

• 综述 •

盐湖提锂纳滤膜研究进展

李嘉鹏, 彭华文, 赵强*

(华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074)

摘要: 锂是我国发展新能源等产业的关键资源, 进口依赖度大。盐湖提锂是应对锂短缺问题的重要途径, 然而盐湖中高浓度的伴生镁离子给高效提锂带来挑战。纳滤膜可通过孔径筛分和电荷排斥效应的协同, 有效分离镁锂离子, 在盐湖提锂中扮演着重要的角色。本文从纳滤膜结构(孔径、电荷、厚度)调控出发, 介绍了新单体设计、表面改性、共混掺杂、底膜改性等膜结构调控策略, 阐述了膜结构与镁锂分离性能的构效关系, 总结了不同制膜方法在镁锂分离过程中的优劣, 展望了新型镁锂分离纳滤膜的研究方向。

关键词: 盐湖提锂; 纳滤膜; 界面聚合; 表面改性; 电解质

Advancements in Nanofiltration Membrane Technology for Lithium Extraction from Salt Lakes

LI Jia-peng, PENG Hua-wen, ZHAO Qiang*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Lithium is a crucial resource for the development of new energy industries in our country, which heavily relies on imports. The extraction of lithium from salt lakes presents an important solution to address the shortage of this valuable element. However, the high concentration of magnesium ions associated with salt lakes poses significant challenges to efficient lithium extraction. Nanofiltration membranes can effectively separate magnesium-lithium ions through pore size screening and charge repulsion synergies, thereby playing an increasingly vital role. Based on the regulation of membrane structure, including pore size, charge, and thickness, this article introduces various strategies for regulating membrane structure such as surface modification, nano doping, and new interfacial polymerization processes. The relationship between membrane structure and separation performance in Mg/L is also discussed. Additionally, the advantages and disadvantages of different methods for preparing membranes in the separation process of Mg/Li are summarized.

Keywords: Salt lake lithium extraction; Nanofiltration membrane; Interfacial polymerization; Surface modification; Electrolyte

1 简介

锂是一种重要的战略性资源, 具有电化学活性高、比热容大、氧化还原电位高等性质^[1,2], 应用于制药^[3,4]、电池^[1,5]、润滑^[6,7]、火箭推进^[8]、有机

合成^[9,10]等领域。随着我国“双碳”战略的实施, 新能源产业迅猛发展, 锂消耗量剧增。到 2025 年, 我国碳酸锂年消耗量将达到 900 万吨, 占全球锂消耗量的 40%^[11,12]。目前, 我国近 70% 的锂依赖进口, 存在严重的“卡脖子”风险, 迫切 need 提高我

收稿: 2023-06-25; 修回: 2023-07-25

* 通讯联系人: 赵强, 男, 教授。E-mail: zhaq@hust.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.11.009

国自主锂资源开发提取能力与效率^[12~14]。我国 80% 的锂资源分布在盐湖卤水中, 锂含量低 (100~1200 ppm), 但同时含有大量的伴生镁离子。相比南美、智利等低镁锂比盐湖 (镁锂比 < 6), 我国大部分盐湖 (如东台吉乃尔、一里坪) 镁锂比在 40~2000, 锂品位低。镁锂离子化学性质相似, 水合半径相近 (镁: 4.2 Å, 锂: 3.8 Å), 给盐湖提锂带来巨大的困难^[15,16]。

目前, 盐湖提锂技术主要包括沉淀法^[17,18]、萃取法^[19,20]、吸附法^[21,22]、纳滤法^[23~25]、电化学法^[26,27]等。纳滤是一种压力驱动膜分离技术, 具有环保、高效、可连续等优点, 在盐湖提锂中发挥着越来越重要的作用。纳滤膜是通常包含活性层与支撑底膜的薄层复合膜, 其中起到镁锂分离作用的活性层主要是通过溶解在水相中胺单体与溶解在正己烷中的酰氯单体界面聚合来制备。活性层的孔径、电荷、交联度、厚度、亲水性等性质直接影响着镁锂分离的渗透通量和选择性。基于 Donnan 排斥理论, 带正电荷的膜表面能够形成高表面势垒, 从而有效地阻止阳离子靠近膜。基于库仑定律, 正电纳滤膜对二价 Mg^{2+} 的排斥作用强于一价 Li^+ 的排斥作用。通过纳滤膜孔径筛分和电荷排斥协同作用, 使用正电纳滤膜可以实现更优异的镁锂分离性能^[28,29]。然而, 大多数商品化纳滤膜为负电性, 对 Mg^{2+} 离子的截留能力较弱, 镁锂分离性能欠佳^[30]。带正电纳滤膜通常由富含氨基的水相单体制备, 但它们通常具有高交联密度和低渗透性^[31,32]。因此, 高渗透性和高截留率的权衡优化仍然是正电纳滤膜面临的挑战。如表 1 所示, 高性能镁锂分离纳滤膜的制备和结构调控的研究日益增多。本文从纳滤膜结构调控策略出发, 综述了近年来新型镁锂分离纳滤膜的制备与结构调控方法, 阐明了膜结构与镁锂分离性能的构效关系, 并对未来研究方向进行了讨论。

2 新界面聚合单体的设计

单体的化学结构直接影响着纳滤膜的镁锂分离性能, 大部分商品化纳滤膜是由哌嗪 (PIP) 和 1, 3, 5-苯三甲酰氯 (TMC) 通过界面聚合制备, 其膜表面由于酰氯的水解呈现为负电性, 不利于镁锂离子的选择性分离, 镁锂选择性较低 (3~6)。因此, 在制备荷正电纳滤膜的过程中, 通常会选择富含氨基或季铵的分子作为水相单体, 以抵消酰氯水解所产生的负电荷, 制备表面带正电荷的聚酰

胺纳滤膜。其中, 氨基质子化可形成带有正电荷的 $-NH_3^+$, 而季铵氮原子则可以提供永久正电荷。

Xu 等^[31]选用超支化聚乙烯亚胺 (PEI) 为水相分子, 通过与 TMC 界面聚合制得荷正电纳滤膜。该膜等电点可达 9.3, 表现为正电性。在分离镁锂比为 20 的混合液时, 镁锂选择性 ($S_{Mg, Li}$) 达到 15。Li 等^[32]选用 1, 4-双 (3-氨基丙基) 哌嗪 (DAPP) 作为水相单体, TMC 作为有机相单体, 在聚丙烯腈支撑膜上界面聚合制备了带正电荷的中空纤维纳滤膜 (图 1a)。当对镁锂比为 20 的镁锂混合液分离时, 透过液镁锂比降至 7.7。

近年来, 研究者尝试将季铵盐等强电解质直接作为水相单体进行界面聚合, 增强单体正电性的同时降低其在油水界面处的扩散速率, 使最终成膜厚度更薄、内部结构更加疏松。Ni 等^[33]合成了氨基功能化的聚离子液体 (PIL- NH_2), 该聚合物含有大量的季铵咪唑基团, 与 TMC 进行界面聚合, 得到了约为 50 nm 厚度的正电聚酰胺膜 (图 1b)。PIL- NH_2 -TMC 膜的平均孔径为 5.4 Å, 约为 PEI-TMC 膜 (2.5 Å) 的 2 倍, 这使得该膜渗透通量是 PEI-TMC 膜的 3 倍, 同时, PIL- NH_2 -TMC 膜 Zeta 电位在 pH < 9 时均高于 PEI-TMC 膜, 证实其膜表面具有更强的正电性。过滤镁锂混合料液后, Mg^{2+}/Li^+ 质量比值可以从 100 降低到 10。

直接界面聚合具备工艺简便、成本低廉的优势, 可工业放大性较好。与多氨基中性分子相比, 带有永久电荷的阳离子单体直接界面聚合制备的正电纳滤膜将具有更优异的分离性能。然而, 阳离子单体在油相中的扩散速度较慢, 在油水界面和 TMC 界面聚合时容易产生缺陷, 目前少有可直接通过界面聚合成膜的阳离子强电解质单体。需要进一步明确阳离子型单体的设计原则, 从而设计出更加高效低廉且更容易直接成膜的单体, 降低制膜成本。

3 纳滤膜表面改性

表面改性是一种常见的调控膜微结构策略, 通过在初生层 (如 PEI-TMC, PIP-TMC 膜) 表面接枝功能性分子, 可实现对膜电荷、孔隙率、亲水性的调控, 增强膜的镁锂分离性能。按照改性分子种类的不同, 可分为弱电解质分子和强电解质分子。

表 1 镁锂分离性能汇总

Table 1 Summary of separation properties of magnesium lithium

设计策略	料液浓度 (ppm)	进料液 镁锂比	渗透率 (L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	镁锂 选择性	参考 文献
新单体设计	DAPP-TMC	—	2.50	2.59	[31]
	PEI-TMC	2000	20	5.03	[32]
	PIL-NH ₂ -TMC	1000	100	11.67	[33]
表面改性	PIP-TMC-PEI(乙醇溶液)	2000	150	8.33	[34]
	PIP-TMC-PEI(碳化二亚胺)	1000	20	11.10	[35]
	PEI-TMC-DETA	—	—	2.88	[36]
	PEI-TMC-DAIB	2550	50	22.00	[37]
	PEI-TMC-QTHIM	2000	50	32.50	[38]
	PEI-TMC-HMTAB	2000	20	17.17	[39]
	PEI-TMC-QBPD	2000	50	16.10	[40]
	PEI-TMC-QEDTP	2000	120	18.82	[41]
	PEI-TMC-SOH	2000	103	26.40	[42]
	PEI-TMC-DABIL	10500	20	16.90	[43]
	PEI-TMC-TQAIL	10500	20	22.24	[44]
	PEI-TMC-DHTAB	2000	20	6.00	[45]
共混掺杂	PEI(15C5)-TMC	2000	50	8.00	[47]
	PEI(Cyclen)-TMC	2000	20	14.00	[48]
	PIP(HACC)-TMC	2000	13.9	15.70	[49]
	PIP(NH ₂ -POSS)-TMC			43.4	[50]
	PEI(EDTS)-TMC	2100	20	6.20	[51]
	PEI(PIP-MWCNTs)-TMC	2000	21.4	8.50	[52]
	PEI(MWCNTs-COOK)-TMC	2000	20	12.23	[55]
	PEI(GQDs-NH ₂)-TMC	2000	20	11.93	[59]
	(CQDs-NH ₂)-TMC	2000	20	11.60	[60]
	BAPP(BHC-CN)-TMC	2000	73	5.60	[61]
	PEI/LDH-GA	1000	9	8.50	[63]
底膜改性	UF(UiO-66-NH ₂)-PIP-TMC	5500	10	5.64	[67]
	UF(MWCNTs-COOK)-PEI-TMC	2000	20	11.45	[69]
	UF(CNC-COOH)-PEI-TMC	2000	30	4.17	[70]
	UF(GO)-PEI-TMC	2000	20	11.15	[71]
其他策略	RIP	2000	20	11.45	[72]
	GLIP	2100	20	4.30	[73]
	MPD(Cu ²⁺)-(GA)	2000	23	16.20	[74]
	电纳滤	2000	20	15.00	[75]
	PAH/DA/PSS	—	35	21.9	[76]

3.1 弱电解质分子表面改性

中性分子中不带有永久电荷,因此增强膜表面正电性的方法主要是通过表面接枝氨基来实

现。界面聚合过程中,新制的聚酰胺(PA)层会阻止水相单体扩散到有机相中与 TMC 反应,从而在膜表面残留大量未反应的—COCl。这些—COCl

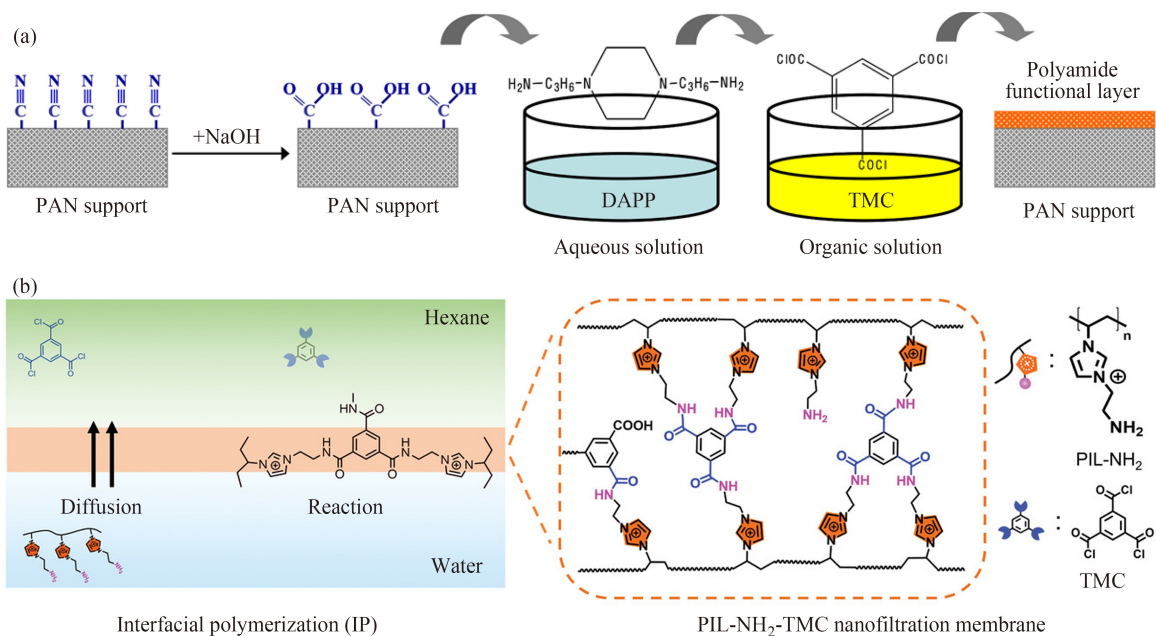


图 1 (a) DAPP 与 TMC 界面聚合示意图^[32] (2015 Elsevier 版权许可); (b) PIL-NH₂ 与 TMC 界面聚合示意图^[33] (2022 Wiley Online Library 版权许可)

Figure 1 Schematic diagram of interfacial polymerization between (a) DAPP with TMC (Reprinted with permission from Ref. [32]; Copyright 2015 Elsevier); (b) Schematic diagram of interfacial polymerization between PIL-NH₂ with TMC (Reprinted with permission from Ref. [33]; Copyright 2022 Wiley Online Library)

可以与—NH₂ 继续进行缩合反应,基于这一原理可以将改性化学物质通过酰胺键锚定在 PA 膜表面。

Lu 等^[34]将 PEI 的乙醇溶液倾倒在新生 PIP-TMC 膜表面进行二次界面聚合(图 2a),使用乙醇作为 PEI 溶液避免了一COCl 的过多水解,实现高胺基接枝度,膜表面由负电转变为正电。除了增加 Donnan 排斥外,与 PEI 的二次界面反应提高了活性层的致密性,由于 Mg²⁺ 的水合离子半径 (4.2 Å) 大于 Li (3.8 Å),最终 S_{Mg,Li} 达到 12.37 (进料液 Mg²⁺/Li⁺ 质量比为 150)。

相较于—COCl, PIP-TMC 上残留的—COOH 基团数量更多,可以为 PEI 提供更多的接枝位点。Zhao 等^[35]使用碳化二亚胺诱导剂将 PIP-TMC 膜中的一COOH 转化为可以与—NH₂ 反应的 N-羟基琥珀酰亚胺酯,之后将 PEI 接枝到 PA 膜的—COOH 上,制备出更高接枝率的正电双层纳滤膜,在 pH=6.4 时该纳滤膜的 Zeta 电位由原本的 -19.1 mV 增加到 18.1 mV。该膜对 MgCl₂ 的截留率为 98.5%,对 LiCl 的截留率为 46.2%,S_{Mg,Li} 高达 33.4。

Li 等^[36]提出了一种膨胀-包埋-收缩的改性策

略同时调控膜表面电荷与膜内部结构。在该研究中,所选用的改性分子为分子尺寸较小的二亚乙基三胺(DETA),更易扩散入膜内部对膜结构进行修饰。具体的策略是采用甲醇溶胀使 PA 层变得更加疏松,使其可以接枝更多的 DETA 分子从而获得更强的膜表面正电性。该膜改性后纯水通量提高了 63.6%,S_{Mg,Li} 达到 11.38,几乎是原始纳滤膜(S_{Mg,Li}=5.87)的 2 倍,实现了选择性与渗透性的同时增强。

3.2 强电解质表面改性

阳离子型强电解质单体带有永久正电荷,其在油水界面处扩散速率较低,直接与 TMC 界面聚合难以形成无缺陷活性层。现有的研究中通常使用后处理方法将强电解质分子锚定在膜表面以增强膜正电性。新制的 PA 层内部还残留有大量未反应的氨基与酰氯基团,膜结构较为疏松,此时通过“氨基与酰氯”或“羟基与酰氯”的缩合反应将改性化学物质锚定在 PA 膜表面和内部,阻止其进一步交联以保持疏松的膜结构。同时,带有氨基或羟基阳离子型强电解质可以为活性层引入更多永久正电荷,保证疏松活性层对 Mg²⁺ 的高截留率,从而克服 trade-off 效应,获得膜渗透性能与选

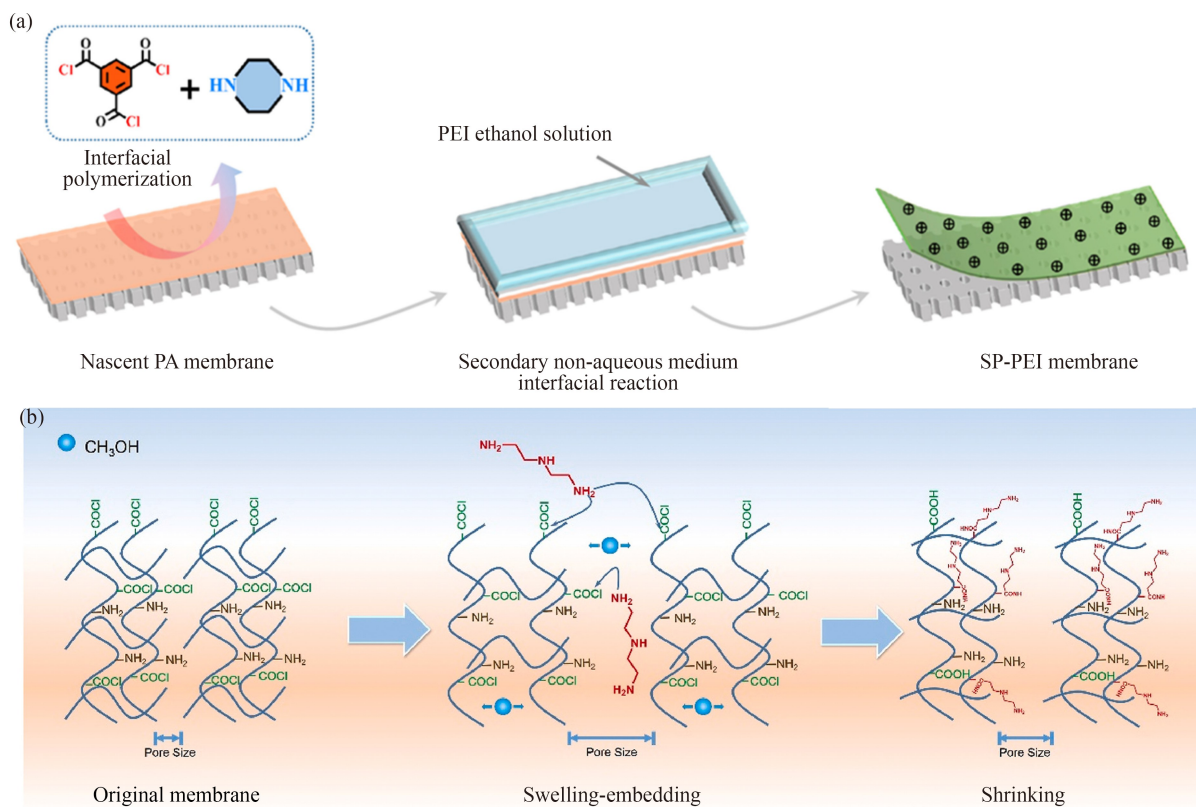


图2 弱电解质分子表面改性示意图。(a) PEI乙醇溶液对PIP-TMC膜的改性^[34](2021 Elsevier 版权许可); (b) DETA对PEI-TMC膜的改性^[36](2023 Elsevier 版权许可)

Figure 2 Schematic diagram of surface modification of weak electrolyte molecules. (a) Modification on PIP-TMC membrane with PEI ethanol solution (Reprinted with permission from Ref. [34]; Copyright 2021 Elsevier); (b) Modification on PEI-TMC membrane with DETA (Reprinted with permission from Ref. [36]; Copyright 2023 Elsevier)

择性能同时增强。

Peng等^[37]设计了二氨乙基咪唑溴化盐(DAIB)强电解质,并对PEI-TMC膜进行表面改性处理(图3a)。改性后,膜通量从 $3.9 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 提高到 $22 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 。一方面,DAIB改性促进了膜表面 -COCl 的水解,使得膜交联度下降,孔径增加从 0.3 nm 增加到 0.4 nm 。同时,由于在膜表面和内部引入了永久正电荷, $\text{pH}=7$ 时,该膜Zeta电位从 2.5 mV 增加到 12 mV ,对于 MgCl_2 截留率为 95.8% 。通过径向分布函数计算结果得出,羧基团、氨基、季铵咪唑基团周围的水分子量分别为 0.43 、 0.17 、 0.12 ,结果表明季铵咪唑基团对水分子的黏附能力最弱,这使该膜改性后膜内部对水的传质阻力下降。膜表面亲水性增加,有利于水分子铺展,这种不对称膜结构促进了水分子快速跨膜传输。该课题组还设计了季铵化四羟乙基咪唑(QTHIM)^[38]、1-(2-羟乙基)-1,3,5,7-四氮杂金刚烷(HMTAB)^[39]、季铵化联

吡啶(QBPD)^[40]、季铵化四(2-羟丙基)乙二胺(QEDTP)^[41]等强电解质分子用于表面改性PEI-TMC膜,均获得了增强的镁锂分离性能。在后续的研究中,Peng等^[42]利用季硫原子作为永久正电荷的新型阳离子型单体季硫盐(SOH)表面改性PEI-TMC膜,制备出具有高 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ 分离性能的磺化聚酰胺膜。SOH改性后膜的通量提高了 4.3 倍,并且具有良好的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ 选择性($S_{\text{Mg},\text{Li}}=11$),显示了季硫盐在镁锂膜分离领域的巨大潜力。

Soyekwo等先后设计并合成了两种含有柔性己基间隔的氨基功能化多季铵盐作为PA基质的强电解质改性剂,分别是含有两个季铵基团的阳离子型单体DABIL(图3b)^[43]和三个季铵基团的TQAIL^[44]。DABIL和TQAIL分子中的季铵基团调节膜交联度与电荷性质,赋予纳滤膜高正电荷的纳米通道,从而有助于提高对单/二价阳离子的渗透性和选择性。

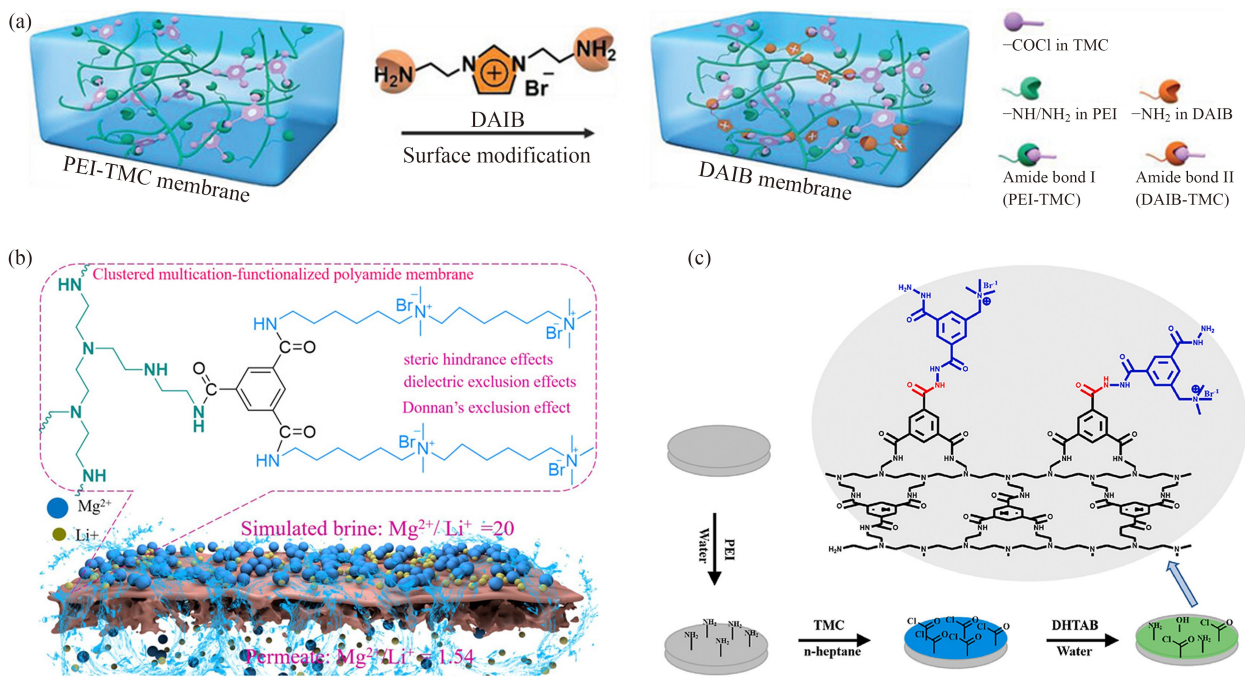


图3 不同季铵对PEI-TMC的表面改性示意图。(a) DAIB改性^[37](2021 Wiley Online Library 版权许可);(b) DABIL改性^[43](2022 American Chemical Society 版权许可);(c) 使用DHTAB改性^[45](2022 Elsevier 版权许可)

Figure 3 Schematic diagram of surface modification on PEI-TMC with different quaternary ammonium. (a) Modification with DAIB (Reprinted with permission from Ref. [37]; Copyright 2021 Wiley Online Library); (b) Modification with DABIL (Reprinted with permission from Ref. [43]; Copyright 2021 American Chemical Society); (c) Modification with DHTAB (Reprinted with permission from Ref. [45]; Copyright 2022 Elsevier)

Gu等^[45]结合季铵基团和氨基设计了新的季铵盐3,5-二甲基胍-苄基三甲基溴化铵(DHTAB)用于纳滤膜的表面改性(图3c)。DHTAB具有两个对称的—NH—NH₂,从而保证了与TMC的残余—COCl更高的反应性。季铵基团和未反应的—NH₂可以增强膜表面的正电荷。经DHTAB对PEI-TMC膜表面改性后,MgCl₂截留率为99.2%,*S*_{Mg,Li}为60.1。

表面改性可以同时提高膜表面正电性与膜结构疏松度,获得性能更加理想纳滤膜,是制备带正电荷膜的重要策略。但是相较于直接成膜,表面改性工艺流程更加复杂,通常改性时间都维持在10 min以上,还需要对工艺进一步调整,使其更加适配现有的纳滤膜生产线。

4 共混掺杂

近年来,共混掺杂被提出,通过嵌入分子或纳米粒子填料到原始膜基质中来设计混合基质膜。这些填料可以调节活性层的交联度、表面电荷、厚度和孔径等微观结构,并在膜内部形成限域传质通道以增强纳滤膜的分离性能。

4.1 小分子共混掺杂

近年来,一些研究不依赖电荷,而是利用构建Li⁺专属运输通道实现了Mg²⁺/Li⁺的选择性分离。Mg²⁺和Li⁺通常以水合离子的形式存在于水中^[16],在制备膜的实际过程中很难将膜的孔径精确地设定在其离子水合半径(3.8 Å, 4.3 Å)之间。但是Mg²⁺的水和能(约-1828 kJ·mol⁻¹)远高于Li⁺(约-515 kJ·mol⁻¹),更不易脱水。因此,可以在纳滤膜内引入带有固定孔径的材料来构建Li⁺的专属通道,使Li⁺离子部分失去水分,从而在膜上缩小体积并通过膜,Mg²⁺则因为难以脱水而被截留。

冠醚是一类由多个[—CH₂—CH₂—O—]特殊结构单元组成的大环配体分子。其中,15-冠醚-5(15C5)尺寸(0.17~0.22 nm)略大于Li⁺的脱水直径(0.16 nm)^[46],适合用于构建Li⁺的专属运输通道。Li等^[47]将15C5与PEI混合作为与TMC反应的水相单体,使用简单的界面聚合在PA活性层中构建了Li⁺运输通道(图4a)。该膜对Mg²⁺/Li⁺有良好的分离效果,在Mg²⁺/Li⁺质量比为20的混合盐溶液中,渗透率为8.0 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹,

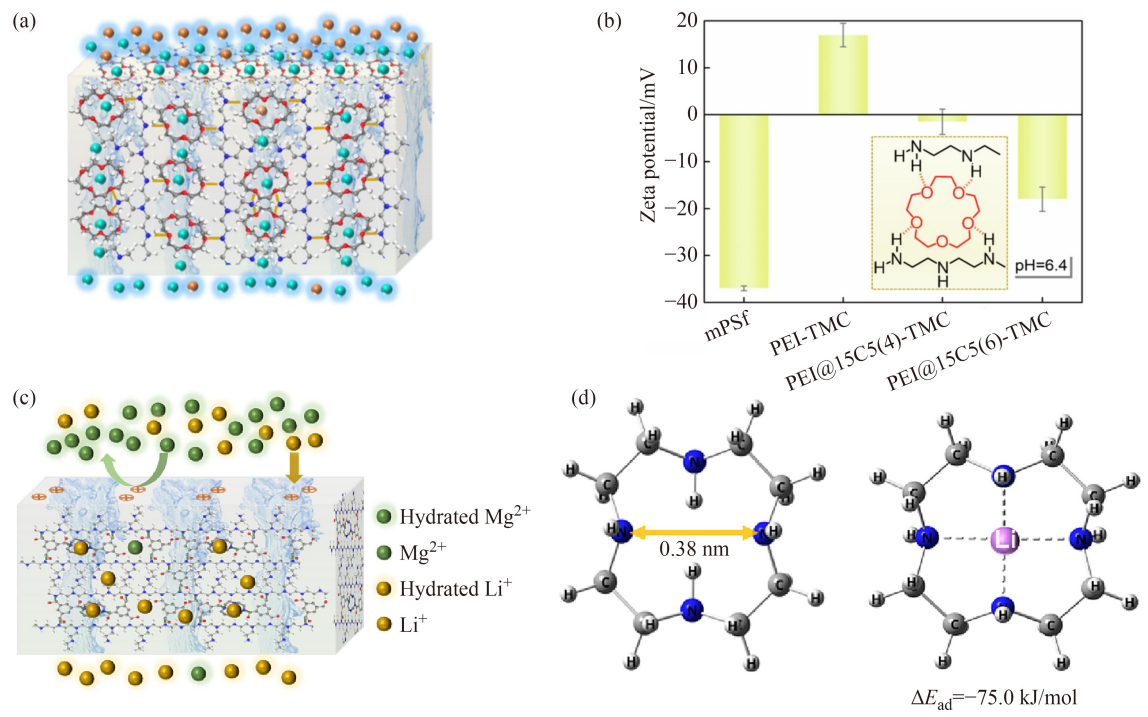


图 4 (a) 15C5 在 PEI-TMC 膜中形成 Li^+ 专用转运通道; (b) PEI (15C5)-TMC 膜 Zeta 电位结果^[47] (2022 Elsevier 版权许可); (c) Cyclen 在 PEI-TMC 膜上形成 Li^+ 专用转运通道; (d) Cyclen 和 Li^+ 络合的模拟结果^[48] (2023 Elsevier 版权许可)

Figure 4 (a) 15C5 formed Li^+ exclusive transport channel in PEI-TMC membrane; (b) Interfacial polymerization of PEI and 15C5 resulted in Zeta potential junction (Reprinted with permission from Ref. [47]; Copyright 2022 Elsevier); (c) Cyclen formed Li^+ exclusive transport channel in PEI-TMC membrane; (d) Simulation results of Cyclen and Li^+ complexation (Reprinted with permission from Ref. [48]; Copyright 2023 Elsevier)

稳定 $S_{\text{Mg,Li}}$ 为 14。其 Zeta 电位结果表明, PEI@15C5-TMC 膜呈现为负电性(图 4b), 证实了起到分离作用的是 15C5 形成的 Li^+ 专属运输通道, 而非 Donnan 排斥效应。

1,4,7,10-四氮杂环十二烷(Cyclen)与冠醚具有类似的结构, 其内孔径约为 0.38 nm (图 4d), 也可用于构建 Li^+ 运输通道。Li 等^[48] 将 Cyclen 与 PEI 共混后, 与 TMC 进行界面聚合, 制备了 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 分离的纳滤膜(图 4c)。膜中所引入 Cyclen 形成了一个 Li^+ 运输通道, PEI/Cyclen-TMC 复合膜的水渗透率达 $14.0 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, 约为 PEI-TMC 膜的 3.8 倍, 同时 $S_{\text{Mg,Li}}$ 可稳定为 8.7。

4.2 聚合物共混掺杂

除了表面改性, 共混也是一种重要的引入正电荷的手段。通常将新单体与 PIP 或 PEI 进行共混, 通过 PIP 或 PEI 与 TMC 交联形成无缺陷薄膜, 新单体通过酰胺键或酯键固定在膜内部, 从而赋予活性层更高的正电荷和更疏松的膜结构。

Zhao 等^[49] 选择了氨基功能化的笼型聚倍半硅氧烷(NH_2 -POSS)与 PIP 共同作为水相单体, 与 TMC 聚合后生成交联的 PA- NH_2 -POSS 混合网络(图 5a)。 NH_2 -POSS 中氨基的质子化会增强对 Mg^{2+} 的静电排斥。优化后的纳滤膜表现出对 Mg^{2+} 的高截留性能和优越的镁锂选择性($S_{\text{Mg,Li}} = 43.4$), 同时该膜也显示出废水淡化和回收的巨大潜力。

羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖(HACC)分子结构上存在大量季铵盐基团, 将其引入分离层可有效增强纳滤膜的正电性。Zhang 等^[50] 使用 HACC 与 PIP 共同作为水相单体通过界面聚合制备用于 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 分离的纳滤膜(图 5b)。HACC 上的 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 等大量官能团不仅可以与 TMC 反应, 便于引入分离层, 还可以与 PIP 相互作用, 减少成膜缺陷。同时, 如图 5(c) 和 5(d) 所示, 掺杂后 PA 层厚度从 76 nm 降低至为 42 nm, 获得了增强的渗透率($15.70 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$)和分离性能($S_{\text{Mg,Li}} = 115$)。

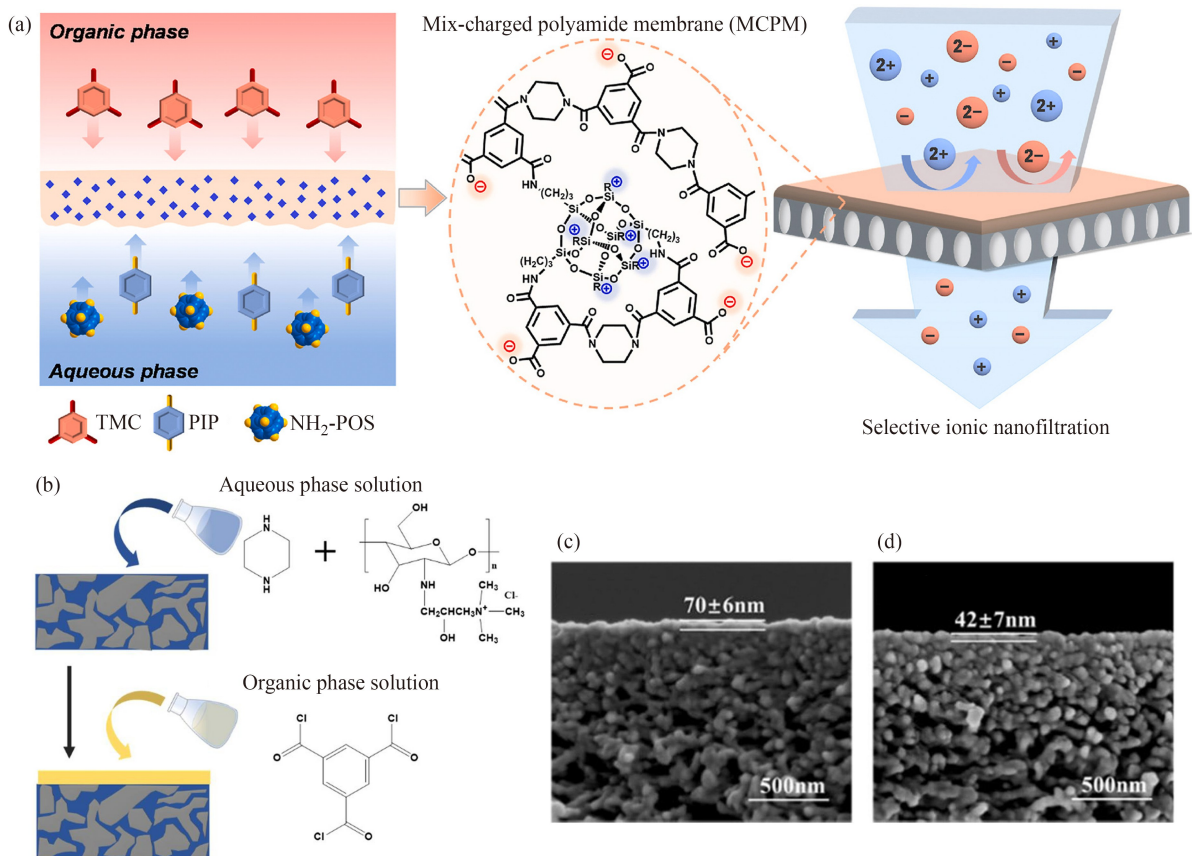


图 5 PIP 与 $\text{NH}_2\text{-POSS}$ (a)或 HACC (b)水相共混界面聚合示意图;PIP-TMC 膜(c)和 PIP/HACC-TMC 膜(d)的 SEM 截面图像^[49,50] (2022 和 2023 Elsevier 版权许可)

Figure 5 Schematic representation of PIP and $\text{NH}_2\text{-POSS}$ (a) or HACC (b) aqueous phase blend interface polymerization; SEM cross-sectional images of PIP-TMC membranes (c) and PIP/HACC-TMC membranes (d) (Reprinted with permission from Refs. [49,50]; Copyright 2022 and 2023 Elsevier)

4.3 纳米粒子共混掺杂

纳米材料通常具备固有的纳米孔道,通过使用其固有的纳米孔或与聚合物间的界面可以在纳滤膜内部构成低阻水通道。得益于其的独特性质,使用纳米粒子作为多孔填料添加到活性层中也可以提高膜的镁锂分离性能。

Wu 等^[51]将 PEI 和 3-二氨基甲基环己基三乙氧基硅烷(DTES)混合后与 TMC 反应,制备了带正电荷的新型纳滤膜(图 6a)。DTES 可以原位形成 SiO_2 纳米颗粒,其 -NH_2 可以与 TMC 的酰氯反应,增强 SiO_2 纳米颗粒与膜的相容性,改善选择层的孔隙率和亲水性。包埋的 SiO_2 纳米粒子使 PEI-TMC 膜的渗透率从 $4.61 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 增加到 $6.2 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$,同时保持较高的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 选择性($S_{\text{Mg,Li}} = 12.9$)。

多壁碳纳米管(MWCNT)的中空结构以及 MWCNT 与聚酰胺之间的间隙可以促进水传输,

提高膜的渗透性^[52]。未改性的 MWCNTs 在水中倾向于聚集,在界面聚合过程中不能均匀分散在溶剂中^[53,54]。Zhang 等^[55]将 PIP 接枝在羟基功能化 MWCNTs 上,然后添加到 PEI 水溶液中参与界面聚合使其掺入活性层中(图 6b)。在 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 分离过程中,该膜通量从 $3.47 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 显著增加到 $9.35 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ 。Xu 等^[56]采用一步环保氧化法合成了一种新型的高水溶性 MWCNTs-COOK。与 MWCNTs 相比,MWCNTs-COOK 表面上的 -COOK 更容易在水中电离(图 6c)。此外,电离的 -COOK 使 MWCNTs-COOK 相互排斥,表现出更高的水溶性,并且可以更均匀地分散在水中。将 MWCNTs-COOK 与 PEI 水溶液共混,调节 PEI 和 TMC 在超滤基底上的界面聚合过程,从而调整最终纳滤膜的微观结构并优化其性能。

具有较大纵横比和横向尺寸的二维材料倾向

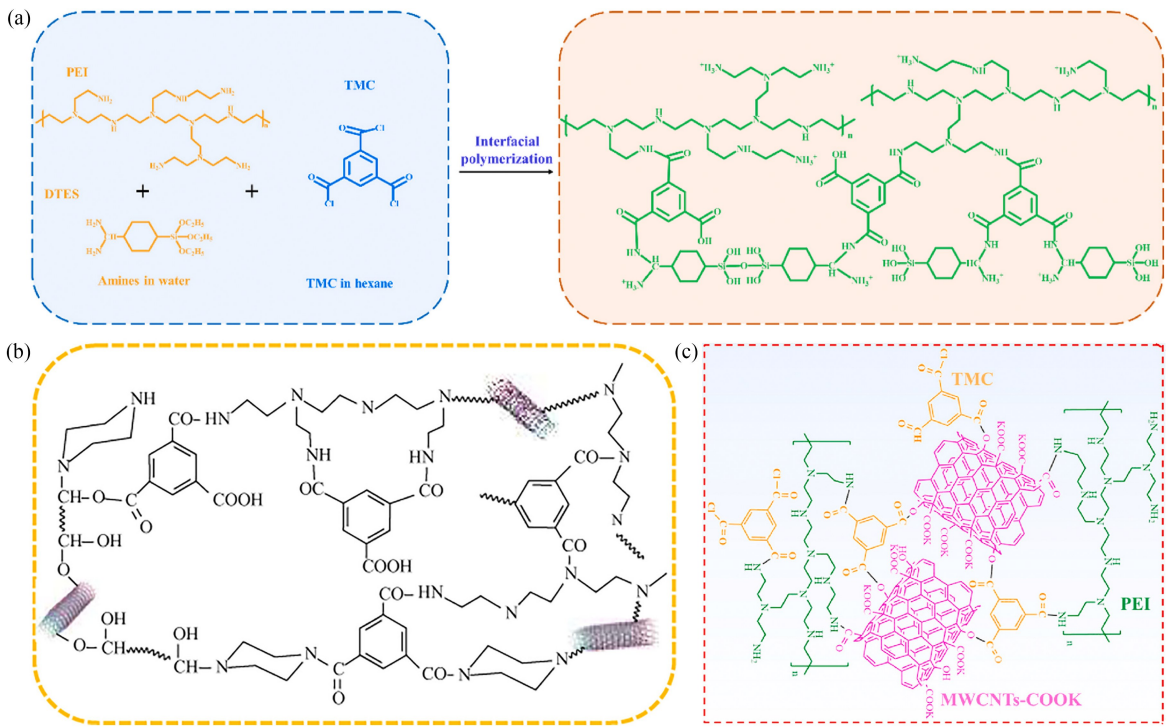


图 6 (a) DTES 与 PEI 共混后界面聚合以及在膜内部形成的纳米 SiO_2 示意图^[51] (2023 Elsevier 版权许可); (b) PIP-MWCNTs 与 PEI 共混后与 TMC 界面聚合制备纳滤膜示意图^[55] (2017 Elsevier 版权许可); (c) MWCNTs-COOK 与 PEI 共混后与 TMC 界面聚合制备纳滤膜示意图^[56] (2021 Elsevier 版权许可)

Figure 6 (a) Schematic diagram of interfacial polymerization and nano- SiO_2 formed in the membrane after blending DTES with PEI (Reprinted with permission from Ref. [51]; Copyright 2023 Elsevier); Schematic diagram of nano-filtration membrane prepared by interfacial polymerization of (b) PIP-MWCNTs and (c) MWCNTs-COOK with PEI and TMC after blending, respectively (Reprinted with permission from Refs. [55,56]; Copyright 2017 and 2021 Elsevier)

于水平分布在活性层中,二维材料之间相互堆叠形成的疏水性纳米通道有利于提高膜的水通量^[57,58]。二维纳米材料相较于二维材料具有更大的优势,如图 7(a)所示,寻常的二维材料在聚酰胺层中形成的纳米通道通常会导致水通道的传输路径更长、更曲折。二维纳米材料可以使水分子通过膜的路径相对较短,降低传递阻力^[59]。近年来由许多研究将二维纳米材料掺入活性层也可以显著改善纳滤膜的性能。

氧化石墨烯量子点(GQD)是常见的碳基纳米材料,可以当作是 3~20 nm 小尺寸的氧化石墨烯。为了克服 GQD 上 $-\text{COOH}$ 水解引入负电荷,Xu 等^[59] 选用氨基化石墨烯量子点(GQDs-NH_2)掺入到 PEI 水相溶液中,制备了具有高 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ 分离效率的新型 GQDs-NH_2 纳滤膜。该膜对 Mg^{2+} 和 Li^{+} 的截留率差异高达 77%,具有良好的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ 分离能力,渗透通量比 PEI-TMC 膜高 137.8%。Guo 等^[60] 则是直接热解 PEI 制成 CQDs-NH_2 作为水相单体,由于残留了丰富

的 PEI 短链和 $-\text{NH}_2$,该 CQDs-NH_2 可以直接与 TMC 进行原位界面聚合形成超薄的 PA 活性层(37 nm)。渗透率最高可达 $11.98 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$, $S_{\text{Mg,Li}}$ 为 14.42。在上述两项研究中, GQDs-NH_2 直接参与了 PA 层的制备,可以促进形成相对松散、厚度较薄的聚酰胺层,降低过滤时的传输阻力,同时多余的 $-\text{NH}_2$ 增强膜表面正电荷和亲水性。

石墨氮化碳($\text{g-C}_3\text{N}_4$)具有类似石墨的二维层状结构,可以非常简单的方式从常见材料制备。从图 7(b)中可以看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上存在周期性孔洞缺陷,可以为水流提供加速通道。Bi 等^[61] 首先使用水合肼处理 $\text{g-C}_3\text{N}_4$,增加末端 $-\text{NH}_2$ 的数量,之后使用甜菜碱酰氯将 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 功能化,制备了带有季铵基团的正电二维纳米材料(BHC-CN)。以 BAPP 与 BHC-CN 共同作为水相单体,与 TMC 进行界面聚合,最终制备出带正电荷的 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 掺杂纳滤膜。该膜能有效地从高 Mg/Li 比(73)的盐水中分离 Mg^{2+} , $S_{\text{Mg,Li}}$ 为 29,并表现出优异的耐污性能。

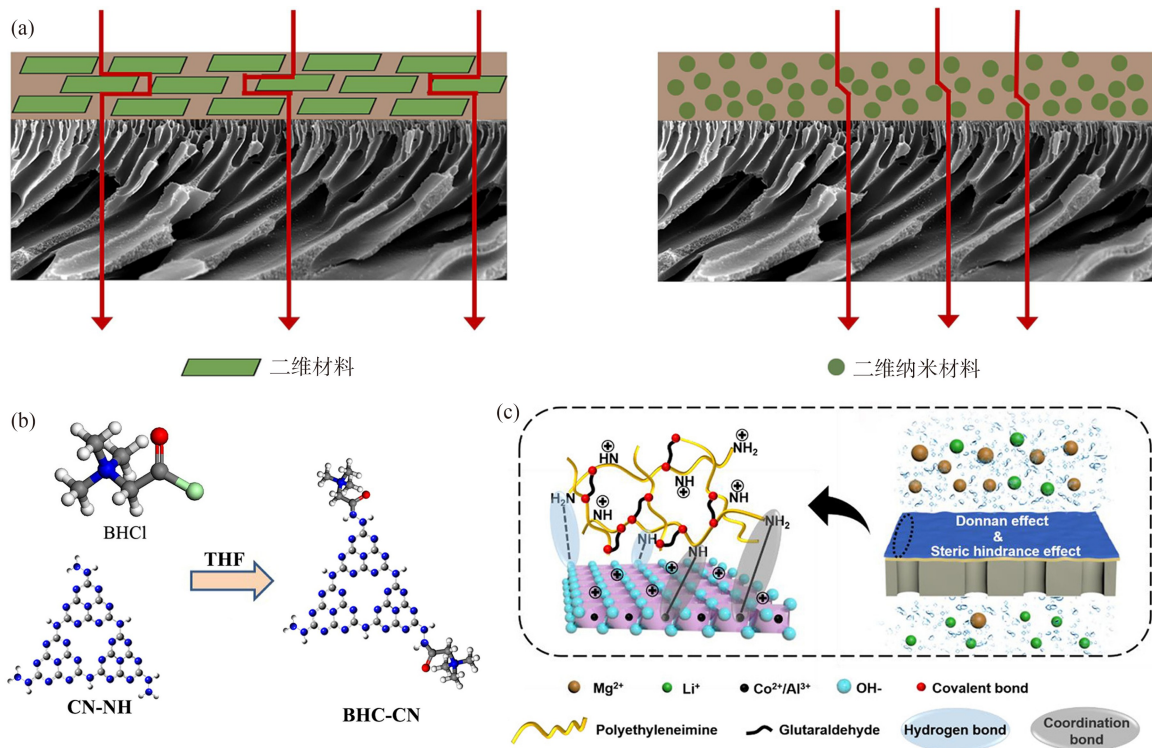


图 7 (a)二维材料与二维纳米材料的水流通道对比示意图^[59] (2021 Elsevier 版权许可); (b)季铵化石墨氮化碳合成示意图^[61] (2021 Elsevier 版权许可); (c)LDH 掺杂 PEI-GA 膜的原理图^[63] (2023 Elsevier 版权许可)

Figure 7 (a) Schematic comparison of water flow channels between 2D materials and 2D nanomaterials (Reprinted with permission from Ref. [59]; Copyright 2021 Elsevier); (b) Diagram of quaternary ammonium graphitic nitride carbon synthesis (Reprinted with permission from Ref. [61]; Copyright 2021 Elsevier); (c) Schematic diagram of LDH-doped PEI-GA film (Reprinted with permission from Ref. [63]; Copyright 2023 Elsevier)

层状双氢氧化物(LDH)是一种典型的带正电荷二维材料。由于 LDH 成本低、制备简单等优点,已广泛应用于化工、制药等行业^[62]。Ni 等^[63]在 PEI 水相溶液中加入 LDH,通过真空辅助过滤将 PEI-LDH 沉积到水解 PAN 底膜上,随后使用戊二醛(GA)交联,制备带正电荷的纳滤膜(图 7c)。所制备的 PEI-LDH/GA 膜通过共价键、氢键和金属配位键的协同作用形成致密的膜结构,可大大增强 LDH 与聚合物的结合力和膜的稳定性。同时,通过增加纳滤膜的表面正电荷,提高了分离性能。

共混掺杂可以将改性物质引入活性层内部,使其可以在膜内部形成独特的运输通道,有助于同时提高渗透性和选择性。但是所引入的纳米粒子,如碳纳米管、氧化石墨烯量子点、石墨氮化硼和金属有机骨架等的制备较为复杂。未来还需要进一步开发新型纳米粒子或者寻找其他替代品来解决现阶段存在的问题,兼顾膜性能与工艺简洁性。

5 底膜改性

在界面聚合过程中,底膜表面的亲水性和官能团会对活性层的最终性能产生影响。具有亲水性的底膜表面可形成不均匀油水界面,并制备出带有褶皱结构的活性层。纳滤膜表面的褶皱结构可以优化水传输路径和增加比表面积,同时减少聚酰胺层的厚度,这些协同效应使膜具备更大的水通量,从而表现出更好的分离效果^[64,65];底膜表面引入负电荷(如—COOH)可以增强与水相单体中—NH₂之间的相互作用力,并减少与—COCl 反应数量以降低交联度并提高水通量。因此,改善底膜特性也是调控纳滤膜结构和性能重要手段^[66]。

Yuan 等^[67]将 UiO-66-NH₂ 或 ZIF-8 纳米颗粒与聚砜铸造液共混,制备了混合基质超滤膜(图 8a)。超滤底膜中掺入 UiO-66-NH₂ 后表面亲水性增强同时孔隙变窄,UiO-66-NH₂ 会使水分子在其周围聚集,从而在底膜表面形成界面不平整

水微相。之后,在水性微相模板内发生界面聚合,导致水性微相和有机相之间的油水界面形成不平整 PA 膜。去除多余水分后,活性层坍塌,形成高度褶皱的活性层结构^[68]。从膜表面 SEM 图象中明显看出,在该底膜上形成的 PIP-TMC 活性层具有均匀的纳米条。该膜的平均有效孔径和表面负电荷均有所减小,对 Mg^{2+}/Li^{+} 具有良好的分离系数, $S_{Mg, Li}$ 可达 78.6。

Xu 等^[69] 还将 MWCNTs-COOK 添加剂固定在超滤底膜上,然后在 MWCNTs-COOK 底膜表面通过界面聚合制备 PEI-TMC 膜。固定的

MWCNTs-COOK 使底膜具有更高的亲水性和孔隙率, MWCNTs-COOK 上的 $-COOH$ 还可以与 PEI 上的 $-NH_2$ 连接,导致膜上游离 $-NH_2$ 减少,降低了 PEI 与 TMC 的交联度。另一方面,通过 MWCNTs-COOK 加强了超滤底膜与活性层之间的连接,直接提高了最终纳滤膜的性能稳定性。最终膜的通量为 $11.46 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$, $S_{Mg, Li}$ 达到 58.66。

Guo 等^[70] 使用羧化纤维素纳米晶(CNC-COOH)作为聚醚砜底膜和活性层的中间层,制备了三层超薄双 Janus 纳滤膜。CNC-COOH 中间层含有

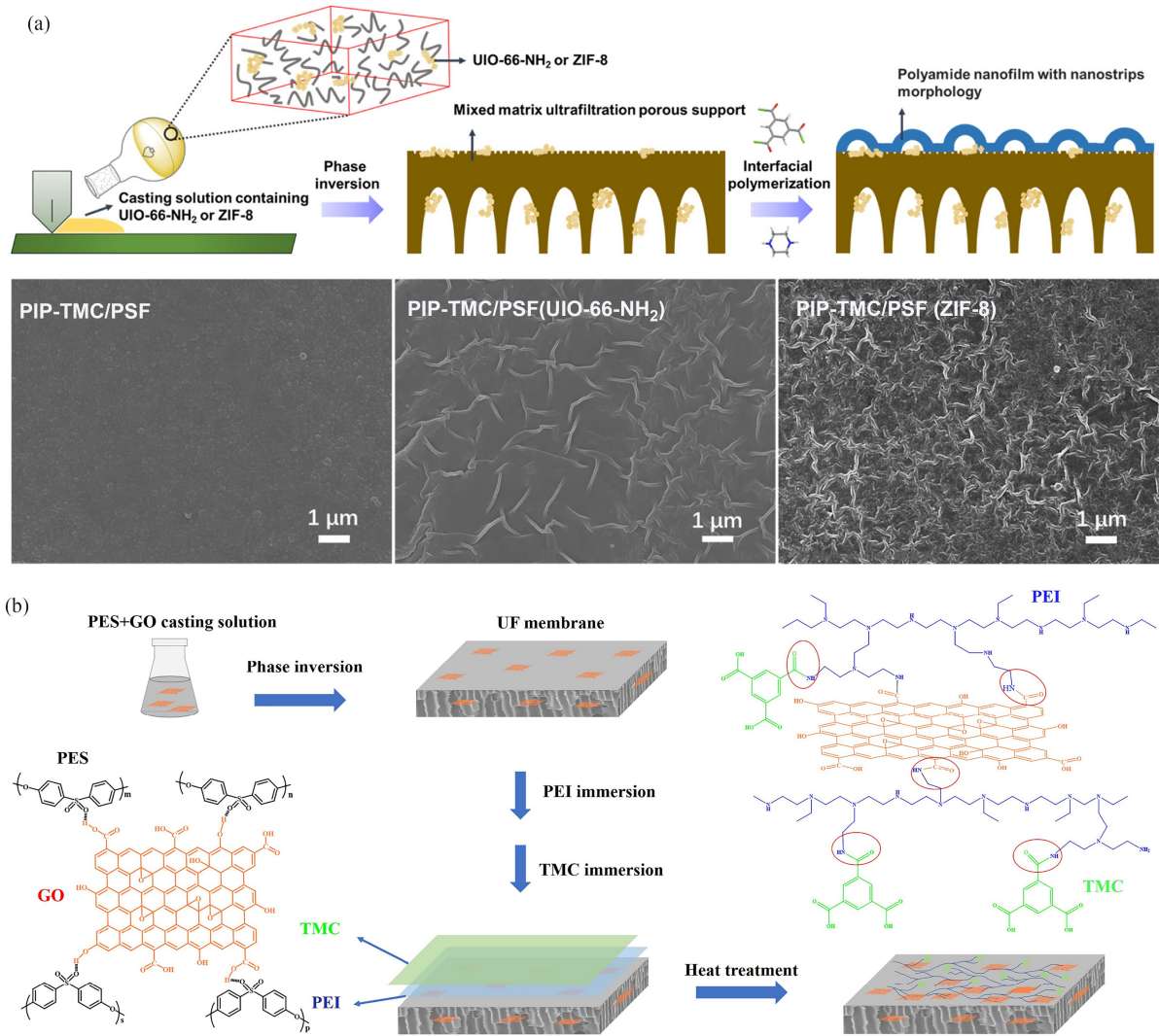


图 8 (a) UiO-66-NH₂ 或 ZIF-8 混合底膜制备工艺示意图及 PIP-TMC 膜在不同底膜上的表面形貌^[67] (2022 Elsevier 版权许可); (b) GO 混合底膜制备及该底膜上 PEI-TMC 膜制备示意图^[71] (2020 Elsevier 版权许可)

Figure 8 (a) Schematic diagram of UiO-66-NH₂ or ZIF-8 mixed bottom film preparation process and surface morphology of PIP-TMC film on different bottom films (Reprinted with permission from Ref. [67]; Copyright 2022 Elsevier); (b) Schematic of GO mixed bottom film preparation and PEI-TMC film preparation on this bottom film (Reprinted with permission from Ref. [71]; Copyright 2020 Elsevier)

大量的—COOH,可以与 PEI 中的一NH₂ 通过静电相互作用连接,减少其与 TMC 的反应程度。由于未反应—NH₂ 的增加,还可以提高活性层的正电性。此外,中间层的亲水性强于 PA 层。因此,夹层和超薄 PA 层可以构建疏水/亲水、正/负电荷的双 Janus 纳滤膜,以提高通量和分离性能。

Xu 等^[71]在与 GO 共混的聚醚砜底膜上通过 PEI 和 TMC 的界面聚合获得了一种新型的纳滤膜(图 8b)。GO 作为桥梁连接聚醚砜底膜中的磺酸基和 PEI 中—NH₂。此外,GO 的加入大大提高了超滤膜的孔隙率和通量,从而相应提高了制备的纳滤膜的水通量(11.15 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹), $S_{\text{Mg,Li}}$ 为 16.13。

由上可见,对支撑底膜的改性也是提高镁锂分离纳滤膜性能的手段之一。底膜表面形貌和亲水性会影响油水界面的稳定性与水相单体的扩散速率,进而影响聚酰胺活性层的交联程度与表面电荷。目前基于底膜的改性大多为纳米粒子与浇注液共混制备的混合基质支撑底膜,改性策略较为单一,且制备较为繁琐。未来需要探究新的改性策略并进一步明确底膜结构与最终成膜性能的构效关系,指导制备出更高性能镁锂分离纳滤膜。

6 其他策略

调控界面聚合的方式也是一种改善纳滤膜结构的手段。纳滤膜活性层的上下表面显示出带相反电荷的 Janus 结构,表面电荷主要由界面聚合过程中未反应的官能团决定,其中面向胺单体的表面带正电,而另一侧带负电。传统的界面聚合过程中是先浇注水相单体再浇注油相单体,膜表面面向有机相、残留更多—COCl,因而通常表现出负电荷。

Li 等^[72]提出了一种新的方法,将 PEI 和 TMC 单体在聚砜底膜上的浇注顺序互换,即反向界面聚合。PEI 的溶液为丙酮,如图 9(a)所示,界面聚合过程中 PEI 的丙酮溶液在 TMC 正己烷溶液的上方,使得最终成膜表面 PEI 的浓度远高于 TMC,有利于形成电荷分布更均匀且正电性更强的纳滤膜。

基于活性层的 Janus 结构,Wu 等^[73]提出了另一种反向界面聚合的思路,气液界面聚合。具体制备过程如图 9(b)所示,在气液界面聚合过程中,先使用 TMC 的正己烷溶液润湿底膜,然后在

底膜下方放置乙二胺(EDA)的水溶液,之后 EDA 挥发至空气中与底膜上的 TMC 正己烷溶液形成气液界面。膜的表面与胺单体接触,导致大量未反应的—NH₂ 残留,得到的带正电荷的纳滤膜可以有效地分离镁锂, $S_{\text{Mg,Li}}$ 为 28。

Wang 等^[74]将 Cu²⁺ 和间苯二胺(MPD)作为水相单体,通过引入金属离子来增强膜表面正电性。Cu²⁺ 可以促进 MPD 的自聚合,形成 Cu-MPD 络合物,之后再与戊二醛(GA,溶于乙醇)进行交联成膜。相较于 MPD 与 GA 直接交联成膜,Cu-MPD 络合物提供更多的正电荷,同时也使膜结构变得更加刚性并减少成膜缺陷,提高了膜的镁锂分离性能,具有高的渗透性(16.2±2.7 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹)和 Mg²⁺/Li⁺ 选择性(8.0±1.0)。此外,由于 Cu²⁺ 的存在,Cu-MPD 纳滤膜表现出良好的抗生物污染能力。

与直接制备出带正电荷的纳滤膜分离 Mg²⁺/Li⁺ 的方法不同,Li 等^[75]在 PIP-TMC 膜上增加垂直方向电场来增强膜表面的正电性。具体原理如图 9(c)所示,在电场的诱导下,纳滤膜上表面的带负电的基团(—COOH 或—CONH—)发生极化,之后 Mg²⁺ 通过与极化基团的络合而固定在膜表面,使带负电荷的纳滤膜原位重建出高正电荷的膜表面。当外加电流密度为 2.83 mA·cm⁻² 时, $S_{\text{Mg,Li}}$ 高达 5938。

Yang 等^[76]采用聚丙烯胺盐酸盐(PAH)、多巴胺(DA)和聚 4-苯乙烯磺酸钠(PSS)进行层层组装,制备了聚电解质正电多层膜。DA 在组装过程中进入膜内,减少了膜缺陷,降低了膜厚度和粗糙度,提高了孔径均一性,使膜具有优异的分离性能,其渗透率为 21.9 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹, $S_{\text{Mg,Li}}$ 为 37.8(料液镁锂比为 35)。

7 展望

随着我国对碳中和、碳达峰的大力推进,新能源技术日趋成熟。高效的盐湖提锂技术是保障我国新能源产业健康发展的关键支柱。目前,基于纳滤的盐湖提锂技术得到了广泛的发展。但是仍存在问题,如制备工艺繁琐、成本高昂、组件化困难、耐高盐稳定性差等。未来,纳滤膜镁锂分离的研究将有以下几个趋势:

(1)膜制备的放大化

目前报道的大部分高性能镁锂分离纳滤膜制

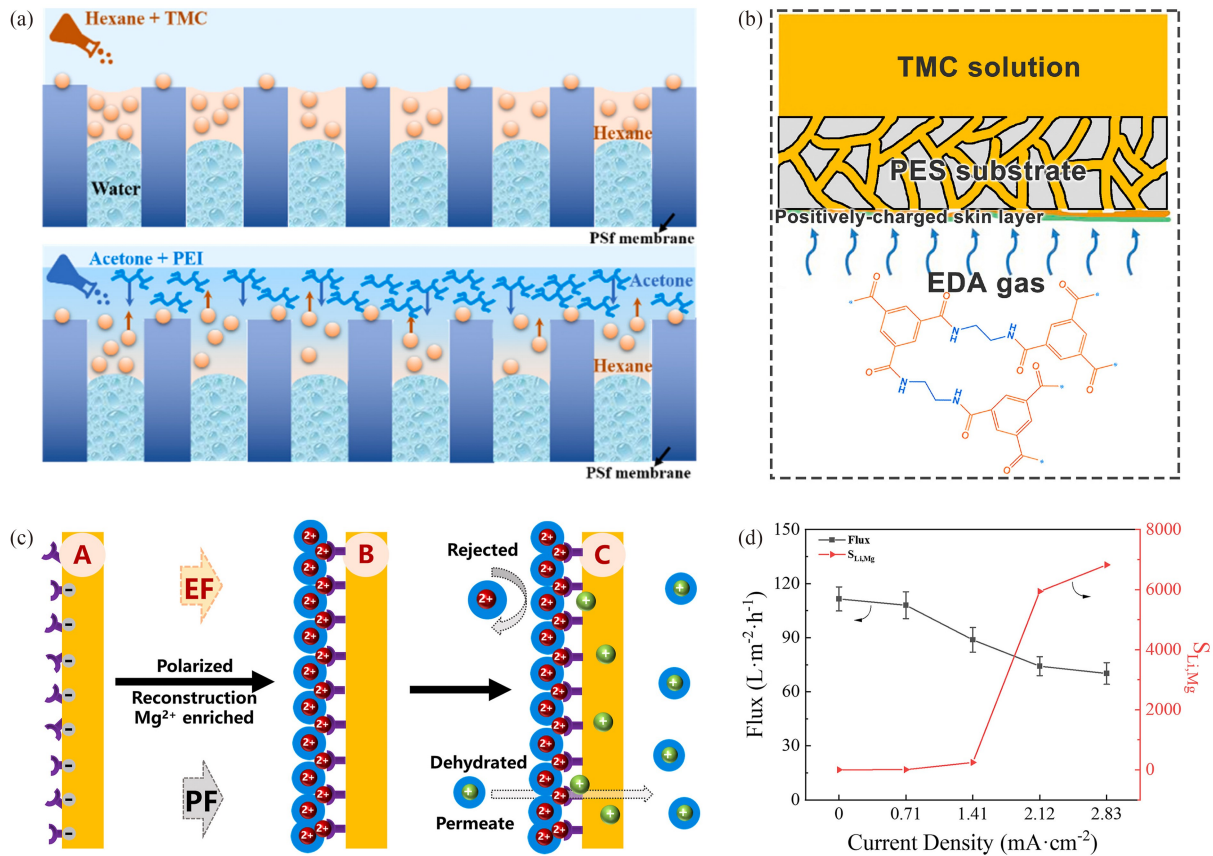


图 9 (a)反界面聚合示意图^[72] (2022 Elsevier 版权许可);(b)气液界面聚合示意图^[73] (2022 Elsevier 版权许可);电场诱导纳滤膜示意图(c)以及该膜在不同电流密度下镁锂的选择性(d)^[75] (2022 Elsevier 版权许可)

Figure 9 (a) Schematic diagram of reverse interface polymerization (Reprinted with permission from Ref. [72]; Copyright 2022 Elsevier); (b) Diagram of gas-liquid interface polymerization (Reprinted with permission from Ref. [73]; Copyright 2022 Elsevier); Schematic diagram of electric field-induced nanofiltration membrane (c) and its selectivity of magnesium and lithium at different current densities (d) (Reprinted with permission from Ref. [75]; Copyright 2022 Elsevier)

备过程较为复杂,限制了其在工业上的大规模应用。未来镁锂分离纳滤膜制备需要设计出更多可以直接界面聚合的阳离子型水相单体,同时明确其设计原则,为制备成本低廉的单体提供指导;共混掺杂材料多为纳米粒子,大多存在制备流程复杂的问题,未来也需要进一步开发工艺简单的新型纳米粒子或其他替代品,实现高性能镁锂分离纳滤膜的大规模制备。

(2)膜污染

盐湖卤水中的有机物、微生物等污染物造成的污染是未来工业化中值得关注的问题。目前对于抗污染改性的协同效应研究仍然不够深入,亟需形成一种更具普适性质的改性方法或抗污染材料,能够同时实现抗污染黏附、膜污染去除并具备一定杀菌能力,以应对未来复杂的卤水应用体系。

(3)膜运行稳定性

卤水中存在钙盐和镁盐易在膜表面结垢,从而降低纳滤膜的过滤效果,因此纳滤膜需经常使用酸洗来消结垢对膜性能的损耗。然而目前的聚酰胺活性层耐酸性不足,酸洗时往往会导致活性层的永久性破坏,难以确保其长期稳定运行。未来的研究中也需制备出新型的耐酸镁锂分离纳滤膜,以实现更低成本、更高效率的锂提取技术。

综上所述,对于满足高性能镁锂分离纳滤膜工业化应用而言,制备工艺简单、性能高效且成本低廉的材料研究仍然存在紧迫需求和巨大挑战。未来发展新型制备与改性技术将为提高镁锂分离性能及稳定性方面的研究提供更广阔的发展空间。

参考文献:

- [1] Huang, Y. M.; Dong, Y. H.; Li, S.; Lee, J.; Wang, C.; Zhu, Z.; Xue, W. J.; Li, Y.; Li, J. Lithium manganese spinel cathodes for lithium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, **2021**, 11(2), 2000997.
- [2] Li, X. H.; Mo, Y. H.; Qing, W. H.; Shao, S. L.; Tang, C. Y.; Li, J. X. Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources; a review. *J. Membr. Sci.*, **2019**, 591, 117317.
- [3] Scherpf, T.; Steinert, H.; Großjohann, A.; Dilchert, K.; Tappen, J.; Rodstein, I.; Gessner, V. H. Efficient Pd-catalyzed direct coupling of aryl chlorides with alkyllithium reagents. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(46), 20596-20603.
- [4] Rivera, A. D.; Butt, A. M. Astrocytes are direct cellular targets of lithium treatment: novel roles for lysyl oxidase and peroxisome-proliferator activated receptor- γ as astroglial targets of lithium. *Transl. Psychiatry*, **2019**, 9, 211.
- [5] Marom, R.; Amalraj, S. F.; Leifer, N.; Jacob, D.; Aurbach, D. A review of advanced and practical lithium battery materials. *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21(27), 9938-9954.
- [6] Zhang, J.; Li, J. T.; Wang, A. L.; Edwards, B. J.; Yin, H. B.; Li, Z. Z.; Ding, Y. Improvement of the tribological properties of a lithium-based grease by addition of graphene. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2018**, 18(10), 7163-7169.
- [7] Parikh, V. P.; Ahmadi, A.; Parekh, M. H.; Sadeghi, F.; Pol, V. G. Upcycling of spent lithium cobalt oxide cathodes from discarded lithium-ion batteries as solid lubricant additive. *Environ. Sci. Technol.*, **2019**, 53(7), 3757-3763.
- [8] Wang, Z. W.; Xie, H. M.; Xiang, S. J.; Ouyang, K. E.; Bao, L. R.; Shen, R. Q.; Ye, Y. H.; Zhang, W. Multi-stage combustion characteristics of sodium perchlorate/lithium perchlorate-based electrically controlled solid propellant. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 456, 140958.
- [9] Reischauer, S.; Pieber, B. Emerging concepts in photocatalytic organic synthesis. *iScience*, **2021**, 24(3), 102209.
- [10] Gao, Y. P.; Kubota, K.; Ito, H. Mechanochemical approach for air-tolerant and extremely fast lithium-based birch reductions in minutes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62(21), e202217723.
- [11] Zeng, X. Q.; Li, M.; Abd El-Hady, D.; Alshittari, W.; Al-Bogami, A. S.; Lu, J.; Amine, K. Commercialization of lithium battery technologies for electric vehicles. *Adv. Energy Mater.*, **2019**, 9(27), 1900161.
- [12] Fan, E. S.; Li, L.; Wang, Z. P.; Lin, J.; Huang, Y. X.; Yao, Y.; Chen, R. J.; Wu, F. Sustainable recycling technology for Li-ion batteries and beyond: challenges and future prospects. *Chem. Rev.*, **2020**, 120(14), 7020-7063.
- [13] Lee, J.; Bazilian, M.; Sovacool, B.; Hund, K.; Jowitt, S. M.; Nguyen, T. P.; Mánberger, A.; Kah, M.; Greene, S.; Galeazzi, C.; Awuah-Offei, K.; Moats, M.; Tilton, J.; Kukoda, S. Reviewing the material and metal security of low-carbon energy transitions. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2020**, 124, 109789.
- [14] Zhao, C. Y.; Ju, S. H.; Xue, Y.; Ren, T.; Ji, Y.; Chen, X. China's energy transitions for carbon neutrality: challenges and opportunities. *Carbon Neutrality*, **2022**, 1(1), 7.
- [15] Wu, J. M.; Li, N.; Liu, S. K.; Shi, W. X.; Min, C. Y.; Zhu, B.; Shao, R. Q.; Pei, X. Y.; Cai, Z. J.; Xu, Z. W. Graphene oxide membranes with a confined mass transfer effect for $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ separation: a molecular dynamics study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2022**, 24(42), 26011-26022.
- [16] Sun, Y.; Wang, Q.; Wang, Y. H.; Yun, R. P.; Xiang, X. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine. *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 256, 117807.
- [17] Song, Y. F.; Zhao, Z. W. Recovery of lithium from spent lithium-ion batteries using precipitation and electrodialysis techniques. *Sep. Purif. Technol.*, **2018**, 206, 335-342.
- [18] Lv, Y. W.; Xing, P.; Ma, B. Z.; Liu, Y. B.; Wang, C. Y.; Zhang, W. J.; Chen, Y. Q. Efficient extraction of lithium and rubidium from poly-lithionite via alkaline leaching combined with solvent extraction and precipitation. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2020**, 8(38), 14462-14470.
- [19] Tang, L. A.; Huang, S. D.; Wang, Y.; Liang, D. X.; Li, Y. D.; Li, J. A.; Wang, Y. G.; Xie, Y. J.; Wang, W. Highly efficient, stable, and recyclable hydrogen manganese oxide/cellulose film for the extraction of lithium from seawater.

- ACS Appl. Mater. Interfaces, **2020**, 12 (8), 9775-9781.
- [20] Zhu, X. L.; Yue, H. H.; Sun, W. J.; Zhang, L.; Cui, Q.; Wang, H. Y. Study on adsorption extraction process of lithium ion from West Taijinar brine by shaped titanium-based lithium ion sieves. *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 274, 119099.
- [21] Luo, Q. L.; Dong, M. Z.; Nie, G. L.; Liu, Z.; Wu, Z. J.; Li, J. Extraction of lithium from salt lake brines by granulated adsorbents. *Colloids Surf. A*, **2021**, 628, 127256.
- [22] Reich, R.; Slunitschek, K.; Danisi, R. M.; Eiche, E.; Kolb, J. Lithium extraction techniques and the application potential of different sorbents for lithium recovery from brines. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, **2023**, 44(4), 261-280.
- [23] Li, Y.; Zhao, Y. J.; Wang, H. Y.; Wang, M. The application of nanofiltration membrane for recovering lithium from salt lake brine. *Desalination*, **2019**, 468, 114081.
- [24] Razmjou, A.; Asadnia, M.; Hosseini, E.; Korayem, A. H.; Chen, V. Design principles of ion selective nanostructured membranes for the extraction of lithium ions. *Nat. Commun.*, **2019**, 10 (1), **5793**.
- [25] Zhao, Y. J.; Wang, H. Y.; Li, Y.; Wang, M.; Xiang, X. An integrated membrane process for preparation of lithium hydroxide from high Mg/Li ratio salt lake brine. *Desalination*, **2020**, 493, 114620.
- [26] Guo, Z. Y.; Ji, Z. Y.; Wang, J.; Guo, X. F.; Liang, J. S. Electrochemical lithium extraction based on "rocking-chair" electrode system with high energy-efficient; the driving mode of constant current-constant voltage. *Desalination*, **2022**, 533, 115767.
- [27] Gu, J.; Zhou, G. L.; Chen, L. L.; Li, X. W.; Luo, G. L.; Fan, L. J.; Chao, Y. H.; Ji, H. Y.; Zhu, W. S. Particle size control and electrochemical lithium extraction performance of LiMn_2O_4 . *J. Electroanal. Chem.*, **2023**, 940, 117487.
- [28] Choi, S.; Yun, Z.; Hong, S.; Ahn, K. The effect of co-existing ions and surface characteristics of nanomembranes on the removal of nitrate and fluoride. *Desalination*, **2001**, 133(1), 53-64.
- [29] Issaoui, M.; Jellali, S.; Zorpas, A. A.; Dutournie, P. Membrane technology for sustainable water resources management: challenges and future projections. *Sustain. Chem. Pharm.*, **2022**, 25, 100590.
- [30] Shen, K.; Cheng, C.; Zhang, T. H.; Wang, X. F. High performance polyamide composite nanofiltration membranes *via* reverse interfacial polymerization with the synergistic interaction of gelatin interlayer and trimesoyl chloride. *J. Membr. Sci.*, **2019**, 588, 117192.
- [31] Xu, P.; Wang, W.; Qian, X. M.; Wang, H. B.; Guo, C. S.; Li, N.; Xu, Z. W.; Teng, K. Y.; Wang, Z. Positive charged PEI-TMC composite nanofiltration membrane for separation of Li^+ and Mg^{2+} from brine with high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio. *Desalination*, **2019**, 449, 57-68.
- [32] Li, X. H.; Zhang, C. J.; Zhang, S. N.; Li, J. X.; He, B. Q.; Cui, Z. Y. Preparation and characterization of positively charged polyamide composite nanofiltration hollow fiber membrane for lithium and magnesium separation. *Desalination*, **2015**, 369, 26-36.
- [33] Ni, Y. X.; Peng, H. W.; Zhao, Q. A. Ultrathin poly(ionic liquid) nanomembranes for high performance $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ separation. *Adv. Mater. Interfaces*, **2022**, 9(32), 2201797.
- [34] 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. Constructing a selective blocked-nanolayer on nanofiltration membrane via surface-charge inversion for promoting Li^+ permselectivity over Mg^{2+} . *J. Membr. Sci.*, **2021**, 635, 119504.
- [35] Yang, Z.; Fang, W. X.; Wang, Z. Y.; Zhang, R. L.; Zhu, Y. Z.; Jin, J. Dual-skin layer nanofiltration membranes for highly selective $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ separation. *J. Membr. Sci.*, **2021**, 620, 118862.
- [36] Li, H. Y.; Li, Y. H.; Li, M.; Jin, Y.; Kang, G. D.; Cao, Y. M. Improving $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ separation performance of polyamide nanofiltration membrane by swelling-embedding-shrinking strategy. *J. Membr. Sci.*, **2023**, 669, 121321.
- [37] Peng, H. W.; Zhao, Q. A. A nano-heterogeneous membrane for efficient separation of lithium from high magnesium/lithium ratio brine. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(14), 2009430.
- [38] Liu, X. F.; Feng, Y. X.; Ni, Y. X.; Peng, H. W.; Li, S. P.; Zhao, Q. High-permeance $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ separation nanofiltration membranes intensified by quadruple imidazolium salts. *J. Membr. Sci.*,

- 2023**, 667, 121178.
- [39] Luo, H. ; Peng, H. W. ; Zhao, Q. High flux $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ nanofiltration membranes prepared by surface modification of polyethylenimine thin film composite membranes. *Appl. Surf. Sci.*, **2022**, 579, 152161.
- [40] Feng, Y. X. ; Peng, H. W. ; Zhao, Q. Fabrication of high performance $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ nanofiltration membranes by surface grafting of quaternized bipyridine. *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, 280, 119848.
- [41] Xu, Y. ; Peng, H. W. ; Luo, H. ; Zhang, Q. ; Liu, Z. T. ; Zhao, Q. High performance $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ separation membranes modified by a bis-quaternary ammonium salt. *Desalination*, **2022**, 526, 115519.
- [42] Peng, H. W. ; Hu, Y. J. ; Li, S. P. ; Rao, J. Y. ; Zhao, Q. Sulfonium-polyamide membranes for high flux $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ separation. *J. Membr. Sci.*, **2023**, 674, 121515.
- [43] Soyekwo, F. ; Wen, H. ; Liao, D. ; Liu, C. K. Nanofiltration membranes modified with a clustered multiquaternary ammonium-based ionic liquid for improved magnesium/lithium separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(28), 32420-32432.
- [44] Soyekwo, F. ; Wen, H. ; Liao, D. ; Liu, C. K. Fouling-resistant ionic graft-polyamide nanofiltration membrane with improved permeance for lithium separation from $\text{MgCl}_2/\text{LiCl}$ mixtures. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 659, 120773.
- [45] Gu, T. R. ; Zhang, R. N. ; Zhang, S. Y. ; Shi, B. B. ; Zhao, J. H. ; Wang, Z. ; Long, M. Y. ; Wang, G. Z. ; Qiu, T. ; Jiang, Z. Y. Quaternary ammonium engineered polyamide membrane with high positive charge density for efficient $\text{Li}^{+}/\text{Mg}^{2+}$ separation. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 659, 120802.
- [46] Ahmed, A. ; Ali Hashmi, M. ; Ayub, K. Permeation selectivity of alkali metal ions through crown ether based ion channels. *J. Mol. Liq.*, **2020**, 302, 112577.
- [47] Li, H. W. ; Wang, Y. ; Li, T. Y. ; Ren, X. K. ; Wang, J. X. ; Wang, Z. ; Zhao, S. Nanofiltration membrane with crown ether as exclusive Li^{+} transport channels achieving efficient extraction of lithium from salt lake brine. *Chem. Eng. J.*, **2022**, 438, 135658.
- [48] Li, T. Y. ; Zhang, X. Z. ; Zhang, Y. ; Wang, J. X. ; Wang, Z. ; Zhao, S. Nanofiltration membrane comprising structural regulator Cyclen for efficient $\text{Li}^{+}/\text{Mg}^{2+}$ separation. *Desalination*, **2023**, 556, 116575.
- [49] Zhao, J. H. ; You, X. D. ; Wang, G. Z. ; Yuan, J. Q. ; Li, Y. F. ; Yang, C. ; Zhang, S. Y. ; Wang, X. Y. ; Zhang, R. N. ; Wu, H. ; Jiang, Z. Y. Mix-charged polyamide membranes via molecular hybridization for selective ionic nanofiltration. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 644, 120051.
- [50] Zhang, T. F. ; Chen, Y. H. ; Yu, Q. ; Sun, H. X. ; Chen, K. ; Ye, H. X. ; Tang, S. H. ; Zhang, H. B. ; Li, P. ; Jason Niu, Q. Advanced $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ separation nanofiltration membranes by introducing hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride chitosan as a co-monomer. *Appl. Surf. Sci.*, **2023**, 616, 156434.
- [51] Wu, H. H. ; Zhao, H. Y. ; Lin, Y. K. ; Liu, X. ; Wang, L. ; Yao, H. ; Tang, Y. H. ; Yu, L. X. ; Wang, H. H. ; Wang, X. L. Positively-charged PEI/TMC nanofiltration membrane prepared by adding a diamino-silane coupling agent for $\text{Li}^{+}/\text{Mg}^{2+}$ separation. *J. Membr. Sci.*, **2023**, 672, 121468.
- [52] Roy, S. ; Ntim, S. A. ; Mitra, S. ; Sirkar, K. K. Facile fabrication of superior nanofiltration membranes from interfacially polymerized CNT-polymer composites. *J. Membr. Sci.*, **2011**, 375(1-2), 81-87.
- [53] Gumbi, N. N. ; Hu, M. Y. ; Mamba, B. B. ; Li, J. X. ; Nxumalo, E. N. Macrovoid-free PES/SPSf/O-MWCNT ultrafiltration membranes with improved mechanical strength, antifouling and antibacterial properties. *J. Membr. Sci.*, **2018**, 566, 288-300.
- [54] Naqvi, S. T. R. ; Rasheed, T. ; Hussain, D. ; Najam ul Haq, M. ; Majeed, S. ; Shafi, S. ; Ahmed, N. ; Nawaz, R. Modification strategies for improving the solubility/dispersion of carbon nanotubes. *J. Mol. Liq.*, **2020**, 297, 111919.
- [55] Zhang, H. Z. ; Xu, Z. L. ; Ding, H. ; Tang, Y. J. Positively charged capillary nanofiltration membrane with high rejection for Mg^{2+} and Ca^{2+} and good separation for Mg^{2+} and Li^{+} . *Desalination*, **2017**, 420, 158-166.
- [56] Xu, P. ; Hong, J. ; Xu, Z. Z. ; Xia, H. ; Ni, Q. Q. MWCNTs-COOK-assisted high positively charged composite membrane: accelerating Li^{+} en-

- richment and Mg^{2+} removal. *Compos. B*, **2021**, 212, 108686.
- [57] Hu, M. Y.; Cui, Z. Y.; Li, J.; Zhang, L.; Mo, Y. H.; Dlamini, D. S.; Wang, H.; He, B. Q.; Li, J. X.; Matsuyama, H. Ultra-low graphene oxide loading for water permeability, anti-fouling and antibacterial improvement of polyether-sulfone/sulfonated polysulfone ultrafiltration membranes. *J. Colloid Interface Sci.*, **2019**, 552, 319-331.
- [58] Lai, G. S.; Lau, W. J.; Goh, P. S.; Ismail, A. F.; Yusof, N.; Tan, Y. H. Graphene oxide incorporated thin film nanocomposite nanofiltration membrane for enhanced salt removal performance. *Desalination*, **2016**, 387, 14-24.
- [59] Xu, P.; Hong, J.; Xu, Z. Z.; Xia, H.; Ni, Q. Q. Novel aminated graphene quantum dots (GQDs- NH_2)-engineered nanofiltration membrane with high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ separation efficiency. *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 258, 118042.
- [60] Guo, C. S.; Qian, X. M.; Tian, F.; Li, N.; Wang, W.; Xu, Z. W.; Zhang, S. N. Amino-rich carbon quantum dots ultrathin nanofiltration membranes by double “one-step” methods: Breaking through trade-off among separation, permeation and stability. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 404, 127144.
- [61] Bi, Q. Y.; Zhang, C.; Liu, J. D.; Liu, X. L.; Xu, S. A. Positively charged zwitterion-carbon nitrile functionalized nanofiltration membranes with excellent separation performance of $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ and good antifouling properties. *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 257, 117959.
- [62] Gao, H. H.; Cao, R. Y.; Xu, X. T.; Xue, J. Y.; Zhang, S. W.; Hayat, T.; Alharbi, N. S.; Li, J. X. Surface area- and structure-dependent effects of LDH for highly efficient dye removal. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7(1), 905-915.
- [63] Ni, H. X.; Wang, N. X.; Yang, Y. Y.; Shen, M. X.; An, Q. F. Positively-charged nanofiltration membrane constructed by polyethyleneimine/layered double hydroxide for $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ separation. *Desalination*, **2023**, 548, 116256.
- [64] Jiang, C.; Tian, L.; Zhai, Z.; Shen, Y. F.; Dong, W. J.; He, M.; Hou, Y. F.; Niu, Q. J. Thin-film composite membranes with aqueous template-induced surface nanostructures for enhanced nanofiltration. *J. Membr. Sci.*, **2019**, 589, 117244.
- [65] Shao, S. L.; Zeng, F. X.; Long, L.; Zhu, X. W.; Peng, L. E.; Wang, F.; Yang, Z.; Tang, C. Y. Nanofiltration membranes with crumpled polyamide films: a critical review on mechanisms, performances, and environmental applications. *Environ. Sci. Technol.*, **2022**, 56(18), 12811-12827.
- [66] Lim, Y. J.; Goh, K.; Lai, G. S.; Zhao, Y. L.; Torres, J.; Wang, R. Unraveling the role of support membrane chemistry and pore properties on the formation of thin-film composite polyamide membranes. *J. Membr. Sci.*, **2021**, 640, 119805.
- [67] Yuan, B. B.; Wang, N.; Zhao, S. H.; Hu, P.; Jiang, J. H.; Cui, J. B.; Zhang, X. Z.; You, M.; Lou, X. D.; Niu, Q. J. Polyamide nanofiltration membrane fine-tuned via mixed matrix ultrafiltration support to maximize the sieving selectivity of $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ and $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$. *Desalination*, **2022**, 538, 115929.
- [68] Li, Z. W.; Xu, Y. C.; Shen, L. G.; Li, R. J.; Jiao, Y.; Lin, H. J.; Tang, C. Y. Nano-wrinkled polyamide membrane preparation via heterogeneous surface-regulated interfacial polymerization for enhanced desalination performance. *Desalination*, **2023**, 564, 116801.
- [69] Xu, P.; Hong, J.; Xu, Z. Z.; Xia, H.; Ni, Q. Q. Positively charged nanofiltration membrane based on (MWCNTs-COOK)-engineered substrate for fast and efficient lithium extraction. *Sep. Purif. Technol.*, **2021**, 270, 118796.
- [70] Guo, C. S.; Li, N.; Qian, X. M.; Shi, J.; Jing, M. L.; Teng, K. Y.; Xu, Z. W. Ultra-thin double Janus nanofiltration membrane for separation of Li^+ and Mg^{2+} : “drag” effect from carboxyl-containing negative interlayer. *Sep. Purif. Technol.*, **2020**, 230, 115567.
- [71] Xu, P.; Hong, J.; Qian, X. M.; Xu, Z. Z.; Xia, H.; Ni, Q. Q. “Bridge” graphene oxide modified positive charged nanofiltration thin membrane with high efficiency for $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ separation. *Desalination*, **2020**, 488, 114522.
- [72] Li, Y. H.; Wang, S. H.; Wu, W. Y.; Yu, H. J.; Che, R. X.; Kang, G. D.; Cao, Y. M. Fabrication of positively charged nanofiltration membrane with uniform charge distribution by reversed

- interfacial polymerization for $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ separation. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 659, 120809.
- [73] Wu, M. B.; Ye, H.; Zhu, Z. Y.; Chen, G. T.; Ma, L. L.; Liu, S. C.; Liu, L.; Yao, J. M.; Xu, Z. K. Positively-charged nanofiltration membranes constructed *via* gas/liquid interfacial polymerization for $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ separation. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 644, 119942.
- [74] Wang, L.; Rehman, D.; Sun, P. F.; Deshmukh, A.; Zhang, L. Y.; Han, Q.; Yang, Z.; Wang, Z. Y.; Park, H. D.; Lienhard, J. H.; Tang, C. Y. Novel positively charged metal-coordinated nanofiltration membrane for lithium recovery. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(14), 16906-16915.
- [75] Li, Q.; Liu, H.; He, B. Q.; Shi, W. X.; Ji, Y. H.; Cui, Z. Y.; Yan, F.; Mohammad, Y.; Li, J. X. Ultrahigh-efficient separation of $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ using an *in situ* reconstructed positively charged nanofiltration membrane under an electric field. *J. Membr. Sci.*, **2022**, 641, 119880.
- [76] Yang, Y.; Li, Y.; Goh, K.; Tan, C. H.; Wang, R. Dopamine-intercalated polyelectrolyte multilayered nanofiltration membranes: toward high permselectivity and ion-ion selectivity. *J. Membr. Sci.* **2022**, 648, 120337.