• 研究论文 •

自组装杂化离子通道膜的构筑及阳离子传输机制

张信信^{a,b} 王丽华^{*,b,c} 贡延滨^{*,a}

(^a 北京林业大学环境科学与工程学院 北京 100083)

(^b 中国科学院化学研究所新材料实验室 北京 100190)

(^c 天津工业大学中空纤维膜材料与膜过程省部共建国家重点实验室培育基地 天津 300160)

摘要 以 3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷和对甲氧基苯胺为原料合成了一种可以自组装形成有机-无机杂化材料的化合物——3-(脲基-4-甲氧基苯基)丙基三乙氧基硅烷。采用 FT-IR, ¹H NMR, DSC 和 XRD 分析方法对该化合物的结构以及结晶性进行了表征。将该化合物与聚乙烯醇(PVA)共混, 利用化合物的自组装性质构筑结构均一且致密无孔的离子通道杂化膜, 通过自制的膜运输实验装置测定膜对阳离子的传输性能并提出了相应的传输机制。SEM 照片显示, 自组装杂化膜致密无缺陷, 膜厚度为 8 μm。选择 5 种阳离子进行运输实验测试, 结果表明, 自组装杂化离子通道膜对一价的碱金属离子 Li⁺, Na⁺ 和 K⁺ 有很好的传输功能, 这要归功于杂化材料中甲氧基苯基与碱金属阳离子形成的阳离子-π 相互作用力。碱金属阳离子在膜中的扩散过程可由溶解-扩散机制来解释, 结果显示, Li⁺, Na⁺ 和 K⁺ 在杂化膜中传输的渗透率大小为: $P_{Na^+} > P_{K^+} > P_{Li^+}$, 说明本研究中的自组装杂化离子通道膜对 Na⁺ 有优先选择性。杂化离子通道膜对二价的 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 没有传输作用, 此结果给一二价阳离子的分离带来很好的研究思路。

关键词 自组装; 离子通道; 杂化膜; 阳离子

Construction of Self-Organized Hybrid Ion Channel Membrane and Cationic Transport Mechanism

Zhang, Xinxin^{a,b} Wang, Lihua^{*,b,c} Yun, Yanbin^{*,a}

(^a College of Environmental Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083)

(^b Laboratory of New Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(^c State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Processes, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

Abstract A kind of compound which could form hybrid organic-inorganic material—3-(ureido-4-methoxyphenyl)propyltriethoxysilane was obtained from 3-isocyanatopropyltriethoxysilane and *p*-anisidine. The structure and the crystallinity of the compound were characterized by FT-IR, ¹H NMR, DSC, and XRD methods. According to the self-assembling property of the compound, the ion channel hybrid membrane with the homogeneous structure was obtained by blending the compound and polyvinyl alcohol (PVA). Next, the cation transport properties of the membrane were tested by our self-made device, and the transport mechanism was proposed. SEM revealed that the ion channel hybrid membrane was dense and defect free. The thickness of the membrane was 8 μm from the SEM images of cross section. Five kinds of cations were chosen for membrane transport experiments. The results demonstrated that the self-organized hybrid ion channel membrane could transport monovalent Li⁺, Na⁺ and K⁺, which was attributed to the cation-π interaction with the methoxyphenyl moiety. The process of alkali cationic transport

* E-mail: wanglh@iccas.ac.cn

Received September 9, 2011; revised November 8, 2011; accepted November 30, 2011.

Project supported by the National Nature Science Foundation of China (No. 20704041) and National Program on Key Basic Research Project (No. 2009CB623407).

国家自然科学基金(No. 20704041)、国家重点基础研究发展计划(973 计划)(No. 2009CB623407)资助项目。

across membrane was explained with the dissolution-diffusion mechanism. The results showed that the permeability of Li^+ , Na^+ and K^+ transport through the hybrid membrane followed the order $P_{\text{Na}^+} > P_{\text{K}^+} > P_{\text{Li}^+}$, which revealed that the self-organized hybrid ion channel membrane reported in this paper preferred to transport Na^+ . Besides the hybrid membrane could not transport divalent Ca^{2+} and Mg^{2+} . The result can provide new membrane materials for the separation of monovalent ions and divalent ions.

Keywords self-organization; ion channel; hybrid membrane; cation

大多数对生命具有意义的物质都是水溶性的物质, 如各种离子, 糖类等. 在生命活动中, 这些水溶性物质主要是通过细胞膜上的离子通道进入和离开细胞^[1,2]. 这种生物离子通道对离子具有选择性和可控性, 可以高效快速地传输离子(每秒钟可有 10^7 个离子通过). 生物体内离子通道膜的高效性是当今任何一种分离膜技术都无法比拟的, 因此我们试图从仿生的角度制备一种人工的高效低耗的离子通道膜, 从而大大提高膜的分离效率, 同时也为膜分离研究领域提供一种新的思路.

人工离子通道是模仿生物离子通道制备的孔径在几十纳米以下的通道体系^[3~5]. 近几年来, 人们利用冠醚^[6~10]、鸟嘌呤^[11~13]、环肽^[14]和杯芳烃^[15]等超分子化合物受体制备人工离子传输通道得到了快速发展. 但是由于这些冠醚等超分子化合物合成步骤复杂, 化合物组装成离子通道的条件苛刻, 不适宜放大应用. 所以研究开发新的具有对离子有传输功能的人工离子通道膜就显得尤为重要. 有机-无机杂化材料具有较强的可设计性, 利用它的这一特性, Barboiu 研究组^[16,17]合成了一类可以组装形成离子通道的有机-无机杂化材料, 通过溶胶-凝胶法, 将该材料涂覆在以 PVDF 为支撑膜的表面, 得到含有致密层的离子通道复合膜, 该膜可以传输碱金属阳离子. 我们研究小组在此基础上发展了一种结构相对简单的离子通道膜, 采用共混法将一种类似结构的有机-无机杂化材料与 PAN 混合制备了含有 $8 \sim 10 \mu\text{m}$ 致密皮层的非对称膜^[18], 通过钠离子运输实验证明该非对称膜可以传输钠离子.

本文利用带氨基的硅氧烷化合物和对甲氧基苯胺合成一种能够自组装形成离子通道的有机-无机杂化材料, 利用杂化材料在 PVA 溶液中发生溶胶-凝胶反应后构筑一类结构对称且致密无孔的杂化离子通道膜. 选用碱金属离子(Li^+ , Na^+ , K^+)以及 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子进行传输性能评测, 并根据溶解-扩散模型, 阐释离子在杂化离子通道膜中的传输过程.

1 实验部分

1.1 主要试剂与测试仪器

3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷, 购自上海晶纯试剂公

司; 对甲氧基苯胺, 99%, A Johnson Matthey Company; 氯仿, 分析纯, 北京化学试剂公司. 二甲基亚砜, 分析纯, 北京化学试剂公司. 盐酸, 分析纯, 北京化学试剂公司. 聚乙烯醇(PVA)实验试剂, 平均聚合度: 1750 ± 50 , 北京益利精细化学品有限公司. 顺丁烯二酸酐, 分析纯, 北京化学试剂公司. 浓硫酸, 分析纯, 北京化学试剂公司.

红外光谱(FT-IR)采用 BRUKER EQUINOX 55 型红外光谱仪, 样品用溴化钾压片; ^1H NMR 采用 Bruker Avance 400 型液体核磁共振波谱仪 AVANCE 400. X 射线粉末衍射采用日本 Rigaku D/max 2500 型粉末衍射仪进行表征, X 射线是用电子束轰击 Cu “靶” 产生, 其波长为 $1.54056 \text{ \AA}$. 扫描电镜采用 QUANTA 200 FEG 的场发射环境扫描电镜对膜表面和断面的形态结构进行分析. 电导率采用 EC214 型台式电导率仪. 离子浓度测定采用 FP640 型火焰光度计.

1.2 3-(脲基-4-甲氧基苯基)丙基三乙氧基硅烷的合成

在 80°C 下, 将 3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷、对甲氧基苯胺和三氯甲烷按一定比例于三口烧瓶中搅拌反应 5 h, 合成路线如 Eq. 1 所示. 反应完毕后用正戊烷重结晶提纯产物, 得到白色固体粉末——3-(脲基-4-甲氧基苯基)丙基三乙氧基硅烷, 产率 95%, 分子量为 370.36.

1.3 离子通道膜的构筑

3-(脲基-4-甲氧基苯基)丙基三乙氧基硅烷化合物溶解在 PVA 的 DMSO 溶液中, 在酸性条件下可以发生溶胶-凝胶反应(Scheme 1).

具体操作如下: 按照表 1 的比例配制膜液, 于 65°C 下搅拌 5 h. 膜液配好后, 利用匀胶机在玻璃板上直接旋涂得膜, 将其置于真空烘箱中于 120°C 下干燥 6 h 后

制得离子通道膜. 另外直接将 PVA 与 DMSO 配成均相膜液, 采用同样的方法制备 PVA 空白膜.

Scheme 1

表 1 膜液中各物质的比例

Table 1 Proportion of the materials in the membrane solution

Material	Blank membrane	Hybrid membrane
PVA (10%)/g	1	1
DMSO/g	9	8.3
3-(Ureido-4-methoxyphenyl)-propyltriethoxysilane/g	0	0.7
HCl/mL	0	0.08

1.4 离子通道膜的交联后处理及溶胀度

本实验采用 PVA 为基材, PVA 是一种高度亲水的材料, 为了控制其在水溶液中的溶胀度, 我们采用化学交联的方法, 使制备的膜可以长期与水接触并保持其强度, 而不会随着时间的延长, PVA 膜在水中出现溶胀甚至溶解. 具体方法: 将干燥后的离子通道膜浸泡在一定浓度的顺丁烯二酸酐与浓硫酸混合液中 48 h, 后将膜取出于常温下干燥 3 h, 最后在真空烘箱中于 120 °C 下干燥 4 h.

膜溶胀度测试方法: 先将膜放入 90 °C 真空烘箱中烘干至恒重, 取出称重 m_d . 后在室温下, 将膜浸泡在 0.3 mol/L 的 LiCl+NaCl+KCl 的盐水混合溶液中 48 h, 取出膜后迅速用滤纸擦去表面的溶液, 称湿膜的质量 m_w , 则膜在盐水溶液中的溶胀度按下式计算:

$$DS = \frac{m_w - m_d}{m_d}$$

表 2 为 PVA 空白膜与杂化离子通道膜的溶胀度. 从表中可知, PVA 空白膜和杂化离子通道膜的溶胀度很低且趋于零, 说明 PVA 空白膜和杂化离子通道膜不会在水溶液中进行溶胀或者溶解. 这是因为化学交联导致 PVA 形成网络状结构, 限制了 PVA 链间间隙的增大, 从而防止 PVA 膜在水溶液中过度溶胀^[19].

表 2 膜的溶胀度值

Table 2 Degree of swelling of the membranes

Membrane	m_d	m_w	DS/(g·g ⁻¹)
Blank membrane/g	0.0049	0.0052	0.061
Hybrid membrane/g	0.0048	0.0048	0

2 结果与讨论

2.1 杂化材料结构表征

2.1.1 FT-IR 分析

3-(脲基-4-甲氧基苯基)丙基三乙氧基硅烷的红外光谱见图 1. 3300~3330 cm⁻¹ 为分子中 N—H 的伸缩振动 ν_{N-H} 的特征吸收峰, 3039~3178 cm⁻¹ 芳环上 C—H 伸缩振动, 2883~2975 cm⁻¹ 为—CH₂—, —CH₃ 的振动吸收, 1635 cm⁻¹ 属于 C=O 双键伸缩振动, 1038 和 1067 cm⁻¹ 为 C—O—C 的振动吸收峰, 956, 1081 和 1106 cm⁻¹ 为 Si—OEt 的吸收峰. 由此可知是我们所要的化合物.

图 1 3-(脲基-4-甲氧基苯基)丙基三乙氧基硅烷的 FT-IR 图谱
Figure 1 FT-IR spectra of 3-(ureido-4-methoxyphenyl)propyltriethoxysilane

2.1.2 ¹H NMR

由 3-(脲基-4-甲氧基苯基)丙基三乙氧基硅烷的核磁共振图(图 2)可知, 图 2 中所有氢的峰与化合物的结构一致. δ 0.62 (t, $J=8.03$ Hz, 2H, CH₂Si), 1.23 (t, $J=15.2$

图2 3-(脲基-4-甲氧基苯基)丙基三乙氧基硅烷的 ^1H NMR 图谱
Figure 2 ^1H NMR spectra of 3-(ureido-4-methoxyphenyl)propyltriethoxysilane

Hz, 9H, CH_3), 1.61 (t, $J=6.8$ Hz, 2H, CCH_2C), 3.19~3.23 (m, 2H, NCH_2), 3.71 (s, 3H, OCH_3), 3.91 (q, $J=6.8$ Hz, 6H, OCH_2), 4.91 (s, 2H, NH), 6.85 (d, $J=8.00$ Hz, 4H, ArH), 7.17 (d, $J=8.08$ Hz, 4H, ArH). 由此可知是我们所要的化合物.

2.1.3 DSC 和 XRD 分析

图3和图4分别是3-(脲基-4-甲氧基苯基)丙基三乙氧基硅烷的DSC和XRD图. 从图3可知, 此化合物的熔点为 90.5°C , 物质很纯, 没有其它杂质. 从图4中可以看出, 3-(脲基-4-甲氧基苯基)丙基三乙氧基硅烷具有结晶性, 能够排列成规则的结构, 为该化合物能自组装形成离子通道提供了依据.

图3 3-(脲基-4-甲氧基苯基)丙基三乙氧基硅烷的 DSC 图谱
Figure 3 DSC curve of 3-(ureido-4-methoxyphenyl)propyltriethoxysilane

2.2 膜的 SEM

图5(a)是PVA空白膜的膜表面结构的SEM照片, 从图上可看到, PVA空白膜表面光滑、致密无缺陷. 而

图4 3-(脲基-4-甲氧基苯基)丙基三乙氧基硅烷的 XRD 图谱
Figure 4 X-ray powder diffraction diagram of 3-(ureido-4-methoxyphenyl)propyltriethoxysilane

图5(b)和图5(c)分别是杂化离子通道膜的膜表面和断面结构的SEM照片. 图5(b)上显示, 杂化离子通道膜表面结构发生了改变, 表面粗糙度增加, 出现了平行排列的无机成分的微观结构, 但膜的表面仍致密无孔. 杂化离子通道膜表面的平行排列结构是由3-(脲基-4-甲氧基苯基)丙基三乙氧基硅烷化合物导致的, 该化合物有很好的结晶性, 可以自组装形成很规整的结构. 从杂化膜的断面照片图5(c)可看到, 膜的断面结构均一致密, 且膜厚为 $8\mu\text{m}$.

2.3 膜的传输性能测试

膜运输实验是在一个双室设备下进行的. 双室中间的夹板处有一个直径 1 cm ($S=0.785\text{ cm}^2$) 的小孔, 即用来放膜的地方. 其中一室是原料相, 它是 $0.3\text{ mol/L LiCl}+\text{NaCl}+\text{KCl}$ ($V=1000\text{ mL}$) 溶液或 0.3 mol/L CaCl_2 溶液及 0.3 mol/L MgCl_2 溶液; 另一室即分离相是相同

图5 扫描电镜照片: (a) PVA 空白膜表面, (b)杂化膜的表面, (c)杂化膜的断面

Figure 5 SEM images of the membrane surface and cross section: (a) surface of blank membrane, (b) surface of hybrid membrane, (c) cross section of hybrid membrane

体积的去离子水. 在不同的时间间隔内用电导率仪测定去离子水中的电导率, 并在不同时间间隔内用火焰光度计测定去离子水中离子的浓度. 该实验是在静态条件下完成的.

离子通过致密的杂化离子通道膜的传输过程可以根据溶解-扩散(Fick's law)模型来解释^[20]. 该模型假设离子传输通过膜的化学势能梯度是由膜两边的浓度差引起的. 溶质“ i ”的通量得:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx_i} \quad (1)$$

对膜的厚度 l 积分, 可得:

$$J_i = -\frac{D_i}{l} (c_i^{m,s} - c_i^{m,f}) \quad (2)$$

式中: $c_i^{m,s}, c_i^{m,f}$ 分别是分离相界面处膜中溶质“ i ”的浓

度和原料相界面处膜中溶质“ i ”的浓度.

膜两侧的浓度梯度可以通过相界面处的热力学平衡推断得到:

$$c_i^{m,s} = K_i^s \times c_i^s \quad (3)$$

$$c_i^{m,f} = K_i^f \times c_i^f \quad (4)$$

式中: c_i^s, c_i^f 分别是分离相和原料相中溶质“ i ”的浓度; K_i^s, K_i^f 分别是分离相和原料相中的分配系数. 由公式(2)~(4)可得:

$$J_i = \frac{D_i}{l} (K_i^f c_i^f - K_i^s c_i^s) \quad (5)$$

实验中, 溶质的传输速率主要是由扩散决定的, 而溶质在膜中传输过程是以动力学速度进行络合-解络反应. 因此, 溶质在膜中的积累可以忽略不计. 在拟稳态体系中, 分离相和原料相的界面处的传输速率符合以下公式:

$$-J_1 = a \frac{dc_i^f}{dt} = -\frac{D_i}{l} (K_i^f c_i^f - K_i^s c_i^s) \quad (6)$$

$$J_2 = a \frac{dc_i^s}{dt} = -\frac{D_i}{l} (K_i^f c_i^f - K_i^s c_i^s) \quad (7)$$

式中: $a = V/A$, V 是分离相(或原料相)的体积, A 是有效膜面积. 溶质通过致密膜层的通量可简化为: $J_m \approx J_1 = J_2$. 若 $D_i K_i^f / al = \lambda$, $K_i^s / K_i^f = \alpha$, 且初始条件: $c_{1,r=0} = c_1^0$, $c_{2,r=0} = 0$, 则由公式(6)和(7)可得:

$$c_2(t) = \frac{c_1^0}{1 + \alpha} [1 - e^{-\lambda(1+\alpha)t}] \quad (8)$$

通过不同时间测得的分离相中离子的浓度数据可以得到渗透率 P 值:

$$P_i = D_i K_i^f = \lambda \times a \times l \quad (9)$$

图6是PVA空白膜和杂化离子通道膜在不同时间内测得分离相中的电导率曲线. 从图中可看到, PVA空白膜分离相中的电导率在40 h内只增加了1.5~0.5 μS , 可以认为电导率基本保持不变, 说明原料相中的金属离子不能通过PVA空白膜传输到分离相中, 从而证明PVA空白膜对所测的5种离子, Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 均没有传输性能. 虽然PVA作为亲水性材料可以传输水分子, 但是本研究利用化学交联使得PVA分子链的活动性降低, PVA分子间隙减小, 聚合物的自由体

图6 电导率与时间的关系曲线图

Figure 6 Electrical conductivity of deionized water versus time profile

积下降, 形成更为紧密的结构, 导致膜在水溶液中的溶胀大大降低, 使得水分子在 PVA 膜中的扩散变得困难, 进而水溶液中的金属离子也不会因为水分子的携带而发生透膜扩散^[21]. 因此 PVA 空白膜对离子没有传输作用. 杂化离子通道膜的电导率曲线显示, 分离相中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的电导率在 40 h 内的改变量趋于 0, 而 $\text{Li}^+ + \text{Na}^+ + \text{K}^+$ 的电导率增长较快, 在 40 h 内电导率从 $1.1 \mu\text{S}$ 增加到 $1400 \mu\text{S}$ 左右, 说明在自组装杂化离子通道膜中存在着可以让一价的 Li^+ , Na^+ 和 K^+ 通过的离子通道, 且该通道对二价的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 没有传输功能. 因此可以得出杂化离子通道膜中对一价离子起传输作用的是杂化材料 3-(脲基-4-甲氧基苯基)丙基三乙氧基硅

烷化合物. 该化合物在 HCl 的催化下可以在有机溶剂中发生溶胶-凝胶反应, 分子链中的无机成分 $\text{Si}(\text{OEt})_3$ 发生水解形成交联的硅氧烷网络 $[\text{—Si—O—Si}(\text{OH})\text{—Si—}]$, 而分子链上的脲基 N—H 可以与 O 通过分子间氢键形成传输氯离子的通道, 甲氧基苯基基团则可形成能够传输一价离子 Li^+ , Na^+ 和 K^+ 的亲水性芳香通道(图 7).

本研究中构筑的是致密膜, 其传输机制可由溶解-扩散机制中的 Fick 定律来解释. 由公式(8)和(9)计算可得杂化离子通道膜对一价阳离子的运输速率参数(表 3). 图 8 是杂化膜的 Li^+ , Na^+ 和 K^+ 的渗透率 P 值和分配系数比 α 值. 由图(8)可知, $P_{\text{Na}^+} > P_{\text{K}^+} > P_{\text{Li}^+}$, 且 $\alpha_{\text{Li}^+} > \alpha_{\text{Na}^+} > \alpha_{\text{K}^+}$. 金属阳离子在水溶液中是以水合离子的形式存在的, Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的水合离子半径大小顺序为: $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+} > \text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+} > \text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n^+ > \text{Na}(\text{H}_2\text{O})_n^+ > \text{K}(\text{H}_2\text{O})_n^+$ ^[22]. 二价的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的水合离子半径大, 不利于在甲氧基苯基基团形成的亲水性芳香通道中传输扩散, 而一价的 Li^+ , Na^+ 和 K^+ 又与甲氧基苯基形成阳离子- π 相互作用力, 可促进 Li^+ , Na^+ 和 K^+ 在杂化离子通道膜中的扩散. 分配系数比 α 反映了 Li^+ , Na^+ 和 K^+ 与杂化离子通道膜表面之间的亲和力, α 值说明 Li^+ 与杂化离子通道膜表面的亲和力最大, K^+ 与膜表面之间的亲和力最小. K^+ 的水合半径最小, 理论上 K^+ 更易于在杂化离子通道膜中扩散, 但在水溶液中一部分水合钾离子会与苯环形成 $\text{K}^+(\text{benzene})_x(\text{H}_2\text{O})_y$ 的团簇, 阻碍了钾离子在亲水性芳香通道中的传输, 而 Na^+ 和 Li^+ 则不会^[23,24]. Li^+ 的水合半径大于 Na^+ 和 K^+ , 在离子竞争传输中处于弱势, 因此 Li^+ , Na^+ 和 K^+ 在杂化离子通道膜中传输的渗

图7 杂化膜运输机理示意图

Figure 7 Schematic drawing of transportation of hybrid membrane

图8 杂化膜的渗透率 P 值和分配系数比 α 值

Figure 8 Permeability P values and partition coefficient ratio α values of Li^+ , Na^+ and K^+ transport through the hybrid membrane

表3 传输参数: 渗透率 P 和分配系数比 α

Table 3 Transport parameters: the permeability P and the partition coefficient ratio α

Ion	$P \times 10^{-4} / (\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1})$	α	$S = P_{\text{Na}^+} : P_{\text{K}^+} : P_{\text{Li}^+}$
K^+	2.935	36.68	
Na^+	3.852	40.22	1.54 : 1.17 : 1
Li^+	2.507	57.98	

透率大小为: $P_{\text{Na}^+} > P_{\text{K}^+} > P_{\text{Li}^+}$. 表3中, 选择性 S 的值反映了该杂化离子通道膜优先选择 Na^+ .

3 结论与展望

本文以 3-异氰酸丙基三乙氧基硅烷和对甲氧基苯胺为原料, 合成了 3-(脲基-4-甲氧基苯基)丙基三乙氧基硅烷有机-无机杂化膜材料. 利用杂化材料的自组装性质, 构筑了结构对称且致密无孔的有机-无机杂化离子通道膜, 膜厚为 $8 \mu\text{m}$. 膜的传输实验结果表明该杂化离子通道膜可以传输一价的锂离子、钠离子和钾离子, 对二价的钙离子和镁离子没有传输作用. 且钠离子的渗透率大于钾离子和锂离子. 杂化离子通道膜的传输机制可由分子间的氢键作用、阳离子- π 作用力以及溶解-扩散模型来解释.

本研究工作制备的杂化离子通道膜可分离一价的(Li^+ , Na^+ 和 K^+)和二价的(Ca^{2+} 和 Mg^{2+})金属离子, 为不同价态的金属离子的分离起到指导意义. 本文制备的离子通道膜结构简单, 为传质模型的建立提供了基础的理论和实验依据, 同时也为今后离子通道膜的放大应用奠定了基础. 这种新型有机-无机杂化离子通道膜有望在

硬水软化、海水淡化、离子选择电极、生物传感器等领域得到广泛的应用.

References

- Hucho, F.; Weise, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3100.
- Vaitheeswaran, S.; Yin, H.; Raisaiah, J. C.; Hummer, G. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, *101*, 17002.
- Jeon, Y. J.; Kim, H.; Jon, S.; Selvapalam, N.; Oh, D. H.; Seo, I.; Park, C. S.; Jung, S. R.; Koh, D. S.; Kim, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15944.
- Agre, P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4278.
- Gokel, G. W.; De, W. S. L.; Meadows, E. S. *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *17*, 2967.
- Percec, V.; Johansson, G.; Heck, J.; Ungar, G.; Batty, S. V. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, *13*, 1411.
- Johansson, G.; Percec, V.; Ungar, G.; Abramic, D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, *4*, 447.
- Beginn, U.; Zipp, G.; Möller, M. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 510.
- Beginn, U.; Zipp, G.; Mourran, A.; Walther, P.; Möller, M. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 513.
- Tang, C.-C.; Wang, L.-H.; Yun, Y.-B.; Zhang, C.-L.; Liu, B.-Q. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 343 (in Chinese). (唐橙橙, 王丽华, 俞延滨, 张陈淋, 刘必前, 化学学报, **2011**, *69*, 343.)
- Davis, J. T.; Spada, G. P. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 296.
- Davis, J. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 668.
- Ma, L.; Melegari, M.; Collombini, M.; Davis, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2938.
- Bong, D. T.; Clark, T. D.; Granja, J. R.; Ghadiri, M. R. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 998.
- Sidorov, V.; Kotch, F. W.; Abdrakhmanova, G.; Mizani, R.; Fettingner, J. C.; Davis, J. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2267.
- Michau, M.; Caraballo, R.; Arnal-Hérault, C.; Barboiu, M. *J. Membr. Sci.* **2008**, *321*, 22.
- Michau, M.; Barboiu, M.; Caraballo, R.; Arnal-Hérault, C.; Perriat, P.; Lee, A. V. D.; Pasc, A. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1776.
- Zhang, X.-X.; Wang, L.-H.; Yun, Y.-B. *Acta Polymerica Sinica* **2010**, (9), 1059 (in Chinese). (张信信, 王丽华, 俞延滨, 高分子学报, **2010**, (9), 1059.)
- Shi, Y.-Q.; Chen, G.-W. *Acta Polymerica Sinica* **1996**, (2), 210 (in Chinese). (施艳芳, 陈观文, 高分子学报, **1996**, (2), 210.)
- Nasr, G.; Barboiu, M.; Ono, T.; Fujii, S.; Lehn, J. M. *J. Membr. Sci.* **2008**, *321*, 8.
- Hu, X.-H.; Ping, Z.-H.; Zhu, Q.; Ding, Z.-M.; Ding, Y.-D. *Chem. J. Chin. Univ.* **1998**, *19*, 647 (in Chinese). (胡晓华, 平郑骅, 朱青, 丁之明, 顶雅娣, 高等学校化学学报, **1998**, *19*, 647.)
- Conway, B. E. *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, **1981**, p. 73.
- Carbacos, O. M.; Weinheimer, C. J.; Lisy, J. M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *108*, 5151.
- Carbacos, O. M.; Weinheimer, C. J.; Lisy, J. M. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8429.

(A1109098 Qin, X.)