

# 热化学铜-氯循环制氢进展

何康昊\*, 宋江锋, 张志, 杨莞, 吕超, 赵萍  
(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

**摘要:**本文综述了四步铜-氯(Cu-Cl)热化学循环在质子交换膜电解、水解及电解-水解集成方面的研究进展, 主要涉及高选择性质子交换膜及低极化、高活性电极催化剂制备; 水解反应正、副反应机理探索; 电解-水解集成工艺设计及相关装置研发。

**关键词:**制氢; 热化学循环; Cu-Cl 循环; 电解; 水解; 电解-水解集成

**中图分类号:** TQ116.2; TK91

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2015)11-0023-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2015.11.006

## Progress of hydrogen production by thermochemical Cu-Cl cycle

HE Kang-hao\*, SONG Jiang-feng, ZHANG Zhi, YANG Wan, LV Chao, ZHAO Ping  
(China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Recent progress of four-step thermochemical Cu-Cl cycle in proton exchange membrane (PEM) electrolysis, hydrolysis and electrolysis-hydrolysis integration is reviewed. The preparations of high selective PEMs and electrode catalysts with low polarization and high activity are highlighted. The mechanism of direct & side hydrolysis reactions, process design of electrolysis-hydrolysis integration and development of related equipment are also introduced.

**Key words:** hydrogen production; thermochemical cycle; Cu-Cl cycle; electrolysis; hydrolysis; electrolysis-hydrolysis integration

热化学循环可利用核能、太阳能、工业废热等多种热源(部分循环需电能)制氢<sup>[1]</sup>, 将水的分解分成几步完成, 显著降低了反应输入温度, 中间产物及热量可循环利用, 氢产率高, 能耗及成本低, 可实现温室气体零排放, 是未来高效大规模制氢的重要发展方向。

高了工艺难度, 限制了其大规模应用。

与S-I、HyS循环相比, Cu-Cl循环属于低温(所需最高温度530℃)热-电混合循环, 按反应步数分为五步、四步及三步循环, 三者对比如表1~表3所示<sup>[2-3,5-7]</sup>。

## 1 常见热化学循环

目前已报道了300多种热化学循环<sup>[2]</sup>, 但绝大多数仅停留在概念阶段, 研究较多的循环包括硫-碘(S-I)循环、混合硫循环(HyS)及铜-氯(Cu-Cl)循环。

S-I循环由美国通用原子能公司开发, 是纯热化学循环, 包括以下3个化学反应。①  $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (Bunsen反应, 27~127℃); ②  $2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{I}_2$  (127~727℃); ③  $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$  (847~927℃)。

HyS循环由美国西屋公司开发, 属于热-电混合循环, 由以下2步组成。①  $2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$  (电解反应, 80℃); ②  $\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$  (>850℃)。

从以上反应可以看出, S-I及HyS循环均通过分解硫酸产氢, 需要极高的温度及高效催化剂, 其高温强酸环境超过了常规反应器的耐受极限<sup>[3-4]</sup>, 提

表1 五步Cu-Cl循环

步骤	名称	反应方程式	反应条件
1	置换	$2\text{Cu(s)} + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{CuCl(aq)} + \text{H}_2(\text{g})$	430~475℃, 0.1 MPa
2	电解	$2\text{CuCl(s)} \longrightarrow 2\text{CuCl(aq)} \longrightarrow \text{CuCl}_2(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$	25~80℃, 0.1 MPa
3	干燥	$\text{CuCl}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{CuCl}_2(\text{s})$	<100℃, 0.1 MPa
4	水解	$2\text{CuCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{Cu}_2\text{OCl}_2(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$	400℃, 0.1 MPa
5	热解	$\text{Cu}_2\text{OCl}_2(\text{s}) \longrightarrow 2\text{CuCl(l)} + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	500℃, 0.1 MPa

表2 四步Cu-Cl循环

步骤	名称	反应方程式	反应条件
1	电解	$2\text{CuCl(aq)} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{CuCl}_2(\text{aq})$	80~100℃, 2.4 MPa
2	干燥	$\text{CuCl}_2(\text{aq}) \longrightarrow \text{CuCl}_2(\text{s})$	<100℃, 0.1 MPa
3	水解	$2\text{CuCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{Cu}_2\text{OCl}_2(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$	340~400℃, 0.1 MPa
4	热解	$\text{Cu}_2\text{OCl}_2(\text{s}) \longrightarrow 2\text{CuCl(l)} + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	450~530℃, 0.1 MPa

表 3 三步 Cu-Cl 循环

步骤	名称	反应方程式	反应条件
1	电解	$2\text{CuCl}(\text{aq}) + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{CuCl}_2(\text{aq})$	80 ~ 100℃, 2.4 MPa
2	水解	$2\text{CuCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{Cu}_2\text{OCl}_2(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g})$	340 ~ 400℃, 0.1 MPa
3	热解	$\text{Cu}_2\text{OCl}_2(\text{s}) \longrightarrow 2\text{CuCl}(\text{l}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	450 ~ 530℃, 0.1 MPa

从表 1 ~ 表 3 可看出, 四步循环将五步循环前两步进行了整合, 在四步循环中, 水解与干燥成为独立的 2 步, 这样可获得更高的热效率<sup>[8]</sup>。同时, 四步循环具有最低的能量输入需求, 相对于三、五步循环具有最高的热效率和最低的环境影响<sup>[9]</sup>, 因而成为近年研究的热点。

## 2 四步 Cu-Cl 循环研究进展

### 2.1 电解反应

电解过程如图 1 所示<sup>[7]</sup>。

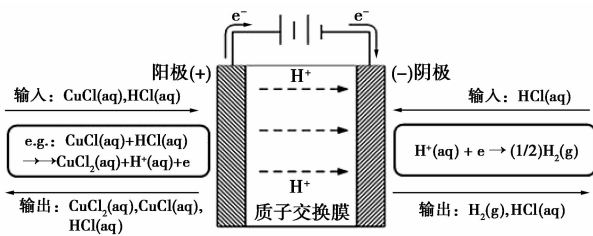
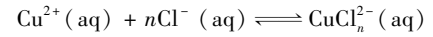
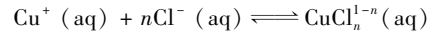


图 1 电解示意图

在电解过程中, 阳极电解液中的  $\text{Cl}^-$  会与  $\text{Cu}^+$

及电解生成的  $\text{Cu}^{2+}$  产生多种配合物<sup>[5]</sup>:



中性或带正电 Cu-Cl 配合物可穿过质子交换膜, 在阴极被还原成金属铜, 使催化剂 Pt 中毒, 造成电解效率显著下降<sup>[10]</sup>。

抑制铜跨膜 (cross over) 措施除升高 HCl 浓度外, 主要集中在阻铜质子交换膜研发上。目前, 美国气体技术研究院主要进行多孔聚乙烯 (PPE) 膜研发, 宾州州立大学则从事 Nafion<sup>®</sup>-based 膜研发<sup>[7]</sup>。实验表明, 在蛇形流场、0.7 V、80℃、大气压条件下, 电解池采用 Pt 载量 0.8 mg/cm<sup>2</sup> 的 Nafion<sup>®</sup>-based 膜, 24 h 内可获得 95% ~ 100% 的产氢率, 池内未发现铜沉积物。在 0.7 V、80℃ 条件下, 陶瓷涂层 PPE 性能优于无涂层或 Nafion<sup>®</sup>涂层 PPE<sup>[11-13]</sup>。

美国阿贡国家实验室对多种质子交换膜进行了综合测试<sup>[14]</sup>, 结果如表 4 所示。

电极材料的开发主要针对阳极, 以期获得高比表面积、高阴离子传导率、耐 HCl 腐蚀的电极, 并在尽量低的分解电压下获得尽可能高的电流密度。由于 Pt 不能改善阳极活性, 陶瓷碳电极 (CCE) 正被研究作为 Pt/C 电极的替代<sup>[15]</sup>。CCE 催化层由炭黑和聚氨基丙基硅氧烷 (PAPS) 构成<sup>[10]</sup>, 具有三维多孔结构。在半池实验中, 当 CuCl 浓度上升到 0.5 mol/L 时, CCE 性能胜过未进行表面处理的碳纤维纸 (CFP) 或石墨电极<sup>[7]</sup>。CCE 良好的电极性能源于其较高的碳表面积及阴离子铜配合物传输能力, 这个能力源于质子化 PAPS (图 2) 的出现<sup>[10]</sup>。

表 4 质子交换膜综合性能对比 (渗透率在 80℃ 下测定, 电导率在室温测定)

材料	预处理方式	厚度/mm	传导率 $\sigma/(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	渗透率 $K/(10^{-9} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	选择性 $(\sigma/K)/(10^5 \text{S} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-3})$
Nafion <sup>®</sup> 117	25℃, 2 mol/L HCl, 20 h	0.180	0.086	0.18	48
双层 Nafion	25℃, 2 mol/L HCl, 20 h	0.350	0.083	5.80	143
<sup>c</sup> Mit-1	无	0.003	—	—	—
GTI-CG2	无	0.030	0.0054	94	57
<sup>d</sup> S-Radel, IEC2.0	无	0.054	0.038	3.68	102
S-Radel, IEC2.0, 交联	无	0.107	0.053	4.77	111
S-Radel, IEC2.5, 交联	无	0.100	0.045	83.5	535
S-Radel, IEC2.5, 交联	25℃, 3.3 mol/L HCl + 1M CuCl <sub>2</sub> , 6 h	0.109	0.045	1.48	300
S-Radel, IEC2.5, 交联	80℃, 10 mol/L HCl, 2 h	0.107	0.072	0.112	64

注:  $\sigma = (\delta/R) \times A$ ,  $\delta$  为湿膜厚度, cm;  $R$  为膜电阻,  $\Omega$ ;  $A$  为膜表面积, cm<sup>2</sup>。  $K = (I V_s / A) \times \ln[(C_1 - C)/(C_2 - C)]$ ,  $l$  为膜厚度, cm, 25℃ 下脱水电;  $V_s$  为样品体积, cm<sup>3</sup>;  $A$  为膜表面积, cm<sup>2</sup>;  $C_1$  为 CuCl<sub>2</sub> 在扩散池富溶剂侧初始浓度,  $C_1 = 0$ ;  $C_2$  为平衡时 CuCl<sub>2</sub> 在扩散池富溶剂侧浓度;  $C$  为 CuCl<sub>2</sub> 在扩散池富溶剂侧初始浓度。Mit-1 为美国气体技术研究院开发, 材料未透露。S-Radel 为聚砜类材料。

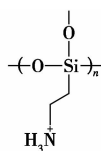


图 2 质子化 PAPS

## 2.2 水解反应

由加拿大安大略理工大学设计的水解反应装置如图 3<sup>[7]</sup>所示。

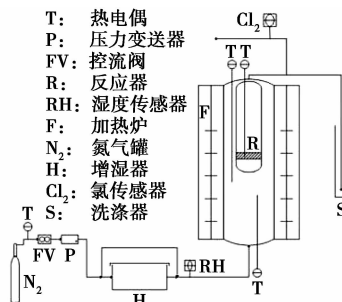
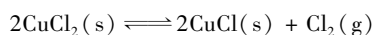
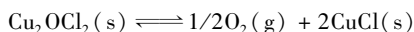


图 3 安大略理工大学水解反应装置示意图

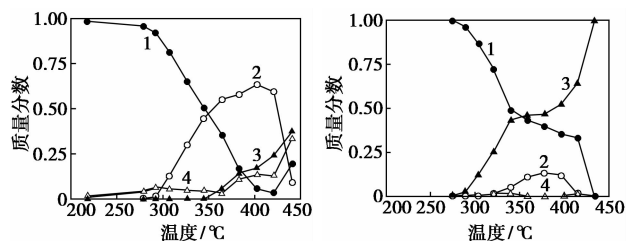
$\text{CuCl}_2$  在水解过程中可能发生副反应,方程式如下<sup>[16]</sup>:



当反应温度高于  $390^\circ\text{C}$  时,  $\text{CuCl}/\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  摩尔比将超 5%<sup>[17]</sup>, 副反应将不可忽略。在水解温度下, 当存在水蒸汽时, 生成的  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  会继续分解, 反应方程式如下<sup>[18]</sup>:



除  $\text{CuCl}$ 、 $\text{O}_2$  及  $\text{Cl}_2$  以外,  $\text{CuO}$  也是副反应产物之一。Naterer 等<sup>[19]</sup>研究了不同  $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}$  摩尔比下反应物及生成物与温度的关系, 如图 4 所示。



(a) 摩尔比 0.4

(b) 摩尔比 5.0

1— $\text{CuCl}_2$ ; 2— $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$ ; 3— $\text{CuO}$ ; 4— $\text{CuCl}$

图 4  $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}$  不同摩尔比时反应物及生成物与温度的关系 ( $\text{N}_2$  流速  $250 \text{ mL}/\text{min}$ )

从图 4 可以看出, 随着  $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}$  摩尔比的增加,  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  峰值对应温度缓慢下降,  $\text{CuO}$  产量显著上升, 且  $\text{CuO}$  与  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  之间呈现明显的此消彼长的关系。先前研究表明, 为使  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  及  $\text{HCl}$  获得高产率, 水蒸汽必须过量, 但过量的水蒸汽将显著增加

能耗<sup>[18]</sup>。同时, 与干燥大气环境相比,  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  在有水蒸汽存在的条件下质量损失更高<sup>[16]</sup>。以上 2 个结论可以解释图中随着  $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}$  摩尔比增加,  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  生成量反而减小的原因, 是因为  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  在水蒸汽过量情况下发生分解反应。 $\text{CuO}$  与  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  之间明显的此消彼长的关系表明, 在水蒸汽过量的情况下, 随着温度的升高,  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  除分解生成  $\text{CuCl}$  外, 还生成了  $\text{CuO}$ , 随着  $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}$  摩尔比的增加及温度的升高, 生成  $\text{CuO}$  的反应逐渐占据主导地位。Naterer 等<sup>[19]</sup>的研究还表明, 生成  $\text{CuO}$  而不是  $\text{CuCl}$  可能与气体高流速及  $\text{CuCl}$  高挥发性相关。

Aspen Plus 热力学计算显示, 在常压下, 当  $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}$  的摩尔比为 5.0 时,  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  产率仅为 30%, 要获得大于 95% 的  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  产率,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}$  的摩尔比须达到 17, 温度达到  $380 \sim 390^\circ\text{C}$ <sup>[17-18]</sup>, 其  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  的产率与以上结果相矛盾, 这可能是采用 Aspen Plus 计算时未考虑到生成  $\text{CuO}$  的缘故。

## 2.3 电解-水解集成

水解反应生成的  $\text{HCl}$  与未反应的  $\text{H}_2\text{O}$  混合蒸汽冷凝后形成的  $\text{HCl}$  溶液可作为电解反应的原料, 而混合蒸汽冷凝放出的热可重新供给水解反应, 对两者进行集成可实现中间产物循环利用。研究表明, 电解反应高效运行时  $\text{HCl}$  浓度应保持在  $6 \sim 11 \text{ mol}/\text{L}$ <sup>[12, 20-21]</sup>, 升高  $\text{HCl}$  浓度可降低  $\text{Cu}-\text{Cl}$  配合物跨膜通量, 遏制其对阴极催化剂的毒化, 使电解效率维持在稳定水平<sup>[22]</sup>。水解吸热, 增大反应温度会促进副反应发生, 同时不利于使用低品位热<sup>[22]</sup>, 因此水解反应温度通常维持在  $350 \sim 400^\circ\text{C}$ 。为提高  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  产率, 有效的办法是增大水蒸汽量。研究表明, 当  $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}$  的摩尔比为 5.0 时,  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  产率仅为 30%, 要获得大于 95% 的  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  产率,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}$  的摩尔比须达到 17:1<sup>[17-18]</sup>。电解与水解反应的联合评估表明, 当  $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}$  的摩尔比为 7:1 时, 回收的  $\text{HCl}$  溶液浓度最多只能达到  $7.4 \text{ mol}/\text{L}$ <sup>[23]</sup>。

从以上的分析可以看出, 欲使回收  $\text{HCl}$  浓度达到  $6 \sim 11 \text{ mol}/\text{L}$ , 须将  $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}$  摩尔比降至 7:1 以下, 此时  $\text{Cu}_2\text{OCl}_2$  产率极低, 无法达到水解反应要求。为实现电解与热解反应的理想集成, Aghahosseini 等<sup>[22]</sup>进行了初步研究, 提出了中间热回收蒸汽发生器 (intermediate heat recovery steam generator, HRSG) 联合包含精馏及吸收柱的  $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$  分离工艺的概念设计, 如图 5 所示。

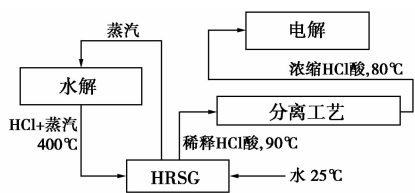


图 5 电解-水解集成工艺流程

该集成工艺可回收 HCl-H<sub>2</sub>O 混合蒸汽冷凝过程中释放的热供给水解反应并对 HCl-H<sub>2</sub>O 冷凝液进行浓缩,使其达到高效电解所需浓度要求,分离出的 H<sub>2</sub>O 可返回水解反应循环利用。

### 3 总结

电解及水解是四步 Cu-Cl 循环中控制产氢的重要反应。在电解方面,目前已有电解池在改善传质、提高 Cu<sup>+</sup>→Cu<sup>2+</sup> 转换效率、降低电解电压、提高电流密度及总体运行时间方面所取得的进展与实现工业化制氢还具有较大的距离,需进一步提升。

水解反应条件复杂,副反应产物较多,同一个条件对应着矛盾的结果,由于副反应的影响,软件模拟数据与基础实验结果尚存在矛盾之处,需进一步完善。

现有电解-水解集成设计方案在降低循环总热效率及中间产物利用率上已取得阶段性成果,但存在装置复杂、造价昂贵的缺点,须进一步优化;同时,集成装置回流比、原料蒸汽中 HCl 摩尔分数、温度、流速等各项参数对实验结果的影响有待进一步深入。

### 参考文献

[1] Orhan M F, Dincer I, Rosen M A. Efficiency comparison of various design schemes for copper-chlorine (Cu-Cl) hydrogen production processes using Aspen Plus softwa [J]. *Energy Conversion and Management*, 2012, 63: 70-71.

[2] Ferrandon M S, Lewis M A, Alvarez F, *et al.* Hydrolysis of CuCl<sub>2</sub> in the Cu-Cl thermochemical cycle for hydrogen production; Experimental studies using a spray reactor with an ultrasonic atomizer [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35 (35): 1896-1897.

[3] Lewis M A, Masin J G, Patrick A, *et al.* Evaluation of alternative thermochemical cycles, Part I: The methodology [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34 (9): 4115-4116.

[4] Naterer G F, Suppiah S, Stolberg L, *et al.* Clean hydrogen production with the Cu-Cl cycle-progress of international consortium, I: Experimental unit operations [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36 (24): 1572-1573.

[5] Orhan M F, Dincer I, Naterer G F, *et al.* Coupling of copper-chlo-

ride hybrid thermochemical water splitting cycle with a desalination plant for hydrogen production from nuclear energy [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35 (4): 1565-1567.

[6] Wang Z L, Naterer G F, Gabriel K. Multiphase reactor scale-up for Cu-Cl thermochemical hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33 (23): 6936-6938.

[7] Naterer G F, Suppiah S, Stolberg L, *et al.* Progress of international hydrogen production network for the thermochemical Cu-Cl cycle [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38 (2): 741-743.

[8] Wang Z L, Naterer G F, Gabriel K, *et al.* New Cu-Cl thermochemical cycle for hydrogen production with reduced excess steam requirements [J]. *International Journal of Green Energy*, 2009, 6 (6): 616-626.

[9] Ozbilen A, Dincer I, Rosen M A. Environmental impact assessment of nuclear assisted hydrogen production via Cu-Cl thermochemical cycles [J]. *Sustainable Cities and Society*, 2013, 7: 16-24.

[10] Naterer G F, Suppiah S, Stolberg L, *et al.* Canada's program on nuclear hydrogen production and the thermochemical Cu-Cl cycle [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35 (20): 10905-10907.

[11] Daggupati V N, Naterer G F, Gabriel K S, *et al.* Effects of atomization conditions and flow rates on spray drying for cupric chloride particle formation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36 (17): 11353-11359.

[12] Slowikowski M, Naterer G F, Daggupati V. Experimental cupric chloride drying studies of spray atomization [C]. In: 3rd international conference on hydrogen production, Thessaloniki, Greece, 2011.

[13] Lewis M, Masin J, Vilim R, *et al.* Development of the low temperature Cu-Cl thermochemical cycle [C]. In: International congress on advances in nuclear power plants, Seoul, Korea, 2005.

[14] Schatz R, Kim S Y, Khurana S, *et al.* High Efficiency CuCl electrolyzer for Cu-Cl thermochemical cycle [J]. *ECS Transactions*, 2013, 50 (49): 153-157.

[15] Naterer G F, Suppiah S, Lewis M, *et al.* Recent Canadian advances in nuclear-based hydrogen production and the thermochemical Cu-Cl cycle [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34 (7): 2915-2917.

[16] Ferrandon M S, Lewis M A, Tatterson D F, *et al.* Investigation of the key step of hydrolysing CuCl<sub>2</sub> to Cu<sub>2</sub>OCl<sub>2</sub> and HCl using a spray reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35 (3): 992-994.

[17] Wang Z L, Naterer G F, Gabriel K S, *et al.* Comparison of different copper-chlorine thermochemical cycles for hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34 (8): 3270-3271.

[18] Lewis M A, Ferrandon M S, Tatterson D F, *et al.* Evaluation of alternative thermochemical cycles-Part III further development of the Cu-Cl cycle [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34 (9): 4137-4139.

温敏性分子印迹技术是聚合物自身能够响应外界环境温度变化而体积发生收缩和溶胀,不需物理作用和化学试剂参与的绿色环保技术。要想实现模板分子与 TMIP 的特异性结合,模板分子需要与 TMIP 上的功能单体之间有相互作用力,这些作用力一般包括静电作用(带异种电荷的基团之间可以发生相互作用,例如已制备出  $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  等温敏性 MIP<sup>[6-8]</sup>)、配合物的形成(金属离子与功能单体形成配合物的结构,例如已成功制备出 *N*-(4-乙烯基)苯甲基乙二胺<sup>[9]</sup>、*N,N'*-二(4-乙基)苯乙二醇二胺(EVBEDA)<sup>[10]</sup> 温敏性 MIP)、氢键作用(有机小分子与高聚物之间的非共价作用力,例如已成功制备出苦参碱<sup>[11]</sup>、头孢氨苄<sup>[12]</sup>、氧氟沙星<sup>[13]</sup> 温敏性 MIP)、疏水作用(利用 2 种疏水基团之间的疏水作用结合在一起,例如已研究制备出多巴胺印迹聚合物<sup>[14]</sup>)。这些作用力直接决定着温敏性 MIP 能否成功识别模板分子,是温敏性分子印迹技术的核心。

TMIP 的种类包括热缩型和热胀型 2 种类型<sup>[15]</sup>,2 种类型的 TMIP 在最低临界溶解温度(LCST)上下会发生体积相转变。对于热缩型温敏分子印迹,如图 2 所示,当温度低于 LCST, TMIP 表面的 PNIPAM 链呈现亲水性,自身体积发生溶胀,导致功能单体与模板分子之间空间距离增大,引起非共价键的断裂,从而使模板分子脱落于 TMIP;当环境温度高于 LCST, TMIP 表面的 PNIPAM 链呈现疏水性,自身体积发生收缩,导致功能单体与模板分子之间距离缩短,形成非共价键,从而使模板分子与 TMIP 相结合。同理,热胀型如图 3 所示,当温度高于 LCST, TMIP 自身体积发生溶胀,导致模板分子脱落;当温度低于 LCST, TMIP 自身体积收缩,导致模板分子与 TMIP 结合。因此,在分子印迹聚合物中加入温敏单体,通过改变温度,改变功能单体与模板分子之间的相互作用力,从而可改变印迹空穴与模板分子之间的结合力和结合量。

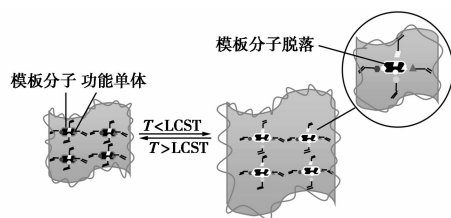


图 2 热缩型温敏分子印迹示意图

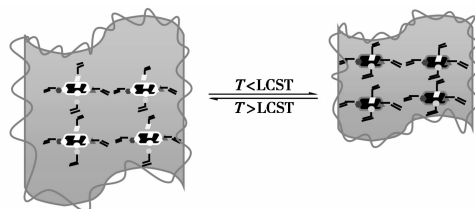


图 3 热胀型温敏分子印迹示意图

## 2 温敏性分子印迹聚合物的制备方法

### 2.1 预组装法

预组装法又称共价键法,模板分子与功能单体通过可逆共价键的形式结合起来,再通过化学方法将模板分子洗脱,模板分子会以共价键的方式重新进入空穴。Xu 等<sup>[16]</sup>通过预组装法将模板分子磺胺二甲嘧啶(SMZ)、温敏单体 NIPAM、功能单体 AAm 溶解在二甲基亚砷溶剂中形成预组装溶液,然后将交联剂、分散剂、引发剂先后加入预组装溶液中,进行聚合反应制备了磁性温敏性 SMZ 分子印迹聚合物。每质量为 0.02 g 的该 TMIP 对 SMZ 的吸附量和释放量分别为 0.069 8、0.063 5 mg,比非分子印迹高 0.03 ~ 0.04 mg,而且 TMIP 对 SMZ 在 25、35、45℃ 下的吸附量分别为 3.09、3.5、1.7 mg/g,体现了好的温敏性。采用预组装法制备出来的温敏分子印迹聚合物轮廓清晰,并且在吸附过程中会表现出较高的选择性和好的温敏性,但是客体键合和释放速度较慢。

(上接第 26 页)

[19] Naterer G F, Suppiah S, Stolberg L, et al. Clean hydrogen production with the Cu-Cl cycle-Progress of international consortium, II; Simulations, thermochemical data and materials[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36 (24): 15495 - 15496.

[20] Lvov S, Schatz R, Kim S Y, et al. Hydrogen production via electrolysis in Cu-Cl thermochemical cycle[J]. The Electrochemical Society, 2012, Abstract MA2012-02 1816 (copyright material).

[21] Balashov V N, Schatz R, Chalkova E, et al. Cu-Cl electrolysis for

hydrogen production in the Cu-Cl thermochemical cycle[J]. The Electrochemical Society, 2011, 158 (3): 73 - 75.

[22] Aghahosseini S, Dincer I, Naterer G F. Process integration of hydrolysis and electrolysis processes in the Cu-Cl cycle of hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38 (23): 9633 - 9643.

[23] Lewis M A. Cu-Cl cycle R&D-recent research for the hydrolysis reaction sensitivity studies[C]. In: Canadian workshop on hydrogen production from non-fossil sources, University of Ontario Institute of Technology, Canada, 2007. ■