尺寸稳定性。通常提高聚合物内离子基团的含量有助于提高膜的电导率。然而,离子基团含量过高通常伴随着高的水分膨胀和较低的力学性能^[13-14]。因此,聚合物主链的选择对制备高性能AEMs至关重要^[15-16]。聚苯醚(PPE)具有良好的化学稳定性、优良的成膜性能、优异的热力学性能和力学性能^[17],是制备聚合物电解质膜的良好材料。然而PPE本身并没有离子传导能力,因此需要对其进行适当的改性才能用于制备AEMs。

笔者以哌啶阳离子代替传统季铵阳离子作为AEMs的功能团侧基,以PPE作为AEMs聚合物主链,制备高性能AEMs,详细研究基于哌啶阳离子的AEMs的吸水率、溶胀度、热稳定性、电导率及耐碱性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PPE:上海麦克林生化试剂有限公司;

N-溴代丁二酰亚胺(NBS):分析纯,纯度为99.00%,分子量为177.98,上海谱振生物科技有限公司;

偶氮二异丁腈(AIBN):分子量为164.21,上海试四赫维化工有限公司;

1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP):分析纯,分子量为99.13,上海润捷化学试剂有限公司;

氯代苯:分析纯,分子量为112.56,永华化学科技(江苏)有限公司;

1-甲基哌啶:纯度为97%,分子量为99.17,上海麦克林生化试剂有限公司;

二氯甲烷:分子量为84.93,江苏强盛功能化学股份有限公司;

无水乙醇:分析纯,分子量为46.07,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

电子天平:JM-3002型,赛多利斯科学仪器有限公司;

分析天平:FA200413型,上海精科天美科学仪器有限公司;

电热真空干燥箱:DZF-6050型,上海精宏实验设备有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,郑州科泰实验设备有限公司;

旋转蒸发仪:RE52CS型,上海亚荣生化仪器厂;

核磁共振氢谱(¹H NMR)仪:Varian 400 MH型,美国瓦里安公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet Avatar 370型,美国Nicolet公司;

万能试验机:WDT II-5型,深圳市凯强利机械有限公司;

热重(TG)分析仪:NETZSCH型,德国耐驰公司。

1.3 溴化PPE(Br-PPE)的制备

Br-PPE的合成反应方程式如图1所示,其溴化程度 m 可以通过调节NBS的量来控制。溴化程度 m 为20%的Br-PPE(记为Br-PPE-20)的具体制备过程如下:称取30 mL氯苯和6.00 g PPE加到三口瓶中,在氮气保护下将温度升至135℃,待PPE完全溶解后,再分别称取1.78 g NBS,0.16 g AIBN加入到混合液中,在氮气氛围下保持135℃搅拌反应3 h。待反应体系冷却后,用乙醇沉淀出聚合物后,过滤,再用乙醇洗两遍,真空干燥后得到Br-PPE-20。

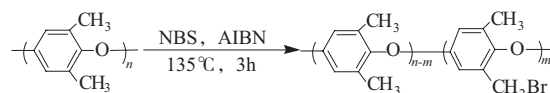


图1 Br-PPE的合成反应方程式

实验过程同上,通过改变NBS的量调节溴化程度,得到溴化程度为40%的Br-PPE,记为Br-PPE-40。

1.4 哌啶阳离子修饰的PPE(Pip-PPE)的合成

Pip-PPE的合成反应方程式如图2所示。选取Br-PPE-20和Br-PPE-40分别与1-甲基哌啶的物质的量之比均为1:1,以NMP为溶剂,在氮气氛围下,

将混合物在油浴锅中于 80℃ 搅拌 6 h, 反应结束后, 冷却至室温, 然后用甲苯将反应物沉淀出, 分 3 次洗涤产物, 在 40℃ 下, 旋转蒸发去除残留物, 得到哌啶阳离子修饰的 PPE (Pip-PPE)。

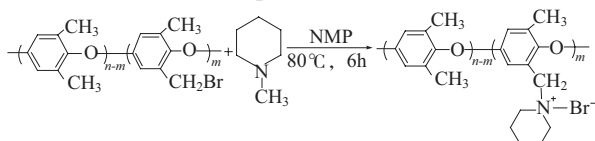


图2 Pip-PPE 的合成反应方程式

1.5 基于 Pip-PPE 的碱性阴离子交换膜的制备

将 Pip-PPE 溶解于 NMP 中, 配制成聚合物含量为 5% 的溶液, 待其溶解完全后倒入聚四氟乙烯制成的模具中, 将模具放在 60℃ 真空烘箱成膜。将膜从模板中取出后放入 1 mol/L 的 NaOH 中常温浸泡 24 h, 进行阴离子交换, 可得到溴化程度 m 分别为 20% 和 40% 的 Pip-PPE 的碱性阴离子交换膜, 分别记为 Pip-PPE-20 膜, Pip-PPE-40 膜。

1.6 性能测试与表征

^1H NMR 测试: 选择 CDCl_3 为氘代试剂, 以四甲基硅烷为内标, 表征样品的结构。

FTIR 测试: 测试范围 $600 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$, 表征样品的结构。

TG 分析: 称取 2~3 mg Pip-PPE 膜, 在氮气氛围下升温至 600℃。

拉伸性能测试: 按 GB/T 1040.3-2006 进行测试, 将膜试样剪成宽 15 mm 的长条形, 厚度控制在 0.15 mm, 拉伸速率设置为 5 mm/min, 重复测试三次取平均值。

离子交换容量 (IEC) 测试: 用滴定法测定 IEC, 将 Pip-PPE 膜在 100 mL 的 0.1 mol/L 的 HCl 溶液中浸泡 24 h, 然后用 0.1 mol/L 的 NaOH 的标准溶液进行滴定, 指示剂为酚酞, 按式 (1) 计算 IEC:

$$\text{IEC} = \frac{V_1 c - V_2 c}{m_{\text{dry}}} \quad (1)$$

式中: V_1 ——用 0.01 mol/L 的 NaOH 标准溶液中和 50 mL 的 0.01 mol/L 的 HCl 溶液所用 NaOH 标准溶液的体积, L;

c ——NaOH 溶液的浓度, mol/L;

m_{dry} ——Pip-PPE 膜在干燥状态下的质量, g;

V_2 ——滴定时所用 NaOH 标准溶液体积, L。

吸水率测试: 在室温下将 Pip-PPE 膜用氮气饱和的去离子水浸泡 24 h, 然后将 Pip-PPE 膜从水中取出, 擦去其表面水后称量, 记为 W_{wet} , 将其完全烘干后称量, 记为 W_{dry} 。按式 (2) 计算 Pip-PPE 膜的吸

水率 W :

$$W = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (2)$$

溶胀度测试: 将 Pip-PPE 膜剪成矩形, 在室温下用氮气饱和的去离子水浸泡 24 h, 将 Pip-PPE 膜从水中拿出后, 测量其长度, 记为 X_{wet} , 将其烘干后测量其长度, 记为 X_{dry} , 按式 (3) 计算 Pip-PPE 膜的溶胀度 (X):

$$X = \frac{X_{\text{wet}} - X_{\text{dry}}}{X_{\text{dry}}} \times 100\% \quad (3)$$

电导率测试: 采用两电极法测试 Pip-PPE 膜的电导率。将膜夹在玻璃板中的两个铜电极之间, 将温度从 30℃ 升至 80℃, 按式 (4) 测试不同温度下 Pip-PPE 膜在去离子水中的电导率 σ :

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

式中: σ ——Pip-PPE 膜的电导率, S/cm;

l ——两个铜电极之间的距离, cm;

R ——Pip-PPE 膜的电阻, Ω ;

S ——Pip-PPE 膜的横截面面积, cm^2 。

2 结果与讨论

2.1 ^1H NMR 分析

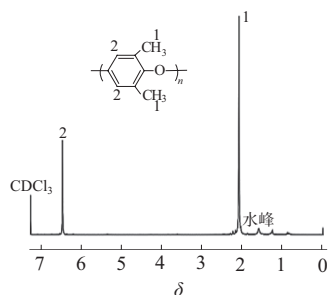
纯 PPE, Br-PPE 及 Pip-PPE 的 ^1H NMR 谱图对比如图 3 所示。

对比图 3a、图 3b 可以看出, 在图 3a 中化学位移 δ 为 2.0~2.1 和 6.4~6.5 的信号峰分别为 PPE 中甲基上的 H 和芳环上的 H, 而在图 3b 中出现的 δ 为 4.0~4.5 的化学信号的新峰则归属于溴化反应后得到的溴化 Br-PPE 苄基溴上的 H。由此可看出, PPE 的苄基溴化成功。Br-PPE 和 1-甲基哌啶以物质的量之比 1:1 反应, 由图 1c 可以看出, 在 δ 为 4.0~4.5 的化学信号峰完全消失, 且在 δ 为 3.7 位置处出现新的峰, 经分析为聚合物 1-甲基哌啶的甲基峰。说明 1-甲基哌啶和溴化 Br-PPE 完全反应。

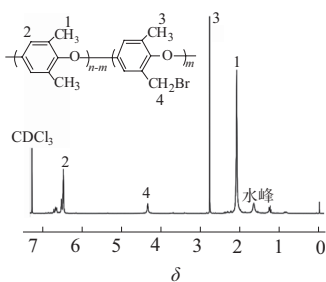
2.2 FTIR 分析

Pip-PPE-20 和 Pip-PPE-40 的 FTIR 谱图如图 4 所示。

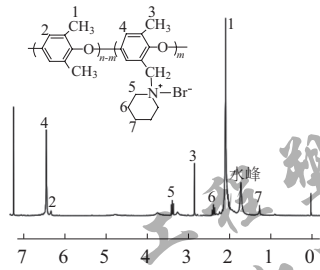
从图 4 可看出, 在 $1597, 1471 \text{ cm}^{-1}$ 处是 Br-PPE 中苯环上 C—H 的伸缩振动峰, 1185 cm^{-1} 处是 Br-PPE 中 C—O—C 的伸缩振动峰, $2700 \sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ 处是哌啶环的弯曲振动峰, $1185 \sim 1205 \text{ cm}^{-1}$ 是哌啶环上 C—N 吸收振动峰。FTIR 谱图进一步证明 1-甲基哌啶盐被成功引入到 Br-PPE 中。



(a)

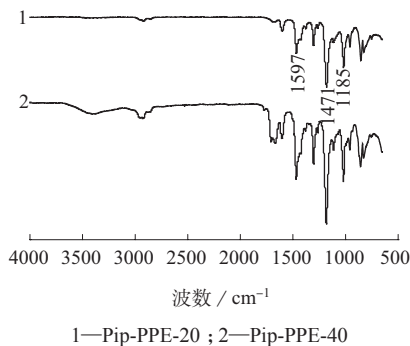


(b)



(c)

a—纯 PPE ; b—Br-PPE ; c—Pip-PPE

图3 纯 PPE, Br-PPE 及 Pip-PPE 的 ^1H NMR 谱图对比

1—Pip-PPE-20 ; 2—Pip-PPE-40

图4 Pip-PPE-20 和 Pip-PPE-40 的 FTIR 谱图

2.3 吸水率、溶胀度及 IEC 的测定

表 1 列出了 Pip-PPE-20 膜和 Pip-PPE-40 膜的 IEC、吸水率和溶胀度。

表 1 Pip-PPE-20 膜和 Pip-PPE-40 膜的 IEC、吸水率和溶胀度

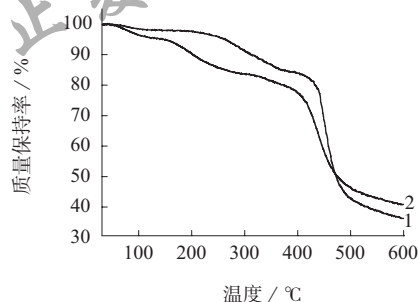
样品	IEC / (mmol · g ⁻¹)	吸水率 / %		溶胀度 / %	
		30℃	60℃	30℃	60℃
Pip-PPE-20 膜	1.21	9.6	11.2	3.4	3.5
Pip-PPE-40 膜	1.51	19.3	38.7	8.1	9.7

从表 1 可以看出,随着哌啶阳离子基团的增加,

IEC 从 Pip-PPE-20 膜的 1.21 mmol/g 提高到 Pip-PPE-40 膜的 1.51 mmol/g,吸水率在 30℃ 从 Pip-PPE-20 膜的 9.6% 增加到 Pip-PPE-40 膜的 19.3%,同时溶胀度从 Pip-PPE-20 膜的 3.4% 增加到 Pip-PPE-40 膜的 8.1%。这是因为随着哌啶阳离子基团的增加,膜中的离子基团(即哌啶阳离子基团)提供了可以用于交换的离子,因此 IEC 随之增大。而亲水的哌啶阳离子基团导致膜有更大的吸水率。Pip-PPE-20 膜和 Pip-PPE-40 膜在 60℃ 时的吸水率分别从 30℃ 时的 9.6% 和 19.3% 增加到 11.2% 和 38.7%,同时溶胀度从分别从 3.4% 和 8.1% 增加到 3.5% 和 9.7%。这是因为在高温下,聚合物主链运动加剧,导致聚合物膜内部自由体积增大,因此使得膜能够吸收更多的水分子,导致其吸水率和溶胀度增加。

2.4 TG 分析

Pip-PPE-20 膜和 Pip-PPE-40 膜的 TG 曲线如图 5 所示。



1—Pip-PPE-20 膜; 2—Pip-PPE-40 膜

图5 Pip-PPE-20 和 Pip-PPE-40 膜的 TG 曲线

从图 5 可以看出, Pip-PPE 膜的 TG 曲线在 30 ~ 600℃ 范围内均分为三个质量损失阶段,在 65 ~ 180℃ 范围内为第一质量损失阶段,主要是聚合物膜中的水分蒸发,发生脱水(约占 4%);在 200 ~ 300℃ 范围为第二质量损失阶段,属于聚合物侧链降解,主要是接枝的 1-甲基哌啶基团(约占 15%)。第三质量损失阶段在 400 ~ 500℃ 区域,为聚合物主链 PPE 结构的分解(约占 50%)。结果表明,在电池正常工作温度 200℃ 下未发生明显的分解现象, Pip-PPE 阴离子交换膜保持了较高的热稳定性,完全可以满足燃料电池对碱性阴离子交换膜热稳定性的要求。

2.5 力学性能分析

表 2 列出了 Pip-PPE-20 膜和 Pip-PPE-40 膜的力学性能测试结果。

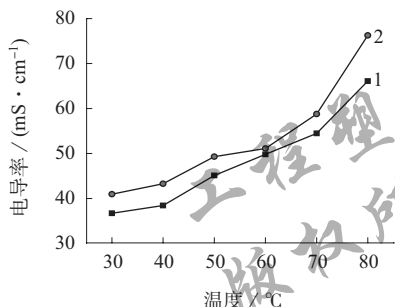
表2 Pip-PPE-20膜和Pip-PPE-40膜的力学性能测试结果

样品	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / MPa	断裂伸长率 / %
Pip-PPE-20膜	25.6	941	2.8
Pip-PPE-40膜	10.7	771	3.5

由表2可以看出,Pip-PPE膜的拉伸强度和拉伸弹性模量均随着溴化程度增加而减小,拉伸强度由Pip-PPE-20膜的25.6 MPa下降到Pip-PPE-40膜的10.7 MPa,拉伸弹性模量由Pip-PPE-20膜的941 MPa下降到Pip-PPE-40膜的771 MPa;而断裂伸长率随着溴化程度的增加而增大,由Pip-PPE-20膜的2.8%升高到Pip-PPE-40膜的3.5%。这是由于随着溴化程度的增加,引入的哌啶阳离子增多,膜的柔韧性增加,从而断裂伸长率增大,而拉伸强度和拉伸弹性模量减小。

2.6 电导率分析

Pip-PPE-20膜和Pip-PPE-40膜在不同温度下的电导率曲线如图6所示。



1—Pip-PPE-20膜; 2—Pip-PPE-40膜

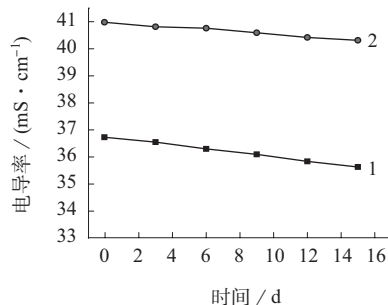
图6 不同温度下Pip-PPE-20膜和Pip-PPE-40膜的电导率曲线

从图6可以看出,随着温度的升高,Pip-PPE-20膜和Pip-PPE-40膜的电导率均逐渐增大。这是由于温度升高,水的局部流动性增加,导致膜的自由体积增大,促进了更多的离子传输通道,而且,温度的升高可导致 OH^- 在Pip-PPE膜内运动的速率增大,从而使其电导率增大。另外,溴化度的增大使得Pip-PPE膜的哌啶阳离子数量增多,因此在同样的测试温度下,Pip-PPE-40膜的电导率高于Pip-PPE-20膜。测试结果表明,在80 °C时,Pip-PPE-20膜和Pip-PPE-40膜的电导率分别达到最大值,分别为66.11 mS/cm和78.26 mS/cm,满足燃料电池对聚合物电解质膜电导率的要求。

2.7 膜的耐碱性分析

耐碱性是碱性阴离子交换膜的一项重要指标。由于碱性阴离子交换膜需要在强碱性环境下工作,分别测试了室温下Pip-PPE-20膜和Pip-PPE-40膜

在2 mol/L的KOH溶液中浸泡15 d的电导率变化曲线,如图7所示。



1—Pip-PPE-20膜; 2—Pip-PPE-40膜

图7 在室温下的KOH溶液中浸泡不同时间后Pip-PPE-20膜和Pip-PPE-40膜的电导率随时间的变化曲线

由图7可以看出,Pip-PPE-20膜未浸泡时的电导率为36.7 mS/cm,浸泡9 d后其电导率为36.1 mS/cm,仅降低了1.63%;在连续浸泡15 d后,其电导率为35.63 mS/cm,电导率保持率为97.1%。而Pip-PPE-40膜连续浸泡15 d后其电导率从初始的40.95 mS/cm降低到40.31 mS/cm,电导率保持率为98.4%。说明Pip-PPE-20膜和Pip-PPE-40膜的耐碱性较好。

3 结论

(1) 通过溶液浇铸法制备Pip-PPE-20膜和Pip-PPE-40膜,膜表面平整且制膜过程简单,制备过程中无需使用氯甲醚等有毒有机溶剂,减少了对人体和环境的危害,成膜性能良好,满足燃料电池膜的要求。

(2) 随着溴化程度的增加,Pip-PPE膜的IEC、吸水率、溶胀度和断裂伸长率都增大,而拉伸强度和拉伸弹性模量都减小。Pip-PPE膜具有良好的热稳定性。

(3) 随着溴化程度和温度的增加,Pip-PPE膜的电导率逐渐增大。在80 °C时,Pip-PPE-20膜和Pip-PPE-40膜的电导率分别为66.11 mS/cm和78.26 mS/cm。

(4) 在室温下,Pip-PPE-20膜和Pip-PPE-40膜连续在2 mol/L的KOH溶液中连续浸泡15 d后,其电导率保持率都在97%以上。

参考文献

- [1] Peighambardoust S J, Rowshanzamir S, Amjadi M, et al. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(17): 9349-9384.
- [2] Junoh H, Jaafar J, Norddin M N A M, et al. A review on the fabrication of electrospun polymer electrolyte membrane for

- direct methanol fuel cell[J]. *Journal of Nanomaterials*, 2015, doi:10.1155/2015/690965.
- [3] Roche E J, Pineri M, Duplessix R. Small-angle scattering studies of nafion membranes[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, 19(1):1–11.
- [4] Yeo S C, Eisenberg A. Physical properties and supermolecular structure of perfluorinated ion-containing (Nafion) polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 21(4):875–898.
- [5] Sanchez C, Belleville P, Popall M, et al. Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: From laboratory to market[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(2):696–753.
- [6] Arges C G, Parrondo J, Johnson G, et al. Assessing the influence of different cation chemistries on ionic conductivity and alkaline stability of anion exchange membranes[J]. *Mater Chem*, 2012, 22(9), 3 733–3 744.
- [7] Lin Bencai, Qiu Lihua, Lu Jianmei, et al. Cross-linked alkaline ionic liquid-based polymer electrolytes for alkaline fuel cell applications[J]. *Chem Mater*, 2010, 22 (24):6 718–6 725.
- [8] Si Zhihong, Qiu Lihua, Dong Huilong, et al. Effects of substituents and substitution positions on alkaline stability of imidazolium cations and their corresponding anion-exchange membranes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(6):4 346–4 355.
- [9] Merle G, Wessling M, Nijmeijer K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 377(1–2):1–35.
- [10] Tzanetakis N, Varcoe J R, Slade R T, et al. Radiation-grafted PVDF anion exchange membrane for salt splitting[J]. *Desalination* 2005, 174 (3):257–265.
- [11] Arges C G, Parrondo J, Johnson G, et al. Assessing the influence of different cation chemistries on ionic conductivity and alkaline stability of anion exchange membranes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(9):3 733–3 744.
- [12] Marino M G, Kreuer K D. Alkaline stability of quaternary ammonium cations for alkaline fuel cell membranes and ionic liquids[J]. *Chem Sus Chem*, 2015, 8(3):513–523.
- [13] Qiao Jinli, Zhang Jing, Zhang Jian. Anion conducting poly(vinyl alcohol) / poly(diallyldimethylammonium chloride) membranes with high durable alkaline stability for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 237(3):1–4.
- [14] Li Nanwen, Wang Lizhu, Hickner M. Cross-linked comb-shaped anion exchange membranes with high base stability[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50 (31):4 092–4 095.
- [15] Ge Qianqian, Ran Jin, Miao Jibin, et al. Click chemistry finds its way in constructing an ionic highway in anion-exchange membrane[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7 (51):28 545–28 553.
- [16] Shen Kunzhi, Zhang Zhenpeng, Zhang Haibo, et al. Poly(arylene ether ketone) carrying hyperquaternized pendants: Preparation, stability and conductivity[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 287:439–447.
- [17] Li Qing, Liu Lei, Miao Qingqing, et al. A novel poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with trifunctional ammonium moieties for alkaline anion exchange membranes[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(21):2 791–2 793.
- [18] Li Yan, Shi Yan, Mehio N, et al. More sustainable electricity generation in hot and dry fuel cells with a novel hybrid membrane of Nafion / nano-silica / hydroxyl ionic liquid[J]. *Applied Energy*, 2016, 175:451–458.

(上接第 75 页)

- Xi'an Polytechnic University, 2015, 29(6):692–697.
- [7] 李瑞娟, 黄力. 基于 BP 神经网络的汽车内饰面板注射成型工艺参数优化[J]. *塑料*, 2016, 45(3):81–85.
- Li Ruijuan, Huang Li. Optimization of injection molding process for automotive interior panel based on BP neural network[J]. *Plastics*, 2016, 45(3):81–85.
- [8] 苏瞧忠, 李志峰, 杨斌. 基于 CAE 的汽车档位手球结构优化及模具设计[J]. *工程塑料应用*, 2012, 40(3):66–68.
- Su Qiaozhong, Li Zhifeng, Yang Bin. Structure improvement and mold design of automobile gear handball based on CAE Technology[J]. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(3):66–68.
- [9] 宋小辉, 苏庆勇, 唐萍. 汽车空调暖风机壳体注塑模具设计[J]. *工程塑料应用*, 2012, 40(1):59–61.
- Song Xiaohui, Su Qingyong, Tang Ping. Injection mold design of shell on automobile air-condition heater unit[J]. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(1):59–61.
- [10] 胡泽豪, 卫炜, 刘娟, 等. 基于神经网络集的注射成型工艺参数多目标优化[J]. *中国塑料*, 2010(8):66–71.
- Hu Zehao, Wei Wei, Liu Juan, et al. Multi-objective optimization of injection molding processing parameters based on neural networks ensemble[J]. *China Plastics*, 2010(8):66–71.
- [11] 张建卿. 车用 CD 托架 CAE 注塑工艺参数优化分析[J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(7):73–78.
- Zhang Jianqing. CAE optimization analysis of injection process parameters for automobile CD bracket[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(7):73–78.
- [12] 赵文锋. 基于数字模拟的大型汽车零件注塑工艺优化设计[D]. 广州: 广东工业大学, 2012.
- Zhao Wenfeng. Based on the digital simulation of large automotive parts injection molding process optimization design[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2012.