

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.06.001

高冠醚固载量纳米纤维膜的制备及其对锂离子吸附性能的影响

李建新^{1,2}, 李鑫^{1,2}

(1. 天津工业大学 先进分离膜材料全国重点实验室, 天津 300387; 2. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为了从盐湖卤水中高效分离锂离子, 采用能对Li⁺特异性识别的化合物二氨基二苯并-14-冠-4(DAB14C4)和不同的二羧酸单体聚合, 得到冠醚固载量不同的聚酰胺聚合物(PA0和PA75)。以PA0和PA75为溶质, 以N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂制备纺丝液, 通过优化的静电纺丝工艺得到高比表面积的纳米纤维膜NM_{PA0}和NM_{PA75}, 再采用动态循环吸附法研究不同冠醚固载量对膜的锂离子吸附性能的影响。结果表明: PA0和PA75的冠醚固载量分别为1.46和1.94 mmol/g; 在纺丝液聚合物质量分数为18%、纺丝电压为30 kV、接收距离为10 cm和注射速率为1.00 mL/h的最佳纺丝工艺条件下所得的NM_{PA0}和NM_{PA75}比表面积分别为21.528和20.954 m²/g, 其对Li⁺的吸附为单层化学吸附, 对Li⁺的吸附容量分别达47.40和75.20 mg/g; 经过10次吸附/再生循环后, NM_{PA0}和NM_{PA75}的Li⁺吸附容量仍保持在初始值的90%以上, 具有良好的吸附再生性能。

关键词: 聚酰胺共聚物; 冠醚; 静电纺丝; Li⁺吸附

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)06-0001-08

Preparation of nanofiber membranes with high crown ether density and their effect on lithium ion adsorption performance

LI Jianxin^{1,2}, LI Xin^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Separation Membrane Materials, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to efficiently separate lithium ions from brine, polyamide polymers with different crown ether loadings (PA0 and PA75) were synthesized by polymerizing diamino-dibenzo-14-crown-4 (DAB14C4) — a compound capable of specific recognition of Li⁺ — with various dicarboxylic acid monomers. Spinning solutions were prepared with PA0 and PA75 as solutes and N, N-dimethylformamide (DMF) as solvent. High specific surface area nanofibrous membranes (NM_{PA0} and NM_{PA75}) were obtained via an optimized electrospinning process, and the effect of different crown ether loadings on the Li⁺ adsorption performance of the membranes was investigated by dynamic cyclic adsorption. The results showed that the crown ether density of PA0 and PA75 were 1.46 and 1.94 mmol/g, respectively. Under the optimal electrospinning conditions (polymer mass fraction of 18%, electrospinning voltage of 30 kV, receiving distance of 10 cm, and injection rate of 1.00 mL/h), the specific surface areas of NM_{PA0} and NM_{PA75} were 21.528 and 20.954 m²/g, respectively. Both membranes exhibit monolayer chemical adsorption for Li⁺, with the adsorption capacities reaching 47.4 and 75.2 mg/g, respectively. Even after 10 adsorption/regeneration cycles, the Li⁺ adsorption capacities of NM_{PA0} and NM_{PA75} remained above 90% of their initial values, demonstrating excellent adsorption regeneration performance.

Key words: polyamide; crown ether; electrospinning; Li⁺ adsorption

以锂电池为代表的清洁能源因其体积小、使用安全和方便携带的优点已成为日常生活必不可少的

收稿日期: 2024-04-13 基金项目: 国家自然科学基金项目(2227080263)

通信作者: 李建新(1966—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 非洲科学院外籍院士, 主要研究方向为分离膜的基础及应用。

E-mail: jxli@tiangong.edu.cn

能量转化载体。锂元素位于元素周期表的碱金属族,是自然界最轻、半径最小的稀有金属。超过 60% 的锂资源存在于盐湖卤水和海水中,主要分布于美国、中国和南美洲的智利、阿根廷和玻利维亚的锂资源三角区,其次分布在澳大利亚和中国西南部的一些锂矿石中^[1-3]。与从锂矿石中提取锂相比,从盐湖卤水中提取锂更绿色环保^[4]。沉淀法是利用阳光这一天然能源,以蒸发与浓缩相结合的方式,有效去除卤水中的大部分杂离子^[4]。该方法适用于含锂量极高的卤水,且通常需使用化学试剂如碳化氢、硫酸或氯化物等,难免会对环境造成破坏。萃取法是利用锂离子在萃取系统中的溶解度不同来提取锂^[5],常用的萃取剂有冠醚、多组分溶剂、离子液体等,它们均利用氧的不同存在形式产生大量电子云,从而实现锂离子的嵌入。但是在未解决萃取剂对设备腐蚀性高、萃取效率低和环境污染问题时,不应大规模应用。为了应对旺盛的锂资源需求和保护生产地环境的需要,亟需开发一种绿色高效的盐湖卤水提取锂的方法。

冠醚是一类由乙烯氧基为重复单元所组成的环状物质,它依靠氢键、金属配位、疏水作用、范德华力、 π - π 相互作用以及静电相互作用等非共价键相互作用进行特定结构的分子识别。非共价键相互作用的作用力往往不是很强,具有普通共价键所不具有的可逆特性,因此会赋予冠醚材料循环使用的特性。二苯并-14-冠-4(DB14C4)的空腔尺寸为 0.120~0.150 nm,和 Li^+ 的尺寸(0.136 nm)最匹配^[6-7],从而可用于卤水提锂。将冠醚固定在膜载体上既可以避免有毒冠醚的流失,也可以利用冠醚的高效选择吸附性,还可以发挥膜器件在分离吸附过程中的高效低耗能作用^[8-10]。方洪波等^[11]将功能化的苯并-15-冠-5 接枝到聚乙烯醇侧链,通过浸没沉淀相转化法得到平板多孔膜用于对重金属离子 Ag^+ 和 Pd_2^+ 的吸附,但接枝法使冠醚固载量少,且所制备的平板膜比表面积小,进而使冠醚暴露不充分,限制了其离子吸附效能。Limjuco 等^[12]将聚乙烯醇和 DB14C4 通过戊二醛交联,将冠醚嵌入聚合物主链,并采用静电纺丝法制备高比表面积的纳米纤维膜用于吸附锂离子,与接枝法相比,其冠醚固载量有一定提高,但重复单元中冠醚固载量仅为 1.001 mmol/g,限制了其吸附效果。综上所述,增加聚合物冠醚固载量和冠醚在膜材料上的暴露面积是提高冠醚材料吸附性能的主要方向。

基于此,本文合成了 2 种基于 DB14C4 的高冠醚固载量聚酰胺聚合物(PA0 和 PA75),以解决冠醚固载量低和冠醚流失问题;通过静电纺丝法制备高比表面积

的纳米纤维膜(NM_{PA0} 和 NM_{PA75})以解决冠醚暴露不充分的问题;并通过优化纺丝工艺参数调控膜结构,采用动态循环吸附法研究冠醚固载量对锂离子吸附性能的影响,以期为盐湖卤水中锂资源的高效提取提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

材料:二氨基二苯并-14-冠-4(DAB14C4)和 PA0,参照文献[13]方法合成;2,2-双(4-羧基苯基)六氟丙烷,分析纯,TCI 上海化成工业发展有限公司;间苯二甲酸、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、吡啶和亚磷酸三苯酯(TPP),分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司,NMP 通过真空蒸馏纯化,并在使用前储存在 0.4 nm 分子筛中;聚乙二醇 20000,分析纯,天津市光复精细化工研究所;氯化锂、氯化镁、氯化钠、氯化钾和 N,N-二甲基甲酰胺(DMF),均为分析纯,北京百灵威科技有限公司。

仪器:IKA C-MAG HS 7 型磁力加热搅拌器、IKA RV3 ECO 型旋转蒸发器, IKA 仪器设备有限公司;DZF-6000 型电热恒温真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;FD-1B 型冷冻干燥机,北京博医康实验仪器有限公司;PA-1+型静电纺丝机,山东盘丝科技公司;Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪,德国赛默飞世尔科技公司;DRX-500 型液体核磁共振波谱仪,德国布鲁克公司;Viscotek 270 型凝胶渗透色谱仪,美国马尔文公司;Gemini SEM500 型热场发射扫描电子显微镜,英国卡尔蔡司公司;NOVA 4200e 型全自动比表面及孔隙度分析仪,奥地利安东帕公司;BT100-2J 型蠕动泵,保定兰格恒流泵有限公司;Agilent 5110 型电感耦合等离子体光发射光谱仪,美国安捷伦公司;STA449F3 型热重分析仪,德国耐驰公司。

1.2 不同冠醚固载量聚酰胺多孔膜制备

1.2.1 冠醚聚酰胺共聚物制备

通过三元共聚反应合成冠醚聚酰胺(PA75),称取 1 g DAB14C4(3 mmol)、0.294 g 2,2-双(4-羧基苯基)六氟丙烷(0.75 mmol)和 0.374 g 间苯二甲酸(2.25 mmol)置于 25 mL 的聚合管中;添加 4.02 mL 无水 NMP 作为溶剂,然后依次添加 0.91 mL 亚磷酸三苯酯(TPP)和 1.03 mL 吡啶,在氩气环境下于 120 °C 反应 6 h,形成高黏度溶液;反应结束后用乙醇做不良溶剂将聚合物析出,呈纤维状沉淀;将得到的 PA75 用无纺布包起来,放入索氏提取器中,以乙醇为溶剂,搭建冷凝回流装置,索氏提取 12 h 去除杂质溶剂;在真空烘箱中于

150 °C干燥 12 h 后,最终得到 PA75。PA0 和 PA75 的反应方程式如图 1 所示。

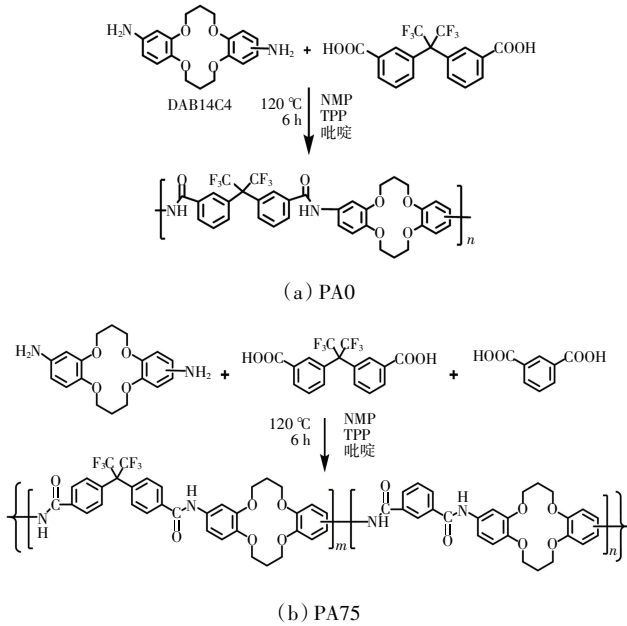


图1 PA0 和 PA75 的合成路线

Fig.1 Synthetic routes of PA0 and PA75

1.2.2 纳米纤维膜的制备

以 PA0 和 PA75 为溶质、以 N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 为溶剂制备纺丝液, 然后进行静电纺丝制备纳米纤维膜, 纺丝装置如图 2 所示。

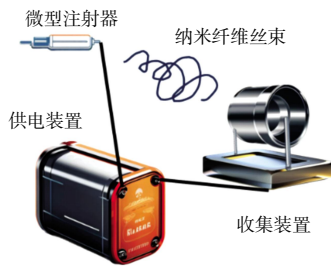


图2 静电纺丝装置示意

Fig.2 Schematic of electrospinning setup

将纳米纤维膜聚集在覆盖有无纺布 (80 mm × 120 mm) 的金属滚筒上; 纺丝 8 h 后将纳米纤维膜从无纺布上揭下, 并自然干燥以消除残留的溶剂。纺丝工艺参数如表 1 所示。

1.3 聚合物结构与性能表征

(1) 傅里叶变换红外光谱 (FT-IR): 采用 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪分析样品官能团和共价键变化。

(2) 核磁氢谱表征 (¹H NMR): 使用 DRX-500 型光谱仪以 400 MHz 的频率在 DMSO-d₆ 中以四甲基硅烷作为内标物, 记录聚合物的 ¹H NMR 光谱。

表 1 纺丝工艺参数

Tab.1 Spinning process parameters

聚合物质量分数/ %	纺丝电压/ kV	接收距离/ cm	注射速率/ (mL·h ⁻¹)	纤维膜 命名
12	30	10	1.00	NM1
15	30	10	1.00	NM2
18	30	10	1.00	NM3
21	30	10	1.00	NM4
18	22	10	1.00	NM5
18	26	10	1.00	NM6
18	30	10	1.00	NM7
18	30	6	1.00	NM8
18	30	10	1.00	NM9
18	30	14	1.00	NM10
18	30	10	0.75	NM11
18	30	10	1.00	NM12
18	30	10	1.25	NM13
18	30	10	1.50	NM14

(3) 凝胶色谱分析 (GPC): 采用 Viscotek 270 型凝胶渗透色谱仪测定聚合物相对分子质量大小。DMF 为流动相, 流速为 1.0 mL/min, 色谱柱温度波动 ≤ 0.15 °C。

1.4 聚合物膜性能表征

(1) 冠醚固载量: 二苯并-14-冠-4 在膜上的固载量 (I_A) (mmol/g) 由式 (1) 计算得到^[4]。

$$I_A = \frac{n_{\text{crown}}}{m_{\text{sample}}} \quad (1)$$

式中: n_{crown} 代表 14C4 PA 中冠醚摩尔量 (mol); m_{sample} 代表 14C4 PA 的质量。

(2) SEM 分析: 使用 Gemini SEM500 型热场发射扫描电子显微镜对样品横截面形貌分析。待测样品需在 -49 °C 下冷冻干燥 12 h 后进行样品制备, 断面需要在液氮中脆断以避免膜横截面结构形态变化, 喷金处理后进行观察。

(3) 比表面积分析: 采用 NOVA 4200e 型全自动比表面积和孔隙度分析仪通过氮气吸附-解吸曲线得到比表面积数据。

(4) 吸附饱和量。采用动态吸附实验研究多孔膜对锂的饱和吸附能力, 实验装置如图 3 所示。首先, 将不同质量浓度 (3~600 mg/L) 的 100 mL 氯化锂水溶液置于 250 mL 螺口瓶中, 通过蠕动泵将溶液引入膜池, 然后返回原始溶液, 在 25 °C 下继续动态吸附实验 5 h, 流速控制在 15 mL/min。使用 Agilent 5110 型电感耦合等离子体光发射光谱仪 (ICP-OES) 测量锂离子浓度。通过式 (2) 计算不同吸附时间下的吸附容量 Q_e (mg/g)^[15]。为了进一步研究 Li⁺ 在膜上的吸附状态, 采用等温吸附线模型中的 Langmuir 和 Freundlich 模型用于吸附结

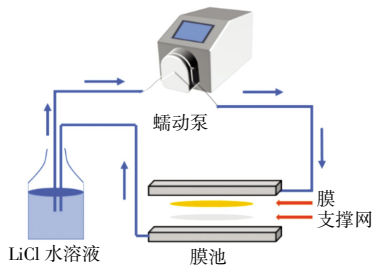


图3 动态吸附实验装置示意

Fig.3 Schematic of dynamic adsorption experimental device

果拟合,并给出拟合参数,分析Li⁺在膜上的结合平衡性质。Langmuir模型和Freundlich模型的非线性拟合公式分别如式(3)和式(4)所示^[16-17]。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (2)$$

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (3)$$

$$Q_e = K_F C^{1/n} \quad (4)$$

式中: C_0 、 C_t 分别为萃取前和萃取后锂盐的质量浓度(mg/L); V 为加入锂盐水溶液的体积(L); m 为加入萃取剂中冠醚的质量(g); Q_m 为吸附剂的最大吸附容量(mg/g); C 为溶液中Li⁺的质量浓度(mg/L); K_L 为Langmuir吸附常数(L/mg); K_F 为Freundlich吸附平衡常数(mg/L); $1/n$ 为交换强度或表面不均匀性的度量。

(5) 循环再生性能。选取500 mg/L LiCl溶液,溶液pH=7,在25℃条件下进行5 h动态吸附,实验装置如图3所示。采用ICP-OES测定锂离子在不同温度下的含量,计算其对锂离子的吸附量。新制备的纳米纤维膜在0.1 mol/L的HCl溶液中浸泡48 h,然后在吸附测试之前用超纯水冲洗。每一次吸附试验结束后,用0.1 mol/L HCl溶液浸渍该吸附薄膜2 h,然后用超纯水清洗至中性,再次进行吸附试验。重复进行10次,考察所研制材料的循环再生性能。

2 结果与讨论

2.1 DAB14C4的红外光谱分析

DAB14C4的FTIR谱图如图4所示。

由图4发现,在1 256和2 908 cm⁻¹处分别出现了芳基烷基醚C—O—C的伸缩振动峰和亚甲基C—H的伸缩振动峰;在1 510 cm⁻¹处出现了苯环上C=C的振动吸收峰;在3 400~3 200 cm⁻¹处出现了N—H键(—NH—)的拉伸振动特征峰。由此表明,本文成功合成了二氨基二苯并-14-冠-4(DAB14C4)。

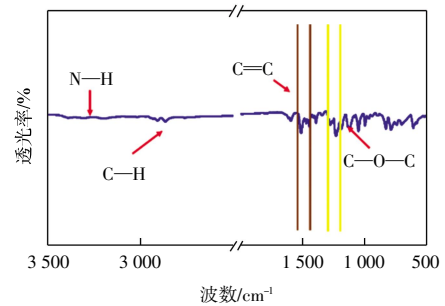


图4 DAB14C4的FTIR光谱

Fig.4 FTIR spectra of DAB14C4

2.2 冠醚聚酰胺的核磁氢谱表征

PA0为仅添加2,2-双(4-羧基苯基)六氟丙烷和DAB14C4单体所制备的聚酰胺,PA75为添加2,2-双(4-羧基苯基)六氟丙烷、间苯二甲酸和DAB14C4单体所制备的聚酰胺。2种冠醚聚酰胺的液体核磁结果如图5所示。

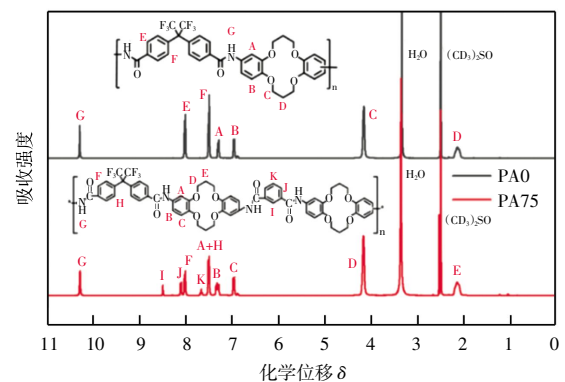


图5 PA0和PA75的核磁共振氢谱图

Fig.5 ¹H NMR spectra of PA0 and PA75

由图5可知,2,2-双(4-羧基苯基)六氟丙烷苯环上氢质子的振动信号峰(E,F)在化学位移 $\delta = 8.03 \sim 7.50$ 处出现,酰胺键氢质子振动信号峰(G)在化学位移 $\delta = 10.25$ 处出现,证明成功合成了PA0。同样的,2,2-双(4-羧基苯基)六氟丙烷和间苯二甲酸苯环上的氢质子特征共振信号峰(F,H,K,J,I)在化学位移 $\delta = 8.50 \sim 7.51$ 处同时出现,酰胺键氢质子振动信号峰(G)在化学位移 $\delta = 10.25$ 处出现,证明成功制备了PA75。

2.3 冠醚聚酰胺的分子质量和冠醚负载量分析

2种聚合物的分子质量、多分散性指数和冠醚负载量如表2所示。

表2 聚合物分子质量、多分散性指数和冠醚负载量

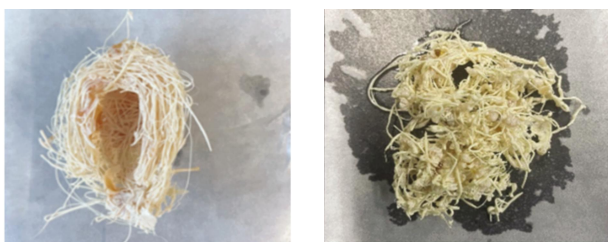
Tab.2 Molecular weight, polydispersity index (PDI), and crown ether loading of polymer

聚合物	数均分子质量/ Da	重均分子质量/ Da	多分散性指数	冠醚负载量/ (mmol·g ⁻¹)
PA0	45 680	74 324	1.627 06	1.46
PA75	52 482	86 928	1.656 34	1.94

由表2可知,本文成功制备了高分子质量的PA0($M_n = 45$ kDa)和PA75($M_n = 52$ kDa)。其中,PA0的多分散性指数为1.63,PA75的多分散性指数为1.66。PA0和PA75的冠醚负载量远高于冠醚-戊二醛-聚乙烯醇(CE-GA-PVA)平板膜(1.001 mmol/g)^[12]和含二氨基二苯并-14-冠-4的聚酰亚胺(14C4PI-M)平板膜(1.360 mmol/g)^[18]。与PA0相比,PA75的冠醚负载量增加了32.9%,这归因于其重复单元中小分子间苯二甲酸比例的增加。

2.4 最佳纺丝工艺分析

冠醚聚合物产物PA0和PA75如图6所示。



(a) PA0

(b) PA75

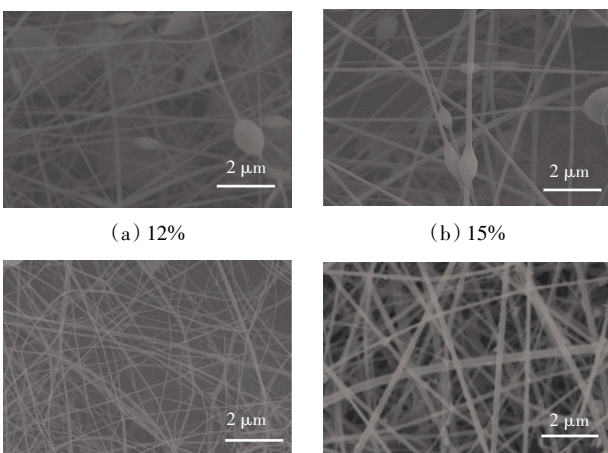
图6 PA0和PA75产物样品

Fig.6 Samples of PA0 and PA75

由图6可以看出,PA0和PA75呈黄色均匀纤维状固体。以PA0和PA75为溶质、以N,N-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,进行静电纺丝制备纳米纤维膜,并通过单因素实验确定最佳纺丝工艺条件。

2.4.1 聚合物质量分数的影响

纺丝液中聚合物质量分数不同时,对应纳米纤维NM1、NM2、NM3和NM4的SEM图如图7所示。



(a) 12%

(b) 15%

(c) 18%

(d) 21%

图7 不同聚合物质量分数的纳米纤维膜SEM照片

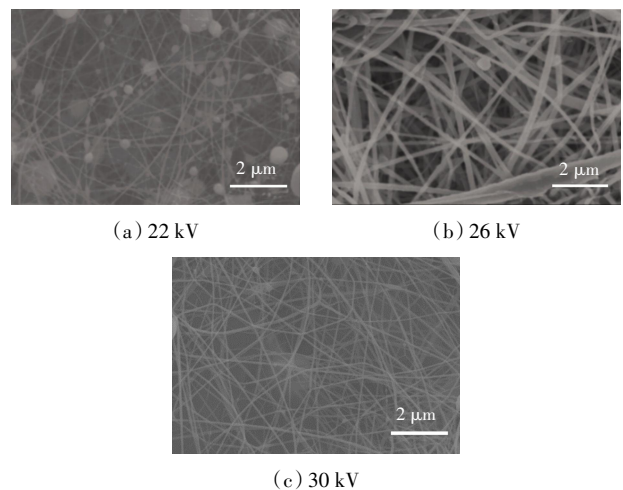
Fig.7 SEM micrographs of nanofiber membranes with varied polymer mass fractions

由图7可知:纺丝液中聚合物质量分数较低时,高分子聚合物的缠结不充分,大多以独立线团的形式

存在,在高压电场中,虽有较大拉伸但不能完全改变蜷曲高分子线团状态,所以在固化后出现较多珠串;随着聚合物质量分数的提高,高分子聚合物之间缠结增加,蜷曲状态较少的高分子线团在高压电场中受到拉伸形成纳米纤维;聚合物质量分数再次提高,高分子线团缠结充分,在高压电场中每个线团都能得到充分拉伸,最终形成形貌良好的纳米纤维膜;纺丝液中聚合物质量分数增加到一定程度,聚合物在相同时间内被纺的质量增加,在高压电场中经过不稳定形态后固化为直径更大的纳米纤维,同时纺丝黏度的升高会加剧纺丝过程的不稳定性,进而导致纳米纤维出现劈裂现象。因此,本文选择纺丝液中聚合物最佳质量分数为18%。

2.4.2 纺丝电压的影响

纺丝电压不同时,对应纳米纤维NM5、NM6和NM7的样貌如图8所示。



(a) 22 kV

(b) 26 kV

(c) 30 kV

图8 不同纺丝电压的纳米纤维膜SEM照片

Fig.8 SEM micrographs of nanofiber membranes with varied spinning voltages

由图8可知,纺丝电压较低时,纳米纤维有较多珠串结构存在。这是因为尽管纺丝液中聚合物质量分数较高,高分子线团可以形成有效缠结,但是纺丝电压较低,高分子线团受到的拉伸较小,电场力不能完全拉伸蜷曲的高分子线团,导致许多珠串存在。随着纺丝电压增加,有部分蜷曲高分子线团能被高压电场拉伸,使得珠串结构减少。当纺丝电压再次增加,缠结充分的高分子线团能最大程度地被高压电场拉伸,进而形成了直径小且分布均匀的纳米纤维膜。因此,本文选择最佳纺丝电压为30 kV。

2.4.3 接收距离的影响

接收距离不同时,对应纳米纤维NM8、NM9和NM10的样貌如图9所示。

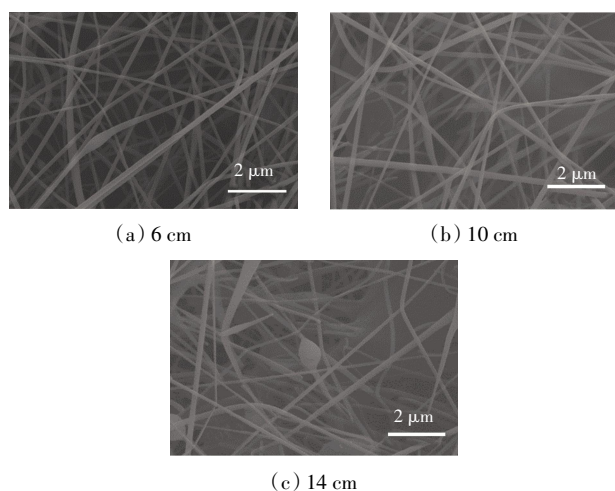


图9 不同接收距离的纳米纤维膜 SEM 照片

Fig.9 SEM micrographs of nanofiber membranes with different receiving distance

由图9可知,接收距离较小时,纳米纤维呈现直径较大且伴有少量珠串的纤维,这是因为接收距离在静电纺丝中有两重影响:在距离较小时,由于静电吸引使纺丝液受到的拉伸比在接收距离较大时受到的拉伸更大,更容易产生直径较小的纤维,但距离较小使得纺丝液的拉伸时间减少,容易形成珠串;在接收距离较大时,尽管受到的拉伸力较小,但由于拉伸时间变长也会产生珠串或直径较大的纤维。综合考虑,本文选择最佳纺丝接收距离为10 cm。

2.4.4 注射速率的影响

注射速率不同时,对应纳米纤维 NM11、NM12、NM13 和 NM14 的样貌如图10所示。

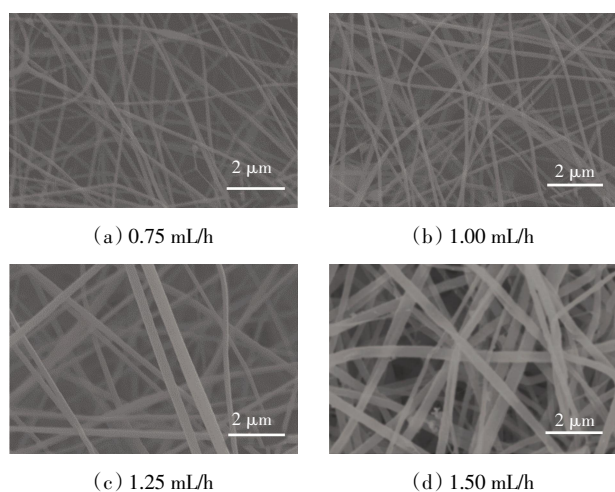


图10 不同注射速率的纳米纤维膜 SEM 照片

Fig.10 SEM micrographs of nanofiber membranes with different injection speeds

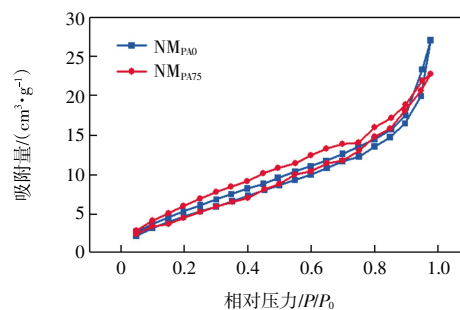
由图10可知:注射速率为1.00 mL/h时,纳米纤维呈现直径较小且分布均匀的结构形态;随着注射速

率逐渐增加到1.50 mL/h,纳米纤维直径逐渐增加。这是因为在纺丝液中聚合物质量分数相同时,注射速率越高单位时间内被纺的聚合物越多,宏观上使得纳米纤维直径随注射速率的增加而增加。

综上所述,本文最佳纺丝工艺参数为:纺丝液中聚合物质量分数18%,纺丝电压30 kV,接收距离10 cm,注射速率1.00 mL/h。在此纺丝工艺条件下,本文制备了纳米纤维膜 NM_{PA0} 和 NM_{PA75} (NM12),用于后续分析。

2.5 冠醚聚酰胺纳米纤维膜的比表面积分析

NM_{PA0} 和 NM_{PA75} (NM12)的氮气吸脱附等温线如图11所示。

图11 NM_{PA0} 和 NM_{PA75} 氮气吸附-脱附等温线Fig.11 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of NM_{PA0} and NM_{PA75}

由图11数据计算可知, NM_{PA0} 和 NM_{PA75} 的比表面积分别为21.528和20.954 m^2/g 。二者比表面积比较接近,这与两者相近的分子质量和相同的纺丝工艺有关,较大的比表面积再次证实了静电纺丝法在提高膜材料的比表面积方面具有优异前景^[19]。

2.6 冠醚聚酰胺纳米纤维膜的锂离子吸附性能

采用动态吸附法研究了25℃下聚合物多孔膜对 Li^+ 的饱和和吸附性能,结果如图12所示。

由图12可以发现, Li^+ 在聚合物多孔膜上的吸附容量都随着 Li^+ 浓度的增加而增加。在整个 Li^+ 浓度范围内,随着冠醚固载量的提高, NM_{PA0} 和 NM_{PA75} 膜的最大 Li^+ 吸附容量分别高达47.40和75.20 mg/g ,由此说明通过提高冠醚固载量可以提高膜对 Li^+ 的吸附量。Yang等^[19]将含DAB14C4的聚酰亚胺聚合物通过静电纺丝制备为纳米纤维膜(14C4PI-12),冠醚固载量为1.38 $mmol/g$,比表面积为41.121 m^2/g , Li^+ 饱和吸附容量为40.17 mg/g 。与之相比, NM_{PA75} 的比表面积更低,但 Li^+ 饱和吸附容量更高,这是因为其冠醚固载量高达1.94 $mmol/g$,说明通过提高冠醚固载量可以提高 Li^+ 吸附量。Mao等^[13]制备了含DAB14C4的聚酰胺聚合物(DAB14C4-PA),饱和 Li^+ 吸附容量达40.10 mg/g 。 NM_{PA0}

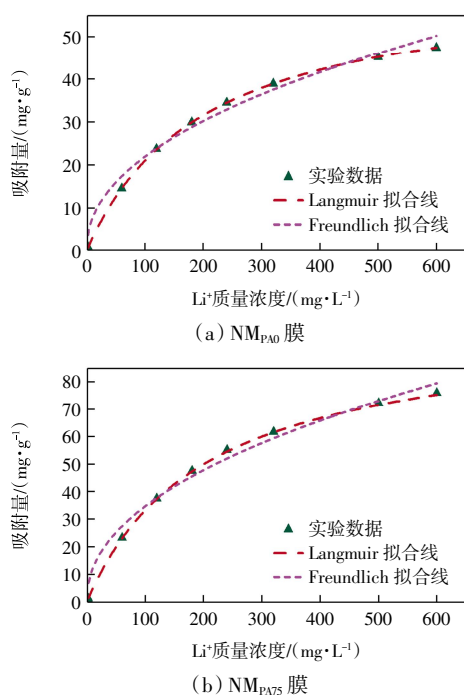


图 12 Li^+ 在 $\text{NM}_{\text{PA}0}$ 和 $\text{NM}_{\text{PA}75}$ 膜上的吸附等温线和拟合曲线

Fig.12 Adsorption isotherms and fitted curves of Li^+ adsorbed on $\text{NM}_{\text{PA}0}$ and $\text{NM}_{\text{PA}75}$

与该聚合物的冠醚固载量相同,但吸附容量提高了 18.2%,说明通过提高膜材料比表面积即冠醚暴露位点可以提高 Li^+ 吸附容量。Nisola 等^[20]将 DB14C4 与甲基丙烯酸缩水甘油酯共混制备为平板膜(DB14CE4/PG MA MF),冠醚固载量为 1.81 mmol/g,在含锂溶液质量浓度为 200 mg/L 时, Li^+ 吸附容量为 9.94 mg/g。 $\text{NM}_{\text{PA}0}$ 冠醚固载量为 1.46 mmol/g 但表现了更高的 Li^+ 吸附性能(32.70 mg/g),同样证实通过提高膜材料比表面积可以提高 Li^+ 吸附容量。

为了进一步研究 Li^+ 在膜上的吸附状态,采用 Langmuir 和 Freundlich 模型对吸附结果进行拟合,通过拟合参数分析 Li^+ 在多孔膜上的结合平衡性质,如表 3 所示。

表 3 $\text{NM}_{\text{PA}0}$ 和 $\text{NM}_{\text{PA}75}$ 吸附 Li^+ 过程的动力学及等温线常数

Tab.3 Kinetics and isotherm constants for Li^+ adsorption process on $\text{NM}_{\text{PA}0}$ and $\text{NM}_{\text{PA}75}$

聚合物	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$1/n$	R^2
$\text{NM}_{\text{PA}0}$	0.013	55.751	0.996	2.648	0.417	0.891
$\text{NM}_{\text{PA}75}$	0.009	86.319	0.997	3.825	0.512	0.914

由表 3 可得,Langmuir 吸附动力学模型很好地拟合了 $\text{NM}_{\text{PA}0}$ 和 $\text{NM}_{\text{PA}75}$ 多孔膜的吸附平衡数据,表明 Li^+ 通过单层吸附均匀固定在冠醚吸附剂上,该过程为化学吸附。

2.7 冠醚聚酰胺纳米纤维膜的循环再生性能

吸附剂的循环再生性能是衡量吸附剂使用寿命的一个重要指标。本文采用动态吸附循环再生实验探索 $\text{NM}_{\text{PA}0}$ 和 $\text{NM}_{\text{PA}75}$ 纳米纤维膜的再生性和重复性,10 次吸附/再生循环后 2 种膜的剩余吸附容量如表 4 所示。

表 4 $\text{NM}_{\text{PA}0}$ 和 $\text{NM}_{\text{PA}75}$ 膜的循环再生性能

Tab.4 Regeneration performance of $\text{NM}_{\text{PA}0}$ and $\text{NM}_{\text{PA}75}$ membrane

纳米纤维膜	剩余吸附容量/%
$\text{NM}_{\text{PA}0}$	92.4
$\text{NM}_{\text{PA}75}$	93.6

由表 4 可知,在 10 次循环后 $\text{NM}_{\text{PA}0}$ 和 $\text{NM}_{\text{PA}75}$ 仍能保持 90% 以上的吸附容量,这表明 $\text{NM}_{\text{PA}0}$ 和 $\text{NM}_{\text{PA}75}$ 的吸附容量在再生过程中非常稳定。此外,由于扩散传质的原因少量结合位点被占用,这可能是导致吸附容量略有下降的主要因素。

总之,高冠醚固载量高比表面积的 $\text{NM}_{\text{PA}75}$ 纳米纤维膜具有良好的吸附能力和可重复使用性,可作为 Li^+ 吸附剂的理想材料。

3 结论

本文以分子质量较小的单体间苯二甲酸、2,2-双(4-羧基苯基)六氟丙烷与二氨基二苯并-14-冠-4(DAB14C4)进行三元共聚反应,得到冠醚固载量高的聚酰胺聚合物 PA75。研究结果表明:

(1) 本文合成的 PA75 具有高冠醚固载量(1.94 mmol/g)和高分子质量($M_n = 54$ kDa)。

(2) 冠醚聚酰胺纳米纤维膜 $\text{NM}_{\text{PA}75}$ 的最佳静电纺丝工艺条件为纺丝液中聚合物质量分数 18%、纺丝电压 30 kV、接收距离 10 cm 和注射速率 1.00 mL/h,在此工艺条件下所得纳米纤维膜直径分布均匀,比表面积达 20.954 m^2/g 。

(3) $\text{NM}_{\text{PA}75}$ 对锂离子的吸附行为为化学单层吸附,与未添加间苯二甲酸的冠醚聚酰胺膜 $\text{NM}_{\text{PA}0}$ 相比, $\text{NM}_{\text{PA}75}$ 的冠醚固载量提高了 32.9%,饱和 Li^+ 吸附容量提高了 58.6%,达 75.20 mg/g,且经 10 次吸附/再生循环后剩余吸附容量达 93.6%,具有优异的应用前景。

参考文献:

- [1] LIU Y B, MA B Z, LÜ Y W, et al. A review of lithium extraction from natural resources[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2023, 30(2): 209-224.

- [2] VIKSTRÖM H, DAVIDSSON S, HÖÖK M. Lithium availability and future production outlooks[J]. Applied Energy, 2013, 110: 252–266.
- [3] WANG J J, YUE X Y, WANG P F, et al. Electrochemical technologies for lithium recovery from liquid resources: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2022, 154: 111813.
- [4] ZHANG Y, HU Y H, WANG L, et al. Systematic review of lithium extraction from salt-lake brines *via* precipitation approaches[J]. Minerals Engineering, 2019, 139: 105868.
- [5] SUN Y, WANG Q, WANG Y H, et al. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 256: 117807.
- [6] XU Y, PENG H W, LUO H, et al. High performance Mg^{2+}/Li^{+} separation membranes modified by a bis-quaternary ammonium salt[J]. Desalination, 2022, 526: 115519.
- [7] TORREJOS R E C, NISOLA G M, SONG H S, et al. Design of lithium selective crown ethers: Synthesis, extraction and theoretical binding studies[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 326: 921–933.
- [8] WANG H J, WANG M D, LIANG X, et al. Organic molecular sieve membranes for chemical separations[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(9): 5468–5516.
- [9] CHEN W M, GU Z P, RAN G, et al. Application of membrane separation technology in the treatment of leachate in China: A review[J]. Waste Management, 2021, 121: 127–140.
- [10] DMITRIEVA E S, ANOKHINA T S, NOVITSKY E G, et al. Polymeric membranes for oil-water separation: A review[J]. Polymers, 2022, 14(5): 980.
- [11] 方洪波, 王守合, 冯明娜, 等. 冠醚功能化聚乙烯醇多孔膜制备及对重金属离子选择吸附性能[J]. 天津工业大学学报, 2020, 39(3): 8–14.
- FANG H B, WANG S H, FENG M N, et al. Preparation of crown ether functionalized polyvinyl alcohol porous membrane and its selective adsorption for heavy metal ions[J]. Journal of Tiangong University, 2020, 39(3): 8–14(in Chinese).
- [12] LIMJUCO L A, NISOLA G M, TORREJOS R E C, et al. Aerosol cross-linked crown ether diols melded with poly(vinyl alcohol) as specialized microfibrillar Li^{+} adsorbents[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(49): 42862–42874.
- [13] MAO L Y, CHEN R, HE J T, et al. Remarkably high Li^{+} adsorptive separation polyamide membrane by improving the crown ether concentration and electron density[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2022, 10(30): 10047–10056.
- [14] YAN F, PEI H C, PEI Y C, et al. Preparation and characterization of polysulfone-*graft*-4'-aminobenzo-15-crown-5-ether for lithium isotope separation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(13): 3473–3479.
- [15] ZHAO H, LIANG Q, YANG Y Z, et al. Magnetic graphene oxide surface lithium ion-imprinted material towards lithium extraction from salt lake[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 265: 118513.
- [16] AL-GHOUTI M A, DA'ANA D A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122383.
- [17] SAADI R, SAADI Z, FAZAELI R, et al. Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2015, 32(5): 787–799.
- [18] ZHU Q J, MA X H, PEI H C, et al. A highly-efficient lithium adsorptive separation membrane derived from a polyimide-containing dibenzo-14-crown-4 moiety[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 247: 116940.
- [19] YANG F D, LI L, HUA J Y, et al. Electrospun nanofiber membrane of dibenzo 14-crown-4-ether polyimide for efficient selective lithium recovery from discarded lithium-ion batteries[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 334: 126018.
- [20] NISOLA G M, PAROHINOG K J, TORREJOS R E C, et al. Crown ethers “clicked” on fibrous polyglycidyl methacrylate for selective Li^{+} retrieval from aqueous sources[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 596: 124709.

本文引文格式:

李建新, 李鑫. 高冠醚固载量纳米纤维膜的制备及其对锂离子吸附性能的影响[J]. 天津工业大学学报, 2025, 44(6): 1–8.

LI J X, LI X. Preparation of nanofiber membranes with high crown ether density and their effect on lithium ion adsorption performance[J]. Journal of Tiangong University, 2025, 44(6): 1–8(in Chinese).

(责任编辑:程晓英)