

八羧基铜酞菁修饰海藻酸钠阳膜层制备 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS}$ 双极膜及其表征

陈日耀* 陈 震 郑 曦 陈 晓 张娟灵
(福建师范大学化学与材料学院,福州 350007)

摘要: 在海藻酸钠(SA)中添加八羧基铜酞菁($\text{CuPc}(\text{COOH})_8$),并分别用 Fe^{3+} 离子和戊二醛作为交联剂对海藻酸钠-八羧基铜酞菁阳膜层和壳聚糖(CS)阴膜层进行改性,制备了八羧基铜酞菁-海藻酸钠/改性壳聚糖双极膜($\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS BPM}$)。在海藻酸钠中添加八羧基铜酞菁以促进中间层中水的解离。用 FTIR、SEM 等对制备的 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS}$ 双极膜进行了表征。作为对比,制备了 Fe^{3+} 离子改性的 Fe-SA/mCS 双极膜和二茂铁(Fc)离子改性的 Fc-SA/mCS 双极膜。实验结果表明, $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA}$ 阳离子交换膜的离子交换容量、 H^+ 离子透过率均获得提高。与 Fe^{3+} 离子改性或二茂铁离子改性的 mSA/mCS 双极膜相比, $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS}$ 双极膜的阻抗、电阻压降(IR 降)和溶胀度降低,在 H^+ 离子浓度低于 $8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的酸溶液中具有稳定的工作性能。

关键词: 八羧基铜酞菁;海藻酸钠;壳聚糖;双极膜

中图分类号: O627.12

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)12-2143-08

Preparation and Characterization of $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS}$ Bipolar Membrane Modified by Copper Octacarboxyphthalocyanine in Cation Layer

CHEN Ri-Yao* CHEN Zhen ZHENG Xi CHEN Xiao ZHANG Juan-Ling
(College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

Abstract: In this paper, the sodium alginate(SA) cation layer was modified by copper octacarboxyphthalocyanine ($\text{CuPc}(\text{COOH})_8$), then the $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA}$ and chitosan(CS) were modified by Fe^{3+} and glutaraldehyde as linking reagents to prepare $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS}$ bipolar membrane(BPM). The FTIR and SEM were used to characterize the $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS BPM}$. The $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ can promote water splitting at the interlayer of the $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS BPM}$. For comparison with the $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS BPM}$, the mSA/mCS BPMs modified by Fe^{3+} and ferrocene were prepared. The experimental results showed that the ion exchange capacity and hydrogen ion transmigration rate of the $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA}$ cation exchange membrane were increased. In comparison with the mSA/mCS BPM modified by Fe^{3+} or ferrocene, the membrane impedance, IR drop and swelling degree of the $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS BPM}$ were decreased. The BPM was stable in an acid solution($c_{\text{H}^+}<8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Key words: copper octacarboxyphthalocyanine; sodium alginate; chitosan; bipolar membrane

双极膜(BPM)是膜科学领域极其重要的分支,它是由阴、阳离子交换膜复合而成^[1]。通常将双极膜阴、阳两膜层内侧及其邻近区域称为中间界面层^[2]。

在直流电场的作用下,双极膜中间界面层中水发生解离,生成的氢离子透过阳膜层进入阴极室,氢氧根离子透过阴膜层进入阳极室。因此,双极膜中间界面

收稿日期:2009-05-31。收修改稿日期:2009-10-09。

福建省自然科学基金项目(No.D0710009)资助。

*通讯联系人。E-mail: rychen@fjnu.edu.cn, zc1224@pub1.fz.fj.cn

第一作者:陈日耀,男,42岁,博士研究生,高级工程师;研究方向:材料科学与电化学。

层作为水解离区域,对双极膜的性能有着极其重要的影响。

为了减小双极膜的膜阻抗,提高水解离效率和离子渗透性能、降低水解离时的过电位,从而获得性能优异的双极膜,对双极膜阴、阳两膜层进行改性或在两膜层间添加促进水解离的催化媒介层以及开发新型的双极膜材料已成为双极膜研究的热点^[3]。

1993 年,Simons 等^[4]报道了用重金属盐和热碱溶液处理构成双极膜的两膜层;Posar 等^[5]推荐使用含有 LiOH 的 CrCl₃ 碱液处理双极膜;Hanada 等^[6]发现阳膜层用 Fe²⁺、Fe³⁺、Ti⁴⁺、Sn²⁺、Sn⁴⁺、Zr⁴⁺、Pd²⁺、Ru³⁺ 等重金属离子交换后制得的双极膜,重金属离子以适当的形式和结构留在了中间界面层,可使水的键合力减弱,从而促进水的解离,降低膜的电阻压降(即 IR 降);Chlanda 等^[7]研究表明,叔胺胺化阴膜层可获得较高的离子交换容量,他们采用的胺化剂同时含有叔胺基团和伯胺、仲胺基团。

此外,在中间界面层涂覆带活性官能团的有机高聚物或过渡金属离子是提高中间层中水解离的有效方法。1986 年,Simons^[8]在阴、阳膜表面涂覆钨酸钠、硝酸铬、硅酸钠、三氯化钨、硫酸铜等无机电解质溶液,在中间界面层形成高荷电区,制得的双极膜 IR 降从 4.8 V 降低到了 1.4 V;Xu 等^[9-12]分别采用聚乙烯醇(PVA)、牛血清蛋白(BSA)、树枝形大分子聚酰胺(PAMAM)修饰中间界面层,催化双极膜中间层中水的解离。

国内双极膜的研究起步较晚,1992 年清华大学化工系开展了这方面的研究,华东理工大学、国家海洋局杭州水处理技术研究开发中心等单位也进行了双极膜的制备研究,但制备的双极膜 IR 降较高(1.5~5.5 V,电流密度:50 mA·cm⁻²),综合性能与国外产品相比还有较大的差距^[13]。

国内外用于制备双极膜的主要材料有聚砜、聚苯乙烯、异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物及含氟聚合物等,所制备的双极膜价格昂贵(平均每平方米 500 美元)^[14],这在一定程度上限制了双极膜的推广应用。天然高分子化合物海藻酸钠(SA)和壳聚糖(CS)来源丰富,价格低廉,成膜性能好,可生物降解,是环境友好材料,已在众多领域得到广泛的应用。本课题组尝试用 SA 和 CS 作为双极膜材料,分别以 Fe³⁺ 离子和戊二醛对 SA 和 CS 进行改性,制备了 mSA/mCS、PVA-mSA/mCS 双极膜,并用于羟基新戊酸^[15]、3-甲基-2-吡啶甲酰胺^[16]、巯基乙

酸^[17]等的合成中,均取得了较好的效果。但改性的 mSA/mCS 双极膜的溶胀性和膜阻抗均较大,H⁺ 离子和 OH⁻ 离子的选择渗透性均不够理想。

自从 Braun 和 Tchermiac^[18]于 1907 年发现酞菁(Pc)以来,酞菁及其衍生物以其独特的结构和优异的电学、光学、磁学、催化等性能,日益受到广泛的重视,被誉为 21 世纪的新材料^[19-21]。

本实验以八羧基铜酞菁对海藻酸钠阳膜层进行改性,制备 CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜,CuPc(COOH)₈ 和 SA 中的羧基与 Fe³⁺ 离子发生螯合反应,形成网状结构,提高了双极膜尺寸和中间界面层结构的稳定性,H⁺ 离子选择渗透性也得以提高。

此外,CuPc(COOH)₈ 在中间界面层形成高荷电区,促进了双极膜中间层中水的解离,大大降低膜阻抗。采用八羧基铜酞菁对双极膜进行改性,以改善双极膜的性能,这在国内外文献中尚未见相关的研究报告。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

海藻酸钠(化学纯)、壳聚糖(化学纯,脱乙酰度 ≥ 90%)、25%(体积分数)戊二醛(生化试剂)、均苯四甲酸二酐(化学纯)、二茂铁(Fe,分析纯)均由上海国药集团化学试剂有限公司提供;氯化铁、氯化铜、无水硫酸钠、甲基橙、硫酸、盐酸、氢氧化钠、尿素、钼酸铵、四氢呋喃(THF)、乙醇等均为市售分析纯试剂。

DF1720SB5A 型直流稳压电源(宁波中策电子有限公司);NEXUS 470 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司);OPTIMA 2000DV 型等离子体原子发射光谱仪(美国 Perkin Elmer 公司);CHI660C 电化学工作站(上海辰华仪器公司);XL30ESEM/TMP 环境扫描电子显微镜(日本 PHILIPS 公司);DF101S/101T 型集热式恒温加热磁力搅拌器(上海华岩仪器设备有限公司);自制圆筒型两室电解槽。

1.2 双极膜的制备

八羧基铜酞菁的制备参见文献^[22]。

一个八羧基铜酞菁分子含有 8 个-COO⁻ 基团,离子电荷密度与氢离子交换容量大,SA 经 CuPc(COOH)₈ 修饰后,在阳离子交换膜层中形成高荷电区,作为双极膜中间界面层中水解离的催化中心,促进了双极膜中间层中水的解离,达到降低双极膜的膜阻抗和膜 IR 降的目的。

海藻酸钠经 Fe³⁺ 离子和八羧基铜酞菁交联后,

形成了网状结构的以铁离子为中心的金属螯合物^[23],此外,海藻酸钠中的-OH 还能与 CuPc(COOH)₈

的-COO-基团以氢键相连,从而提高了 mSA/mCS 双极膜尺寸和中间界面层结构的稳定性,如图 1 所示。

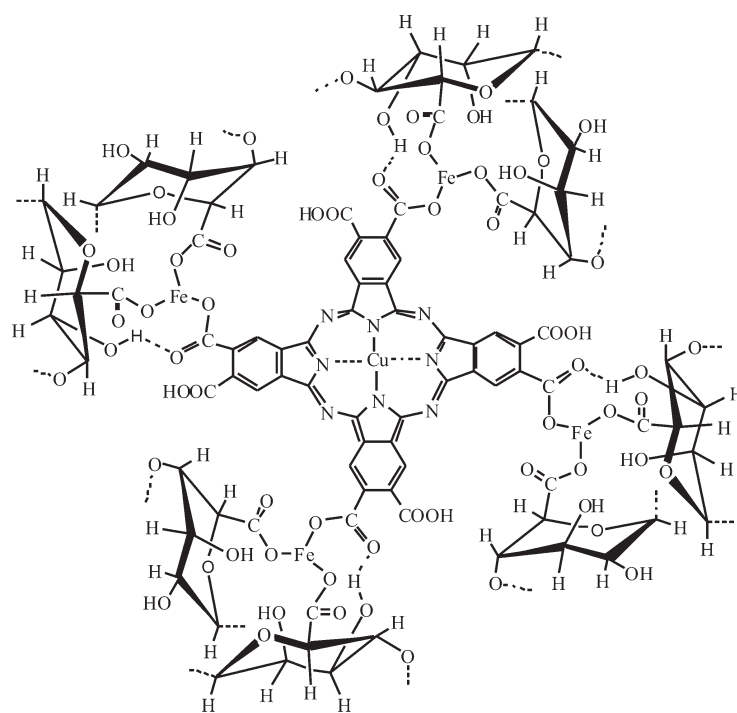


图 1 八羧基铜酞菁交联改性海藻酸钠

Fig.1 SA modified by CuPc(COOH)₈

1.2.1 CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的制备

称取 3 g 海藻酸钠,配制成 3.0%(质量分数)海藻酸钠水溶液。另取一定量的八羧基铜酞菁,用适量的 THF 溶解,加入海藻酸钠水溶液中。搅拌均匀,减压脱泡,将蓝色粘稠膜液流延于平整的玻璃片上,在室温下风干成膜。先用 9%(质量分数)的 FeCl₃ 溶液浸泡交联 30 min,后用蒸馏水冲洗干净,自然晾干,即得蓝绿色的 CuPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜。

取 3 g 壳聚糖,用 2.0%(质量分数)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%(体积分数)戊二醛溶液,加速搅拌,减压脱泡,得到淡黄色粘稠膜液,流延于制备的 CuPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜上,在室温下风干,即得 CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜。

1.2.2 Fe³⁺离子改性的 Fe-SA/mCS 双极膜的制备

作为比对,制备了以 Fe³⁺离子改性的 Fe-SA/mCS 双极膜。制备方法与 CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的制备方法相同,只是在制备海藻酸钠阳离子交换膜层时不加入八羧基铜酞菁。

1.2.3 二茂铁离子改性的 Fe-SA/mCS 双极膜的制备

作为比对,制备了以二茂铁离子改性的 Fe-SA/

mCS 双极膜。制备方法与 Fe³⁺离子改性的 Fe-SA/mCS 双极膜制备方法相同,只是在制备海藻酸钠阳离子交换膜层时,用二茂铁溶液(10 mL 0.5 mol·L⁻¹ FeCl₃ 溶液+1.42 g 二茂铁+10 mL 盐酸+10 mL 乙醇+15 mL 水)代替 FeCl₃ 溶液浸泡交联 SA 阳离子交换膜层 30 min。

1.3 CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的表征

用傅里叶红外光谱仪测定 CuPc(COOH)₈-SA 和 CuPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜的红外光谱(KCl 压片),通过 XL30ESEM/TMP 环境扫描电子显微镜观察 CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的界面层形貌。

1.4 双极膜溶胀度的测定

以干湿膜称重法^[24,25]测定双极膜的溶胀度。

$$DS = [(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{dry}}] \times 100\% \quad (1)$$

式中,DS 为溶胀度(%); W_{wet} 为样品的湿重(g); W_{dry} 为样品的干重(g)。

1.5 CuPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜的离子交换容量测定^[24,25]

将不同 CuPc(COOH)₈ 含量的 CuPc(COOH)₈-SA 阳膜浸渍于蒸馏水中 24 h,使之达到溶胀平衡,取出,再将其浸渍在 1 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液中,使之转

为氢型:



式中, R 代表膜的骨架基团。

取出阳膜样品, 用蒸馏水洗涤至中性, 再用滤纸小心吸去膜表面附着的水分, 精确称取阳膜样品的质量, 即得阳膜的湿重(W_{wet}), 置于恒重的称量瓶中, 放入 100 °C 烘箱中干燥至恒重, 称量阳膜样品的质量, 即得阳膜的干重(W_{dry}), 则其含水率(η)可按下式计算:

$$\eta = [(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{wet}}] \times 100\% \quad (3)$$

式中: η 为含水率 (%); W_{wet} 为膜的湿重(g); W_{dry} 为膜的干重(g)。

将经过处理转为氢型的 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA 阳膜样品, 用滤纸吸去膜表面附着的水分后, 置于 250 mL 干燥的带磨口塞的锥形瓶中, 用吸管加入 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 标准溶液 100 mL, 振摇后, 浸泡过夜, 取 10 mL 浸泡溶液, 以酚酞为指示剂, 用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 标准溶液滴定。总离子交换容量可按式计算:

$$\text{IS} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times 10 - C_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{W_{\text{wet}} (1 - \eta)} \times 10 \quad (4)$$

式中: IS 为总离子交换容量(meq·g⁻¹); W_{wet} 为样品湿重(g); η 为含水率(%); C_{NaOH} 、 C_{HCl} 分别为 NaOH、HCl 标准溶液的浓度(mol·L⁻¹); V_{HCl} 为 HCl 标准溶液的滴定体积(mL)。

1.6 中间界面层水解离

以双极膜作为阴、阳两极室的隔膜, 以石墨为阴极和阳极, 阳极液和阴极液均为 1 mol·L⁻¹ 的 Na_2SO_4 溶液, 体积均为 150 mL, 用恒电流仪作为直流电源, 电流密度为 10 mA·cm⁻², 每隔 10 min 测定一次阴极液和阳极液中 pH 值的变化。

1.7 双极膜交流阻抗的测定^[26]

以石墨电极为工作电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, Pt 丝为辅助电极, 0.5 mol·L⁻¹ 的 KCl 溶液作为电解液, 使用电化学工作站测定双极膜的交流阻抗谱。

1.8 双极膜的槽电压与电流密度关系曲线的测定

将待测的双极膜作为阴极室与阳极室之间的隔膜, 阴、阳两极室中分别注入 1 mol·L⁻¹ Na_2SO_4 溶液 250 mL, 以铅为阴、阳两极, 使用恒电流仪, 测定阴、阳两极间槽电压随电流密度的变化关系。在相同条件下, 测定阴、阳两极室无隔膜情况下的槽电压与电流密度关系曲线。在一定的电流密度下, 测得的有无

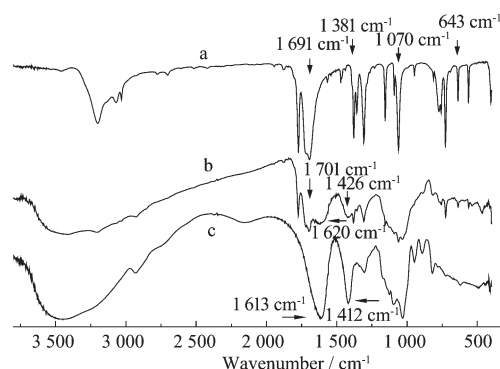
隔膜情况下阴、阳两极间槽电压的差值即为双极膜的 IR 降^[27]。

2 结果与讨论

2.1 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA 阳离子交换膜的 FTIR 分析

CS 或 SA 中存在有大量的亲水基团, 能溶解于水或酸碱溶液, 作为双极膜材料, 要使之能稳定存在于水或酸碱溶液中, 必须对其进行改性, 通过交联使其成为溶胀度小的不溶的高分子聚合物^[28,29]。CS 膜用戊二醛交联, 氨基与戊二醛反应, 形成 -N=C 键, 相互联接成稳定的网络结构^[30]; $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA 膜用 Fe^{3+} 离子浸渍后, Fe^{3+} 离子与膜中 SA 分子和 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 分子的 -COO⁻ 基团螯合, 生成不溶性的金属螯合物。

图 2 是 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ (曲线 a)、 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA 阳膜 (曲线 b) 和 SA (曲线 c) 的红外光谱图, 谱图中各谱峰的数据和归属列于表 1。在 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 的红外光谱图中, 1691 cm⁻¹ 是 -COO⁻ 基团的 C=O 特征振动吸收峰, 1381 cm⁻¹ 是酞菁环上 C=N 特征吸收峰, 1070 cm⁻¹ 是酞菁的 C-H 伸缩振动吸收峰, 643 cm⁻¹ 归属于铜与周围 4 个吡咯环上 4 个氮原子键合而成铜-配体特征伸缩振动吸收峰^[31,32]。参照有关文献^[33], 可证明合成的物质是八羧基铜酞菁。在 700 cm⁻¹ 处未见无金属酞菁杂质的 N-H 特征峰。在 SA 的红外光谱图中, 在 1613 和 1412 cm⁻¹ 处出现了 -COO⁻ 基团的非对称伸缩和对称伸缩振动特征吸收峰。在 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA 阳膜的红外光谱图中, $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 的 -COO⁻ 基团的 C=O 特征振动吸收峰出现在



(a) $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$; (b) $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA membrane ($w(\text{CuPc}(\text{COOH})_8)$: 10.0%); (c) SA.

图 2 SA、 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 和 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA 阳离子交换膜的红外光谱图

Fig.2 Infrared spectra of SA, $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ and $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA membrane

表 1 SA、CuPc(COOH)₈ 和 CuPc(COOH)₈-SA 阳膜的 IR 数据^[31-33]
Table 1 IR spectra data of SA, CuPc(COOH)₈ and CuPc(COOH)₈-SA membrane

CuPc(COOH) ₈	CuPc(COOH) ₈ -SA membrane	SA	
	~3 422	~3 450	ν_{OH}
~3 197	~3 200		Ph, ν_{CH} and ν_{NH}
	2 930	2 931	β_{CH}
1 771	1 773		$\nu_{C=O}$
1 691	1 701		COO ⁻ , $\nu_{C=O}$
	1 620	1 613	ν^{as} COO ⁻
1 470			pyrrole ring, ν_{C-C}
	1 426	1 412	ν^s COO ⁻
1 381	1 382		$\nu_{C=N}$
1 307	1 309		COO ⁻ , $\nu_{C=O}$
	1 096	1 099	ν_{C-O-C}
1 070	1 071		Pc, ν_{CH}
	1 033	1 033	ν_{OH}
937			Ph, γ_{CH}
750	758		β_{N-H}
643	643		ν_{Cu-N}

1 701 cm⁻¹ 处,SA 的 -COO⁻ 基团的非对称伸缩和对称伸缩振动吸收峰则分别在 1 620 和 1 426 cm⁻¹ 处。

2.2 CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜截面形貌观测

图 3 是扫描电镜观测到的 CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的截面形貌。CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜为两层结构,分层明显,上层为 CuPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜,下层为 mCS 阴离子交换膜,两膜层结合紧密,层间无缝隙和细小气泡等出现。膜的中间界面层厚度为纳米数量级。这样,在直流电场作用下,在双极膜中间界面层能产生很高的电场强度(可达 10⁸~10⁹ V·m⁻¹)^[2],致使其中的水发生离解,产生 H⁺ 离子和 OH⁻ 离子。

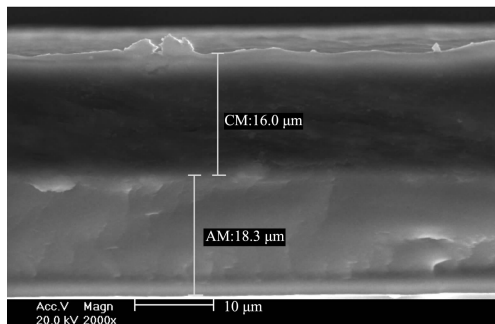


图 3 CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的电镜图

Fig.3 SEM of CuPc(COOH)₈-SA/mCS BPM

2.3 CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的溶胀特性

图 4 是 CuPc(COOH)₈ 添加量为 5.0%(质量分数)时,CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的溶胀度随溶液中

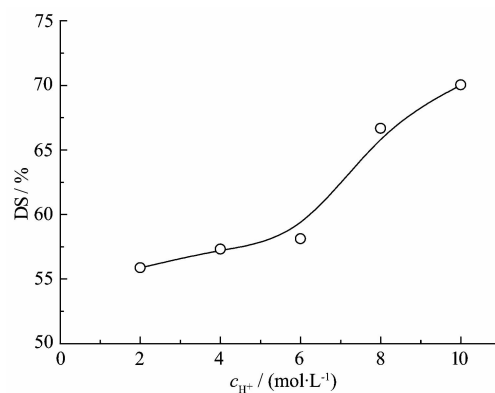


图 4 CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的溶胀度随 c_{H^+} 的变化曲线

Fig.4 Changes of swelling degree for CuPc(COOH)₈-SA/mCS BPM with c_{H^+}

H⁺ 离子浓度的变化曲线。双极膜的溶胀度随着溶液中 H⁺ 离子浓度的增大而增大。根据塑化作用理论^[34],溶液中高浓度的 H⁺ 离子可以使膜解离出更多的亲水基团,从而增加膜中亲水基团的数量,削弱高分子链之间的相互作用,使链段的活动性增强,而分子链上的带电基团由于同性相斥而使分子链更加舒展,从而具有更大的自由体积,使膜的溶胀度增大。由图 4 可知,CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的溶胀性较小,在 H⁺ 离子浓度低于 8 mol·L⁻¹ 的酸溶液中溶胀度小于 70%。

图 5 是 CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜在 H⁺ 离子

浓度为 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的酸溶液中的溶胀度与 SA 膜中添加的 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 量的关系曲线。从图 5 中可以看到,随着 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 添加量的增加, $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA/mCS 双极膜的溶胀度逐渐减小,这是由于随着 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 添加量的增加,大量的 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 通过 Fe^{3+} 离子与 SA 分子螯合交联,生成 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA 网状结构,由于 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 刚性较大,使得分子链不易伸展变形,溶胀度降低。

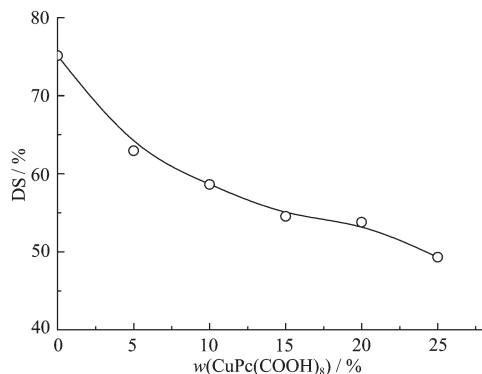


图 5 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA/mCS 双极膜的溶胀度与 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 含量的关系曲线

Fig.5 Changes of swelling degree for $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA/mCS BPM with different $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ concentration

2.4 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA 阳膜的离子交换容量

图 6 是 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA 阳膜的离子交换容量与膜中 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 含量的变化关系曲线。 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA 阳膜的离子交换容量随着 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 含量的增大而增大,这是由于 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 分子中含有大量的 $-\text{COO}^-$ 基团,添加 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 可增大 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA 膜中 $-\text{COO}^-$ 基团的数量,从而提高

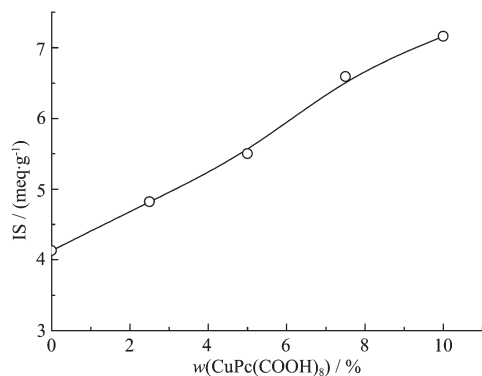


图 6 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA 阳膜的离子交换容量与 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 含量的变化关系

Fig.6 Changes of ion exchange capacity for $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA membrane with $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ concentration

膜的离子交换容量,如表 2 所示。不过,SA 中添加 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 的量不宜太大,否则会造成 SA 膜的柔顺性变差, $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 的添加量以 5.0%~8.0%(质量分数)为宜。

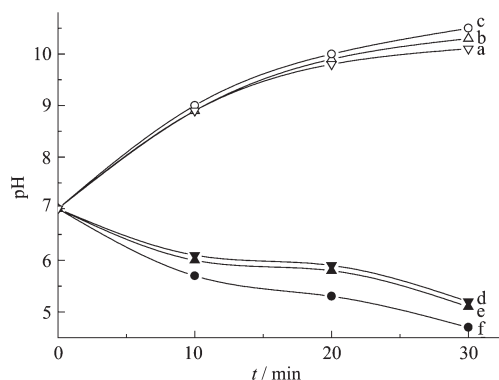
表 2 改性海藻酸钠膜的离子交换容量

Table 2 Ion exchange capacity for modified SA membrane

$\text{meq} \cdot \text{g}^{-1}$			
SA	Fe-SA membrane	$\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA membrane	$w(\text{CuPc}(\text{COOH})_8)$: 5.0%)
3.78	4.13	5.5	

2.5 双极膜中间界面层水解离

图 7 是在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液中以不同的双极膜作为阴、阳两极室隔膜时,阳极室和阴极室中 pH 值随时间的变化(电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。



anode chamber: (a)Fe-SA/mCS BPM; (b) Fe-SA/mCS BPM; (c) $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA/mCS BPM($w(\text{CuPc}(\text{COOH})_8$):5.0%).
cathode chamber: (d)Fe-SA/mCS BPM; (e)Fe-SA/mCS BPM; (f) $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA/mCS BPM($w(\text{CuPc}(\text{COOH})_8$):5.0%)

图 7 不同双极膜的阳极室与阴极室中 pH 值随时间的变化

Fig.7 Changes of pH in anode chamber and cathode chamber with time

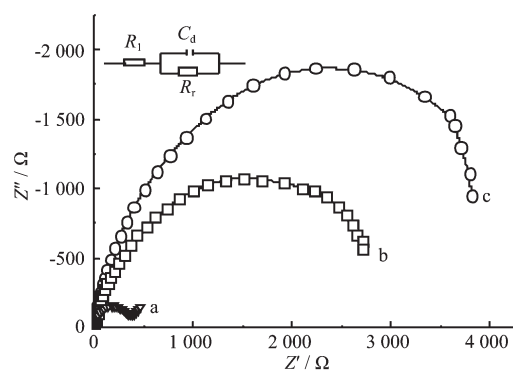
图 7 中对比了分别以三价铁离子 Fe^{3+} 、二茂铁离子和八羧基铜酞菁修饰的海藻酸钠阳膜层制备的双极膜的水解离性能。双极膜中间界面层的厚度为纳米数量级(1~100 nm),在高的电场强度下($10^7 \sim 10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$),中间界面层中水被解离。生成的氢离子将透过阳离子交换层进入阴极室,氢氧根离子透过阴离子交换层进入阳极室。随着通电时间的延长,阳极室中 pH 值逐渐增大,而阴极室中 pH 值逐渐减小。

从图 7 中可见,阳极室中 pH 值从大到小的顺序是: $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ -SA/mCS 双极膜(-○-曲线, $w(\text{CuPc}(\text{COOH})_8)$:5.0%; $w(\text{Fe})$:1.0%(均为质量分数))>

二茂铁离子改性的 Fc-SA/mCS 双极膜(- Δ -曲线, $w(\text{Fe}):1.2\%$ (质量分数)) $>\text{Fe}^{3+}$ 改性的 Fe-SA/mCS 双极膜(- ∇ -曲线, $w(\text{Fe}):1.3\%$ (质量分数)),表明八羧基铜酞菁作为双极膜中间界面层水解离的催化中心,较二茂铁离子和 Fe^{3+} 离子更能促进水的解离,从而产生更多的 OH^- 离子透过阴离子交换膜层进入阳极室中。同样,以 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS}$ 双极膜(- $\bullet$ -曲线)作为隔膜时,阴极室中 pH 值明显低于 Fc-SA/mCS 双极膜(- Δ -曲线)和 Fe-SA/mCS 双极膜(- ∇ -曲线)。

2.6 双极膜的交流阻抗

用容抗与阻抗并联电路模拟双极膜的等效电路,如图 8 中的插图所示。 C_d 为中间界面层容抗, R_i 为膜阻抗, R_l 为本体溶液阻抗。测得双极膜的交流阻抗谱如图 8 所示。高频半圆和实轴的交点即为膜阻抗。从图 8 中可见,双极膜膜阻抗从大到小的顺序是: Fe-SA/mCS BPM(- $\circ$ -曲线) $>\text{Fc-SA/mCS}$ BPM(- $\square$ -曲线) $>\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS}$ BPM(- ∇ -曲线, $w(\text{CuPc}(\text{COOH})_8):5.0\%$)。添加 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 后 mSA/mCS 双极膜的膜阻抗明显减小。这是由于 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 在中间界面层形成高荷电区,促进了双极膜中间层水的解离,大大降低了膜阻抗。此外, $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 中含有大量的 $-\text{COO}^-$ 基团,添加 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 可以提高阳膜中带负电荷基团的密度,从而增加 H^+ 离子在阳膜中电迁移速率,降低电迁移阻力。



(a) $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS}$ BPM($w(\text{CuPc}(\text{COOH})_8):5.0\%$);

(b) Fe-SA/mCS BPM; (c) Fc-SA/mCS BPM;

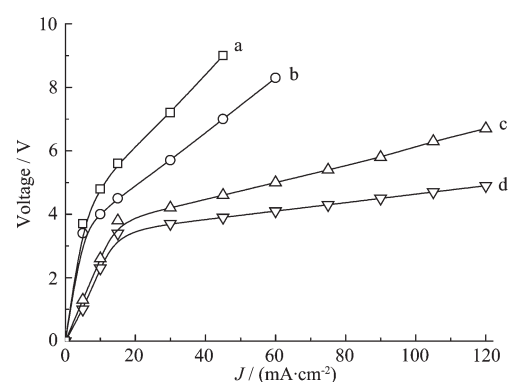
Insert: Equivalent electrical circuit of AC impedance for BPM

图 8 不同双极膜的交流阻抗谱

Fig.8 AC impedances of the BPMs

2.7 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS}$ 双极膜的槽电压与电流密度关系曲线

图 9 是分别以 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS}$ 双极膜(- Δ -曲线, $w(\text{CuPc}(\text{COOH})_8):5.0\%$), Fc-SA/mCS 双极膜(- $\circ$ -曲线), Fe-SA/mCS 双极膜(- $\square$ -曲线)作为阴、阳



(a) Fe-SA/mCS BPM; (b) Fc-SA/mCS BPM; (c) $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS}$ BPM($w(\text{CuPc}(\text{COOH})_8):5.0\%$); (d) no membrane

图 9 不同双极膜的槽电压随电流密度变化曲线

Fig.9 Changes of cell voltages for the BPMs with current density

两极室隔膜时测得的槽电压与电流密度关系曲线(- ∇ -曲线为阴、阳两极室无隔膜时槽电压与电流密度关系曲线)。随着电流密度的增大,阴、阳两极间的槽电压也逐渐增大,其与无隔膜时阴、阳两极间槽电压的差值(膜 IR 降)也相应增大。从图 9 中可知,在电流密度一定的情况下, $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS}$ 双极膜的槽电压 $<\text{Fc-SA/mCS}$ 双极膜的槽电压 $<\text{Fe-SA/mCS}$ 双极膜的槽电压。这一结果与图 8 测得的双极膜膜阻抗的大小顺序相一致。当电流密度为 $30 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,添加 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 后双极膜的 IR 降由 Fe^{3+} 离子改性时的 3.5 V ,二茂铁离子改性时的 2.0 V 下降到 0.5 V ,且随着电流密度的增大,膜 IR 降上升速率较为平缓,当电流密度增大到 $90 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,膜 IR 降仅为 1.3 V ,槽电压低于 6.0 V ,电槽的工作效率得到了提高。

3 结 论

在 SA 阳膜中添加八羧基铜酞菁, $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 通过 Fe^{3+} 离子与 SA 分子发生螯合交联作用,形成网状结构,降低了双极膜的溶胀度,提高了双极膜尺寸和中间界面层结构的稳定性。1 个八羧基铜酞菁分子中含有 8 个 $-\text{COO}^-$ 基团,离子电荷密度与氢离子交换容量大,经 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 修饰后, mSA/mCS 双极膜的离子交换容量和 H^+ 离子透过率得以提高。此外, $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$ 在双极膜中间界面层中形成高荷电区,作为水解离的催化中心,促进双极膜中间层中水的解离,致使 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS}$ 双极膜的阻抗和膜 IR 降均较 Fe^{3+} 离子和二茂铁离子改性的 mSA/mCS 双极膜明显降低,当电流密度为 $90 \text{ mA} \cdot$

cm^{-2} 时, $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS}$ 双极膜的槽电压低于 6.0 V, 膜 IR 降仅为 1.3 V。

参考文献:

- [1] Hwang U S, Choi J H. *Sep. Purif. Technol.*, **2006**, **48**(1):16~23
- [2] FU Rong-Qiang(傅荣强), XU Tong-Wen(徐铜文), YANG Wei-Hua(杨伟华). *Membr. Sci. Technol. (Mo Kexue Yu Jishu)*, **2002**, **22**(6):42~47
- [3] Hao J H, Chen C X, Li L, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, **80**(10):1658~1663
- [4] Simons R G, Bay R. *US Patent* 5227040, **1993**.
- [5] Posar F, Riccardi M. *US Patent* 5380413, **1995**.
- [6] Hanada F, Hirayama K, Ohmura N, et al. *US Patent* 5221455, **1993**.
- [7] Chlanda F P, Lan M J. *US Patent* 4776161, **1998**.
- [8] Simons R. *Electrochim. Acta*, **1986**, **31**(9):1175~1177
- [9] Fu R Q, Xu T W, Wang G, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2003**, **263**(2):386~390
- [10] Fu R Q, Xu T W, Yang W H, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2004**, **278**(2):318~324
- [11] Fu R Q, Xu T W, Cheng Y Y, et al. *J. Membr. Sci.*, **2004**, **240**(1~2):141~147
- [12] Fu R Q, Xue Y H, Xu T W, et al. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2005**, **285**(1):281~287
- [13] CAO Lian-Cheng(曹连城). *Chem. Technol. Market (Huagong Keji Shichang)*, **2002**, (8):28~30
- [14] XU Tong-Wen(徐铜文), YANG Wei-Hua(杨伟华), ZHANG Yu-Ping(张玉平). *Membr. Sci. Technol. (Mo Kexue Yu Jishu)*, **2002**, **22**(5):46~57
- [15] XU Cai-Xia(许彩霞), CHEN Ri-Yao(陈日耀), ZHENG Xi (郑 曦), et al. *Chinese J. Appl. Chem. (Yingyong Huaxue)*, **2008**, **25**(3):317~321
- [16] WANG Yan-Hong(王嫣红), MA Xiu-Ling(马秀玲), CHEN Ri-Yao(陈日耀), et al. *Acta Phys.-Chim. Sin. (Wuli Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(6):1041~1046
- [17] HUANG Zhen-Xia(黄振霞), HUANG Xue-Hong(黄雪红), CHEN Ri-Yao(陈日耀), et al. *Acta Chim. Sin. (Huaxue Xuebao)*, **2007**, **65**(21):2466~2472
- [18] Braun A, Tchemiac T C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1907**, **40**:2709~2714
- [19] Mehmet K, Meryem N U, Yara S. *Polyhedron*, **2002**, **21**(3):255~263
- [20] SHEN Yong-Jia(沈永嘉). *Synthesis and Application of Phthalocyanine* (酞菁的合成与应用). Beijing: Chemical Industry Press, **2002**.
- [21] LI Qiang(李 强), HUO Li-Hua(霍丽华), GAO Shan(高山), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2008**, **24**(12):1970~1974
- [22] Boston D R, Bailar J C. *Inorg. Chem.*, **1972**, **11**(7):1578~1583
- [23] Xu C X, Chen R Y, Zheng X, et al. *J. Membr. Sci.*, **2008**, **307**(2):218~224
- [24] WANG Fang(王 方). *Ion Exchange Application Technology* (离子交换应用技术). Beijing: Beijing Science and Technology Press, **1990**.
- [25] WANG Zhen-Kun(王振堃). *Ion Exchange Membrane Preparation, Performance and Application* (离子交换膜制备、性能及应用). Beijing: Chemical Industry Press, **1986**.
- [26] Guibal E, Milot C, Roussy J. *Water Environ. Res.*, **1999**, **71**(1):10~17
- [27] CHEN Ni-Na(陈妮娜), CHEN Ri-Yao(陈日耀), ZHENG Xi (郑 曦), et al. *Chem. J. Chinese Universities (Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao)*, **2008**, **29**(3):578~584
- [28] Kim J H, Kim J Y, Lee Y M, et al. *Appl. Polym. Sci.*, **1992**, **45**(10):1711~1717
- [29] Uragami T, Takigawa K. *Polym.*, **1990**, **31**(4):668~672
- [30] Yang J M, Su W Y, Leu T L, et al. *J. Membr. Sci.*, **2004**, **236**:39~51
- [31] HUANG Jin-Ling(黄金陵), PENG Yi-Ru(彭亦如), CHEN Nai-Sheng(陈耐生). *Spectrosc. Spect. Anal. (Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi)*, **2001**, **21**(1):1~6
- [32] PAN Yong(潘 勇), CHEN Wen-Xing(陈文兴), YU Zhi-Cheng(余志成). *J. Zhejiang Inst. Sci. Technol. (Zhejiang Gongcheng Xueyuan Xuebao)*, **2002**, **19**(3):141~144
- [33] XIE Jing-Xi(谢晶曦). *Infrared Spectra* (红外光谱). Beijing: Science Press, **1987**.
- [34] Lee Y M, Shin E M, Noh S T. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **1991**, **192**(1):169~181