

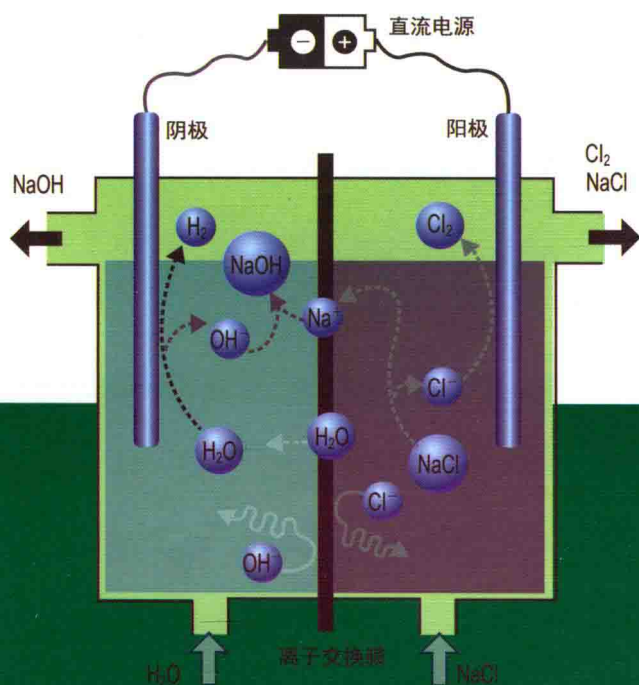
# *Ion Exchange Membranes*

PREPARATION, CHARACTERIZATION, MODIFICATION AND APPLICATION

# 离子交换膜 制备，表征，改性和应用

【日】佐田俊胜 (Toshikatsu Sata) 著

汪 锰 任庆春 译



化学工业出版社

---

# *Ion Exchange Membranes*

PREPARATION, CHARACTERIZATION, MODIFICATION AND APPLICATION

# 离子交换膜 制备，表征，改性和应用

【日】佐田俊胜 (Toshikatsu Sata) 著  
汪 猛、任庆春 译



化学工业出版社

· 北京 ·

离子交换膜广泛地应用于物质的分离与纯化和能量的储存与转化等领域,是一种非常重要的膜材料。本书以独特的视角全面介绍了离子交换膜的制备、表征、改性和应用。全书共分7章:第1章回顾了离子交换膜的发展历史;第2章介绍了离子交换膜的膜现象理论;第3章总结了离子交换膜的制备方法;第4章论述了离子交换膜的性能、表征及其微观结构;第5章讨论了离子交换膜传递性能的修饰技术;第6章综述了离子交换膜在相关领域中的应用;第7章提出了对离子交换膜未来的思考。

本书总结了作者多年从事离子交换膜基础研究和产品开发的经验,可供化工、环保、医药、食品、电力等领域与膜技术和膜材料相关的工程技术和科研人员参阅,也可作为高等院校化学工程与工艺、材料科学与工程等专业的本科生和研究生的教学参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

离子交换膜:制备,表征,改性和应用/[日]佐田俊胜著;汪锰,任庆春译.

—北京:化学工业出版社,2015.4

书名原文:Ion Exchange Membranes; Preparation, Characterization, Modification and Application

ISBN 978-7-122-23261-8

I. ①离… II. ①佐…②汪…③任… III. ①离子交换膜 IV. ①TQ425.23

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第043922号

Ion Exchange Membranes; Preparation, Characterization, Modification and Application/by Toshikatsu Sata

ISBN 0-85404-590-2

Copyright © 2004 by The Royal Society of Chemistry. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by The

Royal Society of Chemistry

本书中文简体字版由 The Royal Society of Chemistry 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分,违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号:01-2014-4042

---

责任编辑:傅聪智

装帧设计:刘丽华

责任校对:吴静

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张17 字数300千字 2015年7月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:98.00元

版权所有 违者必究

# 译者的话

---

如今，离子交换膜已经广泛地应用于物质的分离与纯化和能量的储存与转化等与人类生活和工业生产息息相关的多种领域。其中，作为其众多重要应用的典型代表——离子交换膜辅助的电渗析技术，在特种分离、清洁生产和资源的回收与循环利用等方面正焕发出勃勃生机，发挥着越来越重要的作用。因此，如何制备、表征、改性和应用离子交换膜引起了学术界和工业界的广泛关注。

鉴于此，国内外相继出版了几本有关离子交换膜的专著。它们的内容全面，素材丰富，各具特色。佐田俊胜教授的这本专著就是其中的典型代表。该书的撰写并未从常规的理论阐述角度入手，而是作者结合自己在公司（日本德山曹达）从事离子交换膜产品开发和在大学从事相关基础研究的独特经历，将自己的研究经验和对离子交换膜的理解进行深入的总结。无疑，这对刚从事离子交换膜研究或面临研究方向选择的青年学生帮助巨大。如大家所知，一/多价选择性离子交换膜在海水综合利用、工业废水资源化等领域具有巨大的应用潜力，并已在日本实现了工业化应用，佐田俊胜教授正是该领域的开拓者和推动者。而且，本书专门以一章的篇幅对离子交换膜传递性能的修饰进行阐述，这势必对本领域的研发人员有重要的参考价值。另外，作者在本书中针对离子交换膜的制备、表征、应用，甚至包括它未来的发展方向等也都阐述了独到的见解。因此，我们认为该书的中文译本一定能够让更多的人从中受益。

在翻译本书期间，我们正在执行有关一/多价选择性离子交换膜方面的国家自然科学基金课题（No. 21276245）。显然，本书在翻译过程中所发生的相关费用与国家基金委的资助不无相关。值得一提的是，从该翻译工作的一开始我们就得到了（电）膜领域内多位专家的支持和帮助。另外，我们课题组的王欣欣、姚婷婷和张凯参与了部分章节初稿的翻译工作。当然需要指出的是，化学工业出版社和英国皇家化学会的相关人员也为本书的引进、出版和发行做了大量工作。在此，我们要向上述团体和个人表达最为衷心的感谢！

还需要说明的是，原著中所采用的“当量”等表述及相关单位并不符合我

国的规范，但考虑到与国际体系的衔接和本领域读者的阅读习惯，我们仍选择了保留。对于原著中所存在的一些笔误，我们也基于对内容的理解尝试进行了修正。尽管我们十分努力，但实因水平有限，该书的中文译本肯定存在欠妥之处，恳请专家和读者批评指正。

汪 锰 任庆春

2015年5月

# 前言

---

诸如微滤膜、纳滤膜、超滤膜、反渗透膜、离子交换膜、渗透汽化膜、液膜、气体分离膜和人工肾用膜等多种分离膜的成功开发已经为工业生产和人民生活做出了巨大贡献。而且，一些新型分离膜还在源源不断地研发中。其中，离子交换膜就是最先进的分离膜之一。它可以荷正电，也可以荷负电，甚至可以同时荷正电和负电。它的结构或呈多孔状或呈无孔状。然而，人们普遍认为离子交换膜是一种致密的、无孔的分离膜。在常规压力的作用下，离子、溶剂和气体都不能通过该膜。

距离第一篇关于离子交换膜的论文发表已经过去约半个世纪了。工作在大学、研究所以及公司里的许多专家学者针对离子交换膜在膜现象理论解释的建立、工业用离子交换膜的研发及其应用技术的开发等方面做了大量工作。当然，这其中就包括我本人。我从九州大学毕业后便于1963年加入了德山曹达公司（德山曹达公司位于日本山口县德山市）的离子交换膜研究和开发团队，并在该公司从事了约30年的离子交换膜研究。后来在1992年至1997年，我来到山口大学做教授，从事相关基础研究和培养年轻人的工作。

在德山曹达公司漫长的研究生涯中，我遇到了 Reiichi Yarnane 先生、Yukio Mizutani 博士、Yasuharu Onoue 博士等多位卓越的领导者，也遇到了 Ryuji Imo 先生、Fumio Hanada 先生、Kuniaki Takata 博士、Koji Kusumoto 博士、Masakatsu Nishimura 博士、Yasuhiro Kagiya 博士等多位杰出的同事。

在山口大学里有很多优秀的学生与我一起从事离子交换膜的研究。我们互相学习，当然也使我受益良多。我对他们的支持和帮助表示由衷的感谢。我还要向我的夫人 Takako Sata 女士表示真诚的感谢，在我工作的各个方面都有来自她的帮助。当然，我也要感谢我在住友化学株式会社工作的儿子 Tomoaki Sata 先生，在本书成文的过程中也有来自于他的帮助。

最近，我感觉非常有必要把我的研究经验和对离子交换膜的理解传递给年轻一代。因此，皇家化学会的责任编辑 Janet Freshwater 女士及时地邀请我来撰写一本关于离子交换膜的书。对于此，我深感幸运。

我研究生涯的绝大部分都是在公司和大学里的实验室度过的，所从事的膜

及其产品研究都是与商品化息息相关的。因此，我把本书的内容定位为对实际经验和认知的总结，而并非理论的探讨。

最后，我再次向在本书完成的过程中给予我帮助的同事、学生、夫人、儿子以及皇家化学会的责任编辑 Janet Freshwater 女士表示由衷的感谢。

**佐田俊胜**

第①章 绪论	001
1.1 背景	001
1.2 参考文献	004
第②章 离子交换膜的膜现象理论	007
2.1 引言	007
2.2 通量方程	007
2.3 离子交换膜对离子的选择透过性	009
2.4 膜电位	012
2.5 双离子势	014
2.6 离子交换膜的导电性能	015
2.7 电解质通过离子交换膜的扩散	016
2.8 非电解质通过离子交换膜的扩散	018
2.9 离子交换膜的自扩散	018
2.10 渗透	020
2.11 水的电渗	022
2.12 溶剂的水力渗透	023
2.13 同性离子的选择透过性	026
2.14 结论	027
2.15 参考文献	027
第③章 离子交换膜的制备	029
3.1 引言	029
3.2 离子交换膜的分类	029
3.3 离子交换膜制备方法的简要介绍	031
3.3.1 异相离子交换膜	031



3.3.2 均相离子交换膜 .....	032
<b>3.4 阳离子交换膜的制备 .....</b>	<b>042</b>
<b>3.5 阴离子交换膜的制备 .....</b>	<b>043</b>
<b>3.6 两性离子交换膜的制备 .....</b>	<b>045</b>
<b>3.7 双极膜的制备 .....</b>	<b>046</b>
<b>3.8 镶嵌型离子交换膜的制备 .....</b>	<b>047</b>
<b>3.9 无机离子交换膜的制备 .....</b>	<b>048</b>
<b>3.10 具有特殊功能的离子交换膜 .....</b>	<b>049</b>
3.10.1 电渗析过程中的功能化离子交换膜 .....	050
3.10.2 氯碱膜过程用阳离子交换膜 .....	054
3.10.3 扩散渗析用离子交换膜 .....	055
3.10.4 燃料电池用膜 .....	057
<b>3.11 结论 .....</b>	<b>060</b>
<b>3.12 参考文献 .....</b>	<b>060</b>

## **第4章 离子交换膜的性能、表征及其微观结构 .....**

<b>4.1 引言 .....</b>	<b>077</b>
<b>4.2 离子交换膜的主要性能及其表征 .....</b>	<b>077</b>
4.2.1 离子交换膜的电阻 .....	078
4.2.2 迁移数 .....	081
4.2.3 离子交换容量和含水量的测定 .....	085
4.2.4 道南吸附盐 .....	087
4.2.5 离子交换平衡常数和两离子间的选择透过性 .....	087
4.2.6 电解质通过离子交换膜的扩散系数 .....	088
4.2.7 水迁移 .....	090
4.2.8 双离子势 .....	094
4.2.9 流动电位 .....	095
4.2.10 溶胀 .....	097
4.2.11 化学稳定性 .....	098
4.2.12 热稳定性, 机械强度等 .....	099
<b>4.3 离子交换膜的微观结构 .....</b>	<b>100</b>
4.3.1 离子交换膜孔径大小的评估 .....	100
4.3.2 膜内离子交换基团的分布(膜-主区结构中离子 交换基团的相分离) .....	102

4.3.3	离子交换膜中固定离子浓度的分布 .....	106
<b>4.4</b>	<b>结论 .....</b>	<b>108</b>
<b>4.5</b>	<b>参考文献 .....</b>	<b>108</b>

## **第5章 离子交换膜传递性能的修饰 .....** 117

<b>5.1</b>	<b>引言 .....</b>	<b>117</b>
<b>5.2</b>	<b>电渗析中离子交换膜对特定离子的选择性透过 .....</b>	<b>118</b>
<b>5.3</b>	<b>电渗析过程中阳离子交换膜对特定阳离子的选择性透过 .....</b>	<b>120</b>
5.3.1	增加阳离子交换膜的交联度 .....	120
5.3.2	膜中阳离子交换基团的种类对阳离子间选择透过性能的影响 .....	121
5.3.3	在阳离子交换膜表面形成荷正电薄层 .....	124
5.3.4	耦合导电高分子的阳离子交换膜 .....	127
5.3.5	螯合剂存在下阳离子选择分离性能的变化 .....	134
<b>5.4</b>	<b>电渗析中阴离子交换膜对特定阴离子的选择性透过 .....</b>	<b>139</b>
5.4.1	提高阴离子交换膜的交联度 .....	139
5.4.2	在阴离子交换膜表面形成功能薄层 .....	143
5.4.3	向膜中引入特殊的阴离子交换基团以调控阴离子交换膜的 亲水性能 .....	148
5.4.4	阴离子交换膜中亲水性化合物对于阴离子相对氯离子 迁移数的影响 .....	156
5.4.5	光辐照调控阴离子在阴离子交换膜中的迁移数 .....	159
5.4.6	温度变化调控阴离子在膜中的迁移数 .....	164
<b>5.5</b>	<b>结论 .....</b>	<b>168</b>
<b>5.6</b>	<b>参考文献 .....</b>	<b>169</b>

## **第6章 离子交换膜的应用 .....** 181

<b>6.1</b>	<b>引言 .....</b>	<b>181</b>
<b>6.2</b>	<b>电渗析 .....</b>	<b>182</b>
6.2.1	电渗析的原理和方法 .....	182
6.2.2	电渗析设备：电渗析器 .....	184
6.2.3	极限电流密度 .....	186
6.2.4	电渗析法 .....	190
6.2.5	电渗析的优化 .....	191

6.2.6	应用 .....	192
<b>6.3</b>	<b>电解技术的应用</b> .....	201
6.3.1	氯碱生产 .....	201
6.3.2	复合离子交换膜和电极催化剂 (MEA, 膜电极一体化) 以及水电解 .....	204
6.3.3	用于有机合成的分隔介质 .....	205
6.3.4	氧化剂的电化学合成 .....	206
6.3.5	生产高纯度有机碱(羟化四甲铵) .....	207
6.3.6	其他应用 .....	208
<b>6.4</b>	<b>基于化学势差的分离(浓度梯度)</b> .....	209
6.4.1	扩散渗析 .....	209
6.4.2	道南渗析 .....	215
6.4.3	中和渗析 .....	216
6.4.4	上向传递 .....	217
<b>6.5</b>	<b>加压渗析</b> .....	218
<b>6.6</b>	<b>电解质溶液的其他分离方法</b> .....	219
<b>6.7</b>	<b>离子交换膜在渗透汽化中的应用</b> .....	220
<b>6.8</b>	<b>离子交换膜在促进传递中的应用</b> .....	223
<b>6.9</b>	<b>离子交换膜在气体除湿中的应用</b> .....	225
<b>6.10</b>	<b>离子交换膜在电池中的应用</b> .....	225
6.10.1	用于电力储备的大型电池 .....	225
6.10.2	燃料电池 .....	227
6.10.3	利用离子交换膜的浓差电池 .....	229
6.10.4	离子交换膜在电池中的其他用途 .....	230
<b>6.11</b>	<b>离子交换膜在传感材料中的应用</b> .....	232
<b>6.12</b>	<b>离子交换膜在分析化学中的应用</b> .....	234
<b>6.13</b>	<b>离子交换膜在驱动器中的应用</b> .....	234
<b>6.14</b>	<b>离子交换膜在修饰电极中的应用</b> .....	235
<b>6.15</b>	<b>结论</b> .....	236
<b>6.16</b>	<b>参考文献</b> .....	236

## **第7章 未来的离子交换膜** .....

259

# 第 1 章

## 绪论

### 1.1 背景

用膜来实现物质的分离在工业生产和人类生活中非常必要。在各种分离膜中，离子交换膜作为最先进的膜种类之一，已在电渗析、扩散渗析、电解用分隔介质和固态聚合物电解质、各种电池用分隔介质和固态聚合物电解质、传感材料、医用和化学分析等多种工业领域中获得了广泛的应用。

离子交换膜有两种不同的起源，即人们相继发现的土壤中离子交换现象和细胞膜中与离子交换相关的生物现象。离子交换现象首先是由英国农业学家 H. S. Thompson<sup>[1]</sup> 和化学家 J. T. Way<sup>[2]</sup> 在 1850 年发现的。他们观察到土壤对硫酸铵的吸附是通过下述方式进行的，即：



他们的发现启发了无机离子交换剂的合成（铝硅酸盐化合物）<sup>[3,4]</sup>。随后，英国化学家 B. A. Adams 和 E. L. Holmes 利用含有离子基团的酚类化合物与甲醛的缩聚反应合成了有机阳离子交换剂和有机阴离子交换剂<sup>[5]</sup>。D' Alelio 则成功开发了聚合型离子交换树脂，并为当今的离子交换树脂打下了基础<sup>[6]</sup>。

对于类似于胶棉型膜的离子渗透膜的研究最初是由 L. Michaelis 展开的<sup>[7]</sup>。他认识到膜中电荷对离子通过膜的渗透是有影响的<sup>[8]</sup>。1939 年，K. H. Meyer, J. F. Sievers<sup>[9]</sup> 和 T. Teorell<sup>[10]</sup> 提出了膜电位理论<sup>[11]</sup>。1949 年，Sollner 发表了一篇有关双离子势的论文，为表征同价离子选择透过膜的性能提供了一种方法<sup>[12]</sup>。他们和其他有关研究者一道构建了研究离子交换膜电化学性能的基础。

大约在 1950 年，J. R. Wyllie<sup>[13]</sup>，W. Juda 和 W. A. McRae<sup>[14]</sup> 报道了他们合成阳离子交换膜和阴离子交换膜的工作。其中，阳离子交换膜是由粉状离子交换树脂和黏性的聚合物制备而成的，而阴离子交换膜则是由离子化的缩聚型聚合物构成。此后，包括制备方法、膜现象的理论解释及其工业化应用的探索等面向离子交换膜的研究开展得非常活跃。美国和欧洲相关国家对离子交换膜

研究的目的主要集中于咸水的电渗析脱盐，而日本的研究目的却是通过海水的电渗析浓缩来生产氯化钠。与咸水脱盐相比，若将离子交换膜应用于海水浓缩生产氯化钠时则需满足相关更为苛刻的要求，例如膜需具有较高的导电能力和对特定离子的选择透过能力等。1972年，日本已完全废弃盐田晒盐法，转而通过电渗析海水浓缩和浓缩液再蒸发的方法来生产食用盐。

1950年，有人就提出在电解氯化钠溶液制取氯气、氢气和苛性钠的过程中可将离子交换膜用作分隔介质<sup>[15]</sup>。然而，当时还未开发出适用于该用途的离子交换膜。自从1974年全氟羧酸膜在日本获得成功开发以后，到1986年电解过程中离子交换膜法已完全取代了汞法以避免污染。与汞法、隔膜法等相比，离子交换膜电解法最节能，无污染，而且能够生产高纯度苛性钠。该工艺已在全世界广泛推广，取代了其他生产方法。该技术是在杜邦公司全氟离子交换膜Nafion成功开发的基础上实现的。当然，基于该膜的许多新应用也从而得以开展。

离子交换膜是一种无孔的且具有离子交换基团的膜状聚合物。显然，它是一种功能聚合物。该膜的显著特点是它具有：①离子导电性能；②亲水性能；③固定载体（离子交换基团）等。上述特点也使该膜具有其他多种应用。表1-1展示了它的一些典型应用。

■ 表 1-1 离子交换膜的特点和应用

特点	应用	举例
离子传导	电渗析	电解质的浓缩和淡化，双极膜电渗析过程制备酸和碱，跨膜的离子交换反应，电去离子等
	电解过程中的分隔介质	氯碱生产，电解法有机合成等，O <sub>3</sub> 、H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 等的合成
	扩散渗析	废酸，废碱的回收
	中和渗析	电解质和非电解质的分离，水脱盐等
	上向传递	离子的分离和回收
	加压渗析	脱盐或浓缩等
	热渗析	脱盐或浓缩等
	电池	碱性电池，氧化还原电池，浓差电池等
	燃料电池	氢-氧，甲醇-氧等
	驱动器	医用导管
亲水性	渗透汽化	与水互溶有机溶剂的脱水
	去湿	空气和气体的去湿
	传感器	气体传感器(湿气，CO，NO，O <sub>2</sub> 等)，医用(酶固定等)
固定载体 (离子交换基团)	促进传递(气体分离)	酸性气体的去除，烯烃从烷烃中的分离，糖的分离等
	修饰电极	

离子交换膜可传导离子。也就是说,离子可以伴随着水一起渗透通过膜。有多种推动力可以用来实现离子和溶剂的跨膜传递。诸如电解质溶液的浓缩和淡化,电解质与非电解质间的分离,利用双极膜生产酸和碱,跨膜的电渗析离子交换,基于离子交换树脂和离子交换膜的电去离子脱盐<sup>[16]</sup>和电复分解等电渗析过程大都采用的是电势。离子交换膜用于电解的典型实例就是氯碱工艺。离子交换膜也可作为分隔介质而用于电化学有机合成,使阳极液和阴极液互不相混。诸如  $O_3$ 、 $H_2O_2$  等相关氧化剂也可以利用膜和电极的复合体进行生产。

许多基于化学势差的分离方法也已相继得以提出和尝试。扩散渗析就是简单地利用了化学势差作为推动力。并且,该过程已经在回收废酸和废碱等领域得到了工业化应用<sup>[17]</sup>。道南渗析<sup>[18]</sup>借助质子通过阳离子交换膜作为推动力实现了痕量贵金属的回收。中和渗析<sup>[19]</sup>是基于酸碱间跨膜的巨大中和能而实现的,并已尝试用于盐与非电解质的分离。许多利用离子交换膜进行上向传递的研究也已得到开展。由于电解质在膜相中的浓度高于其在溶液中的浓度,所以具有较高浓度的电解质溶液会在压力的作用下渗透通过镶嵌型离子交换膜。这使得对盐溶液的脱盐成为可能(加压渗析)<sup>[20]</sup>。由于仅有少量的浓溶液渗透通过膜,而有大量的脱盐溶液存留于上游,所以原则上加压渗析的脱盐能力比反渗透更高效。当存在跨膜温差时,根据离子种类和特定膜的选择性也会出现盐和溶剂(水)渗透通过膜的现象(热渗析)<sup>[21]</sup>。

离子交换膜可用作电池中的分隔介质和固态聚合物电解质,并已视作电池的组成部分之一。在碱性电池中,离子交换膜取代了多孔分隔介质。关于大容量电池的负载平衡研究现在开展得非常活跃,如氯化锌电池、溴化锌电池和诸如铁-铬体系和钒体系的氧化还原电池<sup>[22]</sup>。这些电池,特别是氧化还原电池,需要阳离子或阴离子交换膜来分隔阴极液和阳极液。相反地,当离子交换膜用以分隔电解质浓溶液和稀溶液时就会产生膜电位。这也就是所说的浓差电池<sup>[23]</sup>。最近,氢-氧燃料电池和甲醇-氧燃料电池等就作为新的能量产生方法而成为了研究热点。该电池也需要质子传导膜或阳离子交换膜<sup>[24]</sup>。然而,将管状阳离子交换膜用于制备诸如医用导管等驱动器的研究也是重要的。其中,驱动器的刺激信号便是电势<sup>[25]</sup>。

由于离子交换膜具有水合的离子基团,所以这些膜是亲水的。通过跨膜(液相/气相)蒸发就可解决与水互溶的有机溶剂的脱水问题<sup>[26]</sup>。所以,将离子交换膜用于渗透汽化过程就是上述膜特点的典型应用实例。尽管渗透汽化过程本身无需膜中含有离子交换基团,但离子交换膜在该过程中的确有着优秀的表现。上述特点使膜在用于对各种气体的脱湿过程中也表现得非常有效<sup>[27]</sup>。

另外，离子交换膜可根据湿度来吸附水分子，所以该膜也表现出作为湿度传感器的功能（湿度计）<sup>[28]</sup>。

离子交换膜的荷电基团可以作为各种离子化材料的固定载体，这也为该膜提出了新的应用。例如，与胺发生离子交换的离子交换膜可通过载体传递<sup>[29]</sup>来选择性地渗透二氧化碳等酸性气体。与烷烃气体相比，具有银离子的膜会选择性地渗透烯烃气体<sup>[30]</sup>。由于离子交换基团（固定载体）的存在，该膜也可用来制备改性电极和固定化酶。因此该膜在化学分析领域中也得到了广泛应用。离子导电性能、亲水性能以及固定载体等特点为该膜用作传感材料提供了广泛应用前景。

最后，我为能从事离子交换膜的研究而心存感激。由于离子交换膜的研究是一个典型的跨学科研究工作，所以我在制备离子交换膜、准确评价其性能以及寻求其应用领域和研究过程中学习了物理化学、有机合成、高分子化学、高分子改性和电化学等相关知识。

## 1.2 参考文献

- [1] H.S. Thompson, On the absorbent power of soils, *J. Roy. Agr. Soc. Engl.* 1850, **11**, 68–74.
- [2] J.T. Way, On the power of soils to absorb manure, *J. Roy. Agric. Soc. Engl.* 1850, **11**, 313–379.
- [3] F. Harm, Verfahren der Reinigung von Zuckersäften mittels eisenschüssigen, quarzreichen Thons, *Ger. Pat.*, 95,447, 1986.
- [4] R. Gans, Zeolithe und ähnliche Verbindungen, ihre Konstitution und Bedeutung für Technik und Landwirtschaft, *Jahrb. Preuss. Geol. Landesanstalt*, 1905, **26**, 179–211; Konstitution der Zeolithe, ihre Herstellung und technische Verwendung, *Jahrb. Preuss. Geol. Landesanstalt*, 1906, **27**, 63–94; Über die chemische oder physikalische Nature der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate, *Centr. Mineral Geol.*, 1913, **22**, 728–741.
- [5] B.A. Adams and E.L. Holmes, Absorptive properties of synthetic resins. Part I, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1935, **54**, 1T–9T.
- [6] G.F. D'Alelio, Production of synthetic polymeric compositions comprising sulphonated polymerizates of poly-vinyl aryl compounds and treatment of liquid media therewith, *USP 2,366,007*. Production of synthetic polymeric compositions comprising aminated polymerizates of poly-vinyl aryl compounds and treatment of liquid media therewith, *USP 2,366,008*, 1944.
- [7] L. Michaelis and A. Fujita, Untersuchungen über elektrische Erscheinungen und Ionendurchlässigkeit von Membranen. II. Mitteilung: Die Permeabilitäte der Apfelschale, *Biochem. Z.*, 1925, **158**, 28–37; Untersuchungen über elektrische Erscheinungen und Ionendurchlässigkeit von Membranen. IV. Mitteilung: Potentialdifferenzen und Permeabilitäte von kolloidiummembranen, *ibid.* 1925, **161**, 47–60; Untersuchungen über elektrische Erscheinungen und Ionendurchlässigkeit von Membranen. VII. Mitteilung: Die Permeabilitäte der Kolloidiummembran für mehrwertige kationen, *ibid.*, 1925, **164**, 23–30; L. Michaelis and S. Dokan, Untersuchungen über elektrische Erscheinungen

- und Ionendurchlässigkeit von Membranen. VI. Mitteilung: Membranen aus Paraffin, Wachs, Mastix, Kautschuk, *Biochem. Z.*, 1925, **162**, 258–265; L. Michaelis and K. Hayashi, Untersuchungen über elektrische Erscheinungen und Ionendurchlässigkeit von Membranen. IX. Mitteilung: Fortgesetzte Untersuchungen über die ausgetrocknete Kollodiummembran, *Biochem. Z.*, 1926, **173**, 411–425.
- [8] L. Michaelis, Die Permeabilitäte von Membranen, *Naturwissenschaften*, 1926, **14**, 33–42.
- [9] K.H. Meyer and J.F. Sievers, La perméabilité des membranes I. Théorie de la perméabilité ionique, *Helv. Chim. Acta*, 1936, **19**, 649, 665, 987.
- [10] T. Teorell, An attempt to formulate a quantitative theory of membrane permeability, *Proc. Soc. Exptl. Biol. Med.*, 1935, **33**, 282–285.
- [11] I. Abrams and K. Sollner, The structure of the collodion membrane and its electrical behavior, *J. Gen. Physiol*, 1943, **26**, 369–379.
- [12] K. Sollner, The origin of bi-ionic potentials across porous membranes of high ionic selectivity. I. The bi-ionic potential and the mechanism of its origin; the various factors that determine the sign and the magnitude of the bi-ionic potential; the simplest chains in which bi-ionic potentials arise; systems with critical ions of the same size of different adsorbability, *J. Phys. Colloid Chem.*, 1949, **53**, 1211–1239.
- [13] J.R. Wyllie and H.W. Patnode, The development of membranes from artificial cation-exchange materials with particular reference to the determination of sodium-ion activity, *J. Phys. Chem.*, 1950, **54**, 204.
- [14] W. Juda and W.A. McRae, Coherent ion-exchange gels and membranes *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1044.
- [15] W. Juda and W.A. McRae, Ion-exchange materials and method of making and using the same, *USPat. 2,636,851*.
- [16] W.R. Walters, D.W. Wieser and L.J. Marek, Concentration of radioactive aqueous wastes, Electromigration through ion-exchange membranes, *Ind. Eng. Chem.*, 1955, **47**, 61–67; E. Glueckauf, Electro-deionization through a packed bed, *Br. Chem. Eng.*, 1955, 646–651.
- [17] Y. Kobuchi, H. Motomura, Y. Noma and F. Hanada, Application of ion exchange membranes to the recovery of acids by diffusion dialysis, *J. Membr. Sci.*, 1986, **27**, 173–179; T. Sata, New applications of ion exchange membrane, *Macromolecules*, ed. J. Kohovec, (1992) VSP, Utrecht, Netherlands, 1992, p. 458–461.
- [18] D.G. Donnan, The theory of membrane equilibria, *Chem. Rev.*, 1924, **1**, 73–90; R.M. Wallace, Concentration and separation of ions by Donnan membrane equilibrium, *Ind. Eng. Chem. Process Design Dev.* 1967, **6**, 423.
- [19] M. Igawa, K. Echizenya, T. Hayashita and M. Seno, Neuralization dialysis for deionization, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1987, **60**, 381.
- [20] K. Sollner, Über Mosaikmembranen, *Biochem. Z.* 1932, **244**, 370; O. Kedem and A. Katchalsky, *Trans. Faraday Soc.*, 1963, **59**, 1918, 1931.
- [21] M. Tasaka, M. Morita and M. Nagasawa, Membrane potential in nonisothermal systems, *J. Phys. Chem.*, 1965, **69**, 4191–4197.
- [22] S. Akita and T. Iwahori, Energy storage, *Karyoku Genshiryoku Hatsuden (The thermal and Nuclear Power)*, 2001, **52**, 1344; D-G. Oei, Permeation of vanadium cations through anion and cation exchange membranes, *J. Appl. Electrochem.*, 1985, **15**, 231.
- [23] C. Forgaçs, “Generation of Electricity by Reverse Electrodialysis”, *Report No. BGUNRDA-129-77*, 1977.
- [24] W.T. Grubb and L.W. Niedrach, Batteries with solid ion-exchange membrane electrolytes. II. Low-temperature hydrogen–oxygen fuel cells, *J. Electrochem. Soc.*, 1969, **107**, 131; M.L. Perry and T.F. Fuller, Historical perspective of fuel cell technology in the 20<sup>th</sup> century, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**, S59–S67.



- [25] N. Fujiwara, K. Asaka, Y. Nishimura, K. Oguro and E. Torikai, Preparation of gold-solid polymer electrolyte composites as electric stimuli-responsive materials, *Chem. Mater.*, 2000, **12**, 1750–1754.
- [26] A. Wenzlaff, K.W. Boddeker and K. Hattenbach, Pervaporation of water-ethanol through ion exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, 1985, **22**, 333.
- [27] C.W. Skarstrom and J. Kertzman, Process for separating fluids and apparatus, *USPat* 3,735,558.
- [28] D.D. Lawson, Polymeric electrolytic hygrometer, *USPat*.4,083,765.
- [29] O.H. LeBlanc, Jr., W.J. Ward, S.L. Matson and S.G. Kimura, Facilitated transport in ion-exchange membranes, *J. Membr. Sci.*, 1980, **6**, 330–343.
- [30] C.A. Koval and T. Spontarelli, Condensed phase facilitated transport of olefins through an ion exchange membrane, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 293–295.