

交联氧化石墨烯膜的制备及离子分离性能

崔燕峰^{1,2*}, 王盟珍^{1,3}, 马兰英^{1,2}, 刘雪菁^{1,3}, 朱东海^{1,3*}, 冯海涛^{1,2}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所,盐湖资源绿色高值利用重点实验室, 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源综合利用工程技术中心, 西宁 810008; 3. 青海大学 化工学院, 西宁 810016)

摘要: 氧化石墨烯(GO)膜的层间距狭窄且固定,难以实现相近尺寸离子的精确分离。本研究采用真空抽滤法依次在GO层间引入壳聚糖(CS),随后通过溶液浸泡法引入金属离子 Zn^{2+} ,构筑得到一种层间距可调且性能稳定的GO/CS/Zn复合膜,并将其应用于盐湖中一/二价、一/一价金属阳离子的选择性分离。结果表明,在四元混合溶液体系中,GO/CS/Zn复合膜对 K^+ 的离子通量为 $0.25\text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, K^+/Mg^{2+} 分离系数达到50.84, $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 及 K^+/Li^+ 分离系数分别为25.32、9.97和5.10,较原始GO膜分别提高约11.9倍、8.5倍、5.5倍和2.2倍。此外,GO/CS/Zn复合膜在连续运行15个循环后,仍能保持良好的结构完整性,预示其在一/二价金属离子高选择性分离方面具有良好的应用潜力。

关键词: 氧化石墨烯膜; 壳聚糖交联; 层间距调控; 离子分离

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)03-0149-13

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.03.015

膜分离技术因其低能耗、操作简便、无相变及环境友好等特性,被广泛视为高效且绿色的分离工艺。近年来,膜分离技术在碱金属与碱土金属阳离子分离领域取得显著进展^[1-3]。然而,碱金属与碱土金属离子在理化性质上的高度相似性及其埃米尺寸的半径差异性,给膜的高选择性及筛分能力带来重大挑战。当前提升膜分离性能的策略主要包括结构调控、引入靶向功能材料以及外场辅助等。其中,通过对膜的微观结构(如层间距与表面电荷)进行精细调控,被认为是实现离子高效分离的关键途径之一。

氧化石墨烯(GO)^[4-5]凭借其独特的层状结构与丰富的含氧官能团,在离子分离方面展现出显著的应用潜力^[6-8]。然而,原始GO膜在水环境中易受表

面亲水官能团与极性溶剂分子之间的强相互作用影响,在渗透压驱动下,溶剂进入GO层间并削弱片层间的范德华力及 $\pi-\pi$ 相互作用,导致层间溶胀甚至片层剥离,显著降低了GO膜的结构稳定性,限制了GO膜在离子分离领域的实际应用^[9-10]。GO膜的离子分离行为本质上由域尺寸效应与电荷调控效应的协同作用决定。层间距的变化直接决定了纳米通道的有效传输尺寸,从而影响离子的尺寸筛分与扩散阻力;同时,表面与层间的电荷分布通过Donnan排斥机制调控离子选择性。此外,膜厚度及层间填充材料的化学属性亦会影响传质路径长度、溶胀行为及界面相互作用。因此,离子分离性能并非由单一层间距参数决定,而是结构尺寸、电荷效应与界面

收稿日期: 2025-12-23; 修改稿收到日期: 2026-03-04

基金项目: 青海省科技厅基础研究计划——应用基础研究(2024-ZJ-732)

第一作者简介: 崔燕峰(1983-),女,河南鲁山人,副研究员,博士,主要研究方向为膜分离技术,盐湖单价离子分离膜材料构筑及应用。通讯作者,崔燕峰,E-mail:cyf111@isl.ac.cn;朱东海,E-mail:zhudonghai-2001@163.com

引用本文: 崔燕峰,王盟珍,马兰英,等. 交联氧化石墨烯膜的制备及离子分离性能[J]. 膜科学与技术,2026,46(3):149-161.

Citation: Cui Y F, Wang M Z, Ma L Y, *et al.* Preparation and ion separation performance of cross-linked graphene oxide membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(3): 149-161.

化学环境等多因素耦合调控的结果。为改善 GO 膜的溶胀问题并提升其分离性能,研究者围绕层间结构调控与界面功能化开展了一系列的相关工作。

Jia 等^[11]通过将丙二酸/乙二胺(PA/EDA)双组分同步交联于 GO 片层与边缘,构筑了一种致密的 PA/EDA-GO 膜,在混合盐体系中,其 K^+/Mg^{2+} 分离系数高达 11.8。Li 等^[12]通过将配体 tpy-COOH 与金属离子引入 GO 层间,在二维空间内形成稳定的配位结构,有效抑制了 GO 膜的溶胀,其中 Ba^{2+} 的加入,使 K^+ 通量显著提高至 $0.775\ 2\ \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,但其 K^+/Mg^{2+} 选择性分离因子仅为 23.5。Zhang 等^[13]利用聚乙烯亚胺调控 GO 的表面电荷分布与层间通道,单盐条件下实现 K^+/Mg^{2+} 选择性高达 116.4,但在混合盐体系中 K^+/Mg^{2+} 选择性下降至 45。Qian 等^[14]通过等离子体处理技术,在 GO 膜内引入氨基并极化氮原子,优化处理时间后, K^+/Mg^{2+} 选择性最高可达 90,但 K^+ 通量仅为 $0.000\ 89\ \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。此外,Dai 等^[15]通过真空抽滤的方法,将聚乙烯亚胺磺酸盐(PEI- SO_3H)自组装至 GO 层间,构建了 GONS2-6 膜,在浓度梯度驱动下,该膜遵循“水化补偿-促进扩散(HCPD)”机制, K^+ 渗透率为 $0.15\ \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,但 K^+/Mg^{2+} 分离比仅为 18.3。Zhang 等^[16]通过将 1-丁基磺酸-3-甲基咪唑分子与 GO 共组装,构筑了仿生二维离子通道 i-GO 膜,其 K^+ 渗透率为 $1.36\ \text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,但对应 K^+/Mg^{2+} 最高分离比仅为 9.11。综上所述,仅采用单一结构调控方式(如单纯插层、交联或表面功能化),通常难以同时兼顾 GO 膜在离子分离过程中选择性与通量之间的权衡关系(trade-off)及其长期运行稳定性。因此,通过多种调控机制协同作用构建高稳定性 GO 复合膜,以实现分离性能的综合优化,逐渐受到研究者的广泛关注^[12, 17]。

本研究通过在 GO 层内引入天然丰富的壳聚糖(CS)分子^[18]和金属锌离子,成功制备了一种 GO 基复合膜 GO/CS/Zn,在协助调控 GO 层间距的同时 Zn^{2+} 与 GO 中的含氧基团及 CS 的 $-\text{NH}_2$ 基团形成稳定配位网络结构,有效促进了金属阳离子的选择性筛分。

1 实验部分

1.1 实验原料

石墨粉购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

过氧化氢(H_2O_2 , 30%)购自上海沃凯生物科技有限公司;硫酸(H_2SO_4 , 95%~98%)由四川西陇化工有限公司提供;冰醋酸(HAc , $\geq 99.5\%$)购自天津大茂化学试剂厂;盐酸(HCl , 36%~38%)由上海氯碱化工有限公司提供;壳聚糖(CS, D. D. $\geq 95\%$)购自上海旦倍生物科技有限公司;硝酸钠(NaNO_3)、高锰酸钾(KMnO_4)、六水硝酸锌 $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、氯化钾(KCl)、氯化锂(LiCl)、氯化钠(NaCl)以及六水氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)均为分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司;聚醚砜膜(PES, $0.22\ \mu\text{m}$)由上海迪帕克生物科技有限公司提供;实验所用水均为经超纯水处理器处理的二次水($\rho > 18\ \text{M}\Omega \cdot \text{cm}$);所有化学试剂和溶剂在使用前均未进行进一步纯化处理。

1.2 复合膜的制备

1.2.1 氧化石墨烯的制备

采用改进的 Hummers 法合成氧化石墨烯^[19]。称取 5.0 g 石墨粉和 5.0 g NaNO_3 于 500 mL 三口烧瓶中混合,在冰浴条件下缓慢加入 200 mL 浓 H_2SO_4 溶液,搅拌 1 h 后,在 200 r/min 条件下缓慢加入 20.0 g KMnO_4 粉末,于 $38\ ^\circ\text{C}$ 水浴中继续反应 26 h。反应结束后,在 300 r/min 搅拌下缓慢滴加 250 mL 去离子水,升温至 $84\ ^\circ\text{C}$ 并保持反应 15 min,随后将反应液倾倒至 500 mL 去离子水中,并滴加 30% H_2O_2 直至气泡完全消失。所得溶液经离心分离后得到棕黄色固体,固体用 10% HCl 溶液多次洗涤,再以去离子水冲洗至中性,按照重量法标定 GO 分散液的质量浓度为 $0.912\ \text{g/L}$,室温下保存备用。

1.2.2 GO 基复合膜的制备

称取 0.015 g 壳聚糖(CS)溶解于 10 mL 质量分数 2% 的冰醋酸(HAC)溶液中,配制成质量浓度为 $1.5\ \text{g/L}$ 的 CS/HAC 溶液,室温下将标定后的 GO 分散液与 CS/HAC 溶液按照体积比 1:1 充分混合并搅拌 24 h,所得混合液经真空自抽滤装置沉积于孔径为 $0.22\ \mu\text{m}$ 的 PES 基底上,制备出 GO/CS 膜,将所得 GO/CS 膜分别浸入浓度为 $0.01\ \text{mol/L}$ 、 $0.03\ \text{mol/L}$ 和 $0.05\ \text{mol/L}$ 的硝酸锌溶液中 24 h,依次获得 GO/CS/Zn1、GO/CS/Zn 和 GO/CS/Zn5 复合膜(图 1)。通过改变 GO 和 CS 加入的量来改变复合膜的厚度,GO 和 CS 总量为 14 mL 记作膜 GO/CS/Zn-a,总量为 20 mL 记作膜 GO/CS/Zn,总量为 26 mL 记作膜 GO/CS/Zn-b。

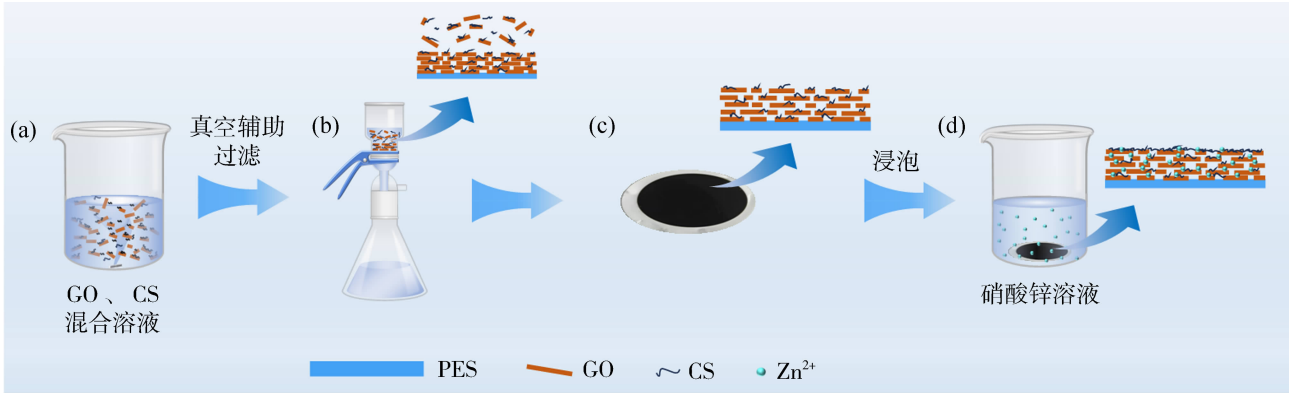


图 1 GO/CS/Zn 膜的制备流程

Fig. 1 Preparation process of GO/CS/Zn membrane

1.2.3 膜的表征

采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5610LV, 日本) 对膜的表面及截面形貌进行表征; 配备能量散射 X 射线谱仪的 SEM (EDS, X-MAXN, 英国) 对膜进行元素组成分析; 利用 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert Pro, 荷兰) 测定膜的衍射特征, 仪器扫描范围为 $5^{\circ} \sim 50^{\circ}$, 扫描速率为 $1.0^{\circ}/\text{min}$, 通过 Bragg 公式确定膜的层间距; 采用傅里叶变换红外光谱 (FTIR, Nexus, 美国) 对膜的化学组分进行分析; 通过 X 射线光电子能谱 (XPS, Kratos Axis Supra⁺, 英国) 确

定元素化学状态; 通过拉曼光谱仪 (Thermo Scientific DXR, 美国) 确定膜的分子结构与化学组成; 通过电化学工作站 (PGSTAT302N, 瑞士) 记录不同盐溶液条件下膜的电流-电压 (I - V) 特性。

1.2.4 离子渗透实验

常温常压下, 采用自制的 H 形电化学装置评估 GO、GO/CS、GO/CS/Zn 膜对单/多价金属阳离子的分离能力 [图 2 (a)]; 采用“线性扫描伏安法” (LSV) 研究 GO/CS/Zn 膜的离子传输性能 [图 2 (b)]。

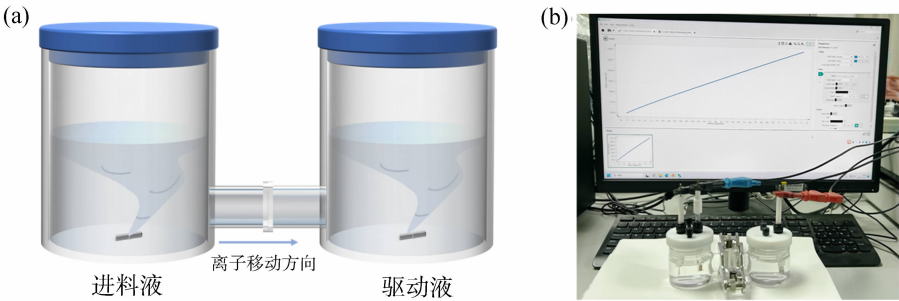


图 2 离子渗透实验装置模型图(a); 膜的电流-电压 (I - V) 特性测试装置 (b)

Fig. 2 Model diagram of ion permeation experimental device (a); testing device for current-voltage (I - V) characteristics of membrane (b)

常温常压下, 以 0.1 mol/L 的 KCl 、 LiCl 、 NaCl 和 MgCl_2 的混合盐溶液作为进料液 ($\text{pH}=7.0$), 等体积的去离子水作为驱动液, 将制备的 GO 基膜置于渗透装置中间, 进料侧和驱动侧均进行磁力搅拌, 以减小浓差极化。每隔一定的时间两侧取相同体积的溶液, 利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, ICS-5000A, 美国) 测定特定时间内进料侧与驱动侧中的混合盐离子浓度, 各金属阳离子的渗透通量 $J_s [\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$ 由式 (1) 计算:

$$J_s = \frac{(C_t - C_0) \times V_t}{A \times t}$$

(1)

式中: C_t 为渗透端溶液的浓度, mol/L ; V_t 为渗透端溶液的体积, L ; C_0 为渗透端初始溶液的浓度, mol/L ; A 为膜的有效渗透面积, m^2 ; t 为渗透时间, h 。

分离因子 (SF) 依据式 (2) 进行计算:

$$\text{SF} = \frac{J_{s1}}{J_{s2}}$$

(2)

式中: J_{s1} 和 J_{s2} 分别为由式 (1) 计算得到的两种离子

的渗透通量, mol/(m² · h)。其中 $J_{s1} > J_{s2}$ 。

外加电场驱动下, 将膜置于两片聚二甲硅氧烷(PDMS)垫片之间, 并固定于 H 形电解池中间。两侧半电池均加入等体积电解质溶液, 通过 Ag/AgCl 参比电极施加跨膜电压。膜的有效测试面积约为 1.795 cm²。采用 PGSTAT302N 电化学工作站记录膜在 -1.0 V ~ +1.0 V 电压范围内的 I - V 曲线, 扫描速率为 10 mV/s。为保证测试的重复性, 每组实验均重复测试至少三次, 并取各电压点的平均电流值。 I - V 曲线的线性区间通过线性拟合获得, 其斜率用于计算膜的离子电导, 计算如式(3):

$$G = \frac{I}{V} \tag{3}$$

式中: G 为膜对离子传输的整体导通能力, S; I 为在外加电压下, 通过膜的离子迁移所产生的电流, A; V 为施加在膜两侧的电势差, V。

2 结果与讨论

2.1 膜的表面化学分析

根据 X 射线衍射(XRD)测试结果, 分析了 GO 及 GO 基复合膜的结构特征。图 3(a) 显示, 原始 GO 膜的[001]衍射峰位于 11.71°, 由布拉格公式计算得到原始 GO 膜的层间距为 7.60 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ m)。CS 的 XRD 光谱中出现两个强而尖的衍射峰, 分别位于 11.18° 和 19.96° 处, 这表明壳聚糖本身具有有序的晶体形态^[20]。在 GO 层内引入 CS 后形成的 GO/CS 膜, 其[001]衍射特征峰左移至 7.2°, 相应的层间距增加至 12.2 Å, 壳聚糖主要特征峰逐渐消失, 而 18.32° 的弱而宽的衍射特征峰, 显示出 CS 的结晶度降低, 趋近于无定型状态, 推测可能是 CS 中的氨基官能团与 GO 含氧官能团之间发生相互作用, CS 成功嵌入 GO 层间^[21]。引入金属 Zn²⁺ 后,

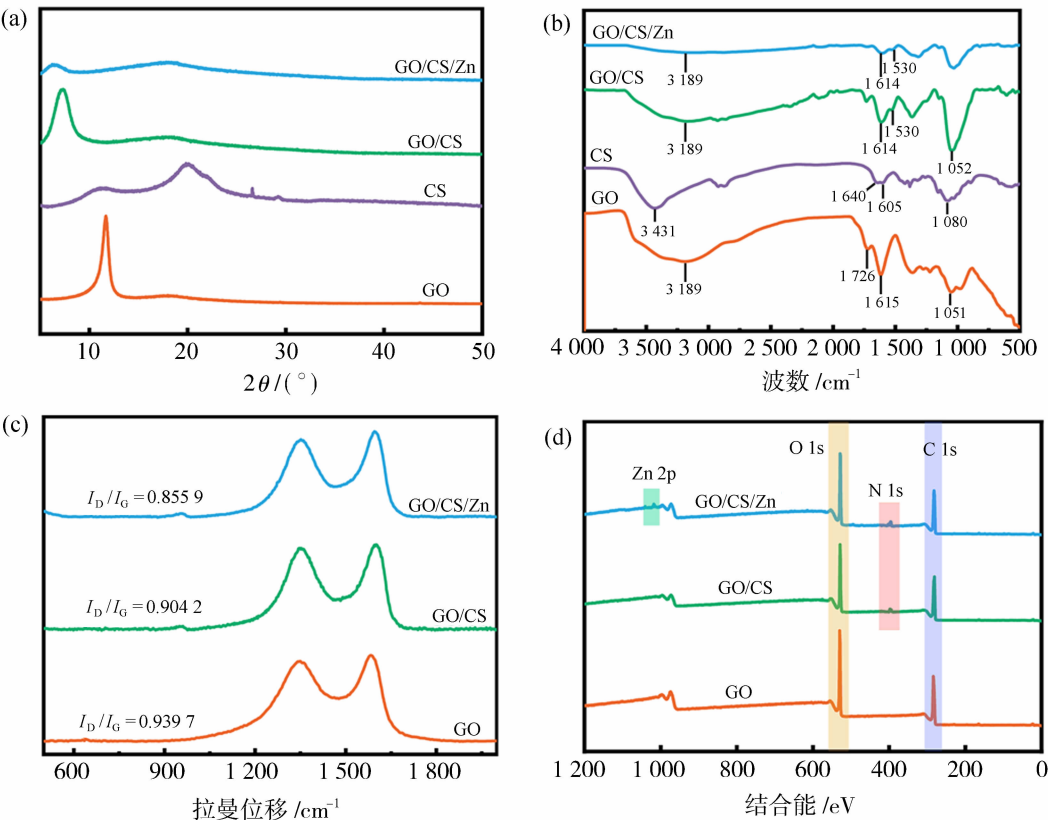


图 3 GO/CS/Zn 膜的结构表征: CS、GO、GO/CS 和 GO/CS/Zn 膜的 XRD 图(a); CS、GO、GO/CS 和 GO/CS/Zn 膜的 FTIR 图(b); GO、GO/CS 和 GO/CS/Zn 膜的拉曼光谱(c); GO、GO/CS 和 GO/CS/Zn 膜的 XPS 光谱(d)

Fig. 3 Structural characterization of GO/CS/Zn membrane: XRD patterns of the CS, GO, GO/CS, and GO/CS/Zn membranes (a); FTIR spectra of the CS, GO, GO/CS, and GO/CS/Zn membranes (b); Raman spectra of the GO, GO/CS, and GO/CS/Zn membranes (c); XPS spectra of the GO, GO/CS, and GO/CS/Zn membranes (d)

GO/CS/Zn 复合膜衍射峰明显向 6.4° 偏移, 层间距进一步增加至 $13.9\text{ \AA}$ 。此外, 18.30° 处 CS 的特征衍射峰也清晰可见, 表明 CS、 Zn^{2+} 在 GO 膜的层间区域内成功生长^[22-23]。

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析显示, GO 膜中存在多个显著吸收峰 [图 3 (b)], 包括羟基 ($-\text{OH}$) 在约 $3\,189\text{ cm}^{-1}$ 、羧基 ($\text{C}=\text{O}$) 在约 $1\,726\text{ cm}^{-1}$ 处的伸缩振动, sp^2 -杂化碳链上的 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动在约 $1\,615\text{ cm}^{-1}$ 处, $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动在约 $1\,051$

cm^{-1} 处, 与文献报道一致^[24]。GO/CS 膜在约 $1\,530\text{ cm}^{-1}$ 处出现新的 $-\text{NH}$ 弯曲振动峰, 表明 CS 成功引入并与 GO 发生作用^[25-26], CS 的 $-\text{OH}/-\text{NH}_2$ 伸缩振动峰 ($\sim 3\,431\text{ cm}^{-1}$) 强度减弱, 也进一步验证了 CS 与 GO 的有效结合。引入 Zn^{2+} 后, GO/CS/Zn 膜在约 $3\,189\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,614\text{ cm}^{-1}$ 附近处的吸收峰强度发生明显变化, 表明 Zn^{2+} 与 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 等基团发生配位作用, 证实 Zn^{2+} 成功嵌入 GO/CS 网络结构中^[23, 27]。

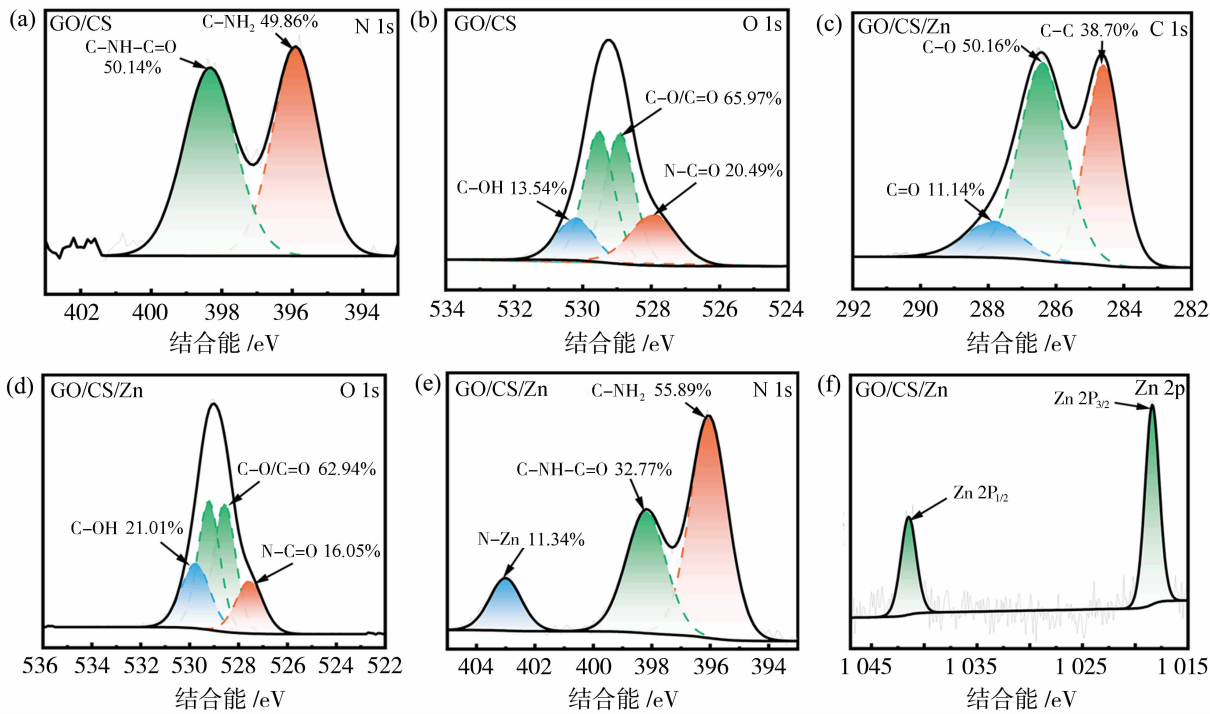


图 4 GO/CS 和 Go/CS/Zn 膜的 C、O、N 和 Zn 精细谱:GO/CS 膜的 N 精细谱(a);GO/CS 膜的 O 精细谱(b) ; GO/CS/Zn 膜的 C 精细谱(c) ;GO/CS/Zn 膜的 O 精细谱(d);GO/CS/Zn 膜的 N 精细谱(e); GO/CS/Zn 膜的 Zn 精细谱(f)

Fig. 4 C, O, N and Zn spectra of the GO/CS and GO/CS/Zn membranes: N spectrum of GO/CS membrane (a); O spectrum of GO/CS membrane (b); C spectrum of GO/CS/Zn membrane (c); O spectrum of GO/CS/Zn membrane (d); N spectrum of GO/CS/Zn membrane (e); Zn spectrum of GO/CS/Zn membrane (f)

图 3(c) 进一步显示了采用拉曼光谱技术获取的 GO 及 GO 基复合膜的相关结构信息。GO、GO/CS 及 GO/CS/Zn 膜均呈现出典型的 D 带 ($\sim 1\,350\text{ cm}^{-1}$) 和 G 带 ($\sim 1\,590\text{ cm}^{-1}$) 特征峰, 这些带之间的强度比 (I_D/I_G) 作为表征石墨烯无序程度的重要指标, 分别对应晶格缺陷与 sp^2 碳的面内伸缩振动^[28], GO、GO/CS 及 GO/CS/Zn 膜的 I_D/I_G 值分别为 $0.939\,7$ 、 $0.904\,2$ 和 $0.855\,9$, 与原始 GO 膜相比, GO/CS/Zn 膜的紊乱程度相对较低, 这表明尽管引入 CS 与 Zn^{2+} 导致层间相互作用增强,

但 GO 主体结构仍保持了良好的有序性^[29]。

采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 表征技术对 GO 及 GO 基复合膜的结构进行了深入探究, 图 3(d) 为 GO、GO/CS 及 GO/CS/Zn 膜的全光谱。原始 GO 膜的全光谱分析揭示了 C、O 元素的存在; GO/CS 膜在 398.00 eV 处观察到 N 1s 的特征峰, 表明壳聚糖存在于 GO 膜内; 而 GO/CS/Zn 膜全光谱分析观察到 C、N、O、Zn 四种元素的存在, 396.00 eV 处观察到 N 1s 的特征峰, $1\,018.00\text{ eV}$ 处观察到 Zn 2p

的特征峰,证明了 CS 与 Zn^{2+} 均成功引入 GO 层间结构中。通过分析复合膜 GO/CS/Zn 的 C 1s 精细谱可以发现,在 284.60、286.40 和 287.84 eV 处显示出三个特征峰[图 4(c)],分别对应于 GO/CS/Zn 膜的 C—C、C—O 和 O—C=O 键。其 O 1s 精细谱在 527.56 eV(N—C=O)、528.57 eV 与 529.22 eV(C—O/C=O)和 529.76 eV(C—OH)出现特征峰[图 4(d)]。通过对比分析复合膜 GO/CS 和 GO/CS/Zn 的 N 1s 精细谱可以发现,GO/CS/Zn 膜的 N 1s 谱[图 4(e)]在 396.04、398.20 和 403.01 eV 处出现三个特征峰,分别对应于 GO/CS/Zn 膜的 C—NH₂、C—NH—C=O 及 N—Zn 键^[30]。相较于 GO/CS 膜[图 4(a)],N—Zn 峰的出现及相应结合能特征的变化,直接证明了 Zn^{2+} 与 CS 中氨基之间发生了配位/交联作用。Zn 2p 谱[图 4(f)]在

1 018.40 和 1 041.46 eV 处出现特征峰,分别对应于 Zn 2p_{3/2} 和 Zn 2p_{1/2},这为锌的配位提供了证据。

2.2 膜的微观形貌分析

图 5(a)为制备的 GO/CS/Zn 膜的实物图。扫描电子显微镜(SEM)结果[图 5(b)~5(g)]显示,原始 GO 膜具有典型的褶皱状堆叠结构^[13]。引入 CS 后,GO/CS 复合膜表面变得更加平整,并呈现更为规整的层状形貌。进一步引入 Zn^{2+} 后,GO/CS/Zn 膜表现出更加致密有序的层状结构,表明 Zn^{2+} 与 GO 及 CS 中的含氧官能团之间形成了有效的配位作用,从而增强层间结合力并提升了膜的结构稳定性。EDS 映射结果[图 5(h)~5(j)]表明,GO/CS/Zn 膜的 C、O 和 Zn 元素在膜表面的均匀分布及 Zn 元素的均匀存在,进一步证实了 Zn^{2+} 在 GO/CS 基体中成功插层。

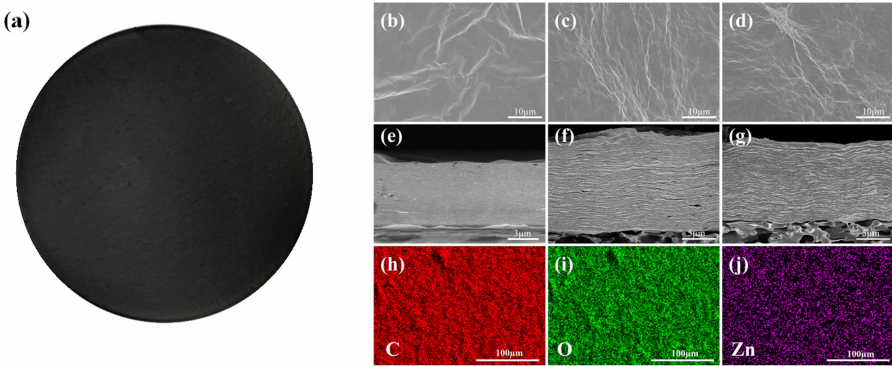


图 5 GO/CS/Zn 膜实物图(a);GO、GO/CS 和 GO/CS/Zn 膜表面的 SEM 图像[(b)~(d)];GO、GO/CS 和 GO/CS/Zn 膜截面的 SEM 图像[(e)~(g)];带有 EDS 映射的 GO/CS/Zn 膜的 SEM 图像,其中碳(C)以红色表示,氧(O)以绿色表示,锌(Zn)以紫色表示[(h)~(j)]

Fig. 5 Photograph of the GO/CS/Zn membrane (a); SEM images of the surfaces of GO, GO/CS, and GO/CS/Zn membranes [(b)~(d)]; SEM images of the cross-sections of GO, GO/CS, and GO/CS/Zn membranes [(e)~(g)]; SEM images of the GO/CS/Zn membrane with EDS mapping in the area, where carbon (C) is shown in red, oxygen (O) in green, and zinc (Zn) in purple [(h)~(j)]

2.3 膜的表面性质

如图 6(a)所示,在引入 CS 后,膜的水接触角由 60.10°降低至 55.22°;进一步引入 Zn^{2+} 后,GO/CS/Zn 膜的接触角降低至 47.23°。这一变化主要归因于 CS 中氨基、羟基等亲水性官能团的引入,以及 Zn^{2+} 与 GO 片层的阳离子- π 相互作用并借助其固有的离子水合特性吸附水分子^[12],从而使膜表面亲水性得到进一步改善。

膜的 Zeta 电位如图 6(b)所示,随着 pH 的升高,GO 膜在整个测试范围内始终呈现负 Zeta 电

位,且其绝对值随 pH 增大而逐渐提高。这一趋势主要源于 GO 表面丰富的羧基和羟基在碱性条件下发生去质子化,从而导致表面负电荷密度的持续增加。相比之下,GO/CS/Zn 复合膜在酸性及弱中性条件下表现为正的 Zeta 电位,而在较高 pH 条件下逐渐向负值转变,该现象可归因于低 pH 条件下 CS 中氨基的质子化作用以及 Zn^{2+} 与膜表面官能团之间的配位作用对正电特征的贡献;随着 pH 的升高,GO 骨架中羧基的去质子化逐渐占据主导地位,从而引起膜表面电性由正向负的转变。

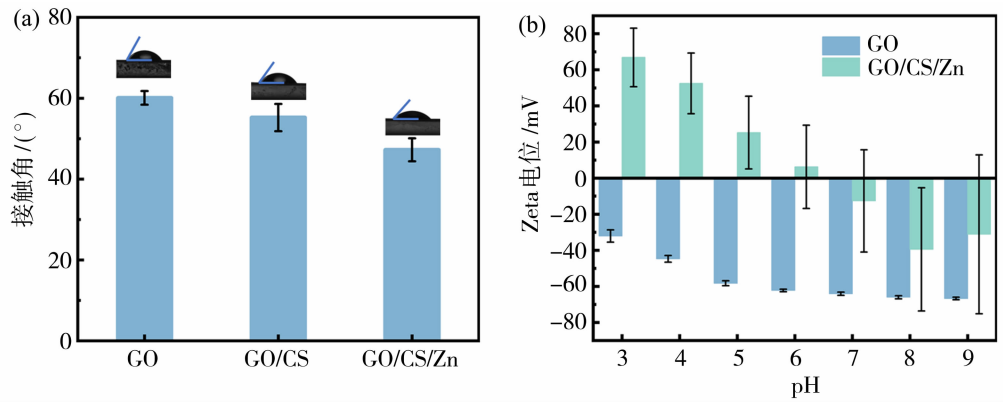


图 6 GO、GO/CS 和 GO/CS/Zn 膜的接触角(a);GO 膜和 GO/CS/Zn 膜的 Zeta 电位(b)
Fig. 6 Water contact angles of GO,GO/CS and GO/CS/Zn membranes (a); Zeta potentials of the GO and GO/CS/Zn membranes (b)

2.4 膜的分离性能

2.4.1 GO/CS/Zn 膜的选择性离子传输特性

首先,在室温条件下,利用电化学工作站通过“线性扫描伏安法”(LSV)测试方法[图 2(b)]对 GO/CS/Zn 膜的离子传输行为进行了初步研究^[31]。如图 7(a)所示,在 0.1 mol/L 的四元离子溶液(LiCl、NaCl、KCl 和 MgCl₂)中,各离子均呈现出良好的线性 *I*-*V* 关系,但不同电解质溶液中 *I*-*V* 曲线斜率存在显著差异,反映了膜对不同阳离子的传输阻力不同。由于所有电解质均含相同的阴离子

Cl⁻,故离子电流差异主要来源于阳离子的不同。GO/CS/Zn 膜中离子传输能力随阳离子水合直径的减小而增强,其传输速率及对应电导[图 7(b)]均呈现出 K⁺ > Na⁺ > Li⁺ > Mg²⁺ 的规律。GO/CS/Zn 膜对不同阳离子的传输差异性,受到离子水合尺寸及价态等因素的共同影响,对水合半径较大、价态较高的 Mg²⁺ 表现出更强的传输抑制作用,而对 K⁺ 则保持相对较高的离子传导能力。这一结果为 GO/CS/Zn 膜在一/二价、一/一价金属阳离子选择性分离的效果提供了实验依据。

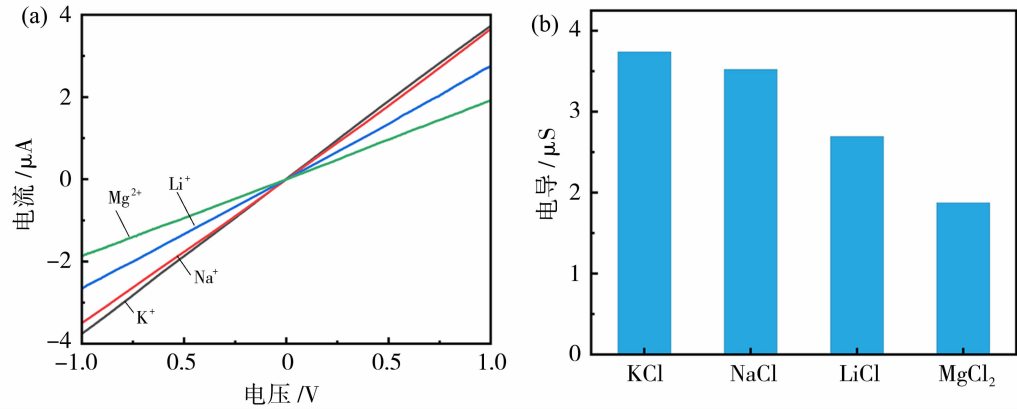


图 7 GO/CS/Zn 膜在 0.1 mol/L 不同电解质溶液中的离子传输特性:电流-电压曲线(a);离子电导(b)
Fig. 7 Ion transport properties of the GO/CS/Zn membrane in 0.1 mol/L electrolyte solutions; current-voltage curves (a); ionic conductivity (b)

2.4.2 GO/CS/Zn 膜的分离性能

为了评价膜在复杂盐湖卤水中的分离性能,首先采用 0.1 mol/L 的 LiCl、NaCl、KCl 和 MgCl₂ 的四元混合盐溶液作为模拟进料溶液,以相同体积的

去离子水作为驱动液,将 GO 基膜置于两侧溶解中间,同时以盐酸和氨水调节驱动液的 pH,分别探究了不同 pH、不同组分含量调控下的离子分离效果,并在最佳实验条件下进行循环稳定性实验(图 8)。

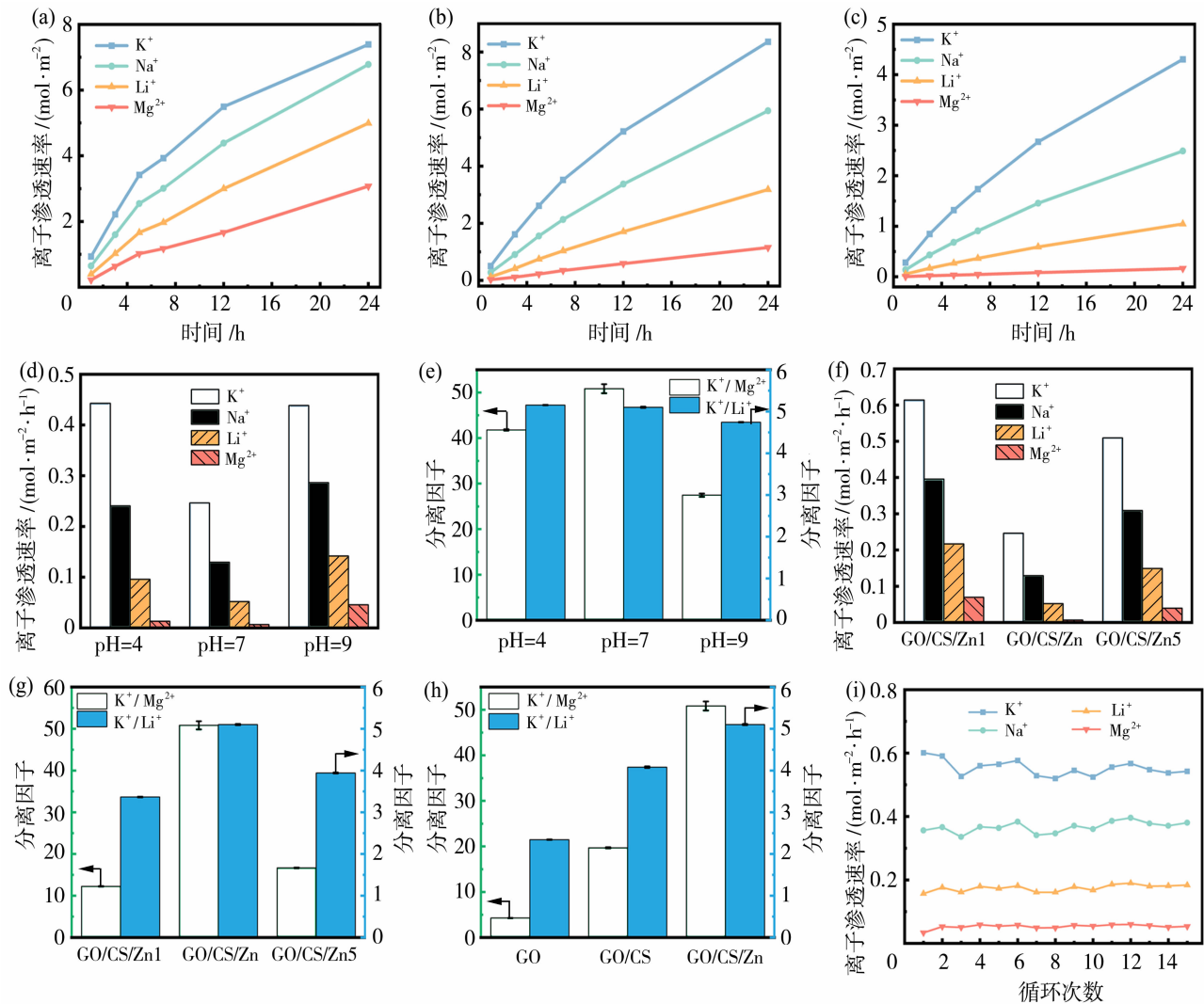


图 8 膜的分离性能:GO、GO/CS、GO/CS/Zn 膜的离子渗透速率[(a)~(c)];不同 pH 值条件下 GO/CS/Zn 膜的离子分离速率和分离因子[(d)、(e)];不同金属离子组分调控下的 GO/CS/Zn 膜的离子渗透速率和分离因子[(f)、(g)];GO、GO/CS 与 GO/CS/Zn 膜的离子选择性(h);GO/CS/Zn 膜的循环实验(i)

Fig. 8 Separation performance of the membranes;ion permeation rates of GO, GO/CS, and GO/CS/Zn membranes [(a)~(c)]; ion separation rates and separation factors of the GO/CS/Zn membrane with different pH [(d),(e)]; ion permeation rates and separation factors of the GO/CS/Zn membrane with different Zn²⁺ compositions [(f),(g)]; ion selectivity of GO, GO/CS, and GO/CS/Zn membranes (h); cycling experiment of the GO/CS/Zn membrane (i)

首先,考察了原始 GO 膜的离子渗透与分离行为[图 8(a)]。结果表明,在四元混合溶液体系中, Li⁺、Na⁺、K⁺和 Mg²⁺在 GO 膜中的累积渗透量均随时间延长呈线性增长, K⁺ 渗透速率最快,且不同离子的渗透顺序为 K⁺ > Na⁺ > Li⁺ > Mg²⁺, 与离子水合半径大小规律成负相关(表 1),表明尺寸筛分效应在离子传输过程中占主导地位。然而,由于 GO 膜层间通道相对宽松,其离子筛分能力有限,对一/一价、一/二价离子的区分均不显著;随着 CS 插

层至 GO 层间,GO/CS 复合膜的 Li⁺ 和 Mg²⁺ 的累积渗透量逐渐降低,尤其是二价离子 Mg²⁺ 的渗透受到更强抑制[图 8(b)],这表明复合膜的膜结构趋于致密。其次,在 GO/CS 膜的基础上,通过调节 Zn²⁺ 的掺杂量(0.01 mol/L,0.03 mol/L,0.05 mol/L)构筑不同组分的 GO/CS/Zn 膜,以优化其离子分离性能[图 8(c)、8(f)、8(g)]。结果显示,随着 Zn²⁺ 浓度的增加,各离子的渗透量及渗透速率均呈现先降低

后升高的变化趋势,而分离比则表现为先增大后减小。当 Zn^{2+} 浓度为 0.03 mol/L (GO/CS/Zn)时,膜对二价离子 Mg^{2+} 的抑制作用最为显著,其渗透速率降低至 $0.052\text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,而 K^+ 仍保持相对较高的渗透能力[$0.25\text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$],同时 GO/CS/Zn 膜中 Li^+ 与 Mg^{2+} 的累积渗透量均达到最低值[图 8(c)]。原始 GO 膜的离子选择性较低,其 K^+/Na^+ 、 Na^+/Li^+ 、 K^+/Li^+ 、 $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性分别仅为 1.44、1.62、2.34、2.96、1.82 和 4.27。引入 CS 后,GO/CS 膜的层间结构得到调控,离子选择性明显提升, K^+/Na^+ 、 Na^+/Li^+ 、 K^+/Li^+ 、 $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性分别提高至 1.81、2.25、4.08、10.87、4.83 和 19.69。进一步引入 Zn^{2+} 后的 GO/CS/Zn 膜对一/二价阳离子的选择性显著增强,其 $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性高达 50.84, $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性分别为 25.32、9.97,较原始 GO 膜分别提高约 11.9 倍、8.5 倍和 5.5 倍,而一/一价离子的选择性变化较小, K^+/Na^+ 、 Na^+/Li^+ 、 K^+/Li^+ 仅分别提高至 2.01、2.54、5.10。因此,当 Zn^{2+} 浓度为 0.03 mol/L 时的 GO/CS/Zn 膜被认为是最佳分离膜。

表 1 不同金属阳离子的离子半径和水合离子半径
Table 1 Ionic radii and hydrated ionic radii of different metal cations

金属阳离子	离子半径/ $\text{\AA}$	水合离子半径/ $\text{\AA}$
K^+	1.38	~ 3.31
Na^+	1.02	~ 3.58
Li^+	0.76	~ 3.82
Mg^{2+}	0.72	~ 4.28

在确定 Zn^{2+} 交联浓度后,进一步从膜结构参数的角度考察了复合膜厚度对离子分离性能的影响,如图 9 所示。通过调节 GO 与 CS 的加入量制备了不同厚度的 GO/CS/Zn 复合膜,并系统分析了膜厚度对一/一价及一/二价金属离子分离行为的调控作用。当复合膜过薄时,离子选择性明显下降,其中 K^+/Li^+ 分离因子降至 3.16, $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离系数降低至 9.87,表明不足的传输路径长度难以有效抑制离子的共渗透。随着复合膜厚度的进一步增加,离子传输阻力显著增大, K^+/Li^+ 和 $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离因子分别下降至 4.04 和 22.63,说明过厚膜层同样不利于实现高效选择性分离。上述结果表明,复合膜厚度存在一合理区间,过薄或过厚均不利于实现高

效的一价/二价金属离子选择性分离。

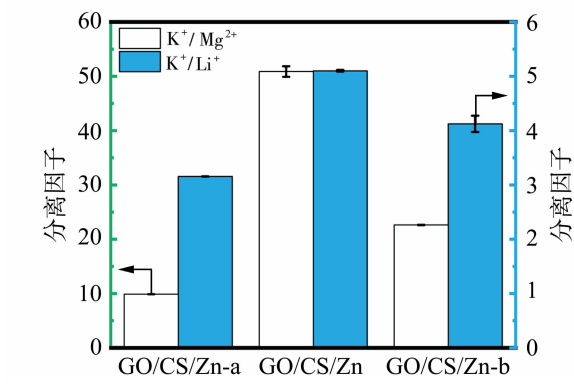


图 9 不同厚度 GO/CS/Zn 膜的分离因子
Fig. 9 Separation factors of GO/CS/Zn membranes with different thicknesses

在确定最优膜结构参数后,进一步确定了 GO/CS/Zn 膜的最佳驱动液 pH[图 8(d)、8(e)]。结果表明,随着体系 pH 的变化,各离子的渗透量及渗透速率呈现先减小后增大的趋势。其中在 $\text{pH}=7$ 条件下,二价离子 Mg^{2+} 的渗透受到最强抑制,而 K^+ 仍保持较高的传输能力,使膜的 $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离因子达到最大值(50.84)。与此同时,一/一价离子的分离因子随 pH 变化幅度较小,在中性条件下 K^+/Li^+ 分离因子同样略高于酸性和碱性条件。因此, $\text{pH}=7$ 的驱动液被确定为实现理想分离性能的最佳选择。

最后,为评估该膜在实际应用条件下的循环使用性能,在驱动液 $\text{pH}=7$ 的条件下开展了四元混合盐溶液的循环分离实验。每个循环周期为 24 h,共进行 15 个循环。原始 GO 膜在第二个循环过程中即发生结构破坏,相比之下,GO/CS/Zn 膜连续运行 15 个循环后,各离子的渗透速率均基本保持稳定,未出现明显衰减[图 8(i)],表明该膜在多次循环过程中具有良好的运行稳定性与可重复使用性。

将本研究所得 GO/CS/Zn 膜的 K^+ 渗透率及 $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性与已有相关膜材料的性能进行对比分析(表 2)[11-17, 32-33]。结果表明,GO/CS/Zn 膜在保持较高 K^+ 渗透率的同时实现了优异的 $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性,整体分离性能优于多数已报道的 GO 基复合膜,适量 CS 的引入和金属离子的协同调控,有助于提高 GO 膜在水相环境中的结构稳定性,显著增强对二价离子的静电排斥作用,在实现尺寸筛分的同时,协同提升了膜的离子选择性。

表 2 不同膜的 K^+/Mg^{2+} 选择性与 K^+ 渗透率比较
Table 2 Comparison of the K^+/Mg^{2+} selectivities and K^+ permeabilities of different membranes

膜材料	初始离子浓度/(mol · L ⁻¹)	K^+ 渗透速率/(mol · m ⁻² · h ⁻¹)	K^+/Mg^{2+} 分离因子	文献
GO-Cu-TA	0.1	0.75	46.43	[17]
GONS2-6	0.2	0.15	18.3	[15]
GO modified with PEI	0.5	0.202	45	[13]
GO-Cu	0.1	0.174	68.8	[32]
i-GO	0.25	1.36	9.11	[16]
GO-PEI	1	0.047 4	33.8	[33]
FGOM-30	0.1	0.001 9	50	[14]
FGOM-60	0.1	0.000 89	90	[14]
GO-tpy-COOH-Ba ²⁺	0.5	0.775 2	23.5	[12]
PA/ED-GO	0.1	0.014	11.8	[11]
GO/CS/Zn	0.1	0.246	50.84	本研究

2.5 GO/CS/Zn 膜的耐酸碱性

膜材料的耐酸碱性是评估其在实际盐湖离子分离应用的关键指标。分别将 GO、GO/CS、GO/CS/Zn 膜浸泡于高浓度的氢氧化钠(10 mol/L)溶液和盐酸溶液(12 mol/L)中[图 10(a)~10(f)],并对浸泡前后的 GO 及 GO 基复合膜的 XRD 衍射情况进行分析[图 10(g)、10(h)]。结果发现,原始 GO 膜

在浓碱溶液中浸泡 30 d 发生了层状结构的坍塌[图 10(a)];改性后的 GO/CS 膜尽管能耐受 30 d 的浓碱浸泡,但在浓酸环境下也发生了结构的坍塌[图 10(e)];壳聚糖和金属离子协同调控的 GO/CS/Zn 膜,在浓酸和浓碱环境下浸泡 30 d,仍能保持其完整形貌[图 10(c)、10(f)],展现出了优异的耐酸碱性。浸泡前后的 XRD 测试进一步表明,与原始的 GO 膜

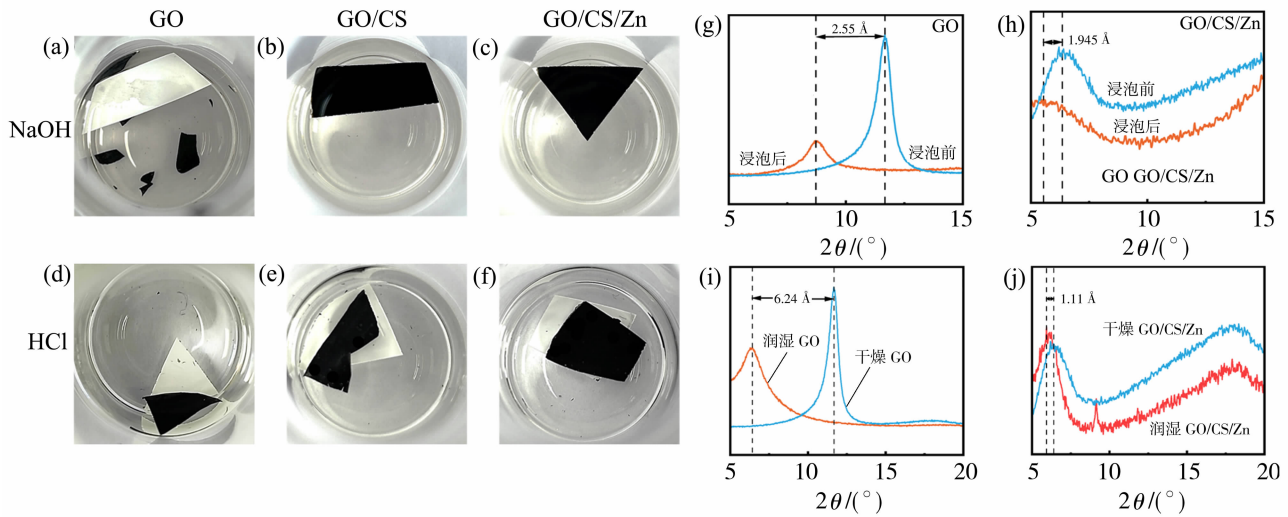


图 10 GO、GO/CS 与 GO/CS/Zn 膜在 NaOH 和 HCl 中浸泡 30 d 后的化学稳定性:GO 膜[(a)、(d)];GO/CS 膜[(b)、(e)];GO/CS/Zn 膜[(c)、(f)];GO 膜在 NaOH 中浸泡前后的 XRD 图(g);GO/CS/Zn 膜在 NaOH 中浸泡前后的 XRD 图(h);GO 膜干态和湿态的 XRD 图(i);GO/CS/Zn 膜干态和湿态的 XRD 图(j)
Fig. 10 Chemical stability of GO, GO/CS, and GO/CS/Zn membranes after immersion in NaOH and HCl solutions for 30 days:GO membrane [(a),(d)]; GO/CS membrane [(b),(e)];GO/CS/Zn membrane [(c),(f)];XRD patterns of the GO membrane before and after immersion in NaOH (g); XRD patterns of the GO/CS/Zn membrane before and after immersion in NaOH (h); XRD patterns of GO membrane in the dry and wet states (i);XRD patterns of GO/CS/Zn membrane in the dry and wet states (j)

相比,浓碱环境下的 GO/CS/Zn 膜层间距离变化较小[图 10(h)],主要归因于 CS 与 GO 间的化学键联作用、 Zn^{2+} 与 GO 之间的阳离子- π 相互作用、配位键及静电吸引等协同作用,使得 GO 片层间的结合力显著增强,膜结构致密性提高,抗破坏能力提高^[34],该特性确保了 GO/CS/Zn 膜在长期分离过程中的耐受性。

此外,在中性条件下,考察了干态与湿态 GO 膜和 GO/CS/Zn 膜的 XRD 谱图[图 10(j)],发现原始 GO 膜在润湿后层间距显著增大,增幅约为 6.24 Å;GO/CS/Zn 膜的层间距仅增加 1.11 Å。这一结果表明,GO/CS/Zn 膜显著抑制了膜的溶胀行为,从而赋予在中性环境(亦即最佳驱动液 pH 条件)下更优的抗溶胀稳定性。

2.6 膜的分离机制

GO/CS/Zn 膜的离子传输行为受表面电荷特性与层间结构调节的共同影响。CS 中的 $-\text{NH}_2$ 基团可与 GO 表面的一 $-\text{COOH}$ 发生相互作用,降低膜表面负电荷密度,从而增强对高价 Mg^{2+} 的静电排斥效应,显著提升一/二价离子的分离能力;同时, Zn^{2+} 与 GO 有较强的阳离子- π 相互作用,使得离子在 GO 表面富集,有效固定层间距并抑制水合体积较大的离子进入限域通道,强化尺寸筛分效应。为进一步理解不同金属阳离子在 GO/CS/Zn 复合膜中传输行为的影响,采用密度泛函理论(DFT)方法计算了不同金属阳离子在 GO/CS/Zn 复合膜模型中与水分子协同配位状态下的相互作用,计算结果如图 11 所示。 Mg^{2+} 和 Li^+ 具有更强的水合能力,

其相互作用能(E_{int})分别为 -13.40 kJ/mol 和 -12.86 kJ/mol,而 K^+ 的相互作用最弱(-6.56 kJ/mol),整体稳定化强度顺序为 $\text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ 。由于离子进入膜内限域通道需经历部分脱水过程,强水合离子面临更高的脱水能垒,其跨膜传输受到更显著抑制。上述结果表明,表面电荷效应、层间限域结构与离子水合/脱水行为的协同调控,使 GO/CS/Zn 膜在保持较高 K^+ 渗透率的同时,实现了优异的 $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性。

3 结论

1) 通过 CS 与 Zn^{2+} 的协同调控,采用真空抽滤的方法构建了可调控层间纳米通道的 GO 基复合膜 GO/CS/Zn。CS 与 Zn^{2+} 在 GO 层间的固定有效抑制了 GO 基膜在水中溶胀的问题,增强了对二价金属阳离子的静电斥力,进而提升了复合膜对不同价态离子的选择性。

2) 在原始 GO 膜内,一/一价、一/二价离子的分离因子均小于 5,表明 GO 对不同价态的离子分离性能不显著;而 GO/CS/Zn 复合膜对于一/二价离子的分离因子较 GO 膜显著提高 11.9 倍、8.5 倍和 5.5 倍,且 GO/CS/Zn 膜在四元体系盐溶液中连续运行 15 d 能够保持膜结构的稳定性。因而,GO/CS/Zn 膜能够实现盐湖体系中单价/多价离子盐的高效筛分,具有潜在的应用价值。

参考文献:

[1] 郑卓凡,王保国. 低价离子分离膜及其在提锂领域的应用[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(5): 191-206.

[2] 陈大志,余亮,周俊文,等. 膜分离技术在半导体废水处理领域的应用研究进展[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(5): 178-186.

[3] Xu S S, Song J F, Bi Q Y, *et al.* Extraction of lithium from Chinese salt-lake brines by membranes: Design and practice[J]. J Membr Sci, 2021, 635: 119441.

[4] 李泾贤,郝嘉劲,王磊,等. 氧化石墨烯纳滤膜插层改性研究进展[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(1): 156-171.

[5] 张桢琳,王露,程亮,等. 表面接枝法荷正电复合纳滤膜制备及其镁锂分离性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(2): 1-7.

[6] Janjhi F A, Chandio I, Memon A A, *et al.* Functionalized graphene oxide based membranes for ultrafast molecular separation[J]. Sep Purif Technol,

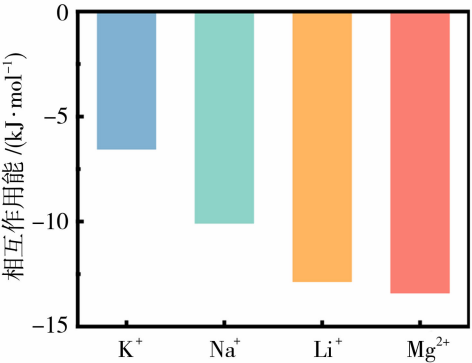


图 11 DFT 计算得到的不同金属阳离子在 GO/CS/Zn 体系中与水分子协同配位状态下的相互作用能

Fig. 11 DFT-calculated interaction energies of different metal cations in partially hydrated coordination states within the GO/CS/Zn framework

- 2021, 274: 117969.
- [7] 李剑锋, 王 煜, 许召赞, 等. 高稳定性氧化石墨烯净水分离膜的制备和应用进展 [J]. 净水技术, 2021, 40: 26-31.
- [8] 汪 林, 纪树兰, 王乃鑫, 等. 用于有机溶剂体系分离的氧化石墨烯基复合膜的构筑 [J]. 膜科学与技术, 2020, 40(1): 352-359.
- [9] Tiwary S K, Singh M, Chavan S V, *et al.* Graphene oxide-based membranes for water desalination and purification [J]. NPJ 2D Mater Appl, 2024, 8(1): 27.
- [10] 刘 璇, 李明阳, 余 翔, 等. MoS₂/RGO 复合分离膜的制备及其水处理性能 [J]. 膜科学与技术, 2023, 43(4): 145-153.
- [11] Jia Z Q, Shi W X. Tailoring permeation channels of graphene oxide membranes for precise ion separation [J]. Carbon, 2016, 101: 290-295.
- [12] Li P S, Jiang L, Liu L F, *et al.* Chelation-based metal cation stabilization of graphene oxide membranes towards efficient sieving of mono/divalent ions [J]. J Membr Sci, 2022, 655: 120604.
- [13] Zhang W, Huang Q B, Liu S, *et al.* Graphene oxide membrane regulated by surface charges and interlayer channels for selective transport of monovalent ions over divalent ions [J]. Sep Purif Technol, 2022, 291: 120938.
- [14] Qian Y J, Shang J, Liu D, *et al.* Enhanced ion sieving of graphene oxide membranes via surface amine functionalization [J]. J Am Chem Soc, 2021, 143 (13): 5080-5090.
- [15] Dai L H, Pang S C, Li S Y, *et al.* Freestanding two-dimensional nanofluidic membranes modulated by zwitterionic polyelectrolyte for mono-/di-valent ions selectivity transport [J]. J Membr Sci, 2023, 677: 121621.
- [16] Zhang M C, Zhao P X, Li P S, *et al.* Designing biomimic two-dimensional ionic transport channels for efficient ion sieving [J]. ACS Nano, 2021, 15(3): 5209-5220.
- [17] Lyu X B, Xie R, Ji J Y, *et al.* Enhancing stability and ionic sieving efficiencies of GO membranes via copper ion crosslinking and tannic acid intercalation [J]. Sep Purif Technol, 2024, 336: 126232.
- [18] Jabbar A A, Hussain D H, Latif K H, *et al.* High-efficiency adsorption of uranium from wastewater using graphene oxide/graphene oxide nanoribbons/chitosan nanocomposite aerogels [J]. ACS Omega, 2024, 9 (25): 27260-27268.
- [19] Hummers Jr W S, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide [J]. J Am Chem Soc, 1958, 80(6): 1339.
- [20] Manzoor Q, Farrukh M A, Qamar M T, *et al.* Efficient adsorption and photocatalytic removal of hexavalent chromium using chitosan-functionalized graphene oxide-MnO₂ nanocomposite [J]. Int J Biol Macromol, 2025, 331: 144009.
- [21] Tang X Y, Wang S Y, Zhang Z H, *et al.* Graphene oxide/chitosan/potassium copper hexacyanoferrate (II) composite aerogel for efficient removal of cesium [J]. Chem Eng J, 2022, 444: 136397.
- [22] Xu S K, Wang Y J, We M R, *et al.* Removal of Cr (VI) by crosslinked chitosan adsorbent prepared using simulated copper-containing wastewater [J]. Int J Biol Macromol, 2024, 282(6): 137301.
- [23] Loncarevic A, Malbasa Z, Kovacic M, *et al.* Copper-zinc/chitosan complex hydrogels; Rheological, degradation and biological properties [J]. Int J Biol Macromol, 2023, 251: 126373.
- [24] Liu L, Li C, Bao C L, *et al.* Preparation and characterization of chitosan/graphene oxide composites for the adsorption of Au (III) and Pd (II) [J]. Talanta, 2012, 93: 350-357.
- [25] El Roubi W M A, Farghali A A, Sadek M A, *et al.* Fast removal of Sr (II) from water by graphene oxide and chitosan modified graphene oxide [J]. J Inorg Organomet Polym Mater, 2018, 28(6): 2336-2349.
- [26] Miao P P, Gao J, Han X B, *et al.* Adsorption of levofloxacin onto graphene oxide/chitosan composite aerogel microspheres [J]. Gels, 2024, 10(1): 81.
- [27] He Y H, Liu Y J, Guo F, *et al.* Dynamic dispersion stability of graphene oxide with metal ions [J]. Chin Chem Lett, 2020, 31(6): 1625-1629.
- [28] Huang Q, Li G H, Chen M J, *et al.* Graphene oxide functionalized O-(carboxymethyl)-chitosan membranes: Fabrication using dialysis and applications in water purification [J]. Colloids Surf A, 2018, 554: 27-33.
- [29] Zeng M, Wu Y, Liu Y, *et al.* Nacre-inspired graphene oxide/chitosan supported Pd species composite paper-like membrane with superior catalytic performance [J]. Int J Biol Macromol, 2025, 306(2): 141512.
- [30] Guo T, Bulin C, Li C N, *et al.* Experimental and statistical physics illumination of Pb (II) adsorption on magnetic chitosan-graphene oxide surface [J]. Sep Purif Technol, 2025, 354: 128867.
- [31] Li X Y, Ma L Y, Zhou Y N, *et al.* Graphene oxide

membrane with recognition sites for efficient separation of mono-/di-valent metal ions [J]. Desalination, 2025, 604: 118617.

[32] Lyu X B, Xie R, Ji J Y, *et al.* A novel strategy to fabricate cation-cross-linked graphene oxide membrane with high aqueous stability and high separation performance [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(50) : 56269-56280.

[33] Huang Q B, Liu S, Guo Y N, *et al.* Separation of mono-/di-valent ions via charged interlayer channels of graphene oxide membranes [J]. J Membr Sci, 2022, 645: 120212.

[34] Guan K C, Liu Q, Zhou G Y, *et al.* Cation-diffusion controlled formation of thin graphene oxide composite membranes for efficient ethanol dehydration [J]. Sci China Mater, 2019, 62(7) : 925-935.

Preparation and ion separation performance of cross-linked graphene oxide membranes

CUI Yanfeng^{1,2}, WANG Mengzhen^{1,3}, MA Lanying^{1,2},
LIU Xuejing^{1,3}, ZHU Donghai^{1,3}, FENG Haitao^{1,2}

(1. Key Laboratory of Green and High-end Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 2. Qinghai Engineering and Technology Research Center of Comprehensive Utilization of Salt Lake Resources, Xining 810008, China; 3. School of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China)

Abstract: The interlayer spacing of graphene oxide (GO) membranes is intrinsically narrow and fixed, making it difficult to achieve precise separation of ions with similar sizes. In this study, chitosan (CS) and Zn²⁺ were sequentially introduced into the GO interlayer via vacuum-assisted filtration, a GO/CS/Zn composite film with adjustable interlayer spacing and enhanced structural stability was successfully constructed. In the quaternary mixed solution system, the GO/CS/Zn membrane exhibited a high K⁺ flux of 0.25 mol/(m² · h) and an outstanding K⁺/Mg²⁺ separation factor of 50.84, and the separation factors for Na⁺/Mg²⁺, Li⁺/Mg²⁺, and K⁺/Li⁺ reached 25.32, 9.97, and 5.10, respectively, which were about 11.9-, 8.5-, 5.5-, and 2.2-fold improvements compared with those of the pristine GO membrane. In addition, the GO/CS/Zn composite membrane maintained good structural integrity after 15 consecutive cycles, indicating its promising application potential in high selectivity separation of mono-/di-valent metal ions.

Key words: graphene oxide membrane; chitosan crosslinking; interlayer spacing regulation; ion separation

广告目次

中科瑞阳膜技术(北京)有限公司	(封面)	利得膜(北京)新材料技术有限公司	前插 5
沃顿科技股份有限公司	(封二)	上海湛信科技发展有限公司	前插 6
北京碧水源膜科技有限公司	(封三)	大连卡瑞博纳科技有限公司	前插 7
常州冀德环保科技有限公司	(封四)	海水资源高效利用化工技术教育部工程研究中心	前插 8
海南立昇净水科技实业有限公司	前插 1	蓝星工程有限公司	前插 9
绵阳市聚合新材料有限公司	前插 2	天邦膜技术国家工程研究中心有限责任公司	前插 10
自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所	前插 3		
山东招金膜天股份有限公司	前插 4		