

纳滤膜在盐湖提锂领域的研究进展

李海柯^{1,2,3}, 张环^{2,3,4*}, 王晓磊^{2,3,4}, 王会才^{3,4}

(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 环境科学与工程学院, 天津 300387; 3. 天津工业大学 省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387; 4. 天津工业大学 沧州研究院, 河北 沧州 061000)

摘要: 中国锂 (Li) 资源消耗量占全球消耗量的 40%, 然而其产能仅满足工业需求的 20%, 80% 的 Li 需要进口, 研究新一代提 Li 技术迫在眉睫。纳滤 (NF) 膜具有选择性离子分离能力, 在 Mg^{2+} 、 Li^+ 的选择性分离中表现出突出的潜力。商用 NF 膜多带负电, 受 Donnan 效应和静电引力影响, 其对正离子的分离能力有限。近年来的研究发现, 荷正电 NF 膜可以有效分离具有相似水合物离子半径的 Mg^{2+} 和 Li^+ 。该文介绍了 NF 膜中离子传输理论和选择性筛分机理, 综述了商用 NF 膜在盐湖提 Li 领域的研究现状及不足, 分析了荷正电 NF 膜的制备方式 (包括胺单体的选取、纳米材料掺杂、引入中间层及表面接枝等) 对提升 Mg^{2+} 、 Li^+ 的选择性分离性能的影响规律。最后, 总结了荷正电 NF 膜在实际工程应用中的挑战和前景。

关键词: 盐湖提锂; 筛分机理; 商用纳滤膜; 膜改性; 荷正电纳滤膜

中图分类号: TQ051.893 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 07-1404-10

Research progress on nanofiltration membranes in lithium extraction from salt lakes

LI Haikē^{1,2,3}, ZHANG Huan^{2,3,4*}, WANG Xiaolei^{2,3,4}, WANG Huicai^{3,4}

(1. School of Materials Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 3. State Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Process, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 4. Cangzhou Research Institute, Tiangong University, Cangzhou 061000, Hebei, China)

Abstract: The consumption of lithium resources in China accounts for 40% of the global consumption, while its production capacity can only meet 20% of the industrial demand, with 80% imported. Therefore, development of new lithium extraction technology is of urgency and significance. Nanofiltration (NF) membrane, with selective ion separation capacity, exhibits outstanding potential in the selective separation of Mg^{2+} and Li^+ . Commercial NF membrane is usually negatively charged, and its separation ability for positively charged ions is limited due to Donnan effect and electrostatic attraction. In recent years, it has been found that positively charged NF membrane shows effective separation on Mg^{2+} and Li^+ with similar hydrate ion radii. In this review, the ion transport theory and selective screening mechanism of NF membrane were introduced, followed by summarization on the status quo and disadvantages of commercial NF membrane in the field of lithium extraction from salt lakes. The influence of preparation methods of positively charged NF membrane (including the selection of amine monomer, doping of nano-materials, introduction of interlayer and surface grafting, etc.) on improvement in the selective separation performance of Mg^{2+} and Li^+ was then analyzed. Finally, the challenges and prospects of positively charged NF membrane in practical engineering applications were discussed.

Key words: extracting lithium from salt lake; screening mechanism; commercial nanofiltration membranes; membrane modification; positively charged nanofiltration membrane

收稿日期: 2023-08-01; 定用日期: 2023-09-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230626

基金项目: 山东省中小企业创新能力提升项目 (2021TSGC1190); 天津工业大学沧州研究院科技项目 (TGCYY-F-0207)

作者简介: 李海柯 (1996—), 男, 博士生, E-mail: 343330025@qq.com. 联系人: 张环 (1977—), 女, 教授, E-mail: zhanghuan@tiangong.edu.cn.

锂 (Li) 是元素周期表中质量最轻的第 I 主族金属元素, 在玻璃陶瓷、润滑脂、医药、核工业、聚合物材料以及 Li 电池等领域被广泛使用, 素有“21 世纪能源金属”之称^[1]。Li 资源主要存在于矿物、黏土、盐湖卤水及海水中, 目前高品位 Li 矿和盐湖卤水是工业生产 Li 的主要来源。基于环境保护及成本等方面, 盐湖提 Li 开发前景比锂矿开发更有利, 且中国 80% 以上的 Li 存储于盐湖卤水中, 因此, 盐湖提 Li 可能成为未来获取 Li 资源的主要方式^[2-3]。由于地质构造的不同, 盐湖卤水中的 Li⁺含量在万分数到百分数之间, 同时还有 Mg²⁺、Ca²⁺、K⁺、Na⁺、Cl⁻等共存离子, 其中 Mg²⁺和 Li⁺具有相似的水合离子半径和化学特性, 这增加了高纯度 Li 的提取难度^[4]。目前, 盐湖提 Li 的主要方法包括化学沉淀、溶剂萃取、蒸发、吸附及膜分离等技术, 当 Mg²⁺与 Li⁺的质量比 (MLR) 低于 6 时, 用化学沉淀法可以有效分离 Li⁺; 但国内大多数卤水中的 MLR 高于 6, 此时过量化学沉淀剂的引入会产生更多难以分离的杂

质。此外, 热蒸发、吸附、液液萃取等方法具有能耗高、经济效益低、提取纯度差等不足, 而膜分离技术更适用于盐湖提 Li 领域^[5]。

纳滤 (NF) 膜是一种孔径介于超滤膜与反渗透膜之间的低压驱动膜, 截留相对分子质量 (简称分子量) 为 100~2000, 成膜过程中不同聚合物材料产生的可电离基团使膜表面在水溶液中呈现出正电或负电势。NF 膜具有纳米及亚纳米孔径、独特的表面电荷, 可依靠不同的机理对单价、二价及多价离子进行选择分离, 在盐湖提 Li 领域显示出巨大的应用前景^[6]。图 1 是在 Web of Science 核心合集数据库中检索得到的, 选择主题为“Lithium extraction from salt lake (盐湖提 Li)”、“Nanofiltration membrane (纳滤)”, 发表时间为 2013~2023 年, 共对 107 篇文献进行关键词聚类及时间线分布的可视化分析。由图 1a 可知, 针对纳滤膜在盐湖提锂领域的应用主要围绕膜材料及其对 Mg²⁺、Li⁺的选择分离性能。

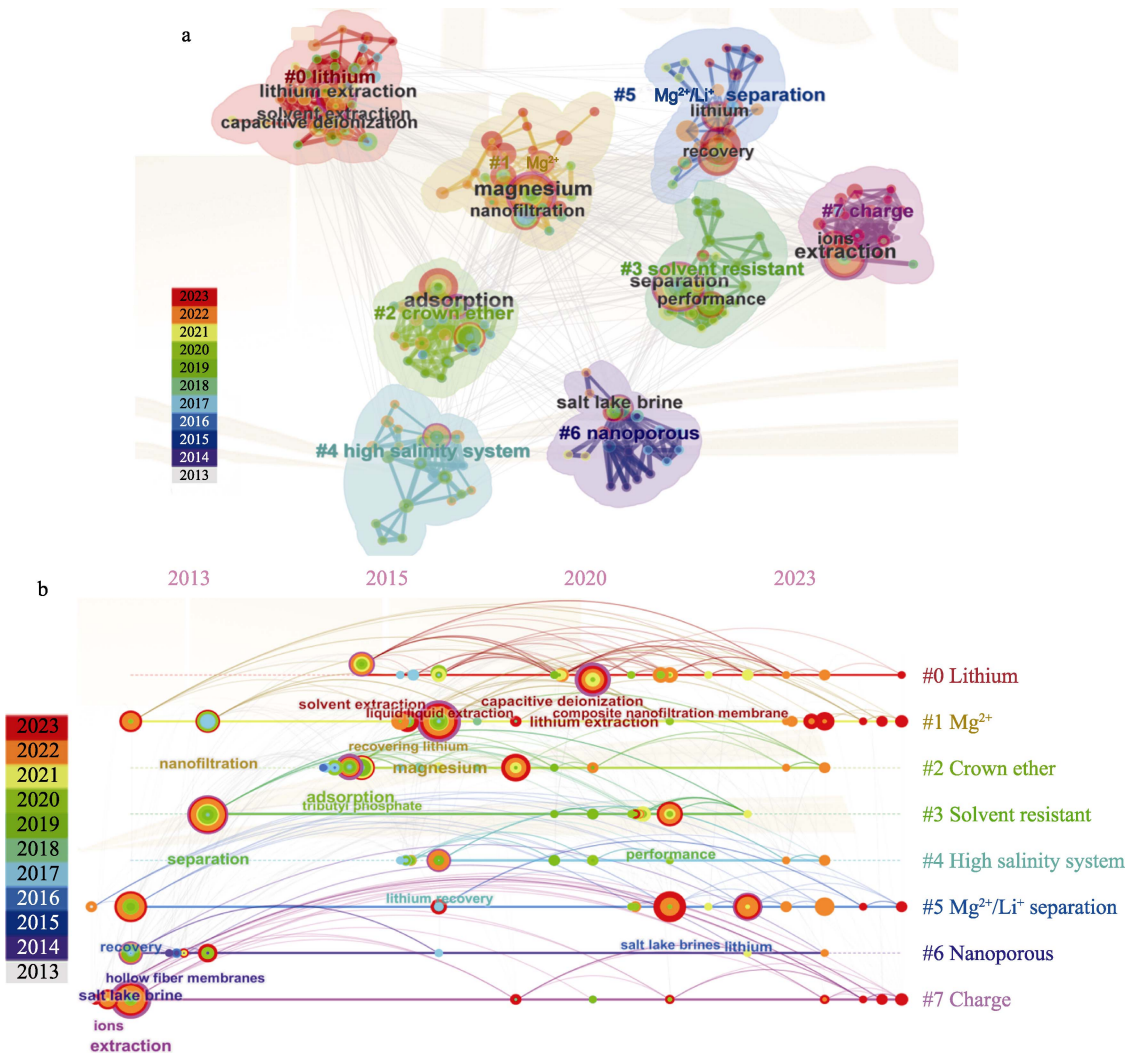


图 1 2013~2023 年关键词聚类图 (a) 及关键词时间线分布图 (b)
Fig. 1 Keyword clustering diagram (a) and keyword timeline distribution map (b) in 2013~2023

目前, 商用 NF 膜在盐湖提 Li 领域的应用已经取得了一些进展, 但由于其表面荷负电, 导致膜通量及 Mg^{2+} 、 Li^+ 选择分离性能受到限制。针对上述问题, 可尝试选择不同制膜材料及改性方式来调整膜的整体结构和表面电荷 (见图 1b), 以此开发具有高通量、高效分离 Mg^{2+} 、 Li^+ 的荷正电 NF 膜。目前, 针对 NF 膜在盐湖提 Li 领域研究的相关总结性工作较少。本文从离子在膜内传输理论和 NF 膜选择性筛分机理出发, 综述不同膜孔尺寸、形态及表面电荷的 NF 膜对分离 Mg^{2+} 、 Li^+ 的影响, 探究不同改性方式调节荷正电 NF 膜的表面特性, 以提升其对 Mg^{2+} 、 Li^+ 的选择分离性能, 并总结荷正电 NF 膜在 Mg^{2+} 、 Li^+ 分离领域可能的研究热点。

1 纳滤膜用于离子筛分的关键理论

1.1 离子传输理论

NF 膜在离子传输过程中遵循溶解-扩散模型和孔流模型^[7-8]。溶解-扩散模型描述了 NF 膜分离过程中离子的溶解和扩散的分离特性, 在这一过程中可分为 3 个连续进程: (1) 水分子和离子与膜接触并在分离层吸附溶解; (2) 离子在电化学梯度作用下透过膜; (3) 离子在膜的透过侧被解吸。由于不同离子与膜的亲和力不同, 离子浓度和膜内扩散速率存在差异, 使不同离子之间被选择性分离^[9]。但溶解-扩散理论仅适用于理想型膜过滤过程, 忽略了膜内自由孔道、含水量及热力学过程的影响, 导致理论计算与实际结果存在偏差。为了研究纳米孔约束下离子选择性分离性能, 建立了耦合 NF 膜结构特征的孔流模型, 并先后建立了固定电荷 (TMS) 模型^[10]、空间位阻 (SHP) 模型^[11]、空间电荷 (SC) 模型^[12]、静电位阻 (ES) 模型^[13]、Donna 立体孔隙模型 (DSPM)^[14]、Donnan 空间孔介质排斥 (DSPM-DE) 模型^[15]、能斯特-普朗克方程 (ENP)^[16]以及 Donnan 平衡^[17]和 Born 溶剂化理论^[18]。这些不断完善的孔流模型证实了离子在膜孔内的传输通量受离子、水和膜基质之间的摩擦因数、进料液浓差极化、温度及离子化学势梯度的影响, 有利于更深入地了解多因素耦合控制的离子选择分离性能。

1.2 离子选择性筛分机理

NF 膜在离子筛分过程中主要截留机理如图 2 所示 (其中 $2+$ 代表二价金属离子), 包括尺寸筛分、Donnan 效应以及介电排斥^[19]。当离子通过具有孔径限制和电化学相互作用的纳米孔时, 这些机制协同影响 NF 膜对离子的选择分离性能^[20]。

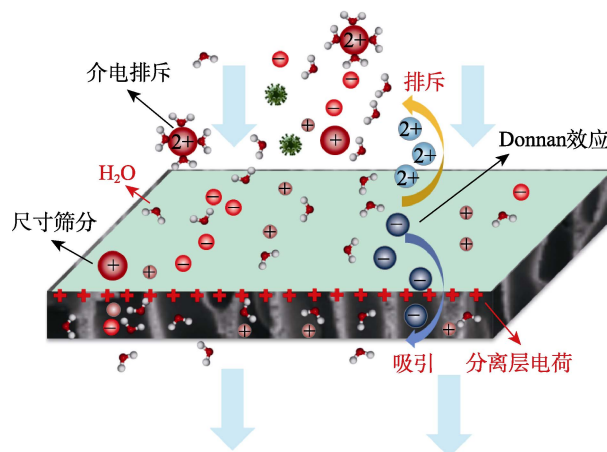


图 2 NF 膜离子筛分机理

Fig. 2 Ion screening mechanism of nanofiltration membrane

1.2.1 尺寸筛分

尺寸筛分是指在外部压力下依靠 NF 膜孔径对离子进行物理筛分, 大于膜孔的中性溶质被截留, 而较小的溶质则可透过膜孔实现分离^[21]。 Mg^{2+} 、 Li^+ 的水合离子直径相似, 分别为 0.86 和 0.76 nm, 理论上, 将 NF 膜分离层孔径精确控制在 0.76~0.86 nm 便可实现 Mg^{2+} 、 Li^+ 的选择性分离。然而, 现有技术所制备的 NF 膜孔径通常不均一; 此外, 当离子通过比水合层尺寸更窄的纳米孔时, 水合离子可以通过重排或去除水合层以减小其有效尺寸, 因此, 仅依靠尺寸筛分机理难以解释纳滤过程对 Mg^{2+} 、 Li^+ 的分离效果。

1.2.2 Donnan 效应

Donnan 效应的内在作用力是静电排斥、静电吸引以及静电平衡^[22], 其原理是带有与 NF 膜相反电荷的离子通过静电吸引作用向膜表面靠近, 导致膜表面离子浓度高于其在溶液中的浓度, 为了保持电中性, 一些离子会选择性地透过 NF 膜, 与 NF 膜带有相反电荷的离子则会被截留。受 Donnan 效应启发, 可改变膜表面电荷来实现特定离子的选择性分离, 如荷正电 NF 膜在分离 Mg^{2+} 、 Li^+ 的过程中, 可针对 Mg^{2+} 、 Li^+ 所带电荷量差异依靠静电排斥机理, 增强对荷正电能力较强的 Mg^{2+} 截留, 而对荷正电能力较低的 Li^+ 截留能力提升较弱, 进而达到分离 Mg^{2+} 、 Li^+ 的目的^[23]。

1.2.3 介电排斥

介电排斥可被分为离子溶剂化作用和镜像力^[24], 两者均是由于 NF 膜分离过程中存在的极端空间和纳米孔的限制而产生的, 同时受电荷排斥的影响^[25]。简单来说, 离子溶剂化作用是由于纳米孔的空间限制导致膜孔与溶液间的介电常数差异, 离子从溶剂中进入 NF 膜孔内, 溶剂化能增加, 即产生了能垒, 限制了其分子运动; 另一方面, 由于水和聚合物材

料的介电常数不同, 导致在其界面处产生极化电荷, 这种极化电荷反作用于离子本身的现象称之为镜像力。介电排斥与离子价态的平方成正比, 可同时与 Donnan 效应相互作用, 实现对 Mg^{2+} 、 Li^+ 的选择性分离。

2 纳滤膜在盐湖提 Li 中的研究进展

2.1 商用纳滤膜在盐湖提 Li 中的研究进展

大多数商用 NF 膜的分离层是由水相胺单体与有机相酰氯通过缩聚反应形成的聚合物薄膜, 通常膜表面会存在较多残余的酰氯基团而呈现出负电荷。目前, 商用 NF 膜主要包括 NF90、NF270、Desal (DL)、DK 等, 其中, NF90 系列膜主要应用于 Li 资源回收领域^[26]。2006 年, WEN 等^[27]初步研究了 DL 膜在高浓度盐水中分离 Li^+ 的应用, 发现其对 Mg^{2+} 、 Li^+ 分离因子 $[SF_{(Li,Mg)}]$ 约为 3.5, 具有较好的选择分离性能。2015 年, SUN 等^[28]选用 DL-2540 膜对西台吉乃尔湖中 Mg^{2+} 、 Li^+ 的分离性能进行了考察, 发现 $SF_{(Li,Mg)}$ 约为 3.3, 增加运行压力和降低卤水中的 pH 均能够提升膜对 Mg^{2+} 、 Li^+ 的选择分离性能, 而较高的 MLR 和进料温度对分离效率不利。YANG 等^[29]采用 DK 膜对含 $Mg^{2+}/Li^+/Cl^-$ 的混合溶液进行过滤, 在最佳运行条件下该膜的 $SF_{(Li,Mg)}$ 约为 3.22。同时探究了膜孔内电荷密度与离子模式、离子浓度和驱动压力之间的关系, 证实了电荷密度影响着 NF 膜对 Mg^{2+} 、 Li^+ 的选择性分离性能。

由于 Mg^{2+} 、 Li^+ 水合离子半径相似, 单级膜分离

工艺只允许分子大小略有不同的离子通过膜, 不能完全截留 Mg^{2+} , 不足以从高 MLR 的盐湖卤水中获得理想的分离效果, 这是纳滤膜工艺应用的重大挑战。近年来, 利用商用 NF 膜与其他技术的组合工艺, 在盐湖提取 Li 领域进行了更系统的研究。2020 年, PARK 等^[30]通过 NF-膜蒸馏组合工艺, 对模拟盐水进行过滤、浓缩, 发现在组合工艺处理 140 h 的过程中, 盐水中 Li^+ 的质量浓度由 100 mg/L 提升至 1200 mg/L, 其浓缩效率比普通蒸发法提升近 60 倍。PRAMANIK 等^[31]制备了 2 种 NF 膜系列 (NF90 和 NF270) 与膜蒸馏工艺组合, 以实现模拟盐湖卤水中 Li 的富集和浓缩。结果表明, 在最优运行条件下经 NF90 和 NF270 膜过滤后, 卤水中 MLR 分别从 10 降低到 0.19 和 2.10, 连续运行 8 h 过程中, NF90 和 NF270 对 Li^+ 的截留率逐渐增加, 分别为 77% 和 56%, 经蒸馏工艺后, Li 富集率高达 80%, 表明组合工艺在盐湖提 Li 领域应用的可行性。ZHAO 等^[32]为了从青海省实际盐湖卤水 (MLR>30) 中制得 LiOH, 制备了集纳滤、反渗透 (RO)、电渗析 (CED) 和双极电渗析 (BMED) 于一体的盐湖提 Li 工艺 (图 3), 该工艺中双级 NF 膜和 RO-CED 工艺分别是截留 Mg 和富集 Li 的有效方法, BMED 工艺可实现高纯度 LiOH 的制备, 经过双级 NF 膜后, MLR 可控制在 0.5 以下; 经 RO-CED 后, Li^+ 的质量浓度可控制在 14 g/L 以上, 经组合工艺处理后制备了纯度为 99.6% 的 LiOH, 同时 Li^+ 回收率在 92% 以上。

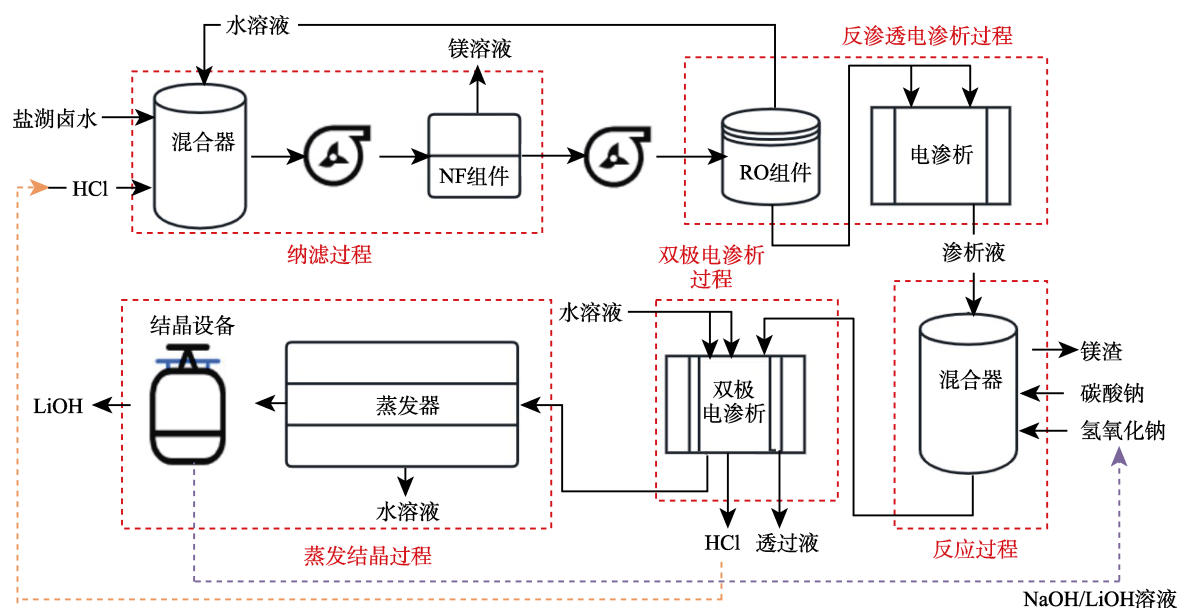


图 3 纳滤、反渗透、电渗析及双极电渗析一体化膜工艺示意图^[32]

Fig. 3 Schematic diagram of nanofiltration, reverse osmosis, electrodialysis and bipolar electrodialysis integrated membrane process^[32]

NF 膜设计初衷是去除有机化合物和多价盐,因此商用 NF 膜在 Mg^{2+} 、 Li^+ 分离领域具有一定的前景。然而,受 Donnan 效应和静电吸引的影响,荷负电 NF 膜对正离子的分离能力有限,且膜表面易污染,这限制了荷负电 NF 膜在盐湖提 Li 领域的大规模应用。

2.2 荷正电纳滤膜在盐湖提 Li 中的研究进展

荷正电 NF 膜表面通常含有伯胺、仲胺等在水溶液中易质子化的胺类,可赋予膜表面正电势,与荷负电 NF 膜相比,荷正电 NF 膜对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等多价阳离子的分离更为有效^[33]。近年来,人们提出不同方式改性荷正电 NF 膜,以实现调控膜电荷、亲水性及孔隙率,进而提升膜性能。

2.2.1 胺单体的选取

NF 膜的分离性能主要由分离层决定,而胺单体种类影响着分离层的形貌。如哌嗪等小分子胺单体反应活性高,且在正己烷中溶解度高,因此参与界面聚合反应速率快,形成的分离层通常相对较厚且致密。而大分子胺单体,如 1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪 (DAPP)^[34]、聚乙烯亚胺 (PEI)^[35] 作水相,由于位阻效应使胺单体扩散速率相对较慢,导致界面聚

合反应速率较慢,形成的分离层相对较薄。同时大分子胺单体中含有丰富 $-NH_3^+$ 和 $-NH_2^+$, 只有部分氨基参与界面聚合反应,剩余部分在水溶液中质子化,赋予膜表面正电势,有利于实现 Mg^{2+} 、 Li^+ 的选择性分离。LI 等^[36] 采用 DAPP、均苯三甲酰氯 (TMC) 在聚丙烯腈 (PAN) 超滤膜上通过界面聚合反应,制备了分离层厚度为 100 nm 的复合 NF 膜 (图 4),用于 Mg^{2+} 、 Li^+ 的分离。该膜对不同盐的截留率由大到小的顺序为: $MgCl_2 > MgSO_4 > NaCl \geq LiCl$, 且在质量浓度为 2.0 g/L 的 $MgCl_2$ 和 $LiCl$ 混合料液中,经 NF 膜过滤后 MLR 从最初的 20 下降到 7.7。随着 DAPP 浸泡时间的增加,膜表面交联度不断提升,且结节状结构增加,而有机相浓度的增加不会改变形貌。XU 等^[35] 在聚醚砜 (PES) 超滤膜上进行 PEI 和 TMC 的界面聚合反应,制备出具有超薄分离层结构的正电荷 NF 膜,用于模拟盐湖卤水中 Mg^{2+} 、 Li^+ 的分离,经过滤后,MLR 由 20 下降到 1.3, $SF_{(Mg, Li)}$ 低至 0.05, 纯水通量为 $5.02 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ (1 bar=0.1 MPa, 下同),对 Mg^{2+} 和 Li^+ 的截留率相差 76%,证明了具有大分子链结构的 PEI 所制备的荷正电纳滤膜在高镁锂比的盐湖卤水中提 Li 的可行性。

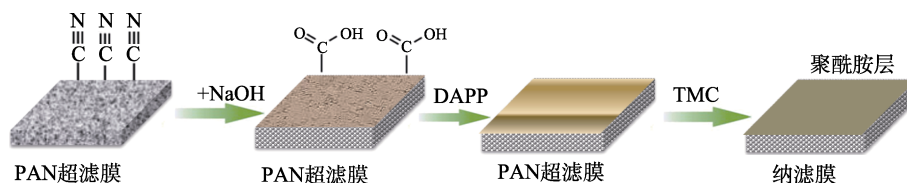


图 4 DAPP/TMC 纳滤膜制备流程示意图^[36]

Fig. 4 Preparation flow chart of DAPP/TMC nanofiltration membrane^[36]

在制膜过程中选择合适的水相单体进行混合 [如 *N*-二乙基哌嗪丙磺酸/哌嗪 (PIP)^[37]、PEI/PIP^[38]、PEI/二氨基硅烷偶联剂 (DTES)^[39] 等], 不仅有利于协同控制 NF 膜的表面形貌,而且能够在膜表面引入更多的亲水基团。LI 等^[38] 将 PEI/PIP 混合作为水相单体,通过界面聚合反应制备复合 NF 膜,用于模拟盐湖卤水提 Li,发现 PEI 和 PIP 对分离层的形成有协同作用,在 PIP 水相中加入 PEI 后,膜表面交联度降低,分离层变薄,正电势增强, Mg^{2+} 截留率达到 98.1%, 渗透液中 Li^+ 的纯度达到 62%, $SF_{(Li, Mg)}$ 达到 32.6。WU 等^[39] 将 PEI/DTES 混合作为水相,以 TMC 作为有机相,界面聚合反应制备出荷正电 NF 膜,用于盐湖卤水中 Mg^{2+} 、 Li^+ 分离。研究发现,DTES 可发生自聚合反应生成 $Si-O-Si$, 还可以与 TMC 的酰氯反应。此外, SiO_2 纳米颗粒是由 DTES 在聚酰胺分离层内原位生成的,与分离层具有较高的相容性,在聚酰胺网络中掺杂 SiO_2 使膜孔径增大,表面亲水性增强,荷正电能力增强。与 PEI/TMC 膜相比,

DTES/PEI/TMC 膜的水通量得到提升, $SF_{(Li, Mg)}$ 达到 12.95, 具有较好的分离性能。LI 等^[40] 选择 15-冠-5-醚 (15C5)、PEI 混合作为水相单体与 TMC 经界面聚合反应,制备了具有 Li^+ 传输通道的 PEI@15C5-TMC NF 膜,该膜的通量为 $8.0 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$, $SF_{(Li, Mg)}$ 为 14, 经过滤后 MLR 从 20.0 降低至 1.7, 适用于从高 MLR 的盐湖卤水中提取 Li。

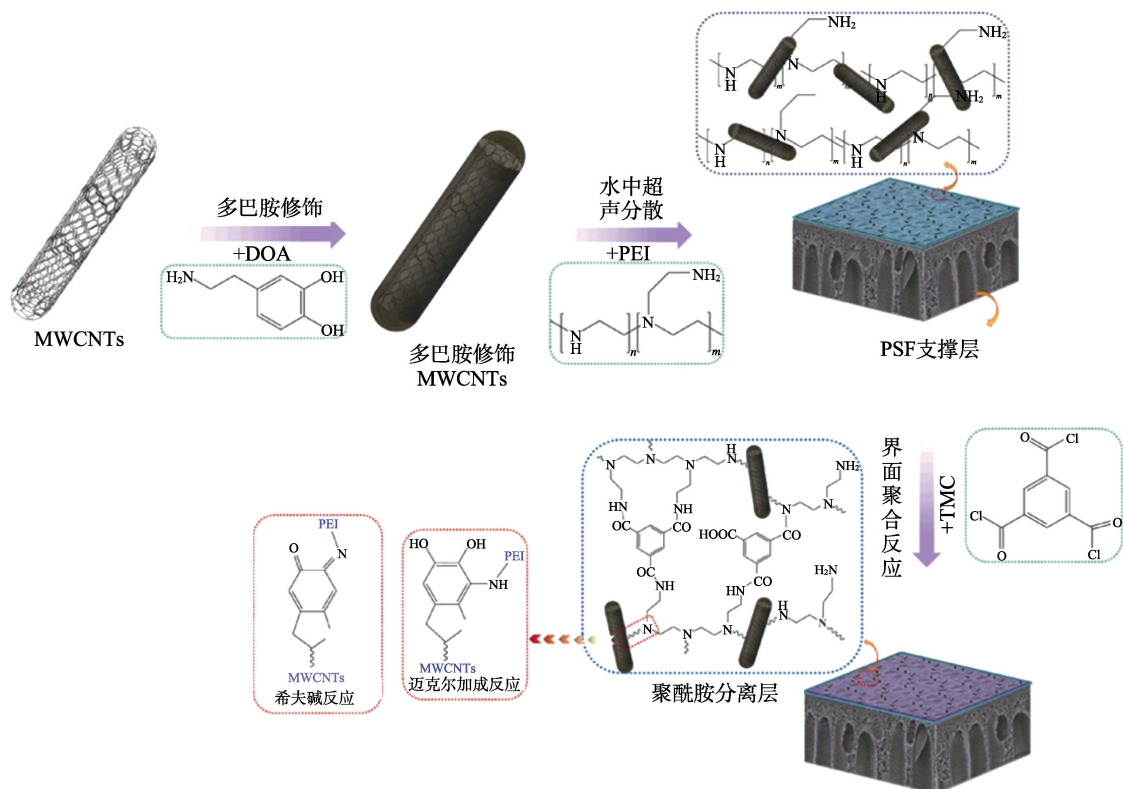
2.2.2 纳米材料的掺杂

在单体溶液中掺杂一定质量的纳米材料,不仅能够控制界面聚合反应速率,而且纳米材料自身所带的纳米级孔隙也有利于提升聚酰胺分离层的孔隙率。近年来,碳纳米管 (CNTs)、石墨烯量子点 (CQDs)、氧化石墨烯 (GO)、金属有机骨架 (MOFs)、共价有机骨架 (COFs) 等纳米材料在荷正电 NF 膜的制备过程中得到了较多的应用^[41-42]。

ZHAO 等^[43] 在 PEI 中引入聚多巴胺 (PDA) 修饰多壁碳纳米管 (PDA-MWCNTs) 混合作为水相与 TMC 界面聚合反应制备了荷正电 NF 膜 (图 5), 发

现该膜在对 Mg^{2+} 截留率大于 91.5% 的条件下, 纯水通量达到 $15.32 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$, 比未掺杂 PDA-MWCNTs 纳米材料的膜通量提升了约 1.6 倍。ZHANG 等^[44]将哌嗪接枝羟基修饰的多壁碳纳米管 (MWCNTs-OH) 作为纳米材料掺杂至 PEI 水相, 制备荷正电的 MWCNTs-OHNF 膜。结果表明, 该膜的纯水通量由 $5.2 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ 提升至 MWCNTs-OH NF 膜的 $14.0 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$, $MgCl_2$ 截留率从 94.2% 提升至 96.9%, 同时测试了 MWCNTs-OH NF 膜对模拟盐湖卤水中 Mg^{2+} 、 Li^+ 的分离性能, 发现过滤后 MLR 由 21.4 降至 1.3, 证实了其具有较好的 Mg^{2+} 、 Li^+ 分离性能。研究发现, 在水相中加入 MWCNTs-OH 能够增强膜的渗透通量, 同时 MWCNTs-OH 上的氨基可以与 TMC 反应形成聚酰胺, 使 MWCNTs-OH 在分离层中稳定存在。WEN 等^[45]以 PIP 为水相, 在 TMC 有机相中掺杂不同质量分数的酰氯化氧化石墨烯 (GO-COCl), 经界面聚合反应制备了聚酰胺 (PA)/GO-COCl NF 膜。与未掺杂 GO-COCl NF 膜相比, PA/GO-COCl NF 膜水通量从 $1.93 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$ 提升至 $3.77 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$, Na_2SO_4 截留率从 95.0% 提升至 97.1%, 由于 GO-COCl 的掺入, 在保持分离层完整性的同时降低了分离层厚度, 同时 GO-COCl 中存在由不饱和碳原子所产生的纳米孔, 使膜表面孔隙率得到了有效提升。XU 等^[46]在

水相 PEI 中掺杂氨基化石墨烯量子点 (GQDs-NH₂), 与 TMC 界面发生聚合反应制备出 GQDs-NH₂ NF 膜。GQDs-NH₂ NF 膜对 Mg^{2+} 、 Li^+ 的分离差高达 77%, $SF_{(Li,Mg)}$ 低至 0.03, 纯水通量为 $11.94 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$, 比未掺杂 GQDs-NH₂ NF 膜通量提升 137.8%, 证实了 GQDs-NH₂ 的掺入是提高 NF 膜 Li 富集效率的有效途径。AGHILI 等^[47]在 PEI 中掺杂一定质量的 UiO-66-NH₂ 纳米凝胶为水相, 制备出荷正电薄膜纳米复合 (TFN) 膜, 该膜对卤水中的 $SF_{(Li,Mg)}$ 达到 33, 纯水通量高达 $30.6 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$; 此外, 在质量分数 0.2% 的 Mg、Li 混合溶液中经 3 次过滤后, 膜通量恢复率达到 82.6%, 表明其具有较好的抗污性能, 研究发现, UiO-66-NH₂ 具有高度可调的孔隙率、大比表面积以及较强的结构稳定性, 在分离层中掺杂 UiO-66-NH₂, 不仅为膜提供了正电荷和额外的水分子传输通道, 而且有利于降低膜表面交联度, 更容易实现不同价态离子的分离。MA 等^[48]分别将 NH₂-MIL-101(Al) 及 NH₂-MIL-101(Cr) 2 种不同类型的金属有机框架 (MOF) 掺入壳聚糖 (CS) 聚合物基体中, 制备了不同类型的 MOF@CS NF 膜, 2 种膜对 $MgCl_2$ 的截留率均达到 93.0% 的条件下, 棒状结构的 NH₂-MIL-101(Al) 掺杂 NF 膜比颗粒状结构的 NH₂-MIL-101(Cr) 掺杂 NF 膜通量高 2 倍, 证实了 MOF 的形态对 NF 膜性能有显著影响。



DOA 为多巴胺; PEI 为聚乙烯亚胺; PSF 为聚醚砜

图 5 PDA 修饰 MWCNTs 掺杂荷正电纳米复合纳滤膜制备流程示意图^[43]

Fig. 5 Preparation flow chart of PDA modified MWCNTs doped positively charged nano-composite nanofiltration membrane^[43]

由于纳米材料独特的传质通道,有助于同时提高膜的通量和选择分离性能,但也可能会导致分离层产生缺陷(如纳米材料团聚或界面缺陷)。因此,在调控界面聚合制备荷正电 NF 膜的过程中,在分离层中掺杂结构稳定且具有特征官能团的纳米材料,可能是未来膜面向 Mg/Li 分离领域应用中的关键。

2.2.3 引入中间层

基膜作为薄膜复合 NF 膜的重要组成部分,其性质变化可能会引起 NF 膜性能的剧烈变化,因此改善基膜性能,对于提升 NF 膜对高 MLR 盐湖卤水 Mg^{2+} 、 Li^+ 选择分离性能具有非常大的潜力。由相转化法制备的超滤基膜表面孔道结构不均匀且孔隙率较低,在基膜上添加亲水中间层来调节 NF 膜的孔径,是一种非常有效的改善 NF 膜性能的方法^[49]。此外,中间层所带电荷可以调节分离层电荷量,影响 NF 膜对一价/二价离子的选择分离性能。

目前,利用不同电荷及亲水性的中间层来调节 NF 膜的表面孔径和电荷密度,以获得具有选择性离子筛分能力的 NF 膜得到了广泛研究。CHEN 等^[50]在 PSF 超滤基膜上沉积多酚/PEI 作中间层,制备荷正电 NF 膜,结果发现,该膜对模拟盐湖卤水中 $SF_{(Li,Mg)}$ 高达 50.7,膜通量达到 $18.6 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$,且具有长期运行稳定性,研究发现,中层间的引入使膜在过滤过程中产生了“沟槽效应”,提高了 NF 膜的传输效率,使膜通量增加;此外,中间层能够有效增加胺单体的存储并调节胺的扩散速率,更有利于形成超薄、无缺陷、致密的聚酰胺分离层,有效提升膜对 Mg^{2+} 、 Li^+ 的选择分离性能。有机聚合物作为中间层可以增强分离层与基膜的稳定性和相容性,而纳米材料在调节膜物理、化学性能(如亲水性、孔隙率、电荷密度、化学稳定性、热稳定性和

机械稳定性等)方面受到广泛关注。GUO 等^[51]以聚醚砜(PES)超滤膜为基膜,羧基化纤维素纳米晶体(CNC-COOH)作中间层,通过 PEI 和 TMC 的界面聚合反应制备了双层超薄 Janus NF 膜,将该膜应用于 MLR 为 30 和 60 的模拟盐湖卤水中提 Li,发现其对 Mg^{2+}/Li^+ 的截留率差值分别达到 74.35% 和 83.96%,纯水通量分别为 4.17 和 $3.40 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$, $SF_{(Li,Mg)}$ 分别为 12.15 和 5.84,研究发现,CNC-COOH 中间层中含有大量的羧基,不仅可以提高中间层的负电位,而且能够控制界面聚合过程,在膜表面含较多未反应的 $-NH_2^+$,有效提升了分离层的正电位。此外,中间层的亲水性比分离层高,构建具有亲/疏水性、负/正电荷的双层 Janus NF 膜,能够有效提升膜通量和 Mg^{2+} 、 Li^+ 分离因子。WU 等^[52]在微滤膜上原位沉积 MWCNTs 作中间层并经界面聚合反应制备了复合 NF 膜(图 6),该膜通量高达 $17.57 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$,是未添加 MWCNTs 中间层 NF 膜的 2 倍,对 Na_2SO_4 的截留率达到 95%,且具有长期运行稳定性。MWCNTs 中间层有助于吸收和储存胺单体,促进后续的界面聚合,并比微孔基膜具有更好的机械支撑作用,保证膜在长期运行过程中的稳定性。MA 等^[53]以两性离子接枝氮化碳(C_3N_4)形成的 $g-C_3N_4$ 纳米片与 PDA 共沉积为中间层,以此制备荷正电 NF 膜,该膜在混合盐溶液(MLR 为 84)与实际盐湖卤水中对 Mg^{2+} 的截留率分别为 96.66% 和 97.90%,通量恢复率均可保持在 93% 以上,两性离子可以通过离子键和氢键与纳米颗粒形成牢固的水合层,使其具有较好的亲水性,PDA 的加入能够限制 $g-C_3N_4$ 的团聚,更有利于获得稳定且具有超薄结构的中间层,进而能够有效优化 NF 膜性能。

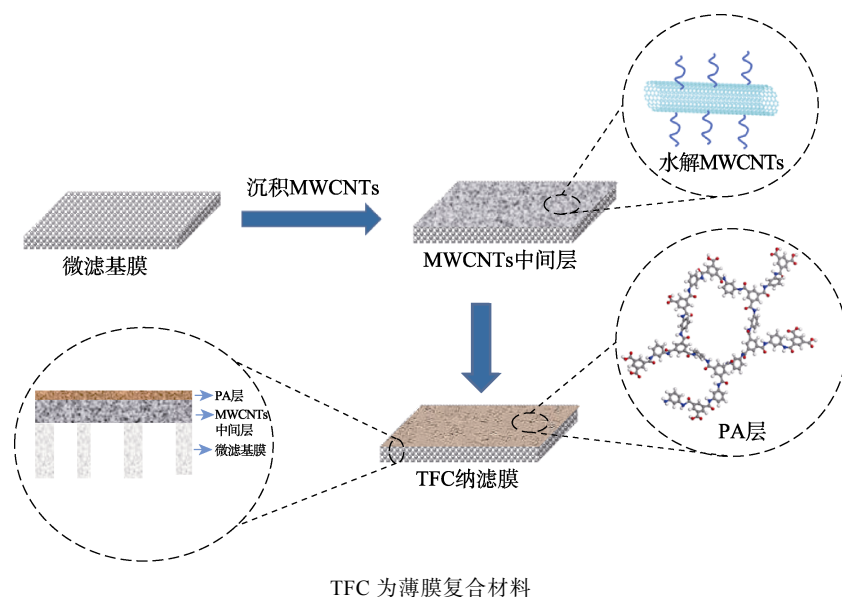


图 6 含碳纳米管中间层的薄膜复合纳滤膜制备流程示意图^[52]

Fig. 6 Preparation flow chart of membrane composite nanofiltration membrane containing carbon nanotube interlayer^[52]

在多孔基膜和分离层之间构建中间层是一种新策略, 不仅可以解决 NF 膜在膜通量和截留率之间存在的权衡问题, 而且能够提升其对一价/二价离子的选择分离性能。尽管近年来各种有机、无机以及纳米材料中间层在制膜领域的应用中取得了一定的进展, 但使用中间层制备荷正电 NF 膜用于盐湖提 Li 领域的研究仍处于初级阶段, 为了提升其在该领域的应用, 应继续探究中间层对 NF 膜表面孔径及荷电性能的影响机理, 并不断探究新型中间层材料用于荷正电 NF 膜的制备。

2.2.4 表面接枝

NF 膜的表面接枝是指通过物理(范德华力、氢键及静电相互作用等)和化学(接枝、缩合等)相互作用定向的引入目标基团, 从而提升膜性能。与纳米材料掺杂相比, 表面接枝往往成本较低、工艺流程简便, 并避免了纳米材料团聚对膜表面产生不可避免的缺陷, 因此, 对 NF 膜进行表面接枝是提高膜分离性能的可行方法。

ASHRAF 等^[54]将 PDA/PEI 接枝到 NF-270 膜表面以提升其对 Mg^{2+} 、 Li^{+} 分离效率。经 PDA/PEI-NF-270 膜过滤后混合盐溶液中的 MLR 由 30.0 降至 4.1; 此外, $SF_{(Li,Mg)}$ 为 7.15, 几乎是未改性膜的 2 倍, 且在 3 次循环实验中的膜性能保持稳定, 但改性后的膜孔径更小, 缩孔效应显著降低了膜的渗透通量。LI 等^[55]将乙二胺四乙酸(EDTA)接枝到由 PEI 与 TMC 经界面反应制备的 NF 膜表面上, 发现其对 MLR 为 24 的模拟盐湖卤水中 $SF_{(Li,Mg)}$ 约为 9.2, 膜通量为 $0.6 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$, 且在模拟盐湖卤水中连续运行 36 h 后膜性能仍保持稳定。表面接枝过程中, 含氨基的单体往往会与界面聚合过程中残余的酰氯反应, 导致膜厚度增加, 增加了空间位阻效应, 使膜通量降低, 因此, 用于表面接枝的单体不仅应改善膜表面亲水性, 而且应在不牺牲膜通

量的情况下增强其对离子选择分离性能。最近的研究开发了带有阳离子官能团的离子液体(如咪唑基、季铵基及季铵化联吡啶)用于修饰 NF 膜。PENG 等^[56]设计了含有双齿氨基的电解质单体溴化二氨基乙咪唑(DAIB)用于接枝 NF 膜, 膜水通量提高了 5 倍, 在 200 h 连续运行中具有良好的稳定性, 在 0.6 MPa 操作压力下, 卤水(MLR 为 20 的卤水)中 Li 通量为 $0.7 mol/(m^2 \cdot h)$ 。与咪唑基团相比, 季铵基团具有较高的离子导电性、稳定性、耐久性和实用性, 在制膜领域具有极大的应用前景。如图 7 所示, XU 等^[57]设计出一种带有双季铵及多个反应基团($-NH_2$ 、 $-OH$)的二合一型功能单体 QEDTP, 并将其接枝到由 PEI 与 TMC 经界面聚合反应制备的 NF 膜表面上, 发现接枝前后膜对 $MgCl_2$ 截留率均保持在 95% 以上的条件下, QEDTP NF 膜的水通量为 $(21.15 \pm 0.27) L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$, 是未接枝膜的 4.4 倍。FENG 等^[58]合成了季铵化联吡啶(QBPD), 其含有二元电荷位点和 $-NH_2$, 通过“胺-酰氯”酰化反应将其接枝在膜表面后, QBPD 接枝 NF 膜对卤水中 $MgCl_2$ 截留率保持在 92% 以上, 纯水通量达到 $16.1 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$, 是未改性 NF 膜的 2.8 倍, 经 QBPD NF 膜过滤后, 模拟盐水 MLR 由 50.0 降低至 8.5。SOYEKWO 等^[59]设计了一种三季铵盐基离子液体(TQAIL)电解质单体对 NF 膜进行表面接枝, 制备了 TQAIL NF 膜。该膜具有更好的 $SF_{(Li,Mg)}$, 同时水通量达到 $26.11 L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$, 是未接枝膜的 4 倍, 并且连续运行 100 h 后膜性能仍保持稳定; 此外, 该膜具有良好的抗菌性能。分子动力学模拟证明, TQAIL NF 膜可产生非均质性纳米结构, 从而增强表面亲水性, 并降低离子通过分离层的阻力, 这项研究用多侧链分子调节离子-膜静电作用, 以改善离子分离, 为实现膜表面功能化提供了新的途径。

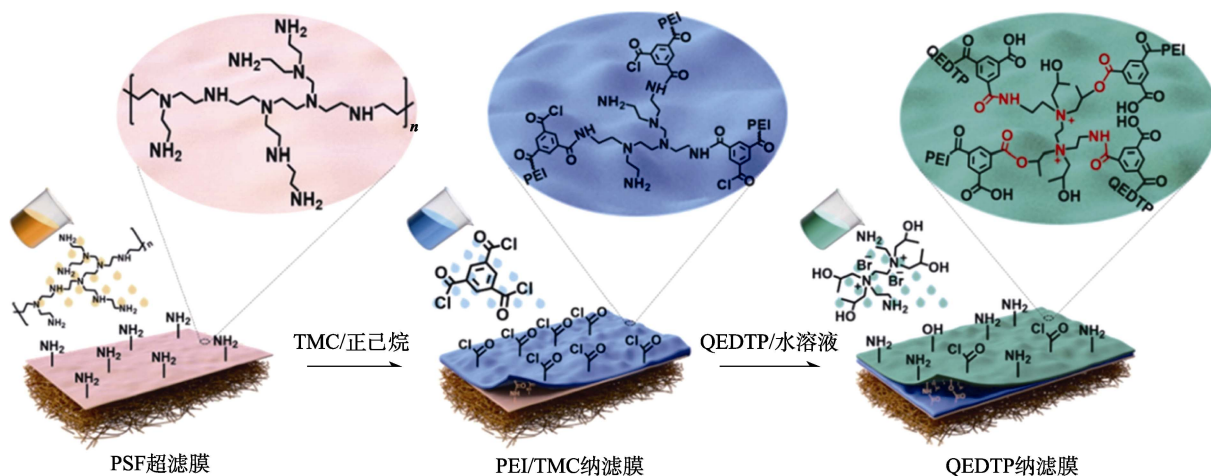


图 7 QEDTP 表面接枝 PEI/TMC 纳滤膜的制备流程图^[57]

Fig. 7 Preparation flow chart of PEI/TMC nanofiltration membrane grafted on QEDTP surface^[57]

通过表面接枝引入特定官能团,改善 NF 膜分离层的亲水性及荷电性,可有效地提高膜的分离效率,且操作简单。目前,针对不同单体表面接枝制备荷正电 NF 膜用于盐湖提 Li 的研究仅处于实验室探究阶段,对于膜改性的工业应用还需要进一步探索。

3 结束语与展望

电动汽车行业的迅猛发展加速了对 Li 电池的需求,为了打破资源进口限制,国内正不断地加强对盐湖提 Li 技术的研发,虽然已取得了一定成果,但仍落后于市场需求。基于纳滤技术作为一种新型 Mg/Li 分离技术,具有能耗低、过程环保且集成度高等优势,可实现高 MLR 盐湖卤水中 Mg^{2+} 、 Li^+ 的高效分离。目前,尝试采用商用 NF 膜(如 NF-90、NF-270、DL、DK)进行 Mg/Li 分离,并通过商用 NF 膜与其他技术(如反渗透、电渗析、吸附、化学沉淀等)耦合用于电池级碳酸锂的生产。从离子分离机理分析,相较于商用 NF 膜,荷正电 NF 膜在筛分过程中受 Donnan 效应和介电排斥的影响而更有利于 Mg^{2+}/Li^+ 的选择性分离。基于此,近年来在制膜过程中通过选用含丰富的 $-NH_3^+$ 和 $-NH_2$ 一胺单体、在分离层中引入不同的纳米材料、在基膜与分离层之间引入中间层以及在膜表面接枝荷正电基团来调节膜结构及表面电性,以制备荷正电 NF 膜并改善其性能。目前,已经初步获得了具有良好 Mg^{2+}/Li^+ 选择性分离能力的荷正电 NF 膜,但基于荷正电 NF 膜在 Mg^{2+} 、 Li^+ 分离领域从实验室规模的研究转化为工业应用仍面临着如长期运行稳定性、膜污染、膜制备及运行成本、膜材料本身的耐酸性能以及与其他工艺耦合过程中连续运行能力等挑战,今后荷正电 NF 膜在 Mg^{2+} 、 Li^+ 分离领域的研究热点如下:

(1) 不断寻找与分离层具有良好相容性且能够与 Li^+ 特异性结合的纳米材料或添加剂对膜表面进行修饰,提升 Li^+ 在膜孔内传输能力,促进膜对 Mg^{2+} 、 Li^+ 的分离性能。

(2) 对荷正电 NF 膜的调控主要集中于分离层的表面电荷及亲水性能,而中间层荷电性能对于 Mg^{2+} 、 Li^+ 的分离影响尚未充分探讨,基于荷正/负电的 Janus 膜在研究 Mg^{2+}/Li^+ 分离领域的研究可能会受到越来越多的关注。

(3) 表面接枝改性荷正电 NF 膜制备过程中,通常依靠氨基或咪唑基团的质子化来增强 Mg^{2+} 的静电排斥,然而这些官能团的酸解离常数较低 ($pK_a < 10$),在碱性环境中难以完全质子化,选择具有较高电解离常数的物质接枝于膜表面,有利于膜在较宽的 pH 下保持质子化状态,进而促进其在弱碱性盐湖卤水中对 Mg^{2+} 、 Li^+ 的分离。

(4) 盐湖卤水成分复杂,其中 Ca 盐、Mg 盐及

荷负电污染物易黏附于荷正电 NF 膜表面,需要通过酸洗对膜进行清洁,这一过程可能会破坏膜结构,因此,应不断深入研究荷正电 NF 膜的表面污染机制,通过提升膜表面亲水能力及降低表面粗糙度等方式,从根本上减少膜污染现象,并寻找耐酸性能的膜材料,以提升其在长期运行过程中膜结构的稳定性。

(5) Mg^{2+} 、 Li^+ 水合离子半径相似,单级 NF 工艺无法保证完全截留 Mg^{2+} ,不足以从高 MLR 的盐湖卤水中获得理想的分离效果,因此,基于 NF 膜在盐湖提 Li 的研究更要集中于工艺优化上,针对不同地区、不同成分的盐湖卤水在提 Li 过程中,采用 NF 与其他适合技术耦合工艺,更有利于实现低能耗、低污染、高能效的目标。

参考文献:

- [1] AMBROSE H, KENDALL A. Understanding the future of lithium: Part 1, Resource model[J]. *Journal of Industrial Ecology*, 2020, 24(1): 80-89.
- [2] XU S S, SONG J F, BI Q Y, *et al.* Extraction of lithium from Chinese salt-lake brines by membranes: Design and practice[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 635: 119441.
- [3] JIANG C X (蒋晨啸), CHEN B L (陈秉伦), ZHANG D Y (张东钰), *et al.* Progress in isolating lithium resources from China salt lake brine[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2022, 73(2): 481-503.
- [4] LI Y (李燕), WANG M (王敏), ZHAO Y J (赵有璟), *et al.* Technology and development of lithium extraction salt lake brine[J]. *Journal of Salt Lake Research (盐湖研究)*, 2023, 31(2): 71-80.
- [5] LIU G, ZHAO Z W, GHAREMAN A. Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: A review[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 187: 81-100.
- [6] FENG X Q, PENG D L, ZHU J Y, *et al.* Recent advances of loose nanofiltration membranes for dye/salt separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 285: 120228.
- [7] PAUL D R. Reformulation of the solution-diffusion theory of reverse osmosis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 241(2): 371-386.
- [8] SUKITPANEENIT P, CHUNG T, JIANG L Y. Modified pore-flow model for pervaporation mass transport in PVDF hollow fiber membranes for ethanol-water separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 362(1): 393-406.
- [9] JU K Y (鞠琨钰), ZHAO Z W (赵中伟). Research progress of nanofiltration process models[J]. *Rare Metals and Cemented Carbides (稀有金属与硬质合金)*, 2019, 47(3): 9-16.
- [10] HOFFER E, KEDEM O. Hyperfiltration in charged membranes: The fixed charge model[J]. *Desalination*, 1967, 2(1): 25-39.
- [11] WANG X L, TSURU T, NAKAO S, *et al.* The electrostatic and steric-hindrance model for the transport of charged solutes through nanofiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 135(1): 19-32.
- [12] WANG X L, TSURU T, NAKAO S, *et al.* Electrolyte transport through nanofiltration membranes by the space-charge model and the comparison with Teorell-Meyer-Sievers model[J]. *Journal of Membrane Science*, 1995, 103(1): 117-133.
- [13] WANG X L, SHANG W J, WANG D X, *et al.* Characterization and applications of nanofiltration membranes: State of the art[J]. *Desalination*, 2009, 236(1): 316-326.
- [14] HATAKEYAMA E S, GABRIEL C J, WIESENAUER B R, *et al.* Water filtration performance of a lyotropic liquid crystal polymer membrane with uniform, sub-1-nm pores[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 366(1): 62-72.
- [15] EPSZTEIN R, SHAULSKY E, DIZGE N, *et al.* Role of ionic charge density in Donnan exclusion of monovalent anions by nanofiltration[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(7): 4108-4116.
- [16] HUA X, ZHAO H F, YANG R J, *et al.* Coupled model of extended Nernst-Planck equation and film theory in nanofiltration for xylo-oligosaccharide syrup[J]. *Journal of Food Engineering*, 2010, 100(2): 302-309.
- [17] JIMÉNEZ-ÁNGELES F, LOZADA-CASSOU M. Simple model for

- semipermeable membrane: Donnan equilibrium[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2004, 108(5): 1719-1730.
- [18] MARENICH A V, CRAMER C J, TRUHLAR D G. Generalized born solvation model SM12[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2013, 9(1): 609-620.
- [19] WADEKAR S S, VIDIC R D. Influence of active layer on separation potentials of nanofiltration membranes for inorganic ions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(10): 5658-5665.
- [20] JOSHI R P, FERRY D K. Effect of multi-ion screening on the electronic transport in doped semiconductors: A molecular-dynamics analysis[J]. *Physical Review B*, 1991, 43(12): 9734-9739.
- [21] YANG F R (杨丰瑞), WANG Z (王志), YAN F Z (燕方正), *et al.* Process in separation of monovalent/divalent inorganic salt solutions by nanofiltration[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2021, 72(2): 799-813.
- [22] LEVENSTEIN R, HASSON D, SEMIAT R. Utilization of the Donnan effect for improving electrolyte separation with nanofiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 1996, 116(1): 77-92.
- [23] ZHAO G K (赵国珂), PAN G Y (潘国元), ZHANG Y (张杨), *et al.* Nanofiltration membranes for Mg^{2+}/Li^{+} separation: A review[J]. *Membrane Science and Technology (膜科学与技术)*, 2023, 43(1): 154-164.
- [24] LU D, YAO Z K, JIAO L, *et al.* Separation mechanism, selectivity enhancement strategies and advanced materials for mono-multivalent ion-selective nanofiltration membrane[J]. *Advanced Membranes*, 2022, 2: 100032.
- [25] YANG Z (杨哲), DAI R B (戴若彬), WEN Y (文越), *et al.* Recent progress of nanofiltration membrane in water treatment and water reuse[J]. *Environmental Engineering (环境工程)*, 2021, 39(7): 1-12.
- [26] ZHANG Y, WANG L, SUN W, *et al.* Membrane technologies for Li^{+}/Mg^{2+} separation from salt-lake brines and seawater: A comprehensive review[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 81: 7-23.
- [27] WEN X M, MA P H, ZHU C L, *et al.* Preliminary study on recovering lithium chloride from lithium-containing waters by nanofiltration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2006, 49(3): 230-236.
- [28] SUN S Y, CAI L J, NIE X Y, *et al.* Separation of magnesium and lithium from brine using a Desal nanofiltration membrane[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2015, 7: 210-217.
- [29] YANG G, SHI H, LIU W Q, *et al.* Investigation of Mg^{2+}/Li^{+} separation by nanofiltration[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2011, 19(4): 586-591.
- [30] PARK S H, KIM J H, MOON S J, *et al.* Lithium recovery from artificial brine using energy-efficient membrane distillation and nanofiltration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 598: 117683.
- [31] PRAMANIK B K, ASIF M B, KENTISH S, *et al.* Lithium enrichment from a simulated salt lake brine using an integrated nanofiltration-membrane distillation process[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(5): 103395.
- [32] ZHAO Y J, WANG H Y, LI Y, *et al.* An integrated membrane process for preparation of lithium hydroxide from high Mg/Li ratio salt lake brine[J]. *Desalination*, 2020, 493: 114620.
- [33] LI P F, LAN H L, CHEN K, *et al.* Novel high-flux positively charged aliphatic polyamide nanofiltration membrane for selective removal of heavy metals[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 280: 119949.
- [34] BI Q Y, ZHANG C, LIU J D, *et al.* Positively charged zwitterion-carbon nitride functionalized nanofiltration membranes with excellent separation performance of Mg^{2+}/Li^{+} and good antifouling properties[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 257: 117959.
- [35] XU P, WANG W, QIAN X M, *et al.* Positive charged PEI-TMC composite nanofiltration membrane for separation of Li^{+} and Mg^{2+} from brine with high Mg^{2+}/Li^{+} ratio[J]. *Desalination*, 2019, 449: 57-68.
- [36] LI X H, ZHANG C J, ZHANG S N, *et al.* Preparation and characterization of positively charged polyamide composite nanofiltration hollow fiber membrane for lithium and magnesium separation[J]. *Desalination*, 2015, 369: 26-36.
- [37] AN Q F, SUN W D, ZHAO Q, *et al.* Study on a novel nanofiltration membrane prepared by interfacial polymerization with zwitterionic amine monomers[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 431: 171-179.
- [38] LI L L, ZHU G R, TONG Y B, *et al.* Polyethyleneimine modified polyamide composite nanofiltration membrane for separation of lithium and magnesium[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 54: 103894.
- [39] WU H H, ZHAO H Y, LIN Y K, *et al.* Positively-charged PEI/TMC nanofiltration membrane prepared by adding a diamino-silane coupling agent for Li^{+}/Mg^{2+} separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 672: 121468.
- [40] LI H W, WANG Y, LI T Y, *et al.* Nanofiltration membrane with crown ether as exclusive Li^{+} transport channels achieving efficient extraction of lithium from salt lake brine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 438: 135658.
- [41] JOHNSON D J, HILAL N. Nanocomposite nanofiltration membranes: State of play and recent advances[J]. *Desalination*, 2022, 524: 115480.
- [42] LI H K (李海柯), LI X D (李新冬), OUYANG G Z (欧阳果仔), *et al.* Preparation and properties of HKUST-1 doped polyethiridime mixed matrix membrane[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(5): 1012-1019.
- [43] ZHAO F Y, JI Y L, WENG X D, *et al.* High-flux positively charged nanocomposite nanofiltration membranes filled with poly(dopamine) modified multiwall carbon nanotubes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(10): 6693-6700.
- [44] ZHANG H Z, XU Z L, DING H, *et al.* Positively charged capillary nanofiltration membrane with high rejection for Mg^{2+} and Ca^{2+} and good separation for Mg^{2+} and Li^{+} [J]. *Desalination*, 2017, 420: 158-166.
- [45] WEN P, CHEN Y B, HU X Y, *et al.* Polyamide thin film composite nanofiltration membrane modified with acyl chlorided graphene oxide[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 535: 208-220.
- [46] XU P, HONG J, XU Z Z, *et al.* Novel aminated graphene quantum dots (GQDs-NH₂)-engineered nanofiltration membrane with high Mg^{2+}/Li^{+} separation efficiency[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 258: 118042.
- [47] AGHILI F, GHOREYSHI A A, VAN DER BRUGGEN B, *et al.* A highly permeable UiO-66-NH₂/polyethyleneimine thin-film nanocomposite membrane for recovery of valuable metal ions from brackish water[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 151: 244-256.
- [48] MA X H, YANG Z, YAO Z K, *et al.* A facile preparation of novel positively charged MOF/chitosan nanofiltration membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 525: 269-276.
- [49] LI L (李浪), LI X D (李新冬), LI H K (李海柯), *et al.* Preparation and properties of solvent-resistant composite nanofiltration membrane with PDA-UiO-66 interlayer[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(2): 388-397.
- [50] CHEN K, ZHAO S C, LAN H L, *et al.* Dual-electric layer nanofiltration membranes based on polyphenol/PEI interlayer for highly efficient Mg^{2+}/Li^{+} separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 660: 120860.
- [51] GUO C S, LI N, QIAN X M, *et al.* Ultra-thin double Janus nanofiltration membrane for separation of Li^{+} and Mg^{2+} : "Drag" effect from carboxyl-containing negative interlayer[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230: 115567.
- [52] WU M B, LV Y, YANG H C, *et al.* Thin film composite membranes combining carbon nanotube intermediate layer and microfiltration support for high nanofiltration performances[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 515: 238-244.
- [53] MA L, BI Q Y, ZHOU W J, *et al.* Nanofiltration membrane with a zwitterion-g-C₃N₄ composite interlayer for Mg^{2+}/Li^{+} separation[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 53: 103751.
- [54] ASHRAF M A, WANG J, WU B, *et al.* Enhancement in Li^{+}/Mg^{2+} separation from salt lake brine with PDA-PEI composite nanofiltration membrane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(47): 49549.
- [55] LI W, SHI C, ZHOU A Y, *et al.* A positively charged composite nanofiltration membrane modified by EDTA for $LiCl/MgCl_2$ separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 186: 233-242.
- [56] PENG H W, ZHAO Q. A nano-heterogeneous membrane for efficient separation of lithium from high magnesium/lithium ratio brine[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(14): 2009430.
- [57] 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.
- [58] FENG Y X, PENG H W, ZHAO Q. Fabrication of high performance Mg^{2+}/Li^{+} nanofiltration membranes by surface grafting of quaternized bipyridine[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 280: 119848.
- [59] SOYEKWO F, WEN H, LIAO D, *et al.* Fouling-resistant ionic graft-polyamide nanofiltration membrane with improved permeance for lithium separation from $MgCl_2/LiCl$ mixtures[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 659: 120773.