

基于环烯烃共聚物的阴离子交换膜的合成及性能研究

邹莹莹^{1,2} 苗杰² 穆红亮² 崔磊² 王震² 倪宏哲¹ 阎敬灵^{2,3*}

(1. 长春工业大学化学工程学院, 长春 130022; 2. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022;
3. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 宁波 315201)

摘 要 以外型-1,4,4a,9,9a,10-六氢-9,10(1',2')-桥苯亚基-1,4-桥亚甲基蒽(HBMN)和 5-正己基-2-降冰片烯(HN)为单体,通过开环易位聚合、氢化、季胺化等系列反应,制备了 9 种阴离子交换膜(AEM)。通过核磁共振氢谱仪对聚合物的结构进行表征,并计算出聚合物的氯甲基化程度和离子交换容量,研究了阴离子交换膜的电导率、吸水率、溶胀率及力学性能随离子交换容量的变化规律。结果表明:当 HBMN 与 HN 摩尔比为 65:35 时,制备的阴离子交换膜(Cl-H-HMHN-b-30)具有最优的综合性能,其离子交换容量为 2.16mmol/g;20℃ 时阴离子交换膜的电导率、吸水率和溶胀率分别为 20.6 mS/cm、34.1% 和 3.20%;80℃ 时,阴离子交换膜的电导率和吸水率分别为 85.4mS/cm 和 55.8%。

关键词 降冰片烯,开环易位聚合,阴离子交换膜,结构,性能

Preparation and property of (AEM)s based on cyclic olefin copolymer

Zou Yingying^{1,2} Miao Jie² Mu Hongliang² Cui Lei² Wang Zhen²
Ni Hongzhe¹ Yan Jingling^{2,3}

(1.College of Chemical Engineering,Changchun University of Technology,Changchun 130022;
2.Changchun Institute of Applied Chemistry,Chinese Academy of Science,Changchun 130022;
3.Ningbo Institute of Material Technology and Engineering,Chinese Academy of Science,
Ningbo 315201)

Abstract 9 kinds of anion exchange membranes (AEM)s were prepared through the ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of exo-1,4,4a,9,9a,10-hexahydro-9,10(1',2')-benzeno-1,4-methanoanthracene (HBMN) and 5-hexyl-2-norbornene (HN), followed by hydrogenation and chloromethylation. The structures of the polymers were characterized by proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR), the degree of chloromethylation and ion exchange capacity were calculated via the integral ratios of characteristic peaks. The correlation between water uptake, bicarbonate conductivity, and mechanical properties with ion exchange capacity were studied systematically. When the result of *n*(HBMN):*n*(HN) was 65:35, AEM(Cl-H-HMHN-b-30) with an IEC value of 2.16mmol/g showed the best overall properties. Its bicarbonate conductivity, water uptake rate and swelling rate at 20℃ were 20.6mS/cm, 34.1% and 3.2%, respectively. Its bicarbonate conductivity and water uptake rate at 80℃ were 85.4mS/cm and 55.8%, respectively.

Key words norbornene, ring-opening metathesis polymerization, anion exchange membrane, structure, property

随着化石燃料的日益枯竭以及环境污染的加剧,开发新型清洁可再生能源成为研究热点^[1]。燃料电池具有能源转化效率高、无污染物排放、能量密度高等优点,被认为是最有前途的新能源装置之一^[2]。离子交换膜燃料电池除具有上述优点外,还具有可快速启动、组装工艺简单、携带方便等优势,

是目前应用最为广泛的燃料电池。离子交换膜是燃料电池的核心材料,主要起传递离子、阻隔燃料等作用。离子交换膜主要分为质子交换膜(PEM)和阴离子交换膜(AEM)两类,其中 PEM 及其燃料电池技术相对成熟,有望在便携式电源、汽车、充电设备等领域得到应用;但是 PEM 燃料电池在强酸性条

作者简介:邹莹莹(1993-),女,硕士研究生,主要从事离子交换膜基础研究工作。

联系人:阎敬灵(1978),男,研究员,从事阴离子交换膜和聚酰亚胺研究工作。

件下运行,对金属催化剂的腐蚀严重,因此需采用 Pt 等贵金属作为催化剂,较高的成本限制了 PEM 燃料电池的推广应用。AEM 燃料电池在碱性条件下运行,可以采用非贵金属作为催化剂,同时还具有阴极氧气还原速率快等优点,近年来成为燃料电池领域研究的热点。AEM 是碱性燃料电池的关键材料,但目前商品化的 AEM 只有日本 Tokuyama 公司的 A201 膜,且存在电导率低、化学稳定性差等问题。因此,研究人员都在致力于开发新型 AEM,以提高其离子电导率、化学和机械稳定性以及燃料电池的性能。用于制备 AEM 的聚合物包括聚苯乙烯、聚烯烃、聚芳醚、环状聚烯烃等,其中环状聚烯烃的链段结构和离子交换容量(IES)可以通过开环易位聚合(ROMP)反应进行调控,并且环状聚烯烃具有良好的热稳定性和机械性能,因此在碱性燃料电池领域具有广阔的应用前景。Timothy 等^[3]以季胺化的降冰片烯和降冰片二烯为单体,通过 ROMP 反应和交联反应制备了 AEM,测试结果表明 AEM 在 20℃ 时的电导率为 18 mS/cm。Nicholas 等^[4]将预先制备的季胺化交联剂与环辛烯反应得到 AEM,其电导率在 22℃ 时超过 60 mS/cm。You 等^[5]用大环低聚物代替高相对分子质量聚合物与双官能团单体进行交联反应制备 AEM,22℃ 时其电导率为 37 mS/cm。Price 等^[6]制备了基于环状聚烯烃的侧链型 AEM,结果表明柔性侧链的引入提高了 AEM 的电导率和化学稳定性,80℃ 时 AEM 电导率高达 177 mS/cm。

本研究以外型-1,4,4a,9,9a,10-六氢-9,10(1',2')-桥茱萸基-1,4-桥亚甲基蒽(HBMN)^[7-8]和 5-正己基-2-降冰片烯(HN)^[9]为单体,使用 Grubbs 第一代催化剂(Grubbs I),通过 ROMP 反应、氢化^[10]和季胺化等反应,制备了一系列 AEM,并系统研究了 AEM 电导率、吸水率、溶胀率及力学性能随 IES 变化的规律。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

按照文献^[7-8]和文献^[9]分别制备 HBMN 和 HN;1,1,2,2-四氯乙烷、二氯甲烷(DCM)、三氯甲烷、甲醇、四氯乙烷、无水乙醇、四氢呋喃、三甲胺水溶液、氢氧化钾(KOH)、乙烯基乙醚、丙酮,均为分析纯,北京化工厂;三甲胺水溶液(质量分数为 33%),天津市光复精细化工研究所;对甲苯磺酰肼(TSH)、三正丙胺(TPA)、二甲氧基甲烷,均为分析

纯,上海麦克林生化科技有限公司;氯化亚砷(SOCl₂,分析纯),天津市福晨化学试剂厂;2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT),北京百灵威科技有限公司。

集热式恒温加热磁力搅拌器(DF-101S 型)、真空干燥箱(DZF-6050 型),上海申贤有限公司;手套箱(Lab2000/GP20 型),北京伊特克斯公司;核磁共振氢谱仪(¹H-NMR, Bruker-400 型),瑞士 Bruker 公司;凝胶渗透色谱仪(GPC, PL-GPC 120 型),南京科捷分析仪器有限公司;热重分析仪(TG, TGA-Q50 型),美国 TA 公司;电化学工作站(Parstat 2273 型),美国 Princeton Applied Research 公司;材料试验机(Instron 5982 型),美国英斯特朗公司。

1.2 实验方法

1.2.1 环烯烃共聚物的制备

在手套箱内称取 4.3 g HBMN,溶解于 35 mL DCM 中,用注射器抽取 0.7 g HN 充分溶解于 30 mL DCM 中,将 2 种单体溶液分别倒入圆底烧瓶,搅拌均匀。将溶有 4.1 g Grubbs I 催化剂(单体与催化剂摩尔比为 400:1)的 DCM 溶液(5 mL)倒入烧瓶于 25℃ 搅拌,几分钟内溶液由紫红色逐渐变为橘红色,搅拌 1 h 后滴入 3 滴乙烯基乙醚,继续搅拌 30 min,然后将聚合物溶液缓慢倒入快速搅拌的 500 mL 甲醇中,析出白色固体,得到粗产物。将粗产物过滤,用甲醇、丙酮分别洗涤 3 次,然后再次溶于 DCM,缓慢倒入甲醇中,过滤并用甲醇、丙酮充分洗涤,于 40℃ 真空干燥 24 h,得到环烯烃共聚物(HMHN)。将 HBMN 和 HN 摩尔比为 80:20、65:35 和 50:50 的 HMHN 样品,分别记作 HMHN-a, HMHN-b, HMHN-c。通过上述 ROMP 反应得到 4.8 g HMHN-a,收率为 96%。

1.2.2 氢化环烯烃共聚物的制备

以 HMHN-a 为例,氢化环烯烃共聚物(H-HMHN)的制备过程如下:将 4 g HMHN-a、15 g TSH 和 5 mg BHT 加入到 250 mL 配有磁力搅拌和氮气导管的干燥支口瓶中,用注射器加入 15 mL TPA 和 120 mL 无水甲苯,升温至 120℃,固体逐渐溶解,回流 16 h 后冷却至室温,将溶液倒入搅拌的 500 mL 乙醇中,析出白色固体,得到粗产物。粗产物用甲苯加热溶解后倒入乙醇中析出,上述过程重复 2 次,过滤得到目标产物,将目标产物于 60℃ 真空干燥 24 h 得到 3.9 g H-HMHN-a,收率为 97.5%。不同 HMHN 的氢化反应过程类似,根据单体摩尔比,其余 2 种样品分别记作 H-HMHN-b、H-HMHN-c。

1.2.3 氯甲基化氢化环烯烃共聚物的制备

以 H-HMHN-a 为例,氯甲基化氢化环烯烃共聚物(Cl-H-HMHN)的制备过程如下:将 3g H-HMHN-a 溶于 60mL 1,1,2,2-四氯乙烷中,逐滴加入到 250mL 配有磁力搅拌和氮气导管的干燥三口瓶中,升温至 60℃,待聚合物完全溶解后,冷却至室温。将溶有 SOCl_2 (4mL) 的 1,1,2,2-四氯乙烷(120mL)溶液,溶有二甲氧基甲烷(35mL)和 ZnCl_2 (2.5g, 催化剂与聚合物的摩尔比为 2:1) 的四氢呋喃(5mL)溶液依次通过恒压滴液漏斗滴入三口瓶,升温至 40℃ 分别反应 10h、20h 和 30h。待反应物冷却至室温后,逐滴滴入搅拌的甲醇中,析出白色固体。过滤收集,甲醇索氏提取 24h 后于 60℃ 真空干燥 24h 得到 Cl-H-HMHN-a-X (X 代表反应时间, h)。不同 H-HMHN 的氯甲基化反应过程类似,根据单体摩尔比,其余 2 种样品分别记作 Cl-H-HMHN-b-X、Cl-H-HMHN-c-X。

1.2.4 AEM 的制备

将 1g Cl-H-HMHN 溶解于 6mL 三氯甲烷中得到固含量为 10% 的溶液,用 G_3 砂芯漏斗过滤后,将澄清的溶液倾倒入放置在水平平台的干燥洁净的玻璃板上,室温自然挥发 36h 后,移至真空烘箱中,于 50℃ 真空干燥 24h,冷却至室温后得到 AEM。将玻璃板浸入去离子水中,剥下薄膜,将薄膜在质量分数 33% 的三甲胺水溶液中浸泡 48h,用去离子水洗去薄膜表面的三甲胺溶液后,浸泡在 1mol/L 的 KOH 溶液中。48h 后取出薄膜并用去离子水将薄膜上附着的碱液洗去,直至 $\text{pH}=6\sim7$ 。由于 OH^- 对 CO_2 非常敏感,容易与空气中的 CO_2 反应转变为碳酸根或者碳酸氢根,为了保证吸水率和电导率的准确性,本研究中将 OH^- 在空气中完全转化为碳酸氢根后进行测试。

1.3 测试与表征

采用核磁共振氢谱仪测定聚合物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图,四甲基硅烷为内标,氘代氯仿为溶剂;采用凝胶渗透色谱仪测定聚合物的相对分子质量(M_n)及相对分子质量分布指数(PDI),以四氢呋喃为溶剂,聚苯乙烯为标样,测试温度为 40℃,流速为 1.0mL/min;采用热重分析仪测试聚合物的热稳定性,氮气气氛,从室温升至 700℃,升温速率为 10℃/min。

采用材料试验机测试 ATM 薄膜样品的力学性能,样品尺寸为 5mm×50mm,拉伸速度为 2mm/min,每组 ATM 取 5 个样品测试,取平均值。

IEC、氯甲基化程度和氨化程度均通过核磁共振氢谱计算得到。在设定温度下,将 ATM 浸泡在水中,24h 后取出,擦去薄膜表面的水,称量质量,测量尺寸。将完全湿透的 ATM 于 60℃ 真空干燥 24h,取出后称重,并且准确测量其尺寸。吸水率和溶胀率的计算方法见式(1)和式(2):

$$\text{WU}(\%) = \frac{m_w - m_d}{m_d} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{SW}(\%) = \frac{L_w - L_d}{L_d} \times 100\% \quad (2)$$

式中,WU 为吸水率,%; m_w 和 m_d 分别为湿膜和干膜的质量,g;SW 为溶胀率,%; L_w 和 L_d 分别为湿膜和干膜的尺寸,mm。

采用四探针交流阻抗技术测试 ATM 的电导率。电化学工作站频率为 0.1~1×10⁵ Hz,模具材料为四氟乙烯和铜丝。测试前,将 ATM 裁成 1cm×5cm 的样条,在去离子水中浸泡 24h 使其完全浸湿。在反应温度 20℃、40℃、60℃、80℃ 条件下分别测试每个样条的阻抗,同一温度下,每个样条测试 3 次。电导率计算方法见式(3):

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (3)$$

式中, σ 为电导率,mS/cm; R 为样品的阻抗, Ω ; L 为 2 个电极间的距离,cm; S 为样品的横截面积,cm²。

2 结果与讨论

2.1 $^1\text{H-NMR}$ 分析

HMHN、H-HMHN 和 Cl-H-HMHN 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 1。由图看出, HMHN 中化学位移 $\delta=3.9\sim4.3$ 处的共振峰归属于苯环相连的叔碳上的 2 个氢, $\delta=5.2\sim5.6$ 处的共振峰归属于共聚物主链双键上的氢。H-HMHN 中 $\delta=5.2\sim5.6$ 处的共振

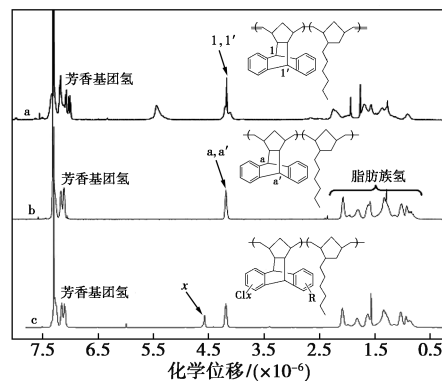


图1 HMHN(a)、H-HMHN(b)和 Cl-H-HMHN(c)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

峰消失,证明聚合物完全氢化。Cl-H-HMHN 中 $\delta=4.5\sim 4.7$ 处的共振峰归属于氯甲基的氢,通过计算 $\delta=4.5\sim 4.7$ 处特征峰的积分面积以及 $\delta=3.9\sim 4.3$ 处特征峰的积分面积,得到聚合物的氯甲基化程度为 21%~87%,IEC 在 0.49~2.16mmol/g 之间。

2.2 GPC 分析

采用凝胶渗透色谱仪测定 HMHN 和 Cl-H-HMHN 的 M_n 及 PDI ,测试结果见表 1 和表 2。结合表 1 和表 2 可知:HMHN 的 M_n 在 103~119kg/mol 之间,Cl-H-HMHN 的 M_n 在 104~196kg/mol,聚合物的 PDI 在 2.01~3.18 之间;聚合物中苯环的氯甲基化程度随着反应时间的延长而逐渐增大,氯甲基化程度最高可达 87%。

表 1 HMHN 的 M_n 及 PDI

聚合物	$M_n/(kg\cdot mol^{-1})$	PDI
HMHN-a	119	2.01
HMHN-b	104	2.03
HMHN-c	103	2.06

表 2 Cl-H-HMHN 的 M_n 及 PDI

聚合物	氯甲基化程度/%	$M_n/(kg\cdot mol^{-1})$	PDI
Cl-H-HMHN-a-10	21	132	2.60
Cl-H-HMHN-a-20	32	149	3.18
Cl-H-HMHN-a-30	46	196	3.25
Cl-H-HMHN-b-10	24	110	2.41
Cl-H-HMHN-b-20	47	114	2.39
Cl-H-HMHN-b-30	87	128	2.58
Cl-H-HMHN-c-10	26	104	2.64
Cl-H-HMHN-c-20	35	112	2.73
Cl-H-HMHN-c-30	50	115	3.01

2.3 TG 分析

聚合物 Cl-H-HMHN 样品的 TG 曲线见图 2。由图可以看出:3 个样品的 TG 曲线相似,都有 3 个热失重阶段。第一阶段从室温到 200℃是 AEM 吸收的水分蒸发引起的失重;第二阶段,当温度升高至 300℃,季胺基团开始分解,直至温度升到 370℃季

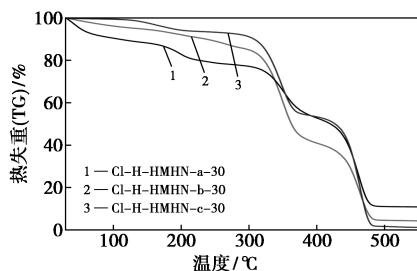


图 2 聚合物 Cl-H-HMHN 样品的 TG 曲线图

胺基团降解完全;第三阶段聚合物主链在 430~470℃分解。由此可知,聚合物具有良好的热稳定性。

2.4 力学性能研究

基于 HMHN 的 AEM 的力学性能见表 3。由表看出,随着 IEC 的增加,AEM 的拉伸强度和断裂伸长率均有所降低。这是因为聚合物中季胺基团的增加,使得薄膜吸水率变大,降低了薄膜的力学性能;当 AEM 的 IEC 相同时,聚合物结构中 HN 的含量越高,薄膜力学性能越好,主要原因是 HN 的柔性侧链提高了 AEM 的韧性。

表 3 基于 HMHN 的 AEM 的力学性能

聚合物	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
Cl-H-HMHN-a-10	25.3	6.2
Cl-H-HMHN-a-20	24.4	4.7
Cl-H-HMHN-a-30	23.6	3.7
Cl-H-HMHN-b-10	32.3	8.0
Cl-H-HMHN-b-20	12.2	4.9
Cl-H-HMHN-b-30	10.8	1.2
Cl-H-HMHN-c-10	33.3	3.3
Cl-H-HMHN-c-20	19.9	3.7
Cl-H-HMHN-c-30	17.4	2.9

2.5 IEC 对吸水率的影响

图 3 为 20℃时 AEM 吸水率随 IEC 变化的曲线图。从图可以看出,IEC<0.9 时,AEM 的吸水率表现为 Cl-H-HMHN-a>Cl-H-HMHN-b>Cl-H-HMHN-c,而且 Cl-H-HMHN-b 和 Cl-H-HMHN-c 的吸水率远小于 Cl-H-HMHN-a。这是因为 Cl-H-HMHN-b 和 Cl-H-HMHN-c 中 HN 的摩尔比例大,分散在功能化的 HBMN 之间,打断了亲水基团的连续性,使得吸水率相对较低。

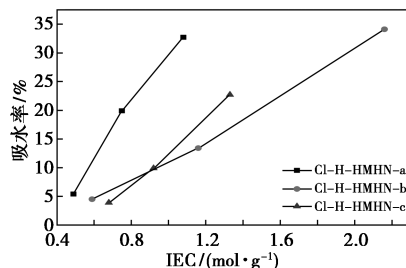


图 3 20℃时 AEM 吸水率随 IEC 变化的曲线图

2.6 IEC 对电导率的影响

图 4 为 20℃时 AEM 电导率随 IEC 变化的曲线图,AEM 的吸水率和溶胀率等物理参数见表 4。由图 4 可以看出:IEC<1.1 时,AEM 电导率随 IEC 变化的规律与吸水率的变化规律相似,表现为 Cl-H-HMHN-a>Cl-H-HMHN-b>Cl-H-HMHN-c。结合图 4 和表 4 可知,随着吸水率的增大,电导率随

之增大,而 Cl-H-HMHN-c 中带有疏水碳链的单体 HN 摩尔比例较高,亲水基团被分散开,所以即使在 IEC 很大时(IEC=1.33 时),20℃ 时其电导率仍然较小,仅为 17.4 mS/cm。Cl-H-HMHN-a 的 IEC 低于 1.1,是因为聚合物中 HBMN 摩尔比例高,分布比较密集,所以使得氯甲基化过程难以控制,当氯甲基化程度过高时(>50%),反应发生交联现象,所以氯甲基化程度只能控制在 50% 以下,使得 AEM 电导率也受到限制。当 $n(\text{HBMN}):n(\text{HN})=65:35$ 时,在反应温度 20℃ 条件下 AEM 具有较高的氯甲基化程度(87%)和高电导率(20.6 mS/cm)。这是因为适量 HN 分散在 HBMN 之间,不仅有利于实现氯甲基化反应的控制,得到较高的功能化程度,而

且打断了功能化基团的连续性,实现了对吸水率和溶胀率的有效控制,从而提高了 AEM 的实用性。AEM 的使用环境要求薄膜在尺寸上要有一定的稳定性,从表 4 可知,AEM 的溶胀率较低,说明其尺寸稳定性较好。

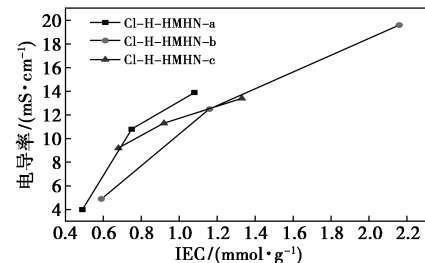


图4 20℃ 时 AEM 电导率随 IEC 变化的曲线图

表4 AEM 的物理参数

聚合物	IEC/ (mmol·g ⁻¹)	电导率/(mS·cm ⁻¹)				吸水率/%				溶胀率/ %
		20℃	40℃	60℃	80℃	20℃	40℃	60℃	80℃	
Cl-H-HMHN-a-10	0.49	4.0	7.5	21.1	24.9	5.4	6.5	11.4	13.9	1.4
Cl-H-HMHN-a-20	0.75	8.8	15.5	22.6	58.0	19.9	21.5	26.4	30.6	2.9
Cl-H-HMHN-a-30	1.08	16.9	26.9	28.5	59.6	32.7	35.7	38.2	45.7	3.1
Cl-H-HMHN-b-10	0.59	4.9	6.0	14.8	19.9	4.5	5.8	6.4	9.5	1.8
Cl-H-HMHN-b-20	1.16	9.5	22.6	33.6	53.2	13.4	17.3	19.4	20.7	2.1
Cl-H-HMHN-b-30	2.16	20.6	22.6	47.2	85.4	34.1	37.6	40.5	55.8	3.2
Cl-H-HMHN-c-10	0.68	8.2	13.9	29.9	56.1	3.9	4.6	5.9	9.4	1.9
Cl-H-HMHN-c-20	0.92	9.3	15.9	31.4	49.2	9.9	14.7	16.5	18.2	2.4
Cl-H-HMHN-c-30	1.33	17.4	21.8	31.6	74.6	22.7	36.1	40.7	50.4	2.6

3 结论

采用大位阻单体 HBMN 参与反应,通过调控单体 HBMN 和 HN 的摩尔比以及反应时间,实现了控制聚合物结构与功能化程度的目标,得到了 9 种 AEM。¹H-NMR 分析证实得到了预期结构的 AEM。制备的 AEM 在反应温度 20℃ 时电导率最高,达到 20.6 mS/cm,且具有较好的热性能和尺寸稳定性,在碱性燃料电池领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 崔民选.中国能源发展报告(2008)[M].北京:社会科学文献出版社,2008:38-39.
- [2] 衣宝廉.燃料电池—高效、环境友好的发电方式[M].北京:化学工业出版社,2000:109-115.
- [3] Timothy J, Clark Nicholas J, Robertson, et al. A ring-opening metathesis polymerization route to alkaline anion exchange membranes: development of hydroxide-conducting thin films from an ammonium-functionalized monomer[J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(36): 12888-12889.
- [4] Nicholas J, Robertson, Henry A, et al. Tunable high performance cross-linked alkaline anion exchange membranes for fuel

cell applications[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(10): 3400-3404.

- [5] You Wei, Kristina M, Hagar, et al. synthesis of alkaline anion exchange membranes with chemically stable imidazolium cations: unexpected cross-linked macrocycles from ring-fused ROMP monomers[J]. Macromolecules, 2018, 51(8): 3212-3218.
- [6] Price S C, Ren X, Savage A M, et al. Synthesis and characterization of anion-exchange membranes based on hydrogenated poly(norbornene)[J]. Polymer Chemistry, 2017, 8: 5708-5717.
- [7] Hong M, Cui L, Liu S, et al. Synthesis of novel cyclic olefin copolymer (COC) with high performance via effective copolymerization of ethylene with bulky cyclic olefin[J]. Macromolecules, 2012, 45(13): 5397-5402.
- [8] Paddon-Row M N, Hartcher R. "Orbital Interactions. 7. The birch reduction as a tool for exploring orbital interactions through bonds. Through-four-, five-, and six-bond interactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 1980, 102(2): 671-678.
- [9] Koch H, Haaf W. Carbonsäuresynthese in der bicycloheptan- und tricyclodecan-reihe [J]. European Journal of Organic Chemistry, 1960, 638(1): 11.
- [10] Géraldine Merle, Wessling M, Nijmeijer K. Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: a review[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 377(1/2): 1-35.

收稿日期: 2019-01-28

修稿日期: 2020-02-14