

CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS 双极膜的制备及表征

陈日耀¹, 陈震^{1,2}, 郑曦¹, 陈晓¹, 倪世茂¹, 尤春满¹

(1. 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, 宁德 352100)

摘要 分别用八羧基铜酞菁[CuPc(COOH)₈]和四氨基铜酞菁(CuTAPc)改性海藻酸钠(SA)阳膜层和壳聚糖(CS)阴膜层, 制备了CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS双极膜. 实验结果表明, 经八羧基铜酞菁和四氨基铜酞菁改性后, 促进了双极膜中间层水的解离, 增大了阳离子交换膜层和阴离子交换膜层的离子交换容量及H⁺和OH⁻的透过率. 与Fe³⁺改性的Fe-SA/mCS双极膜相比, CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS双极膜的阻抗、电阻压降(即IR降)和溶胀度降低. 当电流密度高达120 mA/cm²时, CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS双极膜的IR降仅为0.9 V.

关键词 八羧基铜酞菁; 四氨基铜酞菁; 海藻酸钠; 壳聚糖; 双极膜

中图分类号 O648; O614

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2010)03-0530-07

双极膜(BPM)通常是由阴离子交换层(AM)、阳离子交换层(CM)和中间界面层组成. 中间界面层厚度为纳米级. 在直流电场的作用下, 中间界面层中的水在高的电场强度(10⁷ ~ 10⁹ V/m)下将发生解离^[1], 生成氢离子和氢氧根离子. 氢离子透过阳离子交换膜层进入阴极室, 氢氧根离子透过阴离子交换膜层进入阳极室. 双极膜技术改变了传统工业分离和制备过程, 在控制污染、回收资源以及化工生产等领域具有广泛的应用^[2-4]. 通过对双极膜的阴膜层、阳膜层和中间界面层进行改性, 可以提高双极膜离子渗透性能和水解离效率, 降低双极膜的膜阻抗和水解离时的过电位, 制备出性能优异的双极膜^[5]. 有机高聚物或过渡金属离子是促进中间层中水解离的理想催化剂. Simons^[6]用无机电解质如钨酸钠、硝酸铬、硅酸钠、三氯化钨和硫酸钨等预处理阴、阳离子交换膜层, 加入的金属离子在中间界面层形成了高荷电区, 催化了双极膜中水的解离, 但所加的金属离子在水解离过程中容易流失, 导致双极膜性能不够稳定. Simons等^[7]以吸附了金属离子的离子交换膜经热碱溶液处理后制备得到性能优良的双极膜. Mo^[8]研究认为, 将两性金属氧化物、弱有机酸、弱有机碱添加在双极膜中间界面层中, 可以有效地促进水的解离. 叔胺胺化可提高阴膜层的离子交换容量, Chlanda等^[9]采用的胺化剂同时含有叔胺基团和伯胺、仲胺基团. Xue等^[10]用聚苯醚溴化制备溴化聚苯醚, 再与不同的胺反应, 在双极膜的阴膜层中引入了不同的官能团, 研究表明, 不同固定基团双极膜的水解离性能与阴膜层中叔胺基团的pK_a值有直接的关系.

壳聚糖(SA)和海藻酸钠(CS)是天然高分子化合物, 来源丰富, 价格低廉, 成膜性能良好, 可生物降解, 是环境友好材料. 我们曾分别以Fe³⁺和戊二醛对海藻酸钠和壳聚糖进行改性, 制备mSA/mCS及PVA(聚乙烯醇)-mSA/mCS双极膜, 并用于羟基新戊酸^[11]、3-甲基-2-吡啶甲酰胺^[12]和巯基乙酸^[13]等的合成, 均取得了很好的效果. 但mSA/mCS双极膜的溶胀性较大, 膜阻抗较高, H⁺和OH⁻的选择渗透性均不够理想. 酞菁(PC)^[14]及其衍生物因其独特的结构和优良的热稳定性、化学稳定性和催化活性等性能, 已在催化化学、光化学、电化学、非线性光学、晶体化学、超导物理学、信息材料学和医学等诸多前沿领域得到广泛应用^[15,16].

本文分别用八羧基铜酞菁[CuPc(COOH)₈]和四氨基铜酞菁(CuTAPc)改性海藻酸钠阳膜层和壳聚

收稿日期: 2009-08-06.

基金项目: 福建省自然科学基金(批准号: D0710009)资助.

联系人简介: 陈震, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事膜科学方面研究. E-mail: zc1224@publ. fz. fj. cn

糖阴膜层, 制备 CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS 双极膜, 以提高双极膜的阴、阳离子交换膜层的离子交换容量和 OH⁻、H⁺ 的透过率, 降低双极膜的膜阻抗和电阻压降 (IR 降). SA 通过 Fe³⁺ 与 CuPc(COOH)₈ 发生交联作用, CS 和 CuTAPc 经戊二醛交联后形成致密的网状结构, 提高双极膜的尺寸和中间界面层结构的稳定性. CuPc(COOH)₈ 分子和 CuTAPc 分子的刚性较大, 有利于降低双极膜的溶胀度. CuPc(COOH)₈ 和 CuTAPc 在双极膜中间界面层中形成高荷电区, 起到了催化中间层水的解离, 降低双极膜的膜阻抗和 IR 降的作用.

1 实验部分

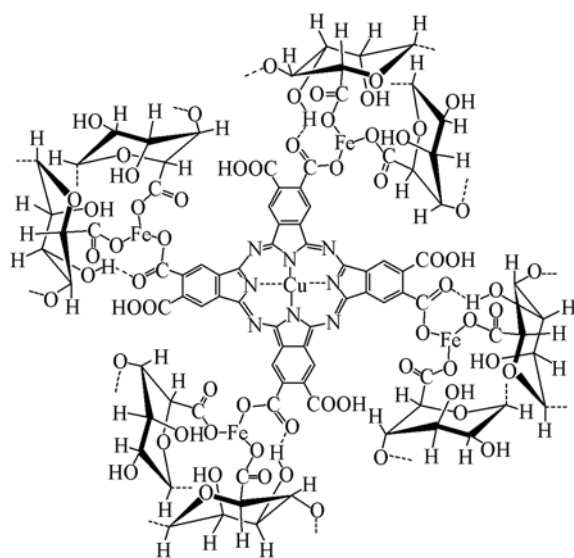
1.1 试剂与仪器

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)、4-硝基邻苯二甲酰亚胺(化学纯)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 化学纯)均由上海国药集团化学试剂有限公司提供; 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、氯化铜、钼酸铵、重铬酸钾、硝酸银和九水硫化钠均为分析纯试剂, 天津标准科技有限公司提供; 甲基橙、硫酸、盐酸和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); CHI660C 电化学工作站(上海辰华仪器公司); 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).

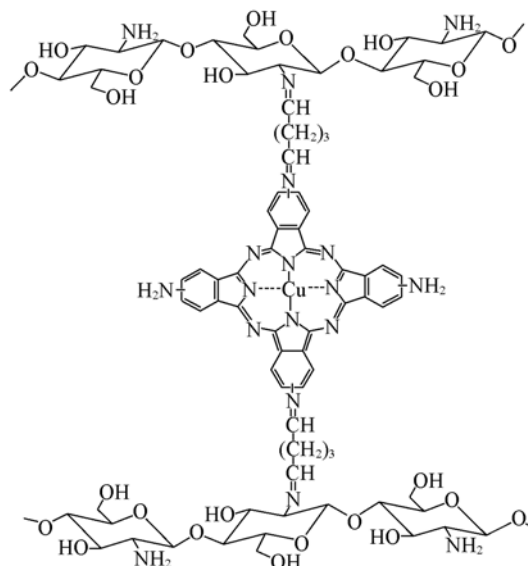
1.2 双极膜的制备

八羧基铜酞菁和四氨基铜酞菁的制备分别参见文献[17]和[18].

CuPc(COOH)₈ 分子含有 8 个—COO⁻ 基团, 电荷密度大, 在双极膜中间界面层形成高荷电区, 促进中间界面层水的解离, 降低双极膜的膜阻抗和 IR 降. 阳膜层经 CuPc(COOH)₈ 修饰后, 可以大大提高阳膜层的离子交换容量和氢离子透过率. SA 和 CuPc(COOH)₈ 通过 Fe³⁺ 螯合交联, SA 的—OH 还与 CuPc(COOH)₈ 的—COO⁻ 基团以氢键相连, 形成了以 Fe³⁺ 为中心的具有网状结构的金属螯合物^[19], 提高了双极膜的尺寸和中间界面层结构的稳定性, 如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 SA modified by CuPc(COOH)₈



Scheme 2 CS modified by CuTAPc

CS 和 CuTAPc 经戊二醛交联, 发生了希夫碱反应, 戊二醛的醛基连接到了 CS 和 CuTAPc 的—NH₂ 上, 形成了致密的网状结构^[20], 提高了阴膜层的尺寸和中间界面层结构的稳定性(见 Scheme 2). CS 阴膜层经 CuTAPc 修饰后, 离子交换容量和 OH⁻ 透过率均获得了提高.

1.2.1 CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS 双极膜的制备 准确称取 3 g SA, 配制成质量分数为 3.0% 的 SA 水溶液. 称取一定量的 CuPc(COOH)₈, 用适量的 THF 溶解, 缓慢加入到 SA 水溶液中, 搅拌均匀,

减压脱泡,得到蓝色黏稠膜液,流延于平整的玻璃板上,在室温下风干成膜.先用质量分数为9%的 FeCl_3 溶液浸泡交联30 min,然后用蒸馏水冲洗,自然晾干,得蓝色 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA}$ 阳离子交换膜.

取3 g CS,用质量分数为2.0%的乙酸水溶液搅拌溶解,配制成质量分数为3.0%的CS乙酸水溶液,加入一定量CuTAPc的DMF溶液,搅拌均匀,然后缓慢滴加3 mL体积分数为0.25%的戊二醛,加速搅拌,减压脱泡,得到墨绿色黏稠膜液,流延于上述制备的 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA}$ 阳离子交换膜上,在室温下风干成膜,即得 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/CuTAPc-CS}$ 双极膜.

1.2.2 Fe^{3+} 改性的 Fe-SA/mCS 双极膜的制备 与 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/CuTAPc-CS}$ 双极膜的制备方法相同,只是在制备SA阳离子交换膜时不加入 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$,在制备CS阴离子交换膜层时不加入CuTAPc.

1.2.3 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/mCS}$ 双极膜的制备 与 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/CuTAPc-CS}$ 双极膜的制备方法相同,只是在制备CS阴离子交换膜层时不加入CuTAPc.

1.2.4 mSA/CuTAPc-CS 双极膜的制备 与 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA/CuTAPc-CS}$ 双极膜的制备方法相同,只是在制备SA阳离子交换膜时不加入 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8$.

1.3 双极膜的表征

1.3.1 双极膜的溶胀度测定 以干湿膜称重法^[21,22]测定在不同浓度的酸溶液中双极膜的溶胀度,具体步骤如下:准确称取双极膜样品(W_0),将膜样品分别浸于不同浓度的酸溶液中,静置过夜,使其达到溶胀平衡,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(W).双极膜在酸中的溶胀度 D_s 可按式(1)计算:

$$D_s = [(W - W_0)/W_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, D_s 为双极膜的溶胀度(%); W_0 为双极膜的干重(g); W 为双极膜的湿重(g).

1.3.2 阴、阳离子交换膜的离子交换容量测定 阴、阳离子交换膜的离子交换容量测定方法参见文献[21,22].

将转换为氢型的阳膜样品,用滤纸吸去膜表面附着的水分,准确称重(W),置于250 mL干燥的带磨口塞的锥形瓶中,用100 mL 0.1 mol/L NaOH标准溶液浸泡过夜.取10 mL浸渍液,用0.1 mol/L HCl标准溶液滴定(以酚酞为指示剂).阳膜的离子交换容量IS可按式计算:

$$\text{IS} = \frac{c_{\text{NaOH}} \times 10 - c_{\text{HCl}} \times V_{\text{HCl}}}{W(1 - \eta)} \times 10 \quad (2)$$

式中,IS为阳膜的离子交换容量(mmol/g); W 为膜的湿重(g); 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); V_{HCl} 为HCl标准溶液的滴定体积(mL).

含水率(η)可用下式计算:

$$\eta = [(W - W_0)/W] \times 100\% \quad (3)$$

式中, W 为阳膜的湿重(g); W_0 为阳膜的干重(g).

将转换为Cl型的阴膜样品,用滤纸吸去膜表面附着的水分,置于250 mL干燥的带磨口塞的三角瓶中,加入50 mL 1 mol/L Na_2SO_4 溶液,振摇后放置过夜,加入0.25 mL质量分数为10%重铬酸钾溶液作指示剂,用0.1 mol/L AgNO_3 标准溶液滴定至橙红色不变作为终点.阴膜的离子交换容量可按式计算:

$$\text{IS} = (V_{\text{AgNO}_3} \times c_{\text{AgNO}_3})/W_{\text{dry}} \quad (4)$$

式中,IS为阴膜的离子交换容量(mmol/g), V_{AgNO_3} 为 AgNO_3 标准溶液的滴定体积(mL), c_{AgNO_3} 为 AgNO_3 标准溶液的浓度(mol/L), W_{dry} 为阴膜样品的干重(g).

1.3.3 阴、阳离子交换膜的离子渗透性能测定 (1) $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA}$ 阳离子交换膜的 H^+ 渗透性能测定.以 $\text{CuPc}(\text{COOH})_8\text{-SA}$ 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,阳极液为0.5 mol/L的 H_2SO_4 溶液,阴极液为1 mol/L的 Na_2SO_4 溶液,体积均为200 mL,电流密度为10 mA/cm²,通电进行 H^+ 的渗透性能测定实验,每隔10 min测定一次阴极室中 H^+ 的浓度. (2) CuTAPc-CS阴离子交换膜的 OH^- 渗透性能测定.以CuTAPc-CS阴离子交换膜作为阴极室和阳极

室之间的隔膜,以铅电极作为电槽的阴极和阳极,阳极液为 1 mol/L 的 Na₂SO₄ 溶液,阴极液为 1 mol/L 的 NaOH 溶液,体积均为 200 mL,电流密度为 10 mA/cm²,通电,每隔 10 min 测定一次阳极室中 OH⁻ 浓度。

1.3.4 双极膜的交流阻抗测定 参照文献[23]方法,将表面光滑、洁净的石墨电极一端插入黏稠的阳膜液中,取出,风干后用质量分数为 9% 的 FeCl₃ 溶液浸泡交联 30 min,用蒸馏水冲洗,风干。再插入黏稠的阴膜液中,取出,风干后置于 0.5 mol/L 的 KCl 溶液中,保持石墨电极上涂覆的双极膜上边沿高于 KCl 溶液液面 1 cm,以铂丝为辅助电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,使用电化学工作站测定其交流阻抗谱。

1.3.5 双极膜 IR 降的测定 以待测的双极膜作为阴、阳两极室的隔膜,在阴、阳两极室中分别注入 250 mL 的 1 mol/L Na₂SO₄ 溶液,阴极和阳极均为铅电极,测定阴、阳两极间的电压(槽电压)随着电流密度的变化,即可得到槽电压与电流密度的关系曲线。在相同条件下,测定阴、阳两极室间无隔膜状态下的槽电压与电流密度关系曲线。有、无隔膜电槽槽电压的差值即为双极膜的 IR 降^[6,24]。

2 结果与讨论

2.1 双极膜的溶胀度

图 1 是不同双极膜在酸中的溶胀度随 H⁺ 浓度的变化曲线。从图 1 可知,双极膜在酸中的溶胀度均随着溶液中 H⁺ 浓度的增大而增大。这可以用塑化作用理论^[25] 进行解释。SA, CS, CuPc(COOH)₈ 和 CuTAPc 分子中含有大量的亲水基团(-NH₃⁺, -OH, -COO⁻ 等),高浓度的 H⁺ 可以使膜中已经交联的分子解离出更多的亲水基团,从而增加了亲水基团的数量,削弱了分子链间的相互作用,增大了链段的活性,分子链更加舒展,具有更大的自由体积,双极膜的溶胀度也随之增大。

从图 1 可以看到, CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS 双极膜在酸中的溶胀度小于 mSA/CuTAPc-CS 双极膜和 CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜。这是由于 SA 分子链上的 -COO⁻ 基团通过 Fe³⁺ 与 CuPc(COOH)₈ 的 -COO⁻ 基团发生类似螯合交联作用,将 SA 膜改性为在酸中不溶的金属有机聚合物膜,而 CuPc(COOH)₈ 分子刚性较大,不易变形,致使膜的溶胀度降低。而 CS 分子和 CuTAPc 经戊二醛交联,发生了希夫碱反应,戊二醛的醛基连接到了 CS 分子和 CuTAPc 的 -NH₂ 上,形成了致密的网状结构,同样由于 CuTAPc 分子刚性较大,从而使膜的溶胀度进一步降低。

当 H⁺ 浓度为 10 mol/L 时,不同双极膜的溶胀度均小于 80%,尤其是 CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS 双极膜,溶胀度只有 60%。因此,这些双极膜均能在较高浓度的酸溶液中保持膜尺寸和中间界面层结构的稳定性,从而保证其在工作状态时具有较好的机械性能。

2.2 阴、阳离子交换膜的离子交换容量

图 2 是 CuPc(COOH)₈-SA 阳离子交换膜的离子交换容量和膜中 CuPc(COOH)₈ 含量的关系曲线。随着膜中 CuPc(COOH)₈ 含量的增大,阳膜的离子交换容量也逐渐增大。这是由于 CuPc(COOH)₈ 分子中含有大量的 -COO⁻ 基团,随着 CuPc(COOH)₈ 含量的增大,膜中 -COO⁻ 基团数量增多,阳膜的离子交换容量增大,提高了 H⁺ 在阳膜中的迁移能力,有利于降低阳膜层的 IR 降。

图 3 为 CuTAPc-CS 阴离子交换膜的离子交换容量与膜中 CuTAPc 含量的关系曲线。阴膜的离子交换容量随着膜中 CuTAPc 含量的增大而增大。这是由于 CuTAPc 分子中含有较多的 -NH₂ 基团, -NH₂ 基团水解产生 -NH₃⁺ 基团,随着 CuTAPc 含量的增大,膜中 -NH₃⁺ 基团数量也逐渐增多,阴膜的离子

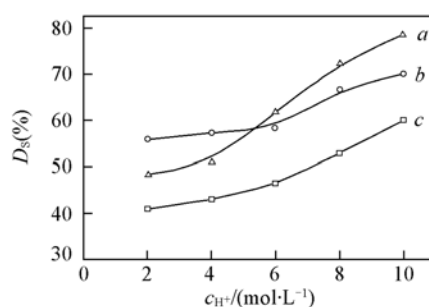


Fig. 1 Changes of swelling degree for BPMs with H⁺ concentration

- a. mSA/CuTAPc-CS BPM, $w(\text{CuTAPc}) = 5\%$;
 b. CuPc(COOH)₈-SA/mCS BPM, $w[\text{CuPc(COOH)}_8] = 5\%$;
 c. CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS BPM, $w[\text{CuPc(COOH)}_8] = 5\%$, $w(\text{CuTAPc}) = 5\%$.

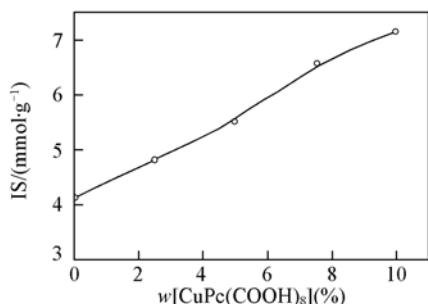


Fig. 2 Changes of ion exchange capacity for CuPc(COOH)₈-SA membrane with CuPc(COOH)₈ concentration

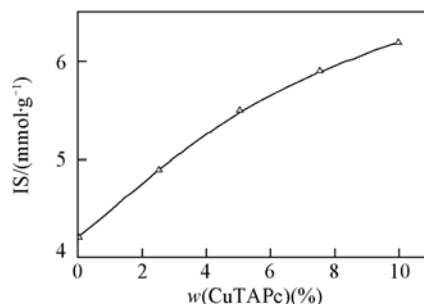


Fig. 3 Changes of ion exchange capacity for CuTAPc-CS membrane with CuTAPc concentration

交换容量也随之增大,提高了 OH⁻ 在阴膜中的迁移能力,有利于降低阴膜层的 IR 降。

2.3 阴、阳离子交换膜的离子渗透性能

图 4 是分别以 CuPc(COOH)₈-SA 阳膜和 Fe-SA 阳膜作为阴、阳两极室间隔膜时,阴极室中 H⁺ 浓度随时间的变化曲线. 从图 4 可以看出,随着时间的延长,阴极室中 H⁺ 的浓度均逐渐增大. 在相同时间内, CuPc(COOH)₈-SA 阳膜作隔膜时阴极室中 H⁺ 浓度大于 Fe-SA 阳膜作隔膜时阴极室中 H⁺ 浓

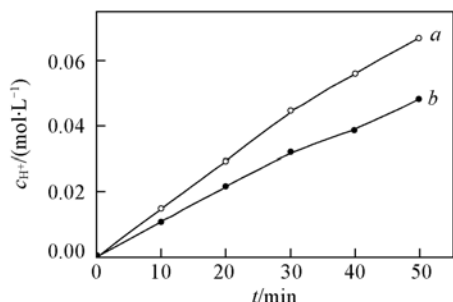


Fig. 4 Changes of H⁺ concentration in cathode chamber vs. time at 10 mA/cm²

a. CuPc(COOH)₈-SA membrane, w[CuPc(COOH)₈] = 5%; b. Fe-SA membrane.

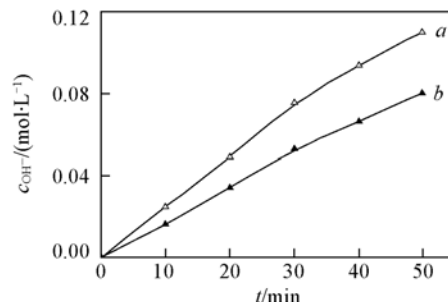


Fig. 5 Changes of OH⁻ concentration in anode chamber vs. time at 10 mA/cm²

a. CuTAPc-CS membrane, w(CuTAPc) = 5%; b. mCS membrane.

度. 这是由于 CuPc(COOH)₈ 分子含大量的 -COO⁻ 基团, 故而 CuPc(COOH)₈-SA 阳膜的离子交换容量大于 Fe-SA 阳膜, H⁺ 的透过率较 Fe-SA 阳膜大。

图 5 是分别以 CuTAPc-CS 阴膜和 mCS 阴膜作为阴、阳两极室之间隔膜时, 阳极室中 OH⁻ 浓度随时间的变化曲线. 由图 5 可知, 随着时间的延长, 阳极室中 OH⁻ 浓度均逐渐增大, 且在相同时间内, CuTAPc-CS 阴膜作隔膜时阳极室中 OH⁻ 浓度较 mCS 阴膜作隔膜时大. 这是由于 CuTAPc 分子中含有较多的 -NH₂ 基团, -NH₂ 基团水解产生 -NH₃⁺ 基团, 使得 CuTAPc-CS 阴膜的离子交换容量大于 mCS 阴膜, OH⁻ 通过 CuTAPc-CS 阴膜层的透过率大于 mCS 阴膜。

2.4 不同双极膜的交流阻抗

添加 CuPc(COOH)₈ 和 CuTAPc 后, 在促进双极膜中间层水解离的同时, 也增大了 H⁺ 和 OH⁻ 在阳膜层和阴膜层中电迁移速率, 从而大大降低了双极膜的膜阻抗. 图 6 为不同双极膜的交流阻抗谱。

用 ZSimpWin 软件对不同双极膜的交流阻抗数

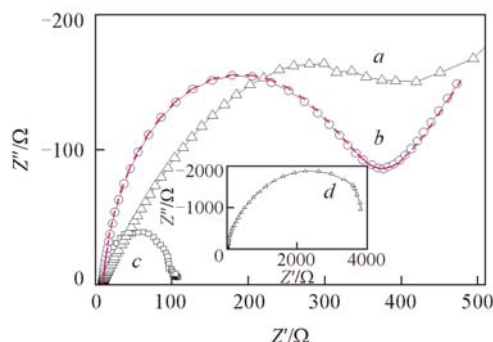


Fig. 6 AC impedances of the BPMs

a. mSA/CuTAPc-CS BPM, w(CuTAPc) = 5.0%;
b. CuPc(COOH)₈-SA/mCS BPM, w[CuPc(COOH)₈] = 5.0%;
c. CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS BPM, w[CuPc(COOH)₈] = 5%; w(CuTAPc) = 5%;
d. Fe-SA/mCS BPM. Red line: the fitting curve of AC impedance of CuPc(COOH)₈-SA/mCS BPM.

据进行拟合(图6红色谱线),得到相应的等效电路图(如图7所示),其中 R_l 为本体溶液的阻抗, Q_{dl} 为常相位角元件,与双电层电容有关, R_{ct} 为电荷传递阻抗, W 为 Warburg 阻抗, C_d 为中间界面层的容抗, R_f 为膜阻抗.等效电路拟合所得不同双极膜的膜阻抗值列于表1.由表1可知,双极膜的膜阻抗从大到小的顺序是 Fe-SA/mCS 双极膜 > mSA/CuTAPc-CS 双极膜 > CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜 > CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS 双极膜. CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS 双极膜的膜阻抗值最小.

Table 1 Membrane impedances(R_f) for the equivalent electrical circuit of AC impedances of the BPMs

BPM	Fe-SA/mCS BPM	mSA/CuTAPc-CS BPM $w(\text{CuTAPc}) = 5.0\%$	CuPc(COOH) ₈ -SA/mCS BPM $w[\text{CuPc(COOH)}_8] = 5.0\%$	CuPc(COOH) ₈ -SA/CuTAPc-CS BPM $w[\text{CuPc(COOH)}_8] = 5\%, w(\text{CuTAPc}) = 5\%$
$R_f/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	95.72	25.96	11.09	7.94

2.5 不同双极膜 IR 降与电流密度关系

图8为不同双极膜作为阴、阳两极室间隔膜时测得的膜IR降与电流密度关系曲线.从图8中可知,随着电流密度的增大,膜IR降也逐渐增大.膜IR降从大到小的顺序是 Fe-SA/mCS 双极膜 > mSA/CuTAPc-CS 双极膜 > CuPc(COOH)₈-SA/mCS 双极膜 > CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS 双极膜,这一结果与图6测得的双极膜膜阻抗从大到小的顺序相一致.双极膜的IR降均随着电流密度的增大而增大.除了 Fe-SA/mCS 双极膜外,以酞菁衍生物系列改性的双极膜的IR降的上升速率均较为平缓.当电流密度高达 120 mA/cm²时, CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS 双极膜的IR降仅为 0.9 V,这表明以 CuPc(COOH)₈和 CuTAPc 改性双极膜阳膜层和阴膜层后,双极膜的IR降显著降低,这有利于提高电槽的工作效率.

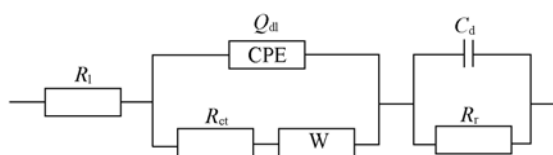


Fig. 7 Equivalent electrical circuit of AC impedance for BPM

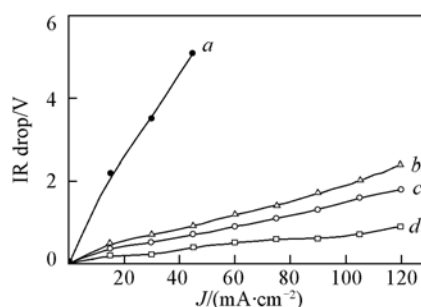


Fig. 8 Changes of IR drop of the BPMs with current density

a. Fe-SA/mCS BPM; b. mSA/CuTAPc-CS BPM, $w(\text{CuTAPc}) = 5.0\%$; c. CuPc(COOH)₈-SA/mCS BPM, $w[\text{CuPc(COOH)}_8] = 5.0\%$; d. CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS BPM, $w[\text{CuPc(COOH)}_8] = 5\%, w(\text{CuTAPc}) = 5\%$.

参 考 文 献

- [1] FU Rong-Qiang(傅荣强), XU Tong-Wen(徐铜文), YANG Wei-Hua(杨伟华). Membrane Science and Technology(膜科学与技术)[J], 2002, **22**(6): 42—47
- [2] Schaffner F., Pontaher P. Y., Sanchez V., et al.. Desalination[J], 2004, **170**(2): 113—121
- [3] Hsueh C. H., Peng Y. J., Wang C. C., et al.. J. Membr. Sci. [J], 2003, **219**(1): 1—13
- [4] Mafe S., Ramirez P., Alcaraz A., et al.. Handbook on Bipolar Membrane Technology[M], Enschede: Twente University Press, 2000: 49—78
- [5] Hao J. H., Chen C. X., Li L., et al.. J. Appl. Polym. Sci. [J], 2001, **80**(10): 1658—1663
- [6] Simons R.. Electrochim. Acta[J], 1986, **31**(9): 1175—1177
- [7] Simons R. G., Bay R.. High-performance Bipolar Membranes, US 5227040[P], 1993-7-13
- [8] MO Jian-Xiong(莫剑雄). Technology of Water Treatment(水处理技术)[J], 1998, **24**(4): 187—194
- [9] Chlanda F. P., Lan M. J.. Bipolar Membranes and Methods of Making Same, US 4766161[P], 1988-8-23
- [10] XUE Yan-Hong(薛艳红), XU Tong-Wen(徐铜文). Membrane Science and Technology(膜科学与技术)[J], 2008, **28**(3): 5—9
- [11] XU Cai-Xia(许彩霞), CHEN Ri-Yao(陈日耀), ZHENG Xi(郑曦), et al.. Chinese J. Appl. Chem. (应用化学)[J], 2008, **25**(3): 317—321
- [12] WANG Yan-Hong(王嫣红), MA Xiu-Ling(马秀玲), CHEN Ri-Yao(陈日耀), et al.. Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报)[J], 2008, **24**(6): 1041—1046
- [13] HUANG Zhen-Xia(黄振霞), HUANG Xue-Hong(黄雪红), CHEN Ri-Yao(陈日耀), et al.. Acta Chim. Sin. (化学学报)[J],

- 2007, **65**(21): 2466—2472
- [14] Braun A., Tchemiac T. C.. Ber. Dtsch. Chem. Ges. [J], 1907, **40**: 2709—2714
- [15] Mehmet K., Meryem N. U., Yara S.. Polyhedron [J], 2002, **21**(3): 255—263
- [16] SHEN Yong-Jia(沈永嘉). Synthesis and Application of Phthalocyanine(酞菁的合成与应用) [M], Beijing: Chemical Industry Press, 2002
- [17] Boston D. R., Bailar J. C.. Inorg. Chem. [J], 1972, **11**(7): 1578—1583
- [18] CONG Fang-Di(丛方地), DU Xi-Guang(杜锡光), ZHAO Bao-Zhong(赵宝中), *et al.*. Journal of Molecular Science(分子科学学报) [J], 2003, **19**(1): 26—32
- [19] Xu C. X., Chen R. Y., Zheng X., *et al.*. J. Membr. Sci. [J], 2008, **307**(2): 218—224
- [20] Yang J. M., Su W. Y., Leu T. L., *et al.*. J. Membr. Sci. [J], 2004, **236**(1/2): 39—51
- [21] WANG Fang(王方). Ion Exchange Application Technology(离子交换应用技术) [M], Beijing: Beijing Science and Technology Press, 1990
- [22] 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) [M], Beijing: Chemical Industry Press, 1986
- [23] Guibal E., Milot C., Roussy J.. Water Environ. Res. [J], 1999, **71**(1): 10—17
- [24] CHEN Ni-Na(陈妮娜), CHEN Ri-Yao(陈日耀), ZHENG Xi(郑曦), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2008, **29**(3): 578—584
- [25] Lee Y. M., Shin E. M., Noh S. T.. Die Angewandte Makromolekulare Chemie [J], 1991, **192**(1): 169—181

Preparation and Characterization of CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS Bipolar Membrane

CHEN Ri-Yao¹, CHEN Zhen^{1,2*}, ZHENG Xi¹, CHEN Xiao¹,
NI Shi-Mao¹, YOU Chun-Man¹

(1. College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China;

2. Chemistry Department of Fujian Ningde Teachers College, Ningde 352100, China)

Abstract The sodium alginate(SA) cation layer and the chitosan(CS) anion layer were modified by copper octacarboxyphthalocyanine[CuPc(COOH)₈] and copper tetraaminophthalocyanine(CuTAPc) to prepare the CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS bipolar membranes (BPM). The ion exchange capacity and hydrogen ion transmigration rate of the CuPc(COOH)₈-SA cation exchange membrane, and the ion exchange capacity and hydroxide ion transmigration rate of the CuTAPc-CS anion exchange membrane were increased. The water splitting rate at the interlayer of the CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS BPM was promoted. In comparison with the Fe-SA/mCS BPM modified by Fe³⁺, the membrane impedance, IR drop and swelling degree of the CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS BPM all obviously decreased. The IR drop of the CuPc(COOH)₈-SA/CuTAPc-CS BPM was 0.9 V at a higher current density of 120 mA/cm².

Keywords Copper octacarboxyphthalocyanine; Copper tetraaminophthalocyanine; Sodium alginate; Chitosan; Bipolar membrane

(Ed.: V, I)