

# 吡咯类碱性离子液体的制备及其在阴离子导电膜中的应用

韩旭, 王吉林\*, 王璐璐, 吕振波

(辽宁石油化工大学化学化工与环境学部, 辽宁抚顺 113001)

**摘要:**以 *N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP)和碘甲烷(CH<sub>3</sub>I)为原料合成 *N*-乙烯基-*N*-甲基碘化吡咯烷酮(CVPnI)离子液体。借助引发剂过硫酸钾(KPS)将带有不饱和双键的苯乙烯(St)单体和 CVPnI 离子液体在季铵化聚乙烯醇(QPVA)水溶液中原位引发聚合,然后以戊二醛(GA)为交联剂将 QPVA 中的羟基交联形成网状结构,将上述线性嵌段聚合物“锁定”在 QPVA 的网络结构中,制备了一系列具有半互穿网络结构(Semi-IPN)的阴离子导电膜。同时,考察了离子液体在膜中所占质量比对该导电膜的含水率、溶胀率、机械性能以及电导率的影响。结果表明,当离子液体的质量占膜总质量的 20%、导电膜的含水率和拉伸强度分别为 197% 和 22.7 MPa、70℃ 时,该膜电导率为  $1.08 \times 10^{-2}$  S/cm;热稳定性测试结果表明,该膜具有良好的热稳定性,最低分解温度高于 200℃。

**关键词:**季铵化聚乙烯醇;离子液体;苯乙烯;阴离子导电膜;半互穿网络

中图分类号:TQ425.236

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)06-0122-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.06.028

## Preparation of pyrrole-series basic ionic liquid and its application in anion conductive membrane

HAN Xu, WANG Ji-lin\*, WANG Lu-lu, LV Zhen-bo

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

**Abstract:** *N*-Methyl-*N*-vinyl-2-pyrrolidonium iodide (CVPnI) ionic liquid is synthesized from *N*-vinyl pyrrolidone (NVP) and iodomethane. Using potassium persulfate (KPS) as initiator, the in-situ polymerization is initiated between styrene (St) and [CVPnI]OH ionic liquid in the solution of quaternized polyvinyl alcohol (QPVA). Then a series of anion conducting membranes with semi-interpenetrating network structure (Semi-IPN) are prepared by using glutaraldehyde (GA) as crosslinking agent to crosslink the hydroxyls in QPVA into a network structure that locks the prepared linear block polymer. The effects of the mass content of CVPnI in the prepared membrane on the water content, swelling ratio, mechanical properties and electrical conductivity of the membrane are studied. The experiment results show that the electrical conductivity of the membrane at 70℃ can reach  $1.08 \times 10^{-2}$  S·cm<sup>-1</sup> when the mass fraction of CVPnI is 20%, the water content in membrane is 197% and the tensile strength is 22.7 MPa. TGA shows that the prepared membrane has good thermal stability with the lowest decomposition temperature higher than 200℃.

**Key words:** quaternized polyvinyl alcohol; ionic liquids; styrene; anion conductive membrane; semi-interpenetrating network structure

由于阴离子交换膜燃料电池(AEMFCs)的工作环境为碱性,所以可以使用价格相对低廉的非贵金属催化剂,降低其使用成本,而且碱性环境也有利于燃料的氧化。截至目前还没有一种阴离子导电膜能够达到可以实现商业化的程度<sup>[1-2]</sup>。近年来,各种新型碱性阴离子交换膜相继被报道,如 QFPAEOx<sup>[3]</sup>、PTFE-QDPSU<sup>[4]</sup>、AM-APS<sup>[5]</sup>、P1NOH<sup>[6]</sup>、

FDP-SDP<sup>[7]</sup>等,以上碱性膜主要是基于季铵碱类的聚合物来制备,季铵碱类聚合物的制备过程要经过氯甲基化、季铵化再到碱化等步骤,或在聚合物基体上辐射接枝季铵基团等<sup>[8-9]</sup>。这些阴离子交换膜制造工艺相对复杂,难以平衡电化学性能和机械性能以及化学稳定性间的关系,制约了其在燃料电池中的应用。

收稿日期:2017-11-11;修回日期:2018-04-11

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);抚顺市科学技术发展资金计划项目(20141115);辽宁石油化工大学博士启动基金(2013XJJ-006);辽宁石油化工大学国家级科研项目培育项目

作者简介:韩旭(1990-),男,硕士研究生,研究方向为阴离子交换膜,632568100@qq.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。

聚乙烯醇(PVA)是一种重要的聚合物材料,由于其成膜性能良好,具有较强的亲水性,且主链上含有大量便于化学改性的羟基,成本也相对较低,因此常常被选为膜材料<sup>[10]</sup>。Xiong等<sup>[11]</sup>以EPTMAC为季铵化试剂制备了季铵化聚乙烯醇类阴离子交换膜。实验过程也发现,较高的季铵基团接枝率会提高膜材料的离子交换量,进而提高膜的电导率。但如果季铵基团接枝率过高,会导致其过度溶胀,甚至直接溶解于水中,使得季铵化聚乙烯醇很难单独作为燃料电池用聚合物膜电解质来使用<sup>[12]</sup>。

相比于其他结构的离子液体,吡咯烷类离子液体特有的五元环结构可以对N<sup>+</sup>起到一定的保护作用,缓解膜在碱性溶液中易降解的问题。与此同时,环状结构的吡咯烷类离子液体的较大的空间位阻,也可以在高温、高湿度条件下减缓其随着膜溶胀导致的易流失问题。

因此,以过硫酸钾(KPS)为引发剂,将含有不饱和和双键的苯乙烯(St)和N-乙基-N-甲基碘化吡咯烷酮(CVPnI)在QPVA的水溶液中原位引发聚合,形成线性嵌段共聚物。然后借助GA将QPVA中的羟基交联,将所得的线性嵌段共聚物牢牢“锁定”在交联QPVA形成的网状结构中。由此制备具有半互穿网络结构的阴离子导电膜。在一定程度上改善了该系列膜的电化学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(EPTMAC),山东东营国丰精细化学品有限公司生产;聚乙烯醇(PVA)、苯乙烯(St)、戊二醛(GA):50%、过硫酸钾(KPS)、氢氧化钠、异丙醇、氢氧化钾、盐酸(36%~38%),国药集团化学试剂有限公司生产;碘甲烷、乙基吡咯烷酮(质量分数为99%),阿拉丁生化科技生产;实验所用水均为去离子水。

SpectrumOne(B)型傅里叶变换红外光谱仪,扫描波数范围400~4000 cm<sup>-1</sup>;HCT-2型微机差热天平,N<sub>2</sub>气氛,升温速度10℃/min;SSX-550型电子扫描显微镜,分析前需要对膜样品进行喷金处理;CMT6502型微机控制电子拉力试验机,测试温度为25℃,试样规格:25 mm×4 mm,实验速度为5 mm/min。

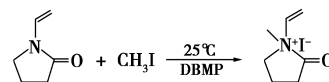
### 1.2 季铵化聚乙烯醇的制备

季铵化聚乙烯醇的制备见文献<sup>[13]</sup>,季铵化取

代度为(34.80±2.0)%。

### 1.3 CVPnI 离子液体的制备

利用碘甲烷对N-乙基吡咯烷酮进行离子化反应制备N-乙基-N-甲基碘化吡咯烷酮<sup>[14-15]</sup>,合成路线为:



### 1.4 QPVA/St-[CVPn]OH 膜的制备

将2 g季铵化聚乙烯醇(QPVA)[季铵化取代度为(34.80±2.0)%]置于15 mL去离子水中,90℃下搅拌至完全溶解,加入0.7 g的苯乙烯(St),N-乙基-N-甲基碘化吡咯烷酮(CVPnI)按占固含量5%、10%、15%、20%添加(以CVPnI占固含量5%为例,需加入QPVA 2 g,St 0.7 g,CVPnI 0.14 g),剧烈搅拌20 min,超声震荡20 min使各物质均匀分散后,降温至80℃,加入占固含量0.5%的过硫酸钾(KPS)(时间间隔为1.5 h,总计分4次加入),80℃回流反应7.5 h,加入戊二醛(GA)溶液(占固含量0.5%),超声震荡20 min后将混合液浇铸到玻璃槽中干燥成膜,后将膜样品浸泡于1 mol/L KOH水溶液中24 h,而后用去离子水充分洗涤该膜,直至洗涤液为中性,放置于40℃真空干燥箱中干燥至恒重,得到产品膜,用P-X表示(其中X为该系列膜中CVPnI的质量分数,P-0为交联后的纯QPVA膜),膜的制备反应如图1所示。

### 1.5 复合膜各性能的测定

P-X膜的含水率、溶胀度、机械性能、电导率、离子交换量、耐碱稳定性(测试溶液为2 mol/L的NaOH)的测试方法见文献<sup>[16]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

不同质量分数离子液体的P-X膜的红外图谱如图2所示。由图2可以看出,2900、1480 cm<sup>-1</sup>和750 cm<sup>-1</sup>处的3个吸收峰分别是—CH<sub>2</sub>的非对称伸缩振动峰、—CH<sub>2</sub>的对称伸缩振动峰和—CH<sub>2</sub>面内振动峰,3400 cm<sup>-1</sup>可归于PVA中的羟基。P-10和P-20膜在1350、1060 cm<sup>-1</sup>和600 cm<sup>-1</sup>出现的吸收峰分别是C—N键吸收峰、C—O—C键的伸缩振动吸收峰和C—Cl键的伸缩振动吸收峰<sup>[17]</sup>,这些峰均为QPVA的特征峰,可证明EPTMA和PVA发生了反应,以及发生交联反应,得到目标产物QPVA。

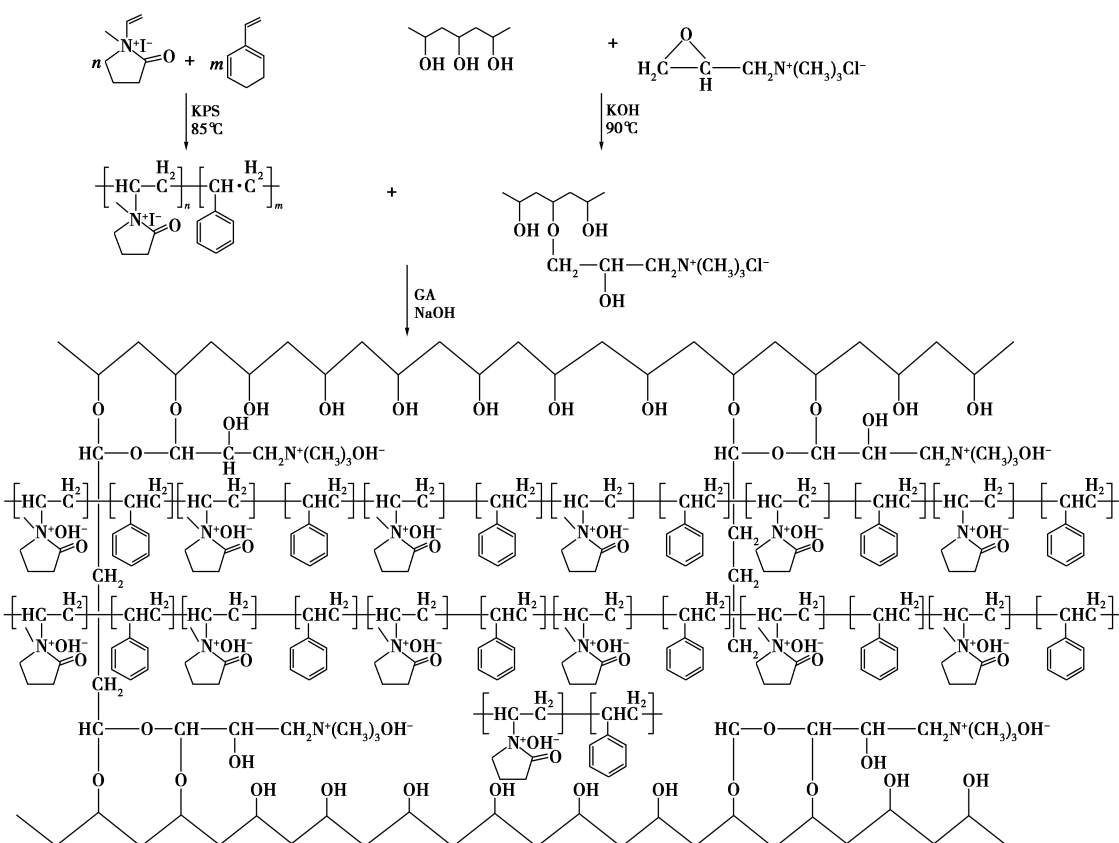


图 1 膜的制备反应图

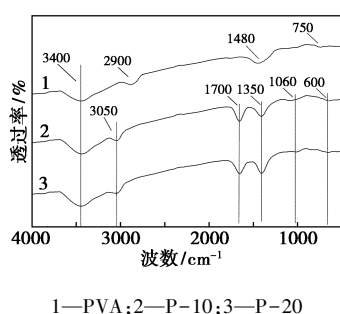


图 2 不同阴离子导电膜红外光谱图

1 700  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为吡咯烷酮环上  $\text{C}=\text{O}$  键吸收峰, 1 350  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为甲基上饱和  $\text{C}-\text{H}$  的面内弯曲振动吸收峰。这说明 [CVPn] OH 离子液体的存在。3 050  $\text{cm}^{-1}$  处的  $\text{C}-\text{H}$  吸收峰为芳环不饱和碳氢伸缩振动峰<sup>[18]</sup>, 可以证明苯乙烯 (St) 的存在。上述结果表明, St-[CVPn] OH 聚合物已成功引入膜结构。

### 2.2 热稳定性分析

P-0、P-10 和 P-20 膜的热失重曲线如图 3 所示。由图 3 可以看出, 复合膜存在 2 个热重损失阶段: 第 1 阶段为 20~120 $^{\circ}\text{C}$ , 该温度区间内质量损失主要是因为膜中所含水分的蒸发导致; 第 2 阶段为

220~360 $^{\circ}\text{C}$ , 质量损失主要是因为 QPVA、离子液体中的季铵基团以及聚合物基质的分解。

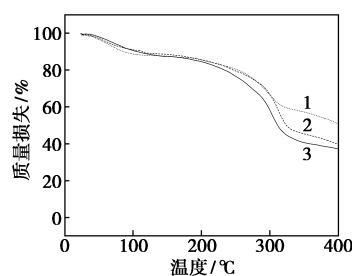


图 3 不同阴离子导电膜热失重曲线

但 P-10 和 P-20 膜在 20~120 $^{\circ}\text{C}$  的质量损失略高于 P-0 膜, 这是因为引入的 [CVPn]<sup>-</sup> 提高了膜涵养水分的能力。高于 360 $^{\circ}\text{C}$  时, P-10 膜的质量损失约为 45%, P-20 膜的质量损失约为 55%, 均低于 P-0 膜的 60%。

因此, 所制备的一系列阴离子交换膜在低于 220 $^{\circ}\text{C}$  是相对稳定的, 比庄林课题组<sup>[19]</sup> 所报道的季铵化聚砜热稳定性要高 100 $^{\circ}\text{C}$ , 完全适应碱性燃料电池的工作环境。具有良好热稳定性的原因可归结为两点: 其一是因为吡咯烷酮基团中, 羰基碳原子以

sp<sup>2</sup>杂化轨道形成 $\sigma$ 键,其他碳原子及氮原子均以sp<sup>3</sup>杂化轨道形成 $\sigma$ 键,所以在热分解过程中具有一定的稳定性<sup>[18]</sup>;其二归功于苯乙烯的优良的热稳定性。因此,St-[CVPn]OH嵌段聚合物的引入,在增强膜涵养水分的能力的同时也提高了其热稳定性。

### 2.3 外观形貌分析

不同阴离子导电膜P-X的SEM照片如图4所示。从图4(a)、图4(b)中可以看出,膜的表面相对致密,没有孔洞以及明显的相分离现象出现。说明St-[CVPn]OH聚合物与QPVA相对较好地相容在一起。

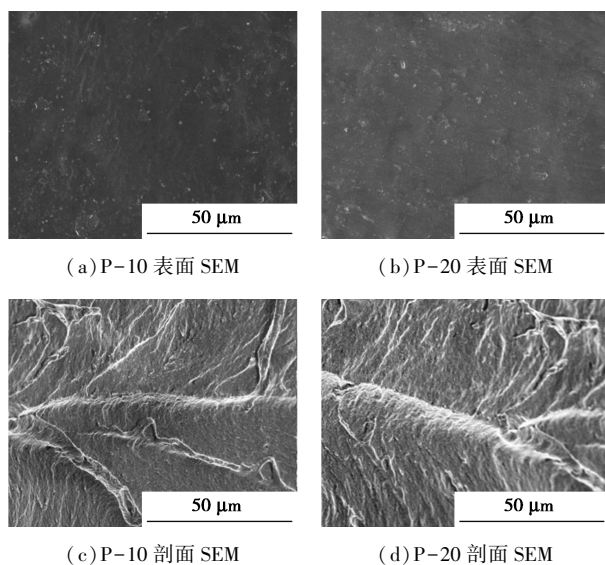


图4 不同阴离子导电膜P-X的SEM照片

从图4(c)、图4(d)中可以看出,该系列膜的结构致密,随着离子液体质量分数的增加,断面形貌并无明显变化。这是由于嵌段聚合物中离子液体和季铵化聚乙烯醇有较好的相容性。且半互穿网络结构的引入,也使膜结构更加致密。

### 2.4 含水率和溶胀度

不同阴离子导电膜的含水率、溶胀度如表1所示。由表1可以看出,随着CVPnI质量分数的增加,膜的含水率和溶胀度均有所提高,但仍低于P-0膜。这是因为该离子液体上接枝的N<sup>+</sup>基团为亲水基团,随着CVPnI离子液体质量分数的增加,膜中N<sup>+</sup>基团数量也会增多。但P-0阴离子交换膜的含水率和溶胀度远高于含St-[CVPn]OH嵌段聚合物的导电膜的含水率和溶胀度,这是因为复合膜中的苯乙烯疏水性较强,使水分子很难进入膜中,水分子在膜中运动的阻力也会相应地被加大。另一方面,

CVPnI离子液体中五元杂环以及苯环的填充、半互穿网状结构的限制形变作用,使膜内容纳水分的自由体积变小,因此复合膜的含水率和溶胀度均有所下降。

表1 不同阴离子导电膜的性能考察

复合膜	含水率/ %	溶胀度/ %	离子交换量/ (mmol·g <sup>-1</sup> )	拉伸强度/ MPa	断裂 伸长率/%
P-0	229±1.01	159±1.04	0.64±0.02	27.6±0.19	3.4±0.34
P-5	117±0.79	75±0.29	0.86±0.02	38.4±0.26	3.0±0.25
P-10	140±0.74	82±0.41	1.08±0.01	33.8±0.10	4.0±0.30
P-15	173±0.88	97±0.69	1.20±0.03	26.4±0.20	4.8±0.29
P-20	197±0.98	116±0.78	1.39±0.01	22.7±0.22	6.1±0.36

### 2.5 离子交换量

不同膜的离子交换量如表1所示。由表1中可以看出,离子交换量约在0.64~1.39 mmol/g之间,且随着CVPnI离子液体质量分数的增加,复合膜的离子交换量呈上升趋势。这是因为CVPnI离子液体中的季铵基团具有较强的正电性,可以加强复合膜对OH<sup>-</sup>吸附能力。因此,随着离子液体质量分数的增加,离子交换量呈上升趋势。

### 2.6 机械性能

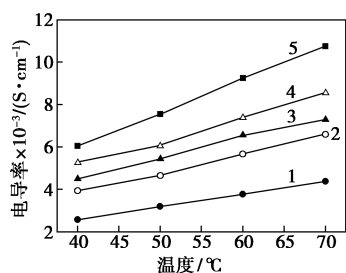
不同膜的机械性能结果如表1所示。由表1中可以看出,P-5膜的拉伸强度为38.4 MPa,高于纯QPVA膜的27.6 MPa;断裂伸长率为3%,略低于纯QPVA膜的3.4%。但随着离子液体质量分数的增加,该系列膜的拉伸强度呈下降趋势,P-20的拉伸强度要低于纯QPVA膜,为22.7 MPa,而该系列膜的断裂伸长率随CVPnI离子液体质量分数的增加而增加,P-20膜的断裂伸长率为6.1%,相比于纯QPVA膜的3.4%有了较大的提升。

这是因为在交联剂GA质量分数一定的情况下,P-5膜中离子液体质量分数仅占5%,而苯乙烯质量分数高达约20%,使得P-5相比纯QPVA膜拉伸强度有所增高,断裂伸长率有所下降。但随着CVPnI离子液体引入量的增加,缓解了苯乙烯的添加对膜结构的影响,由于引入的N<sup>+</sup>杂环数目增多,使膜内部的空间位阻增大,削弱其分子链间的作用力,同时大量季铵基团随着CVPnI离子液体的加入被引入膜结构中,氢键等分子间作用力被削弱,因此膜的抗拉性能有所下降。但该系列膜在CVPnI离子液体质量分数为20%时,最低拉伸强度为22.7 MPa,仍高于Nafion<sup>®</sup>-1135的19.4 MPa<sup>[20]</sup>,

具有实际应用价值。此外, CVPnI 离子液体通过与苯乙烯的聚合, 使其在半互穿网络结构中不易移动, 有序性更好, 膜的韧性也因此被提高。

## 2.7 电导率、离子迁移活化能

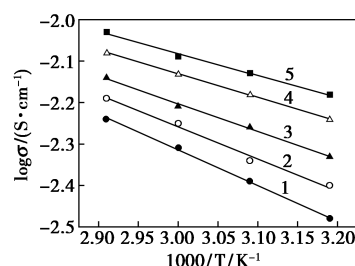
电导率是阴离子交换的重要测试指标。QPVA/St-[CVPn]OH 复合膜的电导率受诸多因素的影响, 结果如图 5 所示。随着温度的升高, 复合膜的电导率呈上升趋势, 这是由于复合膜的内部结构会随着温度的升高而变的相对松弛, 用于涵养水分的自由体积增加, 导电的传输通道变大, OH<sup>-</sup> 运动更加活跃, 在膜内的迁移速率更快, 因此膜的导电性能增高。而含不同质量分数 CVPnI 离子液体的复合膜, 电导率随着 CVPnI 离子液体质量分数的增加而呈现上升趋势, 这是因为 CVPnI 离子液体质量分数的增加会使复合膜的含水率升高, 而 OH<sup>-</sup> 会与水分子结合, 因而 OH<sup>-</sup> 的迁移速率会随着离子液体的增加而加快。该系列膜在离子液体质量分数为 20%、温度为 70℃ 时达到最高电导率  $1.08 \times 10^{-2}$  S/cm。



1—P-0; 2—P-5; 3—P-10; 4—P-15; 5—P-20

图 5 不同阴离子导电膜的电导率

当温度升高后, 复合膜的电导率会增大, 而且电导率与温度的关系均符合 Arrhenius 方程  $\sigma = \sigma_0 \exp(-Ea/RT)$ , 如图 6 所示。通过计算发现, 电导率会随着温度升高而增大。主要是因为水合氢氧根离子和氢氧根结合点的活动能力均会随着温度的升高而增大, 水合氢氧根等小分子也就更容易克服在迁移过程中的能垒。因此, 氢氧根或者水合氢氧根的迁移速率在宏观上就表示为电导率, 随着温度的升高而增大, 且与温度的关系符合 Arrhenius 方程。再次, 随着 CVPnI 离子液体质量分数的提高, 由 Arrhenius 方程计算出来的活化能会随着质量分数的增大而不断减小。这说明, 随着掺杂量的增加, 使得复合膜传导阴离子的能力得到增强。这是因为随着 CVPnI 离子液体的引入, 提高了膜的含水率和阴离子结合点的数目, 使得氢氧根传导更容易, 宏观上就表现为活化能随着掺杂量的提高而不断减小。

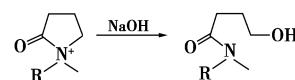


1—P-0,  $Ea = 16.49$  kJ/mol; 2—P-5,  $Ea = 14.74$  kJ/mol;  
3—P-10,  $Ea = 12.63$  kJ/mol; 4—P-15,  $Ea = 11.13$  kJ/mol;  
5—P-20,  $Ea = 10.01$  kJ/mol

图 6 复合膜的阿伦尼乌斯曲线图

## 2.8 耐碱性

引入半互穿网络结构和 St-[CVPn]OH 嵌段聚合物以改善 QPVA 膜作为燃料电池用阴离子交换膜的各项指标。其中, QPVA 中的季铵基团在碱性环境下容易发生霍夫曼消除以及亲核取代反应使季铵基团被降解<sup>[21]</sup>; 而吡咯烷盐环状结构中的  $\alpha$  位 H 会被 OH<sup>-</sup> 进攻<sup>[22]</sup>, 离子液体中的阳离子部分被破坏, 失去其作为膜中“活性点位”的导电作用, 吡咯烷类离子液体在碱性环境中的降解机理为:



纯 QPVA 膜和掺杂不同质量分数 CVPnI 离子液体的阴离子导电膜的耐碱性如表 2 所示。纯 QPVA 膜在碱液中浸泡 24 h 便完全溶解, 因此没有列举。由表 2 可以看出, 在相同浸泡时间下, 随着离子液体质量分数的增加, 电导率的降幅逐渐增加。而在离子液体质量分数相同时, 随着浸泡时间增加电导率的降幅逐渐增加。相比于纯 QPVA 膜, 制备的导电膜耐碱性有了很大改善。P-5 膜在碱液中浸泡 120 h 后, 电导率损失约为 55%。这主要归因于: 膜中添加的苯乙烯的强耐碱性; 吡咯烷类离子液体特有的五元环结构对 N<sup>+</sup> 起到一定的保护作用, 可以缓解膜在碱性溶液中耐碱性差的问题; 半互穿的网络结构的引入对 QPVA 和 [CVPn]OH 离子液体中 N<sup>+</sup> 活性位的保护作用。

表 2 复合膜浸碱不同时间的电导率变化

时间/h	P-5	P-10	P-15	P-20
24	0.76	0.64	0.57	0.48
48	0.68	0.55	0.49	0.39
72	0.56	0.38	0.32	0.26
96	0.49	0.33	0.26	0.22
120	0.45	0.29	0.22	0.17

### 3 结论

制备并表征了具有半互穿网络结构的 QPVA/St-[CVPn]OH 碱性阴离子交换膜。结果表明:复合膜中各物质相容性较好,具有较好的电化学性能、良好的机械性能和优良的热稳定性。当复合膜中 CVPnI 离子液体质量分数为 20% 时,该膜在 70℃ 下的电导率达到最高,为  $1.08 \times 10^{-2}$  S/cm,拉伸强度为 22.7 MPa,具有一定的应用潜力。

### 参考文献

- [1] Zeng Q H, Liu Q L, Broadwell I, *et al.* Anion exchange membranes based on quaternized polystyrene-block-poly (ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene for direct methanol alkaline fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 349(1): 237-243.
- [2] 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.
- [3] Zhang F, Zhang H, Ren J, *et al.* PTFE based composite anion exchange membranes: Thermally induced in situ polymerization and direct hydrazine hydrate fuel cell application [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(37): 8139-8146.
- [4] Xu W, Li M, Golding B T, *et al.* A polytetra-fluoroethylene-quaternary, 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octane polysulfone composite membrane for alkaline anion exchange membrane fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(16): 10022-10026.
- [5] Jung H, Fujii K, Tamaki T, *et al.* Low fuel crossover anion exchange pore-filling membrane for solid-state alkaline fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 373(1): 107-111.
- [6] Hu J, Zhang C, Cong J, *et al.* Plasma-grafted alkaline anion-exchange membranes based on polyvinyl chloride for potential application in direct alcohol fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(10): 4483-4490.
- [7] Lee K M, Wycisk R, Litt M, *et al.* Alkaline fuel cell membranes from xylylene block ionenes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 383(1): 254-261.
- [8] Varcoe J R, Slade R C T. An electron-beam-grafted ETFE alkaline anion-exchange membrane in metal-cation-free solid-state alkaline fuel cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(5): 839-843.
- [9] Danks T N, Slade R C T, Varcoe J R. Comparison of PVDF- and FEP-based radiation-grafted alkaline anion-exchange membranes for use in low temperature portable DMFCs [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2002, 12(12): 3371-3373.
- [10] Hirankumar G, Selvasekarapandian S, Kuwata N, *et al.* Thermal, electrical and optical studies on the poly(vinyl alcohol) based polymer electrolytes [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 144(1): 262-267.
- [11] Xiong Y, Fang J, Zeng Q H, *et al.* Preparation and characterization of cross-linked quaternized poly(vinyl alcohol) membranes for anion exchange membrane fuel cells [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 311(1): 319-325.
- [12] Wang J, He R, Che Q. Anion exchange membranes based on semi-interpenetrating polymer network of quaternized chitosan and polystyrene [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2011, 361(1): 219-225.
- [13] Zhang Y, Wang J, Wang L, *et al.* Study on QPVA/TEOS hybrid anion membrane functionalized with quaternary ammonium groups for adsorption of Rhodamine B from aqueous solutions [J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2016, 14(1): 1-10.
- [14] Demberelnyamba D, Shin B K, Lee H. Ionic liquids based on N-vinyl- $\gamma$ -butyrolactam: Potential liquid electrolytes and green solvents [J]. *Chemical Communications*, 2002, 14(14): 1538-1539.
- [15] Vygodskii Y S, Mel'nik O A, Lozinskaya E I, *et al.* The influence of ionic liquid's nature on free radical polymerization of vinyl monomers and ionic conductivity of the obtained polymeric materials [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2010, 18(1): 50-63.
- [16] 张帆,王璐璐,王吉林,等.原位聚合 Gemini 型阳离子分子-苯乙烯嵌段聚合物构筑阴离子导电膜 [J]. *应用化学*, 2016, 33(6): 693-700.
- [17] 叶丽.基于咪啉的新型交联季铵化聚乙烯醇阴离子交换膜的合成与表征 [D]. 武汉:湖北大学, 2012.
- [18] 兰程莉.用于碱性燃料电池的吡咯烷酮鎓盐型阴离子交换膜的制备及性能研究 [D]. 厦门:厦门大学, 2013.
- [19] Tang D P, Pan J, Lu S F, *et al.* Alkaline polymer electrolyte fuel cells: Principle, challenges, and recent progress [J]. *中国科学: 化学*, 2010, 53(2): 357-364.
- [20] 柳鹤,王素力,姜鲁华,等.碱性燃料电池用 PFA 基季铵盐类阴离子交换膜的稳定性 [J]. *中国科学: 化学*, 2011, 1(12): 1857-1863.
- [21] Arthanareeswaran G, Thanikaivelan P, Srinivasn K, *et al.* Synthesis, characterization and thermal studies on cellulose acetate membranes with additive [J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(9): 2153-2159.
- [22] 顾凤楼.基于咪唑与吡咯烷阴离子交换膜的研制 [D]. 苏州:苏州大学, 2015. ■