

# MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H含量对PEMFC用PES-C质子交换膜性能的影响

郑世界<sup>1\*</sup>, 陈 翀<sup>2</sup>

(1. 成都工业职业技术学院汽车工程学院, 四川 成都 610128;  
2. 西华大学汽车与交通学院, 四川 成都 610128)

**摘要:**采用水热方法制备得到 MIL-101(Cr), 经过磺化处理生成含磺酸基的 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H, 再将其掺入酚酞侧基聚芳醚砜(PES-C)内, 获得 PES-C/MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 质子交换膜, 测试了 PES-C 膜的显微组织形态、吸水率及其对质子的传导能力。结果表明, MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 形成了和 MIL-101(Cr) 相同的特征峰, 在磺化反应阶段试样依然保持了完整的晶体结构。制得了具有致密组织的 PES-C 膜, 并且其表面达到了较光滑的状态, 添加 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 后的 PES-C 膜则形成了粗糙表面组织。且随着 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 含量的增加, PES-C 膜表面形成了更多 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 颗粒, 粗糙程度越发的明显。随着去离子水温度的增加, PES-C 膜的吸水率和溶胀度增加, 获得了更强传导质子的能力。未添加 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 的 PES-C 膜达到了最小吸水率, 提高 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 填充量后, PES-C 膜吸水率持续增大, 表现出更强的质子传导能力。

**关键词:** 复合材料; 质子交换膜; 微观组织; 传导能力

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)07-0117-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.07.025

## Effects of MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H content on properties of PES-C proton exchange membrane for PEMFC

ZHENG Shi-jie<sup>1\*</sup>, CHEN Chong<sup>2</sup>

(1. Automotive Engineering College, Chengdu Vocational College & Technical College of Industry, Chengdu 610128, China; 2. College of Automotive and Transportation, Xihua University, Chengdu 610128, China)

**Abstract:** MIL-101(Cr) is prepared by hydrothermal method, and sulfonated into MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H, and finally mixed into phenolphthalein polyaryl ether sulfone (PES-C) to obtain PES-C/MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H proton exchange membrane. The microstructure, water absorption rate and proton conductivity of the prepared PES-C membrane are tested, and the results show that MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H forms the same characteristic peak as MIL-101(Cr), and the sample still maintains a complete crystal structure in the sulfonation reaction stage. The prepared PES-C membrane without MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H owns a dense tissue and a relatively smooth surface. With addition of MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H, the membrane forms a rough surface tissue. Moreover, with the increasing content of MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H, more MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H particles are formed on the membrane surface, and the roughness becomes more obvious. With the rising temperature of deionized water, both water absorption rate and swelling degree of PES-C membrane increases, which can obtain stronger ability to conduct protons. Before MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H is added, PES-C membrane has the minimum water absorption rate. After increasing the adding amount of MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H, the water absorption rate of PES-C membrane continues to increase, showing a stronger proton conduction ability.

**Key words:** composite material; proton exchange membrane; microstructure; conduction ability

质子交换膜燃料电池(PEMFC)可以实现高能量密度、快速转化以及无污染等多项优异性能,因此获得了国内外众多学者的深入研究<sup>[1-3]</sup>。其中,质子交换膜(PEM)对电池的各项性能参数与制造成本都具有关键影响<sup>[4-7]</sup>。可以通过将纳米颗粒填充到高分子相基体内的方法制得高效传导质子并具备更优力学强度的 PEM。Yuk<sup>[8]</sup>则以 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MoO<sub>3</sub> 与

TiO<sub>2</sub> 等氧化物颗粒填充聚芳醚砜与磺化聚醚醚酮,使膜层组织中的磺酸基团形成相互连接的状态,使膜获得更强质子传导能力。

金属-有机(MOF)结构属于一种由金属离子与有机成分共同构成的晶体组织,并具备大量孔隙。同时也可以在上述组织中加入亲水性磺酸基的方法使其获得更强的质子传导能力<sup>[9-11]</sup>。Singha 等制备

收稿日期:2019-09-15;修回日期:2020-05-17

基金项目:国家自然科学基金(51775448);四川省教育厅自然科学重点项目(18ZA0029)

作者简介:郑世界(1970-),男,硕士,副教授,主要从事动力电池领域的研究,通讯联系人,shengpu1485757594@126.com。

了高效传导质子的 MOF 晶体材料,经测试发现填充比例达到 50% 时形成的杂化 PEM 获得了最强的质子传导性能<sup>[12]</sup>。来瓦西尔系列骨架材料(MIL)属于一类重要的 MOF 材料,在 MIL-53 中含有  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  阳离子以及对苯二甲酸等有机成分。相对于其他类型的 MOF 材料,此材料形成了特定的骨架结构,能够在水环境等条件下保持稳定的组织结构<sup>[13-17]</sup>。根据以上研究结果,采用水热方法制备得到 MIL-101(Cr),之后经过磺化处理生成含磺酸基的 MOF 晶体材料,将其表示为 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}$ ,接着再将其掺入酚酞侧基聚芳醚砜(PES-C)内,获得 PES-C/MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}$  杂化 PEM,测试上述 PES-C 膜的显微组织形态、吸水率及其对质子的传导能力。

## 1 实验方法

### 1.1 MIL-101(Cr) 和 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}$ 的制备

按照 1:1:1:120 的摩尔比加入氢氧化铝、对苯二甲酸、甲酸与去离子水,再对其充分搅拌形成均匀混合状态。接着将上述混合液转移至 316L 不锈钢材质的反应釜内,将其升温到 180℃ 后持续反应 48 h,待其自然降温后再利用过滤的方式获得白色粉末。将 *N*-二甲基甲酰胺加入白色粉末内,再利用索氏提取器进行 10 h 萃取使剩余对苯二甲酸被充分去除,干燥处理后再利用索氏提取器进行 12 h 乙醇萃取后,使吸附于孔道表面的 *N*-二甲基甲酰胺被充分去除,最后将其置于 100℃ 真空环境中经过 12 h 干燥形成 MIL-101(Cr) 粉末。

按照摩尔比为 1:1:1.5 的条件把浓硫酸、MIL-101(Cr) 与三氟甲烷磺酸酐添加至硝基甲烷中,对混合物进行 1 h 搅拌处理,再将其交替浸入去离子水与丙酮内完成 3 次洗涤,接着将试样浸入 60℃ 的乙醇内继续浸泡 12 h,最后将试样置于 100℃ 的真空环境中,经过 8 h 干燥处理获得 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}$  产物。

### 1.2 质子交换膜的制备

在 *N*-二甲基甲酰胺中加入合适含量的 PES-C 后,对其进行持续搅拌达到充分溶解的状态,经过静置脱泡处理获得 5% 的 PES-C 铸膜液。吸取上述铸膜液共 3 mL,再将其涂到玻璃板表面,之后利用烘箱将其升温到 70℃ 并持续干燥处理 6 h 形成厚度均匀的 PES-C 膜<sup>[18]</sup>。

按照设定质量比在 *N*-二甲基甲酰胺内加入 PES-C 与 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}$ ,经过 1 h 机械搅拌后再进行 15 min 超声处理获得 5% 铸膜液。以 70℃ 的烘箱对其进行 6 h 干燥,之后降温形成 PES-C/MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}$  膜。通过控制 PES-C 与 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}$  的不同加入量,形成具有特定掺杂量的 PES-C 膜。其中, MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}$  在 PES-C 内的质量比添加量被设定在 1~5% 范围内。

### 1.3 吸水率、溶胀度和质子传导率测试方法

采用 60℃ 烘箱对膜试样进行干燥处理后,以 5 h 的间隔时间称量一次干膜质量并测试膜长度,直到质量与长度都达到稳定的状态,之后利用 25~75℃ 温度范围的去离子水对膜层进行浸泡处理。计算膜的吸水率( $\beta$ )与溶胀度( $\delta$ ):

$$\beta = [(W_w - W_d)/W_d] \times 100$$

$$\delta = [(L_w - L_d)/L_d] \times 100$$

式中: $W_d$  与  $W_w$  分别为干膜与湿膜质量; $L_d$  与  $L_w$  分别为干膜与湿膜长度。

先利用去离子水对质子交换膜进行 24 h 浸泡处理,再通过 IM-6e 电化学工作站测定 PES-C 膜处于各去离子水温度下的水平阻抗参数。其中,温度通过自主设计的罐体进行控制。计算膜层质子传导率( $\sigma$ ):

$$\sigma = L/RA$$

式中: $L$  为参比电极间距离; $R$  为质子交换膜阻抗; $A$  为质子横截面积。

### 1.4 分析测试仪器

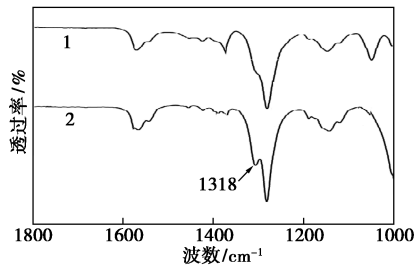
傅里叶红外光谱仪, FTIR-650 型,天津港东科技发展有限公司;扫描电镜(SEM), JSM-6490LV 型,北京普瑞赛司仪器有限公司;X 射线衍射仪, D8 Advance 型,长沙艾克赛普仪器设备有限公司;激光粒度分析仪, S3500 型,珠海欧美克仪器有限公司;电子精密万能试验机, MTS-10 型,济南美特斯测试技术有限公司。

## 2 实验结果和讨论

### 2.1 MIL-101(Cr) 和 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}$ 的表征

图 1 给出了 MIL-101(Cr) 和 MIL-101(Cr)- $\text{SO}_3\text{H}$  的红外光谱。对图 1 分析可以发现,位于  $1\ 318\ \text{cm}^{-1}$  的位置形成了 1 个新特征峰,属于 S=O 双键非对称结构发生伸缩振动形成的吸收峰。当磺化产物受热后发生分解时会形成  $\text{SO}_2$  产物,由此可

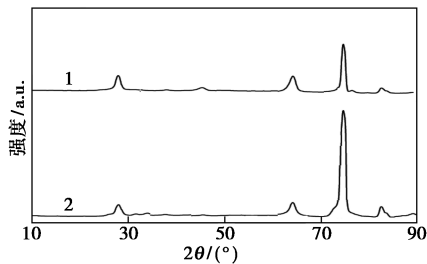
以判断此时已经在膜层中形成了一SO<sub>3</sub>H基。



1—MIL-101(Cr); 2—MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H

图1 MIL-101(Cr)和 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 的  
红外光谱

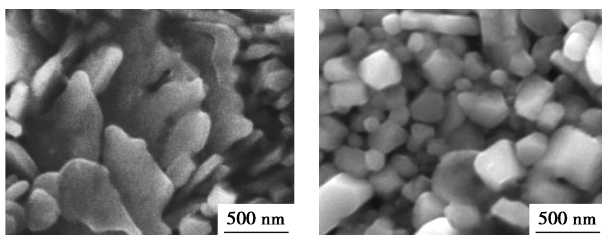
图2给出了 MIL-101(Cr)和 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 的 XRD 谱。根据图2可以发现, MIL-101(Cr)处于  $2\theta$  为  $9.5^\circ$ 、 $12.6^\circ$ 、 $18.5^\circ$  与  $20.9^\circ$  的部位形成了4个特征峰,可以推断此时已经制得 MIL-101(Cr)。MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 形成了和 MIL-101(Cr)相同的特征峰,由此可以认为在磺化反应阶段试样依然保持了完整的晶体组织结构。



1—MIL-101(Cr); 2—MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H

图2 MIL-101(Cr)和 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 的  
XRD 谱

图3给出了 MIL-101(Cr)和 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 的 SEM 图。在图3中并没有观察到副产物形成,表明此时已经制得了高纯度的产物。其中,图3(a)显示 MIL-101(Cr)形成了与 MOFs 晶体材料一致的微观形貌。经过磺化反应形成的 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 具有和 MIL-101(Cr)基本一致的微观



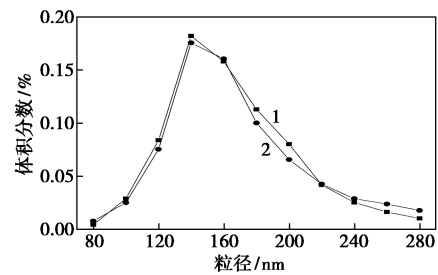
(a) MIL-101(Cr)

(b) MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H

图3 MIL-101(Cr)和 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 的  
SEM 图

形貌,获得了完整的晶体骨架,反应前后的差异性很小。

图4给出了 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 和 MIL-101(Cr)的粒度分布。从图4中可以看到, MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 和 MIL-101(Cr)的颗粒外径基本介于 120~200 nm 之间,在磺化改性处理过程也没有发生粒径的较大改变。PES-C 相内形成了均匀分布的纳米颗粒,有效避免在两相之间形成缺陷结构。

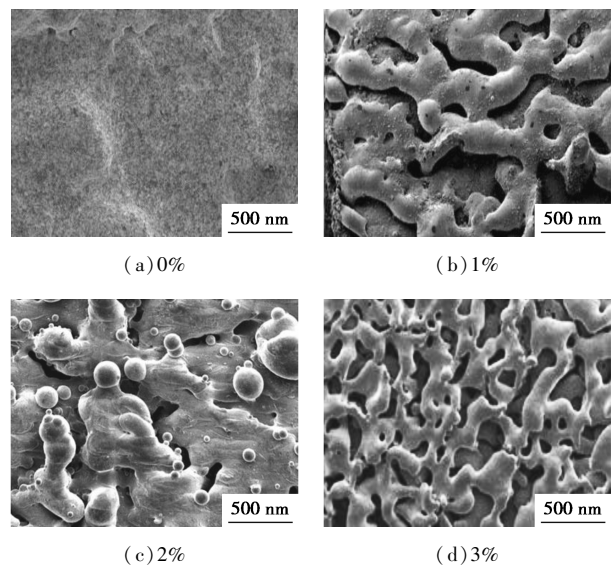


1—MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H; 2—MIL-101(Cr)

图4 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 和 MIL-101(Cr) 的  
粒度分布

## 2.2 质子交换膜的表征

图5给出了不同 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 含量下 PES-C 膜的表面 SEM 图像。通过分析图5可以发现,制得了具有致密组织的 PES-C 膜,并且其表面达到了较光滑的状态,添加 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 后的 PES-C 膜则形成了粗糙的表面组织。且随着 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 含量的增加, PES-C 膜表面形成了更多 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 颗粒,粗糙程度越发的明显。PES-C 对 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 颗粒形成



(c) 2%

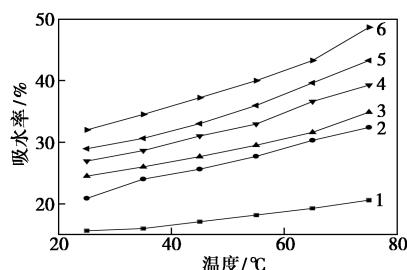
(d) 3%

图5 不同 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 含量下  
PES-C 膜的表面 SEM 图像

了全面包裹的状态,使得在表面区域呈现小幅凸起特征。同时,在 PES-C 膜表层产生了许多均匀的凸起,并未观察到团聚的情况,因此可以推断此时 PES-C 基体内形成良好分散状态的 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 颗粒。这主要是由于制膜阶段施加了超声作用,同时形成 R-SO<sub>3</sub>H 后提高了颗粒排斥作用力,由此减小了团聚的程度。

### 2.3 吸水率和质子传导率

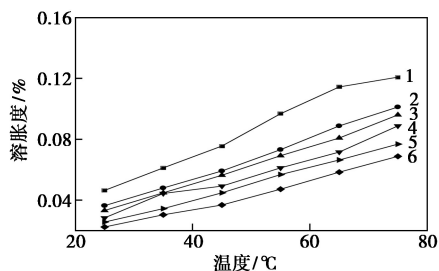
图 6 给出了不同 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 含量下 PES-C 膜的吸水率分布测试结果。对图 6 进行分析可以发现,随着去离子水温度的增加,PES-C 膜的吸水率表现出单调增加的变化规律。处于同样去离子水温度条件下时,未添加 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 的 PES-C 膜达到了最小吸水率,提高 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 填充量后,吸水率持续增大。其中,R-SO<sub>3</sub>H 发挥了良好吸湿作用,使 PES-C 膜获得了更高亲水性,更易和水形成浸润状态;同时,MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 还可以与 PES-C 高分子间发生相互作用,改变原先的分子链排列结构,使 PES-C 相获得更低结晶度,显著提高自由体积。



1—0%;2—1%;3—2%;4—3%;5—4%;6—5%

图 6 不同 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 含量下 PES-C 膜的吸水率分布

图 7 给出了不同 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 含量下 PES-C 膜的溶胀度分布。从图 7 中可以发现,提高去离子水温度后,各 PES-C 膜试样都获得了更

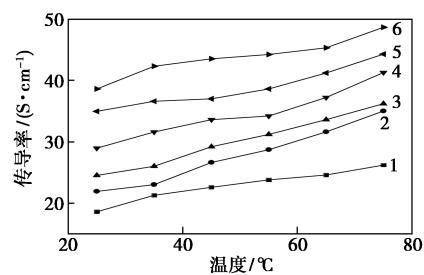


1—0%;2—1%;3—2%;4—3%;5—4%;6—5%

图 7 不同 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 含量下 PES-C 膜的溶胀度分布

高溶胀度。这是因为当去离子水温度上升后,PES-C 高分子链表现出更强运动能力,使得 PES-C 膜达到了最大溶胀度。同时,提高 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 填充比例后,PES-C 膜发生了溶胀度降低的结果。

图 8 给出了不同 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 含量下 PES-C 膜的质子传导率分布。根据图 8 可以发现,提高去离子水温度后,各 PES-C 膜试样都获得了更强传导质子的能力。这是由于处于更高温度下时,膜层获得了更大吸水率,可以形成大量水合质子,促进了质子的运动。相同去离子水温度下,添加 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 的 PES-C 膜表现出对质子更优的传导性能,当提高 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 含量后,PES-C 膜表现出了更强的质子传导能力。MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 可以使膜层中形成更多的亲水基团,使质子更易通过 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 组织孔道完成传输过程,同时 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 可以提供更大比表面积,形成更多的传输通道。



1—0%;2—1%;3—2%;4—3%;5—4%;6—5%

图 8 不同 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 含量下 PES-C 膜的质子传导率分布

### 3 结论

(1) MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 形成了和 MIL-101(Cr) 相同的特征峰,由此可以认为在磺化反应阶段试样依然保持了完整的晶体组织结构。磺化反应形成的 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 具有和 MIL-101(Cr) 基本一致的微观形貌,颗粒外径基本介于 110~200 nm 之间,磺化改性处理没有发生粒径的较大改变。

(2) 制得了具有致密组织的 PES-C 膜,并且其表面达到了较光滑的状态,添加 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 后的 PES-C 膜则形成了粗糙的表面组织。且随着 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 含量的增加,PES-C 膜表面形成了更多 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 颗粒,粗糙程度越发的明显。

(3) 随着去离子水温度的增加,PES-C 膜的吸水率和溶胀度增加的变化规律,获得了更强传导质

子的能力。未添加 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 的 PES-C 膜达到了最小吸水率,提高 MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 填充量后,PES-C 膜吸水率持续增大,表现出了更强的质子传导能力。

### 参考文献

- [1] 李正辉, 俞海涛, 胡帅. 质子交换膜燃料电池系统设计与控制研究[J]. 电源技术, 2020, 44(4): 574-577, 639.
- [2] Liu X, Yang Z, Zhang Y, et al. Electrospun multifunctional sulfonated carbon nanofibers for design and fabrication of SPEEK composite proton exchange membranes for direct methanol fuel cell application[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(15): 10275-10284.
- [3] 付凤艳, 程敬泉. 静电纺丝纳米纤维在燃料电池质子交换膜中应用的研究进展[J]. 应用化学, 2020, 37(4): 405-415.
- [4] 罗毅, 冯军宗, 冯坚, 等. 新型碳材料质子交换膜燃料电池 Pt 催化剂载体的研究进展[J]. 无机材料学报, 2020, 35(4): 407-415.
- [5] 唐嘉楠, 邹海斌, 张智明, 等. 车用质子交换膜燃料电池交变温度条件下的膜电极受力分析[J]. 汽车技术, 2020, (4): 16-21.
- [6] 刘旭坡, 张运丰, 邓邵峰, 等. 燃料电池用聚合物质子交换膜的研究进展[J]. 电化学, 2020, 26(1): 103-120.
- [7] Lee K H, Cho D H, Kim Y M, et al. Isomeric influences of naphthalene based sulfonated poly(arylene ether sulfone) membranes for energy generation using reverse electrodialysis and polymer electrolyte membrane fuel cell[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 535: 35-44.
- [8] Yuk J, Lee S, Nugraha A F, et al. Synthesis and characterization of multi-block poly(arylene ether sulfone) membranes with highly

sulfonated blocks for use in polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 518: 50-59.

- [9] 王浩然, 吴私, 杨林林, 等. 高温质子交换膜燃料电池电堆端板拓扑优化[J]. 大连理工大学学报, 2020, 60(2): 142-148.
- [10] 尹洪伟, 郭丽芳, 张文磊, 等. 镍基 MOF 电极材料物理超声改性及电化学性能[J]. 微纳电子技术, 2020, 57(5): 372-378.
- [11] 安晓银, 鲁金明, 刘毅, 等. 双金属 MOF-74 的合成及其气体吸附分离性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(4): 185-190.
- [12] Singha S, Jana T. Effect of composition on the properties of PEM based on polybenzimidazole and poly(vinylidene fluoride) blends[J]. Polymer, 2014, 55: 594-601.
- [13] Zheng H, Petrik L, Mathe M. Preparation and characterisation of porous poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI) membranes using surfactants as templates for polymer electrolyte membrane fuel cells[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(8): 3745-3750.
- [14] 刘洋, 夏潇潇, 谭媛元, 等. MIL-101(Cr)/GO 复合吸附剂的 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离性能研究[J]. 化学学报, 2020, 78(3): 250-255.
- [15] 马益平, 严浩军, 王琼京, 等. 混合配体法合成氨基 MIL-101(Cr) 及其二氧化碳吸附和除湿性能[J]. 南京大学学报(自然科学), 2019, 55(5): 840-849.
- [16] Linares J J, Sanches C, Paganin V A, et al. Poly(2,5-benzimidazole) membranes: Physico-chemical characterization focused on fuel cell applications[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(7): 194-202.
- [17] 陈晓玲, 陈静雯, 鲍宗必, 等. MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H 催化 2-取代喹啉衍生物转移氢化反应的研究[J]. 有机化学, 2019, 39(6): 1681-1687.
- [18] 韩光鲁, 陈哲, 蔡立芳, 等. 磺化来瓦希尔骨架(MIL-101(Cr)-SO<sub>3</sub>H)/磺化酚酞侧基聚芳醚杂化质子交换膜的制备及性能[J]. 复合材料学报, 2020, 37(3): 504-511. ■

(上接第 116 页)

(3) BL 催化解聚主要方式是 C—O 键的断裂, 液化产物由单取代和双取代酚类化合物组成, 主要包括 4-乙基苯酚、2-甲氧基-4-乙基苯酚和 4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚等, 同时还包含数均分子质量和分子质量分布(PDI)分别为 3287 g/mol 和 2.912 的木质素小分子链片段。

### 参考文献

- [1] Raveendran S, Parameswaran B, Ashok P. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass—An overview[J]. Bioresource Technology, 2016, 199: 76-82.
- [2] Ragauskas A J, Williams C K, Davison B H, et al. The path forward for biofuels and biomaterials[J]. Science, 2006, 311(5760): 484-489.
- [3] 黎演明, 李秉正, 杜芳黎, 等. 蔗渣碱法造纸黑液回收木质素的结构及其燃烧特性[J]. 化工学报, 2017, 68(1): 345-352.
- [4] Zhang Zhanrong, Song Jinliang, Han Buxing. Catalytic transformation of lignocellulose into chemicals and fuel products in ionic liquids

[J]. Chem Rev, 2016, 117(10): 6834-6880.

- [5] 杜芳黎, 黎演明, 洗学权, 等. 离子液体-水共溶剂作用下木质素转化为酚类物质的研究[J]. 现代化工, 2019, 39(2): 144-148.
- [6] Li J J, Zhang J Z, Zhang S F, et al. Alkali lignin depolymerization under eco-friendly and cost-effective NaOH/urea aqueous solution for fast curing bio-based phenolic resin[J]. Industrial Crops and Products, 2018, 120: 25-33.
- [7] 欧阳新平, 谭友丹, 邱学青. 木质素氧化降解制备单酚类化合物[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(6): 677-682.
- [8] Qi S C, Hayashi J, Kudo S J, et al. Catalytic hydrogenolysis of kraft lignin to monomers at high yield in alkaline water[J]. Green Chemistry, 2017, 19(11): 2636-2645.
- [9] Moubarik A, Grimi N, Boussetta N, et al. Isolation and characterization of lignin from Moroccan sugar cane bagasse: Production of lignin-phenol-formaldehyde wood adhesive[J]. Ind Crop Prod, 2013, 45: 296-302.
- [10] Ibrahim M N M, Zakaria N, Sipaut C S, et al. Chemical and thermal properties of lignins from oil palm biomass as a substitute for phenol in a phenol formaldehyde resin production[J]. Carbohydr Polym, 2011, 86(1): 112-119. ■