

载铁催化水解离中间层及双极膜性能研究

杨 蕊, 范云双*, 吴秀翠, 王 杰

(天津工业大学 环境科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 研究了埃洛石纳米管(HNTs)和含铁化合物在双极膜(BPM)界面层中对水解离的影响. 采用流延法将 FeCl_3 掺杂的改性埃洛石纳米管(FeCl_3 -HNTs)作为中间层进行双极膜的制备, 并与空白双极膜、HNTs-BPM 及商业双极膜进行对比, 探究不同双极膜的性能. 通过 FTIR、XPS、SEM 和 EDS 等表征研究了中间层材料的化学组成和结构; 通过 $I\sim V$ 曲线、EIS、稳定性和产酸碱情况对双极膜进行性能测试. 结果表明, 与空白样品相比, 在电流密度为 50 mA/cm^2 条件下, FeCl_3 -HNTs-BPM 的跨膜电压降低了 46%, 180 min 后 H^+ 和 OH^- 浓度分别达到 0.215 mol/L 和 0.225 mol/L , 电流效率为 81.2%, 能耗为 $3.36\text{ kW}\cdot\text{h/kg}$; 在 24 h 的监测下双极膜的电压变化幅度较小(1.16 V 到 1.25 V), 具有良好的电压稳定性, 且未出现分层现象, 表明 FeCl_3 -HNTs 作为中间层制备的双极膜有良好的应用前景.

关键词: 双极膜; 埃洛石纳米管; 水解离; 金属离子

中图分类号: TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)01-0058-12

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.01.007

双极膜是一种新型离子交换膜, 它通常由阳离子交换层、中间层和阴离子交换层组成^[1-2]. 在反向电场作用下, 中间层的水快速解离生成 H^+ 和 OH^- , 分别通过阳离子交换膜、阴离子交换膜进入酸、碱室^[3-4], 所以中间层的结构与性能对双极膜至关重要, 改性中间层成为研究的热点. 目前中间层加入的催化剂主要有: (1) 无机金属化合物, 包括 AgCl 、 FeCl_3 、 RuCl_3 、金属醇盐等, 如 Ge 等^[5] 利用 FeCl_3 与聚乙烯亚胺反应形成胺-铁络合物抑制 Fe^{3+} 泄漏, 实现了有机聚合物与金属离子协同催化, 促进水解离; Celik 等^[6] 研究了 FeCl_3 作为水解离催化剂对 BPM 形态和性能的影响, 发现基于 FeCl_3 的 BPM 阻力最低, 可低至 $1.02\text{ }\Omega/\text{cm}^2$; 郭嘉^[7] 采用喷涂法制备出中间层负载 FeCl_3/NaA 分子筛复合物的 BPM, 当电流密度为 100 mA/cm^2

时, 具有最低的跨膜电压(1.065 V); (2) 有机高分子材料, 包括聚乙烯醇、聚乙二醇、聚苯胺等, Eswar 等^[8] 研究了 2,6-吡啶-二羧酸作为中间层对 BPM 水解离性能的影响, 发现跨膜电压降低至 0.7 V 且膜结构具有良好的稳定性; Li 等^[9] 通过原位生长的方法将聚苯胺负载到中间层, 所制备的双极膜表现出良好的性能, 电流密度为 1000 A/m^2 时跨膜电压为 1.87 V , 能耗为 $1.05\text{ kW}\cdot\text{h/kg}$; (3) 新型材料, 包括有机金属框架、氧化石墨烯等. 综上所述, 在双极膜中间层添加催化物质对提高其性能有良好的作用.

HNTs 属于高岭土类黏土矿物, 具有两层 1:1 型结构, 是一种天然无机硅铝酸盐^[10-12], 表面含有一 OH 官能团, 使其具有优异的亲水性^[13], 在催化领域也有着非常广泛的应用, 不仅可以直接作为催

收稿日期: 2024-08-30; 修改稿收到日期: 2024-12-16

第一作者简介: 杨 蕊(2000-), 女, 河北衡水人, 硕士生, 研究方向为双极膜的制备与性能研究. * 通讯作者, E-mail: fan_yunshuang@126.com

引用本文: 杨 蕊, 范云双, 吴秀翠, 等. 载铁催化水解离中间层及双极膜性能研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(1): 58-69.

Citation: Yang R, Fan Y S, Wu X C, *et al.* Iron-carrying catalytic hydrolysis dissociation interlayer and bipolar membrane performance study[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(1): 58-69.

化剂催化某些化学反应,还可以作为纳米催化剂的良好载体,与催化剂协同作用提高催化性能^[14-15]. 铁离子能提供质子化和去质子化的活性位点,在催化水解离方面是有效的,将其负载至中间层可提高该处的水解离效率^[16-17]. 由于缺乏化学连接,未经处理的 HNTs 对金属颗粒的黏附力非常低,导致催化剂颗粒在反应过程中很容易从支撑表面浸出^[18-20]. 为了使 HNTs 具有负载铁离子的能力,选择多巴胺对 HNTs 进行修饰,功能化的 HNTs 有效增加了金属颗粒的负载量,改善金属颗粒与载体之间的附着力,从而提高催化性能^[21].

本研究使用多巴胺改性的 HNTs 作为载体,负载 FeCl₃ 作为中间层材料制备双极膜 (FeCl₃ - HNTs-BPM), 并与单独 HNTs 材料制备的双极膜 (HNTs-BPM)、空白双极膜 (未加中间层材料) 及德国 FUMATECH 公司的商业 Fumasep FBM 双

极膜进行对比,探究所制备双极膜的性能.

1 实验部分

1.1 材料与试剂

埃洛石纳米管,广东暨纳新材料科技有限公司;六水合三氯化铁,北京伊诺凯科技有限公司;氯化钠、盐酸、无水碳酸钠、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF),天津风船化学试剂科技有限公司;无水乙醇、甲醇、无水硫酸钠,天津市科密欧化学试剂有限公司. 实验中所使用的阳离子交换膜为磺酸化聚苯醚,购于山东天维膜技术有限公司;阴离子交换膜为自制的季铵化聚苯醚. 电化学性能测试中,搭配双极膜作为电渗析隔膜使用的阴离子交换膜 (FUJI-TYPE 12 AEM) 和阳离子交换膜 (FUJI-TYPE 12 CEM) 来源于日本富士公司,质子交换膜 (Nafion117) 来源于美国杜邦公司,性能参数如表 1 所示.

表 1 膜性能参数

Table 1 The performance parameters of membrane					
膜类型	含水率/%	溶胀度/%	IEC/(meq·g ⁻¹)	电导率/(mS·cm ⁻¹)	迁移数
阳膜	20~30	25~40	1.16	24.7	≥0.97
阴膜	30~40	30~50	2.10	31.0	≥0.98
FUJI-TYPE 12 AEM	30~40	30~50	1.1	—	—
FUJI-TYPE 12 CEM	20~30	25~40	1.0	—	—
Nafion117	32~43	40~50	0.89	—	—

1.2 双极膜的制备

1.2.1 阴离子交换膜液的制备

在三颈圆底烧瓶中依次加入 6 g 聚苯醚和 60 mL 氯苯溶液,等完全溶解后,继续加入 0.25 g 偶氮二异丁腈和 9.8 g N-溴代丁二酰亚胺. 在 N₂ 气氛下,使用冷凝管进行冷凝回流,并加热至 135 ℃,反应 4 h. 反应完成后,将其倒入乙醇溶剂中,产物会在溶剂中析出,将产物剪碎干燥. 将干燥

的产物再次溶解到氯仿溶剂中,除去不溶杂质,再次用乙醇溶剂析出、洗涤,并烘干产物,得到溴代聚苯醚 (BPPO). 将 0.3 g BPPO 溶解在 NMP 溶液中,加入三甲胺,60 ℃ 反应 12 h,得到季铵化聚苯醚 (QPPO)^[22],合成过程如图 1 所示. 取 1 g 制备好的 QPPO,加入到甲醇和 DMF 的混合溶液中 (质量分数 QPPO 5%,DMF 15%,甲醇 80%),搅拌所得到的溶液即为阴离子交换膜液.

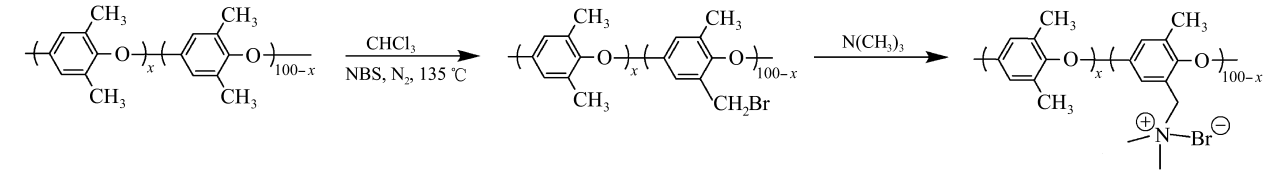


图 1 季铵化聚苯醚的合成过程

Fig. 1 The synthesis process of QPPO

1.2.2 中间层材料的制备

PDA@HNTs: 采用文献[23-24]方法制备了 0.01 mol/L 的 Tris-HCl 缓冲溶液,将 0.1 g 多巴胺加入到 100 mL Tris-HCl 缓冲溶液中,超声

30 min,继续加入 0.5 g HNTs,搅拌后离心得到沉淀,并用去离子水多次离心洗涤以除去附着在埃洛石表面的聚多巴胺,将沉淀部分放入烘箱中进行干燥处理,得到 PDA@HNTs. 聚多巴胺和埃洛石纳

米管的反应如图 2 所示,PDA 中邻苯二酚的 O—H 为 H 供体与 HNTs 的 Si—O—Si 的 O 原子为 H 受

体形成分子间氢键;PDA 中邻苯二酚的一 OH 与 HNTs 的 Al—OH 脱水络合形成 R—O—R.

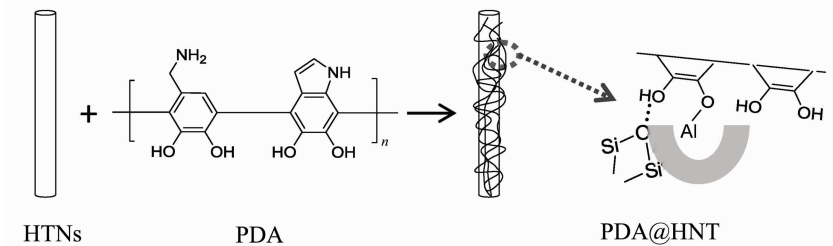


图 2 PDA@HNTs 的制备过程

Fig. 2 The preparation process of PDA@HNTs

FeCl_3 -HNTs:称取一定量的三氯化铁溶解在去离子水中,配置浓度为 0.15 mol/L 的 FeCl_3 溶液,将 PDA@HNTs 粉末加入到 FeCl_3 溶液中,离心得到 FeCl_3 -HNTs.

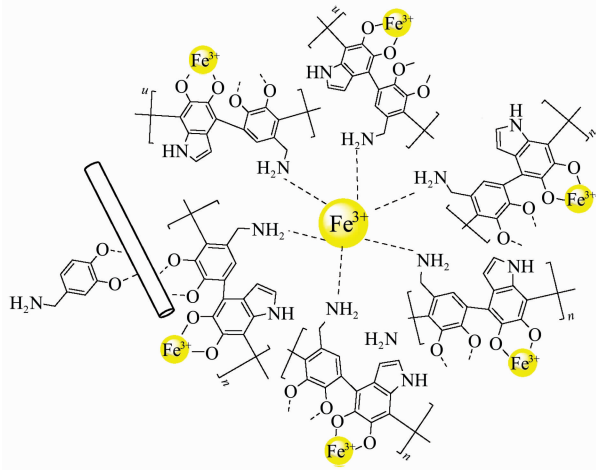


图 3 FeCl_3 -HNTs 结构示意图

Fig. 3 The structure of FeCl_3 -HNTs

1.2.3 双极膜的制备

分别称取 0.1 g HNTs、 FeCl_3 -HNTs 粉末于乙醇中制备中间层溶液,将阳膜裁剪为 3 cm×3 cm 大小,以此作为基膜,将其平铺于玻璃板上,用胶头滴管将上述制备的 3 种中间层溶液流延至阳膜上,在 60 ℃ 条件下干燥,继续流延一定量的阴离子交换膜液于中间层,在 60 ℃ 条件下干燥即可得到双极膜,为比较双极膜性能,将未流延中间层溶液的双极膜(直接在阳膜上流延阴离子铸膜液)作为空白对照.

1.3 双极膜的表征及性能测试

1.3.1 表征

采用赛默飞世尔科技公司的傅里叶变换红外光谱仪(型号:Nicolet iS50)对中间层材料进行特征官

能团的表征;使用美国 Thermo Fisher 公司的 X 射线光电子能谱仪(型号:NEXSA)对制备的中间层材料的元素进行表征;采用德国 KRUSS 公司的全自动接触角测量仪(型号:DSA30S)对双极膜中间层进行亲水性测试;扫描电子显微镜(捷克 TESCANA MIRA LMS)观察中间层材料的形貌;能量色谱仪(EDS)与 SEM 联用,对双极膜断面形貌以及中间层元素进行扫描分析.

1.3.2 性能测试

(1) $I \sim V$ 曲线测试

将制备的双极膜固定于隔室中间,在 0~200 mA/cm² 电流密度范围内进行测试.双极膜酸碱室加入 1 mol/L 的 NaCl 溶液,阴阳极室加入 1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液作为电解液,采用两张商业 Nafion117 膜将电极室与酸碱室隔开.将电化学工作站与隔室连接,通过一对钛镀钉电极为其提供电流,两个氯化银电极收集测试样品的电化学信号.

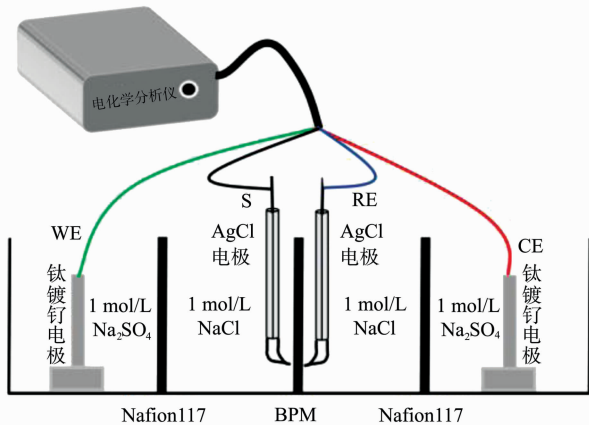


图 4 双极膜电化学测试装置图

Fig. 4 The electrochemical test setup diagram of BPM

(2) 电化学阻抗谱测试

双极膜电化学阻抗谱的测试装置与 $I \sim V$ 曲线

相同,溶液体系也相同,选择IMP-A. C. Impedance 模式,先测出双极膜的开路电压,将扫描频率范围设置为 $10^5 \sim 10^{-2}$,将得到的数据导入 Zview 软件,选择合适的等效电路图对数据进行拟合. 在反向偏压下,BPM 的催化界面层被认为几乎完全耗尽了可移动离子,导致形成耗尽区,根据拟合得出的等效电容可以得出界面层耗尽区的厚度(λ),由 Bode 图中的频率可以计算离子迁移出界面层所需要的时间(τ_{tr}). 计算公式如下:

$$\lambda = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A_{ef}}{C} \tag{1}$$

$$\tau_{tr} = \frac{1}{2\pi f_{max}} \tag{2}$$

式中: ϵ_0 是真空介电常数,为 8.854×10^{-12} F/m; ϵ_r 是样品介电常数,纯水为 80; A_{ef} 是有效接触面积; C 是 ZView 软件中的等效电容; f_{max} 是 Bode 图 y 轴最高点所对应的频率.

(3) 双极膜稳定性测试

采用计时电势法,在恒流模式下对双极膜跨膜电压进行监测,探究其随时间的变化情况. 本实验采用的装置与 $I \sim V$ 曲线装置相同,Autolab 程序设置为 Chrono potentionmetry 模式,测试电流密度为 50 mA/cm^2 ,电压间隔为 180 s,总测试时间为 24 h. 为了评价双极膜在强酸强碱条件下的稳定性,采用两隔室装置,将电解质溶液分别换成 1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液,监测 24 h 内双极膜两端跨膜电压的变化情况,装置如图 5 所示.

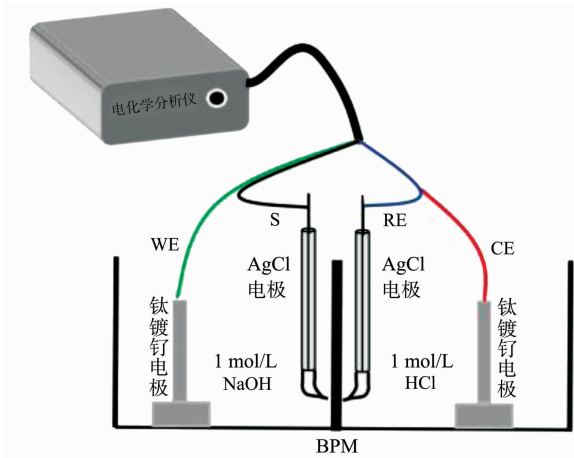


图 5 双极膜酸性、碱性体系下稳定性测试装置图
Fig. 5 Stability test device of BPM in acidic and alkaline systems

(4) 双极膜电渗析测试

采用自制 6 隔室装置进行双极膜电渗析测试,该装置采用 A-C-BP-A-C (AMX-CMX-BPM-AMX-CMX) 的膜堆结构,双极膜有效接触面积为 9 cm^2 ,隔室从左到右依次为极室、盐室、碱室、酸室、盐室、极室. 每个隔室中加入 200 mL 1 mol/L 的 Na_2SO_4 作为电解质溶液,整个实验过程中,电源提供稳定的恒定电流,电流密度为 50 mA/cm^2 (0.45 A),双极膜水解离产生的 OH^- 和 H^+ 分别通过阴阳离子交换膜进入相邻隔室中与 Na^+ 和 SO_4^{2-} 形成 NaOH 和 H_2SO_4 ,每隔 30 min 从酸碱室中移取 2 mL 溶液,计算产酸碱浓度,并记录此时的膜堆

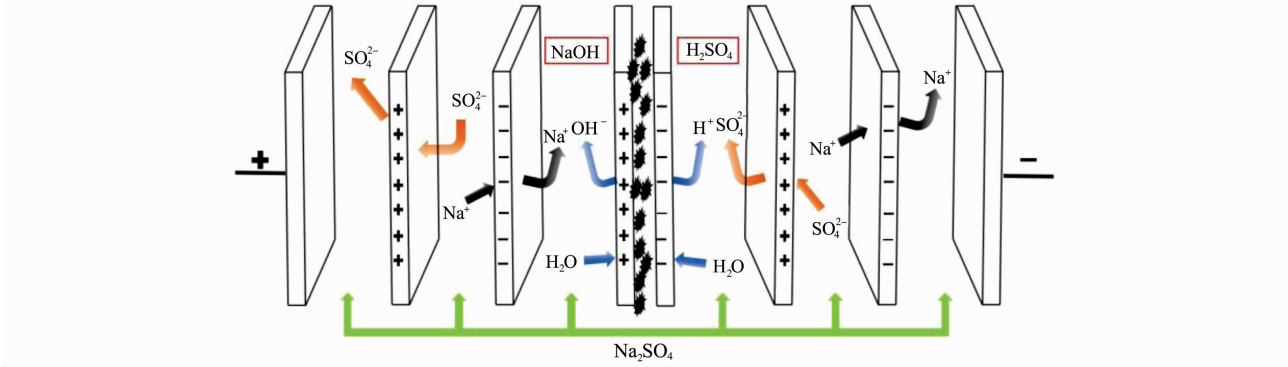


图 6 产酸碱装置示意图
Fig. 6 Schematic diagram of the acid and base production

电压,持续 3 h. 产酸碱浓度通过滴定法得出,分别采用 0.05 mol/L 的 HCl 和 Na_2CO_3 溶液滴定碱和酸,采用酚酞做指示剂. 通过计算双极膜产酸碱的电流效率(η)和电渗析能耗(E)评价双极膜性能,计算公式如下:

$$\eta = \frac{(C_t V_t - C_0 V_0) F}{N I t} \times 100\% \tag{3}$$

$$E = \int_0^t \frac{U_t I dt}{(C_t V_t - C_0 V_0) M} \tag{4}$$

式中: C_t 和 C_0 分别为 t 时刻和初始时刻酸室中 H^+

浓度, mol/L; V_t 和 V_0 分别为 t 时刻和初始时刻料液体积, L; F 为法拉第常数(96 485 C/mol); N 为重单元数($N=1$); I 为施加电流, A; t 为运行时间, s; U_t 为 t 时刻膜堆总电压, V; M 为 H_2SO_4 摩尔质量, g/mol.

2 结果与讨论

2.1 双极膜中间层材料的表征

采用红外光谱分析了改性前后中间层材料的化学物质, 结果如图 7 所示, 聚多巴胺改性后, 在 $3\,500\sim2\,900\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的峰, 为酚羟基、氨基和亚氨基的伸缩振动, 其中 $3\,300\text{ cm}^{-1}$ 处形成的宽峰是由于 PDA 中 $-OH$ 与 HNTs 中 $Si-O-Si$ 形成氢键缔结的作用, $2\,910\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为烷烃中 $C-H$ 伸缩振动, $1\,450\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为芳环上 $C=C$ 伸缩振动、 $1\,290\text{ cm}^{-1}$ 处的峰为 $C-O$ 伸缩振动及 $C-N$ 伸缩振动, 这些峰的出现表明 HNTs 的成功改性, 其中 908 cm^{-1} 处 $Al-OH$ 基团的 $-OH$ 弯曲振动峰减弱, 是由于 HNTs 中 $Al-OH$ 和芳环上的一 OH 脱水缩合导致的.

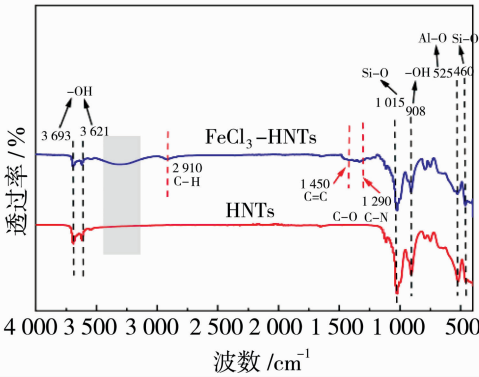
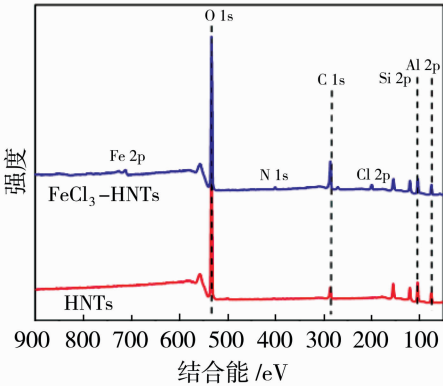
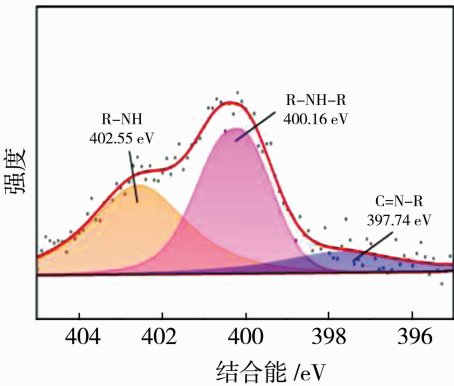


图 7 HNTs 及 $FeCl_3$ -HNTs 的红外光谱图
Fig. 7 Infrared spectrum of HNTs and $FeCl_3$ -HNTs

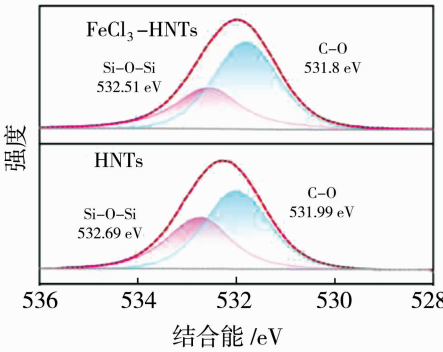
采用 X 射线光电子能谱分析了制备中间层材料的化学元素, 埃洛石纳米管中只含有 Al、Si、O 元素(C 元素为导电胶检出), $FeCl_3$ -HNTs 全谱图中有 Fe 元素的特征峰, N 元素来源于聚多巴胺, 证明中间层材料的改性成功. 图 8(b) 为 $FeCl_3$ -HNTs 的 N 1s 峰, 显示了 3 种不同键接结构的氮原子, 分别为 402.55 eV 处的氨基($R-NH_2$)、 400.16 eV 处的



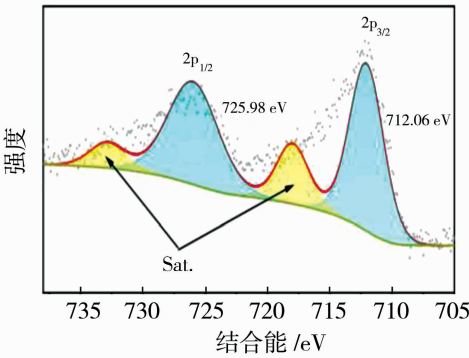
(a) HNTs、 $FeCl_3$ -HNTs 全谱图



(b) $FeCl_3$ -HNTs 的 N 1s 峰



(c) HNTs、 $FeCl_3$ -HNTs 的 O 1s 峰



(d) $FeCl_3$ -HNTs 的 Fe 2p 峰

图 8 HNTs 及 $FeCl_3$ -HNTs 的 X 射线光电子能谱

Fig. 8 X-ray photoelectron spectroscopy of HNTs and $FeCl_3$ -HNTs

取代氨(R—NH—R)和 3 97.74 eV 处的亚氨基(C=N—R),归因与 PDA 的形成.图 8(c)为 HNTs、FeCl₃-HNTs 的 O 1s 峰,相较于未改性的样品,FeCl₃-HNTs 中 C—O 的峰面积有所增加,这是由于聚多巴胺中酚羟基的作用.图 8(d)为 FeCl₃-HNTs 的 Fe 2p 峰,FeCl₃-HNTs 中 712.06 eV 和 725.98 eV 处特征衍射峰分别对应 Fe 2p_{3/2} 和 Fe 2p_{1/2},并且存在两个明显的卫星峰,进一步证明了 FeCl₃ 的存在.

分别对涂覆 HNTs、FeCl₃-HNTs 及未涂覆的阳膜进行表面形貌分析,由图 9 可以看出,原始阳膜的表面光滑平整,结合 EDS 能谱图和膜表面元素含量表发现原始阳膜只含有 C、O、S 元素,这是因为其

主要成分为磺酸型聚苯醚.加入 HNTs 后,呈现出中空、两端开口的管状结构,外壁光滑无负载,管长 1 000~2 000 nm,管外径 70~100 nm.EDS 分析可知主要由 O、Al、Si 元素组成,且 Al、Si 元素含量之比接近于 1:1,和 HNTs 的结构一致,S 元素未检测出来,说明中间层溶液将阳膜完全覆盖.由于 HNTs 表面为带有负电荷的硅铝酸盐,因此可以使铁复合物负载到其表面,图 9(c)是将 HNTs 中分别加入了 FeCl₃ 作为中间层溶液流延至阳膜的表面形貌图,可以看出 HNTs 表面不再光滑,管状物质周围可以明显观察到颗粒状结构,且由 EDS 图像发现这些颗粒大部分都是铁元素,即氯化铁颗粒,说明改性中间层的成功制备.

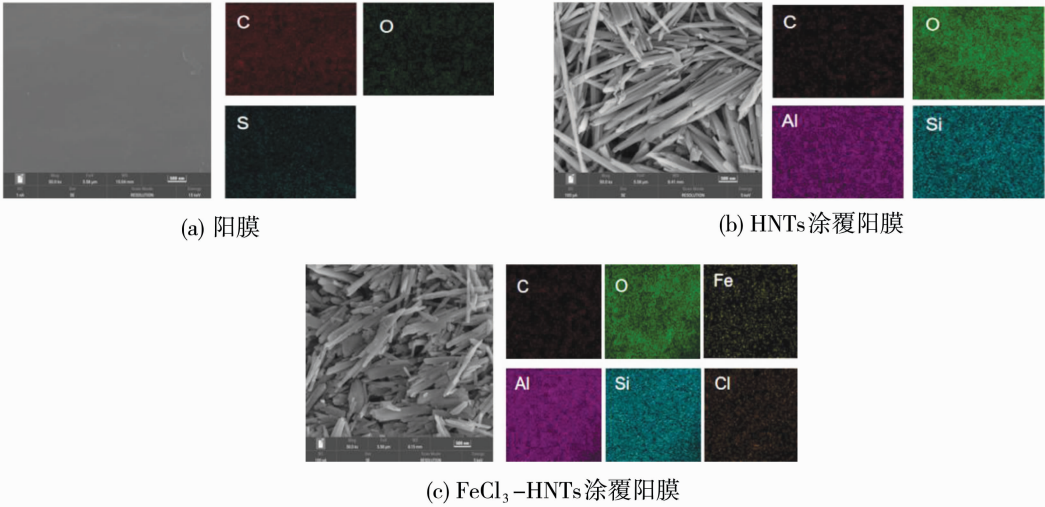


图 9 各种阳膜的表面 SEM 及 EDS 图

Fig. 9 SEM and EDS images of the surface of various CEM

表 2 膜表面元素含量表

Table 2 Membrane surface element content

元素	CEM	质量分数/%	
		HNTs CEM	FeCl ₃ -HNTs CEM
C	83.91	4.45	5.2
O	11.89	53.57	41.9
S	4.2	—	—
Al	—	20.68	23.1
Si	—	21.3	24.4
Fe	—	—	5

图 10 为不同中间层材料的接触角大小,可以看出空白膜的接触角最大,为 53.65°,加入埃洛石纳米管后接触角减小,这是因为埃洛石含有亲水性基团—OH,能够增强双极膜的亲水性,使接触角减

小;将埃洛石中加入含铁化合物其接触角进一步减少.

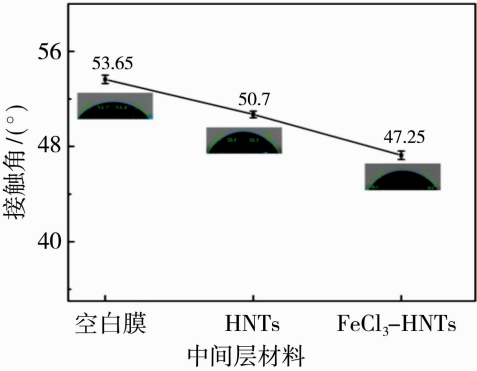


图 10 空白样,HNTs 及 FeCl₃-HNTs 接触角测试

Fig. 10 Contact angle test of blank sample, HNTs, FeCl₃-HNTs

2.2 双极膜断面分析

从双极膜断面图 11(a)中可以看出,未添加中间层的双极膜呈现出两层的结构,断面能谱显示 Br 元素主要集中在下层,可能是因为 BPPO 季胺化过程中,一Br 未完全反应,导致 QPPO 主链上残留的一Br 被检测到,说明此层为阴离子交换膜,上层特征元素为 S,来自于 SPPO 主链中的一 SO_3^- ,为阳离子交换膜.上下两层均含有 C、O 元素,由于 C、O 的堆叠,导致阴离子交换层中 N 元素未被检测出来.

加入 HNTs 的双极膜[图 11(b)]呈现出 3 层结构,两层阴阳膜之间包裹着中间层颗粒,EDS mapping 结果显示中间区域的元素主要为 Si、Al,由于 Al 和 Br 的峰在能谱上的位置相近,导致特征峰相互叠加,EDS 难以区分,但是 Si 元素的存在,也证明埃洛石纳米管的成功引入.图 11(c)是中间层加入 FeCl_3 制备的双极膜断面图,从能谱图中看出铁元素含量较少,中间层的存在增大了膜表面的粗糙度,使膜层之间的接触更加紧密.

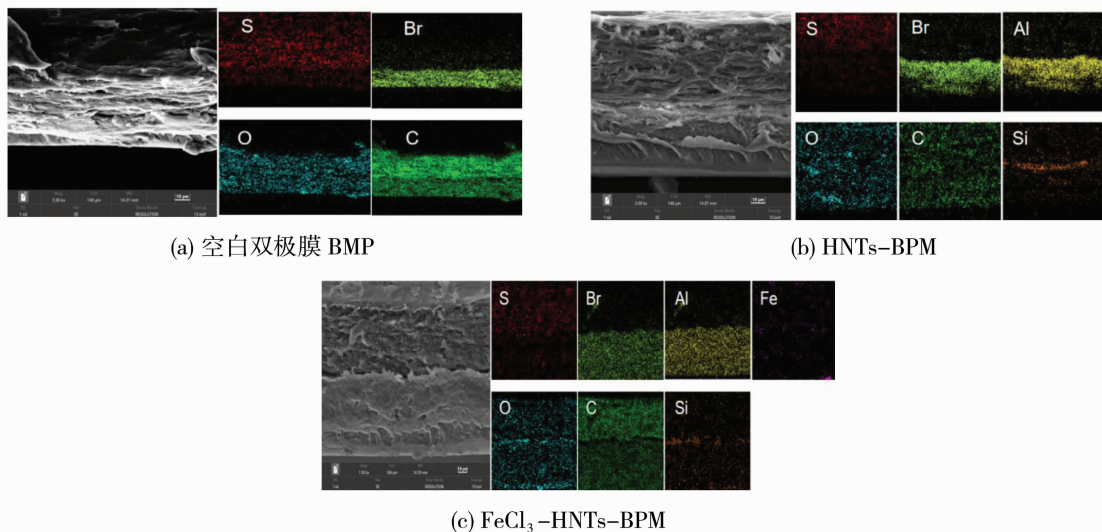


图 11 各种双极膜的断面 SEM 及 EDS 图

Fig. 11 SEM and EDS images of the cross-section of various BPM

2.3 双极膜电化学性能分析

双极膜跨膜电压是衡量双极膜性能的重要参数,图 12 是空白双极膜、HNTs-BPM、 FeCl_3 -HNTs-BPM 和商业双极膜的 $I \sim V$ 曲线结果及对 $I \sim V$ 曲线处理得到的 dU/dI 图.从 $I \sim V$ 曲线中可以看出,催化剂的引入降低了 BPM 的跨膜电压,在 50 mA/cm^2 的电流密度下,空白双极膜的跨膜电压为 2.15 V ,中间层加入 HNTs 后,跨膜电压有所降低,这是因为 HNTs 含有亲水性基团一OH,Xue 等^[25]实验证明亲水性是提高水解离的主要原因,所以 HNTs 的加入促进了双极膜水解离,降低了跨膜电压,但是相较于商业膜,HNTs-BPM 的跨膜电压还是比较高,当中间层为 FeCl_3 -HNTs 时测得双极膜的跨膜电压为 1.16 V ,低于商业膜的 1.21 V ,这是因为 Fe^{3+} 和 PDA 中的酚羟基、氨基可以作为水解离催化剂,发生质子-去质子化反应,使水解离的电阻变小,跨膜电压降低.

极限电流密度(I_{lim})也是表征双极膜性能的重要指标,在反向电场下,双极膜的 $I \sim V$ 曲线被划分为 3 个区域^[26],如图 12(a)所示: R_1 为同离子迁移区,是由于双极膜的阴阳膜层不完全的离子选择性导致的; R_2 为水解离区,是由于双极膜的水解离反应形成的; R_3 为水分子耗尽区,是由于双极膜界面层内水分子解离消耗速率远大于水分子扩散到界面层的速率,引发双极膜界面层干涸所形成.在 R_1 和 R_2 分界处有一个特殊电流点,被称为第一极限电流密度 I_{lim1} ,是双极膜发生水解离的起始电流,数值越小代表双极膜更易解离, I_{lim2} 与界面层缺水有关.图 12(c)是对 $I \sim V$ 曲线微分得到的,纵坐标最高点所对应的电流密度即为 I_{lim1} ,各种双极膜的 I_{lim1} 如表 2 所示,可以看出 FeCl_3 -HNTs 的 I_{lim1} 最小,为 6.81 mA/cm^2 ,说明催化层的加入加快了双极膜的水解离过程,没有出现 I_{lim2} ,说明双极膜亲水性良好.

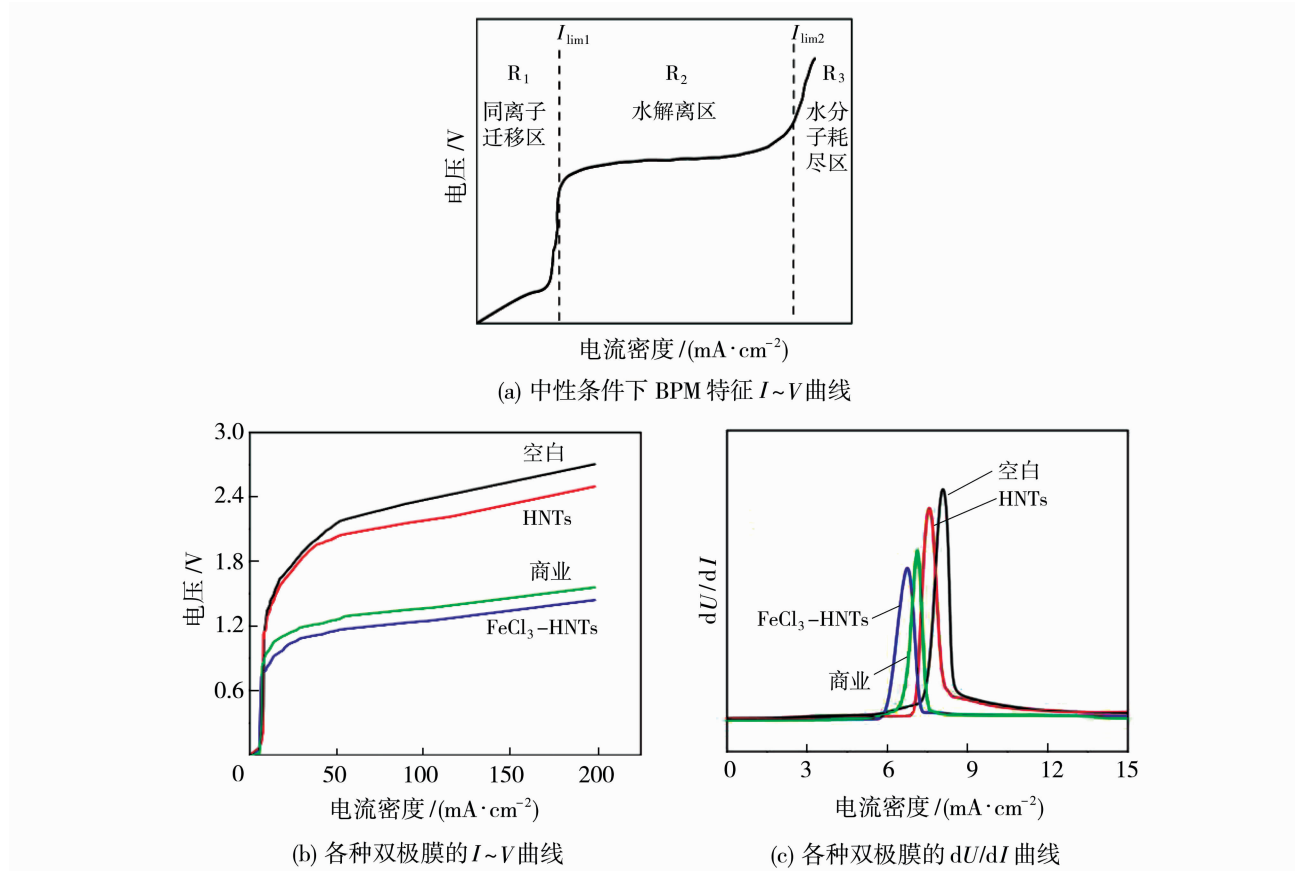


图 12 各种双极膜的 $I \sim V$ 曲线及 dU/dI 曲线
Fig. 12 $I \sim V$ curves and dU/dI curves of various BPM

表 3 双极膜在 50 mA/cm^2 下的跨膜电压及第一极限电流密度

Table 3 Transmembrane voltage and I_{lim1} of BPM at 50 mA/cm^2

膜类型	跨膜电压/V	$I_{\text{lim1}} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
空白 BPM	2.15	8.13
HNTs-BPM	2.04	7.98
FeCl_3 -HNTs-BPM	1.16	6.81
商业 BPM	1.21	7.32

为进一步研究不同中间层的加入对双极膜水解离性能的影响,对双极膜进行了电化学阻抗谱测试. 电化学阻抗拟合过程中使用的等效电路图由两部分串联组成,首先是一个欧姆电阻原件 R_1 ,接着是一个欧姆电阻原件 R_w 和恒相位原件 CPE 组成的并联电路. R_1 是未发生水解离时,双极膜阴阳层的总欧姆电阻,对应从零点到测试曲线与横坐标的第一个交点的值, R_w 代表发生水解离时,双极膜界面层的水解离电阻,对应半圆与横坐标两个交点之间的距离,半圆的半径越小,双极膜发生水解离反应的电

阻越低. 图 13 是将数据处理得到的 Nyquist 图及 Bode 图,可以看出加入 FeCl_3 -HNTs 催化剂的双极膜有最小的半径,发生水解离的电阻最低,与 $I \sim V$ 曲线分析一致. 通过计算得出的耗尽区厚度和离子迁移出界面层所需要的时间如表 3 所示,相较于商业双极膜, FeCl_3 -HNTs 耗尽区厚度和离子迁移出界面层所需要的时间都有所减小,分别为 15.17 nm 及 $19.3 \mu\text{s}$,这是因为中间层催化剂的作用,使产生的 H^+ 和 OH^- 的速率增加, H^+ 和 OH^- 的通量增大,补偿了阴/阳膜层中不平衡的固定电荷,使耗尽区收缩,厚度变小,离子迁移出界面层所需要的时间也就越小^[9].

双极膜的稳定性是决定其能否商业化的重要前提,从图 14(a)稳定性测试结果可以看出,在 24 h 的连续监测中,空白双极膜的跨膜电压上升幅度较大(由 2.15 V 增加到 2.34 V),是因为阴阳膜层之间缺少化学连接,在长时间的运行过程中容易出现分层现象,导致跨膜电压增大,稳定性降低. 在中间层中加入 HNTs,双极膜的稳定性有所增加,这是因为

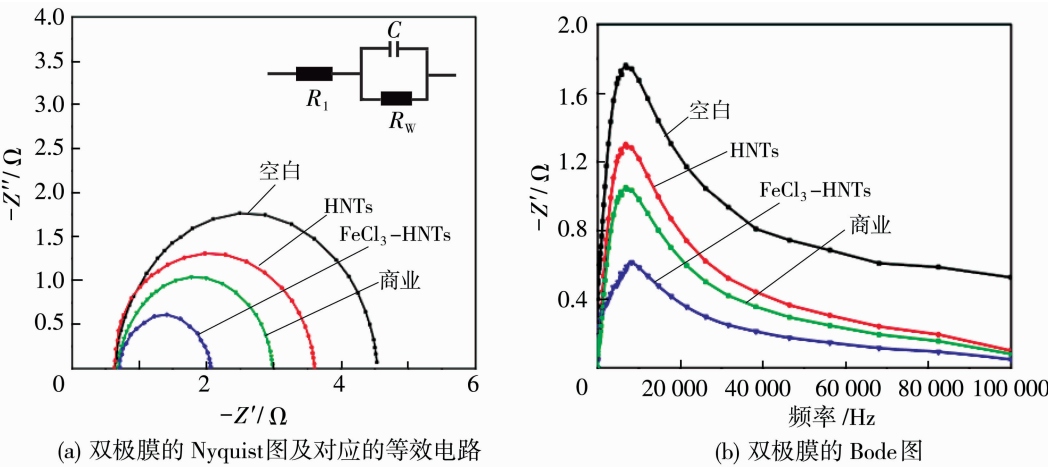


图 13 各种双极膜的 Nyquist 图及 Bode 图

Fig. 13 EIS Nyquist plots and Bode plots of various BPM

表 4 电化学阻抗谱拟合结果

Table 4 Electrochemical impedance spectrum fitting results

膜类型	R_1/Ω	R_w/Ω	C/F	λ/nm	F/Hz	$\tau_{tr}/\mu s$
空白 BPM	0.627	3.873	2×10^{-5}	31.9	4 976	32
HNTs-BPM	0.65	2.95	2.13×10^{-5}	29.9	6 182	23.4
FeCl ₃ -HNTs-BPM	0.71	1.35	4.2×10^{-5}	15.17	8 252	19.3
商业 BPM	0.69	2.3	3.25×10^{-5}	19.6	7 120	22.3

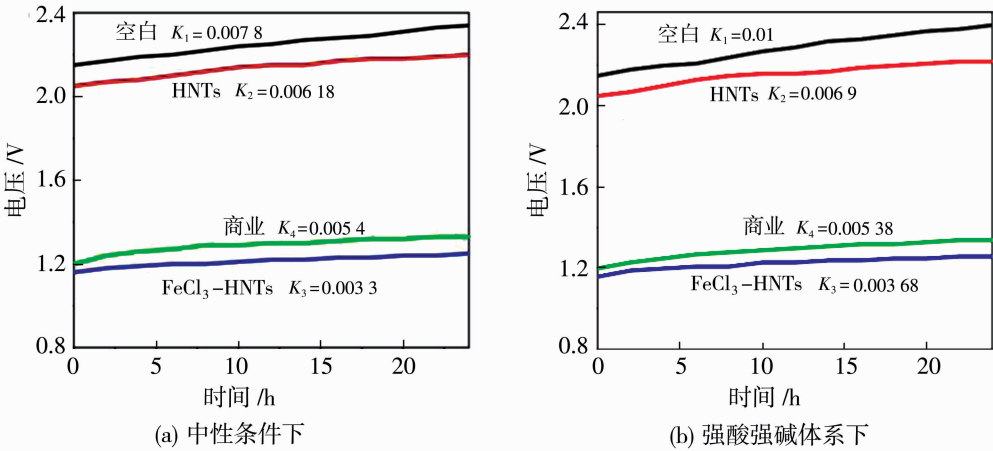


图 14 各种双极膜在 50 mA/cm² 及不同条件下的稳定性

Fig. 14 Stability of various BPM at 50 mA/cm² under different conditions

HNTs 外表面带负电, 可以与阴膜层产生静电引力, 含有的铝离子可以和阳膜上的磺酸基团反应, 增强了阴阳膜之间的结合. 采用 FeCl₃-HNTs 催化剂制备的双极膜比商用双极膜更加稳定, 说明加入的催化剂使阴阳膜之间更加紧密, 而且水解离催化剂能降低双极膜跨膜电压, 电化学稳定性提高. 跨膜电压发生微小变化可能是因为长时间的运行使膜层有所老化. 双极膜在强酸强碱体系中的稳定情况如图

14(b)所示, 对于 FeCl₃-HNTs-BPM, 跨膜电压在 24 h 时比在中性条件下仅升高 0.01 V, 随着时间的运行, 18 h 后跨膜电压基本趋于稳定, 且跨膜电压始终小于商业膜, 说明 FeCl₃-HNTs-BPM 在酸碱体系中有较好的稳定性.

2.4 双极膜电渗析性能分析

图 15 (a)、15 (b) 是双极膜在电流密度为 50 mA/cm² 条件下的产酸碱情况. 从测试结果中可

以看出,产酸碱浓度随着时间的增加不断增大,且产碱的浓度要高于相同条件下产酸浓度,这是因为 H^+ 的水合半径小,更容易发生同离子泄漏,通过阴离子交换膜迁移出酸室. 经过 3 h 的运行,中间层为 $\text{FeCl}_3\text{-HNTs}$ 的双极膜产酸、碱浓度 (H^+ : 0. 215 mol/L; OH^- : 0. 225 mol/L) 要高于另外 3 种双极膜的产酸、碱浓度,这是因为 FeCl_3 在中间层形成了高电荷物种,增加了中间层电场强度,同时增加了水解

离活性位点,促进了水解离. 从线性拟合结果中可以看出, $\text{FeCl}_3\text{-HNTs}$ 双极膜产酸碱稳定性良好,在 3 h 内能保持稳定增长,也证明了加入的催化剂能够稳定存在于双极膜中. 从图 15(c) 可以看出 $\text{FeCl}_3\text{-HNTs}$ 双极膜和商业膜有更高的电流密度和更低的能耗,自制 $\text{FeCl}_3\text{-HNTs}$ 双极膜比商业膜更有优势. 综上所述,水解离中间层的引入不仅提高了双极膜的产酸碱浓度而且能提高电流密度、降低能耗.

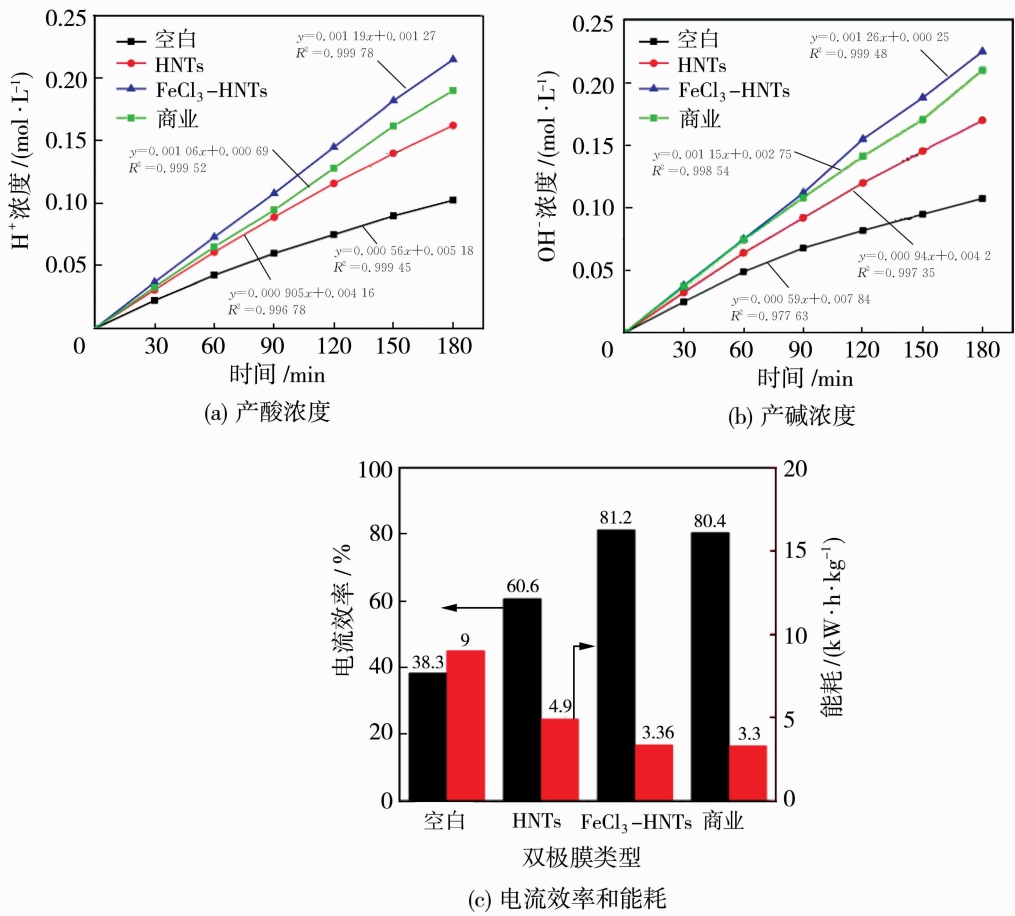


图 15 各种双极膜在 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 下的电渗析性能
Fig. 15 Electrodialysis performace of various BPM at $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$

3 结论

采用流延法分别制备了空白双极膜、HNTs-BPM 及 $\text{FeCl}_3\text{-HNTs-BPM}$,探究催化剂对水解离性能的影响. 所制备的中间层材料有良好的亲水性, HNTs 和 $\text{FeCl}_3\text{-HNTs}$ 的接触角分别为 50.7° 、 47.25° ,为水解离过程提供了良好的条件,在 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下, $\text{FeCl}_3\text{-HNTs-BPM}$ 具有最低的跨膜电压,为 1.16 V ,相较于空白双极膜,

$\text{FeCl}_3\text{-HNTs-BPM}$ 的耗尽区厚度和离子迁移出界面层所需要的时间都有较大程度的降低,分别为 15.17 nm 及 $19.3 \mu\text{s}$. $\text{FeCl}_3\text{-HNTs}$ 催化材料使得阴阳膜层之间结合更加紧密,在 24 h 的连续监测中,表现出比商业膜更好的稳定性(本文中没有关于稳定性的讨论),并且在 180 min 内可以连续稳定的产酸碱,产酸、碱浓度分别达到 0.215 mol/L 和 0.225 mol/L . 综合上述,含铁化合物负载改性埃洛石纳米管是提升双极膜水解离性能的有效途径.

参考文献:

- [1] Cheng G S, Zhao Y, Li W J, *et al.* Performance enhancement of bipolar membranes modified by Fe complex catalyst[J]. *J Membr Sci*, 2019, 589:117243.
- [2] 赵冬梅, 赵有璟, 王 敏. 双极膜水解离性能改进研究进展[J]. *材料导报*, 2024, 38(10): 31—39.
- [3] Bals J, Srink S, Sumbh R, *et al.* Tailoring the interface layer of the bipolar membrane[J]. *J Membr Sci*, 2010, 365(1/2): 389—398.
- [4] Song H B, Kng M S. Bipolar membranes containing iron-based catalysts for efficient water-splitting electro-dialysis[J]. *Membranes*, 2022, 12(12):1201.
- [5] Ge Z J, Shen M A, Ge L, *et al.* Beneficial use of a co-ordination complex as the junction catalyst in a bipolar membrane[J]. *Acs Appl Energy Mater*, 2020, 3(6): 5765—5773.
- [6] Celik A, Hasar H. Fabrication and implementation of extensively dense bipolar membrane using FeCl_3 as a junction catalyst[J]. *Polymer Bulletin*, 2022, 79(8): 6815—6825.
- [7] 郭 嘉. 负载型铁基催化水解离中间层及双极膜性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2021.
- [8] Eswar B, Manda P, Goel P, *et al.* Potential of dipicolinic acid as a water-dissociating catalyst in a bipolar membrane[J]. *ACS Appl Poly Mater*, 2021, 3(12): 6218—6229.
- [9] Li G, Shehz M A, Gwe Z J, *et al.* In-situ grown polyaniline catalytic interfacial layer improves water dissociation in bipolar membranes [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 275:119167.
- [10] Rao K M, Kumar A, Sunee M, *et al.* pH and near-infrared active; chitosan-coated halloysite nanotubes loaded with curcumin-Au hybrid nanoparticles for cancer drug delivery[J]. *Int J Biol Macromol*, 2018, 112: 119—125.
- [11] 陈翔宇, 刘明贤. 埃洛石环境矿物材料的制备及应用研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(10): 3230—3242.
- [12] 刘 成, 雷永林, 朱雪梅, 等. 负载缓蚀剂埃洛石纳米管/含硅聚氨酯复合涂层的防腐性能研究[J]. *现代化工*, 2024, 44(7): 169—174.
- [13] Zhang R, Liu Y, Li Y, *et al.* Preparation of polyvinylidene fluoride modified membrane by tannin and halloysite nanotubes for dyes and antibiotics removal [J]. *J Mater*, 2021, 56(17): 10218—10230.
- [14] Liu H L, Zhang L T, Li J, *et al.* Structure and mechanical properties of HNTs/SiBCN ceramic hybrid aerogels[J]. *Ceram Int*, 2021, 47(7): 9083—9089.
- [15] Massa M, Noto R, Riela S. Halloysite nanotubes: smart nanomaterials in catalysis[J]. *Catalysts*, 2022, 12(2):149.
- [16] Peng F Y, Peng S C, Huang C H, *et al.* Modifying bipolar membranes with palygorskite and FeCl_3 [J]. *J Membr Sci*, 2008, 322(1): 122—127.
- [17] Liu Y X, Chen J H, Chen R Y, *et al.* Effects of multi-walled carbon nanotubes on bipolar membrane properties[J]. *Mater Chem Phys*, 2018, 203: 259—265.
- [18] Liu Y, Guan H J, Zhang J, *et al.* Polydopamine-coated halloysite nanotubes supported AgPd nanoalloy: An efficient catalyst for hydrolysis of ammonia borane [J]. *Int J Hydrogen Energ*, 2018, 43(5): 2754—2762.
- [19] Chen Y F, Zhang Y T, Liu J D, *et al.* Preparation and antibacterial property of polyethersulfone ultrafiltration hybrid membrane containing halloysite nanotubes loaded with copper ions[J]. *Chem Eng J*, 2012, 210: 298—308.
- [20] Asadi N, Nader R, Mahda M. Doping of zinc cations in chemically modified halloysite nanotubes to improve protection function of an epoxy ester coating[J]. *Corros Sci*, 2019, 151: 69—80.
- [21] Sahin M, Demir S, Srhin N. Enhanced bioactive properties of halloysite nanotubes via polydopamine coating [J]. *Polymers*, 2022, 14(20):14346.
- [22] 刘 倩. 聚苯醚型阴离子交换膜的制备与性能研究[D]. 长春:长春工业大学, 2021.
- [23] 孙忠霄. 基于多巴胺自聚合的碳纤维表面改性研究[D]. 北京:北京化工大学, 2023.
- [24] Li S F, Zhang M L, Sun J, *et al.* Preparation and characterization of superior hydrophilic PVDF/DA membranes by the self-polymerization approach of dopamine[J]. *Front Chem*, 2023, 11:1162348.
- [25] Xue Y H, Fu R Q, Fu Y X, *et al.* Fundamental studies on the intermediate layer of a bipolar membrane — V. Effect of silver halide and its dope in gelatin on water dissociation at the interface of a bipolar membrane[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 298(1): 313—320.
- [26] Kumar M, Shahi V K. Heterogeneous-homogeneous composite bipolar membrane for the conversion of salt of homologous carboxylates into their corresponding acids and bases[J]. *J Membr Sci*, 2010, 349(1/2): 130—137.

Iron-carrying catalytic hydrolysis dissociation interlayer and bipolar membrane performance study

YANG Rui, FAN Yunshuang, WU Xiucui, WANG Jie

(School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjing 300387, China)

Abstract: The work in this paper examined the effect of halloysite nanotubes (HNTs) and iron metal compounds in the interface layer (IL) of the bipolar membrane (BPM) on water dissociation. The modified BPM was prepared by casting method with the HNTs and iron metal compounds (FeCl_3 -HNTs) fixed in the IL and compared with blank bipolar membrane, HNTs-BPM and commercial bipolar membrane to explore the performance of different BPM. The chemical composition and structure of the catalyst compounds were confirmed through FTIR, XPS, SEM and EDS. BPM were characterized by $I \sim V$ curve, EIS, stability and electrodialysis. The results indicated that the water dissociation voltage of FeCl_3 -HNTs was reduced by 46% compared with the blank sample, the H^+ and OH^- concentrations after 180 min were 0.215 mol/L, 0.225 mol/L, respectively at 50 mA/cm², the current efficiency was 81.2 % and the energy consumption was 3.36 kW · h/kg. The voltage change of BPM under 24 h monitoring is small (1.16 V to 1.25 V), with good voltage stability and no delamination phenomenon, indicating that FeCl_3 -HNTs as an intermediate layer have good prospects for application.

Key words: bipolar membrane; halloysite nanotube; hydrolysis; metal ions

(上接第 57 页) Research on poly(lactic acid) nanofiber membrane for respiratory monitoring and $\text{PM}_{0.3}$ filtration

ZHANG Chuanjiu¹, ZHU Guiying², ZHANG Yifan², Jiang Liang²,
LI Jiaqi³, WANG Cunmin³, LI Xinyu³, SONG Xinyi³,
ZHANG Mingming⁴, XU Huan²

(1. Shendong Coal Group Co., Ltd., CHN Group, Yulin 719315, China; 2. School of Materials

Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

3. School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

4. China Academy of Safety Science and Technology, Beijing 100012, China)

Abstract: An environmentally friendly nanofibrous membrane (NFM) with efficient respiratory protection performance was successfully prepared by coaxial electrospinning technique. The nanofibrous membrane used the PLA solution doped with dielectric zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) crystals as the shell layer, which enhanced the charge storage capacity and improved the inter-interfacial polarization effect of the nanofiber membrane. In addition, thanks to the structural design of the fiber morphology and the addition of ZIF-8, the nano-protruding structure formed on the fiber surface effectively alleviated the air resistance. The results showed that when the mass fraction of ZIF-8 in the shell solution was 4%, its surface potential and relative dielectric constant reached 3.9 kV and 1.64, respectively. At 32 L/min air flowrate, the removal efficiency of $\text{PM}_{0.3}$ reached 97.99%, with a pressure drop of only 52.6 Pa, enabling effective $\text{PM}_{0.3}$ filtration while keeping low air resistance. Additionally, the triboelectric nanogenerators composed of the prepared nanofibrous membrane was also able to realize the respiratory monitoring function. The unique design provided a new direction in the manufacture of high-performance air filters that combine respiratory protection and health monitoring functions.

Key words: polylactic acid nanofibers; electroactivity; air filtration; respiratory monitoring; $\text{PM}_{0.3}$