

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2025.05.004

冠醚聚酰胺膜的制备及其对电池浸取液的离子分离性能

王明霞¹, 郭宗华¹, 刘澍阳¹, 严峰²

(1. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 化学学院, 天津 300387)

摘要: 为分离废旧电池浸取液中的 Li⁺, 以二氨基二苯并-14-冠-4(DAB14C4)为界面聚合单体, 在聚醚砜(PES)膜上制备冠醚聚酰胺膜(CEPA-PES), 并应用于电池浸取液中 Li⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺的分离。采用 ATR-FTIR、XPS、SEM 对膜表面的化学结构、元素分布和形貌进行了表征。结果表明: 冠醚聚酰胺层成功覆盖在 PES 基膜表面, 纯水通量从界面聚合前的 229.0 L/(m²·h) 降低至 9.5 L/(m²·h); CEPA-PES 膜对模拟废旧电池浸取液中二价 Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺的扩散系数分别达到 4.3 × 10⁻¹¹、4.1 × 10⁻¹¹ 和 4.0 × 10⁻¹¹ m²/s, 而对 Li⁺的扩散系数为 0.2 × 10⁻¹¹ m²/s; CEPA-PES 膜对 Ni²⁺/Li⁺、Co²⁺/Li⁺和 Mn²⁺/Li⁺的分离因子分别为 20.2、19.3 和 19.1, 表明利用 DAB14C4 功能化膜对 Li⁺的络合作用可实现 Li⁺与 Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺的绿色高效分离。

关键词: 冠醚聚酰胺膜(CEPA-PES); 二氨基二苯并-14-冠-4; 界面聚合; 扩散系数; 废旧锂电池浸取液; 离子分离

中图分类号: TQ028

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2025)05-0023-07

Preparation of crown ether polyamide membranes and their performance for ion separation from battery leachate

WANG Mingxia¹, GUO Zonghua¹, LIU Shuyang¹, YAN Feng²

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Chemistry, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: To separate Li⁺ from spent battery leachate, crown ether polyamide membrane (CEPA-PES) was prepared using diaminodibenzo-14-crown-4 (DAB14C4) as the interfacial polymerization monomer on polyethersulfone (PES), and used to separate Li⁺, Ni²⁺, Co²⁺ and Mn²⁺ in battery leachate. The chemical structure, elemental distribution and morphology of the membrane surface were characterized by ATR-FTIR, XPS and SEM. The results showed that the crown ether polyamide layer was successfully covered on the surface of the PES-based membrane, and the pure water flux was reduced from 229.0 L/(m²·h) to 9.5 L/(m²·h). The diffusion coefficients of divalent Ni²⁺, Co²⁺, and Mn²⁺ in the leachate of waste batteries through CEPA-PES membranes reached 4.3 × 10⁻¹¹, 4.1 × 10⁻¹¹ and 4.0 × 10⁻¹¹ m²/s, respectively, while the diffusion coefficients of Li⁺ was 0.2 × 10⁻¹¹ m²/s. The separation factors of CEPA-PES membrane for Ni²⁺/Li⁺, Co²⁺/Li⁺ and Mn²⁺/Li⁺ are 20.2, 19.3 and 19.1, respectively. These results indicated that the green and efficient separation of Li⁺ from Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ has been achieved through the complexation effect of DAB14C4 functionalized membrane on Li⁺.

Key words: crown ether polyamide membrane (CEPA-PES); diaminodibenzo-14-crown-4; interfacial polymerization; diffusion coefficients; used lithium battery leachate; ionic separation

随着新能源汽车产业的发展,废旧锂电池的数量逐渐增加^[1-3]。这些废旧锂电池蕴含着丰富的可回收资源。因此,废旧锂电池回收处理变得至关重要。目前,回收废旧锂电池的方法主要包括火法回收和湿法回收^[4-5]。其中,湿法回收以低污染、易操作的优势而被广

泛应用。在湿法回收过程中,需先对废旧锂电池的正极材料进行浸出处理。经浸出处理后,得到的浸取液富含 Li⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺等多种金属离子^[6-7]。鉴于锂资源在动力电池等领域日益增加的需求,如何实现浸取液中 Li⁺与 Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺的高效分离变得尤为重要,迫

收稿日期: 2024-03-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(21808166);天津市自然科学基金项目(18JCYBJC89300)

通信作者: 王明霞(1978—),女,副教授,主要研究方向为膜材料改性与膜分离。E-mail:wangmingxia@tiangong.edu.cn

切需要开发高效可行的锂分离技术。

传统的分离技术如溶剂萃取法^[7-9]、吸附法^[10]、沉淀法^[8, 11]等能够实现对浸取液中锂的分离,但存在成本高、操作复杂、回收效率低等问题。相比之下,膜分离法因其独特的优势,如能耗低、高选择性、操作简便、绿色环保等特性,受到广泛关注和青睐^[12]。Sonoc 等^[13]利用阳离子交换膜分离废旧锂电池浸取液中的金属离子(如 Li⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺),结果表明,经过膜分离,94.1%的 Li⁺被回收。Iizuka 等^[14]将离子交换膜和双极膜进行组合,利用离子的螯合性能差异,实现了对 Li⁺和 Co²⁺的分离,结果表明,该法对每种金属的选择性达到 99%。

冠醚作为一种大环多醚类有机化合物,其最大特点是能与阳离子尤其是与碱金属离子发生络合反应^[15]。这种络合反应根据环的大小不同而与不同的金属离子发生^[16-18],如,12-冠-4 和 14-冠-4 的冠醚空腔尺寸 0.12~0.15 nm,15-冠-5 的冠醚空腔尺寸 0.17~0.22 nm,它们与 Li⁺直径(0.136 nm)较为匹配,因此对锂具有较好的络合性能^[19];而 18-冠-6 的冠醚空腔尺寸 0.28~0.35 nm 与钾离子具有较好络合特性^[20]。文献中关于 12-冠-4 和 15-冠-5 络合分离锂离子的报道较多,如 Ali 等^[21]在纳米流体二极管上引入功能化受体分子,即氨基乙基-苯并-12-冠-4(BC12C4-NH₂)。利用 B12C4 对 Li⁺的络合作用,在表面形成带正电的 B12C4-Li⁺的复合物实现锂的分离;Zhu 等^[22]在协同萃取系统中使用 4'-乙酰基苯并 15-crown-5 和 1-丁基-3-甲基咪唑鎓双[(三氟甲基)磺酰基]酰亚胺实现锂同位素分离,结果表明,对锂的提取效率达到 68.3%。然而,关于 14-冠-4 提取分离锂的报道还较少见。

本文利用冠醚对碱金属离子结合的特性,以二氨基二苯并-14-冠-4(DAB14C4)为界面聚合单体,在聚醚砜(PES)膜上构建冠醚聚酰胺(CEPA-PES)膜。利用 DAB14C4 与 Li⁺的络合作用,实现 Li⁺与 Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺的绿色高效分离。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:二氨基-二苯并-14-冠-4(DAB14C4),依据文献^[18, 23]中的方法合成;均苯三甲酰氯,AR 级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚醚砜膜(PES,孔径 = 0.22 μm),海宁市创伟过滤设备器材厂;盐酸、正己烷、硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰、硫酸锂,均为分析纯,天津光复精细化工有限公司。

仪器:ATR-FTIR TENSOR 37 型红外光谱仪,美国布鲁克科技有限公司;K-alpha 型 X 射线光电子能谱仪,美国赛默飞世尔科技有限公司;TM3030 型台式扫描电镜,日本 Hitachi 公司;SURPASS-3 固体表面电位分析仪,安东帕(上海)商贸有限公司;Agilent 5110 型电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES),美国 Agilent Technologies 有限公司;扩散分离装置,自制。

1.2 冠醚聚酰胺(CEPA-PES)膜的制备

冠醚聚酰胺(CEPA-PES)膜的制备流程及界面聚合反应示意图如图 1 所示。

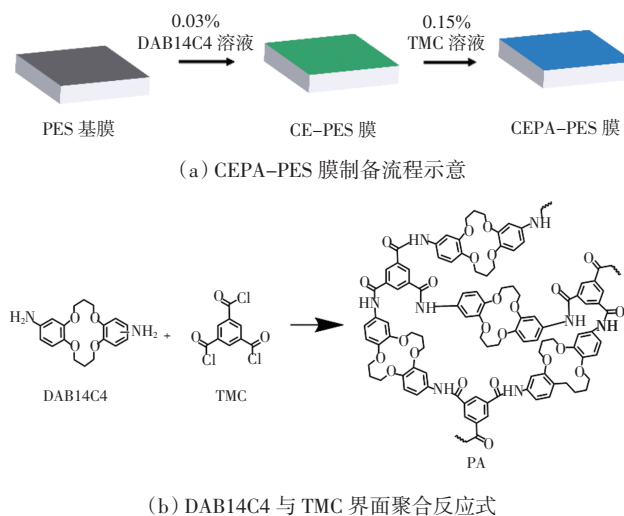


图 1 CEPA-PES 膜的制备

Fig.1 Preparation of CEPA-PES membrane

由图 1 可见,首先,固定 PES 基膜于实验室自制模具内,向基膜表面倒入 10 mL 质量分数为 0.03% 的冠醚水溶液,浸润 2 min。使用胶辊除去膜表面多余的水相溶液。接着,在 CE-PES 膜表面倒入质量分数为 0.15% 的 TMC 正己烷溶液,待 TMC 与 DAB-14C4 反应 1 min 后,倒去多余的 TMC 溶液。最后,将 CEPA-PES 膜放入 60 °C 烘箱中烘干 5 min,放入去离子水中保存备用。

1.3 CEPA-PES 膜的特征

利用红外光谱仪(ATR-FTIR)、X 射线光电子能谱仪(XPS)和扫描电子显微镜(SEM),测定界面聚合前后膜表面的化学结构、元素分布及形貌变化。利用固体表面电位分析仪测量界面聚合前后膜的表面电位变化,pH 值的测试范围为 3~10。为评估对 PES 膜和 CEPA-PES 膜的纯水通量变化,利用错流过滤装置进行测试。在 0.15 MPa 下预压 30 min,待稳定后,在 0.10 MPa 下进行纯水通量测试。纯水通量计算公式为^[18]:

$$F = \frac{V}{A \times \Delta t} \quad (1)$$

式中: F 为纯水通量($L/(m^2 \cdot h)$); V 为透过水的体积(L); A 为测试有效膜面积(m^2); Δt 为测试时间(h)。

1.4 CEPA-PES 膜分离性能测试实验

为了探究 CEPA-PES 膜的分离性能,采用如图 2 所示的扩散分离膜组件进行实验。固定 CEPA-PES 膜于扩散池中央,向原料侧加入 30 mL 盐溶液,向渗透侧加入 30 mL 超纯水。每 2 h 收集两侧样品,使用电感耦合等离子体光发射光谱仪(ICP-OES)检测原料侧和渗透侧中离子浓度。

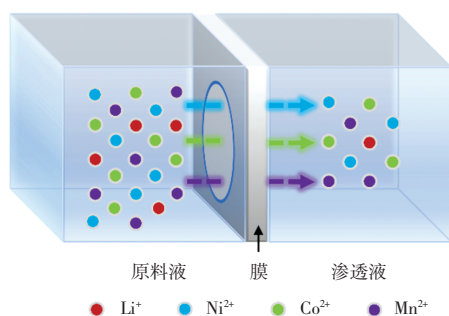


图 2 扩散分离装置和分离机理

Fig.2 Diffusion separation device and separation mechanism

离子通量的计算公式为^[24]:

$$J = \frac{V \cdot C_t}{A t} \quad (2)$$

式中: J 为离子通量($mol/(m^2 \cdot h)$); V 为渗透液的体积(L); C_t 为 t 时渗透液中离子的摩尔浓度(mol/L); A 为膜的有效膜面积(m^2); t 表示取样时间(h)。各离子扩散系数 $D(m^2/s)$ 的计算公式为:

$$\ln\left(\frac{C_0 - 2C_t}{C_0}\right) = -\frac{2AD}{VL}t \quad (3)$$

式中: C_0 为原料液中离子的初始浓度(mol/L); L 为膜样品厚度(m); t 为扩散时间(s)。此外, M^{2+}/Li^+ 选择分离因子公式为:

$$S = \frac{C_{M^{2+},p}/C_{Li^+,p}}{C_{M^{2+},f}/C_{Li^+,f}} \quad (4)$$

式中: $C_{M^{2+},p}$ 和 $C_{Li^+,p}$ 分别指渗透液中 M^{2+} (Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Mn^{2+})和 Li^+ 的离子浓度; $C_{M^{2+},f}$ 和 $C_{Li^+,f}$ 分别指原料液中 M^{2+} (Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Mn^{2+})和 Li^+ 的离子初始浓度。

2 结果与讨论

2.1 CEPA-PES 膜化学结构表征

利用 ATR-FTIR 分析了界面聚合前 PES 基膜和界面聚合后 CEPA-PES 膜表面化学官能团变化,结果如图 3 所示。

由图 3 中 PES 基膜的红外光谱图可见, $1\ 072.2\ cm^{-1}$

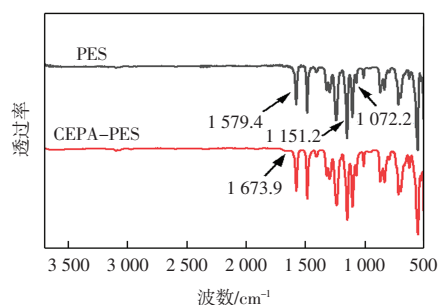


图 3 界面聚合前后膜的 ATR-FTIR

Fig.3 ATR-FTIR spectra of membranes before and after interfacial polymerization

处为醚键($-C-O-C$)的特征峰, $1\ 151.2\ cm^{-1}$ 处为砒基($-SO_2$)的伸缩振动峰, $1\ 579.4\ cm^{-1}$ 处为苯环的骨架振动峰。与 PES 基膜相比,CEPA-PES 膜在 $1\ 673.9\ cm^{-1}$ 处出现一个新的振动峰,这一新峰的出现归因于酰胺($-C=O$)键的生成,它是由 CEPA-PES 膜表面的 DAB14C4 和 TMC 之间发生界面聚合所产生的。这表明由 DAB14C4 和 TMC 生成的 PA 层成功覆盖在基膜表面。

2.2 CEPA-PES 膜表面元素表征

界面聚合前后膜表面化学元素变化如图 4 所示。

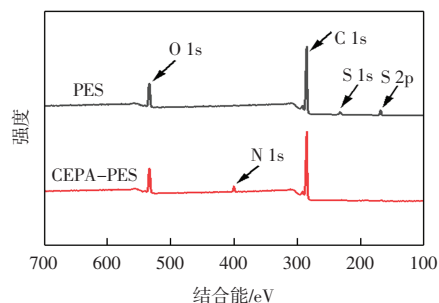


图 4 界面聚合前后膜的 XPS

Fig.4 XPS survey of membranes before and after interfacial polymerization

由图 4 可以看出,PES 基膜在 169.0、233.0、285.0 和 533.0 eV 处可观察到 S 2p、S 1s、C 1s 和 O 1s 的发射峰。与 PES 膜相比,CEPA-PES 膜在 400.8 eV 的位置出现了 N 1s 发射峰,这一结果证实 N 元素已成功引入 PES 膜的表面。此外,CEPA-PES 中的 S 2p、S 1s 峰消失,这反映了在界面聚合后,PES 膜表面被 PA 层所完全覆盖。

2.3 CEPA-PES 膜表面形貌表征

采用 SEM 进一步对 PES 膜界面聚合前后的表面和断面形貌进行表征,结果如图 5 所示。

通过对比图 5 中 PES 膜和 CEPA-PES 膜表面和断面形貌可以发现,与 PES 膜相比,CEPA-PES 膜表

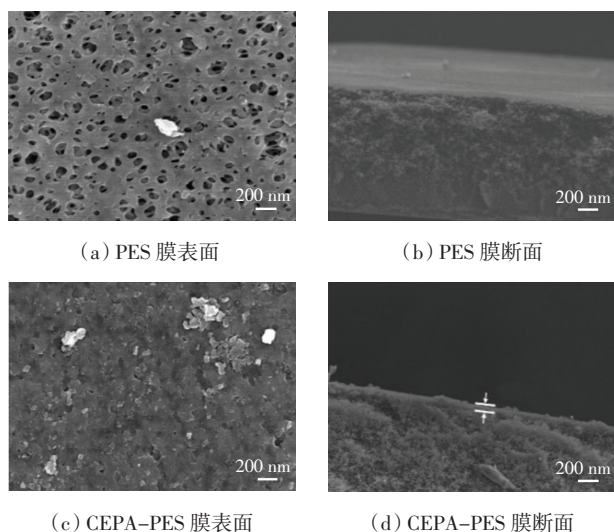


图 5 界面聚合前后膜的 SEM 图

Fig.5 SEM images of membranes before and after interfacial polymerization

面并未出现大孔结构,而是出现结节状结构。这表明冠醚界面聚合层将 PES 膜表面的大孔所覆盖。此外,从图 5(b)、图 5(d)可知,PES 膜和 CEPA-PES 膜的断面主体均为蜂窝状孔结构。其中,CEPA-PES 膜上表面出现了厚度约为 125 nm 的分离层,在 PES 膜的断面图中并未观察到这一分离层。这也进一步证明冠醚界面聚合层成功覆盖在基膜表面。

2.4 CEPA-PES 膜纯水通量表征

图 6 为界面聚合前后 PES 膜和 CEPA-PES 膜的纯水通量变化。

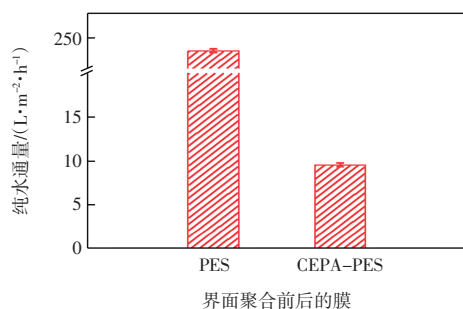


图 6 界面聚合前后膜的纯水通量

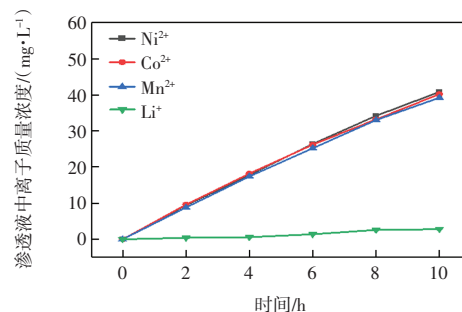
Fig.6 Pure water flux of membrane before and after interfacial polymerization

由图 6 可以看出,PES 基膜(即聚合前)的纯水通量高达 229.0 L/(m²·h),展现出良好的渗透性能。然而,经过 DAB14C4 与 TMC 的界面聚合之后,CEPA-PES 膜的纯水通量急下降,下降至 9.5 L/(m²·h)。这表明,PES 膜表面形成了聚酰胺(PA)致密层。PA 层阻挡水分子的通过,导致 CEPA-PES 膜纯水通量大幅降低。这也进一步证实 PA 层的成功覆盖。

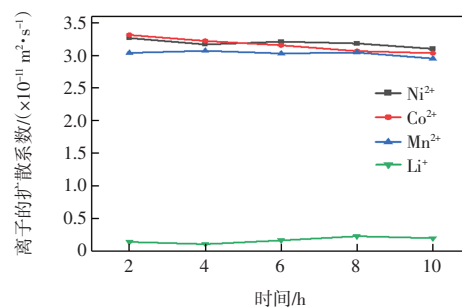
2.5 CEPA-PES 膜扩散分离性能

2.5.1 CEPA-PES 膜对单盐溶液的扩散性能

探究 Li₂SO₄、NiSO₄、CoSO₄ 和 MnSO₄ 单独存在时 CEPA-PES 膜的离子跨膜扩散性能,扩散前原料侧各单盐金属离子质量浓度均固定为 400 mg/L,渗透侧离子浓度变化和离子扩散通量随时间的变化如图 7 所示。



(a) 渗透侧离子浓度



(b) 扩散系数

图 7 CEPA-PES 膜对不同离子的扩散性能

Fig.7 Diffusion performance of CEPA-PES membranes for different ions

由图 7(a)可以看出,当原料侧金属离子质量浓度均为 400 mg/L 时,随着扩散时间的延长,渗透液中二价离子(Ni²⁺、Co²⁺和 Mn²⁺)浓度呈线性增长。10 h 后,渗透液中 Ni²⁺、Co²⁺和 Mn²⁺的离子质量浓度分别为 40.8、40.2 和 39.2 mg/L。然而,渗透液中 Li⁺离子浓度增长缓慢,经 10 h 扩散,C_{Li⁺}仅增加至 2.8 mg/L。这是因为 CEPA-PES 膜表面的 DAB14C4 对 Li⁺具有强络合作用,会限制 Li⁺离子跨膜运输。相反,二价离子作为非碱金属阳离子,受到冠醚的“限制”作用相对较小,使得它们的离子浓度在渗透侧呈现线性增长。

由图 7(b)可以看出,当原料侧金属离子质量浓度均为 400 mg/L 时,在所研究的时间范围内,Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺和 Li⁺的扩散系数随时间的增加变化不大。扩散 10 h 后,D_{Ni²⁺}、D_{Co²⁺}、D_{Mn²⁺}和 D_{Li⁺}分别为 3.1 × 10⁻¹¹、3.0 × 10⁻¹¹、2.9 × 10⁻¹¹ 和 0.2 × 10⁻¹¹ m²/s。上述结果表明,二价离子 Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺的扩散系数远大于 Li⁺,高一个数量级。这是由于 CEPA-PES 膜的分离层中 DAB14C4 对

Li⁺具有强络合作用,延缓了 Li⁺进入到渗透液中,而二价离子在较弱“限制”作用下快速进入到渗透液中。因此,二价离子与 Li⁺之间能够有良好的分离效果。

2.5.2 CEPA-PES 膜对模拟浸取液离子的扩散分离性能

本文进一步探究了 CEPA-PES 膜对模拟浸取液的分离性能。扩散池原料侧为 Li₂SO₄、NiSO₄、CoSO₄ 和 MnSO₄ 的混合溶液,参考实际废旧锂电池浸取液体系中离子浓度,设定 Li⁺、Ni²⁺、Co²⁺和 Mn²⁺的离子质量浓度分别为 400、600、600 和 600 mg/L。渗透侧离子浓度变化和不同二价离子与锂离子的分离因子如图 8 所示。

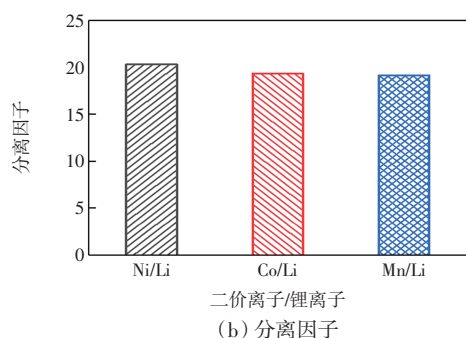
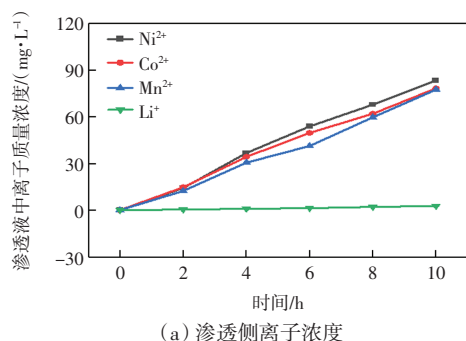


图 8 CEPA-PES 膜对模拟浸取液的扩散分离性能

Fig.8 Diffusion separation performance of CEPA-PES membrane for simulated leachate

由图 8(a)可以看出,在分离模拟浸取液时,随着扩散时间的延长,渗透液中二价离子(Ni²⁺、Co²⁺和 Mn²⁺)浓度也呈线性增加。10 h 后,渗透液中 Ni²⁺、Co²⁺和 Mn²⁺的离子质量浓度分别为 83.2、78.2 和 77.4 mg/L。然而,渗透液中 Li⁺离子浓度增长缓慢,经 10 h 扩散, C_{Li} 仅增加至 2.7 mg/L。这进一步验证 CEPA-PES 膜表面的 DAB14C4 络合 Li⁺限制了其进入渗透液,而二价离子在弱“限制”作用下快速进入到渗透液中。由图 8(b)可以看出,CEPA-PES 膜对不同二价离子与锂离子的分离因子 S_{Ni²⁺,Li⁺} 为 20.2, S_{Co²⁺,Li⁺} 为 19.3 以及 S_{Mn²⁺,Li⁺} 为 19.1,表明 CEPA-PES 膜能够实现 Li⁺与二价离子的选择性分离。

表 1 列出了相同浓度下各离子以单盐形式存在和混合存在时的扩散系数。

表 1 相同浓度下各离子在不同存在形式下的扩散系数

Tab.1 Diffusion coefficients of each ion in different forms of existence at the same concentration

离子及其质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Li ⁺
	600	600	600	400
D _{单盐} (m ² ·s ⁻¹)	4.2×10 ⁻¹¹	4.1×10 ⁻¹¹	3.9×10 ⁻¹¹	0.2×10 ⁻¹¹
D _{混盐} (m ² ·s ⁻¹)	4.3×10 ⁻¹¹	4.1×10 ⁻¹¹	4.0×10 ⁻¹¹	0.2×10 ⁻¹¹

由表 1 中可看出,当 Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺和 Li⁺混合共存时,各离子的扩散系数与其作为单盐存在时的扩散系数接近,表明各离子共存时并不影响其在 CEPA-PES 膜上的跨膜传质过程。即在混合离子体系中,与 Li⁺离子相比, Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺离子能较快地跨膜传输。这是由于 Li⁺与膜表面的 DAB14C4 存在强络合作用,其跨膜传输受到抑制,因此 Li⁺的扩散系数较低。

2.5.3 CEPA-PES 膜的重复使用性能

CEPA-PES 膜的重复使用性对其实际应用具有重要意义。为此,进行 5 次扩散-清洗过程,其中,扩散 10 h,清洗 2 h,清洗溶液为浓度 0.1 mol/L 的盐酸。经过 5 次扩散实验后,渗透液中各离子浓度变化如图 9 所示。

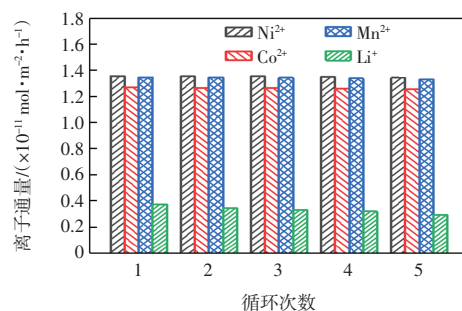


图 9 CEPA-PES 膜重复使用性能

Fig.9 Reusability of CEPA-PES membrane

由图 9 可以看出,CEPA-PES 膜经 5 次重复使用后, Ni²⁺、Co²⁺和 Mn²⁺的离子通量分别从 1.4 × 10⁻²、1.3 × 10⁻² 和 1.4 × 10⁻² mol/(m²·h) 降低至 1.3 × 10⁻²、1.2 × 10⁻² 和 1.3 × 10⁻² mol/(m²·h), 降幅分别为 7.1%、7.7% 和 7.1%。即经 5 次重复使用后,CEPA-PES 膜对 Ni²⁺、Co²⁺和 Mn²⁺离子通量均保持在初次使用时的 92% 以上。而 J_{Li} 从 0.4 × 10⁻² mol/(m²·h) 降低至 0.3 × 10⁻² mol/(m²·h), 降幅为 25.0%。Li⁺扩散通量的降低有利于进一步提升其与二价离子的分离性能。上述结果证实含冠醚聚酰胺膜具有优异的再生性能和重复使用性能。

3 结论

本文以二氨基二苯并-14-冠-4(DAB14C4)为单

体,与均苯三甲酰氯(TMC)在 PES 基膜上界面聚合,制备含冠醚基团的聚酰胺(CEPA-PES)膜,并应用于浸取液中 Li^+ 与 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 的分离。结果表明:

(1) 本文成功制备了冠醚聚酰胺膜,PA 层成功覆盖在基膜表面,且纯水通量降低至 $9.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

(2) 原料液中二价离子(Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Mn^{2+})单独存在时,CEPA-PES 膜对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 的离子扩散系数明显高于对 Li^+ 的扩散系数,原料侧金属离子质量浓度均为 400 mg/L 时, $D_{\text{Ni}^{2+}}$ 、 $D_{\text{Co}^{2+}}$ 、 $D_{\text{Mn}^{2+}}$ 和 D_{Li^+} 分别为 3.1×10^{-11} 、 3.0×10^{-11} 、 2.9×10^{-11} 和 $0.2 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 。

(3) Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Li^+ 离子共存对各自离子的扩散没有明显影响,二价 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 离子的扩散系数仍显著高于 Li^+ 离子的扩散系数,CEPA-PES 膜对 $\text{Ni}^{2+}/\text{Li}^+$ 、 $\text{Co}^{2+}/\text{Li}^+$ 和 $\text{Mn}^{2+}/\text{Li}^+$ 的分离因子分别为 20.2、19.3 和 19.1。

(4) 经 5 次重复使用后,CEPA-PES 膜对 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 离子通量均保持在初次使用时的 92% 以上,而 J_{Li^+} 从 $0.4 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降低至 $0.3 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,表明含冠醚聚酰胺膜具有优异的再生性能和重复使用性能。

参考文献:

- [1] HU Q, ZHONG H, CAO Z F. High-efficiency leaching of Li and Ni from spent lithium-ion batteries based on sodium persulfate[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 325: 124653.
- [2] WANG Q, DIAZ ALDANA L A, DUFEK E J, et al. Electrification and decarbonization of spent Li-ion batteries purification by using an electrochemical membrane reactor[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 307: 122828.
- [3] JIANG S Q, GAO Q, LI X G, et al. Sustainable approach to achieve overall leaching of Li and Co in spent lithium-ion batteries without liberation by overall pyrolysis[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 324: 124601.
- [4] YUAN X, JIANG T, TAY C Y, et al. Magnetization roasting combined with multi-stage extraction for selective recovery of lithium from spent lithium-ion batteries[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 338: 126349.
- [5] 沈棒, 顾卫星, 袁海平, 等. 废旧三元锂离子电池浸出及纯化技术研究进展[J]. 环境科学与技术, 2018, 41(2): 114-121.
- [6] SHEN B, GU W X, YUAN H P, et al. A review on leaching and purification technologies of spent ternary Li-ion batteries[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 41(2): 114-121 (in Chinese).
- [6] JAFARI M, SHAFARIE S Z, ABDOLLAHI H, et al. Green recycling of spent Li-ion batteries by deep eutectic solvents (DESs): Leaching mechanism and effect of ternary DES[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6): 109014.
- [7] ZHANG K F, LIANG H L, ZHONG X C, et al. Recovery of metals from sulfate leach solutions of spent ternary lithium-ion batteries by precipitation with phosphate and solvent extraction with P507[J]. Hydrometallurgy, 2022, 210: 105861.
- [8] CHEN X P, ZHOU T, KONG J R, et al. Separation and recovery of metal values from leach liquor of waste lithium nickel cobalt manganese oxide based cathodes[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 141: 76-83.
- [9] PRANOLO Y, ZHANG W, CHENG C Y. Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system[J]. Hydrometallurgy, 2010, 102(1/2/3/4): 37-42.
- [10] PURNOMO C W, KESUMA E P, PERDANA I, et al. Lithium recovery from spent Li-ion batteries using coconut shell activated carbon[J]. Waste Management, 2018, 79: 454-461.
- [11] HUANG Y F, HAN G H, LIU J T, et al. A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process[J]. Journal of Power Sources, 2016, 325: 555-564.
- [12] GAO S L, QIN Z X, WANG B F, et al. Lithium recovery from the spent lithium-ion batteries by commercial acid-resistant nanofiltration membranes: A comparative study[J]. Desalination, 2024, 572: 117142.
- [13] SONOC A C, JESWIET J, MURAYAMA N, et al. A study of the application of Donnan dialysis to the recycling of lithium ion batteries[J]. Hydrometallurgy, 2018, 175: 133-143.
- [14] IIZUKA A, YAMASHITA Y, NAGASAWA H, et al. Separation of lithium and cobalt from waste lithium-ion batteries via bipolar membrane electrodialysis coupled with chelation[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 113: 33-41.
- [15] 严峰, 杨博然, 刘耀龙, 等. 响应面法优化单氮杂苯并 15-冠-5 接枝聚砜[J]. 天津工业大学学报, 2017, 36(6): 54-59.
- [16] YAN F, YANG B R, LIU Y L, et al. Experimental optimization of polysulfone-graft-mono azabenz-15-crown-5 ether polymers by response surface methodology[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2017, 36(6): 54-59 (in Chinese).
- [16] KAZEMABAD M, VERLIEFDE A, CORNELISSEN E R, et al. Crown ether containing polyelectrolyte multilayer membranes for lithium recovery[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 595: 117432.
- [17] COROABA A, AL-MATARNEH C, VASILIU T, et al. Revealing the supramolecular interactions of the bis (azopyrenyl)

- dibenzo-18-crown-6-ether system[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 374: 121298.
- [18] 严峰,冯明娜,郭宗华,等.冠醚交联聚砜膜的制备及其锂镁分离性能[J].*天津工业大学学报*, 2023, 42(2): 13-21.
YAN F, FENG M N, GUO Z H, et al. Preparation of crown ether crosslinked polysulfone membrane and its separation performance of $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ [J]. *Journal of Tiangong University*, 2023, 42(2): 13-21 (in Chinese).
- [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] 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).
- [21] ALI M, AHMED I, RAMIREZ P, et al. Lithium ion recognition with nanofluidic diodes through host-guest complexation in confined geometries[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(11): 6820-6826.
- [22] ZHU W B, JIA Y Z, SUN J H, et al. Lithium isotope separation using 4'-acetylbenzo-15-crown-5 and 1-butyl-3-methylimidazolium bis [(trifluoromethyl) sulfonyl] imide in the synergistic extraction system[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 299: 112239.
- [23] 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.
- [24] DONG Y, LIU Y H, LI H, et al. Crown ether-based Tröger's base membranes for efficient $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 665: 121113.
- 本文引文格式:
王明霞,郭宗华,刘澍阳,等.冠醚聚酰胺膜的制备及其对电池浸取液的离子分离性能[J].*天津工业大学学报*, 2025, 44(5): 23-29.
WANG M X, GUO Z H, LIU S Y, et al. Preparation of crown ether polyamide membranes and their performance for ion separation from battery leachate[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(5): 23-29(in Chinese).
- (责任编辑:程晓英)

(上接第 22 页)

- nology & Biotechnology, 2004, 79(3): 209-218.
- [24] 蒋永清.基于微胶囊相变的低温作业防护材料研究[D].哈尔滨:哈尔滨理工大学,2023.
JIANG Y Q. Study on protective materials for low temperature operation based on microcapsule phase change[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2023 (in Chinese).
- [25] 王建平,褚梦君,张雅婷,等.十八酸对正十八烷微胶囊的过冷行为及性能的影响[J].*天津工业大学学报*, 2021, 40(1): 1-5.
WANG J P, CHU M J, ZHANG Y T, et al. Effect of stearic acid on supercooling behavior and properties of n-octadecane microcapsules[J]. *Journal of Tiangong University*, 2021, 40(1): 1-5(in Chinese).
- 本文引文格式:
王建平,王喜睿,王学晨,等.基于 PTFE 膜乳化技术的粒径可控相变微胶囊的制备[J].*天津工业大学学报*, 2025, 44(5): 16-22, 29.
WANG J P, WANG X R, WANG X C, et al. Preparation of particle size-controlled phase change microcapsules based on PTFE membranes emulsification technology[J]. *Journal of Tiangong University*, 2025, 44(5): 16-22, 29(in Chinese).
- (责任编辑:程晓英)