

---

# 变废为宝！马里兰大学实现羟基离子交换膜新突破

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/17996.html>

*本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！*

**变废为宝！马里兰大学实现羟基离子交换膜新突破。**

北京时间2022年4月18日，马里兰大学胡良兵团队在Nature

Nanotechnology上在线发表了一篇题为A high-performance hydroxide exchange membrane enabled by Cu<sup>2+</sup>-crosslinked chitosan的新研究。

课题组通过Cu<sup>2+</sup>络合策略，制备了具有三方晶体且含有1nm物质运输孔道的Cu<sup>2+</sup>络合的壳聚糖，实现了碱性稳定性好和羟基离子电导率高的阴离子交换膜。该羟基离子交换膜展现出优异的直接甲醇燃料电池性能。论文通讯作者是胡良兵；第一作者是武美玲、张鑫、赵云。

离子交换膜是一种含有正电荷或负电荷官能团，可以促进相反离子的选择性传输的材料。这种材料在燃料电池、液流电池、电解槽等领域中具有广泛的应用价值。其中羟基离子交换膜与非贵金属催化剂相兼容，因而可应用于价格低廉的碱性燃料电池。但是与商用的酸性Nafion膜相比，目前的羟基离子交换膜面临着碱性化学稳定性差、离子电导率普遍较低的问题，且机械性能与燃料渗透性也受制于材料本身，因此阻碍了聚合物离子交换膜在碱性燃料电池的实际应用。

与合成聚合物相比，天然聚合物由于其自身的丰富性和绿色可持续的特点愈来愈受到研究人员的关注。将天然甲壳素（广泛存在于海鲜生物废物中）通过去乙酰化反应即可得到壳聚糖。壳聚糖是唯一的一种含有游离氨基的多糖，其在阳离子带电状态下可以吸引阴离子，因此是一种潜在的具有阴离子交换功能的材料。型壳聚糖具有正交晶体结构，即葡萄糖胺单元（GLU）通过二重对称相连形成壳聚糖链，壳聚糖链以反向平行的方式堆叠形成（图1a）。壳聚糖的这种晶体结构限制了离子传输，因此仅体现有限的离子电导率。此外，壳聚糖亲水性强而在水溶液中溶胀明显，因此机械强度差，这进一步阻碍了其作为离子交换膜的应用。

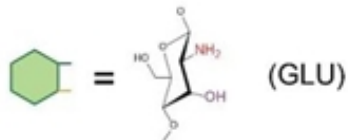
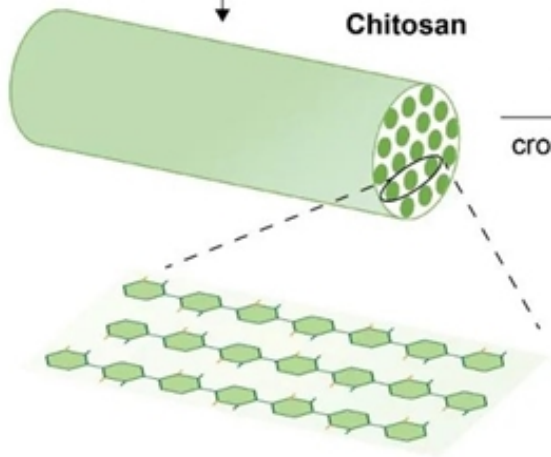
近日，马里兰大学胡良兵团队基于可再生的天然大分子壳聚糖，构建了Cu<sup>2+</sup>络合的壳聚糖作为耐强碱性的阴离子交换膜。Cu<sup>2+</sup>离子与壳聚糖链上的氨基和羟基通过配位作用相连，从而将壳聚糖链构型由二重对称性变为三重对称性，由Cu<sup>2+</sup>桥接的六个壳聚糖链形成直径约1 nm的纳米通道，最终实现了壳聚糖晶型结构由正交晶体转变为三方晶体（图1b）。Cu<sup>2+</sup>络合的壳聚糖中螯合的Cu<sup>2+</sup>离子选择性地促进了阴离子（OH<sup>-</sup>）在纳米通道内的传输，在室温和100%相对湿度下具有67 mS cm<sup>-1</sup>的OH<sup>-</sup>电导率。Cu<sup>2+</sup>偶联还抑制了膜在水中的膨胀和燃料的渗透，并提高了机械强度。此外，Cu<sup>2+</sup>络合的壳聚糖膜在严苛的碱性环境中表现出优异的化学稳定性，使其能够作为稳定的羟基离子交换膜。这项工作推进了碱性燃料电池用阴离子交换膜的开发进程，并且这种从生物质废料到高附加值的离子交换膜的转化过程（变废为宝），为开发绿色能源材料、构建新型高性能的离子交换膜提供了崭新思路。

**a Chitin from seafood biowaste**

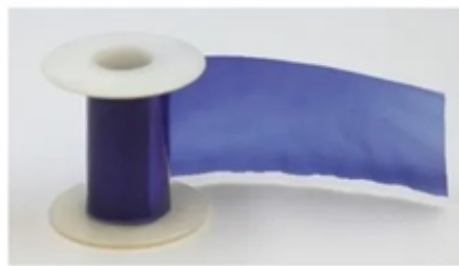


Deacetylation

Chitosan



**b Chitosan-Cu HEM**



Chitosan-Cu

$\text{Cu}^{2+}$   
crosslinking

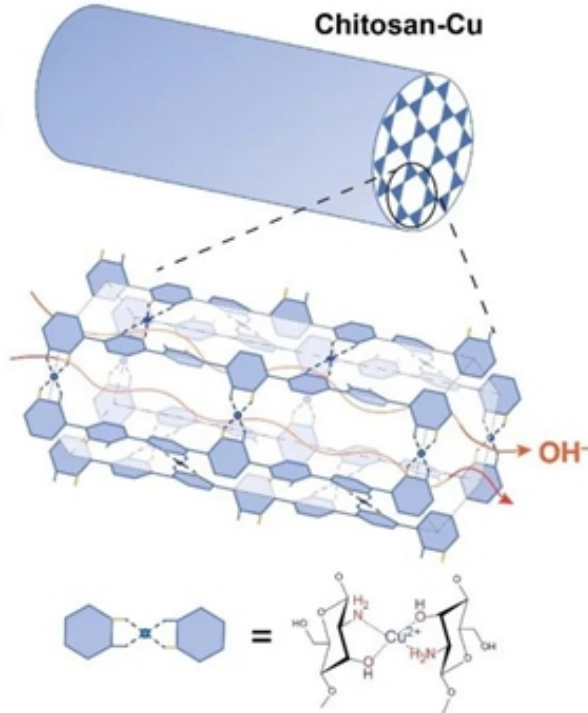


图1：从甲壳素物质废料到高附加值的离子交换膜的转化过程及结构示意图。（图片来源：Nature Nanotechnology）

通过将壳聚糖膜在浓碱性环境下与 $\text{Cu}^{2+}$ 络合的策略，构筑了 $\text{Cu}^{2+}$ 络合的壳聚糖膜。这种膜制备方法简单、无需使用复杂昂贵的试剂且易于实现大面积的制备。XPS和XAS表征证明了 $\text{Cu}^{2+}$ 络合的壳聚糖膜中Cu离子的化合价为+2，Cu离子分别与两个 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 络合形成 $\text{Cu}-\text{N}$ 和 $\text{Cu}-\text{O}$ 络合键（图2）。进一步，结合XRD表征证明了 $\text{Cu}^{2+}$ 络合过程使壳聚糖由正交晶体（空间群为 $\text{P}212121$ ）转变为三方晶体（空间群为 $\text{P}3221$ ），形成了独特的1nm孔道（图3）。这种晶体结构在干燥润湿之后仍可以保持。

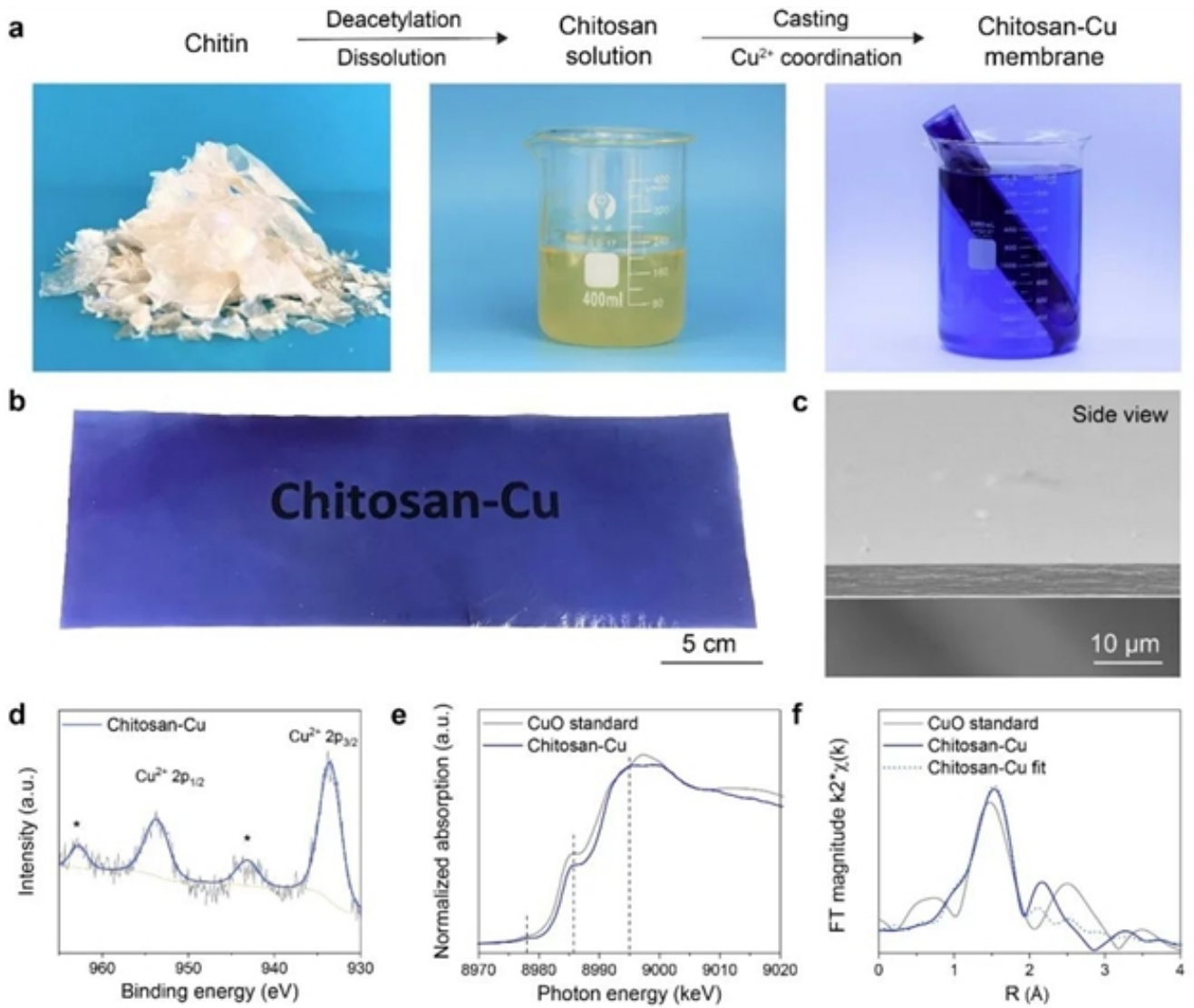


图2：Cu<sup>2+</sup>络合的壳聚糖膜制备与材料表征。（图片来源：Nature Nanotechnology）

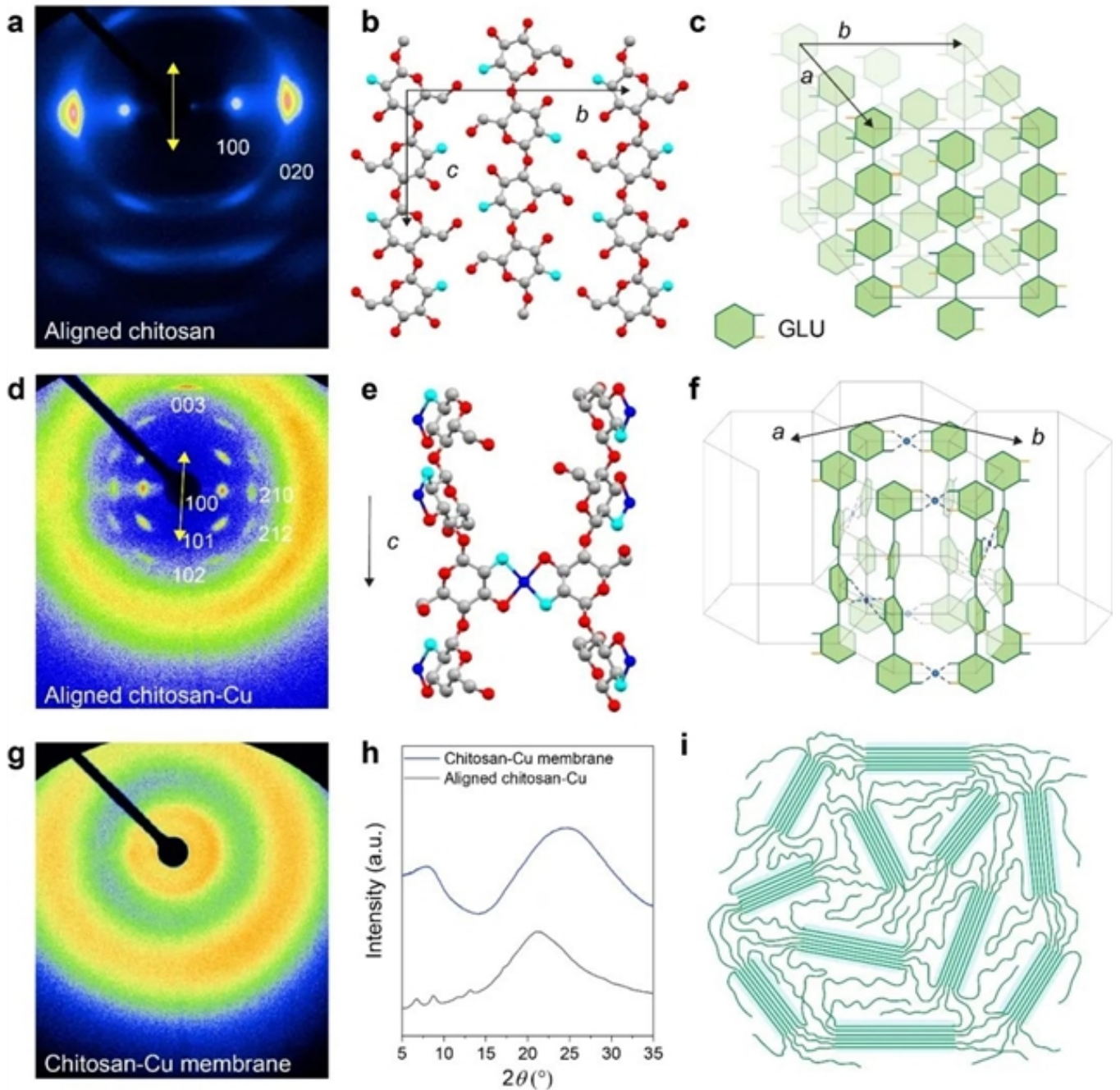


图3：Cu<sup>2+</sup>络合的壳聚糖膜结构表征。（图片来源：Nature Nanotechnology）

研究发现，Cu<sup>2+</sup>络合的壳聚糖膜中整合的Cu<sup>2+</sup>离子选择性地促进了阴离子（OH<sup>-</sup>）在纳米通道内的传输，在室温和100%相对湿度羟基下电导率可达67 mS cm<sup>-1</sup>。在3 M NaOH溶液（80 °C）中处理1000小时后，Cu<sup>2+</sup>络合的壳聚糖膜仅有5%的电导率损失，且其外观形貌和晶体结构基本上没有发生明显变化。分子动力学模拟结果表明Cu<sup>2+</sup>络合的壳聚糖膜中的Cu-N和Cu-O键没有发生键长变化。密度泛函理论结果表明Cu<sup>2+</sup>络合的壳聚糖膜优异的稳定性主要归因于强键能的Cu-N键。

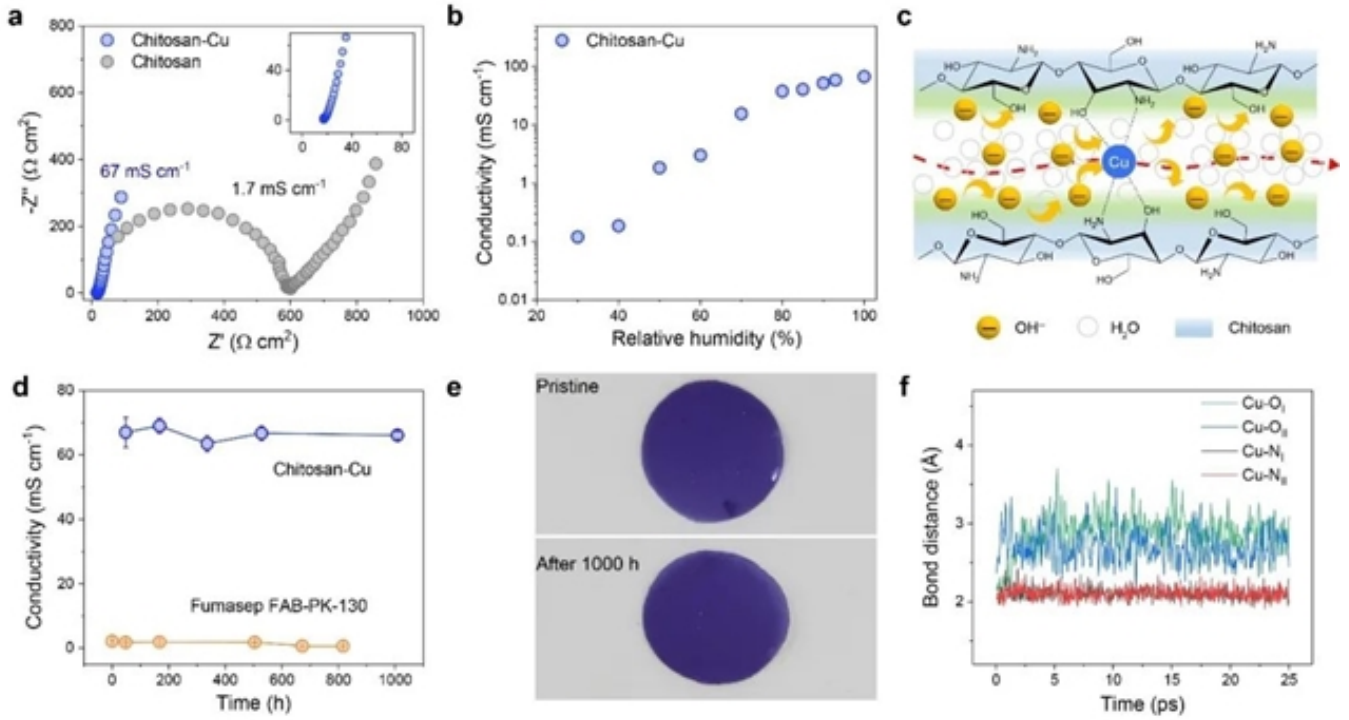


图4：Cu<sup>2+</sup>络合的壳聚糖膜离子导电性和碱性稳定性测试及分析。（图片来源：Nature Nanotechnology）

研究表明，Cu<sup>2+</sup>络合的壳聚糖膜具有低甲醇渗透性和高机械强度。这些优点都有利于其在燃料电池中的应用。Cu<sup>2+</sup>络合的壳聚糖膜在直接甲醇燃料电池测试中实现了 $305 \text{ mW cm}^{-2}$ 的功率密度。这一性能明显优于其他文献报道的性能。

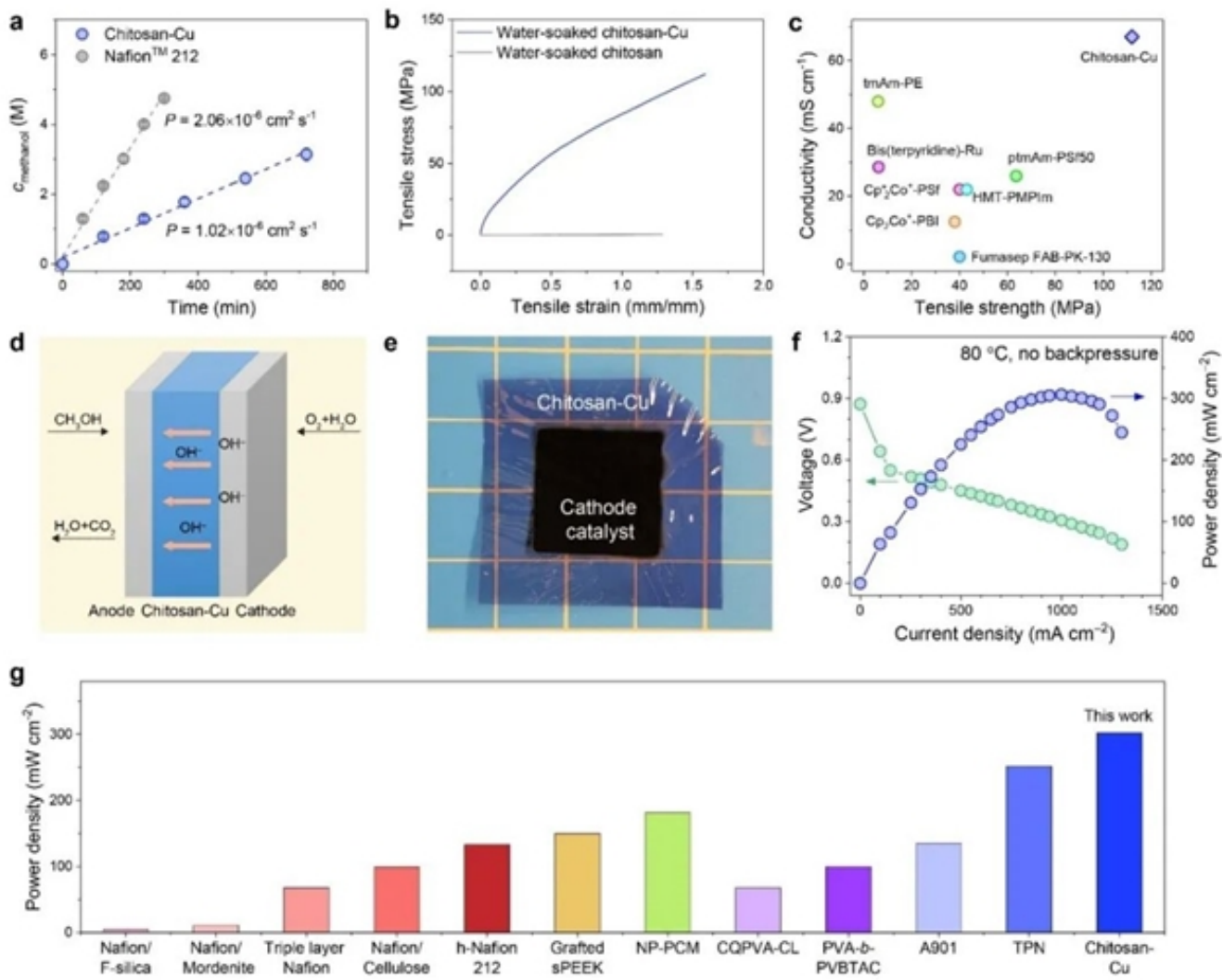


图5：Cu<sup>2+</sup>络合的壳聚糖膜的甲醇渗透率、机械强度以及直接甲醇燃料电池性能测试。（图片来源：Nature Nanotechnology）

（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41565-022-01112-5>

作者：胡良兵等 来源：《自然-纳米技术》

更多科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发