

秦伟,王沙,蒋晨啸,等. 离子印迹膜的制备及应用研究进展[J]. 盐湖研究, 2025, 33(4): 125-136.

Qin W, Wang S, Jiang C X, et al. Progress in the preparation and application of ion imprinted membrane[J]. Journal of Salt Lake Research, 2025, 33(4): 125-136.

DOI: 10.3724/j.yhyj.2024139

CSTR: 32273.14:j.yhyj.2024139

离子印迹膜的制备及应用研究进展

秦伟^{1,2}, 王沙², 蒋晨啸^{1*}, 徐铜文^{1*}

(1. 中国科学技术大学应用化学系, 安徽 合肥 230026; 2. 安庆师范大学化学化工学院, 安徽 安庆 246011)

摘要: 离子印迹膜结合了离子印迹和膜分离技术的优点, 对特定离子有着高的选择性、稳定性且克服了离子印迹聚合物难以连续化操作的问题, 从而成为分离、纯化、检测的理想材料。文章综述了离子印迹膜的制备、表征方法及其在金属离子分离中的应用研究进展, 探索了离子印迹膜的传输机理, 阐述了离子印迹膜的分离强化方法, 详细介绍了离子印迹膜在碱金属分离、贵金属分离、稀土资源分离和重金属分离的主要优势, 最后, 分析讨论了离子印迹膜所存在的问题及其未来发展趋势, 主要包括有针对性地设计新型功能单体以提高膜的选择性, 制备复合离子印迹膜提高其吸附量, 深入探究膜的微观结构与传质机理反馈指导材料设计, 以及将离子印迹膜技术与多场协同调控耦合强化分离过程。该文为相似性离子的精准化分离材料的制备提供指导。

关键词: 离子印迹技术; 制备; 离子印迹膜; 分离

中图分类号: TQ132.2; TB33

文献标志码: A

文章编号: 1008-858X(2025)04-0125-12

离子半径相近、化学性质相似离子的分离是化工分离界的一大难题, 国内外专家学者做了大量的研究。传统的分离方法有溶剂萃取、离子交换、吸附、萃淋树脂等方法^[1]。萃取分离中萃取剂合成方法较繁琐, 成本高, 萃取过程溶剂消耗多, 对环境造成严重污染, 限制了其大规模工业化应用; 离子交换法具有应用广泛, 产品纯度高优点, 但是此法只适用于较低浓度的稀土元素, 同时可逆的化学反应导致作业周期长, 产率低; 吸附分离因吸附量小, 分离系数低, 不能连续化操作而限制了其发展; 萃淋树脂分离效果好, 分离速度快, 但是萃淋树脂的生产和加工成本高^[2, 3]。综上所述, 这些传统的相似性离子分离方法成本高、效率低、周期长、环境污染大等诸多问题而难以普遍应用。当务之急是寻找一种操作简单、性能优良、高效快捷的分离方法, 实现相似离子的高效绿色分离提取, 提高资源利用率。

膜分离技术因具有低能耗、高效率、污染小、易于连续化操作且具有选择性分离不同价态离子的性能, 从而使其在海水资源综合利用、湿法冶金、环境

污染和检测、清洁工业生产、资源回收再利用等领域得以广泛应用^[4]。然而, 传统的商业化膜材料常因亲水性差、通量小、易污染等因素限制了其应用, 且对于离子半径相近、化学性质相似的物质中高效选择性分离单一目标离子仍是一大难题, 亟须开发一种具有离子识别特性的新型膜材料来提高膜的选择性。基于此, 离子印迹膜(Ion Imprinted Membranes, IIMs)应运而生, 其结合了离子印迹技术与膜分离技术的优势, 与其他离子分离膜相比, IIMs通过在膜表面构筑选择识别离子的位点, 可以依据离子半径及性质的差异, 精准地检测离子并选择性地使其分离。因其能耗低、吸附面积大、可持续运行、对离子具有识别特性, 可成为选择性分离、纯化、富集、检测离子的理想材料^[5, 6]。离子印迹技术(Ion Imprinted Technology, IIT)是利用模版离子、功能单体、交联剂等协同作用, 在聚合物内部形成特定孔道, 实现对目标离子的高选择性分离^[7, 8]。膜分离则是从分子尺度对各种大小的小分子进行选择分离的一种方法。这两种方法相结合, 制备出的离子印迹膜可用于多种

收稿日期: 2024-12-04; 修回日期: 2025-02-13

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFB3805300); 国家自然科学基金项目(U22A20411)

作者简介: 秦伟(1982—), 女, 博士, 教授, 研究方向: 稀贵金属分离提取及固废资源化利用。Email: laviniaqin@163.com.

通信作者: 蒋晨啸(1988—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事电驱动膜分离过程和环境水处理与资源化应用研究。Email: jcx11@ustc.edu.cn.

徐铜文(1967—), 男, 博士, 教授, 主要从事离子交换膜、双极膜材料的结构设计、制备和表征研究。Email: twxu@ustc.edu.cn.

成分混合液的分离,并实现对特定离子的高效分离和纯化^[9]。

基于此,本文综述了离子印迹膜的制备、表征方法及其在离子分离中的应用研究进展,分析其传输机理,阐述了分离强化方法,详细介绍了其在碱金属分离、贵金属分离、稀土资源分离及重金属分离的主要优势。最后,分析讨论了离子印迹膜所存在的问题及未来发展趋势,主要包括:有针对性地设计新功能单体以提高膜的选择性;制备复合离子印迹膜提高其吸附量;深入探究膜的微观结构与传质机理反馈指导材料设计;以及将离子印迹膜技术与其他技术耦合强化分离过程。该文为相似性离子的精准化膜分离材料的制备提供了指导。

1 离子印迹技术简介

离子印迹技术(Ion Imprinting Technology,简称IIT)是分子印迹技术的一个分支,二者原理相似,IIT技术在保留分子印迹技术优点的同时,强化了对特定离子的特异性识别,是一项更具针对性的离子识别技术^[10]。印迹技术的制备过程主要包括:首先将具有特定结构的功能单体与待识别的离子(即目标离子或模版离子)配位预聚合形成离子印迹聚合物(Ion Imprinted Polymers, IIPs);然后通过酸洗,制备出具有特异识别和选择性的印迹孔洞,其制备流程如图1所示。

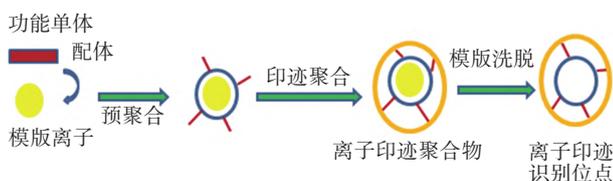


图1 离子印迹聚合物(IIPs)的制备原理^[10]

Fig. 1 Preparation principle of ion imprinted polymers (IIPs)^[10]

IIPs对目标离子有着高度瞄准性,最大的优点就是制备简单、结构稳定和识别性强。IIPs的制备方法从最初的只有本体聚合,到后面经过不断的发展才有了悬浮聚合、表面印迹、沉淀聚合等方法^[11]。

目前本体聚合是最通用地合成IIPs的方法,该法将功能单体与目标离子按照一定的比例溶解于特定溶剂中混合形成预聚配合物,然后加入交联剂和引发剂使其聚合,获得聚合物IIPs,该方法最大的优点是操作简便。但也存在着一定的缺点,比如,本体聚

合生成的产品颗粒较大,且形状不规则,这样就会使得结合位点分散,团聚模版离子深度包埋、难洗脱。邵恬恬等^[12]采用本体聚合制备 Pb^{2+} -IIP,实验成功应用于环境水样中铅离子测定与富集,效果良好,但IIP后处理繁琐。

表面印迹法先制备高分子或高分子微球,再对其进行表面修饰、接枝等处理,通过表面印迹聚合将结合位点负载在载体表面,形成精准固定的印迹位点。表面印迹不仅可提高吸附量而且还能增强选择性,有效应对模版离子深度埋藏、难洗脱难题^[13]。范洪涛^[14]及其团队利用表面印迹技术,以硅烷偶联剂NQ-62为功能单体,在硅胶表面制备离子印迹材料,使用 Co^{2+} 作为模版,在硅胶支撑物上聚合制备了离子印迹硅胶聚合物,探究了其吸附性能。郭佳佳等^[15]研究了以铈离子为模版,通过表面印迹技术负载到硅胶表面,并探究其在固相萃取中的选择性应用,所制备的印迹聚合物,对铈的静态吸附容量达到 58.01 mg/g ,在吸附和洗脱铈离子方面表现出优异的性能。与传统的分离方法相比该法吸附位点多,效率高,洗脱容易。

悬浮聚合是将单体、致孔剂、分散剂等按一定比例混合后,添加引发剂,通过加热或光引发聚合反应,反应结束后会得到巨大的交联性产物,以高分子为基体,通过物理化学等手段将其表面修饰成类似于模版分子的孔道,并将其与模版分子进行特定的键合,以达到识别模版的目的^[16]。Ren^[17]首次通过悬浮聚合方法成功制备了 $Ni(II)$ -IIP。这类微球具有较大的孔隙率,表现出良好的 $Ni(II)$ 吸附和富集效果。研究指出,这种聚合物微球在金属离子提取中表现出良好的应用潜力,随着络合单体比例的增加,吸附容量也随之提高,然而这也可能导致微球表面积的变化,从而带来负面影响。

沉淀聚合首先将模版离子、功能单体、交联剂和引发剂混合均匀,引发剂在分散相生成自由基,再开始聚合形成小分子寡聚体。随后与交联剂交联,形成高分子微球,节省时间和能源。然而,沉淀聚合需要大量试剂且产量不高,存在一定不足^[18,19]。Shamsipur^[20]利用沉淀聚合方法成功合成了尺寸在 $60\sim 110\text{ nm}$ 之间、呈现不规则形状的 Cu^{2+} -IIP纳米颗粒,具备快速高效吸附性能。经过多次重复使用后,所合成的聚合物纳米颗粒吸附选择性无明显下降。

溶胶-凝胶法,是一种新型的印迹技术,将模版离子加入到溶胶中使其分散开,模版离子和溶胶结合后通过凝固而制得凝胶,经洗涤除去模版离子而获得 IIPs。Ghanei 等^[21]通过该法制备了一种检测 Cd^{2+} 的纳米型 Cd-IIPs。该法操作简单,所制备的材料易于改性且具有较好的光热稳定性,但识别位点包埋深,洗脱难,且反应机理复杂,从而导致过程参数难以控制^[22]。

2 离子印迹膜

离子印迹膜(Ion Imprinting Membranes, IIMs)兼具 MST 和 IIT 技术的优点,在其表面有许多离子识别位点,因其吸附面积大、能耗低、可持续运行而成为一种理想的膜分离材料^[23,24]。与传统膜相比,IIMs 可以将特定(模版)离子从多种共存离子环境中分离出来,对特定离子具有单一选择性和识别性,且与 IIPs 颗粒相比,既解决了 IIPs 在使用过程中固体颗粒难回收和低再生能力等缺点,又解决了膜分离技术(MST)选择性的问题,使其成为选择性分离、纯化、富集和检测的理想材料,为相似性金属离子的高选择性分离提供新思路^[25,26]。

2.1 离子印迹膜(IIMs)的制备

IIMs 的制备方法多样,对于离子印迹聚合物的制备方法也同样适用于印迹膜的制备,首先按照 IIPs 的制备方法制备配位复合物,其次将配位复合物嫁接到特定的膜上,然后通过酸洗的方式洗脱模版离子,从而留下离子印迹空穴,其制备原理如图 2 所示。整体来说,根据不同的制备策略,离子印迹膜的制备可概括为填充法、相转化法、自支撑膜法、表面改性法和复合膜法^[27-30]。

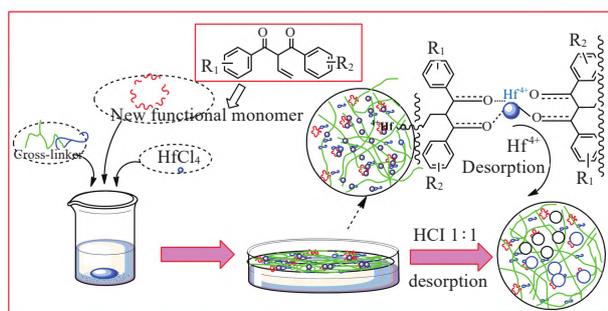


图2 离子印迹膜的制备示意图

Fig. 2 Preparation schematic diagram of ion imprinted membrane

2.1.1 填充法

填充法是最早提出制备离子印迹膜的方法,同时也是最简单的,其制备流程如图 3 所示^[31]。首先,将所得 IIPs 压碎,然后用双层载体填充 IIPs,制备 IIMs。利用 IIPs 粉末的丰富结构,可对多种模版离子进行选择分离。该制备过程简单,容易实现工业化,但其在制备过程中易损伤印迹位点,极大地降低了其对金属离子的吸附能力。因此,近年来关于采用填充法制备离子印迹膜的报道较少。

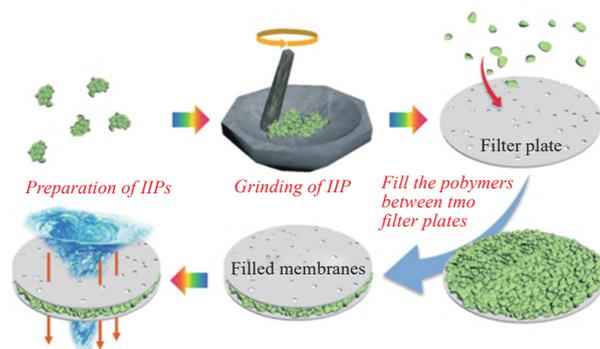


图3 填充法制备 IIMs 的示意图^[31]

Fig. 3 The schematic diagram of preparing IIMs by filling method^[31]

2.1.2 相转化法

相转化法,又称为混合法,是一种将固体物质转化为溶液中的其他物质的方法。相转化是高分子溶液在外界条件作用下,从均相体系分离为浓相和稀相,浓相转变为薄膜体,稀相转变为通道,制备流程如图 4 所示^[32]。使用这种方法制备的离子印迹膜纯度高且操作简单。因此,它广泛应用于有机合成、药物、聚合物材料等领域。例如,在聚合物膜的制备过程中,相转化法被用于制备具有特定结构和性能的多孔互穿网络结构的膜材料。通过改变溶液中的浓度、温度等条件,可以控制膜材料的孔径、孔隙率等性质,从而满足不同的应用需求。与填充法相比,尽

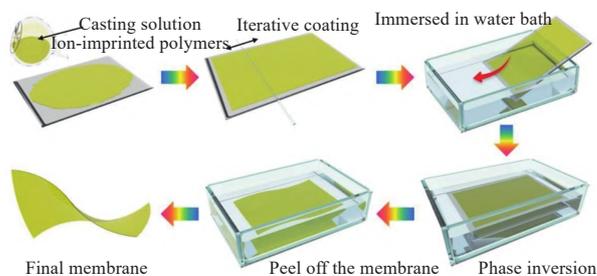


图4 相转化法制备 IIMs 的示意图^[32]

Fig. 4 Schematic diagram of the preparation of IIMs by phase inversion method^[32]

管采用相转化法制备的膜在均一性和稳定性上有所提高,但仍有不足之处,在相转变过程中,表面活性位点很容易滞留在孔道内,阻碍了传热,从而降低了离子印迹聚合物的吸附性能。虽然相转化方法具有以上缺陷,但是由于其制备方法简单,得到的材料有较好的稳定性,成为了IIMs领域的研究热点。

2.1.3 自支撑膜法

自支撑膜是IIMs的另一种制备形式:选择目标离子作为模版离子,将其与具有特定功能基团的功能单体在适当的溶剂中混合,使功能单体通过离子键、氢键、配位键等相互作用与模版离子结合,形成稳定的复合物;然后向上述混合液加入交联剂和引发剂引发聚合制备IIPs;再将IIPs加入到适宜的溶剂中形成铸膜液;最后通过浸没沉淀、溶剂去除或原位聚合等方法合成膜状IIMs,其制备流程如图5所示^[33]。这种构建策略通常需要较高的交联度来提高选择性,以至于稳定性差,低孔隙率和低通量往往伴随着这种类型的IIMs。为了改善这些不足,最近报道了纳米复合材料辅助支撑的策略,即在复合纳米材料(例如,碳纳米管、氧化石墨烯、氮化碳、金属氧化物纳米线、生物纤维等)表面合成IIPs,然后将复合材料交联形成三维多孔IIMs,通过这种方式,离子印迹位点将暴露在形成的孔隙中,并能够显示出增强的识别能力。尽管这种策略减少了离子印迹识别位点的嵌入,增加了通量,但新的挑战包括机械强度差(纳米复合材料的弱相互作用引起的)和离子印迹位点失效(由黏合剂过量引起)也不容忽视。综上所述,如果研究人员能够进行深入研究,自支撑IIMs在

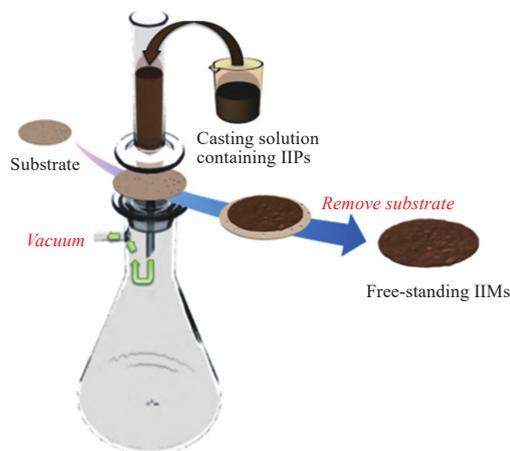


图5 自支撑膜法制备离子印迹膜的示意图^[33]
Fig. 5 Schematic diagram of preparing ion imprinted membrane by self-supporting method^[33]

开发和应用方面仍然很有前途。

2.1.4 表面改性法

表面改性法是用高强度的PVDF、PES等大孔薄膜为固相载体,通过表面修饰等手段在基底上引入活性中心,再经内聚、接枝、界面缩合或包覆等方法在基底上形成一层离子印迹聚合物。线路图如图6所示^[34]。采用表面修饰技术制备的离子印迹膜(IIMs)能够充分展现印迹位点,有效减少位点的掩蔽问题。与传统的制备方法如填料法和相转化法相比,分子印迹技术能够实现IIMs的精确控制,使得印迹位点在膜上分布更加均匀。因此,基于分子印迹技术的IIMs在膜材料科学中的应用前景广阔,有望显著提升膜分离技术的性能。

2.1.5 复合膜法

复合IIMs材料是指基膜被一层IIPs覆盖的离

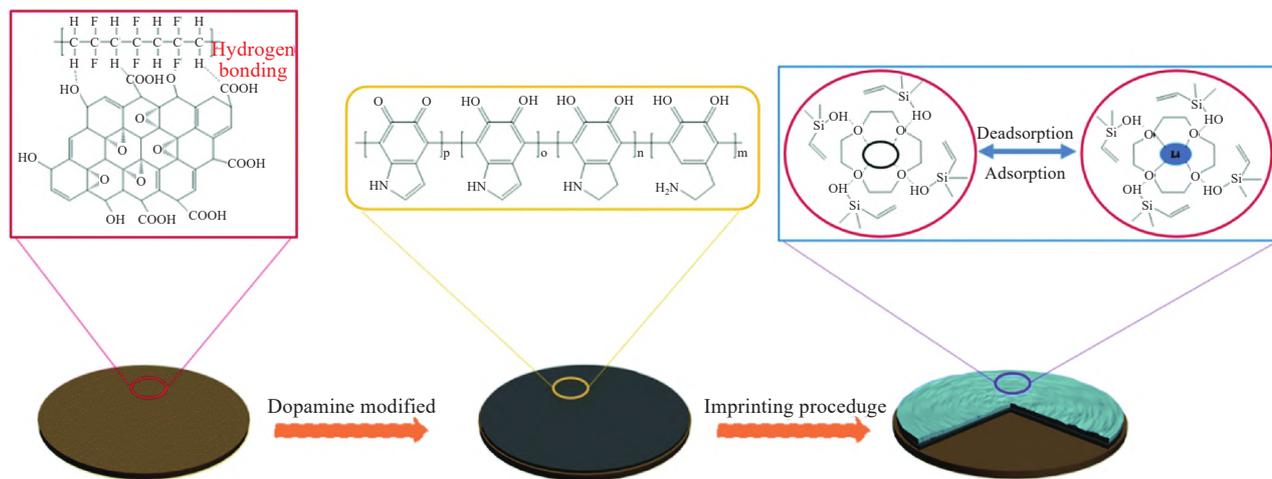


图6 表面改性法制备IIMs的合成路线^[34]
Fig. 6 The synthesis route of IIMs by surface modification method^[34]

子印迹膜 IIMs,其制备方法通常有以下步骤:首先选择合适的市售商品或中空纤维聚合物微孔滤膜作为基膜,如聚砜微孔滤膜、聚醚微孔滤膜、聚丙烯微孔滤膜等;然后将聚合物微孔滤膜浸入含有引发剂的乙醇、甲醇等溶液中浸泡 1~4 h 后取出晾干,使膜表面涂覆一薄层引发剂,引发剂可用偶氮二异丁腈等;再以目标离子为模版,以其金属盐的形式加入,与功能单体、交联剂、引发剂等混合并按照一定的方式聚合使其在基膜表面合成 IIPs,复合 IIMs 可使离子印迹识别位点充分地暴露,且性能受基底膜性质的影响最小,制备方法如图 7 所示^[35]。重要的是,此法 IIPs 的厚度可控以及离子识别位点的分散较为均匀,因此复合 IIMs 具有较大的吸附容量、较高的选择性和广泛的适用性。由于分步制备,复合 IIMs 的合成路线是可设计的,复合 IIMs 能够通过多步修饰复合实现性质的多功能性。虽然 IIMs 的研究比填充型 IIMs、混合型 IIMs 和独立型 IIMs 的研究要早一些,但是对复合 IIMs 的进一步深入研究将意味着更广泛的应用潜力^[36]。

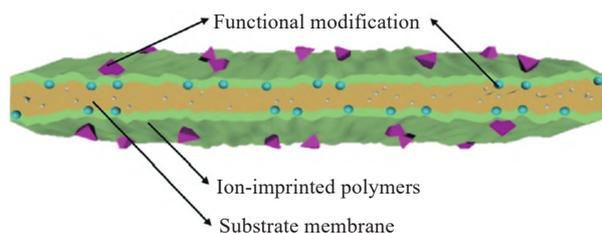


图 7 复合膜法制备 IIMs 的示意图^[35]
Fig. 7 The synthesis route of IIM by composite membrane method^[35]

2.2 离子印迹膜 IIMs 的分类

IIMs 是一种基于离子印迹技术制备的功能膜,具有高选择性和特异性识别目标离子的能力。根据不同的分类标准可划分为不同的类型,依据制备方法可分为离子印迹整体膜(IIMM)、离子印迹复合膜(IICM)和离子印迹填充膜(IIFM)^[37]。

2.2.1 离子印迹整体膜(IIMM)

IIMM 是将模版离子、功能单体、聚合诱导剂和成孔剂混合制备 IIPs 后,再将 IIPs 溶于适宜的溶剂制备成铸膜液,成膜后再将模版离子洗脱。该法所制备的膜偏厚,易碎,在添加交联剂改性后,又容易导致孔结构变薄,印迹位点被包覆,影响膜的通量与分离。制备 IIMM 的方法有原位聚合和相转化方

法^[37]。Bai^[38]及其团队在石墨烯电极上通过原位聚合制备了一种 Pd-IIMs,可以精准地识别和测定 Pd²⁺。相转变方法涉及将待测物质与高分子混合于同一溶剂中,在其相转变成薄膜的过程中,在其表面形成一层印迹孔穴,从而实现对目标分子的特异性识别。

2.2.2 离子印迹复合膜(IICM)

IICM 通过在微孔基膜上构建稳定的聚合物层,实现了对特定离子的高选择性识别。这种膜因其制备的灵活性、较高的通量和优异的选择性而受到关注,适用于水处理和金属离子分离等多个应用领域。常见的制备 IICM 膜的方法有界面缩聚法、涂覆法、表面接枝法及表面聚合法。很多研究学者都以复合膜为基础来制造膜材料测量离子的吸附性。Esmali 等^[39]制备了一种聚醚砜基汞离子印迹复合膜,Hg²⁺去除率可达 98.1%。Liu 等^[40]结合离子印迹技术与离子交换技术的优势制得一种新型的 Cu²⁺印迹复合膜,实现了水中 Cu²⁺的高效去除。

2.2.3 离子印迹填充膜(IIFM)

IIFM 的制备涉及将预制的纳米级离子印迹聚合物填充于两层膜间,以实现模版离子的吸附和识别^[34,41]。Wang^[42]等采用简单的浸泡填孔聚合方法,开发了一条绿色的制备具有离子识别特性的阳离子交换膜的路线,所得孔填充型阳离子交换膜表现出优异的脱盐性能,脱盐率可达 93.4%。

综上所述,三种膜各有其优缺点,在探索和制备不同类型的离子印迹膜方面,目前主要集中在复合膜的制备上。这一领域内的研究较为深入和成熟。而对于离子印迹整体膜及其填充技术的研究深度和广度都还有待加强。

此外,按照印迹离子的类型还可以分为阳离子印迹膜和阴离子印迹膜;依据膜材料又划分为有机聚合物基、无机材料基和复合基离子印迹膜;按照应用领域可分为水处理用、分析检测用、分离纯化用离子印迹膜;按照膜结构可分为均质和非均质离子印迹膜等。IIMs 的分类有助于根据具体应用需求选择合适的膜材料和制备方法,以实现高效、高选择性的离子分离和识别。

2.3 离子印迹膜的表征方法

随着现代分析手段的不断发展,离子印迹膜的表征手段也越来越多,主要有结构表征、成分表征和性能表征。常见的结构表征有红外光谱法(FT-IR)、

原子力显微镜(AFM)、透射电子显微镜(TEM)、X射线衍射(XRD)。其中FT-IR可识别离子印迹膜中功能单体、交联剂、模版离子等与聚合物基体之间形成的化学键及官能团变化,确定其化学结构与组成。AFM能观察离子印迹膜的表面形貌、粗糙度及三维结构,提供膜表面的微观信息,如膜的平整度、空隙分布等,还可测量膜的厚度。TEM可观察离子印迹膜的微观结构、粒子尺寸及分布,对研究膜的内部结构和复合形态很有帮助。XRD用于分析离子印迹膜的晶体结构、结晶度等信息,确定膜内是否存在结晶相以及结晶相的结构参数,对于研究具有结晶性的离子印迹膜的结构和性能有重要意义^[43]。

成分表征主要有电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES),可准确测定离子印迹膜中各元素的含量,对研究膜的组成和性能有重要意义。此外,成分表征还可以采用X射线光电子能谱(XPS),可测定离子印迹膜表面的元素组成及各元素的化学状态,确定膜表面的化学键合情况和元素的化学环境,对于研究膜与外界物质的相互作用及表面反应机理有重要作用^[44]。

性能表征主要有吸附性能测试、电化学测试和渗透性能测试。其中吸附性能测试包括静态吸附实验和动态吸附实验,可测定离子印迹膜对目标离子的吸附容量、吸附动力学、等温吸附曲线等,评估膜的吸附性能和选择性,还可研究吸附过程的热力学参数,如吸附焓、熵和自由能变化等^[45]。电化学测试可采用循环伏安法、交流阻抗谱等电化学测试方法,研究具有电化学活性的离子印迹膜的电化学性能,如氧化还原电位、电导率、电荷转移电阻等,还可探讨膜在电化学传感器、电池等领域的应用性能^[46]。渗透性能测试主要通过测量离子在离子印迹膜中的渗透通量、选择性渗透系数等参数,评估膜的分离性能和离子传输性能,对于研究膜在离子分离、海水淡化等领域的应用具有重要意义^[47]。

2.4 离子印迹膜的分离传质机理

离子印迹膜的分离传质机理是一个复杂的过程,涉及特异性识别、吸附、扩散和脱附等多个步骤,与离子透过机理不同,当含有目标离子的混合物通过IIMs时,目标离子能够被离子印迹聚合物表面的特异性识别位点快速捕获并吸附,且印迹位点只与目标离子结合,其他非目标离子因尺寸或化学性质不匹配而被排除,从而能够顺利通过孔道渗透至膜

的另一侧,在吸附饱和后,目标离子可以通过改变条件(如pH、离子强度、溶剂等)从印迹位点脱附,实现膜的再生和重复使用^[48,49]。IIMs的高效分离主要依赖于印迹位点的特异性以及传质过程的优化,其选择性分离机理如图8所示^[49]。

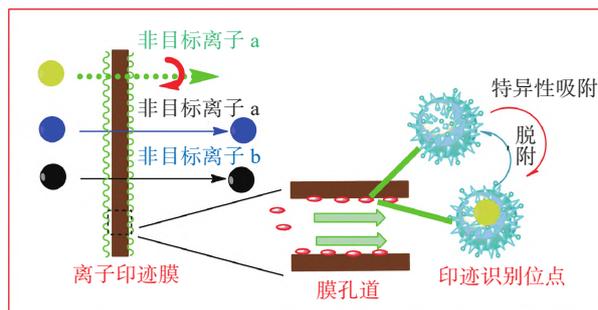


图8 离子印迹膜的选择性分离机理示意图^[49]

Fig. 8 The principle of dissolution diffusion and "door" model^[49]

离子印迹膜的分离传质机理主要有以下几种。

(1) 离子交换:离子印迹膜中的功能基团可与外界离子发生交换反应。如在阳离子交换膜中,磺酸基等酸性功能基团可与溶液中的阳离子进行交换,目标离子因与印迹位点的特异性结合力更强而优先被吸附交换,从而实现与其他离子的分离。

(2) 尺寸筛分:离子印迹膜具有特定大小和形状的孔道结构,其大小与目标离子的尺寸相匹配。当混合离子溶液通过时,尺寸较小的离子能够顺利通过膜孔,而尺寸较大的离子则被截留,从而达到分离目的,类似于筛子的筛分作用。

(3) 亲和作用:在制备过程中,离子印迹膜会形成与目标离子形状、大小和电荷分布高度匹配的特异性识别位点。当溶液中的离子与膜接触时,目标离子与识别位点之间通过静电引力、氢键、范德华力等产生特异性亲和作用而被选择性地吸附在膜上,其他离子则因亲和力较弱而难以被吸附,进而实现分离。

(4) 扩散作用:离子在浓度差的驱动下,从高浓度区域向低浓度区域扩散。离子印迹膜两侧的离子浓度不同,目标离子会优先在膜内的特异性通道或识别位点的引导下,从高浓度侧扩散至低浓度侧,从而实现离子的分离传质。

2.5 离子印迹膜吸附量和选择性提升策略

IIMs的吸附量和选择性是其性能的核心指标,直接决定了其在分离、富集和检测等领域的应用效

果,结合材料设计、制备工艺和应用优化提出了以下几点提升 IIMs 吸附量和选择性的主要策略。

2.5.1 优化材料设计与功能单体

(1) 功能单体的优化 选择高亲和力单体,使用与目标离子具有强相互作用的功能单体(如羧酸、氨基、巯基等),通过配位键、氢键或静电作用增强吸附能力。如马明树等^[50]以 Nd^{3+} 为模版离子,优化不同羧酸类物质为功能单体制备了 Nd-IIMs 复合膜,实现了从 Pr 与 Sm 中高效分离 Nd。此外,结合多种功能单体,利用协同效应提高选择性和吸附容量。

(2) 印迹位点的精确设计 选择与目标离子尺寸、电荷和配位特性匹配的模版离子,确保印迹位点的特异性,通过交联剂(如 EGDMA、MBAA)调控印迹位点的空间结构,增强对目标离子的识别能力^[51]。近日,冯美玲团队^[52]提出了“无机离子印迹吸附剂”的合成策略,通过精确的位点设计,制备出一种对放射性 Cs-137 具有高识别和分离性的金属硫化物(FJSM-CGTS),吸附量高达 246.65 mg/g,且吸附速度快、特异性强,超过了大多数吸附剂。

(3) 引入纳米复合材料 将纳米材料(如 TiO_2 、 SiO_2 、GO 等)引入印迹膜中,增加比表面积和活性位点,提升吸附量。构建多层复合膜,利用不同材料的协同效应提高选择性和机械强度。Xu 等^[53]提出了一种开创性的负载纳米材料的印迹网络策略用于高容量高选择捕获铀,并可应用于许多其他领域的材料设计。如 Chen^[54]等通过阳离子- π 相互作用和氢键,稳定调控间距实现氧化石墨烯膜的定向组装,获得对水溶液中离子/分子的精确筛分。Zuo 等^[55]在构筑精细限域空间基础上,进一步耦合离子配位,基因识别等化学场,协同调控分子/离子传质分离。还可以耦合电场等在多场协同调控下,实现“优先选择-促进传递”过程。

2.5.2 优化制备工艺

(1) 表面印迹技术修饰 在膜表面接枝印迹聚合物,减少传质阻力,提高吸附速率和选择性。Xi 等^[56]通过表面印迹技术将印迹位点接枝到 PVDF 上,结果表明单体剂量越高,Cd 的结合位点越多。闰永胜等^[57,58]制备了一种新型 Nd-IIMs 膜,该膜对 Nd 的吸附量可达 34.9 mg/g,且表现出显著的选择性。此外,何广泽^[59]利用多巴胺自聚合在膜表面形成仿生层,制备了仿生锂离子印迹膜,大大提高了锂的吸附容量。

(2) 调控微孔结构 通过调控微孔尺寸和分布,实现目标离子的高效筛分和传导。宋启磊团队^[60]通过调控自聚微孔聚合物内亚纳米孔道限域结构,并引入疏水基团(如苯基、联苯基)控制孔道的水合程度,提高选择性,突破了传统离子膜的电导率和离子选择性限制。此外,调控微孔结构,可以增强模版离子的传质,Liu 等^[61]通过延迟相转化法,制备了一种新型的 Cd-IIMs 膜,该膜对 Cd(II) 的吸附量可达 162.44 mg/g,实现了与 Zn(H)、Pb(II)、Ni(II) 的高效选择性分离。李春香等^[62]以壳聚糖为基底材料制备了一种 Dy-IIMs 膜,该膜对 Dy 的高吸附量可达 23.3 mg/g,且吸附速率快,与其他稀土分离因子达到 4。

(3) 优化聚合方法 利用紫外光引发自由基聚合,精确控制印迹位点的形成,可以提高选择性和吸附容量。潘建明等^[63]通过 PDA 改性经自由基聚合在膜表面原位生长印迹位点而制备 Nd(III)-IIMs 膜,该膜对 Nd(III) 的吸附量高达 120.87 mg/g,且与其他离子的分离系数大于 10。另外,在低温条件下制备印迹膜,可避免高温对功能单体和模版离子的破坏,也可以大大提高膜的选择性。

2.5.3 优化应用条件

根据目标离子的电荷特性,调节溶液 pH 值,增强吸附效果。通过调节溶液离子强度,减少竞争离子的干扰,提高选择性。借助动态分离技术,将离子印迹膜作为固定相,用于柱分离系统,实现目标离子的高效动态吸附和洗脱。也可通过调控膜渗透条件,如压力、流速等提高分离效率和选择性。

2.5.4 加强理论计算与机理研究

通过 DFT 理论计算,揭示印迹位点与目标离子的相互作用机制,反馈指导材料设计,结合实践和理论计算,优化印迹膜的结构与性能。通过分子动力学模拟,研究离子在膜中的传质行为,优化孔道设计和分离条件。

总之,提升离子印迹膜吸附量和选择性的策略需要从材料设计、制备工艺、应用条件和理论计算等多方面入手。通过功能单体的优化、纳米复合材料的引入,微孔结构的调控以及动态分离技术的应用,可以显著提高离子印迹膜的性能。未来,结合智能响应材料和先进计算技术,将进一步推动离子印迹膜在环境、资源回收及生物检测等领域的应用。

3 离子印迹膜的应用

离子印迹膜的专一识别特性使其在金属离子的精准分离,特别对于重金属的回收与净化、水处理过程中的特定污染物去除,以及在工业过程中对稀贵金属的富集与分离等方面,都展现出了巨大的应用潜力。

3.1 离子印迹膜在碱金属离子分离方面的应用

碱金属是IA族的6种金属元素,容易失去价电子,形成带+1电荷的阳离子。碱金属离子通常比大多数过渡离子和稀土离子具有更小的水合半径。因此,通过常规的离子印迹聚合很难形成对碱金属离子的离子印迹识别位点。研究人员发现环状冠醚和杯状芳烃的尺寸与碱金属离子(例如,12-冠-4和Li, 21-冠-7和铷的水合半径是相容的,30-冠-10和铯等,这些发现使得开发面向小尺寸碱金属离子的IIMs成为可能。Wu等^[64]报道了以12-冠-4为功能单体制备了用于从盐湖卤水中分离锂离子的多层Li-IIMs印迹膜,如图9所示,实现了盐湖卤水中锂钠钾的分离。Sun等^[65]以PVDF膜为基质材料,通过对PVDF膜进行表面改性制备Li-IINcM复合膜。选择性吸附实验表明,在高 Mg^{2+}/Li^+ 环境下IINcM对 Li^+ 有较强的选择性吸附能力;进而依据选择性渗透实验揭示了IINcM对 Li^+ 和 Mg^{2+} 分离的传质机理。

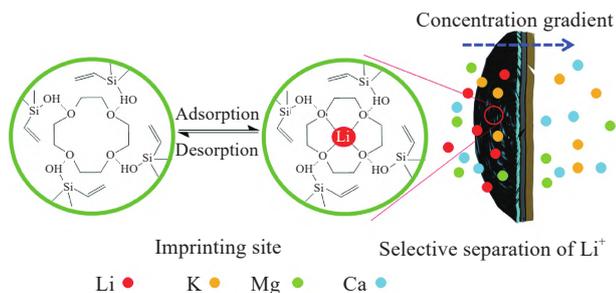


图9 锂离子印迹膜的制备及分离性能示意图^[64]

Fig. 9 Preparation and separation performance diagram of lithium by ion imprinted membrane^[64]

3.2 离子印迹膜在贵金属分离中的应用

贵金属(主要包括Au、Ag、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 8种元素)及由它们与其他金属组成的合金。由于其本身所独特的物理化学性质,使其在现代化工行业里占有非常重要的位置,且随着现代科学技术的发展,其地位越来越重要。科学技术的进步要求要不断赋予材料以新的功能。近年来,离子印迹技术在

贵金属方面的应用更是蓬勃发展,主要集中在 Ni^{2+} 、 Au^{3+} 、 Pd^{2+} 等。潘阳等^[66]介绍了离子印迹技术在贵金属方面的应用,指出功能单体对贵金属离子或离子团的识别特性越好,所制备的离子印迹膜的选择性越好,高效分离贵金属离子的效果越好。

3.3 离子印迹膜在稀土分离中的应用

稀土元素在国防、电子、能源等众多行业中有着重要的用途,但对其纯度的要求很高。由于稀土矿物的低品位,以及它们之间的物化性质非常相似,很难将单个稀土元素逐一分离。IIMs膜本身最大的特性就是对目标离子具有高度的选择性和识别性,有学者研究利用其特异性富集所需的元素离子。张毛娃^[67]利用限域空间位点的调控,在UiO-66- NH_2 (MU)型MOFs中原位构筑印迹位点,制备的P@MUP膜实现了轻稀土与重稀土的选择性分离,且对轻稀土(La、Ce、Nd、Pr)的吸附总量是重稀土(Er、Tm、Yb、Lu)的10.67倍,分离系数可达51.94。汪怡钺^[16]在离子印迹膜制造中提出了在模版中加入亲水高分子,以此提高模版的亲水性,增强后续模版的印迹效率如图10所示。在此基础上,利用水相印迹聚合技术,实现对目标重稀土离子的选择性吸附与分离。实验结果可以明显看到稀土离子在添加亲水性聚合物之后的印迹膜中的选择性和透过性都表现得非常好。

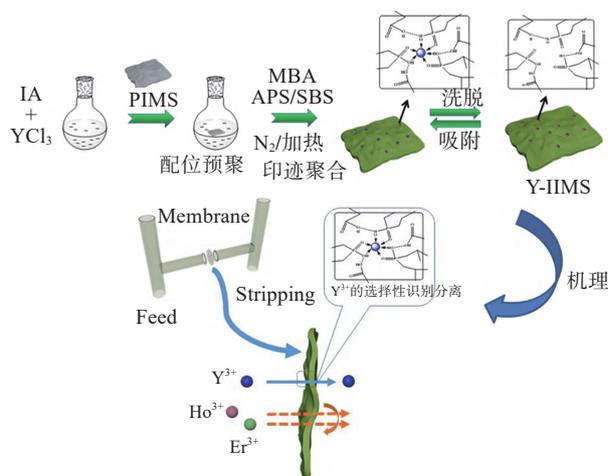


图10 稀土离子印迹膜的制备及传输机理分析^[16]

Fig. 10 The preparation route of rare earth ion imprinted membrane and analysis on transport mechanism^[16]

3.4 离子印迹膜在重金属分离方面的应用

目前,大量含有重金属(Cu、Pb、Cd、Hg、Tl等)的

工业废水任意排放,不但污染了环境,危害人体健康,而且浪费了大量的土地资源,无法直接回馈地球。但由于工业污水中的重金属含量低、组成复杂,仅用膜分离技术无法达到分离的效果。然而,目前的离子交换膜大多用于分离阴阳离子,或者具有多种价态的离子,如能实现对某一种离子的特异性分离,将极大地拓展其应用范围。在重金属处理中,离子印迹膜可以从废水中分离和富集重金属离子,利用离子印迹膜技术,可以制备出对某种重金属离子具有特异性识别功能的离子印迹膜。当废水通过该膜时,目标重金属离子被特异性识别并结合在膜上,而其他离子则不受影响。人们通过调整操作条件,如 pH 值、温度、流速等,可以实现目标重金属离子的高效分离和富集^[68]。Zhang 等^[69]探索制备印迹膜对铅离子的吸收,引入一种载体材料,结合表面印迹法合成的 Pb(II)离子印迹复合膜,对 Pb(II)的吸附量可达 138.067 mg/g,可吸附溶液中 90% 以上的 Pb(II)离子,经五次吸附/脱附循环后,其吸附量仍具有初始吸附量的 84%,重复使用性和再生性能良好。可见在探索印迹膜关于重金属离子的吸附上要不断探索,多创新,探索在不同条件或是引入一些新的单体来丰富实验的可行性。Jiang 等^[70]提出对离子交换膜表面进行改性,结合印迹技术,制备对单一离子具有特异选择性的改性层,验证了在膜表面上对 Cu²⁺的吸附性远远大于其他非离子膜,可以看出离子印迹膜在针对单一离子的吸附性上具有良好的性能。

4 结论与展望

离子印迹膜因具有选择性高,可连续运行、能耗低、更大的吸附面积等诸多优点,使其在金属离子分离和回收领域受到越来越多的关注。与传统膜材料相比,离子印迹膜可以将特定离子从多种共存离子环境中分离出来,对特定离子具有单一选择性和识别性,且与离子印迹聚合物相比,既解决了离子印迹聚合物在使用过程中固体颗粒难回收和低再生能力等缺点,又解决了膜分离选择性的问题,使其成为选择性分离、纯化、富集和检测的理想材料,为相似性金属离子的高选择性分离提供新思路。然而,离子印迹膜仍存在制备不够简便,不能大规模地投入使用,选择性和亲和性难达到平衡等问题。为此,针对离子印迹膜所存在的问题,未来研究可以侧重于以

下几点。

(1) 提高离子选择性和识别能力:①是针对目前离子印迹膜数量少、制备方法相对单一、功能单体种类较少的问题,设计开发对目标离子具有更高特异性识别能力的新型功能单体,精确构筑对金属离子高选择性的离子印迹膜材料;②是优化印迹技术,改进印迹过程,如采用精确模版离子固定方法,控制印迹层的厚度和空隙结构,调控微孔结构等以提高印迹膜的质量和性能;③是应用条件优化,提高膜的吸附量和选择性;④是通过 DFT 理论计算和分子动力学模拟,揭示印迹位点与目标离子的相互作用机制,反馈指导材料设计。

(2) 提升膜的稳定性和耐久性:目前离子印迹膜的材料主要是高分子材料,未来的研究可以尝试开发新型复合离子印迹膜材料,如 MOF、COF 纳米材料、rGO 复合材料等,以提高离子印迹膜的性能并拓展其应用领域。此外,通过表面改性等方法增强膜的抗污染性能,减少杂质和污染物对膜性能的影响。

(3) 探索离子印迹膜与多场协同调控相结合:离子印迹膜技术可以与电渗析、光学技术等耦合,与传感器、色谱分离相结合,以开发出更加先进和实用的离子印迹膜器件和系统,实现更高效的离子分离和富集。

参考文献

- [1] Sun H Q, Song J, Sun S, *et al.* Decomposition kinetics of zircon sand in NaOH sub-molten salt solution[J]. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, 2019, 29(9): 1948-1955.
- [2] Wu M, He H, Xu F. High-efficient and selective extraction of Hf over Zr with DIBK-P350 synergistic extraction system [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 212: 255-261.
- [3] 张逸, 刘东昊, 丁一刚. 膜技术分离稀土金属元素的研究进展 [J]. 化工进展, 2022, 41(10): 5567-5577.
- [4] Chong K, Lai S, Thiam H, *et al.* Recent progress of oxygen/nitrogen separation using membrane technology [J]. Journal of Engineering Science and Technology, 2016, 11(7): 1016-1030.
- [5] 赵国柯, 张杨, 刘轶群. 膜法分离一/二价阳离子的研究进展 [J]. 化工进展, 2024, 43(3): 1363-1373.
- [6] Wang P, Chung T S. Recent advances in membrane distillation processes: Membrane development, configuration design and application exploring [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 474: 39-56.
- [7] Lu J, Qin Y, Wu Y, *et al.* Recent advances in ion-imprinted membranes: Separation and detection via ion-selective recognition [J]. Environment Science: Water Research & Technology, 2019, 5(10): 1626-1653.
- [8] Wu Y, Lu J, Lin X, *et al.* Bioinspired synthesis of SiO₂/PDA-

- based nano composite-imprinted membranes with sol-gel imprinted layers for selective adsorption and separation applications[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(23): 15775-15783.
- [9] 贾伟伟. ReO_4^- 离子印迹聚合物的制备及其吸附分离性能研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2019.
- [10] Yoshikawa M, Tharpa K, Dima S O. Molecularly imprinted membranes: Past, present, and future[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(19): 11500-11528.
- [11] Walid M, Catherine B, Isabelle B, *et al.* Inverse suspension polymerization as a new tool for the synthesis of ion-imprinted polymers[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2012, 33(10): 928-932.
- [12] 邵恬恬, 渠美云, 肖新峰. 铅离子印迹聚合物选择性吸附特性的研究与应用[J]. *化学研究与应用*, 2013, 25(6): 798-803.
- [13] Gao B, Zhang Y, Xu Y. Study on recognition and separation of rare earth ions at picometre scale by using efficient ion-surface imprinted polymer materials[J]. *Hydrometallurgy*, 2014, 150: 83-91.
- [14] 范洪涛, 隋殿鹏, 赵立兴, 等. 表面印迹法制备钴(II)离子印迹硅胶及性能[J]. *高等学校化学学报*, 2011, 32(12): 2902-2907.
- [15] 郭佳佳, 苏庆德, 凌飞, 等. 钪离子印迹硅胶吸附剂的制备及其选择性固相萃取研究[J]. *功能材料*, 2010, 41(S2): 288-291.
- [16] 汪怡颖. 稀土离子印迹膜的制备及其对重稀土的吸附分离行为研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2021.
- [17] Ren Z, Zhu X, Du J, *et al.* Facile and green preparation of novel adsorption materials by combining sol-gel with ion imprinting technology for selective removal of $\text{Cu}(\text{II})$ ions from aqueous solution[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 435: 574-584.
- [18] Zhou Z, Kong D, Zhu H, *et al.* Preparation and adsorption characteristics of an ion-imprinted polymer for fast removal of $\text{Ni}(\text{II})$ ions from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 341(1): 355-364.
- [19] Mokhtar M, Dickson S E, Kim Y, *et al.* Preparation and characterization of ion selective membrane and its application for Cu^{2+} removal[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 60: 475-484.
- [20] Shamsipur M, Besharati-Seidani A. Synthesis of a novel nanostructured ion-imprinted polymer for very fast and highly selective recognition of copper(II) ions in aqueous media[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2011, 71(2): 131-139.
- [21] Ghanei-Motlagh M, Taher M A. Novel imprinted polymeric nanoparticles prepared by sol-gel technique for electrochemical detection of toxic cadmium(II) ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 135-141.
- [22] Dai S, Burleigh M C, Ju Y H, *et al.* Hierarchically imprinted sorbents for the separation of metal ions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(5): 992-993.
- [23] Zhai Y, Liu Y, Chang X, *et al.* Metal ion small molecule complex imprinted polymer membranes: Preparation and separation characteristics[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2008, 68(1): 284-291.
- [24] Zheng X, Zhang Y, Zhang E, *et al.* Dual template docking oriented ionic imprinted bilayer mesoporous films with efficient recovery of neodymium and dysprosium[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 353(7): 496-504.
- [25] Lu J, Wu Y, Lin X, *et al.* Anti-fouling and thermosensitive ion-imprinted nanocomposite membranes based on graphene oxide and silicon dioxide for selectively separating europium ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 353(5): 244-253.
- [26] Zeng J, Zhang Z, Dong Z, *et al.* Fabrication and characterization of an ion-imprinted membrane via blending poly(methyl methacrylate-co-2-hydroxyethyl methacrylate) with polyvinylidene fluoride for selective adsorption of $\text{Ru}(\text{III})$ [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2017, 115: 1-9.
- [27] Shamsipur M, Fasihi J, Ashtari K. Grafting of ion imprinted polymers on the surface of silica gel particles through covalently surface-bound initiators: A selective sorbent for uranyl ion[J]. *Analytical Chemistry*, 2007, 79: 7116-7123.
- [28] Ersöz A, Say R, Denizli A. $\text{Ni}(\text{II})$ ion-imprinted solid phase extraction and preconcentration in aqueous solutions by packed-bed columns[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 502(1): 91-97.
- [29] Thakur S, Govender P P, Mamo M A, *et al.* Recent progress in gelatin hydrogel nanocomposites for water purification and beyond[J]. *Vacuum*, 2017, 146: 396-408.
- [30] Cormack P A G, Elorza A Z. Molecularly imprinted polymers: Synthesis and characterization[J]. *Journal of Chromatography*, 2004, 804: 173-182.
- [31] Huang K, Chen Y, Zhou F, *et al.* Integrated ion imprinted polymers-paper composites for selective and sensitive detection of $\text{Cd}(\text{II})$ ions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 333: 137-143.
- [32] 何广泽. 基于SP-PDA界面粘附层仿生锂离子印迹膜的制备及应用研究[D]. 吉林市: 东北电力大学, 2023.
- [33] Chen A, Zeng G, Chen G, *et al.* Novel thiourea-modified magnetic ion-imprinted chitosan/ TiO_2 composite for simultaneous removal of cadmium and 2,4-dichlorophenol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 191: 85-94.
- [34] 刘春艳. 接枝型重金属离子印迹膜的制备及性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2018.
- [35] 孙冬舒. 基于锂离子选择性分离的离子筛膜/离子印迹膜的制备及其分离行为和机理研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2019.
- [36] Lu J, Qin Y, Wu Y, *et al.* Recent advances in ion-imprinted membranes: separation and detection via ion-selective recognition[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2019, 5(10): 1626-1653.
- [37] Yang H, Liu H B, Tang Z S, *et al.* Synthesis, performance, and application of molecularly imprinted membranes: A review[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106352-106361.
- [38] Bai H, Wang S, Liu P, *et al.* Electrochemical sensor based on in situ polymerized ion-imprinted membranes at graphene modified electrode for palladium determination[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 771: 29-36.
- [39] Esmali F, Mansourpanah Y, Farhadi K, *et al.* Fabrication of a novel and highly selective ion-imprinted PES-based porous adsorbent membrane for the removal of mercury(II) from water

- [J]. Separation and Purification Technology, 2020, 250: 117183.
- [40] Liu W, An Z, Qin L, *et al.* Construction of a novel ion imprinted film to remove low concentration Cu^{2+} from aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 411: 128477-128485.
- [41] Yoshikawa M, Tharpa K, Dima S O. Molecularly imprinted membranes: Past, present, and future [J]. Chemical Reviews, 2016, 116(19): 11500-11528.
- [42] Wang B Y, Yan J Y, Wang H Y, *et al.* Ionic liquid-based pore-filling anion-exchange membranes enable fast large-sized metallic anion migration in electrodialysis [J]. Journal of Membrane Science, 2023, 670: 121348-121359.
- [43] 汤婷婷. 应用酰胺酸离子印迹膜对铅绿色高效富集研究[D]. 福州: 福建师范大学, 2023.
- [44] 汪鑫. 两种新型Ni(II)离子印迹复合膜的研制及性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023.
- [45] 李鹏. 基于 β -二酮类功能单体的两种功能吸附材料制备及性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2022.
- [46] 毛东鹏. 功能化纳米生物炭基分子印迹电化学传感器的构建及性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2024.
- [47] Wu Q, Zhang Y, Liu H, *et al.* Fe N produced in pharmaceutical sludge biochar bendogenous Fe and exogenous N doping to enhance peroxymonosulfate activation for levofloxacin degradation [J]. Water Research, 2022, 224: 119022-119031.
- [48] Wu Y, Yan M, Liu X, *et al.* Accelerating the design of multi-component nanocomposite imprinted membranes by integrating a versatile metal-organic methodology with a mussel-inspired secondary reaction platform [J]. Green Chemistry, 2015, 17(4): 3338-3349.
- [49] Sun L, Guan J, Xu Q, *et al.* Synthesis and applications of molecularly imprinted polymers modified TiO_2 nanomaterials: A Review [J]. Polymers, 2018, 10(11): 1248.
- [50] 马明树, 潘为国, 张玉苗, 等. 一种钼离子印迹复合膜及其制备方法及应用: 202311546169.2 [P]. 2024-01-12.
- [51] Zhou X Y, Wang B Q, Wang R. Insights into ion-imprinted materials for the recovery of metal ions: preparation, evaluation and application [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 298: 121469.2-121469.21.
- [52] Tang J H, Jia S Q, Liu J T, *et al.* "Ion-imprinting" strategy towards metal sulfide scavenger enables the highly selective capture of radiocesium [J]. Nature Communications, 2024, 15(1): 4281-4290.
- [53] Xu M, Zhou L, Zhang L, *et al.* Two-Dimensional imprinting strategy to create specific nanotrap for selective uranium adsorption with ultrahigh capacity [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 9408-9417.
- [54] Chen L, Shi G, Shen J, *et al.* Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing [J]. Nature, 2017, 550(19): 380-383.
- [55] Zuo P P, Ye C H, Jiao Z R, *et al.* Near-frictionless ion transport within triazine framework membranes [J]. Nature, 2023, 617(11): 299-305.
- [56] Xi Y, Shi H, Liu R, *et al.* Insights into ion imprinted membrane with a delayed permeation mechanism for enhancing Cd^{2+} selective separation [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 416: 125772.1-125772.10.
- [57] Zheng X, Zhang Y, Bing L, *et al.* Selective extraction of gadolinium using free-standing imprinted mesoporous carboxymethyl chitosan films with high capacity [J]. Cellulose, 2019, 26(2): 1209-1219.
- [58] Lu J, Wh Y, Lin X, *et al.* Anti-fouling and thermosensitive ion-imprinted nanocomposite membranes based on graphene oxide and silicon dioxide for selectively separating europium ion [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 353(5): 244-253.
- [59] 何广泽. 基于SP-PDA界面粘附层仿生锂离子印迹膜的制备及应用研究[D]. 吉林市: 东北电力大学, 2022.
- [60] Wang A Q, Breakwell C, Tan R, *et al.* Selective ion transport through hydrated micropores in polymer membranes [J]. Nature, 2024, 635(14): 353-385.
- [61] Zhong X, Liu E, Zhang F, *et al.* Selective adsorption and separation of gadolinium with three dimensionally interconnected macroporous imprinted chitosan rams [J]. Cellulose, 2017, 24(2): 977-988.
- [62] Yu C, Song J, Ma Z, *et al.* Tailor-made double-face imprinted membrane with ultra-high specific surface area asymmetric structure through a connective method of dip-coating and delayed phase inversion for selective adsorption of cadmium ion [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 280: 119865.1-119865.12.
- [63] Wu Y, Lin R, Ma F, *et al.* Three-dimensional macroporous wood-based selective separation membranes decorated with well-designed Nd(III)-imprinted domains: A high-efficiency recovery system for rare earth element [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 587: 703-714.
- [64] Cui J Y, Zhang Y F, Wang Y, *et al.* Fabrication of lithium ion imprinted hybrid membranes with antifouling performance for selective recovery of lithium [J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(1): 118-128.
- [65] Sun D S, Meng M J, Qiao Y, *et al.* Synthesis of ion imprinted nanocomposite membranes for selective adsorption of lithium [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 194: 64-72.
- [66] 潘阳, 鲁惠玲, 李浩. 贵金属离子印迹聚合物的制备及其应用的研究进展 [J]. 应用化学, 2023, 40(10): 1359-1375.
- [67] 张毛娃. 离子印迹膜的制备及轻稀土的选择性吸附研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2023.
- [68] Chai W S, Cheun J Y, Kumar P S, *et al.* A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 296: 126589-1265105.
- [69] Zhang H X, Dou Q, Jin X H, *et al.* Magnetic Pb(II) ion-imprinted polymer prepared by surface imprinting technique and its adsorption properties [J]. Separation Science and Technology, 2015, 50: 901-910.
- [70] Liu J X, Pan J M, Ma Y, *et al.* A versatile strategy to fabricate dual-imprinted porous adsorbent for efficient treatment co-contamination of lambda-cyhalothrin and copper(II) [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332: 517-527.

Progress in the Preparation and Application of Ion Imprinted Membrane

QIN Wei^{1,2}, WANG Sha², JIANG Chenxiao^{1*}, XU Tongwen^{1*}

(1. Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China;

2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Anqing Normal University, Anqing, 246011, China)

Abstract: The ion imprinted membranes (IIMs) not only possessed the benefits of films separation technology, but also have the features of ion imprinting. They have high selectivity and stability for specific ions and overcome the problem of that the ion imprinted polymers, which are difficult to operate continuously. Thus they become ideal material for similar ions separation, purification and detection. In this paper, the preparing and characterizing methods of IIMs and their application in metal ion separation were reviewed. The transport mechanism of IIMs also discussed. The separation and strengthening methods of IIMs were described. The main advantages of them in alkali metal separation, precious metal separation, rare earth resource separation and heavy metal separation were introduced in detail. Finally, the problems at present and their development trends in the future were analyzed and discussed, including designing new functional monomers to improve the selectivity of membranes, preparation of composite IIMs to improve their adsorption capacity, and the in-depth exploration of membrane microstructure and mass transfer mechanism feedback to guide material design. And the ion imprinted membrane technology coupling with multi-field synergistic regulation to strengthen the separation process other technologies to strengthen the separation process. This paper provides good guideline for the preparation of materials for similar ions precise separation.

Key words: Ion imprinting technique; Preparation; Ion imprinted membrane; Separation