磺化聚砜/$Ti_3C_2T_x$ 阳离子交换膜的制备及应用研究

张祥路,张 旭*,袁玉婷,包志琦,朱稳定,张 阳
(合肥工业大学化学与化工学院,安徽 合肥 230009)

摘要:通过MILD法(制备过程较为温和)从MAX相制备了常见的MXene-$Ti_3C_2T_x$,并对该$Ti_3C_2T_x$进行了FE-SEM、TEM、AFM、XRD、XPS表征。通过流涎法制备了磺化聚砜(SPSF)/$Ti_3C_2T_x$阳离子交换膜,并对膜进行形貌、理化性能表征。将SPSF/$Ti_3C_2T_x$膜应用于电渗析脱盐过程,考察膜堆电压、脱盐率、电流效率和能耗。结果表明,MILD法刻蚀得到的$Ti_3C_2T_x$片是单层或少层的,并且与SPSF相容性良好;当$Ti_3C_2T_x$添加量为2.0%时,膜(SPSF/$Ti_3C_2T_x$-2.0%膜)的离子交换容量最高(1.37 mmol/g)、面电阻最低(7.07 Ω·cm^2),在电渗析脱盐过程中的脱盐率(80.12%)和电流效率(90.03%)最高、能耗最低(10.98 kWh/kg)。

关键词:MXene;阳离子交换膜;电渗析;脱盐
中图分类号:TQ151 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2024)11-0123-06
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.11.023

Preparation and application of SPSF/$Ti_3C_2T_x$ cation exchange membrane

ZHANG Xiang-lu, ZHANG Xu, YUAN Yu-ting, BAO Zhi-qi, ZHU Wen-ding, ZHANG Yang*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: MXene-$Ti_3C_2T_x$ is synthesized from MAX phase via a MILD method, and characterized by means of FE-SEM, TEM, AFM, XRD, and XPS. A sulfonated polysulfone (SPSF)/$Ti_3C_2T_x$ cation exchange membrane is prepared through a solution casting method, followed by characterization of its morphology and physicochemical properties. The prepared SPSF/$Ti_3C_2T_x$ membrane is employed in the electrodialysis desalination process to evaluate stack voltage, desalination rate, current efficiency, and energy consumption. Results indicate that the $Ti_3C_2T_x$ sheets obtained via the MILD method exhibit monolayer or few-layer, presenting good compatibility with SPSF. When the dosage of $Ti_3C_2T_x$ is 2.0%, SPSF/$Ti_3C_2T_x$-2.0% membrane shows the highest ion exchange capacity as 1.37 mmol·g^{-1}, the lowest surface resistance as 7.07 Ω cm2, the best desalination rate as 80.12% and the highest current efficiency as 90.03% during the electrodialysis process, along with the lowest energy consumption as 10.98 kWh·kg^{-1}.

Key words: MXene; cation exchange membrane; electrodialysis; desalination

阳离子交换膜(CEM)广泛应用于反向电渗析(RED)将盐差能转化为电能[1]、氧化还原液流电池(燃料电池)储存能量[2]、电渗析(ED)进行微咸水或海水淡化[3]、工业废水处理[4]、食品加工过程脱盐[5]等。其中,阳离子交换膜应用于电渗析实现微咸水或海水脱盐成效显著[6]。电渗析(ED)过程不仅要求离子交换膜有高的离子通量、低的面电阻,同时还要求膜的成本低、成膜工艺简单、性能稳定。因此,如何通过简单有效的方法制备出同时满足以上几点要求的离子交换膜对研究人员来说是一个重点。

三元碳化物/氮化物/碳氮化物中有一类被称为MAX相,其分子式为$M_{n+1}AX_n$(n=1-4),其中M为早期过渡金属,A为A族元素,X为碳和/或氮。Michael Naguib等[7]用氢氟酸刻蚀含Al的MAX制备了一类新的过渡金属碳化物和碳氮化物,称为“MXene”。MXene具有金属导电性优异、表面官能团丰富、易引进新官能团、二维比表面积大、亲水性良好、界面相容性良好等优势[8],广泛用于电池电极、电磁干扰屏蔽、柔性可穿戴设备、超级电容器、燃料电池和纳滤膜等领域[9-10]。此外,也有研究者将MXene应用于膜材料的制备中。如Zheng等[11]将常见的MXene-$Ti_3C_2T_x$与聚偏氟乙烯(PVDF)复合制备了PVDF/$Ti_3C_2T_x$阳离子交换膜并应用于电渗析中,结果表明$Ti_3C_2T_x$的加入有效地提高了膜的抗污染能力,降低了膜的电阻。Azadeh Nazif等[12]

收稿日期:2024-02-20;**修回日期**:2024-09-19
基金项目:国家自然科学基金面上项目(22178080);安徽省自然科学基金(2308085UM09)
作者简介:张祥路(1993-),男,硕士生,研究方向为阳离子交换膜的制备及应用研究,724143203@qq.com;张旭(1987-),女,博士,副教授,博士生导师,研究方向为离子膜制备以及应用,通讯联系人,xzhang@hfut.edu.cn。

用 $Ti_3C_2T_x$ 改善磺化聚苯醚(SPPO)阳离子交换膜的渗透选择性和力学性能,结果表明 $Ti_3C_2T_x$ 的添加量为 2%时,膜的渗透选择性从 80.92%增加到 92.30%;此外,SPPO 磺化度的增加、$Ti_3C_2T_x$ 的添加以及聚合物溶液浓度的降低对膜的亲水性和电导率有协同作用。聚砜是一类在分子主链上含有砜基的芳香族聚合物,具有优良的力学性能、热稳定性以及良好的加工性能,是高性能聚合物材料[13-14]。在聚砜中引入磺酸基团便可得磺化聚砜(SPSF),SPSF 具有阳离子选择交换性能、原料广泛、结构可控、价格低等特点,是制备阳离子交换膜的理想材料。因此,笔者选择 SPSF 作为膜基材,通过掺杂常见的 $Ti_3C_2T_x$ 制备 SPSF/$Ti_3C_2T_x$ 阳离子交换膜,并将其应用于电渗析脱盐过程;主要考察了 $Ti_3C_2T_x$ 的添加量对 SPSF/$Ti_3C_2T_x$ 膜性能的影响,以及 SPSF/$Ti_3C_2T_x$ 膜在电渗析脱盐过程中的性能表现。

1 实验部分

1.1 实验药品

前驱体 MAX(Ti_3AlC_2),吉林省一一科技有限公司生产;*N*,*N*-二甲基吡咯烷酮(NMP),阿拉丁生物科技股份有限公司生产;盐酸(质量分数 36.0%~38.0%)、氟化锂、无水乙醇、无水硫酸钠、氢氧化钠、氯化钠等,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产,均未做特别处理;磺化聚砜(SPSF,磺化度为 30%),临沂德驰科技有限公司生产;去离子水由实验室自制(电导率为 25 μS/cm)。

1.2 $Ti_3C_2T_x$ 片的制备

参照文献[15]并使用 MILD 法刻蚀 Ti_3AlC_2 制备 $Ti_3C_2T_x$,具体步骤如下:

(1)制备刻蚀试剂:称取 1.6 g 氟化锂加入到 20 mL 9 mol/L 的盐酸溶液中,磁力搅拌使氟化锂完全溶解得到刻蚀试剂。

(2)反应:磁力搅拌条件下,将 1 g 前驱体 Ti_3AlC_2 缓慢地加入上述刻蚀试剂中,在水浴温度 35℃下搅拌反应 12 h,得到悬浮液。

(3)清洗、剥层:将反应得到的悬浮液先离心,然后将离心得到的沉淀用 1 mol/L 盐酸离心清洗 2~3 次,再用去离子水离心清洗直至上层清液 pH≥6,最后,将离心管手摇 5 min 左右,使未完全分离开的 $Ti_3C_2T_x$ 片剥层,再次离心 40 min,得到质量浓度为 3~5 mg/mL 的含有单层和少层 $Ti_3C_2T_x$ 片的悬浮液,低温保存。

(4)冷冻干燥:$Ti_3C_2T_x$ 的悬浮液放在冰箱中预冷冻 8 h,待悬浮液中的水完全凝固后,用真空冷冻干燥机(LGJ-10,北京松源华兴科技发展有限公司生产)将其冷冻干燥,得到固态的 $Ti_3C_2T_x$。

1.3 SPSF/$Ti_3C_2T_x$ 膜的制备

(1)称取梯度质量(0、0.003 8、0.007 5、0.015 0 g)的 $Ti_3C_2T_x$,并将其缓慢加入 9.25 g 的 *N*,*N*-二甲基吡咯烷酮(NMP)中,超声处理 10 min,得到 4 种不同质量分数的 $Ti_3C_2T_x$/NMP 悬浮液。

(2)磁力搅拌条件下,称取 4 份 0.75 g 的 SPSF 粉末分别缓慢加入步骤(1)的 4 种 $Ti_3C_2T_x$/NMP 悬浮液中,得到 SPSF 质量分数为 7.5%的 SPSF/$Ti_3C_2T_x$/NMP 膜液,磁力搅拌 24 h,以备使用。

(3)移取约 8 mL 膜液置于干净、干燥的 10 cm×10 cm 玻璃板上,用流涎法制膜,制膜后将玻璃板置于 60℃的恒温加热板上加热 6 h,而后从玻璃板上揭下膜。

依据膜中 $Ti_3C_2T_x$ 与 SPSF 质量的比值,将所制备的膜命名为 SPSF-0、SPSF/$Ti_3C_2T_x$-0.5%、SPSF/$Ti_3C_2T_x$-1.0%、SPSF/$Ti_3C_2T_x$-2.0%。

1.4 $Ti_3C_2T_x$ 的表征

利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,SU8020 型,日本 Hitachi 公司)、场发射透射电镜(TEM,JEM1400 型,日本电子公司)、原子力显微镜(AFM,Dimension 型,德国布鲁克公司)、固定靶 X 射线衍射仪(XRD,PANalytical X-Pert PRO MPD 型,荷兰帕纳科)对 $Ti_3C_2T_x$ 进行测试;利用 X 射线光电子能谱仪(XPS,ESCALAB 250XI 型,美国 Thermo Nicolet 公司)对 $Ti_3C_2T_x$ 进行测试,并使用 XPSPEAK41 软件对得到的 XPS 数据进行分峰处理。

1.5 膜的表征

利用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,SU8020 型,日本 Hitachi 公司)观察膜的表面和断面形貌(待测面喷金,液氮脆断获取断面);利用热重分析仪(TGA,TG209F1 型,德国 NETZSCH 公司)测试膜的热稳定性。

含水率(*WU*)和溶胀率(*SD*)参照文献[16]中所述的方法进行测试:将 4 cm×4 cm 大小的膜样品在去离子水中浸泡至少 24 h,擦干表面水分,得到湿态膜,称取质量(W_{wet},g)并量取边长(L_{wet},cm);将湿态膜在 60℃下干燥至少 6 h 得到干态膜,称取质量(W_{dry},g)并量取边长(L_{dry},cm)。*WU* 和 *SD* 计算式分别为:

$$WU = [(W_{wet} - W_{dry})/W_{dry}] \times 100\% \quad (1)$$

$$SD = [(L_{wet} - L_{dry})/L_{wet}] \times 100\% \quad (2)$$

膜的离子交换容量(*IEC*)采用经典的莫尔法并参照文献[17]进行测定:首先,将 4 cm×4 cm 大小的膜样品在 1 mol/L 盐酸中浸泡至少 24 h,得到 H^+ 型膜;然后,用去离子水清洗 H^+ 型膜表面以去除多余的 H^+,再将 H^+ 型膜在烘箱中 60℃干燥至少 6 h,称重(W_{dry},g);最后,将膜样品在 1 mol/L NaCl 溶液中浸泡至少 24 h 得到 Na^+ 型膜,再用 NaOH 标准溶液滴定浸泡液。*IEC* 计算式为:

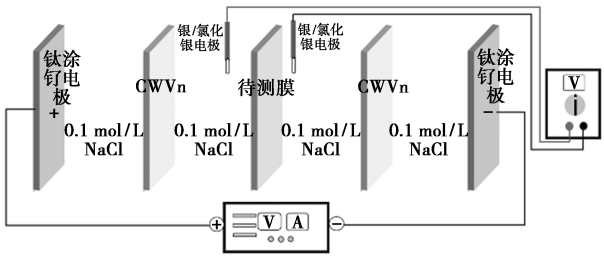
$$IEC = (C_{NaOH} \times V_{NaOH})/W_{dry} \tag{3}$$

式中:C_{NaOH}(mol/L)和 V_{NaOH}(mL)分别为 NaOH 标准溶液浓度和消耗的体积。

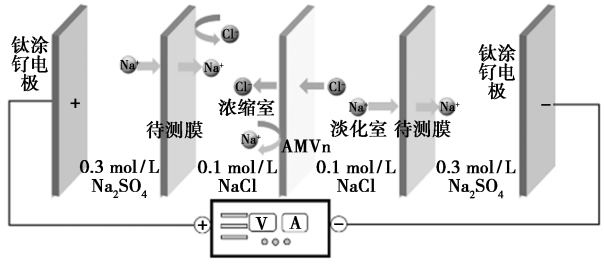
膜电阻(M_R)的测定装置如图 1(a)所示。膜堆由 2 块钛涂钌电极、2 张 CMVn 商业膜(日本旭硝子公司)和 1 张待测膜形成 4 个隔室,每个隔室灌注 0.1 mol/L NaCl 溶液,每张膜的有效面积为 7.07 cm^2;直流电源(GX1760SL05A,杭州高新电子有限公司)与钛涂钌电极相连,电流设为恒定值 0.11 A,万用表连接膜两端的 Ag/AgCl 电极并显示电压。M_R 的计算式为:

$$M_R = [(U - U_{空白})/I] \times S \tag{4}$$

式中:U(V)和 $U_{空白}$(V)分别为待测膜两端电压和空白电压(未安装待测膜);I(0.11 A)为膜堆电流;S(7.07 cm^2)为膜的有效面积。



(a)膜的面电阻测试装置



(b)电渗析脱盐装置

图 1　膜的面电阻及电渗析脱盐装置

电渗析脱盐装置如图 1(b)所示,参照文献[6]中所述的方法进行表征:膜堆由 2 块钛涂钌电极、1 张 AMVn 商业膜(日本旭硝子公司)和 2 张待测膜组成 4 个隔室(从左到右依次是阳极室、浓缩室、淡化室和阴极室),阳极室和阴极室均灌注 0.2 L 0.3 mol/L Na_2SO_4 溶液,浓缩室和淡化室均灌注 0.2 L 0.1 mol/L NaCl 溶液,膜的有效面积是 7.07 cm^2;直流电源与膜堆两端的钛涂钌电极相连,电流设置为恒定值 0.2 A,操作时间为 140 min;每隔一段时间,在浓缩室中取样并用硝酸银标准溶液通过电位滴定法(2DJ-4A,上海仪电科学仪器股份有限公司)分析样品中的 Cl^- 浓度。脱盐率(R_W,%)、电流效率(η,%)和能耗(E,kWh/kg)的计算式如下:

$$R_W = [(C_t - C_0)/C_0] \times 100\% \tag{5}$$

$$\eta = [zF(C_t - C_0)V/nIt] \times 100\% \tag{6}$$

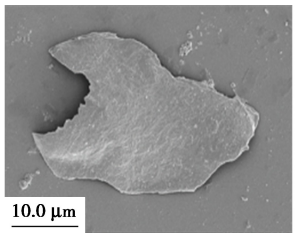
$$E = \int_0^t [UI/(C_t - C_0)VM]\,dt \tag{7}$$

式中:C_0(mol/L)和 C_t(mol/L)分别为实验开始和结束时浓缩室中 Cl^- 浓度;V(0.2 L)为浓缩室溶液体积;z(=1)为离子价态;n(=1)为膜堆中的重复单元数;I(=0.2 A)为施加膜堆的电流;F(96 485 C/mol)为法拉第常数;U(V)为膜堆电压;M(58.44 g/mol)为 NaCl 的相对分子质量;t 为操作时间[式(6)中为 8 400 s;式(7)中为 2.33 h]。

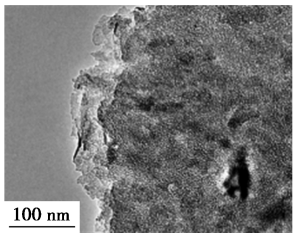
2　结果与讨论

2.1　$Ti_3C_2T_x$ 的表征

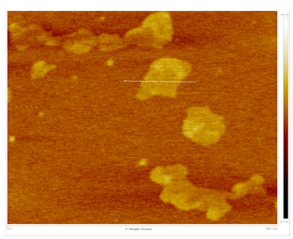
$Ti_3C_2T_x$ 片的场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)、透射电子显微镜(TEM)和原子力显微镜(AFM)图如图 2 所示。由图 2(a)可见,前驱体 Ti_3AlC_2 刻蚀得到的 $Ti_3C_2T_x$ 片为二维结构,尺寸约为 30 μm;由图 2(b)可见,$Ti_3C_2T_x$ 由少层 $Ti_3C_2T_x$ 片堆积而成;由图 2(c)、图 2(d)可见,得到的



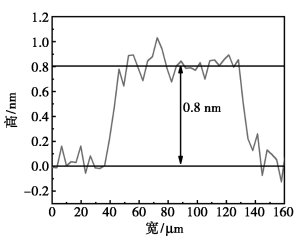
(a)FE-SEM 图



(b)TEM 图



(c)AFM 图

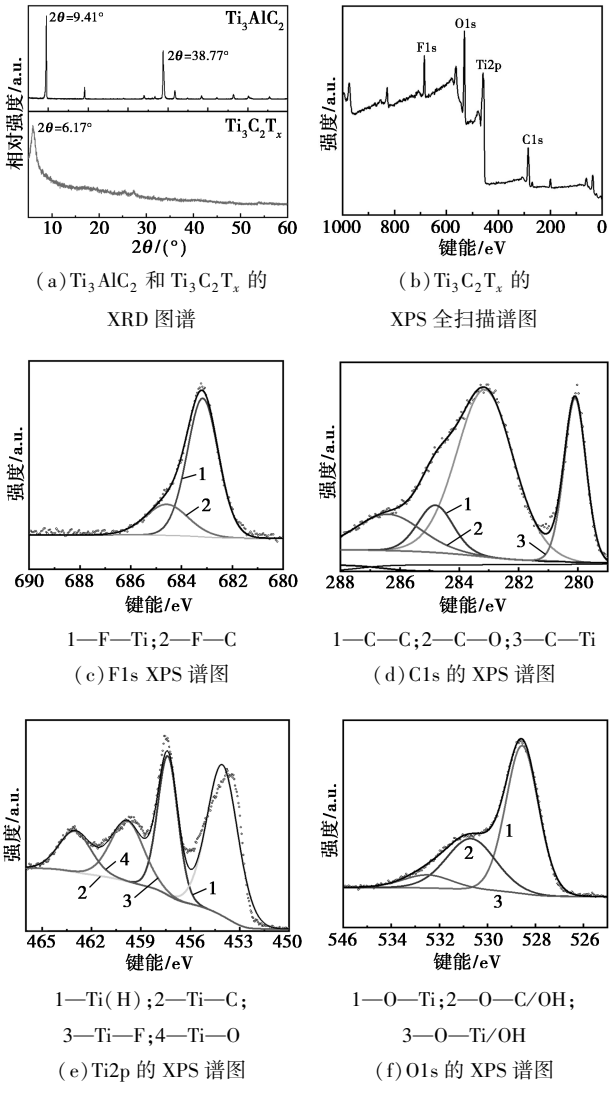


(d)AFM 高度剖面图

图 2　$Ti_3C_2T_x$ 的 FE-SEM、TEM 和 AFM 图

$Ti_3C_2T_x$ 片厚度约为 0.8 nm，这与文献[18]中报道的单层 $Ti_3C_2T_x$ 片的厚度一致。因此，得到 $Ti_3C_2T_x$ 片是单层或少层的。

刻蚀前 Ti_3AlC_2 粉末和刻蚀后 $Ti_3C_2T_x$ 的 XRD 谱图及 XPS 谱图如图 3 所示。由图 3(a)可见，Ti_3AlC_2 的(002)特征峰在刻蚀后发生了左移，由 $2\theta=9.41°$ 左移到 $2\theta=6.17°$，由布拉格方程可知 $Ti_3C_2T_x$ 的晶面间距增大；此外，Ti_3AlC_2 的(104)特征峰($2\theta=38.77°$)在刻蚀后消失，进一步证明了刻蚀成功。由图 3(b)可见，686.95、526.90、458.05 eV 和 282.49 eV 分别归属于 F1s、Ti2p、C1s、O1s，说明 $Ti_3C_2T_x$ 片表面包含了 C、Ti、O、F 4 种元素；从图 3(c)中可以看出，683.14、684.51 eV 分别为 F—Ti、F—C 键的结合能；从图 3(d)中可以看出，284.81、286.43 eV 和 280.13 eV 分别为 C—C、C—O 和 C—Ti 键的结合能；从图 3(e)中可以看出，457.39、454.14、459.80 eV 和 463.12 eV 分别为 Ti(Ⅱ)、Ti—C、Ti—F 和 Ti—O 键的结合能；从图 3(f)中可以看出，528.52、530.62 eV 和 532.53 eV 分别为 O—Ti、O—C/OH 和 O—Ti/OH 键的结合能[11,19]。



(a) Ti_3AlC_2 和 $Ti_3C_2T_x$ 的 XRD 图谱　(b) $Ti_3C_2T_x$ 的 XPS 全扫描谱图

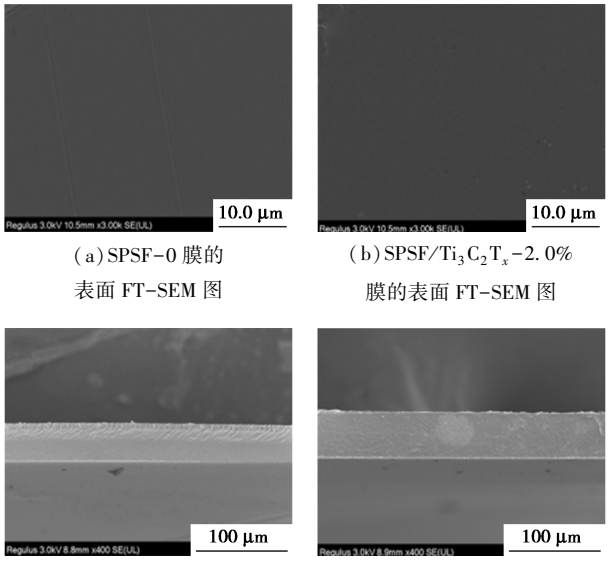
(c) F1s XPS 谱图　(d) C1s 的 XPS 谱图

(e) Ti2p 的 XPS 谱图　(f) O1s 的 XPS 谱图

图 3　Ti_3AlC_2 和 $Ti_3C_2T_x$ 的 XRD 及 XPS 谱图

2.2　膜的形貌

为了清楚地观察膜的形貌，对膜的表面和截面进行了 FE-SEM 表征，结果如图 4 所示。由图 4(a)~图 4(b)中可以看出，自制膜的表面平整均匀，说明 $Ti_3C_2T_x$ 与 SPSF 相容性良好；由图 4(c)~图 4(d)中可以看出，自制膜的截面平整均匀，未有明显的孔洞或缺陷，进一步说明 $Ti_3C_2T_x$ 与 SPSF 相容性良好。



(a) SPSF-0 膜的表面 FT-SEM 图　(b) SPSF/$Ti_3C_2T_x$-2.0% 膜的表面 FT-SEM 图

(c) SPSF-0 膜的断面 FT-SEM 图　(d) SPSF/$Ti_3C_2T_x$-2.0% 膜的断面 FT-SEM 图

图 4　SPSF-0、SPSF/$Ti_3C_2T_x$-2.0%膜的表面及断面 FT-SEM 图

2.3　膜的理化性质

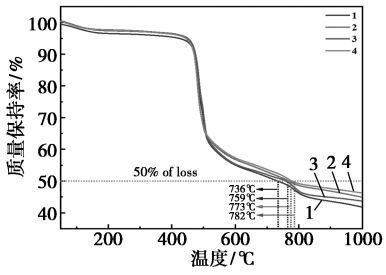
膜的厚度、含水率(*WU*)、溶胀率(*SD*)、离子交换容量(*IEC*)和面电阻(M_R)如表 1 所示。由表 1 可见，4 种自制膜的厚度约为 0.05 mm，相比商业膜 CMVn 要薄；随着 $Ti_3C_2T_x$ 添加质量分数从 0 增加到 2%，自制膜的含水率和溶胀率分别从 17.32%、5.55%(SPSF-0 膜)增加到 21.71%、8.57%(SPSF/$Ti_3C_2T_x$-2.0%膜)，这是由于 $Ti_3C_2T_x$ 是亲水的，其质量分数增加必然会导致膜的含水率和溶胀率增加，此外，4 种自制膜的含水率和溶胀率与 CMVn 相差不大；随着 $Ti_3C_2T_x$ 添加质量分数从 0 增加到 2%，自制膜的离子交换容量从 1.13 mmol/g(SPSF-0 膜)增加到 1.37 mmol/g(SPSF/$Ti_3C_2T_x$-2.0%膜)，膜的面电阻从 19.28 $\Omega\cdot cm^2$(SPSF-0)降低到 7.07 $\Omega\cdot cm^2$(SPSF/$Ti_3C_2T_x$-2.0%膜)，这是因为

$Ti_3C_2T_x$ 呈电负性,其在膜中的添加增强了膜的导电性,从而增加了膜的离子交换容量,降低了面电阻;尽管 4 种膜的离子交换容量比 CMVn 低,但面电阻也低于 CMVn,主要是因为自制膜的厚度约为 CMVn 的 1/2。

表 1　膜的厚度、含水率(*WU*)、溶胀率(*SD*)、离子交换容量(*IEC*)和面电阻(M_R)

膜	厚度/mm	*WU*/%	*SD*/%	*IEC*/(mmol·g^{-1})	M_R/(Ω·cm^2)
SPSF-0	0.051±0.002	17.32±0.86	5.55±0.02	1.13±0.02	19.28±0.32
SPSF/$Ti_3C_2T_x$-0.5%	0.049±0.002	19.23±0.85	7.04±0.02	1.29±0.02	16.07±0.64
SPSF/$Ti_3C_2T_x$-1%	0.052±0.002	21.54±0.79	7.95±0.02	1.35±0.01	9.00±0.32
SPSF/$Ti_3C_2T_x$-2%	0.054±0.002	21.71±0.86	8.57±0.05	1.37±0.02	7.07±0.32
CMVn	0.096±0.002	19.16±0.76	7.39±0.02	1.62±0.02	27.64±0.32

自制膜的热重曲线如图 5 所示。由图 5 可见,第 1 阶段为 50~150℃,质量损失是由于膜内水分的蒸发;第 2 阶段在 250~450℃之间,—SO_3H 基团的分解导致膜的质量略有降低;第 3 阶段为 450℃以上,聚砜分子链发生分解导致膜的质量发生急速变化[20]。此外,添加 $Ti_3C_2T_x$ 后,自制膜的 T_{50} 值都在 736℃以上,当温度为 1 000℃时,随着 $Ti_3C_2T_x$ 质量分数从 0 增加到 2%,膜的质量损失分别为 58.23%、55.15%、56.35%、53.77%,说明 $Ti_3C_2T_x$ 的添加可略微提高膜的热稳定性。

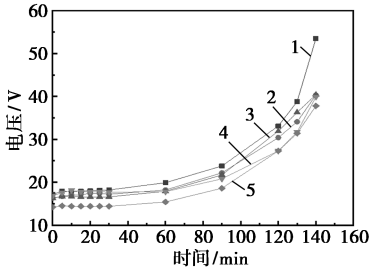


1—SPSF-0;2—SPSF/$Ti_3C_2T_x$-0.5%;3—SPSF/$Ti_3C_2T_x$-1%;4—SPSF/$Ti_3C_2T_x$-2%

图 5　膜的热重曲线

2.4　电渗析脱盐

电渗析脱盐过程中膜堆电压随时间变化如图 6 所示。由图 6 可见,操作时间在 0~30 min,膜堆电压随时间变化不大,说明脱盐过程相对比较稳定;当时间超过 30 min,膜堆电压随时间的变化不断增加,说明淡化室中的溶液离子浓度不断减小、溶液电阻持续增加;此外,与商业膜 CMVn 相比,自制膜的膜堆电压较高,当操作开始时,CMVn 的膜堆电压为 14.2 V,而自制膜的膜堆电压为 16.3~17.2 V;与未添加 $Ti_3C_2T_x$ 的 SPSF-0 膜相比,SPSF/$Ti_3C_2T_x$-0.5%、SPSF/$Ti_3C_2T_x$-1.0%、SPSF/$Ti_3C_2T_x$-2.0%膜的膜堆电压略低,主要原因在于这 3 种膜的电阻比 SPSF-0 膜低。电渗析脱盐过程中的脱盐率、电流效率、能耗如表 2 所示。由表 2 可见,随着 $Ti_3C_2T_x$ 质量分数的增加,脱盐率从 78.36%(SPSF-0 膜)增加到 80.12%(SPSF/$Ti_3C_2T_x$-2.0%膜),主要原因在于膜的离子交换容量随着 $Ti_3C_2T_x$ 质量分数的增加而增加;然而,与 CMVn 膜(81.88%)相比,自制膜的脱盐率还有待提高。电流效率均超过了 85%;随着 $Ti_3C_2T_x$ 质量分数的增加,膜堆的电流效率从 88.05%(SPSF-0 膜)增加到 90.03%(SPSF/$Ti_3C_2T_x$-2.0%膜),根据式(6)可知,电流效率主要取决于脱盐结束时浓缩室的溶液浓度,同时自制膜的脱盐能力随着 $Ti_3C_2T_x$ 质量分数的增加而增加,也即脱盐结束时浓缩室的溶液浓度随着膜中 $Ti_3C_2T_x$ 含量的增加而增加。膜堆能耗随着自制膜中 $Ti_3C_2T_x$ 质量分数的增加而降低,这是由膜堆电压和脱盐结束时浓缩室的溶液浓度共同决定的[由公式(7)可知];带有 SPSF/$Ti_3C_2T_x$-2.0%膜的膜堆



1—SPSF-0;2—SPSF/$Ti_3C_2T_x$-0.5%;3—SPSF/$Ti_3C_2T_x$-1%;4—SPSF/$Ti_3C_2T_x$-2%;5—CMVn

图 6　电渗析脱盐过程中的电压-时间曲线

表 2　电渗析脱盐过程中的脱盐率、电流效率及能耗

膜	脱盐率/%	电流效率/%	能耗/(kWh·kg^{-1})
SPSF-0	78.36	88.05	12.79
SPSF/$Ti_3C_2T_x$-0.5%	78.48	88.19	11.63
SPSF/$Ti_3C_2T_x$-1%	78.73	88.46	11.62
SPSF/$Ti_3C_2T_x$-2%	80.12	90.03	10.98
CMVn	81.88	92.00	9.68

能耗在自制膜中最低(10.98 kWh/kg),但与 CMVn 膜相比仍然稍高。

3 结论

通过在磺化聚砜(SPSF)基材中添加 $Ti_3C_2T_x$ 制备了系列 SPSF/$Ti_3C_2T_x$ 阳离子交换膜,考察了 $Ti_3C_2T_x$ 的添加量对膜的形貌、理化性质和电渗析脱盐性能的影响,得出以下结论:

(1)$Ti_3C_2T_x$ 与 SPSF 相容性良好,SPSF/$Ti_3C_2T_x$ 膜的 FE-SEM 表面和断面图未见明显的孔洞或缺陷。

(2)$Ti_3C_2T_x$ 的添加使得 SPSF/$Ti_3C_2T_x$ 膜的含水率、溶胀率、离子交换容量增加,面电阻降低,主要原因在于 $Ti_3C_2T_x$ 是亲水的且带负电荷。

(3)电渗析脱盐过程中,随着 $Ti_3C_2T_x$ 的质量分数的增加,膜堆电压和能耗分别从 17.2 V、12.79 kWh/kg 下降到 16.8 V、10.98 kWh/kg,脱盐率和电流效率分别从 78.36%、88.05% 上升到 80.12%、90.03%。

参考文献

[1] Gaber R I, Phuong Pham LE T, Alhseinat E, *et al*. Energy recovery from produced water via reverse electrodialysis: The role of heavy metals and soluble organics on process performance[J]. Energy Conversion and Management, 2023, 293: 117433.

[2] Chen H, Zhang X, Zhang S, *et al*. A comparative study of iron-vanadium and all-vanadium flow battery for large scale energy storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 429: 132403.

[3] Banasiak L J, Kruttschnitt T W, Schäfer A I, *et al*. Desalination using electrodialysis as a function of voltage and salt concentration[J]. Desalination, 2007, 205(1/2/3): 38-46.

[4] Mohammadi T, Razmi A, Sadrzadeh M, *et al*. Effect of operating parameters on Pb^{2+} separation from wastewater using electrodialysis[J]. Desalination, 2004, 167: 379-385.

[5] Quoc A L, Mondor M, Lamarche F, *et al*. Optimization of electrodialysis with bipolar membranes applied to cloudy apple juice: Minimization of malic acid and sugar losses[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2011, 12(1): 45-49.

[6] Zhao J, Chen Q, Wang J, *et al*. Novel ecofriendly cation exchange membranes for low-cost electrodialysis of brackish water: Desalination and antiscaling performance[J]. Journal of Membrane Science, 2022, 661: 120908.

[7] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, *et al*. Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti_3AlC_2[J]. Advanced Materials, 2011, 23(37): 4248-4253.

[8] Fan Y, Li J, Wang S, *et al*. Voltage-enhanced ion sieving and rejection of Pb^{2+} through a thermally cross-linked two-dimensional MXene membrane[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 401: 126073.

[9] Xiu L, Wang Z, Yu M, *et al*. Aggregation-resistant 3D MXene-based architecture as efficient bifunctional electrocatalyst for overall water splitting[J]. ACS Nano, 2018, 12(8): 8017-8028.

[10] Ye F, Xu B, Chen R, *et al*. A high performance flexible cotton-based supercapacitor prepared by in-situ polyaniline and MXene coating[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 62: 106803.

[11] Zheng Y, Jin Y, Zhang N, *et al*. Preparation and characterization of $Ti_3C_2T_x$ MXene/PVDF cation exchange membrane for electrodialysis[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 650: 129556.

[12] Nazif A, Saljoughi E, Mousavi S M, *et al*. Improved permselectivity and mechanical properties of sulfonated poly dimethyl phenylene oxide cation exchange membrane using MXene nanosheets[J]. Desalination, 2023, 549: 116329.

[13] Padaki M, Isloor A M, Wanichapichart P, *et al*. Preparation and characterization of sulfonated polysulfone and N-phthloyl chitosan blend composite cation-exchange membrane for desalination[J]. Desalination, 2012, 298: 42-48.

[14] Yunos M Z, Harun Z, Basri H, *et al*. Studies on fouling by natural organic matter (NOM) on polysulfone membranes: Effect of polyethylene glycol (PEG)[J]. Desalination, 2014, 333(1): 36-44.

[15] Alhabeb M, Maleski K, Anasori B, *et al*. Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide ($Ti_3C_2T_x$ MXene)[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(18): 7633-7644.

[16] Zhao X, Liu L, Zhang X, *et al*. Preparation of high-performance semihomogeneous cation exchange membranes for electrodialysis via solvent-free polyethylene particle-confined monomer polymerization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(14): 5945-5953.

[17] Reig M, Farrokhzad H, Van Der Bruggen B, *et al*. Synthesis of a monovalent selective cation exchange membrane to concentrate reverse osmosis brines by electrodialysis[J]. Desalination, 2015, 375: 1-9.

[18] Ren C E, Hatzell K B, Alhabeb M, *et al*. Charge- and size-selective ion sieving through $Ti_3C_2T_x$ MXene membranes[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2015, 6(20): 4026-4031.

[19] Liu T, Liu X, Graham N, *et al*. Two-dimensional MXene incorporated graphene oxide composite membrane with enhanced water purification performance[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 593: 117431.

[20] Roshanravan B, Younesi H, Abdollahi M, *et al*. Incorporating sulfonated MIL-100 (Fe) in sulfonated polysulfone for enhancing microbial fuel cell performance[J]. Fuel, 2022, 312: 122962. ■