

同轴电纺碳纳米管掺杂咪唑聚砜 阴离子交换膜的研究

孙嵩岚,王乾峰,杨寅帅,梁山,张楠,吴雪梅,贺高红*
(大连理工大学化工学院,辽宁大连116024)

摘要:阴离子交换膜是燃料电池的核心部件之一。掺杂阴离子交换膜中无机/有机物相容性低,限制了其掺杂量和性能提升。提出了有机-无机同轴纤维化的增强方法,采用同轴静电纺丝将掺杂功能化碳纳米管的咪唑化聚砜纤维化,再经热压成膜形成增强网络。在同轴纺丝头的内管添加碳纳米管,将其包裹限域在纤维芯层提高碳纳米管与咪唑聚砜的无机-有机相容性,使碳纳米管掺杂量从单轴电纺膜的0.4%提高至0.6%。同轴电纺膜的氢氧根离子电导率(60℃下49.7 mS/cm)、耐溶胀性能(60℃下10.5%)和热碱稳定性(60℃、1 mol/L KOH溶液浸泡168 h电导率保持85.3%)均高于单轴电纺膜和浇铸膜。结果表明,有机-无机同轴纤维化方法可以有效提高阴离子交换膜的相容性、电导率和耐溶胀性。

关键词:阴离子交换膜燃料电池;同轴静电纺丝;碳纳米管;核壳结构;综合性能

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)02-0099-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.02.021

Preparation of anion exchange membrane by coaxial-electrospinning of CNT doped imidazole polysulfone

SUN Song-lan, WANG Qian-feng, YANG Yin-shuai, LIANG Shan, ZHANG Nan,
WU Xue-mei, HE Gao-hong*

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Anion exchange membrane (AEM) is one of the core components of fuel cell. The compatibility between inorganic and organic components in hybrid AEMs is a challenge issue. In this paper, the enhanced organic-inorganic coaxial fibrosis method is proposed, i. e. the coaxial electrospinning method is used to make carbon nanotubes (CNTs) doped imidazole polysulfone become fiber that is then thermally pressed into a membrane with a reinforced network. Carbon nanotubes are added to the inner tube of the coaxial spinning head, which are wrapped and confined in the fiber core layer to improve the inorganic-organic compatibility between CNTs and imidazole polysulfone, which can increase the doping amount of CNTs in coaxial electrospinning membrane to 0.6 wt%, higher than the 0.4 wt% of single axis electrospinning membrane. The membrane prepared through coaxial electrospinning method shows a $49.7 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ of hydroxide conductivity at 60℃, a 10.5% of swelling ratio stability at 60℃ and a hot alkaline stability that the membrane can keep 85% of conductivity after it has been immersed in a 1 M KOH solution for 7 days at 60℃. All the performances are generally higher than that of single-axis electrospinning membrane and casting membrane. The results indicate the effectiveness of the coaxial electrospinning method on improving compatibility, conductivity and anti-swelling performance of anion exchange membrane.

Key words: anion exchange membrane-based fuel cell; coaxial electrospinning; functionalized CNT; core-shell structure; comprehensive performance

阴离子交换膜燃料电池(AEMFC)是一种清洁高效的新能源发电技术^[1]。具有较低的燃料渗透性、造价低、负极较高的动力学反应速率等优点^[2]。作为AEMFC的核心部件,阴离子交换膜(AEM)具有传导氢氧根离子和阻隔燃料的作用^[3]。但是,氢氧根离子较低的传导速率以及在碱性环境下易被分解的缺点制约了阴离子交换膜的发展^[4-5]。

在咪唑化聚砜中掺杂功能化无机材料如SiO₂^[6]、功能化石墨烯^[7]和功能化碳纳米管(FCNT)^[8]

等可降低膜的溶胀度,提高膜的电导率和机械稳定性。但是尽管对无机材料的表面进行了功能化改性,无机材料与有机高分子材料的本征热力学不相容性,也会导致共混时的宏观相分离,在制膜过程中无机掺杂颗粒团聚反而阻断离子传导通道,降低膜的离子传导率^[9]。

静电纺丝是一种制备一维材料的技术手段,近年来也被应用于膜的制备^[10]。离子交换膜可以通过后续热压处理或溶剂熏蒸处理电纺高分子纳米纤

收稿日期:2019-03-21;修回日期:2019-12-21

基金项目:国家自然科学基金(21776034);国家重点研究发展计划(2016YFB0101203);国家自然科学基金联合基金(U1663223);科技部重点领域创新团队(2016RA4053);教育部长江学者奖励计划项目(T2012049);大连理工大学重大项目培育科研专题项目(DUT16TD19)

作者简介:孙嵩岚(1993-),女,硕士研究生,研究方向为静电纺丝法制备材料在电化学中的应用,sunsonglan@mail.dlut.edu.cn;贺高红(1966-),女,教授,博士生导师,主要研究方向为膜科学与技术,通讯联系人,hgaohong@dlut.edu.cn。

维得到。聚合物纤维化可以提高膜的机械强度和耐溶胀性能^[11-12],同时使离子交换基团沿纤维轴向分布,形成长程连通的离子传导通道,提高膜的电导率^[13]。同轴静电纺丝是一种简单高效的制备核壳纳米纤维结构的方法^[14],利用同轴针头在核层与壳层推进不同种类的纺丝液来实现纳米纤维的包覆结构。

笔者通过同轴静电纺丝制备掺杂碳纳米管咪唑化聚砜(PSF-ImOH)电纺增强阴离子交换膜。利用同轴纤维的限域作用将功能化碳纳米管包裹在纤维内核中,有利于提高碳纳米管与咪唑聚砜的相容性。最优的掺杂量相较单轴静电纺丝以及浇铸法得到明显提升,从而获得更优的离子传导率及机械和化学稳定性能。

1 实验内容

1.1 实验材料

聚砜(Udel P3500)、CMOE(实验室自制)、二氯甲烷、无水四氯化锡、无水乙醇、1-甲基咪唑、丙酮、羧基化多壁碳纳米管(MWCNT-COOH)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、1-(3-氨基咪唑)、4-二甲氨基吡啶(DCC)、*N,N*-二环己基碳二亚胺(DMAP)、溴代正丁烷、乙醚、乙酸乙酯。

1.2 膜材料制备

1.2.1 Cl 型咪唑化聚砜(PSF-ImCl)的制备

取 10 g 聚砜溶于 150 mL 二氯甲烷,加入 50 mL CMOE、3 mL 无水四氯化锡,在 35℃ 磁力搅拌下反应 40 min。将反应溶液倾倒在无水乙醇中,然后将析出的沉淀在室温晾干,得到氯甲基化聚砜(CMPSF);取 8 g CMPSF 溶于 40 mL 1-甲基咪唑中,80℃ 条件下反应 24 h,将反应溶液在丙酮中沉淀析出,室温晾干,得到 Cl 咪唑化聚砜。

1.2.2 功能化碳纳米管(FCNT)的制备

取 200 mg MWCNT-COOH 与 120 mL DMF 混合,超声辅助分散 30 min,取 2 g 1-(3-氨基咪唑)、400 mg DCC 和 60 mg DMAP 加入上述混合均匀的分散液中,在氮气的保护下 90℃ 回流反应 24 h,用乙醚作沉淀剂进行离心清洗,最后在 60℃ 真空烘箱中烘干 24 h,得到氨基咪唑化多壁碳纳米管(MWCNT-ApIm);取 150 mg MWCNT-ApIm 与 90 mL DMF 混合,并超声辅助分散 30 min,加入 5 mL 溴代正丁烷,通入氮气保护,在 80℃ 条件下回流反应 24 h,用乙酸乙酯作沉淀剂进行离心清洗,最后在 60℃ 真空烘箱中烘干 24 h,得到功能化多壁碳

纳米管(FCNT)。

1.2.3 电纺膜的制备

利用实验室搭建的静电纺丝设备进行同轴静电纺丝。同轴纺丝参数为:电压为 26 kV、纺丝液质量分数为 20%、注射泵推速为 0.09 mL/h、同轴喷丝头内管直径为 500 μm、外管直径为 1 500 μm、纺丝距离为 15 cm,将得到的纺丝纤维在 60℃ 的 DMF 蒸气中熏蒸 15 min,接着在 4.5 MPa、110℃ 条件下热压 20 min,得到同轴电纺膜。单轴纺丝参数为:纺丝电压为 18 kV、纺丝液质量分数为 20%、针孔直径为 600 μm、纺丝距离为 15 cm,将得到的纺丝纤维在 60℃ 的 DMF 蒸气中熏蒸 15 min,接着在 4.5 MPa、110℃ 条件下热压 20 min,得到单轴电纺膜。单轴和同轴电纺膜的厚度均约为 25 μm。然后,将电纺膜在 1 mol/L 的 KOH 溶液中浸泡 48 h,进行离子交换,使 Cl⁻ 转变成 OH⁻。

1.2.4 浇铸膜的制备

将咪唑化聚砜溶解在 DMF 中配制成质量分数为 5% 的铸膜液,加入不同质量的功能化碳纳米管得到 0~0.8% 不同掺杂量的铸膜液,取 2.5 mL 铸膜液于自制的 6 cm×6 cm 玻璃铸模板中,在 60℃ 的烘箱中挥发溶剂后得到膜厚约为 25 μm 的浇铸膜。

1.3 膜的形貌结构和性能测试

纺丝纤维和膜的微观形貌结构由 SEM (TM 3000, Japan) 和 TEM (JEM-2000, JEOL Co.) 测定。¹H-NMR (NOVA Nano SEM 400) 用于检测聚砜、氯甲基化聚砜和咪唑化聚砜包含的氢类型。FT-IR (6700) 和 TGA (TGA/Q50, TA Co.) 用于检测碳纳米管的功能化程度。采用微机控制电子万能试验机测试湿膜的机械性能,拉伸速度为 5 mm/min。

返滴定法测离子交换容量(IEC):先制备已知浓度(C_{NaOH})的 NaOH 溶液(邻苯二甲酸氢钾标定)。用此溶液滴定 25 mL 1 mol/L HCl 溶液(空白样品),记录消耗 NaOH 溶液的体积 V_1 (mL);随后称量膜材料 [m (mg)] 浸泡在 25 mL 的 1 mol/L HCl 溶液中,充分搅拌 24 h 使得阴离子交换膜中的 OH⁻ 被 HCl 完全中和,剩余 HCl 的浓度通过 NaOH 溶液滴定,记录消耗 NaOH 溶液的体积 V_2 (mL)。可求得膜的 IEC 值:

$$IEC = [(V_1 - V_2)C_{\text{NaOH}}]/m \quad (1)$$

膜的吸水率(WU)及溶胀度(SR)测定:取约 20 mm×30 mm 的膜条,置于 60℃ 的恒温水浴中浸泡 12 h。擦干表面的水并测其尺寸及质量,分别记为 L_{wet1} 、 L_{wet2} 和 W_{wet} ;然后将膜条放入真空烘箱中

60℃真空干燥 12 h,测定其长、宽及质量,分别记为 L_{dry1} 、 L_{dry2} 和 W_{dry} 。

膜的吸水率和溶胀度计算式分别为:

$$WU = (W_{wet} - W_{dry}) / W_{dry} \quad (2)$$

$$SR = (L_{wet} - L_{dry}) / L_{dry} \quad (3)$$

其中: L_{wet} 、 L_{dry} 分别为湿膜和干膜长宽的几何平均值: $L_{wet} = (L_{wet1} \times L_{wet2})^{1/2}$, $L_{dry} = (L_{dry1} \times L_{dry2})^{1/2}$; W_{wet} 、 W_{dry} 分别为湿膜和干膜的质量,mg。

膜的氢氧根离子电导率用交流阻抗仪 (Ivium Technologies, A08001) 于 1 mA 恒电流下进行测量,频率范围为 $10^5 \sim 1$ Hz。将 40 mm×5 mm 的膜条夹于带有 4 个平行铂丝的夹具间,浸于去离子水中,在恒温水浴下测试膜在 20~60℃ 去离子水浴中膜的表面氢氧根离子传导率,每测一个温度,膜都需在其中稳定至膜的阻抗不再变化。可计算膜的氢氧根离子传导率:

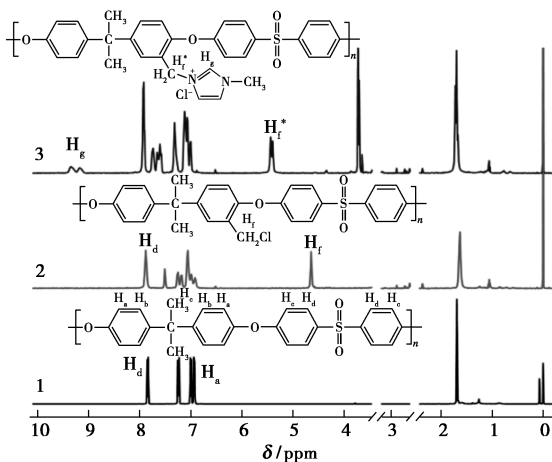
$$\sigma = L / DWR \quad (3)$$

其中: L 为检测电极之间距离,cm; R 为所制膜的电阻, Ω ; D 、 W 分别为膜的厚度和宽度,cm; σ 为膜的电导率,mS/cm。

膜的热碱稳定性能测试如下:取 40 mm×5 mm 的膜条在 60℃、1 mol/L KOH 溶液中浸泡,每隔 1 d 取 1 次样,用煮过的去离子水浸泡清洗并测量膜的电导率和 IEC 值,得出膜的电导率和 IEC 随泡碱时间的变化。

2 结果与讨论

氯甲基化聚砒和咪唑化聚砒的核磁共振氢谱如图 1 所示。聚砒中与醚氧基相邻的苯环邻对位处 (H_a) 受到醚氧基供电子和砒基吸电子的影响,电

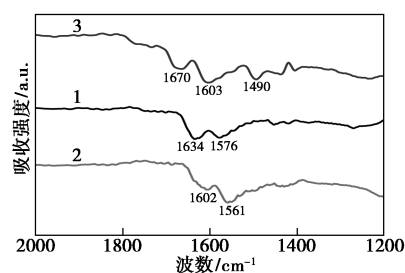


1—聚砒;2—氯甲基化聚砒;3—咪唑化聚砒

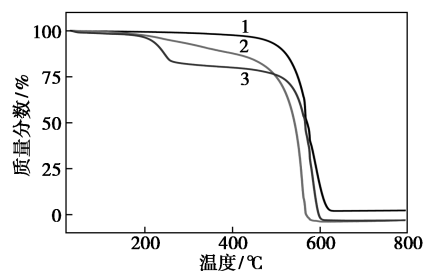
图 1 聚砒、氯甲基化聚砒、咪唑化聚砒的核磁共振氢谱

子密度较高,易发生氯甲基亲电取代反应。因此,在氯甲基化聚砒谱图中,4.64 ppm 处出现苄基氯侧链上的亚甲基氢特征峰 (H_f),可由 H_a 和 H_d 的峰面积计算求得氯甲基化度。咪唑化后,1-甲基咪唑与苄基氯上的 C^+ 发生亲核取代反应,使苄基氯的亚甲基氢的特征峰 H_f 向低场移至 5.38 ppm (H_f^*),并且咪唑环 C_2 位置出现亚甲基氢的特征峰 9.05 ppm (H_g),表明成功制备咪唑化聚砒。

羧基化多壁碳纳米管 (MWCNT-COOH)、氨基咪唑化碳纳米管 (MWCNT-ApIm) 和功能化碳纳米管 (MWCNT-ImOH/FCNT) 的红外谱图和空气热重分析如图 2 所示。由图 2 (a) 中可以看出, MWCNT-COOH 的羧基和羰基的伸缩振动吸收特征峰分别对应 1 634、1 576 cm^{-1} 。酰胺化和季铵化反应后,功能化碳纳米管在 1 490 cm^{-1} 处出现新峰,为溴代正丁烷侧链上 $-CH_2-$ 基团的振动吸收峰,表明成功制备了咪唑功能化碳纳米管。通过空气热重分析可以定性分析咪唑功能化碳纳米管的热稳定性。由图 2 (b) 可以看出, MWCNT-COOH 热稳定性较高,表面羧基在 200~500℃ 之间发生氧化分解,仅失重 7%,碳纳米管主体在 500℃ 之后发生氧化分解和急剧热失重;与其相比,酰胺化后氨基咪唑的热分解主要发生在 200~500℃ 之间;咪唑功能化后,在 190~250℃ 之间发生明显氧化分解,约失重 20%,表明咪唑功能化降低了碳纳米管的热稳定性。但其起始热分解温度远高于阴离子交换膜燃料电池的操作



(a) 红外图谱



(b) 空气热重分析

1—MWCNT-COOH;2—MWCNT-ApIm;3—MWCNT-ImOH

图 2 碳纳米管的红外图谱和空气热重分析

温度(小于 80℃),可以满足实用化要求。

电纺纤维和 3 种膜的微观形貌如图 3 所示。从电纺纤维的 TEM 形貌可以看出,在单轴电纺丝纤维中,功能化碳纳米管具有团聚倾向,而同轴电纺纤维由于采用同轴套管喷丝头,功能化碳纳米管被限域在纤维内核中,沿咪唑化聚砜纤维轴向取向分布。这种结构能有效降低碳纳米管的团聚倾向,增强了有机-无机组分间的相容性。从 3 种膜的 SEM 形貌可以看出,浇铸膜表面平整光滑,膜的断面致密无孔;单轴和同轴电纺膜的表面致密无孔但不像浇铸膜平整光滑,热压处理后残留的纤维束结构还被保存,表明静电纺丝膜热处理后还能保留纤维形貌以形成离子传导通道。

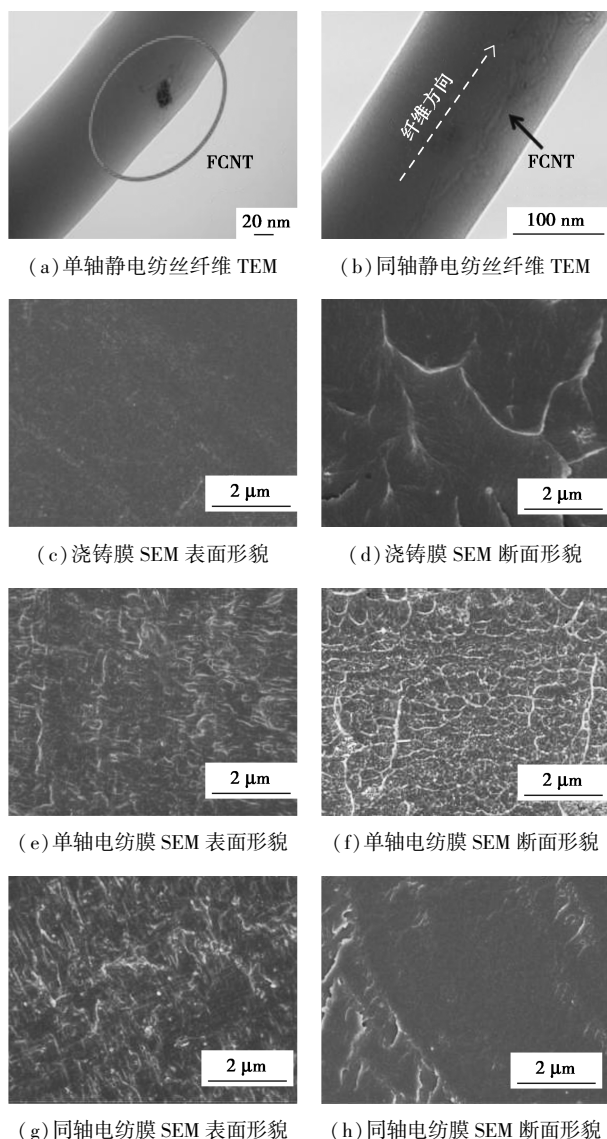
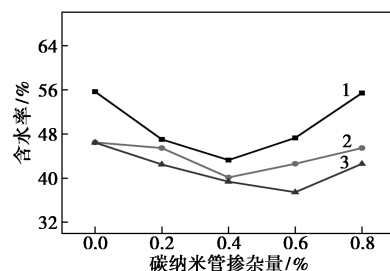


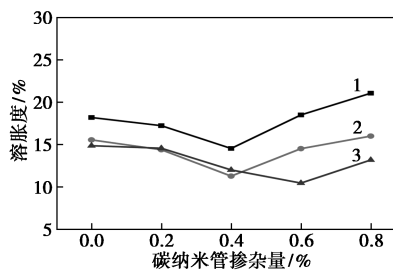
图 3 电纺纤维和 3 种膜的微观形貌

在碱性燃料电池的操作环境下,含水率过高导致的过度溶胀会使膜在电池中产生局部应力,降低

使用寿命。同轴静电纺丝技术不仅使碳纳米管在高分子聚合物中的分布更为均匀,而且同轴纺丝形成的纳米核壳纤维结构也可以有效地限制膜的溶胀。不同 FCNT 掺杂量下浇铸膜、单轴电纺膜和同轴电纺膜的含水率和溶胀度如图 4 所示。由图 4 可以看出,膜的含水率和溶胀度随功能化碳纳米管的掺杂量增多呈先减小后增大的趋势,表明 FCNT 掺杂量过高会导致有机-无机组分的相容性降低。与浇铸膜和单轴电纺膜相比,同轴电纺膜具有较低的含水率和溶胀度。溶胀度最低时,浇铸膜和单轴静电纺丝膜的碳纳米管最优掺杂量为 0.4%,而同轴电纺膜的最优掺杂量可提高至 0.6%。在最优掺杂量下,同轴电纺膜在 60℃ 水中的溶胀度与单轴电纺膜和浇铸膜相比分别减小了 7.0% 和 26.2%,表明同轴纺丝形成的纳米核壳纤维结构有效地限制了膜的溶胀。



(a) 对含水率的影响



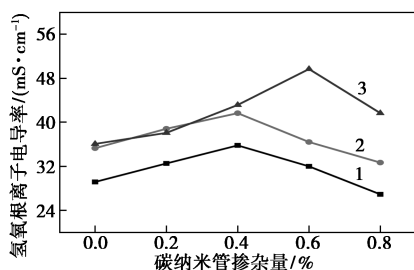
(b) 对溶胀率的影响

1—浇铸膜;2—单轴电纺膜;3—同轴电纺膜

图 4 不同 FCNT 掺杂量下浇铸膜、单轴电纺膜和同轴电纺膜的含水率和溶胀度

3 种膜材料在 60℃ 去离子水中的电导率如图 5 所示。由图 5 中可以看出,电导率随碳纳米管掺杂量的变化趋势与膜的含水率和溶胀度变化趋势相反,FCNT 掺杂量为 0.6% 的同轴电纺膜的电导率具有最高值。与浇铸膜相比,纺丝膜中离子传导通道沿纤维长程连通,提高了离子传导能力。在同轴纺丝头的内管添加碳纳米管,可以将其限域在纤维内核,提高了有机-无机相容性。同时,在高压电场作用下,FCNT 可沿纤维轴向取向分布,增强功能化碳

纳米管上的离子基团和咪唑聚砜上的离子基团的相互作用,进一步增强沿纤维取向的离子传导通道,所以与单轴电纺膜相比可以达到更高的电导率。电导率最高时,浇铸膜和单轴电纺膜的 FCNT 掺杂量为 0.4%,而同轴电纺膜 FCNT 掺杂量提高至 0.6%,此时电导率达到 49.7 mS/cm。在最优掺杂量下,同轴电纺膜在 60℃ 水中的电导率与单轴电纺膜和浇铸膜相比分别提高了 19.5% 和 38.8%。



1—浇铸膜;2—单轴电纺膜;3—同轴电纺膜

图5 不同 FCNT 掺杂量下浇铸膜、单轴电纺膜和同轴电纺膜的氢氧根离子电导率(60℃)

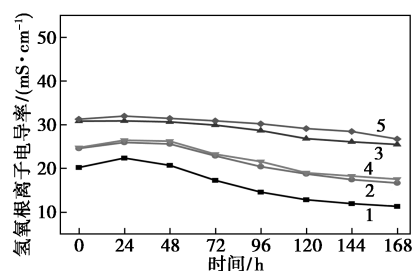
浇铸膜、静电纺丝和同轴静电纺丝膜的湿膜机械性能如表 1 所示。由表 1 可以看出,CNT 掺杂可以提高浇铸膜和电纺膜的拉伸强度,同时塑性变形不明显,断裂伸长降低,表明膜材料变得更为硬而强。掺杂量为 0.6% 的同轴纺丝膜具有最优的增强能力,拉伸强度达 17.5 MPa,分别达到最优 FCNT 掺杂量 0.4% 的单轴纺丝膜和浇铸膜的 1.1 和 1.6 倍。

表 1 浇铸膜、静电纺丝和同轴静电纺丝膜的湿膜机械性能参数

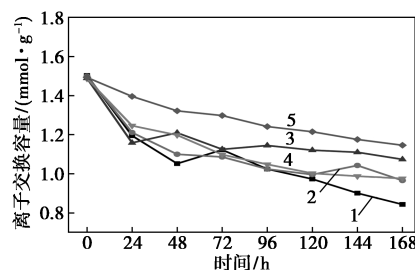
膜材料	屈服强度/MPa	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
Cast	3.3	8.8	41.1
ES	5.7	11.3	30.7
CoES	7.1	11.3	21.6
Cast-0.4% FCNT	—	11.2	19.7
ES-0.4% FCNT	—	15.9	12.6
CoES-0.6% FCNT	—	17.5	11.9

3 种膜材料在 60℃、1 mol/L KOH 溶液中浸泡 168 h 后的室温电导率和 IEC 值如图 6 所示。由图 6 可以看出,纯浇铸膜、纯单轴电纺膜和纯同轴电纺膜的电导率保持为 60%、67.9% 和 70.7%,掺杂 0.4% 碳纳米管单轴电纺膜电导率保持为 82.5%;而掺杂 0.6% 功能化碳纳米管同轴电纺膜电导率保持在 85.3%。3 种膜材料的 IEC 值变化与电导率变化

大致相同,泡碱之后同轴电纺膜的电导率和 IEC 值衰减最缓慢,表明同轴电纺膜具有更好的热碱稳定性。碳纳米管掺杂咪唑化聚砜的纤维化有效地降低了膜的含水率和溶胀度,从而减少了 OH⁻ 作为亲核试剂对咪唑功能基团和聚合物主链的进攻几率,提高了膜的热碱稳定性。



(a) 对电导率的影响



(b) 对离子交换容量的影响

1—浇铸膜;2—单轴电纺膜;3—掺杂 0.4% FCNT 单轴电纺膜;4—同轴电纺膜;5—掺杂 0.6% FCNT 同轴电纺膜

图6 不同 FCNT 掺杂量下浇铸膜、单轴电纺膜和同轴电纺膜的热碱稳定性

利用同轴静电纺丝技术制备的同轴电纺膜有效提高了复合膜的离子传导率、抗溶胀性和机械、热碱稳定性。同轴电纺膜最佳的功能化碳纳米管掺杂量为 0.6%,而单轴电纺膜和浇铸膜的最佳掺杂量为 0.4%。在最佳碳纳米管掺杂量条件下,同轴电纺膜的氢氧根离子电导率(60℃ 条件下为 49.7 mS/cm)、耐溶胀性能(60℃ 条件下为 10.5%)和热碱稳定性(60℃、1 mol/L KOH 溶液浸泡 168 h 电导率保持 85%)都普遍高于单轴电纺膜和浇铸膜,在阴离子交换膜燃料电池中具有更大的应用优势。

3 结论

(1) 提出了有机-无机纤维化的增强方法。同轴静电纺丝将掺杂功能化碳纳米管的咪唑化聚砜纤维化,再经热压成膜。电纺纤维在膜中形成长程离子传导通道和增强网络。在同轴纺丝头的内管添加碳纳米管,将其包裹限域在纤维芯层并且在高压电场作用下沿纤维轴向取向分布,有效增强有机-无

机相容性。

(2)同轴电纺膜综合性能最优时,碳纳米管掺杂量为 0.6%,而浇铸膜和单轴电纺膜仅为 0.4%。表明同轴静电纺丝制备的核壳纤维结构提高了无机/有机相容性。在最优掺杂量下,与单轴电纺膜和浇铸膜相比,同轴电纺膜在 60℃ 水中的溶胀度分别减小 7.0%和 26.2%,氢氧根离子电导率分别提高 19.5%和 38.8%,拉伸强度分别提高到 1.1 和 1.6 倍。

参考文献

- [1] Dekel D R. Review of cell performance in anion exchange membrane fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 375: 158-169.
- [2] Pan Z F, An L, Zhao T S, *et al.* Advances and challenges in alkaline anion exchange membrane fuel cells[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 66: 141-175.
- [3] Zhang H W, Chen D Z, Xianze Y, *et al.* Anion-exchange membranes for fuel cells: Synthesis strategies, properties and perspectives[J]. *Fuel Cells*, 2015, 15(6): 761-780.
- [4] Lin X, Wu L, Liu Y, *et al.* Alkali resistant and conductive guanidinium-based anion-exchange membranes for alkaline polymer electrolyte fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 217: 373-380.
- [5] Page O M M, Poynton S D, Murphy S, *et al.* The alkali stability of radiation-grafted anion-exchange membranes containing pendent 1-benzyl-2,3-dimethylimidazolium head-groups[J]. *RSC Adv*, 2013, 3(2): 579-587.
- [6] Li J, Yan X, Zhang Y, *et al.* Enhanced hydroxide conductivity of imidazolium functionalized polysulfone anion exchange membrane by doping imidazolium surface-functionalized nanocomposites[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(63): 58380-58386.
- [7] Liu Y, Dai J, Zhang K, *et al.* Hybrid anion exchange membrane of hydroxyl-modified polysulfone incorporating guanidinium-functionalized graphene oxide[J]. *Ionic*, 2017, 23(11): 3085-3096.
- [8] Huang C Y, Lin J S, Pan W H, *et al.* Alkaline direct ethanol fuel cell performance using alkali-impregnated polyvinyl alcohol/functionalized carbon nano-tube solid electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 303: 267-277.
- [9] Ye Y S, Cheng M Y, Xie X L, *et al.* Alkali doped polyvinyl alcohol/graphene electrolyte for direct methanol alkaline fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 239(239): 424-432.
- [10] Zhang S, He G, Gong X, *et al.* Electrospun nanofiber enhanced sulfonated poly(phthalazinone ether sulfone ketone) composite proton exchange membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 493: 58-65.
- [11] Wang H, Xu X, Johnson N M, *et al.* High proton conductivity of water channels in a highly ordered nanowire[J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 50(52): 12538-12541.
- [12] Gong X, He G, Yan X, *et al.* Electrospun nanofiber enhanced imidazolium-functionalized polysulfone composite anion exchange membranes[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(115): 95118-95125.
- [13] Gong Xue, Dai Yan, Yan Xiaoming, *et al.* Electrospun imidazolium functionalized multiwalled carbon nanotube/polysulfone inorganic-organic nanofibers for reinforced anion exchange membranes[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2018, (43): 21547-21559.
- [14] Loscertales I G, Barrero A, Guerrero I, *et al.* Micro/nano encapsulation via electrified coaxial liquid jets[J]. *Science*, 2002, 295(5560): 1695-1698. ■
- (上接第 98 页)
- [3] 欣欣,张琳琳,仇汝臣.浅谈丙烯生产技术[J].*山东化工*, 2012, 41(6): 80-81.
- [4] 张文萍.催化裂解—重质原料生产低碳烯烃的新技术[J].*科技创业家*, 2013, (1): 7.
- [5] 肖锦堂.烷烃催化脱氢生产 C₃~C₄ 烯烃工艺(之四)[J].*天然气工业*, 1994, 14(6): 64-68.
- [6] 瞿勇,唐华荣,白尔铮,等. C₄ 烯烃歧化制丙烯技术[J].*石油化工*, 2002, 31(12): 1017-1021.
- [7] 魏飞,汤效平,周华群,等.增产丙烯技术研究进展[J].*石油化工*, 2008, 37(10): 979-986.
- [8] 谢朝钢.催化裂解过程丙烯选择性的影响因素探究[J].*石油学报(石油加工)*, 2018, (1): 1-6.
- [9] 李再婷,蒋福康,谢朝钢,等.催化裂解工艺及其工业应用[J].*当代石油石化*, 2001, 9(10): 31-35.
- [10] 王巍,谢朝钢.催化裂解(DCC)新技术的开发与应用[J].*石油化工技术与经济*, 2005, 21(1): 8-13.
- [11] 李春义,徐占武,姜国骅,等.两段提升管催化裂解多产丙烯技术的工业试验[J].*石化技术与应用*, 2008, 26(5): 436-441.
- [12] 罗俊,邵敬爱,杨海平,等.生物质催化热解制备低碳烯烃的研究进展[J].*化工进展*, 2017, (5): 1555-1564.
- [13] Connemann J. Biodiesel in europe 1998; Biodiesel processing technologies [C]//The International Liquid Biofuels Congress, Curitiba, Brazil, 1998.
- [14] 丁传芹,陈胜利,杨朝合.废弃油脂替代石油资源研究进展[J].*中国油脂*, 2012, 37(8): 53-56.
- [15] Chen G, Cong L, Ma W, *et al.* Co-pyrolysis of corn cob and waste cooking oil in a fixed bed[J]. *Bioresour Technol*, 2014, 61(8): 2363-2366.
- [16] 李臣,周洪星,石骏,等.地沟油的特点及其危害[J].*农产品加工*, 2010, (6): 69-70.
- [17] Wang Y, Cao Y, Li J, *et al.* Preparation of biofuels with waste cooking oil by fluid catalytic cracking: The effect of catalyst performance on the products[J]. *Renewable Energy*, 2018, 124(C): 34-39.
- [18] 田华,李春义,杨朝合,等.棕榈油的催化转化研究[J].*石油学报(石油加工)*, 2008, 24(3): 256-262.
- [19] 魏晓丽,龙军,张久顺,等.操作参数对 FCC 过程中干气产率及组成的影响[J].*石油炼制与化工*, 2007, 38(4): 34-37.
- [20] 田华.脂肪酸酯的催化裂化研究[D].青岛:中国石油大学(华东), 2008.
- [21] 杨义华,谢朝钢,王鹤洲,等.高丙烯选择性催化裂解催化剂 MMC-1 的工业应用[J].*石油炼制与化工*, 2007, 38(1): 24-27. ■