

SPEEK/改性 MWCNT 复合质子交换膜的制备与性能

杨俊,殷哲昌,方舟,陈欢,张新,张晓楠,朱长进*

(北京理工大学化学与化工学院,北京 102488)

摘要:制备了带有柔性有机侧链的改性碳纳米管(MWCNT-G),并与磺化聚醚醚酮(SPEEK)共混制得复合膜。扫描电镜(SEM)分析结果表明,MWCNT-G比原始MWCNT在SPEEK中分散更均匀。在1%的掺杂比例下对比分析了SPEEK/MWCNT膜及SPEEK/MWCNT-G膜的质子传导率、吸水率、溶胀度、机械性能、化学稳定性、热稳定性等。SPEEK/MWCNT-G膜未降低吸水率却降低了溶胀度,在机械强度及稳定性上均有所提高。SPEEK/MWCNT-G膜质子传递阻力更低,60℃时其质子传导率达0.086 S/cm,是SPEEK/MWCNT膜的1.46倍,SPEEK膜的1.72倍。该方案使MWCNT与SPEEK相容性差的状况得以改善。

关键词:质子交换膜;碳纳米管;磺化聚醚醚酮

中图分类号:TM911.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)10-0196-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.10.041

Preparation and properties of SPEEK/modified MWCNT composite proton exchange membrane

YANG Jun, YIN Zhe-chang, FANG Zhou, CHEN Huan, ZHANG Xin,

ZHANG Xiao-nan, ZHU Chang-jin*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488, China)

Abstract: A kind of composite membrane is obtained through blending sulfonated polyether ether ketone (SPEEK) and modified carbon nanotube (MWCNT-G) with flexible organic side chains. Analysis results by SEM indicate that MWCNT-G disperses more uniformly in the matrix than native MWCNT. Under a doping ratio of 1%, SPEEK/MWCNT and SPEEK/MWCNT-G composite membranes are compared and analyzed from their proton conductivity, water absorption rate, swelling ratio, mechanical property, strength, chemical stability and thermal stability. SPEEK/MWCNT-G membrane remains unchanged in water absorption rate but has a lower swelling ratio, and exhibits a higher mechanical strength and a higher stability. Moreover, SPEEK/MWCNT-G membrane shows lower proton transfer resistance with a proton conductivity of 0.086 S/cm at 60℃, 1.46 times that of SPEEK/MWCNT and 1.72 times that of SPEEK. This scheme improves the compatibility between MWCNT and SPEEK.

Key words: proton exchange membrane; carbon nanotube; sulfonated PEEK

质子交换膜燃料电池作为一种清洁、高效的能量转换装置,具有低噪音、启动快、低工作温度等特性,成为内燃机替代品之一^[1-3]。质子交换膜(PEM)是其一个关键部件,杜邦公司的Nafion膜作为一种典型的全氟磺酸(PFSA)膜已商业化^[4]。然而,PFSA膜易被化学侵蚀引发气体交叉而丧失功能。此外,Nafion膜的高成本也迫使科研工作者寻找其廉价替代品^[5-6]。低成本的芳基聚合物如磺化聚酰亚胺^[7]、磺化聚苯并咪唑^[8-9]、SPEEK^[10]等作为其有力替代品而引起广泛研究。其中,SPEEK因机械强度高、质子传导率高而潜力巨大^[11]。然而,随磺化度(DS)增加,SPEEK膜溶胀加剧,难以保持尺寸稳定^[12]。与填料金属氧化物^[13]、氧化石墨烯^[14]、功能化SiO₂^[15]、十二烷基苯磺酸钠^[16]、纳米

纤维^[17]、MWCNT^[18-19]等共混是克服此缺点的途径之一。其中,MWCNT不仅自身强度高还能促进形成有效质子传输通路而广受关注。但MWCNT也存在着无机-有机相界面相容性差、分散性差等问题。李玉红等用多巴胺包裹MWCNT以改善界面相容性^[20],MWCNT被羟基化处理以改善分散性^[19,21]。但这些方法中填料自身并未提供额外的质子传递位点。为进一步提高质子传导率,增强SPEEK膜综合性能,笔者将有机侧链接枝于MWCNT以改善填料分散性。MWCNT侧链与聚合物链间的缠绕、镶嵌等相互作用有利于增强有机-无机界面作用,并限制聚合物链自由移动。MWCNT-G的磺酸基团能够增加质子传递位点,有利于进一步提高质子传导率。

收稿日期:2019-12-18;修回日期:2020-08-11

作者简介:杨俊(1994-),男,硕士研究生,研究方向为燃料电池质子交换膜,497762924@qq.com;朱长进(1958-),男,博士,教授,研究方向为有机合成及燃料电池质子交换膜,通讯联系人,zcj@bit.edu.cn。

1 实验部分

1.1 材料

聚醚醚酮(PEEK), 450G Victrex, ICI Corpin 生产; 氢化钠(NaH)、三羟甲基氨基甲烷、*N*-二异丙基乙胺(DIEA)、硼氢化钠、过氧化氢、硫酸亚铁、2-(7-氧化苯并三氮唑)-*N,N,N',N'*-四甲基脒六氟磷酸盐(HATU)、浓硫酸(98%)、浓硝酸、二甲基亚砜(DMSO)、1,4-丁磺酸内酯、异丙醇、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 天津西恩斯生化科技有限公司生产; MWCNT(长度10~30 μm, 外径20~30 nm, 内径5~10 nm), 中国科学院成都有机化学有限公司生产。

1.2 SPEEK的合成

向烧瓶中加入25 mL浓硫酸, 边搅拌边加入1 g PEEK, 待PEEK完全溶解后, 升温至70℃反应1.5 h。将聚合物溶液倾入去离子水中形成纤维状SPEEK。用去离子水反复洗涤至中性, 60℃下干燥24 h。

1.3 羧基化碳纳米管(MWCNT-COOH)的合成

用硝硫混酸法制备MWCNT-COOH^[22]。将100 mg MWCNT、12 mL浓硝酸、4 mL浓硫酸的混合液超声分散1 h, 然后加热至60℃并搅拌3 h。温度降至室温后用去离子水稀释, 微滤并反复洗涤后室温干燥24 h, 得MWCNTs-COOH。

1.4 侧链接枝碳纳米管(MWCNT-N)的合成

向盛有8 mL DMF的烧瓶中加入50 mg MWCNT-COOH及5 mg三羟甲基氨基甲烷, 搅拌均匀后加入5.17 mg DIEA, 超声4 h。向体系中加入15.2 mg TAHU, 超声4 h。微滤, 用异丙醇及去离子水反复洗涤, 室温下干燥24 h, 得MWCNT-N。

1.5 磺化接枝的碳纳米管(MWCNT-G)的合成

18 mg MWCNT-N在4 mL DMSO中超声4 h。Ar保护下, 加入8 mg NaH, 搅拌4 h。注入0.1 mL 1,4-丁磺酸内酯, 搅拌24 h。微滤并用甲醇及去离子水反复洗涤, 室温下干燥24 h, 得MWCNT-G。其整个合成过程如图1所示。

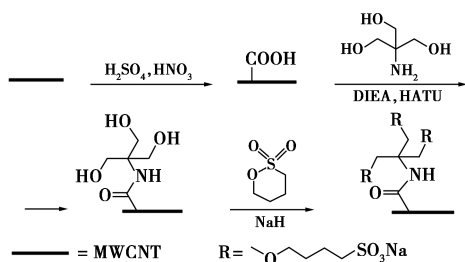


图1 MWCNT-G合成过程示意图

1.6 质子交换膜的制备

用溶液浇铸法制备PEM^[23]。将SPEEK溶于DMSO, 并浇筑至Teflon板, 80℃下真空干燥3 d, 得SPEEK膜。以质量分数1%向SPEEK中分别掺入MWCNT、MWCNT-G, 得SPEEK/MWCNT膜、SPEEK/MWCNT-G膜。所有膜先浸入2 mol/L H₂SO₄中24 h, 漂洗至中性后保存于去离子水中。SPEEK膜、SPEEK/MWCNT膜、SPEEK/MWCNT-G膜如图2所示。

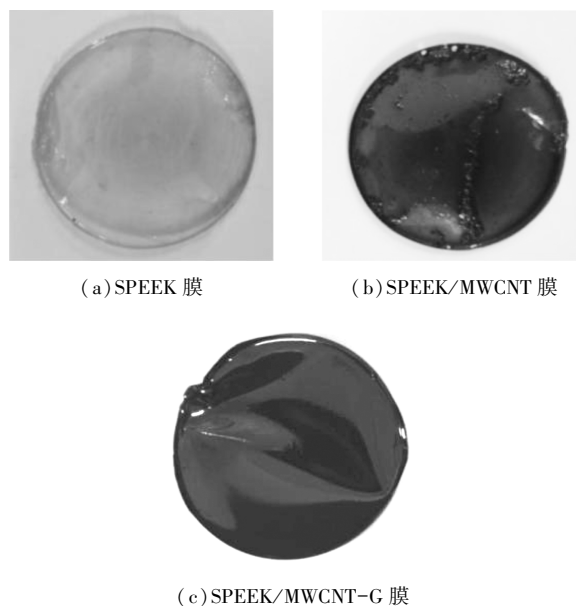


图2 SPEEK膜、SPEEK/MWCNT膜、SPEEK/MWCNT-G膜

1.7 表征与测量

利用Horiba FT-720型傅里叶变换光谱仪确定材料结构。利用Varian mercury-plus 400型氢谱仪测定核磁共振氢谱(¹H-NMR), DMSO-*d*₆作溶剂。利用SHIMADZU SSX-550扫描电子显微镜(加速电压为10 kV)观察膜的平面和截面。N₂保护下, 利用TGA-Q500热重分析仪测试膜热重曲线。利用SHINADZU ASG-J拉力试验机测定膜力学性能。利用电化学工作站(CHI660D)测试膜的质子传导率。干膜浸入80℃芬顿试剂1 h^[24], 通过计算残余质量占原先的质量比评估膜的抗氧化性。吸水率(WU)、溶胀率(SR)计算式为:

$$WU(\%) = [(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}}] \times 100\%$$

式中: W_{dry} 为干膜质量, mg; W_{wet} 为湿膜质量, mg。

$$SR(\%) = [(L_{\text{wet}} - L_{\text{dry}}) / L_{\text{dry}}] \times 100\%$$

式中: L_{wet} 为湿膜厚度, mm; L_{dry} 为干膜厚度, mm。

利用滴定法测量膜的离子交换容量(IEC)。膜浸入30 mL 2 mol/L NaCl中24 h, 酚酞溶液指示下,

用 0.01 mol/L NaOH 滴定, 计算 IEC、水合数(λ):

$$IEC = (C_{NaOH} \times V_{NaOH}) / W_{dry}$$

$$\lambda = [H_2O] / [SO_3^-] = WU(\%) \times 10 / (18 \times IEC)$$

式中: C_{NaOH} 为 NaOH 的浓度, mol/L; V_{NaOH} 是滴定消耗 NaOH 的体积, mL。

2 结果与分析

2.1 SPEEK 及 MWCNT-G 的表征

SPEEK 的 1H -NMR 谱图如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 13 号氢是磺酸基团的特征氢。根据图 3 中各峰积分面积比例求得 SPEEK 的 DS 约为 70%^[25]。SPEEK 的 FT-IR 谱图如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 3 400 cm^{-1} 处的宽峰为聚合物中水的 O—H。1 020、1 080 cm^{-1} 处的吸收为磺酸基团特征吸收峰^[26]。1 650 cm^{-1} 处强吸收是由羰基双键的振动引起。1 220 cm^{-1} 处的峰可归于 Ar—O—Ar 的伸缩振动。1 600 cm^{-1} 和 1 470 cm^{-1} 是芳烃骨架振动的吸收峰。另外, 2 350 cm^{-1} 处的峰是环境中 CO_2 所致。

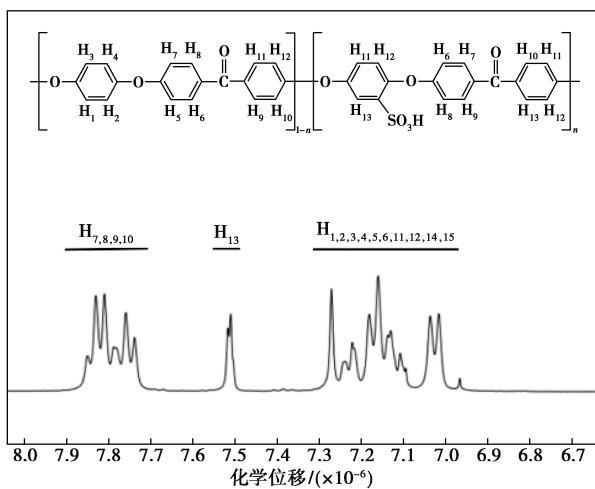


图 3 SPEEK 的 1H -NMR 谱

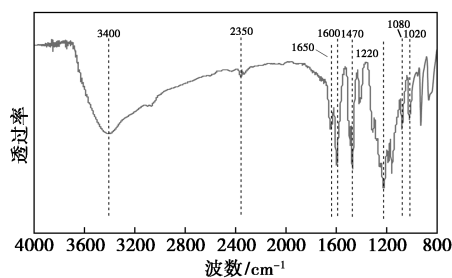
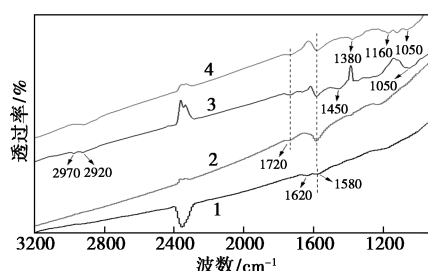


图 4 SPEEK 的红外光谱

MWCNT-G 及其中间物的 FT-IR 谱如图 5 所示。由图 5 中曲线 1 可以看出, 1 580、1 620 cm^{-1} 处 2 个较弱的吸收峰为 MWCNT 中 $C=C$ 伸缩振动特征

峰^[27]。由图 5 中曲线 2 可以看出, $C=O$ 特征吸收峰出现在 1 720 cm^{-1} 处, 表明羧基成功引入至 MWCNT 中。由图 5 中曲线 3 可以看出, 1 450 cm^{-1} 处的吸收峰由 $C-N$ 引起^[26], 2 920 cm^{-1} 及 2 970 cm^{-1} 处为亚甲基的 $C-H$ 振动特征峰^[28], 1 050 cm^{-1} 处出现了醇羟基吸收峰, 表明三羟甲基氨基甲烷接枝成功。由图 5 中曲线 4 可以看出, 1 380 cm^{-1} 处出现了磺酸基团特征吸收峰^[29]。此外, 1 160、1 050 cm^{-1} 处的吸收峰是 O—S—O 的对称与不对称伸缩振动的结果^[26], 表明 MWCNT-G 制备成功。另外, 2 500 cm^{-1} 处峰形变化是由于环境 CO_2 浓度变化所致。

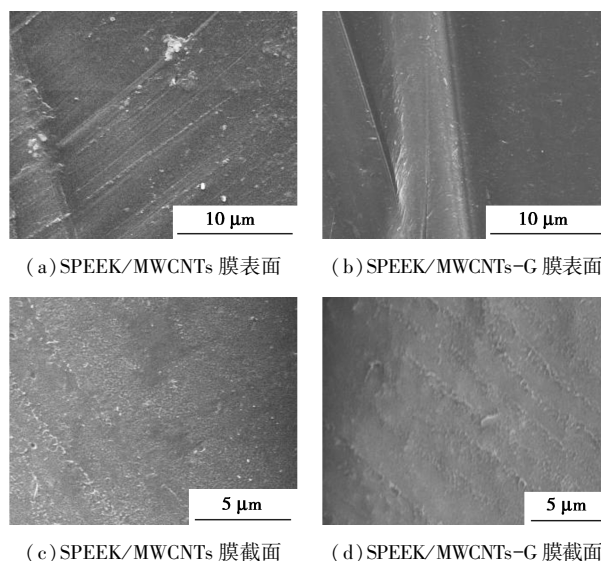


1—MWCNT; 2—MWCNT-COOH; 3—MWCNT-N; 4—MWCNT-G

图 5 MWCNT-G 及其中间产物的红外光谱图

2.2 膜的微观形貌

SPEEK/MWCNT 膜、SPEEK/MWCNT-G 膜的表面及截面微观形貌如图 6 所示。由图 6 中可以看出, 相比于 SPEEK/MWCNT 膜, SPEEK/MWCNT-G 膜的表面及截面更为平整、均匀、光滑, 其团聚颗粒更少。有机侧链的接枝提高了 MWCNT 与 SPEEK 基质中的相容性, 使其分布更加均匀。这归因于 MWCNT-G 有机侧链上的含氧基团 ($-OH$ 、 $-O-$ 、 $-SO_3H$ 、 $-COOH$) 与 SPEEK 链上磺酸基团之间氢



(a) SPEEK/MWCNTs 膜表面 (b) SPEEK/MWCNTs-G 膜表面
(c) SPEEK/MWCNTs 膜截面 (d) SPEEK/MWCNTs-G 膜截面

图 6 复合膜表面及截面 SEM 图

键等作用,提高了有机-无机界面相互作用^[30]。

2.3 吸水率、溶胀度、IEC、水合数(λ)

各膜的吸水率、溶胀率、IEC、 λ 及厚度如表1所示。由表1中可以看出,SPEEK/MWCNT膜与SPEEK膜吸水率基本一致,SPEEK/MWCNT-G膜吸水率略高一些。这是因为MWCNT-G提供的额外磺酸基团增强了吸水性。SPEEK膜与SPEEK/MWCNT膜溶胀度相同,均为12.7%,说明直接掺杂MWCNT无法抑制SPEEK溶胀。而SPEEK/MWCNT膜溶胀率大大低于前者,仅为4.2%,表明MWCNT-G与聚合物主链分子间具有更强的相互作用,抑制了聚合物分子的链间运动。一方面,改性的MWCNT-G在复合膜中分布更均匀,有利于亲/疏水相分离微观形貌的形成;另一方面,MWCNT-G凭借其带磺酸基团的有机侧链增强了碳材料与聚合物的界面相容性。

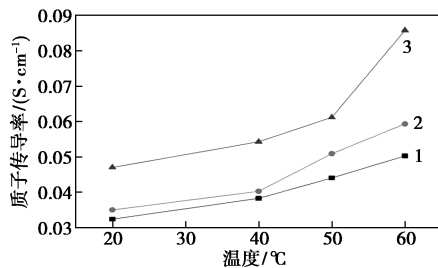
表1 各膜的吸水率、溶胀率、IEC、 λ 、厚度

膜	吸水率/ %	溶胀率/ %	IEC/ (meq·g ⁻¹)	λ	厚度/ μm
SPEEK	33.5	12.7	1.63	11.2	79
SPEEK/MWCNT	33.7	12.7	1.63	11.5	74
SPEEK/MWCNT-G	35.5	4.2	1.70	11.6	72

SPEEK/MWCNT-G膜由于填料上引入磺酸基团,增加了复合膜离子交换位点,其IEC相对略高。但由于各填料掺杂比例较低,IEC及 λ 仍然主要由SPEEK基质决定,总体来看各膜IEC及 λ 相当。

2.4 质子传导率

SPEEK膜、SPEEK/MWCNT膜、SPEEK/MWCNT-G膜在不同温度下的质子传导率如图7所示。由图7可知,温度升高后各膜质子传导率随之增加,与已报道的规律相吻合^[25],这是由于温度升高离子迁移速率加快^[31]。相比于SPEEK膜,



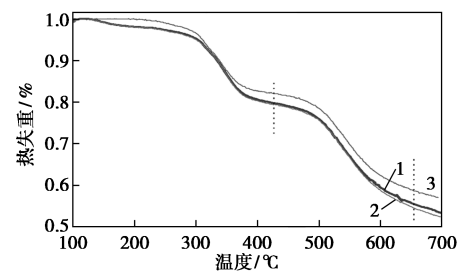
1—SPEEK膜;2—SPEEK/MWCNT膜;3—SPEEK/MWCNT-G膜

图7 SPEEK膜、SPEEK/MWCNT膜、SPEEK/MWCNT-G膜在不同温度下的质子传导率

SPEEK/MWCNT膜质子传导率有所提高但幅度不大,而SPEEK/MWCNT-G膜则有较大幅度提升。这是因为相比于MWCNT,MWCNT-G可与SPEEK更好地产生协同作用。SPEEK/MWCNT膜中,聚合物磺酸根离子簇形成的离子通道可构建离子网络,质子沿碳纳米管有序传递,有效降低质子传递阻力^[32-33]。当温度高于60°C时,SPEEK膜开始变形。

2.5 热重分析

SPEEK膜、SPEEK/MWCNT膜、SPEEK/MWCNT-G膜的热重分析曲线如图8所示。由图8中可以看出,3种膜都包含2个分解阶段,与文献^[34]中的报道结果一致。300~350°C温度区间质量分数的降低是由于磺酸基团的分解引起,500°C开始的降低则反映了SPEEK主链被破坏。SPEEK膜与SPEEK/MWCNT膜的热重曲线几乎一致,证明该掺杂比例下,MWCNT未改变SPEEK的热稳定性。而与其余两膜相比,SPEEK/MWCNT-G膜质量保留率有所提高。表明MWCNT-G的掺入有利于提高SPEEK热稳定性,SPEEK-MWCNT膜更适于PEM燃料电池。



1—SPEEK膜;2—SPEEK/MWCNT膜;3—SPEEK/MWCNT-G膜

图8 SPEEK膜、SPEEK/MWCNT膜、SPEEK/MWCNT-G膜的热重分析曲线

2.6 机械强度、化学稳定性

室温下2种复合膜的机械强度与化学稳定性如表2所示。由表2可知,SPEEK/MWCNT膜的拉伸强度高于SPEEK膜,这归因于MWCNT的高机械强度以及有机-无机相互作用^[35]。与SPEEK/MWCNT膜相比,SPEEK/MWCNTs-G膜的机械强度

表2 SPEEK膜、SPEEK/MWCNTs膜、SPEEK/MWCNTs-G膜的机械强度、抗氧化性

膜	拉伸强度/ MPa	断裂伸长率/ %	质量保留率/ %
SPEEK	15.07	35.67	96.2
SPEEK/MWCNT	23.16	27.44	96.5
SPEEK/MWCNT-G	27.23	32.46	98.7

进一步提高。一方面,氢键作用以及 MWCNT-G 中不饱和碳碳键与聚合物主链苯环之间的共轭提高了复合模强度;另一方面,MWCNTs-G 侧链与聚合物主链间的缠绕作用也限制了主链的自由移动。

PEM 会受到自由基攻击而降解,80℃ 下经过芬顿试剂浸泡 1 h 后 SPEEK 膜、SPEEK/MWCNTs 膜、SPEEK/MWCNTs-G 膜质量保留率均在 95% 以上,显示出良好的化学稳定性。SPEEK/MWCNTs 膜与 SPEEK 膜质量保留率较为接近,而 SPEEK/MWCNTs-G 膜有所提高。首先,MWCNTs-G 在基质中分散更为均匀。此外,这也归因于 MWCNTs-G 与 SPEEK 主链磺酸基团间氢键作用^[35]。MWCNTs-G 侧链疏水的烷基部分也有利于保护磺酸基团免受芬顿试剂攻击。

3 结论

制备了有机侧链接枝改性的 MWCNT-G 并与 SPEEK 共混得到复合质子交换膜,改善了膜综合性能。

(1) 相比 SPEEK/MWCNT 膜,SPEEK/MWCNT-G 膜中填料分布更加均匀,界面相容性更好。

(2) 与 SPEEK/MWCNT 膜相比,SPEEK/MWCNT-G 膜具有更高的吸水率及 IEC。改性后的填料提供额外质子传递位点,SPEEK/MWCNT-G 膜显示出较低的质子传输阻力。60℃ 时,SPEEK/MWCNT-G 膜质子传导率为 0.086 S/cm,相比 SPEEK/MWCNT 膜提高了 46%。

(3) MWCNT-G 的掺杂改善了膜的尺寸稳定性,提高了机械强度以及抗氧化性,热稳定性也略有增强。在没有降低膜吸水率的情况下,SPEEK/MWCNT-G 膜的溶胀率仅为 4.2%,而 SPEEK/MWCNT 膜为 12.7%。与 SPEEK/MWCNT 膜相比,拉伸强度也由 22.16 MPa 提升至 27.13 MPa,但韧性有所降低。

参考文献

- [1] Wilberforce T, Alaswad A, Palumbo A, *et al.* Advances in stationary and portable fuel cell applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(37): 16509-16522.
- [2] Olabi A G. Hydrogen and fuel cell developments: An introduction to the special issue on "The 8th international conference on sustainable energy and environmental protection (SEEP 2015), 11-14 August 2015, Paisley, Scotland, UK" [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(37): 16323-16329.
- [3] Patel H A, Selberg J, Salah D, *et al.* Proton conduction in trager's base linked poly(crown ether) s[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(30): 25303-25310.
- [4] Thepkaw J, Therdthianwong A, Therdthianwong S. Key parameters of active layers affecting proton exchange membrane (PEM) fuel cell performance[J]. *Energy*, 2008, 33(12): 1794-1800.
- [5] Peighambaroust S J, Rowshanzamir S, Amjadi M. Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(17): 9349-9384.
- [6] Bruijn F A D, Dam V A T, Janssen G J M. Review: Durability and degradation issues of PEM fuel cell components[J]. *Fuel Cells*, 2010, 8(1): 3-22.
- [7] L33 C H, Chen S H, Wang Y Z, *et al.* Preparation and characterization of proton exchange membranes based on semi-interpenetrating sulfonated poly(imide-siloxane)/epoxy polymer networks[J]. *Energy*, 2013, 55(55): 905-915.
- [8] Singha S, Jana T, Modestra J A, *et al.* Highly efficient sulfonated polybenzimidazole as a proton exchange membrane for microbial fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 317: 143-152.
- [9] Yue Z, Cai Y B, Xu S. Phosphoric acid-doped organic-inorganic cross-linked sulfonated poly(imide-benzimidazole) for high temperature proton exchange membrane fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(24): 10421-10429.
- [10] Robertson G P, Mikhailenko S D, Wang K, *et al.* Casting solvent interactions with sulfonated poly(ether ether ketone) during proton exchange membrane fabrication[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 219(1-2): 113-121.
- [11] Hande V R, Rath S K, Rao S, *et al.* Cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone) (SPEEK)/reactive organoclay nanocomposite proton exchange membranes (PEM)[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 372(1-2): 40-48.
- [12] Jin X, Bishop M T, Ellis T S, *et al.* A sulphonated poly(aryl ether ketone) [J]. *Polymer International*, 2010, 17(1): 4-10.
- [13] Eakkiya S, Arthanareeswaran G, Venkatesh K, *et al.* Enhancement of fuel cell properties in polyethersulfone and sulfonated poly(ether ether ketone) membranes using metal oxide nanoparticles for proton exchange membrane fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(47): 21750-21759.
- [14] Xu L, Meng X, Shi C, *et al.* Facile preparation of well-dispersed GO-SPEEK composite membranes by electrospun for fuel cell applications[J]. *Mrs Proceedings*, 2015, 1735: 5-18.
- [15] Zeng J, Shen P K, Lu S, *et al.* Correlation between proton conductivity, thermal stability and structural symmetries in novel HPW-meso-silica nanocomposite membranes and their performance in direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 397-398: 92-101.
- [16] Jjiang Z, Zhao X, FU Y, *et al.* Composite membranes based on sulfonated poly(ether ether ketone) and SDBS-adsorbed graphene oxide for direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(47): 24862-24869.
- [17] Zhe G, Jiang G, Ma P. Preparation and performance as PEM of sulfonated pre-oxidized nanofiber/SPEEK composite membrane[J]. *Fibers & Polymers*, 2017, 18(6): 1025-1030.
- [18] Feng P, Peng S, Wu P, *et al.* A nano-sandwich construct built with

- graphene nanosheets and carbon nanotubes enhances mechanical properties of hydroxyapatite-polyetheretherketone scaffolds [J]. International Journal of Nanomedicine, 2016, 11: 3487-3500.
- [19] Ding M, Ling X, Yuan D, *et al.* SPEEK membrane of ultrahigh stability enhanced by functionalized carbon nanotubes for vanadium redox flow battery [J]. Frontiers in Chemistry, 2018, 6: 286-295.
- [20] Yu L, Lin F, Xiao W, *et al.* CNT@ polydopamine embedded mixed matrix membranes for high-rate and long-life vanadium flow batteries [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 549: 411-419.
- [21] Shang Y, Liu Y, Wang Z, *et al.* Functionalization of multi-walled carbon nanotubes and their effect on the tribological properties of poly(ether ether ketone) composites [J]. Polymer International, 2017, 566(12): 1897-1905.
- [22] Firkowska I, Boden A, Vogt A M, *et al.* Effect of carbon nanotube surface modification on thermal properties of copper-CNT composites [J]. Journal of Materials Chemistry, 21(43): 17541-17546.
- [23] Hande V R, Rao S, Rath S K, *et al.* Crosslinking of sulphonated poly(ether ether ketone) using aromatic bis(hydroxymethyl) compound [J]. Journal of Membrane Science, 2008, 322(1): 67-73.
- [24] Tagizadeh M T, Vatanparast M. Ultrasonic-assisted synthesis of ZrO₂ nanoparticles and their application to improve the chemical stability of Nafion membrane in proton exchange membrane (PEM) fuel cells [J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2016, 483: 1-10.
- [25] Parnian M J, Rowshanzamir S, Gashoul F. Comprehensive investigation of physicochemical and electrochemical properties of sulphonated poly(ether ether ketone) membranes with different degrees of sulfonation for proton exchange membrane fuel cell applications [J]. Energy, 2017, 125: 614-628.
- [26] Liu D, Peng J, Li Z, *et al.* Improvement in the mechanical properties, proton conductivity, and methanol resistance of highly branched sulphonated poly(arylene ether)/graphene oxide grafted with flexible alkylsulfonated side chains nanocomposite membranes [J]. Journal of Power Sources, 2008, 378: 451-459.
- [27] Daraee M, Baniada M, Rashidi A, *et al.* Synthesis of TiO₂-CNT hybrid nanocatalyst and its application in direct oxidation of H₂S to S [J]. Chemical Physics, 2018, 511: 7-19.
- [28] Marianborkowski, Johngferraro, Renatochiarizia, *et al.* FT-IR Study of third phase formation in the U(VI)/HNO₃, TBP/ALKANE system [J]. Solvent Extraction & Ion Exchange, 2002, 20(3): 313-330.
- [29] Gahlot S, Kulshrestha V. Dramatic improvement in water retention and proton conductivity in electrically aligned functionalized CNT/SPEEK nanohybrid PEM [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 7(1): 264-272.
- [30] Liu Y, Wang J, Zhang H, *et al.* Enhancement of proton conductivity of chitosan membrane enabled by sulfonated graphene oxide under both hydrated and anhydrous conditions [J]. Journal of Power Sources, 2014, 269: 898-911.
- [31] Xu H, Fang J, Guo M, *et al.* Novel anion exchange membrane based on copolymer of methyl methacrylate, vinylbenzyl chloride and ethyl acrylate for alkaline fuel cells [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 354(1-2): 206-211.
- [32] Guangwei H. Tunable nanochannels along graphene oxide/polymer core-shell nanosheets to enhance proton conductivity [J]. Advanced Functional Materials, 2015, 25(48): 7502-7511.
- [33] Kowsari E, Zare A, Ansari V. Phosphoric acid-doped ionic liquid-functionalized graphene oxide/sulfonated polyimide composites as proton exchange membrane [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(40): 13964-13978.
- [34] Leong J X, Daud W R W, Ghasemi M, *et al.* Ion exchange membranes as separators in microbial fuel cells for bioenergy conversion: A comprehensive review [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2013, 28: 575-587.
- [35] Pandey R P, Thakur A K, Shahi V K. Sulfonated polyimide/acid-functionalized graphene oxide composite polymer electrolyte membranes with improved proton conductivity and water-retention properties [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(19): 16993-17002. ■

(上接第195页)

参考文献

- [1] 朱俊. 聚氨酯胶粘剂主要应用领域现状及发展趋势 [J]. 化学工业, 2013, 31(11): 34-38.
- [2] 黄文润. 硅烷偶联剂及硅树脂 [M]. 成都: 四川科学技术出版社, 2009: 1-2.
- [3] 马德强, 丁建生, 宋锦宏. 有机异氰酸酯生产技术进展 [J]. 化工进展, 2007, 26(5): 668-672.
- [4] 杨林, 蔡挺, 张春玲, 等. 异氰酸酯的合成工艺进展 [J]. 化工新型材料, 2011(S1): 37-39.
- [5] 张先林, 杨志勇, 刘东, 等. 含异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷的合成 [J]. 浙江化工, 2008, 39(2): 11-13.
- [6] 王庆印, 康武魁, 再列一位作者?, 等. 非光气法合成二苯基甲烷二异氰酸酯的研究进展 [J]. 合成化学, 2013, 21(1): 114-118.
- [7] 韩云香, 刘士民, 王培学, 等. 热分析法研究离子液体催化体系中氨基甲酸酯热裂解合成异氰酸酯 [J]. 分子催化, 2016, 30(4): 297-306.
- [8] 李惠娟, 蒋晓原, 林辉, 等. 等离子体协同 CuO/TiO₂- γ -Al₂O₃ 催化 CH₄ 脱除 NO [J]. 高等学校化学学报, 2008, 29(7): 1393-1399.
- [9] 张佳瑾, 李建伟, 朱吉钦, 等. 助剂对 Cu-Mn 复合氧化物整体式催化剂催化低浓度甲烷燃烧反应性能的影响 [J]. 催化学报, 2011, 32(8): 1380-1386.
- [10] Kundakovic L, Flytzani-Stephanopoulos M. Reduction characteristics of copper oxide in cerium and zirconium oxide systems [J]. Appl Catal A, 1998, 171(1): 13-29.
- [11] Wöllner A, Lange F, Schmelz H, *et al.* Characterization of mixed copper-manganese oxides supported on titania catalysts for selective oxidation of ammonia [J]. Appl Catal A, 1993, 94(2): 181-203.
- [12] 闫少伟, 范辉, 梁川, 等. 二硝基苯甲苯低压加氢 Ni-La-B 非晶态合金催化剂的制备及结构表征 [J]. 催化学报, 2012, 33(8): 1374-1382. ■