

QCS-CM-Guanidine 全互穿网络 阴离子交换膜的制备及其性能

张皓天, 杨平, 崔珺, 王吉林*, 王璐璐, 王一夫, 万贺廷

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部石油化工学院, 辽宁抚顺 113001)

摘要:以季铵化壳聚糖(QCS)、纤维素(CM)和小分子游离胍(Guanidine)为原料,戊二醛(GA)为交联剂,采用化学交联法制备了具有全互穿网络结构的QCS-CM-Guanidine阴离子交换膜,并对其耐碱性、含水率、溶胀度、机械强度以及电导率等相关性能进行测定。结果表明,CM和Guanidine的引入,对膜的机械强度和导电性能有所增强,将QCS-CM_{40%}-Guanidine_{2.5%}膜在4 mol/L的KOH浓溶液中浸渍96 h,膜的电导率损失量仅为4%,离子交换量的损失量为7%,表明该膜具有良好的耐碱稳定性。

关键词:季铵化壳聚糖;纤维素;胍;阴离子交换膜

中图分类号:TQ425.236

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)08-0098-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.08.023

Synthesis and properties of QCS-CM-Guanidine fully interpenetrating network anion exchange membranes

ZHANG Hao-tian, YANG Ping, CUI Jun, WANG Ji-lin*, WANG Lu-lu, WANG Yi-fu, WAN He-ting

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Environmental Engineering,
Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

Abstract: Using quaternized chitosan (QCS), cellulose (CM) and aminoguanidine (Guanidine) as raw materials, glutaraldehyde (GA) as crosslinking agent, the QCS-CM-Guanidine anion exchange membranes with fully interpenetrating network structure are prepared by chemical cross-linking method. The alkali resistance, moisture content, swelling degree, mechanical strength and electrical conductivity of the prepared membranes are determined. The results show that the addition of CM and Guanidine can help the membrane to increase mechanical strength and electrical conductivity. After the QCS-CM_{40%}-Guanidine_{2.5%} membrane has been immersed in 4 mol·L⁻¹ NaOH solution for 96 h, the conductivity loss of membrane is only 4% and the loss of ion exchange amount is 7%, showing that the membrane also has good alkali stability.

Key words: quaternized chitosan; cellulose; guanidine; anion exchange membrane

近年来,人们对新型清洁能源的需求日益增加^[1]。其中,燃料电池因其发电效率高、环境污染小等而备受关注^[2-3]。目前,对燃料电池关键组分阴离子交换膜的研究着重于平衡燃料电池各项性能指标如电导率、耐碱性、机械强度之间的关系^[4]。陈荣等^[5]利用聚醚砜与3种脂肪族二胺制备了自交联型季铵化聚醚砜阴离子交换膜,有效地提高了膜的电导率,其中CQPES-H-0.5膜在60℃时的电导率可达 6.4×10^{-2} S/cm,但耐碱性较差,在4 mol/L的NaOH溶液室温处理168 h后,电导率的损失量高达21%。陈玲玲等^[1]通过聚乙烯醇化学交联改性制备了季铵化羟乙基乙氧基纤维素碱性阴离子交换膜^[7],虽然明显改善了机械强度,耐碱性也十分优异,但是在25℃下的电导率最大仅为 1.35×10^{-3} S/cm。因此,寻找一种制备手段简单,可提高膜多

项性能的方法势在必行。

胍是一种有机碱,具有3个N原子和中心C原子共轭的结构,具有电荷分散程度高,化学和热稳定性好等特点,主要应用于制药方面,在燃料电池中的应用鲜有报导。纤维素是自然界中分布最广的天然多糖^[8],其分子内氢键可使糖苷键不能旋转,从而具有很强的刚性^[9],而且纤维素不溶于水及一般的有机溶剂,在溶剂中溶胀很有限。笔者将Guanidine与CM引入到基膜QCS当中,可有效地解决阴离子交换膜普遍存在的多项性能不能兼顾优化的问题。

1 实验

1.1 试剂与仪器

2,3-环氧丙基三甲基氯化铵,山东东营国丰精细化学品有限公司生产;丙烯酰胺(AM),天津市瑞

收稿日期:2017-01-14

基金项目:辽宁省科技厅博士启动项目(20141126);辽宁省教育厅科学研究一般项目(L2013153);辽宁石油化工大学博士启动基金(2013XJJ-006)

作者简介:张皓天(1992-),男,硕士研究生,主要研究方向为聚合物电解质,heymill@163.com;王吉林(1978-),男,博士,副教授,主要从事聚合物电解质研究,通讯联系人,wangjilin1978@163.com。

金特化学品有限公司生产;壳聚糖(CS),相对分子质量为 2.5×10^5 ,黏度为 $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,脱乙酰度为95.0%;冰乙酸、戊二醛(GA)、KOH、异丙醇、冰乙酸、盐酸(36%~38%),国药集团化学试剂有限公司生产;纤维素(CM)、盐酸胍、乙醇钠,阿拉丁有限公司生产;所有试剂均为分析纯,所用水均为去离子水。

Spectrum One(B)傅里叶变换红外光谱仪,美国Perkin-Elmer公司生产;CMT6502微机控制电子拉力试验机,深圳新三思材料检测有限公司生产;SSX-550型电子扫描显微镜(SEM),日本岛津公司生产。

1.2 季铵化壳聚糖(QCS)的合成

季铵化壳聚糖的合成方法参照文献[2]。所用季铵化壳聚糖的季铵化取代度为 $(21.75 \pm 2.5)\%$ 。

1.3 小分子游离胍的制备

小分子游离胍的合成参照文献[3]。因为胍分子性质较为活泼不易长期保存,所以在使用前合成。

1.4 交联季铵化壳聚糖膜的制备

于三口烧瓶中将2 g QCS粉末溶于30 mL体积分数为2%的冰乙酸溶液中,室温下搅拌,溶解后加入一定量CM,使CM质量占膜总质量的0~50%,水浴加热并用搅拌器搅拌,搅拌10 min后再加入5 mL戊二醛(GA),至完全溶解后加入一定量5% Guanidine溶液,使Guanidine质量占膜总质量0~2.5%,搅拌5 min后再加入5 mL GA,充分反应得到铸膜液;在25℃下用离心机将铸膜液离心消泡后采用流延法在玻璃板上自然风干成膜后揭下,置于0.1 mol/L的KOH溶液中浸渍24 h,于真空干燥箱

40℃烘干至恒重,得到阴离子为 OH^- 的膜样品(膜的命名采用 $\text{QCS-CM}_{x\%}\text{-Guanidine}_{x\%}$ 的形式)。膜的制备过程如图1所示。

1.5 膜样品的表征

1.5.1 力学性能测试

利用GMT6502微机控制电子拉力试验机对膜进行力学性能测定,测定温度为室温,拉伸速率为 1 mm/min 。

1.5.2 含水率(溶胀度)的测定

将膜放入60℃烘箱干燥至恒量,称取干膜质量或测量面积,记为 P_{dry} 。将膜样品在室温下浸泡在去离子水中24 h,然后将膜取出,用滤纸将表面吸附的水擦干,迅速称量质量或测量面积,记为 P_{wet} 。含水率(溶胀度)计算公式为。

$$\text{含水率(溶胀度)} = [(P_{\text{wet}} - P_{\text{dry}})/P_{\text{dry}}] \times 100\% \quad (1)$$

1.5.3 离子交换量(IEC)的测定

使用标准NaOH溶液,利用返滴定法测定膜样品的离子交换量。

1.5.4 电导率的测定

采用四电极法测定膜的电导率,分别测定装置中有膜和无膜时电解质溶液的电阻值,差值为待测膜的电阻值,测定过程置于干燥箱中完成。电导率(σ)计算式为:

$$\sigma = L/R_m \cdot S \quad (2)$$

式中: L 为湿膜厚度,cm; R_m 为待测膜的电阻值, Ω ; S 为横截面积, cm^2 。

1.5.5 耐碱稳定性测定

将膜样品在25℃下置于4 mol/L KOH溶液中

(上接第97页)

- [7] Chen L W, Ma J, Li X C, et al. Strong enhancement on Fenton oxidation by addition of hydroxylamine to accelerate the ferric and ferrous iron cycles[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(9):3925-3930.
- [8] Zou J, Ma J, Chen L W, et al. Rapid acceleration of ferrous iron/peroxymonosulfate oxidation of organic pollutants by promoting Fe(III)/Fe(II) cycle with hydroxylamine[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(20):11685-11691.
- [9] Gu X, Lu S, Qiu Z, et al. Comparison of photodegradation performance of 1,1,1-trichloroethane in aqueous solution with the addition of H_2O_2 or $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ oxidants[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(21):7196-7204.
- [10] Bandala E R, Peláez M A, Dionysiou D D, et al. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using cobalt-peroxymonosulfate in Fenton-like process[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2007, 186(2/3):357-363.
- [11] Rastogi A, Al-Abed S R, Dionysiou D D. Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in a-

- queous and sediment systems[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 85(3/4):171-179.
- [12] Romero A, Santos A, Vicente F, et al. Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 162(1):257-265.
- [13] Yu Z, Wang W, Song L, et al. Acceleration comparison between $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Co}^{2+}/\text{oxone}$ for discoloration of azo dyes in homogeneous systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 234:475-483.
- [14] Gallard H, De Laat J, Legube B. Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxy complexes in homogeneous aqueous solutions[J]. Water Research, 1999, 33(13):2929-2936.
- [15] Buxton G V, Greenstock C L, Helman W P, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, 17(2):513-886.
- [16] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(13):3705-3712. ■

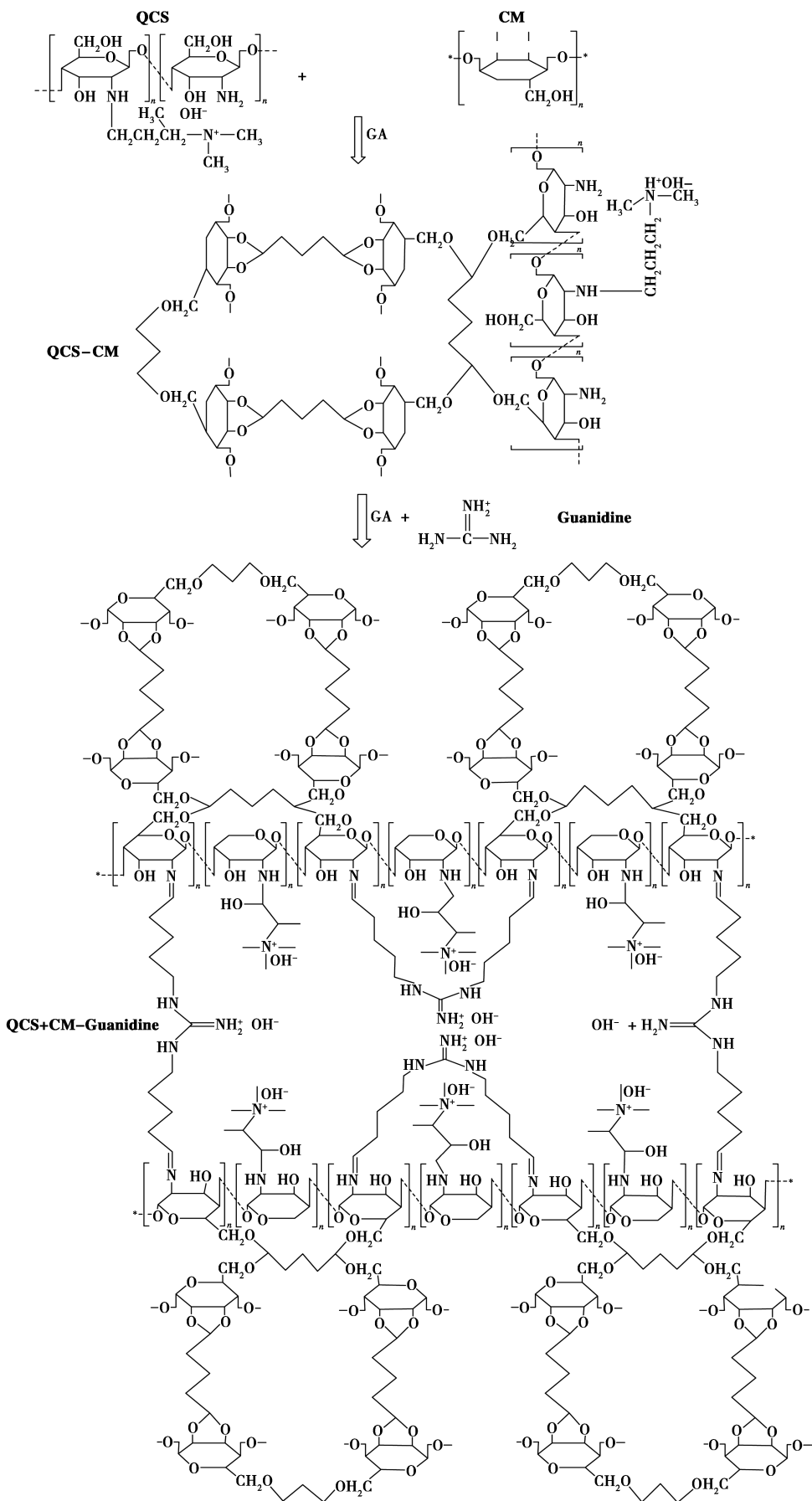


图 1 QCS-CM-Guanidine 膜的制备过程

0~4 d,间隔1 d取出样品,测定其离子交换量及电导率。

1.5.6 红外光谱测试

采用美国 Perkin-Elmer 公司的 Spectrum One (B)傅里叶变换红外光谱仪记录膜的红外光谱,样品采用 KBr 压片法,扫描范围为 $4\ 000\sim 750\text{ cm}^{-1}$,分辨率为 4 cm^{-1} ,以空气作为背景参考。

1.5.7 SEM 电镜观测

利用日本岛津公司生产的 SSX-550 型电子扫描显微镜(SEM)对制得的阴离子膜形貌进行观测。进行 SEM 分析前需要对膜样品进行喷金处理(真空条件下,电流为 50 mA,喷金时间为 3 min)。

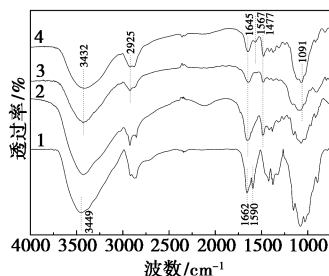
2 结果与讨论

2.1 膜的形貌观测

以 QCS 为基体,Guanidine 的质量分数固定在 2.5%,制备出 CM 质量分数依次为 0~50%的阴离子交换膜,从膜的形态可以看出,随着 CM 质量分数的增加,膜由最初的微黄色至淡黄色,最后至黄褐色,这种变化是由于 QCS、CM 与 Guanidine 三者随着质量分数的变化在膜内部交联程度增大,引发微相分离所致。CM 质量分数为 0%的膜与 CM 质量分数为 50%膜的浸渍后对比发现,未交联的膜,经过浸渍后过度溶胀几近融化,呈凝胶状,而交联 CM 后的膜,未发生明显的溶胀。将该膜吸尽水分晾干后,依然可以保持良好柔韧性。结果表明,CM 与 QCS 和 Guanidine 很好地交联在一起。

2.2 红外光谱分析

CS 与 QCS-CM-Guanidine 阴离子交换膜的红外谱图如图 2 所示。



1—CS;2—QCS;3—QCS-CM_{40%};4—QCS-CM_{40%}-Guanidine

图 2 CS 与 QCS-CM-Guanidine 阴离子交换膜红外谱图

由图 2 可以看出,在 $3\ 432\text{ cm}^{-1}$ 与 $2\ 925\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰,分别为 CM 中 O—H 与 —CH₂—伸缩振动产生的,在 $1\ 091\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—O 伸缩振动吸

收峰,由醛基与羟基发生缩醛反应而得,由此得知膜内部发生交联反应。此外,QCS 中的 O—H 伸缩振动吸收峰变宽并向低波数区移动,这主要归结于氢键作用使羟基发生振动时偶极矩的变化加大,导致吸收峰的强度也增加,说明 CM 与 QCS 相溶在一起。在 $1\ 567\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的峰为 Guanidine 中 C=N 的伸缩振动吸收峰,这是由于 —NH— 是推电子基团,致使 C=N 的吸收峰向低波数移动造成的^[12-13],由此可推断 Guanidine 已成功接枝到 QCS 骨架上。

2.3 SEM 电镜观测

利用扫描电镜观察导电膜表面形貌,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,膜表面致密均匀,没有贯穿的孔结构,说明各物质很好地相溶在一起。

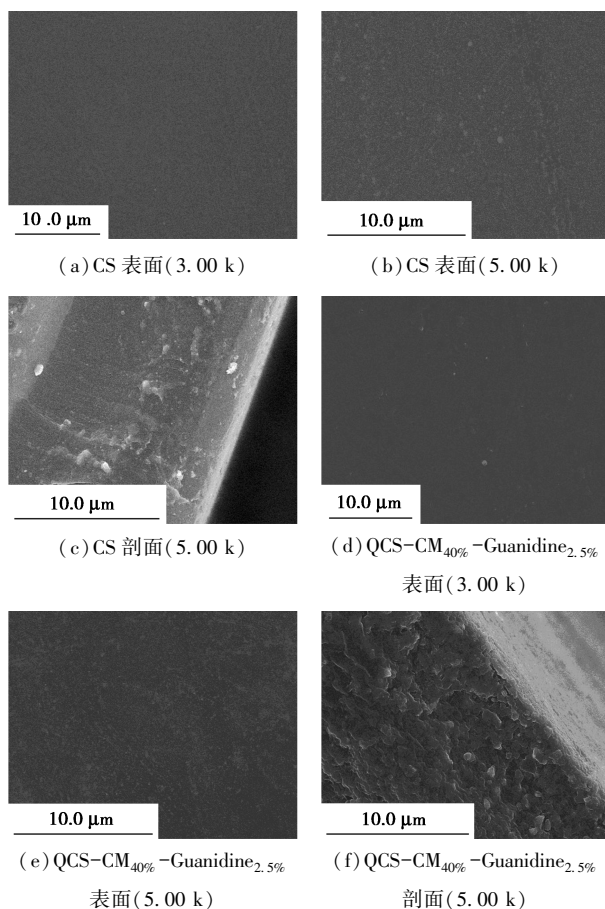
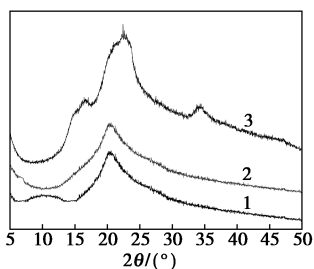


图 3 膜样品电镜图片

2.4 X-射线衍射图谱

CS、QCS 和 QCS-CM_{40%}-Guanidine_{2.5%} 膜的 X-射线衍射图谱如图 4 所示。

由图 4 中可以看出, 19.8° 处的峰为 CS 的规则晶格, 10.6° 处的峰为 CS 的水合晶体。在 QCS 中, 10.6° 处的峰消失,另一处的峰偏移至 20.1° ,且峰强度降低,这是由于 CS 在季铵化后结晶区受到破



1—CS; 2—QCS; 3—QCS-CM_{40%}-Guanidine_{2.5%}

图 4 CS、QCS 与 QCS-CM_{40%}-Guanidine_{2.5%} 膜的 X-射线衍射图谱

坏,结晶度随之下降。QCS-CM_{40%}-Guanidine_{2.5%} 膜的 X-射线衍射图谱中 14~17° 处是纤维素的特征峰,在 22~24° 处是 QCS、CM 及 Guanidine 的组合肩峰,另外,22.5° 的晶面特征峰属于 CM,而 Guanidine 的特征峰位于 21°^[3],三者交联时,CM 分子内和分子间氢键被破坏,分子间作用力变弱,形成的肩峰的强度介于 CM 和 QCS、Guanidine 的强度之间。同时交联后分子质量变大,增大了大分子链段的不规整度,结晶度降低,提高了膜的导电性能(与 3.7 中膜的导电性能分析一致)。综上,由 X-射线衍射图谱分析可以看出,QCS、CM 和 Guanidine 很好地交联在一起,印证了红外光谱的分析。

2.5 机械强度

对膜样品的机械强度进行测定,结果如表 1 所示。

表 1 QCS-CM_{x%}-Guanidine_{2.5%} 膜的机械强度

种类	$E_b/\%$	TS/MPa
QCS-CM _{0%} -Guanidine _{2.5%}	25.72±0.12	17.12±0.21
QCS-CM _{10%} -Guanidine _{2.5%}	31.28±0.25	19.56±0.18
QCS-CM _{20%} -Guanidine _{2.5%}	36.56±0.17	22.78±0.15
QCS-CM _{30%} -Guanidine _{2.5%}	39.88±0.33	23.62±0.28
QCS-CM _{40%} -Guanidine _{2.5%}	44.35±0.23	24.57±0.35
QCS-CM _{50%} -Guanidine _{2.5%}	41.41±0.09	22.89±0.27

由表 1 可以看出,与空白膜相比,含有 CM 的膜的机械强度均有所提升,并且随着 CM 质量分数的增加,断裂伸长率(E_b)和拉伸强度(TS)均上升,这是由于 CM 在氢键和范德华力的作用下是以基元原纤的形式存在,构成了 CM 的主体结构,并使分子链集结成束,增强了膜的韧性,表现为 E_b 增大。同时 CM 分子内可以形成氢键,源自葡萄糖基环上—OH 基中的氢原子与另一键上氧原子上的孤对电子相互吸引,此种氢键作用力远远大于范德华力。但 QCS-CM_{50%}-Guanidine_{2.5%} 膜的机械强度略有下降,

这是由于膜中 CM 质量分数过多不利于与 QCS 之间氢键的形成,随着交联链数增加,形成的三维网络结构过密,拉伸时会发生应力集中现象,使膜的力学性能下降。

2.6 含水率与溶胀度

Guanidine 质量分数对膜含水率的影响如表 2 所示。由表 2 可以看出,随着 Guanidine 质量分数的增加,膜的含水率呈下降趋势,主要是因为 Guanidine 两侧有对称的氨基,与 QCS 中的氨基交联,形成致密的全互穿网络结构,Guanidine 质量分数越高,这种网络结构越致密,水分子便不易进入。对溶胀度的考察结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,随着 CM 质量分数的增加,膜的溶胀度逐渐降低,原因在于 CM 分子内的氢键作用使 β -1,4 糖苷键不能旋转,导致其刚性很强,且 CM 分子链间相互作用力也很强,因此 CM 所在的分子网络是一个牢固的骨架,当水分子进入时,骨架会限制膜的溶胀,将吸水量控制在一定范围内,使膜在液体环境中稳定存在。

表 2 QCS-CM_{40%}-Guanidine_{x%} 膜的含水率

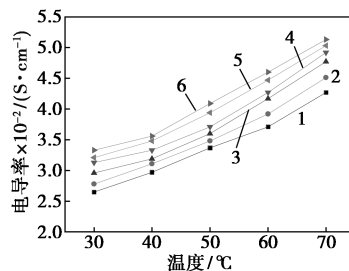
种类	含水率/%	种类	含水率/%
QCS-CM _{40%} -Guanidine _{0%}	151±1	QCS-CM _{40%} -Guanidine _{1.5%}	139±3
QCS-CM _{40%} -Guanidine _{0.5%}	146±2	QCS-CM _{40%} -Guanidine _{2.0%}	137±2
QCS-CM _{40%} -Guanidine _{1.0%}	142±1	QCS-CM _{40%} -Guanidine _{2.5%}	136±2

表 3 QCS-CM_{x%}-Guanidine_{2.5%} 膜的溶胀度

种类	溶胀度/%	种类	溶胀度/%
QCS-CM _{0%} -Guanidine _{2.5%}	103±2	QCS-CM _{30%} -Guanidine _{2.5%}	59±2
QCS-CM _{10%} -Guanidine _{2.5%}	91±1	QCS-CM _{40%} -Guanidine _{2.5%}	44±1
QCS-CM _{20%} -Guanidine _{2.5%}	78±2	QCS-CM _{50%} -Guanidine _{2.5%}	26±2

2.7 电导率

对膜的电导率进行测定,结果如图 5 所示。

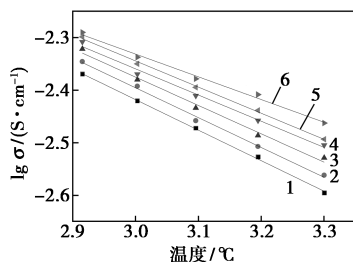


1—QCS-CM_{40%}-Guanidine_{0%}; 2—QCS-CM_{40%}-Guanidine_{0.5%}; 3—QCS-CM_{40%}-Guanidine_{1.0%}; 4—QCS-CM_{40%}-Guanidine_{1.5%}; 5—QCS-CM_{40%}-Guanidine_{2.0%}; 6—QCS-CM_{40%}-Guanidine_{2.5%}

图 5 QCS-CM_{40%}-Guanidine_{x%} 膜的电导率

由图5可以看出,引入 Guanidine 提升了膜的导电性能,当 Guanidine 的质量分数达到 2.5%时,在 70℃条件下电导率可达 5.13×10^{-2} S/cm。由分子结构图可知,其中的 N 原子遵从 Grotthuss 机理被完全质子化成 N^+ ,吸引更多的 OH^- ,成为活性跳跃点,增强了膜的导电性。

$\lg \sigma$ 和 $1000/T$ 之间的关系曲线如图6所示。



1— $E_a = 11.12$ kJ/mol; 2— $E_a = 10.87$ kJ/mol;
3— $E_a = 10.33$ kJ/mol; 4— $E_a = 9.54$ kJ/mol;
5— $E_a = 9.52$ kJ/mol; 6— $E_a = 8.28$ kJ/mol

图6 QCS-CM_{40%}-Guanidine_{x%}膜的阿伦尼乌斯曲线

图6中曲线1~6分别代表QCS-CM_{40%}-Guanidine_{0~2.5%}膜,并用Arrhenius方程测定了阴离子交换膜的离子迁移活化能(E_a)^[15]。由图6可以看出, $\lg \sigma$ 和 $1000/T$ 数值符合Arrhenius方程,说明其基本符合液态电解质的导电机理,且随着Guanidine质量分数的增加,活化能逐渐减小,其中F(QCS-CM_{40%}-Guanidine_{2.5%})膜具有最低的 E_a ,与 OH^- 传导难易程度相近。这是因为随着Guanidine质量分数的增加,削弱了分子间作用力,使离子迁移的束缚力变小,活化能降低,使膜的电导率提升。

2.8 耐碱稳定性

通过测量膜在泡碱前后的电导率和离子交换量的损失量来考察膜的耐碱性能。在25℃下,经过4 mol/L的KOH溶液浸泡96 h后QCS-CM_{40%}-Guanidine_{2.5%}膜的电导率的损失量仅为4%,离子交换量的损失量为7%,表现出了优异的耐碱性能。

3 结论

通过物理-化学交联法制备QCS-CM-Guanidine阴离子交换膜,并对其性能进行表征,该膜不仅具有良好的机械强度和耐碱稳定性,同时具备较高的电导率,解决了大多数阴离子交换膜存在的耐碱性、电导率和机械强度不能兼顾优化的问题。其中,QCS-CM_{40%}-Guanidine_{2.5%}膜的断裂伸长率为

(44.35 ± 0.23)%,拉伸强度为(24.57 ± 0.35)MPa,在70℃条件下电导率可达 5.13×10^{-2} S/cm,经4 mol/L的KOH浓溶液中浸渍96 h,膜的电导率的损失量仅为4%,离子交换量的损失量为7%,有望应用于高温碱性燃料电池中。

参考文献

- [1] Decotis P A. Clean energy standards show promise but need substantial backup[J]. Natural Gas & Electricity, 2016, 33(3): 26-28.
- [2] 倪红军,裴一,张庆廷,等.SPEEK/PAN/PWA复合质子交换膜的制备及性能[J].现代化工,2015(11):72-76.
- [3] Gómez S Y, Hotza D. Current developments in reversible solid oxide fuel cells[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, 61: 155-174.
- [4] Khan M I, Zheng C, Mondal A N, et al. Preparation of anion exchange membranes from BPPO and dimethylethanolamine for electrodialysis[J]. Desalination, 2017, 402: 10-18.
- [5] 陈荣,李昂,房世超,等.自交联型季铵化聚醚磺阴离子交换膜的制备与性能[J].高分子学报,2016(4):436-442.
- [6] 刘玲玲,丁蕾,徐莉,等.化学交联聚乙烯醇改性纤维素碱性阴离子交换复合膜的制备与性能[J].物理化学学报,2011,27(11):2665-2670.
- [7] Fenn D, Heinze T. Novel 3-mono-O-hydroxyethyl cellulose: Synthesis and structure characterization[J]. Cellulose, 2009, 16(5):853-861.
- [8] 姚秀清,杨翔华.稀盐酸预处理木质纤维素研究[J].辽宁石油化工大学学报,2010,30(4):19-21.
- [9] Parfenyuk E V, Lebedeva N S. Effect of the type of glycosidic linkage on the selective interactions of maltose and cellobiose with some crown ethers in dilute aqueous solutions[J]. Journal of Solution Chemistry, 2007, 36(1):97-105.
- [10] 于汇波,姜俊舟,王吉林,等.季铵化壳聚糖掺杂荷正电聚苯乙烯微球复合膜的制备及去除 Cr^{6+} 研究[J].石化技术与应用,2013,31(4):292-296.
- [11] 崔玉芳.全钒液流电池用新型胍类阴离子交换膜的研究[D].北京:北京化工大学,2012.
- [12] Sajjad S D, Liu D, Wei Z, et al. Guanidinium based blend anion exchange membranes for direct methanol alkaline fuel cells (DMAF-Cs)[J]. Journal of Power Sources, 2015, 300:95-103.
- [13] 杨贵涵,潘远凤,张家佳.功能化低聚物胍盐阳离子单体材料合成与表征[J].化工新型材料,2015(2):129-131,160.
- [14] 戴磊.TEMPO氧化法纳米纤维素及其复合膜的制备和性能研究[D].无锡:江南大学,2015.
- [15] Aziz S B. Role of dielectric constant on ion transport: Reformulated arrhenius equation[J]. Advances in Materials Science & Engineering, 2016, 4:1-11. ■