

# 二次界面聚合法制备具有高锂镁分离性能的电纳滤膜

刘慧莉, 汪 婧, 陈加帅, 宋治昊, 蒋雨萌,  
郭志远, 张盼盼, 纪志永

(河北工业大学化工学院, 海水资源高效利用化工技术教育部工程研究中心,  
河北省现代海洋化工技术协同创新中心, 天津 300401)

**摘要** 通过调控界面聚合水相单体并利用二次界面聚合(SIP)构建荷正电表面, 制备了高选择性电渗析分离锂镁的电纳滤膜(ENFMs). 采用不同水相单体与均苯三甲酰氯进行单次界面聚合(IP), 实现了对分离膜孔径及荷电性能的调控, 其中以哌嗪为水相单体时膜的  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  分离性能最优 ( $P_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{Li}^+}=4.75$ ). 随后, 利用 SIP 过程在其表面聚合不同浓度的荷正电水相单体聚乙烯亚胺(PEI,  $M_w=70000$ ), 使膜表面由荷负电转为荷正电. 随着 PEI 浓度的增加, 膜表面正电荷密度显著增加, PEI 质量分数为 2.0% 时, 最优膜的  $\text{Li}^+$  通量为  $3.26 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , 选择性高达 15.90, 打破了传统的“Trade-off”效应, 为后续盐湖卤水中  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  分离的研究和应用奠定了基础.

**关键词** 界面聚合; 电纳滤膜; 选择性电渗析;  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  分离

中图分类号 O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20230484

## Preparation of Electro-nanofiltration Membranes with High $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ Separation Performance via Sequential Interfacial Polymerization

LIU Huili, WANG Jing\*, CHEN Jiashuai, SONG Zhihao, JIANG Yumeng,  
GUO Zhiyuan, ZHANG Panpan, JI Zhiyong

(Engineering Research Center of Seawater Utilization Technology of Ministry of Education,  
Hebei Collaborative Innovation Center of Modern Marine Chemical Technology,

School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

**Abstract** Highly selective electro-nanofiltration membranes (ENFMs) were prepared by regulating the aqueous-phase monomers of interfacial polymerization (IP) and constructing the positively charged surface by sequential interfacial polymerization (SIP) for the separation of lithium and magnesium by selective electro dialysis processes. The IP reaction was carried out using different aqueous-phase monomers with trimesoyl chloride to achieve the regulation of the pore size and charging property of the separation membranes. The optimum  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  separation performance (4.75) of the membrane was achieved when piperazine was used as the aqueous-phase monomer. Subsequently, the SIP reaction was utilized to introduce positively charged aqueous-phase monomer polyethyleneimine (PEI,  $M_w=70000$ ) of different concentrations on the optimal IP membrane surface, which converted the charge of the membrane surface from negative to positive. With the increase of PEI concentration, the positive charge density on the membrane surface increased significantly; the optimal SIP membrane achieved outstanding selectivity for  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$

收稿日期: 2023-11-22. 网络首发日期: 2024-04-12.

联系人简介: 汪 婧, 女, 博士, 副教授, 主要从事分离膜与膜过程方面的研究. E-mail: wangjing1989@hebut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22108057)和河北省重点研发计划项目(批准号: 21373101D)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.22108057) and Hebei Province Key R&D Program, China(No.22108057).

(15.90) and high Li<sup>+</sup> flux ( $3.26 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ), which breaks the traditional “Trade-off” effect and lays the foundation for the subsequent research and application of Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation salt-lake brines.

**Keywords** Interfacial polymerization; Electro-nanofiltration membrane; Selective electro dialysis; Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation

随着经济的快速发展,全球锂资源需求量预计将以每年6%的速度增长,预计到2025年的年总消费量将达到9.5万吨<sup>[1]</sup>.目前,中国80%以上的锂资源集中于西部盐湖卤水中,组成复杂,大多具有高镁锂比的特征<sup>[2]</sup>.然而,由于Li<sup>+</sup>和Mg<sup>2+</sup>具有相似的化学性质(如水合离子半径),Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>的高效分离成为亟需解决的难题<sup>[3,4]</sup>.选择性电渗析(SED)技术采用单价阳离子选择性分离膜代替阳离子交换膜,有效解决了电渗析(ED)过程中单价离子和多价离子无法分离的问题<sup>[5]</sup>.为了实现SED过程中单价和多价阳离子(如Li<sup>+</sup>和Mg<sup>2+</sup>)的高效分离,开发高性能的单价阳离子选择性分离膜尤为重要.

目前,单价阳离子选择性分离膜的改性方法主要包括共价交联、聚合物共混及表面改性等<sup>[6,7]</sup>.共价交联法虽然可提高膜的致密性,但由于所得膜的电阻高,导致分离过程的能耗大幅增加;同时,一些小的交联分子难以控制,易改变膜结构<sup>[8]</sup>.聚合物共混法主要是通过聚合物的特性调节膜结构(如亲疏水性、官能团),但受限于聚合物自身特性,膜的选择性难以显著提高<sup>[9]</sup>.表面改性分为物理改性和化学改性,仅对膜表面的分离层进行调节,以获得高离子通量和低膜电阻的膜.由于物理作用相对较弱,表面物理改性仍存在膜稳定性差的问题<sup>[10]</sup>;而表面化学改性可使选择性分离膜具有更高的稳定性和分离性能.Peng等<sup>[11]</sup>通过含有双齿胺的二氨基乙基咪唑溴盐(DAIB)单体对聚酰胺膜进行表面化学改性,发现DAIB改性膜在分离Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>时表现出较高的稳定性和提锂效率.

界面聚合(IP)法作为常用的膜表面化学改性方法,具有可调控性强及反应速率极快的特点,可在短时间内形成一层致密、稳定的聚酰胺薄膜<sup>[12]</sup>.同时,该方法也广泛应用于制备商品纳滤膜及反渗透膜等.Nativ等<sup>[13]</sup>将商品纳滤膜(NF270)直接应用于SED过程,发现NF270在SED过程可实现单价离子和多价离子的分离,但分离性能(Na<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)显著低于纳滤过程.为开发适用于SED过程的电纳滤膜(ENFMs),根据界面聚合的形成机理,可通过调控反应单体的结构和性质来调控分离层的化学结构和荷电性,从而影响膜的分离性能<sup>[14,15]</sup>.另外,常见界面聚合分离层的功能单体一般为多元胺与多元酰氯,膜表面会残留大量未反应的酰氯基团(—COCl),极易水解为荷负电的羧基(—COOH),导致膜表面具有较高的负电荷密度,不利于二价阳离子的截留<sup>[16,17]</sup>.基于道南(Donnan)效应<sup>[18]</sup>,构建荷正电分离层的ENFMs以提高膜表面的正电荷密度,有望实现SED过程中Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>的高效分离.Sheng等<sup>[19]</sup>对IP后的膜进行季铵化处理,使膜表面荷正电,显著提高了ENFMs的Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>分离性能,但季铵化处理需引入额外的操作单元,不利于规模化生产.目前,已报道的通过界面聚合过程调控的大多是以压力为驱动力的纳滤膜<sup>[20,21]</sup>,而以电场为驱动力的电纳滤膜的报道还比较少.

基于SED过程,通过调控水相单体类型(不同构型小分子、不同分子量分子)及二次界面聚合(SIP)引入荷正电聚合物的方法,可在调控膜结构的同时构建荷正电膜表面,以制备具有高选择分离性能的ENFMs.本文选取哌嗪、间苯二胺、分子量为600和70000的聚乙烯亚胺为水相单体,探究了不同水相单体对ENFMs孔径、表面荷电性及Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>分离性能等的影响.同时,在最优水相单体制得的单次界面聚合膜表面二次界面聚合了不同浓度的聚乙烯亚胺水相单体,在构建荷正电ENFMs表面的同时,探究了不同浓度的聚乙烯亚胺对ENFMs结构与分离性能影响,并实现了Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>的高效分离.本文结果可为ENFMs在SED盐湖提锂中的应用提供参考.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

聚醚砜(PES)超滤膜,截留分子量(MWCO)为30000,德国曼胡默尔公司;商品阴离子交换膜(AMX)和单价阳离子选择性交换膜(CIMS),日本ASTOM公司;无水哌嗪(PIP)和间苯二胺(MPD),纯度99%,上海麦克林生化科技有限公司;聚乙烯亚胺(PEI<sub>600</sub>,  $M_w=600$ , 纯度99%; PEI<sub>70k</sub>,  $M_w=70000$ , 纯

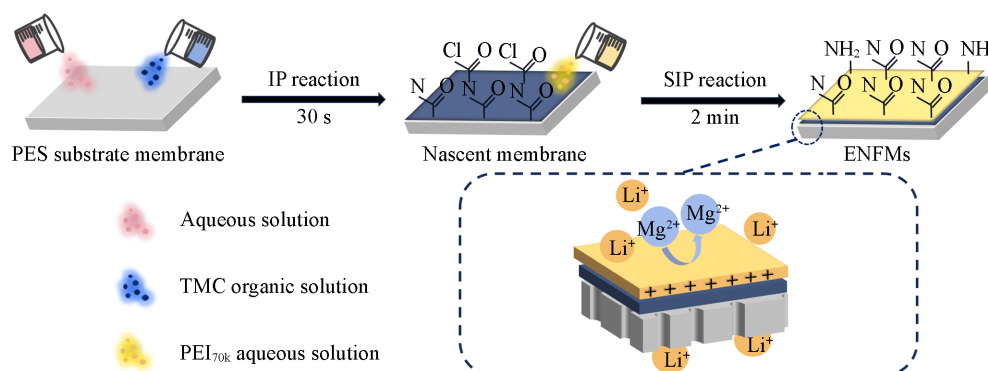
度 50%)，上海易恩化学技术有限公司；均苯三甲酰氯(TMC)，纯度 98%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司；正庚烷(*n*-heptane)、硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、氯化钾(KCl)、氯化镁( $\text{MgCl}_2$ )和氯化锂(LiCl)，分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司。

JSM-7610F 型场发射扫描电子显微镜(SEM)，日本 JEOL 公司；Thermo Escalab 250Xi 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪，美国赛默飞世尔科技公司；DSA 100 型动态接触角测试仪，德国 Kruss GmbH 公司；Surpass 3 型固体表面 Zeta 电位仪，奥地利安东帕有限公司；Parstat MC 型多通道电化学综合测试仪，美国阿美特克公司；TAS-990 型原子吸收分光光度计，北京普析通用仪器有限责任公司；SF-SA 型膜性能评价仪，杭州赛菲膜分离技术有限公司；Multi N/C 2100 S/I 型总有机碳分析仪(TOC)，德国耶拿分析仪器股份公司。

## 1.2 实验过程

1.2.1 不同水相单体电纳滤膜的制备 将 PES 基膜固定在亚克力板上，将一定量的水相溶液(质量分数为 2.0% 的 PIP, MPD, PEI<sub>600</sub> 和 PEI<sub>70k</sub> 水溶液)倒在 PES 基膜表面，接触润湿 1 min；除去多余的水相溶液后，将一定量的油相溶液(质量分数为 0.1% 的 TMC 的正庚烷溶液)倒在膜表面，反应 30 s，得到初生膜；将初生膜在 80 °C 下热处理 10 min，置于去离子水中保存备用。由不同水相单体制备的电纳滤膜分别命名为 IP-PIP, IP-MPD, IP-PEI<sub>600</sub> 和 IP-PEI<sub>70k</sub>，根据实验结果及表征数据选取最优的初生膜进行后续的二次界面聚合过程。

1.2.2 二次界面聚合电纳滤膜的制备 将最优初生膜与 PEI<sub>70k</sub> 水相溶液(质量分数分别为 0.5%, 1.0%, 2.0%)进行二次界面聚合，反应时间为 2 min；将制备的膜在 80 °C 下热处理 10 min，置于去离子水中保存备用，制备过程如 Scheme 1 所示。在不同 PEI<sub>70k</sub> 浓度下制备的 ENFMs 分别命名为 SIP-0.5, SIP-1 和 SIP-2。为保持实验的稳定性与可靠性，相同条件下的改性膜至少制备 3 张。



Scheme 1 Schematic of the synthesis of ENFMs via the sequential interfacial polymerization

1.2.3 电纳滤膜的结构表征 采用 SEM 观察膜的表面形貌和微观结构；采用 XPS 定性、定量分析膜表面的化学成分；采用 MWCO 分析膜孔径大小的变化；通过 Zeta 电位、接触角(CA)和膜电阻(MR)分析膜的表面荷电量、亲水性和面电阻。

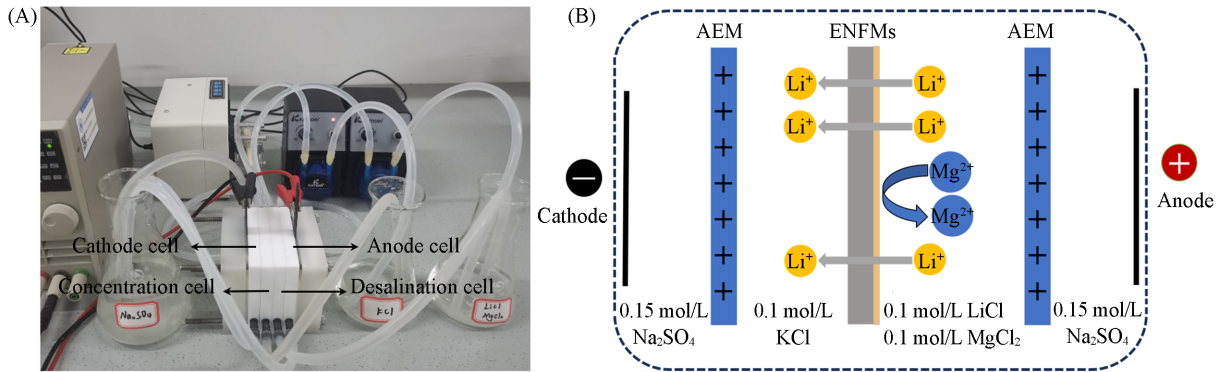
1.2.4 电纳滤膜的分离性能测试 采用实验室自制的电渗析装置测试电纳滤膜的  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  分离性能，工作原理图如 Scheme 2 所示。电渗析测试时的电流密度为  $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ，有效膜面积为  $16 \text{ cm}^2$ ，采用原子吸收分光光度计测定浓室中  $\text{Li}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的浓度，分别由下式计算膜的离子通量( $J_i$ ,  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )和选择性( $P_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{Li}^+}$ )<sup>[7]</sup>：

$$J_i = \frac{(c_t - c_0)V}{At} \quad (1)$$

$$P_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{Li}^+} = \frac{J_{\text{Li}^+}c_{\text{Mg}^{2+}}}{J_{\text{Mg}^{2+}}c_{\text{Li}^+}} \quad (2)$$

式中： $c_0$  和  $c_t$  (mol/L) 为初始时和  $t$  时刻浓室的离子浓度； $V$  (L) 为浓室溶液的体积，本文中为 0.12 L；

$A$  ( $\text{cm}^2$ ) 为膜的有效面积;  $t$  (s) 为时间;  $c_{\text{Mg}^{2+}}$  和  $c_{\text{Li}^+}$  (mol/L) 为淡室中初始  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Li}^+$  浓度.



Scheme 2 SED test equipment(A) and schematic diagram(B)

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同水相单体制备的电纳滤膜的物化性能

以 PES 为基膜, PIP, MPD, PEI<sub>600</sub> 和 PEI<sub>70k</sub> 的水溶液为水相溶液, TMC 的正庚烷溶液为油相溶液, 通过界面聚合法制备 IP 膜. 与光滑的 PES 基膜[图 1(A)]相比, IP 膜[图 1(B)~(E)]表面均呈典型的结节状结构<sup>[22]</sup>, 表明聚酰胺功能层成功覆盖在 PES 基膜的表面. 此外, 选用不同胺单体制备的 IP 膜呈现出不同的表面形貌, 这主要是由界面聚合反应速率不同引起的, 小分子单体 PIP 和 MPD 可快速扩散到水/有机相界面, 加快界面聚合反应速度, 从而形成高密度的结节状聚酰胺层<sup>[23,24]</sup>. 因此, 与大分子单体 PEI 制备的 IP-PEI<sub>600</sub> 和 IP-PEI<sub>70k</sub> 膜相比, 在小分子单体制备的 IP-PIP 和 IP-MPD 膜表面能观察到更明显的结节状结构, 且粗糙度显著增加.

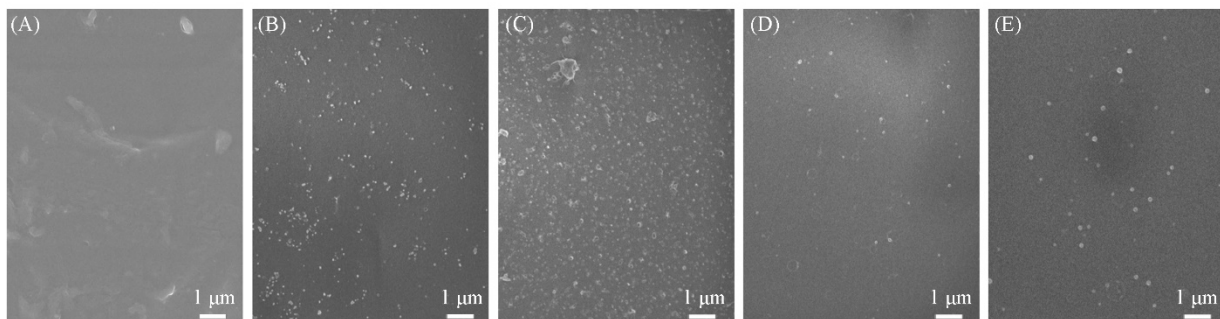


Fig. 1 SEM images of the surfaces of PES(A), IP-PIP(B), IP-MPD(C), IP-PEI<sub>600</sub>(D) and IP-PEI<sub>70k</sub>(E) membranes

图 2(A) 为 IP 膜的水接触角测试结果, 接触角越小, 表明膜的亲水性越好. 结果表明, IP 膜都具有较好的亲水性, 其亲水性主要由膜表面粗糙度和未反应酰氯基团的水解程度共同决定<sup>[25]</sup>. 值得注意的是, IP 膜的亲水性变化与图 1 中粗糙度结果不太一致, 这主要是由于 PEI 大分子的“内部”含有更多的反应位点和更大的空间位阻, 使制备的聚酰胺层保留了更多未反应的胺基, 有效提高了膜表面的亲水性<sup>[26]</sup>. 图 2(B) 为 IP 膜的 Zeta 电位测试结果, 其荷电性主要由膜表面胺基的质子化和羧基的解离引起<sup>[27]</sup>. 在 IP 过程中, 膜表面会残留大量未反应的  $-\text{COCl}$ , 这些基团极易水解为荷负电的  $-\text{COOH}$ , 导致 IP 膜表面呈负电性<sup>[28]</sup>. 由于不同水相单体的胺基与 TMC 中酰氯基团的反应程度不同, 使膜表面残留的  $-\text{COCl}$  的量不同, 从而导致膜表面水解生成的荷负电的  $-\text{COOH}$  的量不同. 此外, 水相材料中未反应的胺基也会影响膜表面的负电荷密度, 如 IP-PEI<sub>70k</sub> 膜表面的 Zeta 电位仅为  $-0.57$  mV (pH=7). 因此, 与小分子单体 PIP 和 MPD 制备的 IP-PIP 和 IP-MPD 膜相比, 富含大量胺基的大分子单体 PEI 制备的 IP-PEI<sub>600</sub> 和 IP-PEI<sub>70k</sub> 膜的负电荷密度显著减小, 逐渐趋向于荷正电.

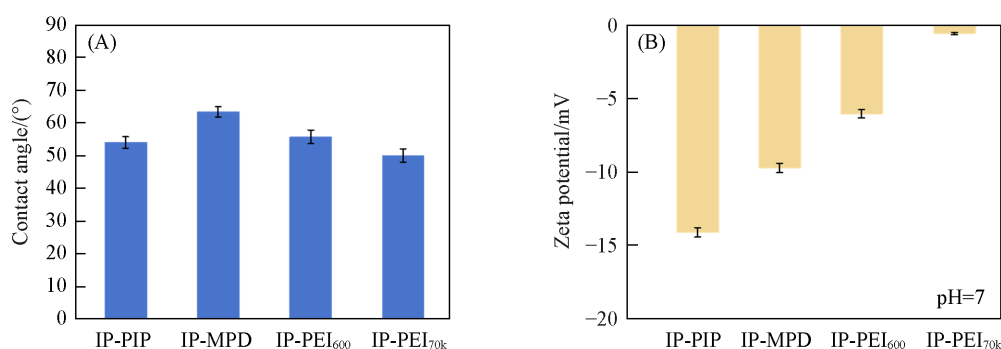


Fig. 2 Contact angle(A) and zeta potential(B) of IP-PIP, IP-MPD, IP-PEI<sub>600</sub> and IP-PEI<sub>70k</sub> membranes

为了评价IP膜的孔径大小,分别测试了不同分子量的中性有机溶质(即甘油92、葡萄糖180和聚乙二醇200和400)的截留率,并通过非线性拟合绘制截留曲线,截留率为90%时对应的分子量即为MWCO值<sup>[29]</sup>.由图3中IP膜的MWCO值可推测IP膜的孔径大小为IP-PIP > IP-PEI<sub>70k</sub> > IP-PEI<sub>600</sub> > IP-MPD.值得注意的是,IP-MPD膜对中性有机溶质的截留率均大于90%,表明IP-MPD膜的孔径最小,聚酰胺层最致密.对于大分子PEI制备的IP-PEI<sub>600</sub>和IP-PEI<sub>70k</sub>膜,IP-PEI<sub>600</sub>膜的孔径略小于IP-PEI<sub>70k</sub>膜,这可能是由于低分子量的PEI与TMC反应时空间位阻效应小,反应活性位点增加,从而形成较高致密性的表面<sup>[30]</sup>.

可见,不同水相单体的荷电性和反应活性导致分离膜的表面形貌、荷电性及孔径尺寸出现了显著差异,这将会影响膜的选择分离性能.

## 2.2 不同水相单体制备的电纳滤膜的锂镁分离性能

为了评价不同水相单体制备的IP膜的选择分离性能,在Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>混合溶液中进行SED测试,图4示出了IP膜的Li<sup>+</sup>和Mg<sup>2+</sup>通量及选择性.结果表明,IP-PIP膜具有最高的Li<sup>+</sup>通量和选择性,这是由于IP-PIP膜具有更高的负电荷密度和更大的孔径,Donnan效应和孔径筛分效应的协同作用促进了Li<sup>+</sup>的传输,保证了较高的选择性.IP-MPD膜的孔径最小,聚酰胺层最致密,且膜电阻最大(表1),显著抑制了Li<sup>+</sup>的传输;但由于膜表面仍保持较高的荷负电性,Mg<sup>2+</sup>通量仅出现略微下降.与小分子单体PIP及MPD制备的IP-PIP和IP-MPD膜相比,大分子PEI制备的IP-PEI<sub>600</sub>及IP-PEI<sub>70k</sub>膜的表面负电性降低,使静电吸引减弱,导致Li<sup>+</sup>和Mg<sup>2+</sup>通量均更低;膜表面负电性最低的IP-PEI<sub>70k</sub>膜具有最低的Li<sup>+</sup>和Mg<sup>2+</sup>通量.值得注意的是,IP-MPD和IP-PEI<sub>70k</sub>膜的选择性差别不大,且均小于IP-PIP和IP-PEI<sub>600</sub>膜,这可能是由于它们在分离过程中分别由孔径筛分和Donnan效应主导,无法实现孔径筛分和Donnan效应的协同

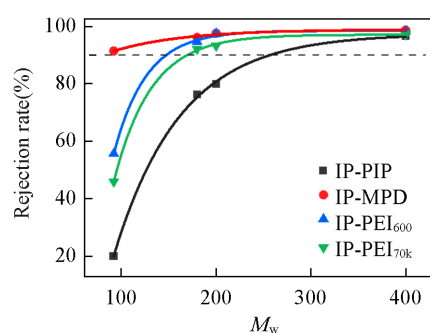


Fig. 3 Rejection performance of IP-PIP, IP-MPD, IP-PEI<sub>600</sub> and IP-PEI<sub>70k</sub> membranes

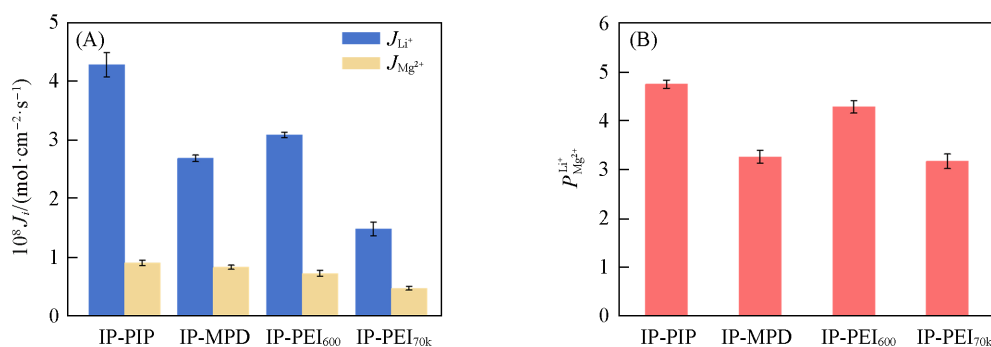


Fig. 4 Ion flux(A) and selectivity(B) of IP-PIP, IP-MPD, IP-PEI<sub>600</sub> and IP-PEI<sub>70k</sub> membranes

作用<sup>[31]</sup>. 因此, 综合考虑IP膜的化学结构和表面电荷对Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>分离性能和离子通量的影响, 选取PIP为最优的单次界面聚合水相单体, 进一步进行二次界面聚合反应.

### 2.3 二次界面聚合制备的电纳滤膜的物化性能

在PIP和TMC单次界面聚合初生膜的表面, 利用不同浓度的荷正电水相单体PEI<sub>70k</sub>进行二次界面聚合. 通过XPS研究了SIP膜的表面化学成分, 图5示出SIP膜表面的C<sub>1s</sub>分峰谱图. 界面聚合单体中包含C—C(284.6 eV)和C—N(285.7 eV)基团, 界面聚合反应生成的酰胺键将产生新的N—C=O(287.6 eV)基团, 其峰面积比例代表胺单体与TMC单体的反应程度<sup>[32]</sup>. 通过SIP膜的C<sub>1s</sub>谱图发现, 膜的表面均出现聚酰胺层特有的N—C=O峰, 证实了二次界面聚合成功形成了聚酰胺层. 随着PEI浓度的增加, N—C=O峰面积比例呈增长趋势, 表明增大PEI的浓度有助于提高膜表面PEI的接枝量. 但同时发现, 当PEI浓度增加至2.0%时, N—C=O峰面积比例增加减缓, 推测此时PEI的接枝量逐渐趋向于饱和状态. 这可能是由于大分子量PEI与TMC发生反应时会存在一定的空间位阻效应, 浓度的增加会使空间位阻效应减弱, 但随着接枝密度的增加, 空间位阻效应进一步增强, 使膜面PEI接枝量逐渐趋于上限<sup>[30]</sup>. 因此, XPS表征结果表明SIP过程成功将PEI接枝到了初生膜表面, 且接枝量随着PEI浓度的增大而增加.

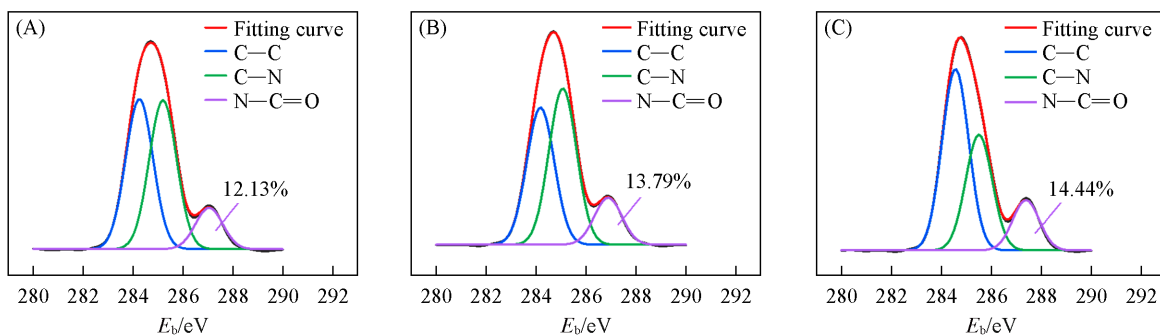


Fig. 5 XPS C<sub>1s</sub> spectra of SIP-0.5(A), SIP-1(B) and SIP-2(C) membranes

图6(A)示出了SIP膜的水接触角测试结果. 与IP-PIP膜相比, SIP膜的接触角整体变化不大, 说明SIP过程对膜表面的亲水性影响不大. 由于SIP过程膜表面产生的大量胺基及酰氯基团水解产生的羧基有极强的亲水性, 因此SIP膜表面仍保持较好的亲水性. 图6(B)示出了SIP膜的Zeta电位. 膜表面的荷电性是影响ENFMs在SED过程中单价和多价离子分离性能的重要指标. 当pH=7时, IP-PIP膜表面呈负电性, Zeta电位为-14.12 mV, 而在二次界面聚合反应后SIP膜表面均荷正电. 在IP过程中, TMC上未反应的—COCl基团水解, 使膜表面荷负电, 而通过SIP过程在最优初生膜表面成功接枝PEI后, 接枝的大分子PEI提供了丰富的荷正电胺基, 成功使膜面由荷负电转为荷正电<sup>[33]</sup>. 同时, 随着PEI浓度的增加, 膜表面PEI的接枝量逐渐增加, 进一步使SIP膜表面的正电荷密度显著增加, 有助于增强对二价Mg<sup>2+</sup>的排斥作用. 因此, 通过SIP过程成功构建了荷正电的分离膜表面, 将有望利用膜表面的Donnan效应实现Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>的高效分离.

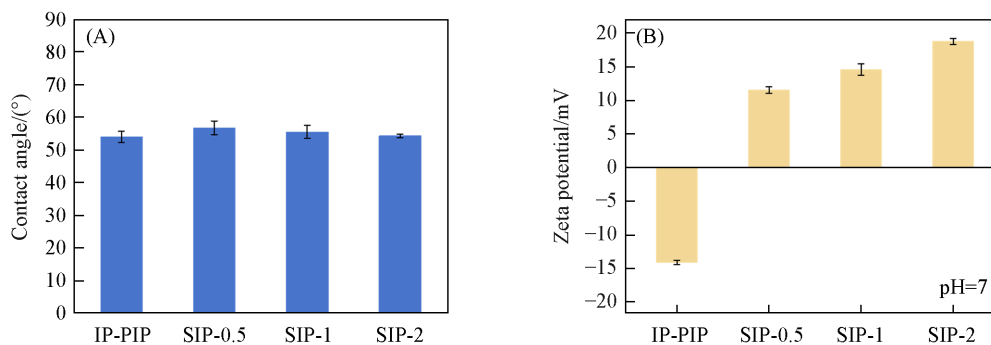


Fig. 6 Contact angle(A) and zeta potential(B) of IP-PIP, SIP-0.5, SIP-1 and SIP-2 membranes

为了分析ENFM<sub>s</sub>在SED过程中使用的稳定性及实用性,对ENFM<sub>s</sub>的膜电阻及含水率等性能进行了表征(表1).与小分子PIP和MPD构建的膜相比,利用荷电聚合物大分子PEI构建的单次界面聚合膜具有更高的离子交换容量(IEC),且通过二次界面聚合接枝PEI有效提高了ENFM<sub>s</sub>的IEC.这是由于荷正电的PEI可使膜中带正电的胺基含量逐渐增加,基团解离程度增大,从而使膜的离子交换容量增加.另外,膜内反离子的电迁移速度决定了膜电阻(MR),其大小主要由孔径及表面电荷共同决定<sup>[34]</sup>.通过SIP过程在膜表面引入荷电PEI材料,成功使ENFM<sub>s</sub>的膜电阻从4.25 Ω·cm<sup>2</sup>(IP-PIP)降至3.45 Ω·cm<sup>2</sup>(SIP-2),有利于降低SED过程的能耗.

Table 1 Key properties of electro-nanofiltration membranes

Membrane	10 <sup>-2</sup> IEC/(mmol·g <sup>-1</sup> )	MR/(Ω·cm <sup>2</sup> )	WU(%)	A <sub>swelling</sub> (%)
IP-PIP	0.92	4.25	72.47	0.84
IP-MPD	0.94	6.04	62.32	1.18
IP-PEI <sub>600</sub>	1.13	5.16	70.09	1.35
IP-PEI <sub>70k</sub>	1.11	4.85	66.85	0.67
SIP-0.5	1.14	3.63	55.28	1.84
SIP-1	1.26	3.52	55.63	1.76
SIP-2	1.31	3.45	54.53	1.72

含水率(WU)和溶胀率(A<sub>swelling</sub>)是影响阳离子电导率和长期稳定性的两个重要参数<sup>[15]</sup>.含水率的高低反映了膜结构的疏松与紧密程度.由于PES基膜具有丰富的孔道结构,在界面聚合后ENFM<sub>s</sub>的含水率较高;但与单次界面聚合IP膜相比,SIP膜的含水率有所降低,这可能是由于二次界面聚合后,聚酰胺皮层变得更加致密<sup>[35]</sup>.溶胀率反映了膜尺寸的稳定性.在界面聚合后ENFM<sub>s</sub>均具有较低的溶胀率,说明其具有良好的稳定性.

图6和表1结果表明,通过SIP过程在膜表面引入荷电PEI材料,成功使膜表面由荷负电转为荷正电,且在提高离子交换容量的同时降低了膜电阻.

#### 2.4 二次界面聚合制备的电纳滤膜的锂镁分离性能

为了评价不同浓度PEI制备的SIP膜的选择分离性能,在Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>混合溶液体系中进行了SED测试,并在相同测试条件下与商品单价选择性离子交换膜的性能进行了对比(图7).

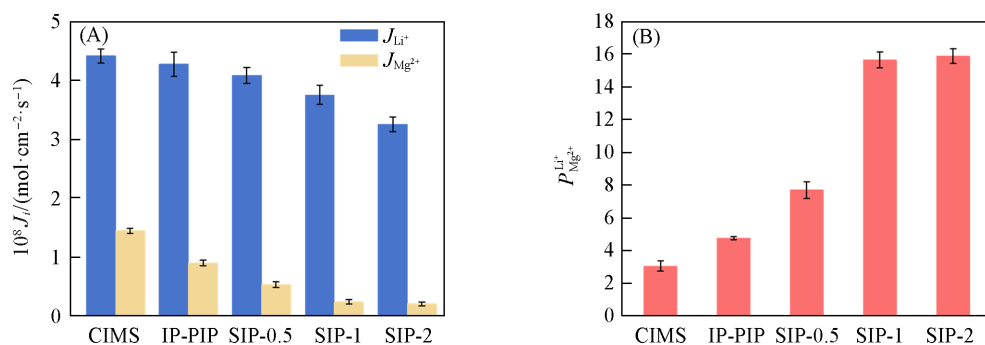


Fig. 7 Ion flux(A) and selectivity(B) of CIMS, IP-PIP, SIP-0.5, SIP-1 and SIP-2 membranes

在IP过程中,IP-PIP膜表面的高负电荷密度和更大的孔道结构使IP-PIP膜具有最高的Li<sup>+</sup>和Mg<sup>2+</sup>通量;但是荷负电的膜表面并不利于二价Mg<sup>2+</sup>的截留,选择性仅为4.75.通过SIP过程在最优初生膜表面成功构建荷正电的分离层,SIP膜的选择性均高于IP-PIP膜,有效保证了较高的Li<sup>+</sup>通量和较低的Mg<sup>2+</sup>通量.随着PEI浓度的增加,SIP膜的Li<sup>+</sup>通量由4.09×10<sup>-8</sup> mol·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>降至3.26×10<sup>-8</sup> mol·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>,Mg<sup>2+</sup>通量由5.30×10<sup>-9</sup> mol·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>降至2.05×10<sup>-9</sup> mol·cm<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>,选择性由7.7提高至15.9.这是由于随着PEI浓度的增加,膜表面PEI的接枝量逐渐增加,分离层表面正电荷密度显著增加,孔道更致密,从而使Li<sup>+</sup>和Mg<sup>2+</sup>通量都有所下降.但由于Mg<sup>2+</sup>(0.43 nm)的水合离子半径略大于Li<sup>+</sup>(0.38 nm),且Mg<sup>2+</sup>与膜表面带正电的胺基之间存在更强的静电排斥作用,从而有效抑制了Mg<sup>2+</sup>的传输,使Mg<sup>2+</sup>通量显著下降<sup>[36]</sup>.

因此,随着PEI浓度的增加,孔径筛分和Donnan效应的协同作用使SIP膜的选择性显著提高<sup>[37]</sup>.另外,当PEI浓度增加至2.0%时,膜的Mg<sup>2+</sup>通量下降趋势减弱,选择性系数变化也基本保持不变,这可能是由于PEI接枝量逐渐趋向于饱和所致,这一结果与图5结果一致.

在相同测试条件下,CIMS商品膜的选择性仅为3.23.对比了文献报道的单价阳离子选择性分离膜(MCPMs)的Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>分离性能,结果见图8和表2.本文制备的最优膜(SIP-2)在保证高Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>分离性能( $P_{Mg^{2+}}^{Li^+}=15.90$ )的前提下,Li<sup>+</sup>通量高达 $3.26 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,证实通过单体结构调控及在膜面引入荷正电性材料可有效提高分离膜的Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>分离性能,使其在盐湖卤水提锂领域具有良好的应用前景.

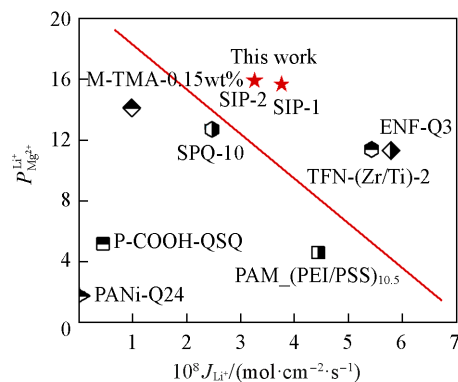


Fig. 8 Comparison of the Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation performance of SIP-1/SIP-2 membranes and some other MCPMs

Table 2 Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation performance of MCPMs reported in references and this work

Membrane	$c(\text{LiCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^*$	Current density/ $(\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$10^8 J_{\text{Li}^+}/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$	$P_{Mg^{2+}}^{Li^+}$	Ref.
ENF-Q3	0.1	10.00	5.79	11.3	[19]
PAM_(PEI/PSS) <sub>10.5</sub>	0.1	10.00	4.44	4.59	[38]
TFN-(Zr/Ti)-2	0.1	10.00	5.43	11.38	[39]
M-TMA-0.15wt%	0.1	5.00	0.98	14.11	[40]
PANi-Q24	0.05	5.10	0.03	1.75	[41]
P-COOH-QSQ	0.1	2.12	0.45	5.16	[42]
SPQ-10	0.1	2.12	2.47	12.70	[43]
IP-PIP	0.1	10.00	4.28	4.75	This paper
SIP-1	0.1	10.00	3.76	15.67	This paper
SIP-2	0.1	10.00	3.26	15.90	This paper

\*  $n(\text{LiCl}):n(\text{MgCl}_2)=1:1$ .

### 3 结 论

探究了不同胺类水相单体对电纳滤膜结构及在SED过程中选择性的影响,并调控荷电聚合物PEI浓度,以利用二次界面聚合构建表面荷正电的电纳滤膜,以显著提高SED过程中电纳滤膜的Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>分离性能.在单次界面聚合过程中,不同水相单体的荷电性和反应活性会直接影响电纳滤膜的荷电性及孔径尺寸,IP-PIP膜具有更高的负电荷密度和更合适的孔径,使得IP-PIP膜的Li<sup>+</sup>通量为 $4.28 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,且具有最优的Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>分离性能( $P_{Mg^{2+}}^{Li^+}=4.75$ ).通过在膜面二次界面聚合不同浓度的PEI,使膜表面由荷负电转为荷正电;随着PEI浓度的增加,膜表面PEI的接枝量逐渐增加,使膜表面正电荷密度显著增加,且在提高离子交换容量的同时降低了膜电阻.当二次界面聚合时PEI的质量分数为2.0%时,所得SIP-2膜的Li<sup>+</sup>通量为 $3.26 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,选择性高达15.90.因此,通过二次界面聚合过程制备SIP膜可在保证低电阻的同时具有高锂镁选择性,且原位反应过程简单,易放大,使制备高选择性、低膜电阻的电纳滤膜具有极大的发展潜力.

### 参 考 文 献

- [1] Li X. H., Mo Y. H., Qing W. H., Shao S. L., Tang C. Y., Li J. X., *J. Membr. Sci.*, **2019**, *591*, 117317
- [2] Chen Q. B., Ji Z. Y., Liu J., Zhao Y. Y., Wang S. Z., Yuan J. S., *J. Membr. Sci.*, **2018**, *548*, 408—420
- [3] Zhang T., Zheng W. J., Wang Q. Y., Wu Z. C., Wang Z. W., *Desalination*, **2023**, *546*, 116205
- [4] Zhu R., Wang S. X., Srinivasakannan C., Li S. H., Zhang L. B., Jiang X. B., Zhou G. L., Zhang N., *Environ. Chem. Lett.*, **2023**,

- 21(3), 1611—1626
- [ 5 ] Ying J. D., Lin Y. Q., Zhang Y. R., Yu J. G., *ACS ES&T Water*, **2023**, 3, 1720—1739
- [ 6 ] Tao L., Wang X. J., Wu F. D., Wang B. H., Gao C. J., Gao X. L., *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, 296, 121309
- [ 7 ] Chen J. S., Wang J., Ji Z. Y., Guo Z. Y., Zhang P. P., Huang Z. H., *Desalination*, **2023**, 549, 116312
- [ 8 ] Zhao Y., Mamrol N., Tarpeh W. A., Yang X., Gao C. J., van Der Bruggen B., *Prog. Mater. Sci.*, **2022**, 128, 100958
- [ 9 ] Ge L., Wu B., Yu D. B., Mondal A. N., Hou L. X., Afsar N. U., Li Q. H., Xu T. T., Miao J. B., Xu T. W., *Chin. J. Chem. Eng.*, **2017**, 25, 1606—1615
- [ 10 ] Wang M., Liu X., Jia Y. X., Wang X. L., *Sep. Purif. Technol.*, **2015**, 140, 69—76
- [ 11 ] Peng H. W., Zhao Q., *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(14), 2009430
- [ 12 ] Hu P., *Study on the Process Regulation of Interfacial Polymerization for the Preparation of High-performance Polyamide Thin-film Composite Membrane*, China University of Petroleum(East China), Qingdao, **2020** (胡平. 界面聚合法制备高性能聚酰胺复合膜的过程调控研究, 青岛: 中国石油大学(华东), **2020**)
- [ 13 ] Nativ P., Fridman-Bishop N., Gendel Y., *J. Membr. Sci.*, **2019**, 584, 46—55
- [ 14 ] Kong J. F., Zhu Y. Z., Jin J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2020**, 41(4), 690—696(孔金凤, 朱玉长, 靳健. 高等学校化学学报, **2020**, 41(4), 690—696)
- [ 15 ] Hou L. X., Wu B., Yu D. B., Wang S. M., Shehzada M. A., Fu R. Q., Liu Z. M., Li Q. H., He Y. B., Afsara N. U., Jiang C. X., Ge L., Xu T. W., *J. Membr. Sci.*, **2018**, 557, 49—57
- [ 16 ] Shan L. L., Gu J. H., Fan H. W., Ji S. L., Zhang G. J., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(51), 44820—44827
- [ 17 ] Wang Q. Y., Wang Y. Y., Huang Y. X., Wang H. M., Gao Y., Zhao M. Y., Tu L. D., Xue L. X., Gao C. J., *Desalination*, **2023**, 565, 116814
- [ 18 ] Yaroshchuk A., Bruening M. L., Zholkovskiy E., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2019**, 268, 39—63
- [ 19 ] Sheng F. M., Hou L. X., Wang X. X., Irfan M., Shehzad M. A., Wu B., Ren X. M., Ge L., Xu T. W., *J. Membr. Sci.*, **2020**, 594, 117453
- [ 20 ] Yu C. J., Cen X. X., Ao D., Qiao Z. H., Zhong C. L., *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, 614, 156186
- [ 21 ] Yin Y. R., Zhao Y. L., Li C., Wang R., *J. Membr. Sci.*, **2023**, 682, 121778
- [ 22 ] Tan Z., Chen S. F., Peng X. S., Zhang L., Gao C. J., *Science*, **2018**, 360(6388), 518—521
- [ 23 ] Ji W. Y., Duan F., Su C. L., Sun B. G., Liu L. L., Cao Y., Cao X. Z., Luo J. Q., Li Y. P., Cao H. B., *J. Membr. Sci.*, **2023**, 681, 121754
- [ 24 ] Zhou S. H., Li L., Yang Z., So S. L., Gan B. W., Guo H., Feng S. P., Tang C. Y., *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, 56, 10279—10288
- [ 25 ] Tang Q. C., *Construction and Performance Study of Thin-layer Composite Polypiperazine Amide Nanofiltration Membrane*, Donghua University, Shanghai, **2022**(汤清晨. 薄层复合聚哌嗪酰胺纳滤膜的构建及性能研究, 上海: 东华大学, **2022**)
- [ 26 ] Li Y. H., Wang S. H., Wu W. Y., Yu H. J., Che R. X., Kang G. D., Cao Y. M., *J. Membr. Sci.*, **2022**, 659, 120809
- [ 27 ] Zhao G. K., Zhang Y., Li Y., Pan G. Y., Liu Y. Q., *Adv. Membr.*, **2023**, 3, 100065
- [ 28 ] Shen K., Cheng C., Zhang T. H., Wang X. F., *J. Membr. Sci.*, **2019**, 588, 117192
- [ 29 ] Hao Y. F., Yang N., Zhang L. F., Fang Y., Sun Y. L., Jiang B., Zhang L. H., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 452, 139197
- [ 30 ] Lu D., Ma T., Lin S. S., Zhou Z. J., Li G., An Q. F., Yao Z. K., Sun Q., Sun Z. L., Zhang L., *J. Membr. Sci.*, **2021**, 635, 119504
- [ 31 ] Ni H. X., Wang N. X., Yang Y. Y., Shen M. X., An Q. F., *Desalination*, **2023**, 548, 116256
- [ 32 ] Qian Y. W., Wu H. M., Sun S. P., Xing W. H., *J. Membr. Sci.*, **2020**, 611, 118286
- [ 33 ] Li Q., Liu Y. H., Jia Y. L., Ji Y. H., Yan F., Li J. X., Mohammad Y., He B. Q., *J. Membr. Sci.*, **2023**, 677, 121634
- [ 34 ] Xu P., Hong J., Xu Z. Z., Xia H., Ni Q. Q., *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 270, 118796
- [ 35 ] Li L. L., Zhu G. R., Tong Y. B., Ding K. Y., Wang Z. Q., Meng C. X., Gao C. J., *J. Water Process. Eng.*, **2023**, 54, 103894
- [ 36 ] Xu Y., Peng H. W., Luo H., Zhang Q., Liu Z. T., Zhao Q., *Desalination*, **2022**, 526, 115519
- [ 37 ] Peng L. E., Yang Z., Long L., Zhou S. H., Guo H., Tang C. Y., *J. Membr. Sci.*, **2022**, 641, 119871
- [ 38 ] Ying J. D., Lin Y. Q., Zhang Y. R., Jin Y., Matsuyama H., Yu J. G., *Chem. Eng. J.*, **2022**, 446, 137076
- [ 39 ] Xu T. T., Sheng F. M., Wu B., Shehzad M. A., Yasmin A., Wang X. X., He Y. B., Ge L., Zheng X. S., Xu T. W., *J. Membr. Sci.*, **2020**, 615, 118608
- [ 40 ] Wang W. G., Zhang Y. Q., Yang X. B., Sun H. X., Wu Y. D., Shao L., *Engineering*, **2022**, 25, 204—213
- [ 41 ] Pang X., Tao Y. Y., Xu Y. Q., Pan J. F., Shen J. N., Gao C. J., *J. Membr. Sci.*, **2020**, 595, 117544
- [ 42 ] Afsar N. U., Shehzad M. A., Irfan M., Emmanuel K., Sheng F. M., Xu T. T., Ren X. M., Ge L., Xu T. W., *Desalination*, **2019**, 458, 25—33
- [ 43 ] Afsar N. U., Ji W. G., Wu B., Shehzad M. A., Ge L., Xu T. W., *Desalination*, **2019**, 472, 114145

(Ed.: W, K, M)