

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2026.15.005

UiO-66-SO₃H改性阳离子交换膜选择性增强机制

刘颖¹, 范可可¹, 李志猛², 李国金^{3,4}, 常素云⁵, 赵云峰⁶,
陈锋⁷, 张新波¹

(1. 天津城建大学环境与市政工程学院 水质科学与技术天津市重点实验室, 天津 300384; 2. 天津城建大学 控制与机械工程学院, 天津 300384; 3. 天津市政工程设计研究院总院有限公司, 天津 300392; 4. 天津市基础设施耐久性企业重点实验室, 天津 300042; 5. 天津市水利科学研究院, 天津 300061; 6. 国家管网集团北方管道有限责任公司, 河北 廊坊 065000; 7. 北华航天工业学院 建筑工程学院, 河北 廊坊 065000)

摘要: 电渗析海水淡化技术备受关注,其核心组件阳离子交换膜的性能至关重要。针对传统阳离子交换膜单价离子选择性差的问题,采用层层自组合法,以聚多巴胺(PDA)为黏附层,引入聚乙烯亚胺(PEI)与磺酸功能化金属有机框架(UiO-66-SO₃H)复合层,提出了PDA/PEI/UiO-66-SO₃H三重协同改性策略,制备了选择性阳离子交换膜。探究了改性膜的微观结构、表面性质及离子分离性能。结果表明,UiO-66-SO₃H纳米颗粒可稳定、高效地负载于膜表面,膜亲水性与离子交换容量显著提高,Na⁺/Mg²⁺单价选择性由2.12提升至32.83, Li⁺/Mg²⁺选择性由0.99提升至14.75,展现出优异单价离子筛分能力。该策略实现了尺寸筛分、静电吸引与离子水合特性调控的有效整合,三者协同增强机制是改性膜实现高单价选择性的关键。

关键词: 海水淡化; 电渗析; 阳离子交换膜; 单价选择性; UiO-66-SO₃H

中图分类号: TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2026)15-0030-08

Fabrication of UiO-66-SO₃H Modified Cation Exchange Membranes and Mechanism for Enhanced Ion Selectivity

Liu Ying¹, Fan Keke¹, Li Zhimeng², Li Guojin^{3,4}, Chang Suyun⁵,
Zhao Yunfeng⁶, Chen Feng⁷, Zhang Xinbo¹

(1. Tianjin Key Laboratory of Water Quality Science and Technology, School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. School of Control and Mechanical Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 3. Tianjin Municipal Engineering Design and Research Institute Co. Ltd., Tianjin 300392, China; 4. Tianjin Key Laboratory of Infrastructure Durability, Tianjin 300042, China; 5. Tianjin Water Resources Research Institute, Tianjin 300061, China; 6. National Pipeline Network Group Northern Pipeline Co. Ltd., Langfang 065000, China; 7. School of Civil Engineering and Architecture, North China Institute of Aerospace Engineering, Langfang 065000, China)

Abstract: Electrodialysis (ED) desalination technology has attracted considerable attention, with

基金项目: 天津市自然科学基金资助面上项目(24JCYBJC00600)

通信作者: 张新波 E-mail: zxbcj2006@126.com

the performance of its core component, the cation exchange membrane (CEM), being of paramount importance. To address the poor monovalent ion selectivity of conventional CEMs, this study employed a layer-by-layer self-assembly method, utilizing polydopamine (PDA) as an adhesive layer and introducing a composite layer of polyethyleneimine (PEI) and sulfonated metal-organic framework (UiO-66-SO₃H). A PDA/PEI/UiO-66-SO₃H triple synergistic modification strategy was proposed, leading to the fabrication of a selective cation exchange membrane. The microstructure, surface properties, and ion separation performance of the modified membrane were systematically investigated. Results indicated that UiO-66-SO₃H nanoparticles could be stably and efficiently immobilized on the membrane surface, significantly enhancing membrane hydrophilicity and ion exchange capacity. The monovalent ion selectivity for Na⁺/Mg²⁺ increased remarkably from 2.12 to 32.83, and that for Li⁺/Mg²⁺ from 0.99 to 14.75, demonstrating excellent monovalent ion sieving capability. This strategy effectively integrates size sieving, electrostatic attraction, and regulation of ion hydration properties, with the synergistic enhancement mechanism identified as the key to achieving high monovalent selectivity in the modified membrane.

Keywords: seawater desalination; electrodialysis; cation exchange membrane; monovalent selectivity; UiO-66-SO₃H

随着全球人口持续增长、气候变化影响加剧、水体污染日益严重以及消费需求不断攀升,淡水资源短缺已成为一个严峻的全球性挑战。海水作为储量丰富的非常规水资源,其淡化与高效利用是缓解水资源危机的重要途径之一^[1]。电渗析技术(ED)因具有能耗较低、操作简便、产水水质稳定等优点,在海水及苦咸水淡化领域展现出良好的应用前景。阳离子交换膜是电渗析过程的核心组件,其性能直接影响离子分离效率与工艺稳定性。传统阳离子交换膜在处理含多价离子的混合体系(如Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺共存)时,面临多价离子竞争传输导致单价离子选择性下降的问题,同时电渗析过程中产生的OH⁻易与Ca²⁺、Mg²⁺形成沉淀,造成膜孔堵塞和活性位点失活,严重制约其长期稳定运行与实际应用效果^[2]。因此,开发具有高单价离子选择性的阳离子交换膜具有重要意义。理想的单价选择性阳离子交换膜应在电场作用下实现单价阳离子的优先传输,并有效阻隔多价离子。目前常见的改性策略主要包括在膜表面构建带电功能层以增强对多价离子的静电排斥,或形成致密交联结构以利用尺寸筛分效应区分不同水合半径的离子^[3]。然而,单一机制往往难以同时实现高选择性与高离子通量,需通过材料设计与结构调控,实现多重分离机制的协同作用。

金属有机骨架(MOFs)材料具有孔径可调、比表

面积高及表面化学性质丰富等特点,为构建高性能离子分离膜提供了新途径,并得到了广泛研究^[4-6]。在众多MOFs材料中,锆基UiO-66-SO₃H以其优异的水稳定性、规则的亚纳米级孔道以及表面可解离的磺酸基团(-SO₃H)而备受关注^[7]。然而,如何将UiO-66-SO₃H稳定、均匀且高负载地固定于膜表面,并增强其与基膜间的界面相容性,仍是提升膜性能的关键问题。受海洋贻贝黏附蛋白启发,聚多巴胺(PDA)作为一种普适性黏合层,可在温和条件下通过氧化自聚在各类材料表面形成强附着层。其分子中富含的儿茶酚与氨基基团,不仅能增强界面黏附力,还可作为二次反应平台,通过迈克尔加成或席夫碱反应进一步固定功能分子或纳米材料^[8]。聚乙烯亚胺(PEI)作为一种高支化、富含氨基的聚合物,可通过共价键及氢键作用与PDA层紧密结合,同时其质子化的氨基可提供正电性,有利于通过静电作用富集并锚定带负电的UiO-66-SO₃H颗粒。

基于此,本研究采用层层自组装的膜改性方法,引入PDA黏附层和PEI/UiO-66-SO₃H复合功能层,利用PDA与基膜的强黏附性,借助PEI作为桥连分子,将具有离子筛分功能的UiO-66-SO₃H纳米颗粒引入阳离子交换膜表面。通过对改性膜的微观结构、表面性质及离子分离性能表征,探究基于UiO-66-SO₃H的尺寸筛分与静电作用的阳离子交

换膜单价选择性的增强机制,为开发高效、稳定的单价选择性阳离子交换膜提供新思路。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验所用均相阳离子交换膜(CEM)和阴离子交换膜(AEM)购自北京廷润膜技术有限公司。盐酸(98%)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF, 99.5%)、PEI(支化,相对分子质量为70 000, 50%)、四氯化锆(ZrCl_4 , 99%)购自美尔(上海)化工科技有限公司。对苯二甲酸(H_2BDC , 99%)、2-磺酸对苯二甲酸单钠($\text{BDC-SO}_3\text{Na}$, 99%)及三羟甲基氨基甲烷(Tris, 99.8%)购自上海DLB生物科技有限公司。HCl(1.0 mol/L)、 MgCl_2 (≥98%)、NaCl(99.5%)、LiCl(97%)及 Na_2SO_4 (99%)购自天津大茂化学试剂厂。所用试剂均为分析纯级别,购入后直接使用,无需预处理。

1.2 膜的制备方法

1.2.1 金属有机骨架的制备

采用水热法合成 $\text{UiO-66-SO}_3\text{H}$,具体步骤如下:将四氯化锆(0.47 g)、对苯二甲酸(0.25 g)与2-磺酸对苯二甲酸单钠(0.13 g)溶于64 mL DMF中,随后依次加入浓盐酸(36%, 8 mL)与冰醋酸(8 mL)。混合液经超声处理30 min充分溶解后,于100 °C下水热反应24 h。反应结束后,将所得固体产物离心收集,并依次用DMF与氯仿分别洗涤三次,最后置于80 °C烘箱中干燥12 h,即得目标产物。

1.2.2 PDA/PEI-UiO-66-SO₃H CEM的制备

单价选择性阳离子交换膜采用表面层层自组装法制备。首先将商用阳离子交换膜充分水化后,固定于PTFE改性装置中,使反应仅限单侧表面。聚多巴胺层的沉积方法为:将多巴胺盐酸盐与过硫酸铵(均为2.0 g/L)溶于Tris-HCl缓冲液(pH为8.5),超声分散后均匀涂覆于膜表面,于30 °C、100 r/min下振荡反应4 h,去离子水冲洗后得PDA改性膜(PDA-CEM)。随后进行PEI-UiO-66-SO₃H复合层构建:将PEI与不同质量的UiO-66-SO₃H分散于Tris-HCl缓冲液中,超声均匀后涂覆于PDA改性膜表面,相同条件下反应1 h,取出后室温晾干,制得PDA/PEI-UiO-66-SO₃H改性阳离子交换膜(改性CEM)。

1.3 结构形态表征

采用Zeiss Gemini 500扫描电子显微镜(SEM)

观察所制备阳离子交换膜的表面形貌。所有膜在测试前均于80 °C下真空干燥24 h。采用衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)在400~4 000 cm^{-1} 波数范围内分析膜的化学结构。所有测试均重复三次,以确保结果的可靠性。

1.4 物理化学性质表征

1.4.1 膜表面Zeta电位

Zeta电位通过SurPASS 3流动电位测量装置测量,其使用1 mmol/L KCl作为电解质,pH由盐酸和NaOH溶液调节为3~9。

1.4.2 水接触角、吸水率、离子交换容量测试

为评估改性膜表面亲水性的变化,采用固定滴法测定膜表面静态水接触角。每个样品在三个不同位置进行测量,重复三次取平均值。膜的吸水率通过重量法在25 °C下测定。具体步骤为:将膜样品裁成1 cm×2 cm的条状,置于80 °C真空干燥箱中干燥至恒质量,记录其干质量(m_{dry});随后将其浸入去离子水中,于室温下浸泡24 h,取出后用滤纸轻轻拭去表面多余水分,立即称取其湿质量(m_{wet}),进而通过计算得到吸水率(WU)^[9]。

采用酸碱回归滴定法测定离子交换容量(IEC),使用梅特勒-托利多G20电位滴定仪进行分析。具体步骤如下:将膜样品依次浸入1 mol/L HCl与1 mol/L NaCl溶液中各24 h,每8 h更换一次溶液,并收集更换出的NaCl浸泡液。浸泡结束后,将膜取出并用去离子水充分清洗,干燥后称量其干质量。最后使用0.01 mol/L NaOH标准溶液对收集的浸泡液进行滴定,根据释放的 H^+ 量通过式(1)计算IEC值^[9]。

$$\text{IEC} = (C_{\text{NaOH}} \times \Delta V) / W_{\text{dry}} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_{NaOH} 为NaOH浓度, mol/L; ΔV 代表消耗的NaOH标准溶液体积, L; W_{dry} 代表干燥膜样品的质量, g。

固定电荷密度(C_{fix})可通过IEC和WU相除得到。

1.4.3 电流电压测试

采用电流-电压(I - V)曲线法研究膜的离子传输特性。测试在双室传输膜池中进行,使用电化学工作站于四电极模式下测量。工作电极与对电极为两支钨铈钛电极,参比电极为两支饱和Ag/AgCl电极,用于监测膜两侧的电位差。测试采用线性扫描伏安法,扫描电压范围为-0.2~0.2 V,扫描速率

为0.01 V/s。两室分别充入0.1 mol/L的LiCl/NaCl或MgCl₂溶液,所有溶液在25℃下以1 cm/min的流速循环流动。

1.4.4 膜的单价选择性测试

用自制的四室装置(见图1)探究了膜的一价阳离子选择性。装置包含两张阴离子交换膜和一张单价选择性阳离子交换膜,正极和负极分别采用钨钛电极。实验膜的有效面积约为8.6 cm²。测量在室温恒流条件下(5 mA/cm²)进行,改性层朝向阳极。根据已报道的类似研究^[10-11],淡室中加入0.1 mol/L NaCl和0.1 mol/L MgCl₂混合水溶液,浓室中加入0.01 mol/L KCl作为测试溶液,0.2 mol/L Na₂SO₄溶液200 mL作为电极溶液。循环20 min后,通过离子色谱测量浓缩室中Na⁺和Mg²⁺的浓度。每种膜至少进行三次测试以获得平均值。通过膜的阳离子通量由式(2)确定。

$$J_i = \frac{V}{A} \left(\frac{dC_i}{dt} \right) \quad (2)$$

式中: J_i 表示目标阳离子通过膜的通量, mol/(cm²·s); C_i 表示浓缩室中目标阳离子的浓度, mol/L; A 为膜的有效表面积, cm²; V 为浓缩室的体积, L。

膜在A⁺和B²⁺之间的单价选择性由式(3)定义:

$$P_{B^{2+}}^{A^{+}} = \frac{J_{A^{+}} \cdot C_{B^{2+}}}{J_{B^{2+}} \cdot C_{A^{+}}} \quad (3)$$

式中: $C_{A^{+}}$ 和 $C_{B^{2+}}$ 分别为实验过程中浓室内A⁺和B²⁺的浓度, mol/L。

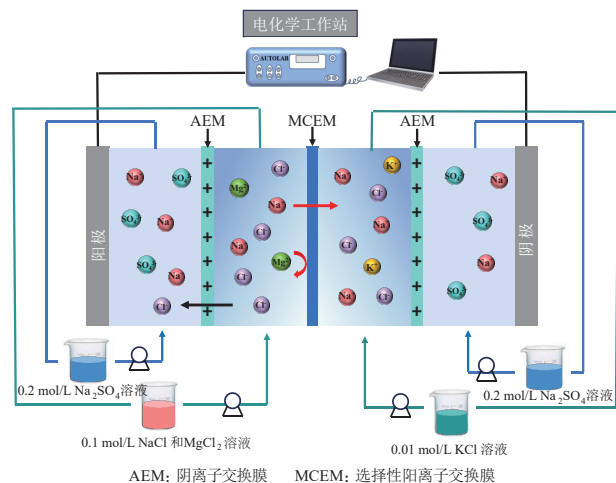


图1 实验室自制电渗析测试装置

Fig.1 Laboratory-built electrodesialysis test setup

2 结果与讨论

2.1 膜的形态

图2为不同膜的SEM照片。原始膜表面光滑且

结构均匀;经PDA改性后,膜表面形成典型的颗粒/絮状沉积层,符合PDA形貌特征^[12-13];仅通过PEI与UiO-66-SO₃H改性时,膜表面MOF颗粒分布不均,出现明显团聚;而经PDA预处理后,UiO-66-SO₃H在PDA/PEI-UiO-66-SO₃H改性膜中分散均匀,形成连续致密的功能层,这归因于PDA的强黏附与螯合作用^[14]。

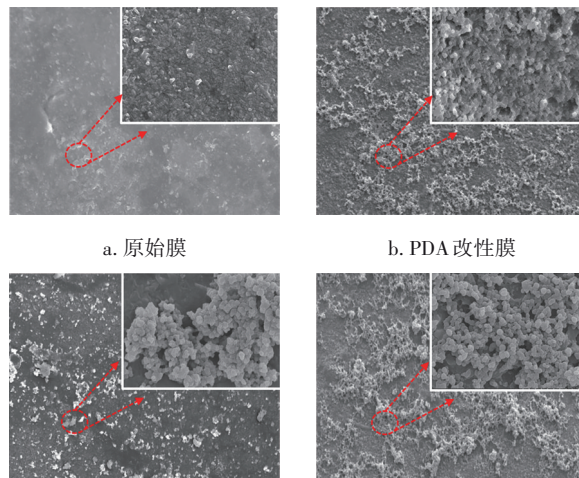


图2 原膜和不同改性膜的表面形貌

Fig.2 Surface morphology of original membrane and various modified membranes

采用X射线能谱对膜表面元素组成进行分析,结果表明,PDA改性膜的N元素含量增加,证实PDA的成功沉积。PDA/PEI-UiO-66-SO₃H改性膜表面检测到均匀分布的Zr元素,证实UiO-66-SO₃H已稳定负载;同时S与N元素含量进一步提高,分别对应MOF中磺酸基团的引入及PEI的负载。

2.2 膜表面的化学结构

图3为原始膜及改性膜的FTIR谱图。原膜在1 034 cm⁻¹处出现明显的S=O伸缩振动峰,表明存在磺酸基团,这与文献报道一致^[15-16]。经过PDA改性后,1 521 cm⁻¹和1 629 cm⁻¹处分别出现属于仲胺N—H弯曲振动和酰式C=O伸缩振动的新峰,1 285 cm⁻¹处的C—N/C—O峰进一步证实了PDA层的形成。负载UiO-66-SO₃H后,谱图在651 cm⁻¹和751 cm⁻¹处出现Zr—O键特征峰,证明MOF被成功引入;同时1 034 cm⁻¹处S=O峰强度显著增强,表明磺酸基团密度提高。此外,在1 556 cm⁻¹附近出现的复合吸收峰,可能源于PDA/PEI间形成的席夫碱结构^[17],亦与UiO-66-SO₃H中2-磺酸对苯二甲酸单钠的羧

酸基团振动相关^[18]。以上结果表明,UiO-66-SO₃H已成功固定在改性层中,不仅提升了膜的磺酸基团密度,亦通过界面相互作用增强了复合膜的结构完整性。

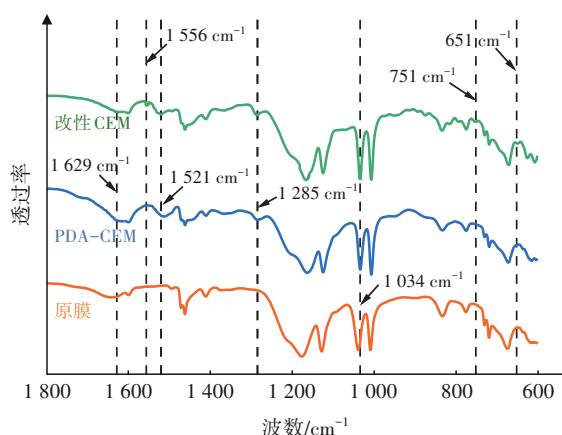


图3 原膜、PDA改性膜和PDA/PEI-UiO-66-SO₃H改性膜的红外光谱

Fig.3 FTIR spectra of original and modified membranes

2.3 膜表面的Zeta电位

为探究改性过程对膜表面电荷特性的影响,系统测定了各种膜在不同pH条件下的Zeta电位,结果如图4所示。

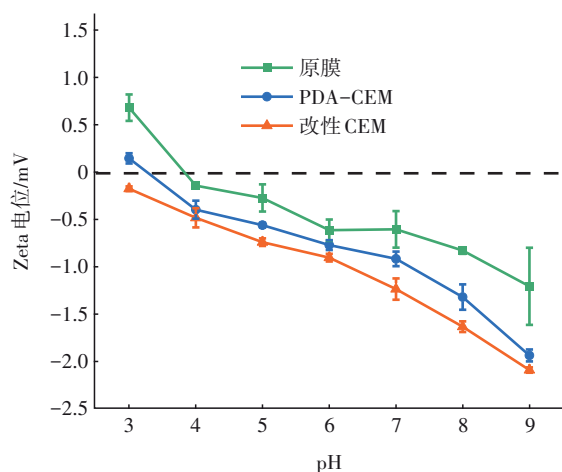


图4 改性前后膜表面的Zeta电位

Fig.4 Zeta potential of membrane surface before and after modification

原始膜因其表面磺酸基团而呈负电性^[19]。经PDA改性后,改性膜的Zeta电位负值进一步增大,这归因于PDA在氧化聚合过程中其酚羟基与氨基发生质子化-去质子化平衡;在测试条件下,去质子化占主导,儿茶酚/醌基转化为带负电的氧负离子,从而使膜表面负电荷密度增加。进一步负载UiO-

66-SO₃H后,PDA/PEI-UiO-66-SO₃H改性膜的Zeta电位负值显著增强,这是由于UiO-66-SO₃H中大量可解离的磺酸基团引入,进一步提高了膜表面的负电荷密度。

2.4 膜的水接触角、吸水率和离子交换容量

水接触角测试表明,原膜因含磺酸基团呈中等亲水性(85.5°);经PDA修饰后,接触角降至70.0°,归因其表面极性基团增强了润湿性^[14];进一步负载PEI-UiO-66-SO₃H后,接触角进一步降至65.5°,这得益于MOF中磺酸基团的强亲水作用。在吸水率方面,PDA层的致密结构使其值略有下降,PDA/PEI-UiO-66-SO₃H改性膜因UiO-66-SO₃H的强水合能力及多孔结构,吸水率显著提升,三者分别为24.87%、24.24%、26.97%。离子交换容量结果显示,原始膜的IEC为1.762 mmol/g,PDA修饰对其影响甚微(1.753 mmol/g)^[8],PDA/PEI-UiO-66-SO₃H改性膜的IEC增至1.950 mmol/g,主要是因为UiO-66-SO₃H中-SO₃H基团的引入,增加了可交换离子位点,固定电荷密度相应提高(三者分别为7.025、7.275、7.335 mol/L),从而优化了离子的传输行为。

2.5 电流-电压曲线

以电流-电压曲线表征改性前后阳离子交换膜的离子分离特性,其斜率对应离子电导值,斜率越大则离子跨膜传输速率越快^[19]。通常,金属离子在水溶液中以水合形式存在,水合直径(D_h)、脱水离子直径(D_i)及水合能(ΔG)等参数直接影响其在膜孔道内的迁移行为。

以无膜空白体系作为对照,其离子迁移速率顺序为Li⁺<Na⁺<Mg²⁺,与无限稀溶液中离子电导率的顺序一致,表明该条件下不存在离子选择性。对于原始阳离子交换膜,阳离子的迁移速率顺序为Li⁺<Mg²⁺<Na⁺。其中,Li⁺与Na⁺的迁移规律与空白体系相符,而Mg²⁺的迁移速率相对降低,该差异归因于膜本身对离子的物理筛分作用。经PDA修饰后,膜的离子迁移顺序未发生改变,但Na⁺/Mg²⁺与Li⁺/Mg²⁺的I-V曲线斜率比值较原始膜均有所提高(见表1)。这表明致密的PDA涂层对所有阳离子的跨膜传输均产生了一定阻碍,且其对Mg²⁺(水合直径最大)的阻碍效应相对更强。这充分体现出PDA涂层基于离子水合尺寸的差异化筛分作用。引入PEI-UiO-66-SO₃H复合改性层后,CEM离子传输顺序显著转变为Mg²⁺<Li⁺<Na⁺。UiO-66-SO₃H纳米颗粒的丰富

孔隙为离子传输提供选择性通道,有效降低跨膜阻力;离子分离效果差异主要由于MOF孔径与离子直径的匹配效应。UiO-66-SO₃H孔径约为0.6 nm,小于Na⁺、Li⁺和Mg²⁺的水合离子直径,但大于它们的脱水离子直径,因此Na⁺、Li⁺和Mg²⁺需脱去部分水合壳层才能通过膜表面的UiO-66-SO₃H改性层。由于部分脱水的Na⁺和Li⁺的壳体比Mg²⁺更紧凑,其尺寸小于Mg²⁺,因此纳米通道内Na⁺和Li⁺的离子迁移率大于Mg²⁺。此外,水合能较低的离子更容易失去水合壳,Na⁺、Li⁺因水合能显著低于Mg²⁺,因此,在改性层内传输能力更优。

表 1 不同离子*I-V*曲线斜率的比值

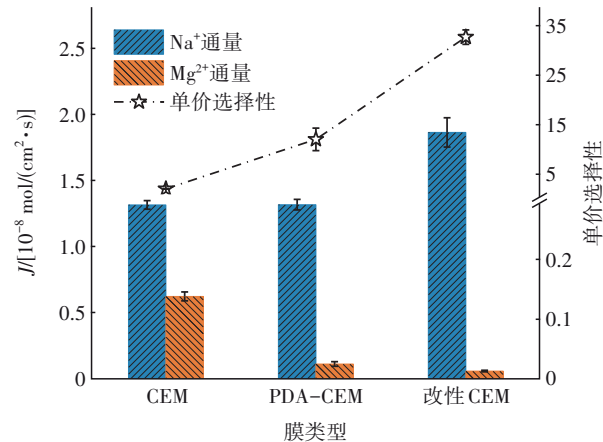
Tab.1 Ratios of *I-V* curve slopes for different ions

膜类型	Na ⁺ /Mg ²⁺	Li ⁺ /Mg ²⁺	Na ⁺ /Li ⁺
空白溶液	0.65	0.52	1.25
原膜	1.01	0.81	1.24
PDA-CEM	1.11	0.82	1.35
改性CEM	3.03	2.13	1.38

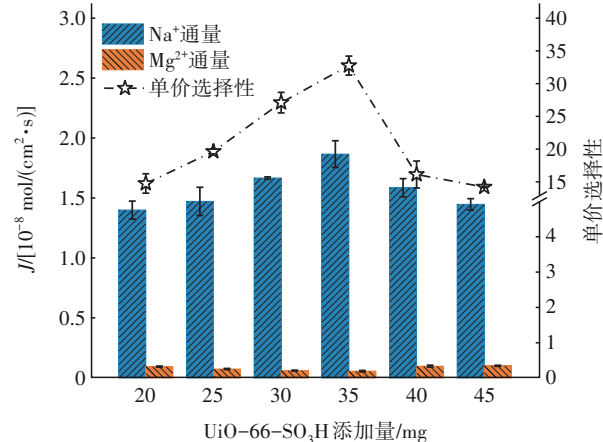
2.6 单价阳离子选择性

在基于Na⁺/Mg²⁺和Li⁺/Mg²⁺混合溶液的电渗析系统中评价了各膜的离子分离性能,结果见图5。原膜对Na⁺和Li⁺的单价选择性较差($P_{Mg^{2+}}^{Na^+}=2.12, P_{Mg^{2+}}^{Li^+}=0.99$),这说明原膜不具备区分单多价阳离子的能力。沉积PDA层后,Mg²⁺通量下降,导致Na⁺/Mg²⁺和Li⁺/Mg²⁺单价选择性升高($P_{Mg^{2+}}^{Na^+}=12.13, P_{Mg^{2+}}^{Li^+}=9.37$),表明PDA层具有一定的单价选择性,与*I-V*曲线所得选择性趋势一致。随着PEI和UiO-66-SO₃H的引入,PDA/PEI-UiO-66-SO₃H改性阳离子交换膜的单价选择性($P_{Mg^{2+}}^{Na^+}=32.83, P_{Mg^{2+}}^{Li^+}=14.75$)大幅提高,Mg²⁺通量急剧下降至 $0.06\times10^{-8}\text{ mol}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$,Na⁺的通量有所提高,由 $1.31\times10^{-8}\text{ mol}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$ 增至 $1.87\times10^{-8}\text{ mol}/(\text{cm}^2\cdot\text{s})$ 。其原因可能在于PDA作为强黏附层,不仅增强基膜与功能层间的界面结合,其自身形成的致密结构也对离子(尤其是水合半径较大的Mg²⁺)产生初步空间阻隔。更重要的是,通过PEI的桥连作用,UiO-66-SO₃H纳米颗粒得以均匀、稳定地负载于膜表面,形成连续且规整的亚纳米孔道结构,为实现精准尺寸筛分奠定结构基础,这与图2(d)中SEM结果一致。另一方面,UiO-66-SO₃H中丰富的磺酸基团显著增强了膜表面的亲水性(水接触角由85.5°降至65.5°),有利于水合离子的表

面吸附与传输。同时,—SO₃⁻的解离使膜表面负电荷密度显著升高(Zeta 电位更负),对多价阳离子(如Mg²⁺)产生强烈的静电吸引,延长其在膜表面或孔道内的滞留时间,从而有效抑制其跨膜迁移。



a. 不同膜的钠、镁离子通量和选择性



b. 不同UiO-66-SO₃H添加量下膜的通量和选择性

图5 原膜和改性膜的阳离子通量和单价选择性

Fig.5 Cation flux and monovalent selectivity of original and modified membranes

UiO-66-SO₃H添加量的影响如图5(b)所示。当添加量从20 mg增加至35 mg时,Na⁺/Mg²⁺选择性由14.80升至32.83,这归因于MOF的孔径筛分与表面磺酸基团的静电协同作用。过量添加(>35 mg)会导致MOF团聚、膜层连续性被破坏及传质阻力增大,致使通量与选择性下降。Li⁺/Mg²⁺体系呈现出与Na⁺/Mg²⁺体系相近的变化规律。

2.7 机理探讨

图6系统阐释了PDA/PEI-UiO-66-SO₃H改性层获得高单价阳离子通量与优异选择性的核心理。溶液中的阳离子以水合离子形式存在,电渗析过程中在外加电场驱动下发生定向迁移。前期研

究已证实, Na^+ 、 Li^+ 和 Mg^{2+} 的水合直径分别为0.72、0.76和0.86 nm, 而 $\text{UiO}-66-\text{SO}_3\text{H}$ 的窗口尺寸约为0.60 nm, 介于离子水合直径与其脱水离子直径之间。因此, Na^+ 、 Li^+ 和 Mg^{2+} 需部分脱去水合壳层方可进入 $\text{UiO}-66-\text{SO}_3\text{H}$ 改性膜的孔道结构, 并在脱离孔道重新进入水溶液时实现再水合。在外加电场驱动下, Na^+ 与 Li^+ 在纳米通道内的迁移速率显著高于 Mg^{2+} 。这主要归因于两方面因素: 首先, 部分脱水后的 Na^+ 与 Li^+ 具有比 Mg^{2+} 更为紧凑的水合壳层结构, 实际尺寸较小; 其次, Na^+ 与 Li^+ 的水合能较低, 而水合能越小的离子越容易脱去其水合壳^[19], 故单价离子的脱水过程更易进行。因此, 即便 Mg^{2+} 的脱水态离子直径小于 Na^+ 和 Li^+ , $\text{PDA/PEI-UiO}-66-\text{SO}_3\text{H}$ 改性膜仍对 Na^+ 和 Li^+ 表现出更优的传输性能。

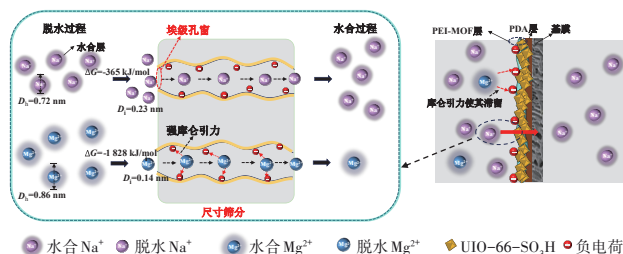


图6 PDA/PEI-UiO-66-SO₃H改性膜离子选择性传输示意

Fig.6 Schematic diagram of ion selective transport in PDA/PEI-UiO-66-SO₃H modified membrane

$\text{UiO}-66-\text{SO}_3\text{H}$ 表面的磺酸基团在水溶液中易发生质子解离, 形成带负电的磺酸根离子(SO_3^-)。该基团与二价 Mg^{2+} 之间存在较强的库仑静电吸引作用, 其作用力强度显著高于与 Na^+ 、 Li^+ 的相互作用。由于 Mg^{2+} 带两个正电荷, 在相同距离下其与 SO_3^- 的静电吸引力约为一价离子的两倍, 且结合更为稳定^[7]。这种特异性静电吸引与MOF的孔径筛分效应、离子水合特性差异形成协同, 共同增强了膜的单价离子选择性。具体表现为: 一方面, SO_3^- 与 Mg^{2+} 的强静电作用可将其锚定在膜表面或孔道内壁, 延长其滞留时间, 并抑制其脱水过程, 从而显著阻碍 Mg^{2+} 的跨膜迁移; 另一方面, SO_3^- 与 Na^+ 、 Li^+ 的弱静电作用对其传输影响较小, 单价离子仍可凭借较低的水合能快速脱水, 在电场驱动下沿MOF孔道完成“脱水-传输-再水合”过程, 保持较高的通量。因此, 静电吸引与尺寸筛分、水合特性的三重协同机制, 是PDA/PEI-UiO-66-SO₃H改性膜实现高单价离子选择性的关键。

3 结论与展望

① 由于多巴胺(PDA)的强黏附与螯合作用, $\text{UiO}-66-\text{SO}_3\text{H}$ 纳米颗粒可稳定、高效地负载于膜表面, 形成连续致密的功能层。

② $\text{UiO}-66-\text{SO}_3\text{H}$ 中磺酸基团的引入显著增强了膜表面的亲水性, 提供了更多可交换离子位点, 使固定电荷密度与离子交换容量明显提高。

③ 改性膜对 Na^+ 、 Li^+ 等单价离子的优先透过性显著提升, $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性达到32.83, 为原膜的15.49倍, 同时有效抑制了 Mg^{2+} 的跨膜迁移, 降低了后期膜结垢风险。

④ $\text{UiO}-66-\text{SO}_3\text{H}$ 的引入, 将静电吸引、尺寸筛分及其特有的“脱水-传输-再水合”水合特性有效整合, 形成了协同增强的离子传输机制, 这是赋予PDA/PEI-UiO-66-SO₃H改性膜高单价离子选择性的核心原因。

⑤ 初步验证了PDA/PEI-UiO-66-SO₃H改性膜在提升单价离子选择性方面的有效性, 为开发高效、稳定的单价选择性离子交换膜提供了可行的材料设计与制备途径, 在海水淡化及离子资源分离领域具有良好的应用前景。但工作仍存在一定的局限性: 目前研究主要围绕膜的结构表征、理化性质及短期离子分离性能展开, 尚未系统考察该膜在长期运行过程中的稳定性、抗污染能力以及在实际复杂水质(如含有机物、多离子共存、pH波动等)中的分离性能。未来工作将重点围绕该膜的长期运行稳定性、抗污染性能、循环使用能力及其在实际水体中的分离效能开展进一步研究, 以推动其在实际水处理与资源分离中的应用。

参考文献:

- [1] 倪欣业, 郝天, 王真臻, 等. 我国非常规水资源利用标准规范体系研究[J]. 中国给水排水, 2022, 38(14): 52-59.
Ni Xinye, Hao Tian, Wang Zhenzhen, et al. Research on standard and specification system of unconventional water resources utilization in China[J]. China Water & Wastewater, 2022, 38(14): 52-59(in Chinese).
- [2] Wenten I, Bazant Z M, Khoiruddin K. Mitigating electrodialysis membrane fouling in seawater desalination[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 345: 127228.

- [3] Li J, Zhu J Y, Yuan S S, et al. Mussel-inspired monovalent selective cation exchange membranes containing hydrophilic MIL53(Al) framework for enhanced ion flux [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(18): 6275-6283.
- [4] 赵东升. 金属有机骨架混合基质水处理分离膜研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(2): 1035-1047.
Zhao Dongsheng. Recent advances in metal organic frameworks mixed matrix membranes for water treatment [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(2): 1035-1047 (in Chinese).
- [5] Hua W, Zhang T, Wang M, et al. Hierarchically structural PAN/UiO-66-(COOH)₂ nanofibrous membranes for effective recovery of terbium(Ⅲ) and europium(Ⅲ) ions and their photoluminescence performances [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 729-741.
- [6] Zhang C Y, Mu Y X, Zhang W, et al. PVC-based hybrid membranes containing metal-organic frameworks for Li⁺/Mg²⁺ separation [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 596: 117724.
- [7] Xu T, Shehzad M A, Wang X, et al. Engineering leaf-like UiO-66-SO₃H membranes for selective transport of cations [J]. Nano-Micro Letters, 2020, 59(42): 18511-18517.
- [8] Li J, Yuan S, Wang J, et al. Mussel-inspired modification of ion exchange membrane for monovalent separation [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 553: 1-8.
- [9] Chen Q, Yao Y, Liao J, et al. Subnanometer ion channel anion exchange membranes having a rigid benzimidazole structure for selective anion separation [J]. ACS Nano, 2022, 16: 4629-4641.
- [10] Liu H L, Yang P X, Wang L, et al. Tuning the block ratio of ionically cross-linkable amphiphilic block copolymers for monovalent selective cation exchange membranes enable highly efficient separation [J]. Journal of Membrane Science, 2025, 735: 124570.
- [11] Ruya P M, Zhao Y, Eyley S, et al. Harnessing ion resource recovery: design of selective cation exchange membranes via a synergistic ionic control method [J]. Journal of Membrane Science, 2024, 704: 122844.
- [12] Huangfu C, Liu Z, Lu X L, et al. Strong oxidation induced quinone-rich dopamine polymerization onto porous carbons as ultrahigh-capacity organic cathode for sodium-ion batteries [J]. Energy Storage Materials, 2021, 43: 120-129.
- [13] Zhang W, Liao Z, Meng X, et al. Fast coating of hydrophobic up conversion nanoparticles by NaIO₄-induced polymerization of dopamine: positively charged surfaces and in situ deposition of Au nanoparticles [J]. Applied Surface Science, 2020, 527: 146821.
- [14] Wang J R, Chen S X, Zeng Q H, et al. Polydopamine/UiO-66-NH₂ induced photothermal antibacterial electrospun membrane for efficient point-of-use drinking water treatment [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 658: 130498.
- [15] Lu W, Shao Z, Zhang G, et al. Preparation of anion exchange membranes by an efficient chloromethylation method and homogeneous quaternization/crosslinking strategy [J]. Solid State Ionics, 2013, 245/246: 49-57.
- [16] Ruan H, Zheng Z, Pan J, et al. Mussel-inspired sulfonated polydopamine coating on anion exchange membrane for improving permselectivity and anti-fouling property [J]. Journal of Membrane Science, 2018, 550: 427-435.
- [17] Shi J, Tian Y, Li W, et al. Plant polyphenol-inspired nano-engineering topological and chemical structures of commercial sponge surface for oils/organic solvents clean-up and recovery [J]. Chemosphere, 2019, 218: 418-425.
- [18] Zhao S, Yang Y, Zhong F, et al. Fabrication of composite polymer electrolyte membrane using acidic metal-organic frameworks-functionalized halloysite nanotubes modified chitosan [J]. Polymer, 2021, 226: 123800.
- [19] Han B, Sun Z, Jiang H, et al. Thin and defect-free ZIF-8 layer assisted enhancement of the monovalent perm-selectivity for cation exchange membrane [J]. Desalination, 2022, 529: 115611.

作者简介:刘颖(1988—),女,内蒙古赤峰人,博士,副教授,从事膜法水处理技术、膜材料的制备与表征、机器学习、智慧水务等研究。

E-mail:chifengliuying@126.com

收稿日期:2026-01-09

修回日期:2026-01-23

(编辑:李德强)