

文章编号: 1006-3471 (2006) 01-0035-005

改性壳聚糖质子交换膜在隔膜电解制备 FeO_4^{2-} 中的应用

钟淮真, 陈日耀, 郑曦, 陈震*

(福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘要: 由壳聚糖, 经 2% H_2SO_4 交联处理、1% H_2SO_4 掺杂制备壳聚糖质子交换膜. 膜特性 (如溶胀率、交换容量、渗透性、电解隔膜等) 测试表明, 该壳聚糖膜可适用于隔膜电解制备高铁酸盐. 与 Nafion 膜相比, 具有工艺简便, 价格便宜等优点.

关键词: 改性壳聚糖; FeO_4^{2-} ; 质子交换膜; 电解

中图分类号: O 614. 24⁺ 2

文献标识码: A

高铁酸盐具有强氧化性, 其还原后生成的低价态的铁具有絮凝沉降作用, 是一种安全的水处理剂, 可用于杀灭藻类和细菌, 氧化降解水中的污染物等. 电解法是制备高铁酸盐的常用方法, 为了防止生成的高铁化物在阴极还原及在阳极区自行分解, 通常采用隔膜电解. 现今大多以 Nafion 膜作隔膜, 但价格昂贵, 工业化使用成本高, 本研究试图寻找可能替代 Nafion 膜的电解高铁酸盐隔膜.

域得到应用. 例如, Lee 和 Shin 等发现磷酸化的壳聚糖膜可用作醇水分离; 文献 [2] 等报道了膜的选择渗透性随壳聚糖与硫酸中和度的增加而增大.

除此之外, 壳聚糖也是一种阳离子聚合物电解质^[3], 可制作超滤膜、反渗透膜、渗透蒸发膜、渗析膜、气体分离膜、固定化酶膜、离子交换膜等. 壳聚糖分子含有 $-\text{NH}_2$ 基团, 在稀酸的作用下会被质子化, 故在稀 HAc 条件下溶解壳聚糖膜就很容易于水中发生如下反应而使膜溶解:



若将此膜改性并引进适当的基团, 以使质子化的 $-\text{NH}_3^+$ 通过静电吸引或其它作用力和被引入的基团紧密结合, 从而得到能够稳定存在于水或其它溶剂中的壳聚糖膜. 基于此, 本研究对壳聚糖膜进行改性, 并测试该膜的一些相关特性, 以及用于生产高铁酸盐电解槽隔膜的可行性.

1 实验部分

1.1 试剂仪器

脱乙酰度 90% 的壳聚糖、36% 醋酸、浓 H_2SO_4 、 NaOH 、 H_3PO_4 、硫酸亚铁铵、三氯化铬、重铬酸钾, 以上试剂均为分析纯; DF1720SB5A 型直流稳压电源 (宁波中策电子有限公司) 用于控制电解时电流密度; R408 红外分光光度计 (日本岛津) 测试膜

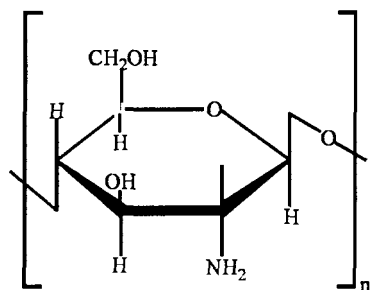


图 1 壳聚糖结构

Fig 1 Structure of the chitosan

壳聚糖 ((1, 4)-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖) 是一种亲水、生物相容性的、可生化降解的低毒性多糖, 它是甲壳素 (2-乙酰氨基-1, 4-葡萄糖) 脱乙酰的产物^[1]. 良好的成膜性能使其在许多膜分离领

收稿日期: 2005-06-05, 修订日期: 2005-06-27 * 通讯作者, Tel(86-591) 83445289; E-mail: zc1224@publ.fz.fj.cn

福建省发改委重点项目 (04FSD), 福建省教育厅 (04K026) 资助

的 R; XL30ESEM型扫描电子显微镜(荷兰)观察粒子形貌及厚度。

1.2 质子交换膜的制备^[4]

称取一定量的壳聚糖溶解在 1%的醋酸溶液配成浓度 1.5%的壳聚糖溶液,在玻璃板上流延成膜,室温晾干,记为 CS(Chitosan)膜。将 CS干膜浸入 4%的 NaOH 溶液,2 min后取出,去离子水洗净,再用 2%的 H₂SO₄浸渍中和,40 ℃ 烘干,此膜记为 MCS(Modified chitosan membrane)。使用之前须再浸入 1%的 H₂SO₄溶液中 5 min。

1.3 质子交换膜的物理特性

1) 溶胀率

将制得的壳聚糖膜浸在足量的去离子水中,室温下溶胀 24 h,取出,用滤纸吸去膜表面水分,称重,按下式计算溶胀率

$$SI = [(W_w - W_d) / W_d] \times 100\% \quad (2)$$

式中 W_w 为湿膜的质量(g), W_d 为干膜的质量(g)。

2) 交换容量

精确称取 1.5 g左右湿膜(即前测溶胀率的膜),置于 250 mL三角锥瓶中,加入 50 mL 1 mol/L NaCl溶液用以交换释出 H⁺,间断振荡使膜沉入溶液,放置过夜。以酚酞作指示剂,0.1 mol/L NaOH标准溶液滴定交换后 NaCl溶液的 H⁺含量,至粉红色为终点。按下式计算湿膜氢型交换容量:

$$\text{Exchange Capacity} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}}}{W_w} \text{ (mmol/g)} \quad (3)$$

式中,标准液溶液 NaOH浓度(C_{NaOH})以 mmol/mL表示, V_{NaOH} 为滴定时消耗的 NaOH体积(mL)。

1.4 实验电解槽

高铁酸盐制备采用改进的双阴极电解槽(如图 2所示),以平板低碳钢(牌号 Q235, C% 0.2%)作阳极, Pt电极为阴极, 14 mol/L的 NaOH溶液为电解液。图 2示出,该平板阳极的两面均被充分利用,这有利于提高电流效率。

1.5 质子交换膜的渗透性测试

按图 2装置,于阳极室盛 1 mol/L Na₂SO₄溶液,阴极室盛饱和的 NaOH 溶液。在不同的电流密度下测定从阴极室渗透入阳极室的 OH⁻浓度随时间的变化,OH⁻浓度用 HCl溶液滴定,酚酞作指示剂。

1.6 FeO₄²⁻的浓度测定

以 14 mol/L的 NaOH 溶液作电解液,槽温

30 ℃,在不同的电流密度下电解。预电解 60 min后,每隔 30 min取样一次,用亚铬酸盐法^[5]测定 FeO₄²⁻浓度。电解时阳极和阴极的主反应如式(4)和式(5),阳极主要副反应如式(6)所示。

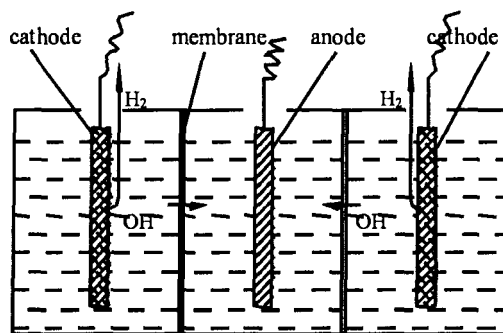
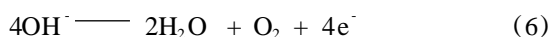
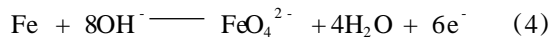


图 2 电解制备高铁酸盐双阴极槽

Fig 2 Sketch map of the bicathode electro bath for the preparation of ferrate

2 结果与讨论

2.1 物理特性

由于壳聚糖和改性壳聚糖亲水基团对水的吸附,导致凝胶具有溶胀性,但因两者内部结构和基团的不同又将导致凝胶的解离性质乃至膜的溶胀性发生相应的变化^[6]。实验显示,CS膜在水中会发生溶解,而经处理后的 MCS膜则可以在水中稳定存在,且能充分溶胀,溶胀率为 45.9%。表 1 列出改性壳聚糖膜的某些物理特性及其与 CS和 Nafion膜的比较。

表 1 MCS膜和 CS Nafion膜的物理特性比较

Tab 1 Comparison of the physical properties between the MCS and CS, Nafion membrane

Physical properties	CS	MCS	Nafion
Swelling index/%	-	46	27 ^[7]
Exchange capacity/mmol · L ⁻¹	0.25	1.81	1.91 ^[4]

交换容量测试表明:改性后的膜含有更多酸性基团,从而表现出更强的离子交换能力。这可能是由于壳聚糖膜经 H₂SO₄中和,在膜内引进了更多质子的结果。其质子化过程如图 3示意^[8]。

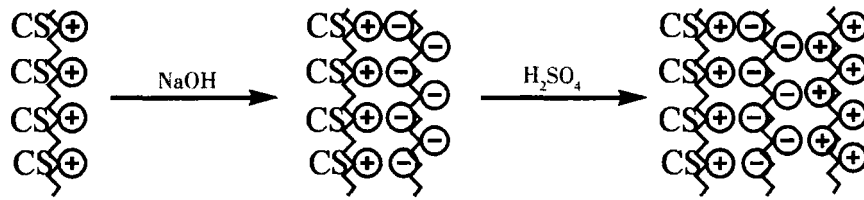


图 3 改性壳聚糖膜质子化过程

Fig 3 Mechanism of protonation for the modified chitosan membrane

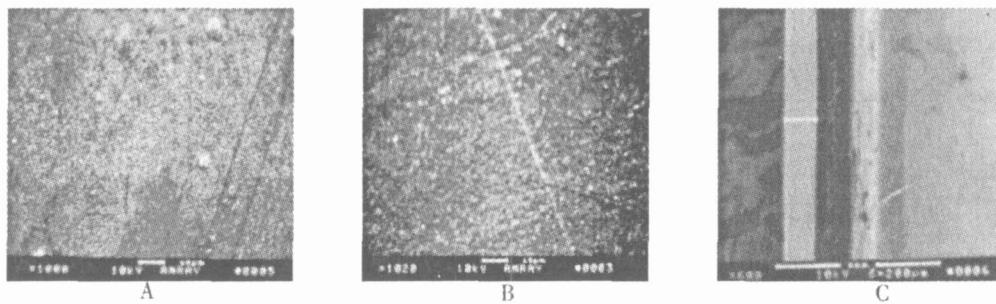
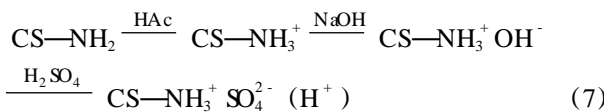


图 4 CS膜 (A)和 MCS膜 (B)的扫描电镜照片

Fig 4 TEM images of the chitosan membrane (CS) and modified chitosan membrane (MCS)

图 3 过程可表示为^[6]:



2.2 SEM 扫描

图 4 扫描电镜 (A、B) 显示: 无论 CS 膜, 或者 MCS 膜, 两者形态虽稍有差异, 但膜的表面都平整光滑, 均一, 无针孔. 膜的厚度 (C) 在 200 ~ 240 μm 之间, 平均厚度为 220 μm .

2.3 FTIR 测试^[9-10]

图 5 示出 CS 膜和 MCS 膜的红外光谱分析结果. 如图: 1 552 cm^{-1} 为 (N—H) 的吸收峰, 1 409 cm^{-1} 为 C—N 的吸收峰, 1 152 cm^{-1} 和 898 cm^{-1} 为糖苷键特征吸收峰, 1 072 cm^{-1} 和 1 026 cm^{-1} 为壳聚糖的仲羟基与伯羟基 C—O 伸缩振动吸收峰. 由表 2 可知, 含 2% 交联以及由 1% H_2SO_4 掺杂改性的壳聚糖膜除了具有壳聚糖本身的特征吸收峰外, 在 1 301. 0 cm^{-1} 、828. 3 cm^{-1} 处还出现微弱的一 SO_3 特征吸收峰.

2.4 离子渗透特性

1) 离子渗透机理

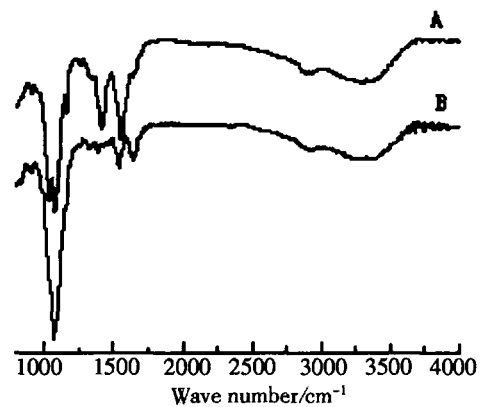


图 5 CS膜 (A)和 MCS膜 (B)的红外光谱

Fig 5 IR spectra of the CS(A) and MCS membrane (B)

电解制备高铁酸盐的技术关键是要防止生成的 FeO_4^{2-} 在阳极自行分解或在阴极还原. 质子交换膜会阻止 FeO_4^{2-} 向阴极扩散; 但一些阴离子如 OH^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 F^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等则会从阴极透过交换膜到达阳极^[11], 透入阳极室的 OH^- 及时补充了因 FeO_4^{2-} 生成时而消耗的 OH^- , 同时还起着阴阳两极间的离子导电作用^[12-13].

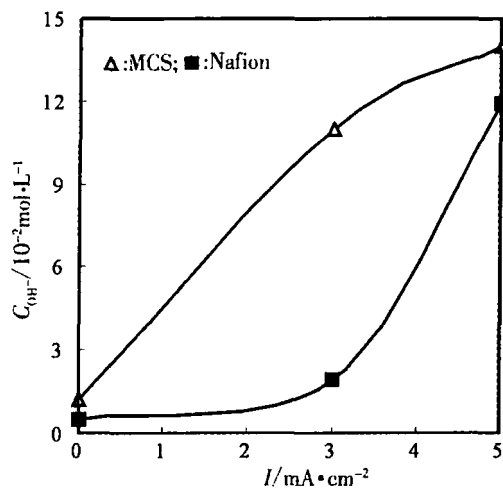
表 2 CS、MCS膜红外分析比较

Tab 2 Comparison of the IR between CS and MCS membrane

CS/cm ⁻¹	MCS/cm ⁻¹	Function groups
3294.8	3361.3	—NH, —OH
2918.4	2926.3	C—H
2875.0	-	C—H
1625.7	1634.3	—NHCOCH ₃ , C—O
1552.9	1528.8	(N—H)吸收
1409.4	1384.2	C—N
-	1301.0	—OSO ₃ , S=O
1072.2	1067.5	仲羟基 C—O
898.6	897.4	—D构型特征吸收
-	828.3	C—O—S

2) 渗透性测试

图 6 示出使用双阴极电解槽 (见图 2), 分别以 MCS 膜和 Nafion 膜作隔膜, 在不同电流密度下电解 2 h 后阳极室 OH⁻ 浓度随电流密度的变化. 如图可见: 从阴极室透过 MCS 或 Nafion 膜进入阳极室的 OH⁻ 浓度均随电流密度的增加迅速上升. 但在同一电解条件下, 前者 (MCS) 的 OH⁻ 渗透量明显比使用 Nafion 膜的大许多. 此表明作为离子交换膜, MCS 的选择性不如 Nafion 膜, 但对电合成 FeO₄²⁻ 体系, 由于伴随阳极 FeO₄²⁻ 的生成须消耗大量的 OH⁻, 而透过离子交换膜进入阳极室的 OH⁻ 正好弥补了这一损失. 据此, 既然 Nafion 膜可以作为电合成高铁酸盐的隔膜, 那么, 使用改性的

图 6 不同电流效率下 OH⁻ 的渗透率Fig 6 Transfer concentration of OH⁻ in different current densities

壳聚糖膜 (MCS) 也同样能够有效维持电解过程阳极室电解液始终处于强碱性的状态下, 从而保证 FeO₄²⁻ 电生成反应的进行.

3) 电生成 FeO₄²⁻

表 3 给出分别以 MCS 膜或 Nafion 膜作为隔膜, 低碳钢为阳极材料, 在槽温 30 ℃, 表观电流密度分别为 20 mA/cm² 和 40 mA/cm² 条件下, 电解 210 min 后于阳极室生成的 FeO₄²⁻ 的浓度. 如表, 两相对比, 其 FeO₄²⁻ 浓度彼此接近. 由此说明, MCS 膜也具有离子选择性透过的性能, 能有效地防止 FeO₄²⁻ 和 OH⁻ 向阴极扩散, 减少了高铁的损失.

表 3 不同隔膜电解后的 FeO₄²⁻ 浓度比较

Tab 3 Ferrate (VI) concentration depend on the different membranes after electrolyte

Current density / mA · cm ⁻²	MCS/mol · L ⁻¹	Nafion/mol · L ⁻¹
20	0.00239	0.00250
40	0.00612	0.00640

* Experimental condition: T = 30 ℃, 14mol/L NaOH electrolyte, mild steel as anode

3 结 论

1) 经 2% H₂SO₄ 交联处理、1% H₂SO₄ 掺杂处理的壳聚糖膜 (MCS) 是一种质子交换膜, 具有一定的机械强度和离子选择性透过的性质.

2) 以 MCS 作电解合成高铁酸盐的阴阳极隔膜, 能及时补充阳极室中 OH⁻ 的消耗, 并有效防止 FeO₄²⁻ 扩散到阴极进而被还原的损失.

参考文献 (References):

- [1] ZHEN Qiu-yang, BAO Zhen-song Effects of surfactant and acid type on preparation of chitosan microcapsules [J]. China Particuology, 2004, 2 (2): 70 ~ 75.
- [2] Hideto Matsuyama, Hideto Shishiraishi Effect of membrane preparation conditions on solute permeability in chitosan membrane [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73: 2715 ~ 2725.
- [3] YNG Wan, Katherine A M. Creber Synthesis, characterization and ionic conductive properties of phosphorylated chitosan membranes macromol [J]. Chem.

- Phys, 2003, 204: 850 ~ 858
- [4] Nelsen L, Cross R A, Vigen M A, et al Synthetic thromboresistant surfaces from sulfonated polyelectrolyte complexes[J]. Surgery, 1970, 67: 826 ~ 830
- [5] Schreyer J M, Thompson G W, Ockeman L. Oxidation of chromium (III) with potassium ferrate (VI) [J]. Anal Chem., 1950, 22 (11): 1426 ~ 1427.
- [6] WANG Xiao-ping (王筱平), YU Zhao-xiang (余兆祥). Preparation and properties of chitosan/pectin polyelectrolyte complex [J]. Chemical World, 2002, 261 ~ 263 (5): 235 ~ 271.
- [7] LU Fu-qiang (刘富强), XING Dan-min (邢丹敏), et al Nafion/PtFE composite membrane for PEMFC [J]. Electrochemistry, 2002, 8 (1): 86 ~ 92
- [8] Tiekka B, Van F, Ackem L, et al Ultrathin self-assembled polyelectrolyte multilayer membranes [J]. Phys J. E, 2001, 5: 29 ~ 39.
- [9] Byun H S, Burford R P, et al Sulfonation of cross-linked asymmetric membranes based on polystyrene and divinylbenzene [J]. Applied Polymer Science, 1994, 52: 825 ~ 835.
- [10] Mokriani A, Acosta J L. New ion conducting systems based on star branched block copolymer [J]. Polymer, 2001, 42: 8817 ~ 8824.
- [11] Unnikrishnan E K, Kumar S D. Permeation of inorganic anions through nafion ionomer membrane [J]. Membrane Sci, 1997, 125: 269.
- [12] CHEN Zhen, Okumi Z, Takehara Z I Application of the SPE method to organic electrochemistry XII -lead dioxide as a mediator for electro-oxidation of cinnamyl alcohol on Pt-nafion [J]. Bull Chem. Soc Jpn, 1991, 64: 1261.
- [13] CHEN Zhen, Mizoe T, Okumi Z, et al Application of the SPE method to organic electrochemistry XI -influence of the solvent on electro-oxidation of cinnamyl alcohol on Pt-nafion [J]. Bull Chem. Soc Jpn, 1991, 64: 537.

Electro-generated FeO_4^{2-} Using Modified Chitosan Cation Exchange Membrane

ZHONG Huai-zhen, CHEN Ri-yao, ZHENG Xi, CHEN Zhen*

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

Abstract: The chitosan cation membrane was prepared by crosslinked 2% and doped with 1% H_2SO_4 . The products were marked as MCS. The physical properties and the ion exchange capacity of MCS were studied. Compared to the non-modified membrane, it was found that chemical modifications contributed to improving ion exchange capacity from 0.25 to 2.09 meq/g. Results was also suggested that the MCS can be used as a separator when producing sodium ferrate flocculent using electrochemical process.

Key words: Chitosan, Modification, Cation exchange membrane, Electrolyte