

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的制备及表征

陈日耀¹ 陈震^{1,2,*} 郑曦¹ 陈晓¹ 黄彩霞¹¹ 福建师范大学化学与材料学院, 福州 350007; ² 宁德师范高等专科学校化学系, 福建宁德 352100

摘要: 分别用 Fe³⁺离子和戊二醛作为交联剂对海藻酸钠(SA)阳膜层和壳聚糖(CS)阴膜层进行改性, 制备了八羧基钴酞菁-海藻酸钠/改性壳聚糖(CoPc(COOH)₈-SA/mCS)双极膜(BPM)。在海藻酸钠阳膜层中添加八羧基钴酞菁以提高阳膜的离子交换容量, 促进中间层水的解离。用傅立叶红外(FT-IR)光谱、扫描电镜(SEM)等方法对制备的双极膜进行了表征。实验结果表明, 经八羧基钴酞菁改性后, 阳离子交换膜层的离子交换容量、H⁺离子透过率均获得提高。与 Fe³⁺离子改性或二茂铁离子改性的 mSA/mCS 双极膜相比, CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的交流阻抗、电阻压降(IR降)和溶胀度降低。当电流密度高达 105 mA·cm⁻²时, CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的 IR降仅为 0.7 V。

关键词: 双极膜; 八羧基钴酞菁; 海藻酸钠; 壳聚糖; 中间界面层; 水解离

中图分类号: O646; O614.12

Preparation and Characterization of CoPc(COOH)₈-SA/mCS Bipolar Membranes

CHEN Ri-Yao¹ CHEN Zhen^{1,2,*} ZHENG Xi¹ CHEN Xiao¹ HUANG Cai-Xia¹¹College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, P. R. China;²Chemistry Department, Fujian Ningde Teachers College, Ningde 352100, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: A sodium alginate (SA) cation layer was modified by cobalt octocarbonyphthalocyanine (CoPc(COOH)₈) to improve its ion exchange capacity and to promote water splitting at the interlayer. The CoPc(COOH)₈-SA and chitosan (CS) were then modified using Fe³⁺ and glutaraldehyde as linking reagents to prepare CoPc(COOH)₈-SA/mCS bipolar membranes (BPMs). FT-IR spectra and SEM were used to characterize CoPc(COOH)₈-SA/mCS BPMs. Experimental results showed that the ion exchange capacity and hydrogen ion transmigration rate of the CoPc(COOH)₈-SA cation exchange membrane had increased. By comparison to the mSA/mCS BPM that was modified by Fe³⁺ or ferrocene, the AC impedance, IR drop and the swelling degree of the CoPc(COOH)₈-SA/mCS BPMs all decreased. The IR drop of the CoPc(COOH)₈-SA/mCS BPM was only 0.7 V at a higher current density of 105 mA·cm⁻².

Key Words: Bipolar membrane; Cobalt octocarbonyphthalocyanine; Sodium alginate; Chitosan; Interlayer; Water splitting

双极膜(BPM)是一种新型的离子交换复合膜, 它通常是由阳离子交换膜层(CM, N型膜)和阴离子交换膜层(AM, P型膜)复合而成^[1]。在直流电场的作用下, 双极膜中间界面层中的水发生解离, 在膜两侧分别得到氢离子和氢氧根离子。双极膜水解离反应

的理论电位为 0.828 V^[2]。

如何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已成为双极膜研究的热点^[3]。为了获得性能优异的双极膜, 可以对双极膜的两膜层进行改性或者在两膜层间添加能

Received: June 9, 2009; Revised: July 17, 2009; Published on Web: September 16, 2009.

*Corresponding author. Email: zc1224@pub1.fz.fj.cn; Tel: +86-591-83445289.

The project was supported by the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (D0710009).

福建省自然科学基金(D0710009)资助项目

促进水解离的纳米尺寸的介质层^[4],如叔胺胺化阴膜层以提高其交换容量,减小膜阻抗。Chlanda 等^[5]采用的胺化剂同时含有叔胺基团和伯胺、仲胺基团。莫剑雄^[6]研究认为,在阳膜层和阴膜层间添加一层能促进水解离的物质,在低电场强度下,就能产生足够的水解离速率。两性金属氧化物、弱有机酸、弱有机碱是水解离的理想催化剂。Hanada 等^[7]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中间界面层中,改变了两膜层和中间界面层的属性,使得水的键合力减弱,界面层更加亲水,从而促进了水的解离,降低了工作电压。Xu 等^[8-11]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,催化双极膜中间界面层中水的解离。

本课题组分别以 Fe³⁺离子和戊二醛对海藻酸钠(SA)阳膜层和壳聚糖(CS)阴膜层进行改性,制备了 mSA/mCS、PVA-mSA/mCS 双极膜。Fe³⁺离子与海藻酸钠阳膜层中—COO⁻基团发生螯合交联,降低了膜的电阻压降(IR 降),促进了双极膜中间层中水的解离。将制备的双极膜应用于羟基新戊酸^[12]、3-甲基-2-吡啶甲酰胺^[13]、巯基乙酸^[14]等的电合成,均取得了很好的效果。

壳聚糖和海藻酸钠作为天然高分子化合物,具有来源丰富、价格低廉、可生物降解、且成膜性能好等优点,近年来已被广泛应用于众多领域。但 SA 和 CS 作为膜材料还存在溶胀性和膜阻抗较大, H⁺离子和 OH⁻离子的选择渗透性不够理想等缺点,故须对其进行改性。

自 Braun 等^[15]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性能日益得到普遍的重视和广泛的应用^[16,17]。本实验用八羧基钴酞菁(CoPc(COOH)₈)对海藻酸钠阳膜层进行改性,制备了 CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜。CoPc(COOH)₈与海藻酸钠中的羧酸基团通过 Fe³⁺离子发生螯合反应,形成网状结构,从而提高了膜尺寸和界面层结构的稳定性,增大阳膜层的 H⁺离子选择渗透性。同时,八羧基钴酞菁在中间界面层形成高荷电区,成为双极膜中间层中水解离的催化中心,提高水解离性能,降低双极膜的膜阻抗和 IR 降。

1 实验部分

1.1 药品和仪器

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)、二茂铁(Fe,分析纯)、均苯四甲酸二酐(PMDA,化学纯)均由上海国药集团化学试剂有限公司提供。无水氯化钴、尿素、四氢呋喃(THF)、无水硫酸钠均为分析纯试剂,天津福晨化学试剂厂提供。氯化铁、钼酸铵均为分析纯试剂,天津标准科技有限公司提供。甲基橙、硫酸、盐酸、氢氧化钠均为分析纯试剂,泉州东海试剂有限公司提供。实验用水为二次蒸馏水。

DF1720SB5A 型直流稳压电源(宁波中策电子有限公司); AVATAR360 型傅立叶红外光谱仪(美国 Nicolet 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 集热式恒温加热磁力搅拌器(上海华岩仪器设备有限公司); B-260 恒温水浴锅(上海亚荣生化仪器厂); 圆筒型两室电解槽(自制)。

1.2 双极膜的制备

1.2.1 八羧基钴酞菁的制备

八羧基钴酞菁的制备参见文献[18]。八羧基钴酞菁分子中含有 8 个—COO⁻基团,离子电荷密度与离子交换容量大,海藻酸钠膜经 CoPc(COOH)₈ 修饰后,在膜中间界面层形成高荷电区,成为双极膜中间界面层中水解离的催化中心,促进中间层水的解离,从而达到降低双极膜的膜阻抗和 IR 降的目的。

海藻酸钠中的一COO⁻基团经 Fe³⁺离子和八羧基钴酞菁的一COO⁻基团交联后,形成了具有网状结构的以铁离子为中心的金属螯合物^[9]。海藻酸钠分子链上的一OH 还能与 CoPc(COOH)₈ 的一COO⁻基团以氢键相连,提高了双极膜的尺寸和中间界面层结构的稳定性,如图 1 所示。

1.2.2 CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的制备

准确称取 4 g 海藻酸钠,配制成 200 mL 海藻酸钠水溶液,另外称取一定量的八羧基钴酞菁,用 3 mL THF 溶解,缓慢加入到海藻酸钠水溶液中,搅拌均匀,减压脱泡,得到浅绿色粘稠膜液,流延于平整的培养皿中,在室温下风干成膜,用 9%(w,下同)的氯化铁溶液浸泡 30 min 后,用蒸馏水冲洗,自然风干,即得到浅绿色的 CoPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜。

准确称取 3 g 壳聚糖,用 2.0% 的乙酸水溶液溶解,配制成 3.0% 壳聚糖乙酸水溶液,缓慢滴加 3 mL 0.25%(体积分数)戊二醛,搅拌均匀,减压脱泡,得到淡黄色粘稠膜液,流延于上述制得的 CoPc(COOH)₈-

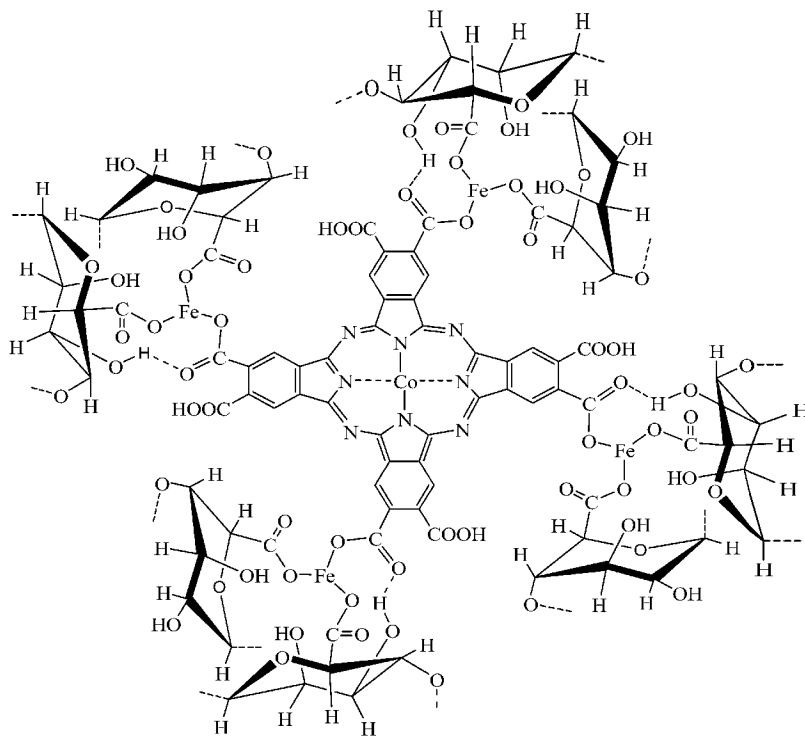


图1 八羧基钴酞菁交联改性海藻酸钠

Fig.1 Sodium alginate modified by CoPc(COOH)₈

SA 阳离子交换薄膜上, 在室温下风干, 即可得到 CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜.

1.2.3 Fe³⁺ 离子改性的 Fe-SA/mCS 双极膜的制备

作为对比, 制备了 Fe³⁺离子改性的 Fe-SA/mCS 双极膜. 制备方法与 CoPc(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时不加入八羧基钴酞菁.

1.2.4 二茂铁离子改性的 Fe-SA/mCS 双极膜的制备

作为对比, 制备了二茂铁离子改性的 Fe-SA/mCS 双极膜. 制备方法与 Fe³⁺离子改性的 Fe-SA/mCS 双极膜的制备方法相同, 只是在制备海藻酸钠阳离子交换膜时, 用二茂铁溶液代替 FeCl₃ 溶液浸泡交联 SA 阳离子交换膜 30 min.

实验中所使用的各种膜的面积均为 50 cm².

1.3 CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的表征

1.3.1 CoPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜的红外光谱分析和双极膜的界面层形貌观察

用傅立叶红外光谱仪测定 CoPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜的红外光谱; 以 XL30ESEM/TMP 环境扫描电子显微镜对 CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的界面层形貌进行观察.

1.3.2 CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的溶胀度测定

以干湿膜称重法^[20,21]测定在不同浓度的酸溶液中 CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的溶胀度, 具体操作是, 准确称取双极膜样品的干重(m_0), 将膜分别浸于 H⁺离子浓度为 2、4、6、8、10 mol·L⁻¹ 的酸溶液中, 静置过夜, 使其充分溶胀, 达到溶胀平衡, 取出, 用滤纸迅速吸去膜表面附着的水分, 称量双极膜的湿重(m), 则双极膜在酸中的溶胀度(D_s)可按式(1)计算:

$$D_s = [(m - m_0) / m_0] \times 100\% \quad (1)$$

1.3.3 CoPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜的含水率及离子交换容量测定

CoPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜的含水率及离子交换容量测定方法参见文献[20,21]. 将转换为氢型的 CoPc(COOH)₈-SA 阳膜样品, 用滤纸吸去膜表面附着的水分, 准确称重(m), 置于 250 mL 干燥的带磨口塞的锥形瓶中, 用 100 mL 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 标准溶液浸泡过夜, 取 10 mL 浸渍液, 用 0.1 mol·L⁻¹ 的 HCl 标准溶液滴定(以酚酞为指示剂), 则阳膜的总离子交换容量 C_{IE} (meq·g⁻¹)可按(2)式计算:

$$C_{IE} = \frac{c_{NaOH} \times 10 - c_{HCl} \times V_{HCl}}{m(1 - \eta)} \times 10 \quad (2)$$

式中, η 为膜的含水率(%); 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).

其中, η 可用下式计算:

$$\eta = [(m - m_0) / m] \times 100\% \quad (3)$$

1.3.4 CoPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜的 H⁺ 离子渗透性能测定

以 CoPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜作为阳极室与阴极室之间的隔膜, 以铅电极作为电槽的阴极和阳极, 阳极液用 1 mol·L⁻¹ 的 H₂SO₄ 溶液, 阴极液用 1 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 溶液, 体积均为 200 mL, 用恒电流仪作为电源, 电流密度为 10 mA·cm⁻², 通电进行 H⁺ 离子的渗透性能测定实验, 每隔 10 min 测定一次阴极室中 H⁺ 离子的浓度.

1.3.5 双极膜的交流阻抗测定^[22]

以石墨电极为工作电极, 铂丝为辅助电极, Ag/AgCl 电极为参比电极, 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.

1.3.6 双极膜的 J-V 曲线测定

将待测的双极膜夹紧在电槽中作为阴、阳两极室的隔膜, 在阴、阳两极室中分别注入 250 mL 的 1 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液, 阴极和阳极均为铅电极, 测定阴、阳两极间的电压随电流密度的变化, 即得 J-V 曲线. 在相同条件下, 测定阴、阳两极室间无隔膜状态下的 J-V 曲线. 有、无隔膜电槽阴、阳两极间电压的差值即为双极膜的 IR 降^[23,24].

2 结果与讨论

2.1 CoPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜的红外光谱分析

图 2 为 Fe³⁺ 离子改性的 Fe-SA (图 2 曲线 a) 和 CoPc(COOH)₈-SA (图 2 曲线 b) 阳离子交换膜的红外光谱图. SA 阳离子交换膜经 Fe³⁺ 离子改性后, 在 1629 和 1388 cm⁻¹ 处出现了一 COO⁻ 非对称伸缩和对称伸缩振动特征吸收峰. SA 经 CoPc(COOH)₈ 改性后, 一 COO⁻ 非对称伸缩和对称伸缩振动特征吸收峰出现在 1625 和 1382 cm⁻¹ 处. 在 1317 cm⁻¹ 处出现的吸收峰, 归属于酞菁大环平面骨架的伸缩振动, 在 948 cm⁻¹ 附近出现了 CuPc(COOH)₈ 分子的金属-配体振动吸收峰.

2.2 CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜界面层的形貌观察

以环境扫描电镜测得的 CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜界面层形貌如图 3 所示. 上层为 CoPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜层, 膜厚约为 28.6 μm, 下层为改

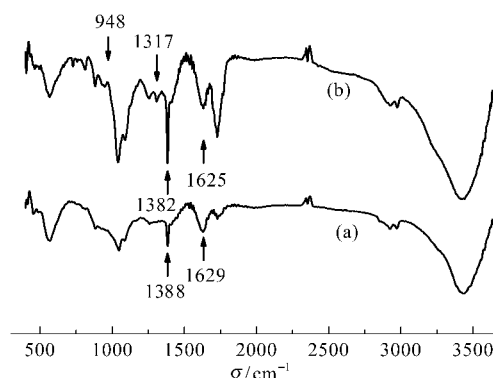


图 2 Fe-SA (a) 和 CoPc(COOH)₈-SA (b) 阳离子交换膜的傅立叶红外光谱图

Fig.2 FT-IR spectra of Fe-SA (a) and CoPc(COOH)₈-SA (b) membrane

性壳聚糖阴离子交换膜层, 膜厚约为 63.7 μm. 阴膜层和阳膜层结合紧密, 膜层间无细小气泡和孔隙发现. 膜中间界面层厚度为纳米数量级, 在直流电场作用下, 在双极膜的中间界面层能产生很高的电场强度 (可达 10⁸-10⁹ V·m⁻¹)^[4], 从而导致界面层中水发生离解, 产生 H⁺ 离子和 OH⁻ 离子.

2.3 CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的溶胀度测定

图 4 是 CoPc(COOH)₈ 含量为 2.5% (质量分数) 时 CoPc(COOH)₈-SA/mCS BPM 在不同浓度的酸溶液中的溶胀度曲线. 由于 SA 分子链上的一 COO⁻ 基团通过 Fe³⁺ 离子与 CoPc(COOH)₈ 分子的一 COO⁻ 基团发生类似螯合交联作用, 将 SA 改性为在酸中不溶的金属有机聚合物膜. CS 分子经戊二醛交联, 发生了希夫碱反应, 醛基连接到了 CS 的一 NH₂ 上, 形成了致密的网状结构, 使之能稳定工作在酸性介质中^[25].

从图 4 中可以看出, CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜在酸中的溶胀度随着溶液中 H⁺ 离子浓度的提高而逐渐增大, 这可以用塑化作用理论^[26]来解释,

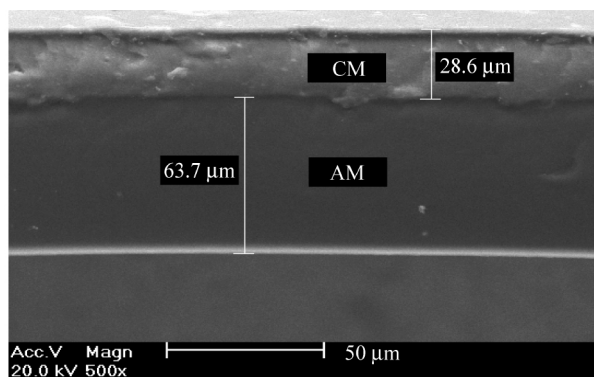


图 3 CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜扫描电镜图
Fig.3 SEM image of CoPc(COOH)₈-SA/mCS BPM

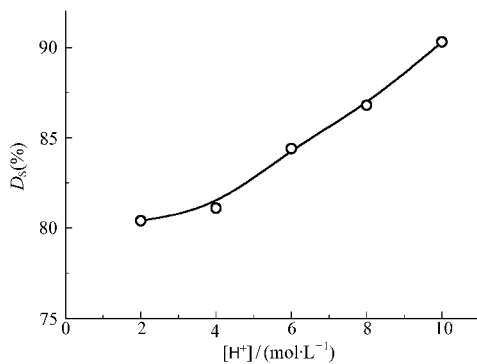


图4 CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜溶胀度(D_s)随 H^+ 离子浓度的变化曲线

Fig.4 Changes of swelling degree (D_s) for CoPc(COOH)₈-SA/mCS BPM with H^+ concentration

SA、CS 和 CoPc(COOH)₈ 分子中含有许多的亲水基团(—NH₂, —OH, —COO⁻等), 溶液中高浓度的 H^+ 离子可以使膜中交联的分子解离出更多的亲水基团, 从而增加了膜中亲水基团的数量, 削弱了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作用而使得分子链更加舒展, 从而具有更大的自由体积, 使膜的溶胀度增大.

当 H^+ 离子浓度为 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的溶胀度仍然小于 100%. 因此, CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜可以在较高浓度的酸溶液中保持膜的尺寸和中间界面层结构的稳定, 从而保证其在较高浓度的酸溶液中工作时具有较好的机械性能.

2.4 CoPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜的离子交换容量

图5是不同CoPc(COOH)₈含量(w)的CoPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜的离子交换容量随阳膜中CoPc(COOH)₈浓度的变化曲线. 随着CoPc(COOH)₈含量的增大, 阳膜的离子交换容量逐渐增大. 这是由于CoPc(COOH)₈分子中含有大量的—COO⁻基团, 随着CoPc(COOH)₈含量的增大, 膜中—COO⁻基团数量大大增加, 阳膜的离子交换容量明显提高, 如表1所示. 离子交换容量的增大, 可以提高 H^+ 离子在阳膜中的迁移能力, 这是CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的膜阻抗和电槽的工作电压较大幅度降低的原因之一.

2.5 CoPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜的 H^+ 离子渗透性能测定

图6为不同CoPc(COOH)₈含量(w)的CoPc(COOH)₈-SA阳膜作为阴、阳两极室间隔膜时, 阴极室中 H^+ 离

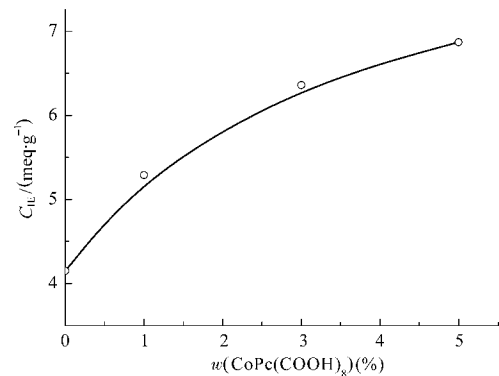


图5 CoPc(COOH)₈-SA 膜的离子交换容量(C_{IE})与 CoPc(COOH)₈ 含量(w)的变化关系

Fig.5 Changes of ion exchange capacity (C_{IE}) for CoPc(COOH)₈-SA membrane with CoPc(COOH)₈ content (w)

表1 改性海藻酸钠膜的离子交换容量(C_{IE})

Table 1 Ion exchange capacities (C_{IE}) for modified-SA membranes

	SA	Fe-SA	CoPc(COOH) ₈ -SA
$C_{IE}/(\text{meq} \cdot \text{g}^{-1})$	3.78	4.13	6.87
$w(\text{CoPc(COOH)}_8)=5.0\%$			

子浓度随时间的变化曲线. 从图6可看出, 随着时间的延长, 阴极室中 H^+ 离子的浓度逐渐增大, 且随着阳膜层中CoPc(COOH)₈浓度的增大而增大. 这同样是由于CoPc(COOH)₈分子中含有大量的—COO⁻基团, 膜中—COO⁻基团的数量随着CoPc(COOH)₈浓度的增加而增加, 从而提高了阳膜层的离子交换容量, H^+ 离子通过CoPc(COOH)₈-SA 阳膜层的离子透过率明显提高.

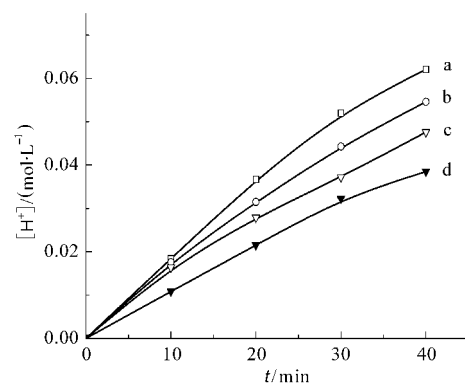


图6 阳膜中不同CoPc(COOH)₈含量(w)时阴极室中 $[H^+]$ 随时间的变化

Fig.6 Changes of $[H^+]$ with time in cathode chamber with different CoPc(COOH)₈ concentrations (w) in the cation exchange membranes

- (a) 15% (w) CoPc(COOH)₈-SA membrane, (b) 10% (w) CoPc(COOH)₈-SA membrane, (c) 5.0% (w) CoPc(COOH)₈-SA membrane, (d) Fe-SA cation exchange membrane; $J=10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

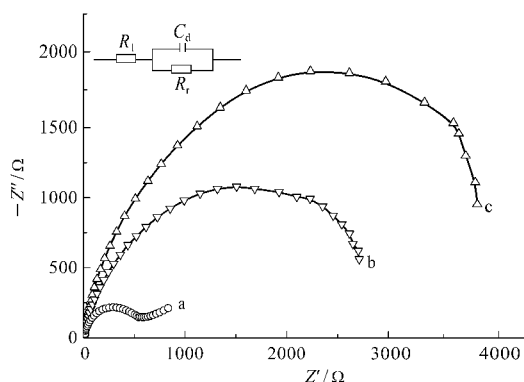


图 7 不同双极膜的交流阻抗谱

Fig.7 AC impedances of different BPMs

(a) CoPc(COOH)₈-SA/mCS BPM(*w*(CoPc(COOH)₈)=5.0%);
 (b) Fc-SA/mCS BPM; (c) Fe-SA/mCS BPM; insert: equivalent electrical circuit of AC impedance for BPM; *C_f*: interlayer capacitance; *R_f*: film resistance; *R_i*: solution resistance

2.6 不同双极膜交流阻抗的比较

图 7 为不同双极膜的交流阻抗谱, 高频半圆和实轴的交点为双极膜的阻抗. 双极膜的等效电路如图 7 中插图所示, *C_f* 为中间界面层的容抗, *R_f* 为膜阻抗, *R_i* 为本体溶液的阻抗. 从图 7 中可知, 双极膜的膜阻抗从大到小的顺序是: Fe-SA/mCS > Fc-SA/mCS > CoPc(COOH)₈-SA/mCS, (CoPc(COOH)₈ 含量为 5.0%(*w*)). 添加 CoPc(COOH)₈ 后, 增大了 H⁺ 离子在阳膜中电迁移速率, 同时可促进中间层水的解离, 从而有效地降低了双极膜的膜阻抗.

2.7 不同双极膜的 *J-V* 曲线

图 8 为不同双极膜作为阴、阳两极室间隔膜时测得的 *J-V* 曲线. 从图 8 中可知, 随着电流密度的增大, 阴、阳两极间的电压也逐渐增大. 电解槽的工

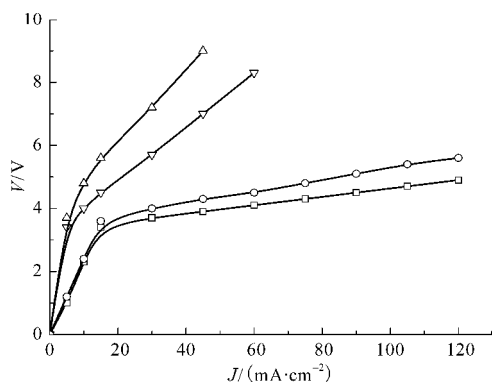


图 8 不同双极膜的 *J-V* 曲线

Fig.8 *J-V* curves of BPMs

—□— no membrane; —▽— Fc-SA/mCS; —△— Fe-SA/mCS;
 —○— CoPc(COOH)₈-SA/mCS (*w*(CoPc(COOH)₈)=5.0%)

表 2 不同电流密度下各改性双极膜的 *IR* 降
 Table 2 *IR* drops for modified BPMs at different current densities

BPM	<i>IR/V</i>				
	<i>J</i> /(mA·cm ⁻²)				
	15	30	45	75	105
Fe-SA/mCS	2.2	3.5	5.1		
Fc-SA/mCS	1.1	2.0	3.1		
CoPc(COOH) ₈ -SA/mCS	0.2	0.3	0.4	0.5	0.7

作电压从小到大的顺序是: CoPc(COOH)₈-SA/mCS < Fc-SA/mCS < Fe-SA/mCS, 这一结果与图 7 测得的双极膜膜阻抗从小到大的顺序相一致. 当电流密度为 30 mA·cm⁻² 时, 二茂铁离子改性的 Fc-SA/mCS 双极膜的槽电压为 5.7 V, 以 Fe³⁺ 离子改性的 Fe-SA/mCS 双极膜的槽电压为 7.2 V, 而(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的槽电压仅为 4.0 V, 而且随着电流密度的增加, 槽电压的上升速率较为平缓.

图 8 中双极膜电槽与无隔膜电槽间槽电压的差值即为双极膜的 *IR* 降. Fe-SA/mCS 双极膜, Fc-SA/mCS 双极膜, CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜在不同电流密度下膜的 *IR* 降如表 2 所示. 当电流密度高达 105 mA·cm⁻² 时, CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的 *IR* 降仅为 0.7 V, 表明以 CoPc(COOH)₈ 改性双极膜阳膜层后, CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的 *IR* 降显著降低了, 这有利于提高电槽的工作效率.

3 结论

用八羧基钴酞菁改性海藻酸钠制备了 CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜, 并用傅立叶红外光谱、扫描电镜对其进行了表征. 在 SA 阳膜中添加 CoPc(COOH)₈, CoPc(COOH)₈ 与 SA 分子的一 COO⁻ 基团通过 Fe³⁺ 离子整合交联, 形成网状结构, 双极膜的溶胀度明显降低. 经 CoPc(COOH)₈ 改性后, CoPc(COOH)₈-SA 阳膜的离子电荷密度与离子交换容量增大, 从而提高了 SA 阳膜的 H⁺ 离子透过率. 此外, CoPc(COOH)₈ 在中间界面层形成高荷电区, 作为双极膜中间界面层中水解离的催化中心, 促进了水的解离. 制备的 CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的交流阻抗和 *IR* 降均较 Fe³⁺ 离子和二茂铁离子改性的 mSA/mCS 双极膜低. 电流密度为 105 mA·cm⁻² 时, CoPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜的 *IR* 降仅为 0.7 V. 双极膜阳膜层经 CoPc(COOH)₈ 改性后降低了双极膜的 *IR* 降, 有利于提高电槽的工作效率.

References

- 1 Bauer, B.; Gerner, F. J.; Strathmann, H. *Desalination*, **1988**, **68**: 279
- 2 Xu, T. W.; He, B. L. *World Sci. -Tech. R. & D.*, **2000**, **22**(3): 19 [徐铜文, 何炳林. 世界科技研究与发展, **2000**, **22**(3): 19]
- 3 Hao, J. H.; Chen, C. X.; Li, L.; Yu, L. X.; Jiang, W. J. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, **80**(10): 1658
- 4 Fu, R. Q.; Xu, T. W.; Yang, W. H. *Membrane Science and Technology*, **2002**, **22**(6): 42 [傅荣强, 徐铜文, 杨伟华. 膜科学与技术, **2002**, **22**(6): 42]
- 5 Chlanda, F. P.; Lan, M. J. Bipolar membranes and methods of making same. U. S. Patent, 4776161. 1998
- 6 Mo, J. X. *Technology of Water Treatment*, **1998**, **24**(4): 187 [莫剑雄. 水处理技术, **1998**, **24**(4): 187]
- 7 Hanada, F.; Hirayama, K.; Ohmura, N.; Tanaka, S. Bipolar membrane and method for its production. U. S. Patent, 5221455. 1993
- 8 Fu, R. Q.; Xu, T. W.; Wang, G.; Yang, W. H.; Pan, Z. X. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2003**, **263**(2): 386
- 9 Fu, R. Q.; Xu, T. W.; Yang, W. H.; Pan, Z. X. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2004**, **278**(2): 318
- 10 Fu, R. Q.; Xu, T. W.; Cheng, Y. Y.; Yang, W. H.; Pan, Z. X. *J. Membr. Sci.*, **2004**, **240**(1-2): 141
- 11 Fu, R. Q.; Xue, Y. H.; Xu, T. W.; Yang, W. H. *J. Colloid Interf. Sci.*, **2005**, **285**(1): 281
- 12 Xu, C. X.; Chen, R. Y.; Zheng, X.; Wu, C. S.; Chen, Z. *Chin. J. Appl. Chem.*, **2008**, **25**(3): 317 [许彩霞, 陈日耀, 郑曦, 吴春山, 陈震. 应用化学, **2008**, **25**(3): 317]
- 13 Wang, Y. H.; Ma, X. L.; Chen, R. Y.; Zheng, X.; Chen, Z. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2008**, **24**(6): 1041 [王嫣红, 马秀玲, 陈日耀, 郑曦, 陈震. 物理化学学报, **2008**, **24**(6): 1041]
- 14 Huang, Z. X.; Huang, X. H.; Chen, R. Y.; Zheng, X.; Chen, Z. *Acta Chim. Sin.*, **2007**, **65**(21): 2466 [黄振霞, 黄雪红, 陈日耀, 郑曦, 陈震. 化学学报, **2007**, **65**(21): 2466]
- 15 Braun, A.; Tchemiac, T. C. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1907**, **40**: 2709
- 16 Mehmet, K.; Meryem, N. U.; Yara, S. *Polyhedron*, **2002**, **21**(3): 255
- 17 Shen, Y. J. Synthesis and application of phthalocyanine. Beijing: Chemical Industry Press, 2002 [沈永嘉. 酞菁的合成与应用. 北京: 化学工业出版社, 2002]
- 18 David, R. B.; John, C. B. *Inorg. Chem.*, **1972**, **11**(7): 1578
- 19 Xu, C. X.; Chen, R. Y.; Zheng, X.; Chen, X.; Chen, Z. *J. Membr. Sci.*, **2008**, **307**(2): 218
- 20 Wang, F. Ion exchange application technology. Beijing: Beijing Science and Technology Press, 1990 [王方. 离子交换应用技术. 北京: 北京科学技术出版社, 1990]
- 21 Wang, Z. K. Ion exchange membrane—preparation, performance and application. Beijing: Chemical Industry Press, 1986 [王振堃. 离子交换膜—制备、性能及应用. 北京: 化学工业出版社, 1986]
- 22 Guibal, E.; Milot, C.; Roussy, J. *Water Environ. Res.*, **1999**, **71**(1): 10
- 23 Chen, N. N.; Chen, R. Y.; Zheng, X.; Chen, X.; Chen, Z. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2008**, **29**(3): 578 [陈妮娜, 陈日耀, 郑曦, 陈晓, 陈震. 高等学校化学学报, **2008**, **29**(3): 578]
- 24 Simons, R. *Electrochim. Acta*, **1986**, **31**: 1175
- 25 Yang, J. M.; Su, W. Y.; Leu, T. L.; Yang, M. C. *J. Membr. Sci.*, **2004**, **236**(1): 39
- 26 Lee, Y. M.; Shin, E. M.; Noh, S. T. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, **1991**, **192**(1): 169