

磷酸化 P-mCMC/mCS 双极膜的制备及其性能的研究

郭贞贞 陈日耀 郑 曦 陈 晓 陈 震*

(福建师范大学化学与材料学院,福州 350007)

摘要:以五氧化二磷、磷酸三乙酯和磷酸为反应剂,制备了磷酸化羧甲基纤维素(CMC),经 Fe^{3+} 改性后用作阳膜;以壳聚糖(CS)和聚乙烯醇共混物用戊二醛改性后用作阴膜溶胶,将阴膜溶胶流延于阳膜上,制备了 P-mCMC/mCS 双极膜。测定了 CS、CMC 胶体的电荷密度、离子透过率, P-mCMC/mCS 双极膜的红外光谱与离子交换能力。IR 与接触角测定的结果表明, CMC 经改性后其亲水性能得到了显著提高。膜交流阻抗、 I - V 工作曲线的测定结果表明该双极膜阻抗及工作电压均较小。

关键词: 双极膜; 磷酸化; 羧甲基纤维素; 壳聚糖

中图分类号: O646; TQ265.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)04-0663-05

Preparation and Characterization of Phosphorylation P-mCMC/mCS Bipolar Membrane

GUO Zhen-Zhen CHEN Ri-Yao ZHENG Xi CHEN Xiao CHEN Zhen*

(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract: Phosphorylation carboxymethyl cellulose (CMC) membrane was synthesized by phosphorus pentaoxide, triethyl phosphate and phosphoric acid, then modified by Fe^{3+} as a linking reagent; chitosan(CS) was modified by glutaraldehyde, then blend with PVA. The P-mCMC/mCS bipolar membrane was characterized by FTIR, AC impedance, I - V curves and ion exchange capacity. The results of IR and contact angle analysis showed that the hydrophilic property of CMC is improved after modification. Both of the membrane impedance and the working voltage of the P-mCMC/mCS bipolar membrane are small.

Key words: bipolar membrane; phosphorylation; carboxymethyl cellulose; chitosan

双极膜(BPM)是由阴离子交换膜和阳离子交换膜组成的。在直流电场作用下,双极膜中间层中的水将解离成 H^+ 和 OH^- ^[1,2],其理论电压为 0.828 V。低阻抗、高水解离效率、高离子选择渗透性和高机械强度等是双极膜研究中最受关注的问题^[3-9],因此双极膜成为膜领域内的一个极其重要的分支^[10]。

对膜中间层进行改性,如涂覆带活性官能团的有机高聚物^[11],或修饰以过渡金属离子^[12],或促进水解离的催化剂,如 $\text{R-PO}_3\text{H}/\text{PO}_3$, $\text{R-COOH}/\text{COO}^-$ 和 $-\text{NR}_2/-\text{NH}^+\text{R}_2$ 等,或在双极膜中间层中修饰以亲水性离子以增进水解离效果的研究均具有诱人的应用

前景。

1986 年,Simons 在阴、阳膜表面用貂皮刷涂覆钨酸钠、硝酸铬、硅酸钠、三氯化钨、硫酸铜等无机电解质溶液,压合后制得的双极膜,因过渡金属离子的羟桥聚合作用(Olation)^[13],在界面层中形成了高荷电区,导致亲水位点增加,工作电压从 4.8 V 降到 1.4 V。但是该双极膜不稳定,工作电压随时间变化大。

Hanada^[14]等的研究结果表明阳膜层用 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{4+} 、 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Pd^{2+} 、 Ru^{3+} 等重金属离子修饰后制得的双极膜的工作电压较低。1993 年,Simons^[15]

收稿日期:2008-11-18。收修改稿日期:2009-01-14。

福建省科技厅福建省自然科学基金项目(No.D0710009)。

*通讯联系人。E-mail:zc1224@publ.fz.fj.cn

第一作者:郭贞贞,女,24 岁,硕士研究生;研究方向:应用电化学。

以重金属盐和热碱溶液对双极膜的两膜层进行处理后,双极膜工作电压明显降低。Posar 等^[10]使用 $\text{CrCl}_3/\text{LiOH}$ 碱液对双极膜的两膜层进行处理,嵌入到中间界面层中的 Cr^{3+} 离子改变了两膜层和中间界面层的属性,界面层亲水性增大。同时因 Cr^{3+} 离子的嵌入,水分子中的键合力减弱,从而促进了水的解离,工作电压降低。本文以磷酸改性羧甲基纤维素(CMC),研究其对双极膜亲水性能及膜阻抗, H^+ 的选择透过率等的影响。

1 实验部分

1.1 药品和仪器

羧甲基纤维素钠盐(粘度 300~800,含 Na 量 6.5%~8.5%),壳聚糖(脱乙酰度 90%),聚乙烯醇(PVA-124),戊二醛(25%),磷酸三乙酯、磷酸、五氧化二磷,国药集团化学试剂有限公司,生化试剂;甲苯胺蓝(TB),聚 N,N -二烯丙基二甲基氯化铵(PDADMAAC),聚乙烯醇硫酸钾(PVSK,日本和光纯药工业株式会社,酯化度 93.6%),均购自国药集团化学试剂有限公司。

自制的带隔膜的两室电解槽;DF1720SB5A 型直流稳压电源(宁波中策电子有限公司);AVATAR360 型红外光谱仪,美国尼高力公司;D25-四型电动搅拌机;DF101S 集热式恒温加热磁力搅拌器;B-260 恒温水浴。

1.2 P-mCMC/mCS 双极膜及单膜的制备

将一定量的 PVA 在水浴 90 °C 下搅拌 1 h 得 3.0%(质量分数)的 PVA 水溶液,静置 24 h。取 3 g 壳聚糖,用 2.0% 的乙酸水溶液搅拌溶解,配制成 3.0%(质量分数)壳聚糖乙酸水溶液,缓慢滴加 3 mL 0.25% 戊二醛,加速搅拌,减压脱泡,取 60 mL 的 2% CS 醋酸水溶液与 40 mL 的 3% 的 PVA 水溶液混合搅拌,同时加入一定量的戊二醛,3 h 后减压脱泡得交联的阴离子交换层的制膜液,标记为 mCS。将 60 mL 的 2% 的 CMC 水溶液与 40 mL 的 3% 的 PVA 水溶液混合搅拌 3 h,减压脱泡得阳离子交换层制膜液,经渗析纯化处理 24 h 后,流延于干燥洁净的玻璃板上(先用碱洗,后用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸洗),控制通风速度,室温下晾干后,将该膜在氮气保护下浸泡在 30 mL 正己醇以及磷酸化试剂^[18](50 g 五氧化二磷的 37 mL 的磷酸三乙酯以及 42 mL 85% 磷酸)中 10 min。用去离子水除去表面的溶液后,该膜在 8% 的 FeCl_3 中浸泡 10 min,取出后淋洗去除表面的

FeCl_3 ,得到交联的阳离子交换膜层(将磷酸化- Fe^{3+} 改性的膜标记为 P-mCMC;将以 Fe^{3+} 改性的膜标记为 mCMC)。待 P-mCMC 膜快干时,在其上面流延 mCS 阴离子交换层溶胶,室温下晾干,制得 P-mCMC/mCS 双极膜。

1.3 双极膜表征

1.3.1 双极膜性能分析

以 NICOLET 5700 FTIR 傅里叶红外光谱仪测定 P-mCMC/mCS BPM 的红外光谱。

1.3.2 双极膜电化学性质分析

1.3.2.1 P-mCMC/mCS 双极膜含水率和离子交换能力的测定

取膜 3~4 g,用蒸馏水浸渍过夜,加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 使之转为氢型和氯型,用蒸馏水洗至中性。取出洗涤膜,用滤纸轻轻吸去膜面附着的水份,立即剪成 1 cm^2 左右的小膜片,置于称量瓶中,精确称取样品 1.5 g 置于已经恒重的称量瓶中,放入烘箱于 80 °C 干燥至恒重。计算干燥前后的重量变化,以含水率($\eta\%$)表示。

根据文献^[19,20]测试并计算得 H^+ (阳离子)和 Cl^- (阴离子)的交换容量(记作 IS_{H^+} , IS_{Cl^-})。

1.3.2.2 膜的 H^+ 渗透性能测定

分别以未磷酸化但以 Fe^{3+} 交联的 mCMC/mCS 膜和磷酸化后经 Fe^{3+} 交联的 P-mCMC/mCS 膜作为阳极室与阴极室之间的隔膜,石墨作为电极,阳极室电解液为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2SO_4 溶液,阴极室为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液,容积均为 200 mL。用恒电流仪作为电解电源,以酚酞为指示剂,用标定过的氢氧化钠滴定,每 15 min 测定 1 次阴极室的 H^+ 浓度。

1.3.2.3 CMC 和 CS 电荷密度的测定

根据文献^[21,22]以胶体滴定法测定 CMC 和 CS 的电荷密度(ED)。

1.4 膜的交流阻抗测试

以电化学工作站(CHI660C)测定双极膜在不同频率下($0.1 \sim 10^5 \text{ Hz}$)的交流阻抗谱图^[17]。

2 结果与讨论

2.1 膜的红外分析

如图 1 所示,未经交联的 CMC 阳离子交换膜(图 1a)在 1616 cm^{-1} 出现 -COO- 非对称伸缩,经磷酸试剂与 Fe^{3+} 处理后的 P-mCMC 膜(图 1b),除了 CMC 和 PVA 本身的特征吸收峰外,在 1616 cm^{-1} 处的

-COO-Na 特征吸收峰分裂为 1729 和 1429 cm^{-1} , 说明 Fe^{3+} 代替 Na^+ 与 -COO- 基团发生了类似螯合交联的作用; 910 、 856 cm^{-1} 处羧甲基纤维素钠的羟基 (-OH) 特征吸收峰明显减弱, 与 (图 1a) 相比在 1258 cm^{-1} 处增加了 $-\text{PO}_4^{3-}$ 伸缩振动吸收峰, 说明磷酸根已经接在了 CMC 该位置的 -OH 上, 在 3400 cm^{-1} 处出现大的吸收峰, 说明膜的亲水性增强了, 这一结果与图 2 测得的 CMC 改性前后的接触角分析结果相一致。改性前 CMC 的接触角较大 (71.37°), 用磷酸改性后, 因其表面的亲水性提高, 接触角减小为 45.91° 。

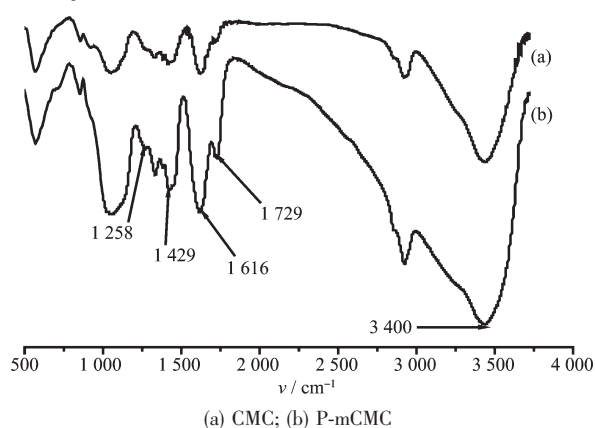


图 1 膜的红外分析谱图

Fig.1 IR spectra of mCMC (a) and P-mCMC (b)

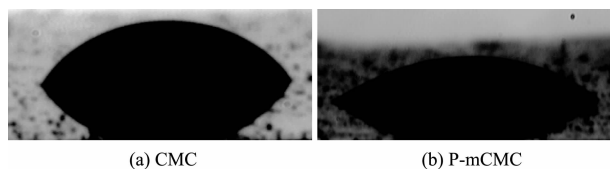


图 2 CMC 改性前后的接触角

Fig.2 Contact angle of CMC (a) and P-mCMC (b)

羧甲基纤维素交联改性过程如图 3 所示。CMC 溶液经磷酸化后, $-\text{PO}_4^{3-}$ 接连在 -OH 上, 继而用 Fe^{3+} 交联, Fe^{3+} 替代了 CMC 中的 Na^+ 与 -COO- 基团发生了类似螯合交联的作用, 从而形成交联的致密的网状

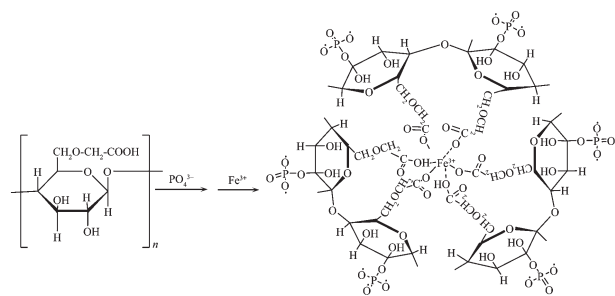


图 3 羧甲基纤维素交联改性过程

Fig.3 Crosslinking process of CMC

结构。

壳聚糖的交联改性过程如图 4 所示。在壳聚糖溶液中滴加戊二醛时, 由于发生希夫碱反应。醛基迅速连接到壳聚糖的 $-\text{NH}_2$ 上, 交联成了致密的网状结构, 壳聚糖膜经改性后能稳定存在于酸碱溶液中, 其耐受性能得到了提高。

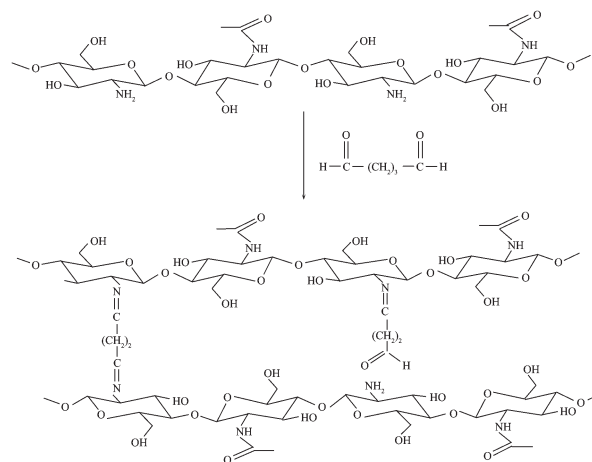


图 4 壳聚糖交联改性过程

Fig.4 Crosslinking process of CS

2.2 胶体电荷密度

pH=4 时测得 CS 中 $-\text{NRH}_2^+$ 的电荷密度约为 $5.57\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$; 在 pH=11 时, 测得 CMC 中 $-\text{COO}^-$ 的电荷密度约为 $3.98\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。如羧甲基壳聚糖的电荷密度 $1.18\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ [23], 阳离子淀粉的电荷密度 $0.162\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ [19], 两种叔铵型阳离子淀粉的电荷密度分别为 0.176 和 $0.189\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ [22], 壤土胶体的表面电荷密度 $0.245\text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ [23], 等等, 本实验制得的双极膜电荷密度高, 具有优良的电荷交换能力。膜界面处水解离生成的 H^+ 和 OH^- 能分别由 CMC 膜中的 $-\text{COO}^-$ 和 CS 膜中的 $-\text{NRH}_2^+$ 有效地转移至双极膜的表面, 增加了离子导电性。

2.3 P-mCMC/mCS 双极膜的 H^+ 渗透性能

双极膜因其中间界面层的厚度为纳米级 ($10^{-7}\sim 10^{-9}\text{ m}$), 在高的电场强度 ($10^7\sim 10^9\text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$) 下将导致中间层中水的解离。图 5 是以未磷酸化双极膜、磷酸化的双极膜作为电解槽隔膜, 考察阴极室中 c_{H^+} 浓度随时间的变化。在同一电解条件下, 对比磷酸化双极膜和未磷酸化双极膜可以发现, 经磷酸根离子改性的双极膜 H^+ 渗透量比未经磷酸根改性的双极膜的 H^+ 渗透量大。实验结果表明 (图 5), 中间界面层水解离后, H^+ 在 P-mCMC 阳膜层的离子交换作用下进入阴极室, 使阴极室的 pH 值降低。与文献中双极膜

界面层的水解离机理一致^[24-27]。

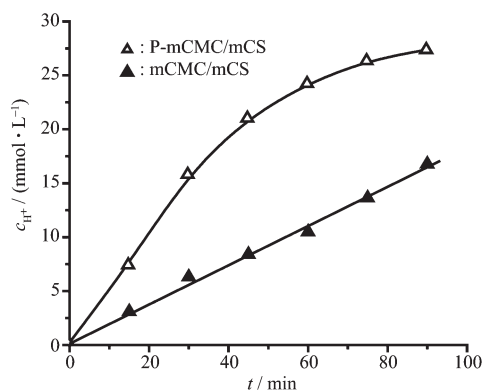


图 5 H^+ 渗透性

Fig.5 H^+ penetrability

2.4 双极膜的阻抗行为

测定了双极膜的交流阻抗谱图,如图 6 所示,形状为一不完整的半圆(电荷传递电阻),高频半圆和实轴的交点即为膜阻抗。从图可以看出,磷酸化双极膜的高频半圆半径小于未经磷酸化改性的双极膜的高频半圆半径。经磷酸化改性后,离子渗透能力增大,导电性能提高,膜电阻降低,与图 7 测得双极膜的工作电压电流曲线的结果相一致。当电流密度小于 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,槽电压维持在 3 V 左右。

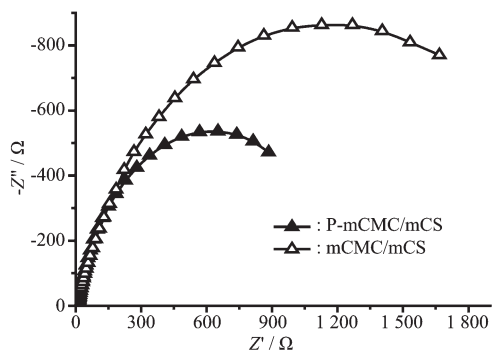


图 6 双极膜交流阻抗谱

Fig.6 AC impedances of membrane

2.5 I - V 工作曲线的测定

以石墨为电极,测定了由 P-mCMC/mCS 双极膜组装成电槽的 I - V 工作曲线,如图 7 所示。槽电压随工作电流密度的增大而增大。对比改性前后的双极膜以及可以发现,经磷酸化- Fe^{3+} 改性后的双极膜电槽的工作电压小于未经磷酸化- Fe^{3+} 改性的双极膜。这是因为改性膜中磷酸根离子为电子传递的媒体,促进了离子的迁移速率。图 7 中未经磷酸化,仅以 Fe^{3+} 改性的 mCMC/mCS 双极膜(∇)当电解电流密

度超过 $55 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,槽电压陡升。这是因为在大的电解电流密度下,中间层中水电离后产生的 H^+ 、 OH^- 向阴阳两室扩散的速度增大,膜外的水无法及时地补充入双极膜的中间层中,在中间层中产生耗尽层,阻抗增大所致。而磷酸化双极膜($\blacktriangle$)电槽因膜的亲水性大,则未出现槽电压陡升这一现象,其工作电压低且上升缓慢。

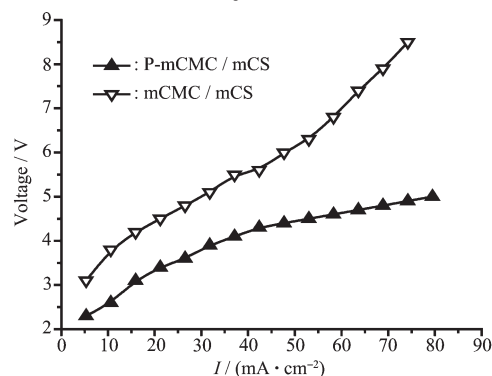


图 7 电流-电压曲线

Fig.7 I - V curves

未经磷酸化的 mCMC 膜含水率为 79.19%,离子交换容量为 $2.95 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ 。磷酸化后的 P-mCMC 膜含水率为 136.4%,离子交换容量为 $10.48 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ 。磷酸化后的 P-mCMC 膜的含水率高,离子交换容量大,离子导电性能提高,膜外的水可及时补充入双极膜的中间层中,所以耗尽层的出现得以延后,同时也有利于电离后生成的 H^+ 、 OH^- 离子通过膜向阴阳两室间的扩散。从而扩大膜的工作电流,以利于提高电槽的工作效率。

3 结 论

以五氧化二磷,磷酸三乙酯和磷酸为反应剂,制备了磷酸化羧甲基纤维素,经 Fe^{3+} 改性后作为阳膜溶胶(P-mCMC);以壳聚糖(CS)和聚乙烯醇共混物用戊二醛改性后作为阴膜溶胶,将阴膜溶胶流延于阳膜上,制备了 P-mCMC/mCS 双极膜。P-mCMC/mCS 双极膜可稳定存在于酸碱溶液中,具有优良的电荷交换能力和电化学性能。经磷酸化后的 P-mCMC/mCS 其接触角从 71.37° 减小为 45.91° 。表面的亲水性得到明显提高,离子渗透能力增大,离子导电性能提高,当电流密度小于 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,经磷酸化改性后的膜阻抗较小。工作电压维持在 3 V 左右,且由于膜外的水及时地补充入双极膜的中间层中,致使耗尽层的出现得以延后,工作电流及电槽的工作效率得以提高。

参考文献:

- [1] Nunes S P, Peinimarnn K V. *Membrane Technology in the Chemical Industry*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**.247
- [2] Strathmann H, Krol J J, Rapp H J, et al. *J. Memb. Sci.*, **1997**,**125**(1):123~142
- [3] Wilhelm F, Vegt N V D, Wessling M, et al. *Handbook Bipolar Membrane Technology*. Enschede: Twente University Press, **2000**.79~108
- [4] Hao J H, Chen C X, Li L, et al. *J. Appl. Poly. Sci.*, **2001**,**80**(10):1658~1663
- [5] Hao J H, Yu L X, Chen C X, et al. *J. Appl. Poly. Sci.*, **2001**,**82**(7):1733~1738
- [6] Fu R Q, Xu T W, Yang W H, et al. *J. Appl. Poly. Sci.*, **2003**,**90**(2):572~576
- [7] Hsueh C L, Peng Y J, Wang C C, et al. *J. Memb. Sci.*, **2003**,**219**(1~2):1~13
- [8] Yang J M, Jong Y J, Hsu K Y. *J. Biomed. Mater. Res.*, **1997**,**35**(2):175~180
- [9] Yang J M, Wang M C, Hsu Y G, et al. *J. Memb. Sci.*, **1997**,**128**(2):133~140
- [10] Mafe S, Ramirez P, Alcaraz A, et al. *Handbook of Bipolar Membrane Technology*. Enschede: Twente University Press, **2000**.49~78
- [11] Fu R Q, Xue Y H, Xu T W, et al. *J. Collo. Inter. Sci.*, **2005**,**285**(1):281~287
- [12] Fu R Q, Xu T W, Wang G, et al. *J. Collo. Inter. Sci.*, **2003**,**263**(2):386~390
- [13] Simons R. *Electrochim Acta*, **1986**,**31**(9):1175~1176
- [14] Hanada F, Hirayama K, Ohmura N, et al. *US Patent*, 5221455, **1993**.
- [15] Simons R. *J. Memb. Sci.*, **1993**,**78**(1~2):13~23
- [16] Posar F, Riccardi M. *US* 5380413, **1995**.
- [17] Hurwitz H D, Dibiani R. *J. Memb. Sci.*, **2004**,**228**(1):17~43
- [18] Granja P L, Barbosa M A. *J. Mater. Sci.*, **2001**,**36**:2163~2172
- [19] Xu C X, Chen R Y, Zheng X, et al. *J. Memb. Sci.*, **2008**,**307**(2):218~234
- [20] HUANG Zhen-Xia(黄振霞), CHEN Ri-Yao(陈日耀), CHEN Zhen(陈震), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(11):1771~1775
- [21] Xu C X, Chen R Y, Zheng X, et al. *J. Appl. Poly. Sci.*, **2008**,**107**(5):3076~3082
- [22] Ren Y X, Chen Z, Geng Y M, et al. *Chemical Eng. Pro.*, **2008**,**47**(4):708~715
- [23] CHEN Hao-Fan(陈浩凡), PAN Shi-Rong(潘仕荣), HU Yu(胡瑜). *Journal of Instrumental Analysis (Fenxi Ceshi Xuebao)*, **2003**,**22**(6):98~99
- [24] Rieke P C, Vanderborgh N E. *J. the Electrochemical Society*, **1987**,**134**(5):1099~1104
- [25] Kassotis J, Gregor H P. *J. the Electrochemical Society*, **1984**,**131**(12):2810~2814
- [26] Bauer B, Gerner F J, Strathmann H. *Desalination*, **1988**,**68**(2~3):279~292
- [27] Wilhelm F G, van der Vegt N F A, Wessling M, et al. *J. Electroanalytic Chemistry*, **2001**,**502**(1~2):152~166