

研究报告

离子型聚酰亚胺膜制备及其镁锂分离性能

李厚阳^{1,2}, 马小华^{1,2}, 李建新^{1,2*}

(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 分离膜与膜过程国家重点实验室, 天津 300387)

摘要: 以二氨基二苯并-14-冠-4(DAB14C4)、2-(3,5-二氨基苯基)-苯并咪唑(DABI)与4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)为单体,通过缩聚反应、季铵化反应、离子交换反应制备了一种新型聚酰亚胺聚合物。采用NIPS法制备聚合物多孔膜,并进行离子扩散实验。结果表明,成功合成冠醚-咪唑基离子型聚酰亚胺(PI-C-IL-NTf₂),其冠醚固载量为0.97 mmol/g,咪唑固载量为0.51 mmol/g,NTf₂⁻阴离子取代度为72%,分子量为30 000,玻璃化转变温度为170.1℃。制备的聚合物多孔膜结构为上层致密,支撑层为均匀贯穿的通孔;平均孔径为(8.95±0.4) nm,孔隙率为(74.8±0.7)%,机械强度为5.2 MPa,纯水接触角为71.2°,纯水渗透率为285 L/(m²·h·MPa)。多孔膜对Li⁺和Mg²⁺渗透速率分别为0.258和0.0455 μm/s, Li/Mg分离因子为9.49。

关键词: 冠醚; 苯并咪唑; 聚酰亚胺; 镁锂选择分离

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)06-0001-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.06.001

近几年,随着锂离子电池的消费不断增加及电子产品的不断发展,锂资源需求急剧增长^[1]。研究发现,我国锂资源约80%以上存在于盐湖卤水中,其主要存在2个问题:(1)除Li⁺外,还含有多种共存离子如Na⁺、K⁺、Mg²⁺和Ca²⁺等,且浓度较高^[2],给锂萃取带来了困难;(2)普遍存在高Mg/Li质量比(4.84~1 837)现象,且在元素周期表中镁、锂位于对角线位置,离子半径相近,化学性质相似^[3-4]。因此,如何从高镁低锂盐湖中选择性提锂受到广泛关注。

冠醚类化合物是分子中含有多个氧-亚甲基结

构单元的大环多醚^[5],不同的冠醚因其不同的空腔大小可以与特定的碱金属配位络合,且中心区域呈负电性^[6],是具有高选择性的螯合剂。近年来,学者们发现利用接枝、聚合等化学反应将小分子冠醚固定在聚合物链中^[7],制备的聚合物材料不仅拥有冠醚对金属离子的特异选择性,而且便于回收再利用,也大大降低了小分子冠醚本身具有的毒性。例如, Mao等^[8]通过缩聚反应制备了主链上含有冠醚的聚酰亚胺(14C4PI),冠醚固载量为1.36 mmol/g。通过NIPS法制备聚合物多孔膜,其对Li⁺吸附容量为32.7 mg/g。

收稿日期: 2024-05-08; 修改稿收到日期: 2024-09-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(22278318)

第一作者简介: 李厚阳(1999-),女,山东枣庄人,硕士生,主要研究方向为膜分离。* 通讯作者, E-mail: jxli0288@aliyun.com

引用本文: 李厚阳, 马小华, 李建新. 离子型聚酰亚胺膜制备及其镁锂分离性能[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(6): 1-9.

Citation: Li H Y, Ma X H, Li J X, *et al.* Preparation of ionic polyimide polymer membrane and separation performance of magnesium and lithium[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(6): 1-9.

离子液体(ILs)由阴阳离子组合而成,由于其结构具有可设计性、对 Li^+ 萃取具有高效性等优点,也是盐湖提锂中常用的萃取剂^[9]. 例如, Liu 等^[10]在两张阳离子交换膜之间填充 TBP/ $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$, 构建具有夹层结构的支撑液膜电渗析提锂技术. 结果表明,该液膜体系运行 12 h 后, Mg/Li 比由进料相中的 50 降低至接收相中的 0.5. Xu 等^[11]开发了一种基于稳定离子液体萃取剂体系的聚合物包覆膜用于分离 Li^+ 和 Mg^{2+} . 结果表明, $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择分离因子为 23.87. 因此,将离子液体与聚合物膜结合为从盐湖卤水中提锂提供了一种可行的技术方法.

4,4-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)是目前聚酰亚胺中使用量最大的二酐单体. 由 6FDA 合成的聚酰亚胺通常具有良好的耐溶剂性、化学及热稳定性、机械性能等优点,已广泛应用于纳滤膜、气体分离膜、反渗透膜、双层选择性膜中. 例如, Mao 等^[8]、Zhu 等^[12]、Xu 等^[13]均使用 6FDA 作为反应单体合成聚酰亚胺聚合物.

此外,膜分离技术由于其工艺简便、环境友好和潜在的可扩展性,是一种有前景的提取锂的方法. 本课题组前期利用“冠醚+膜”这种新型分离技术进行盐湖提锂方面研究并取得一定成果. 在此研究基础上,将离子液体填充在冠醚聚合物膜中制备支撑液膜,进一步提高镁锂分离性能. 然而,不足之处在于,离子液体萃取过程中主要通过离子交换的形式进行,导致离子液体部分流失^[11]. 针对此问题,本研究以二氨基二苯并-14-冠-4(DAB14C4)、2-(3,5-二氨基苯基)-苯并咪唑(DABI)与 4,4-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)为反应单体,合成了一种新型的冠醚-咪唑基离子型聚酰亚胺,将冠醚空腔对 Li^+ 的高选择性、离子液体对 Li^+ 的高效萃取作用和膜分离技术结合,以期制备对 Li^+ 具有更高选择性的膜.

1 实验部分

1.1 材料

本实验所使用的二氨基二苯并-14-冠-4(DAB14C4)按照课题组前期探究^[7]的方法合成; 2-(3,5-二氨基苯基)-苯并咪唑(DABI)按照文献^[14]中的方法制备; N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、氯化镁、氯化锂均为分析纯,购自天津市风船化学试剂科技有限公司; 4,4-六氟异丙基邻苯二甲酸酐

(6FDA)、间甲基苯酚、四氟硼酸(40%)、双三氟磺酰亚胺锂均为分析纯,购自上海腾准生物科技有限公司;去离子水为实验室自制.

1.2 冠醚-咪唑基离子型聚酰亚胺聚合物合成及表征

冠醚-咪唑基离子型聚酰亚胺聚合物(PI-C-IL-NTf₂)的合成参考文献^[12-13],合成路线如图 1 所示. 首先,以异噻啉为催化剂, DAB14C4、DABI 和 6FDA 为反应单体,采用缩聚反应合成三元共聚聚酰亚胺(PI-C-IM). 然后,以上述制备的 PI-C-IM 与四氟硼酸(HBF_4)发生季铵化反应、与双三氟磺酰亚胺锂(LiNTf_2)发生离子交换反应制备 PI-C-IL-NTf₂. 具体步骤如下:首先,在氩气保护条件下,将反应单体与催化剂溶于间甲基苯酚中, 180 °C 反应 2 h. 反应结束后,趁热将聚合物溶液倒入乙醇中沉淀, 120 °C 索提 12 h, 得到黄色纤维状 PI-C-IM. 然后,取 PI-C-IM 溶解于 N,N -二甲基甲酰胺中,先后与 HBF_4 、 LiNTf_2 在室温条件下反应 24 h, 得到黄色粉末状的 PI-C-IL-NTf₂.

采用德国布鲁克公司 DRX-500 型液体核磁共振波谱仪(NMR)、赛默飞世尔科技公司 Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)等对上述制备得到的冠醚-咪唑基离子型聚酰亚胺聚合物进行结构表征. 采用德国耐驰公司差示扫描量热仪(DSC)、美国马尔文公司 Viscotek 270 型凝胶渗透色谱仪(GPC)、德国耐驰公司 STA449F3 型热重分析仪(TG)等对聚合物的分子量及热稳定性进行表征.

根据公式(1)计算二氨基二苯并-14-冠-4、2-(3,5-二氨基苯基)-苯并咪唑在 PI-C-IL-NTf₂ 聚合物上的固载量(I_A , mmol/g).

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

式中: n 为冠醚、咪唑的物质的量, mmol; m_{sample} 为聚合物的质量, g.

NTf₂⁻ 阴离子的取代度 (Anion substitution degree, ASD) 可以通过核磁分析法得到的氢谱谱图积分确定,由公式(2)计算.

$$\text{ASD} = \frac{A(\text{H}_N)}{A(\text{H}_K)} \quad (2)$$

式中: H_N 为 $\delta=13.15$ 处 -NH 的氢质子共振信号峰; H_K 为 $\delta=11.83$ 处 $-\text{N}^+\text{H}$ 的共振信号峰; $A(\text{H}_N)$ 和 $A(\text{H}_K)$ 分别为 H_N 和 H_K 峰的积分面积.

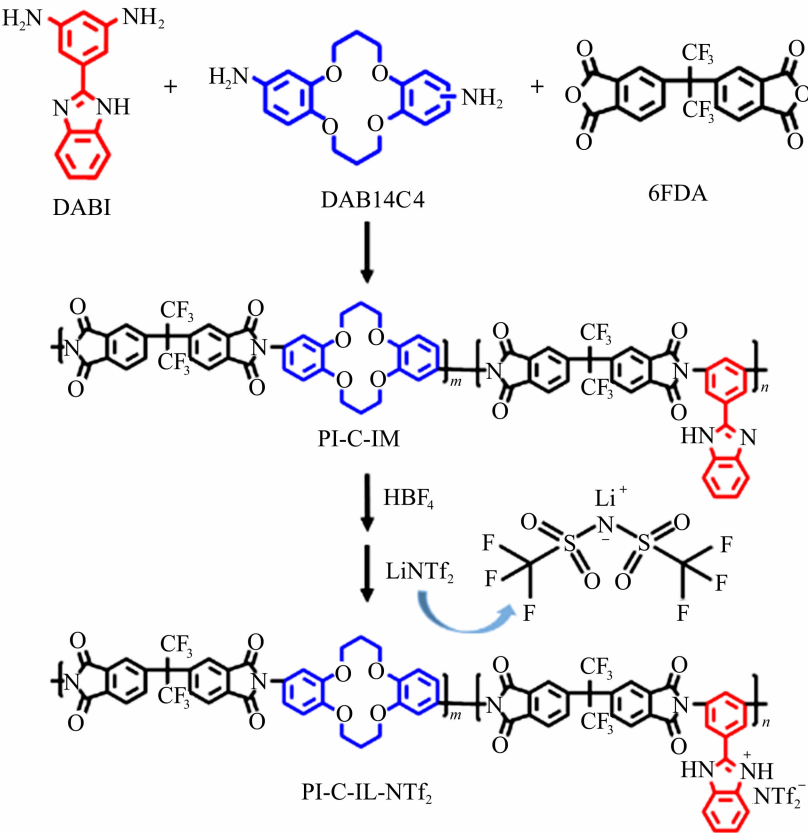


图 1 PI-C-IL-NTf₂ 制备流程图

Fig. 1 Synthetic procedure of PI-C-IL-NTf₂

1.3 冠醚-咪唑基离子型聚酰亚胺多孔膜制备及表征

聚合物多孔膜制备:以 DMF 为溶剂、去离子水为凝固浴,通过 NIPS 法制备 PI-C-IM、PI-C-IL-NTf₂ 2 种聚合物多孔膜。在室温下,将 2.00 g 聚合物溶解于 6.68 mL DMF 中,得到聚合物质量分数为 24 % 的铸膜液。当聚合物完全溶解后,将其放置在 70℃ 真空烘箱中以去除搅拌产生的气泡。随后,利用英国易高公司 Elcometer 4340 型自动涂膜机刮取厚度为 300 μm 的铸膜液,将其放入 25℃ 去离子水(凝固浴)中进行相分离。一段时间后,将脱落的膜片放入去离子水中继续浸泡 24 h,以去除多余的溶剂。图 2 为 NIPS 法成膜过程示意图。

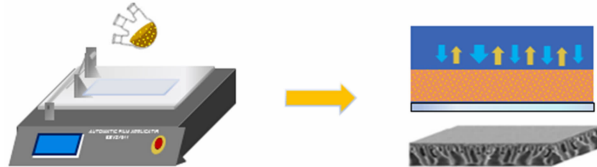


图 2 NIPS 法成膜过程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of NIPS process

1.3.1 膜结构与性能表征

采用错流过滤的方式对膜的纯水渗透率进行测试。每种待测膜至少测试 3 次,求其平均值。并通过公式(3)计算膜的纯水渗透率^[15]:

$$J = \frac{V}{A \cdot t \cdot p} \quad (3)$$

式中: J 为纯水渗透率, L/(m² · h · MPa); V 为测试过程中透过膜的去离子水的体积, L; A 为有效膜面积, m²; t 为过滤时间, s; p 为操作压力, MPa。

采用干湿称重法对膜的孔隙率进行表征。并通过公式(4)对膜的孔隙率进行计算^[16]:

$$\epsilon = \frac{W_w - W_d}{\rho_w A \delta} \times 100\% \quad (4)$$

式中: ϵ 为孔隙率, %; W_w 为擦拭后湿膜的质量, g; W_d 为干膜的质量, g; ρ_w 为纯水的密度, g/cm³; A 为多孔膜的有效面积, cm²; δ 为膜的厚度, cm。

根据上述计算得到的 2 种聚合物多孔膜的纯水渗透率和孔隙率,通过公式(5)计算得到平均孔径^[17]:

$$r_m = \sqrt{\frac{(2.9 - 1.75\epsilon)8\eta/Q}{\epsilon A \cdot \Delta p}} \quad (5)$$

式中: r_m 为多孔膜的平均孔径, nm; ϵ 为孔隙率, %; η 为纯水黏度, $8.9 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$; l 为干膜的厚度, m; Q 为纯水通量, m^3/s ; A 为多孔膜的有效面积, m^2 ; Δp 为渗透压差, 100 kPa.

采用德国岛津公司 AGX-X 50 N 型精密电子万能拉伸试验机, 对膜的机械强度进行测试; 采用德国 ZEISS 公司 Gemini SEM500 型场发射扫描电子显微镜, 观察膜的表面及截面形态; 采用奥地利安东帕公司 SURPASS-3 型固体表面 Zeta 电位仪对膜的 Zeta 电位进行测试, 以表征膜的荷电性; 使用德国 KRUSS 公司 DSA30S 型全自动接触角测量仪以表征膜的亲水性.

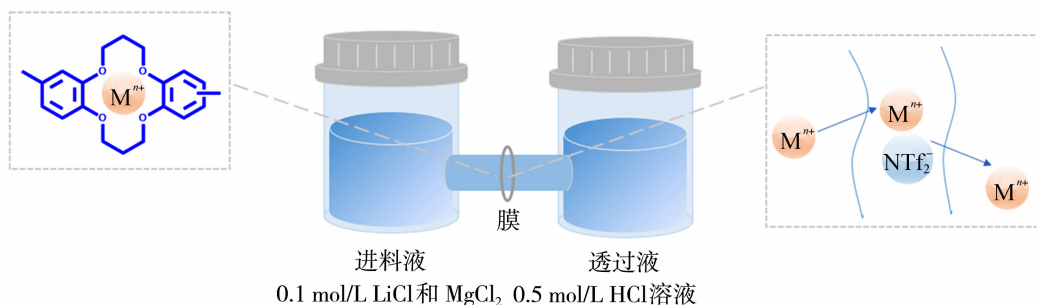


图3 离子扩散实验装置模型图

Fig. 3 Model diagram of ion selective permeation experimental device

离子扩散过程可以用公式(6)进行描述:

$$\ln \frac{C_{f,t}}{C_{f,0}} = -\left(\frac{A}{V}\right)Pt \quad (6)$$

式中: $C_{f,0}$ 和 $C_{f,t}$ 分别为进料液中初始时间和某一时间离子的质量浓度, mg/kg; t 为某一时间, h; A 为膜的有效面积, 3.077 cm^2 ; V 为进料液的体积, 100 mL; P 为渗透系数, $\mu\text{m}/\text{s}$. 以 $\ln(C_{f,t}/C_{f,0})$ 对 t 作图, 得到直线斜率 k , 代入公式即可求得 P 值.

$\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的分离因子 ($SF_{\text{Li}, \text{Mg}}$) 通过公式(7)进行计算^[18]:

$$SF_{\text{Li}, \text{Mg}} = \frac{C_{\text{Li}, \text{p}}/C_{\text{Mg}, \text{p}}}{C_{\text{Li}, \text{f}}/C_{\text{Mg}, \text{f}}} \quad (7)$$

式中: $C_{\text{Li}, \text{f}}$ 和 $C_{\text{Li}, \text{p}}$ 分别是进料液和透过液中的 Li^+ 质量浓度, mg/kg; $C_{\text{Mg}, \text{f}}$ 和 $C_{\text{Mg}, \text{p}}$ 分别是进料液和透过液中的 Mg^{2+} 质量浓度, mg/kg.

2 结果与讨论

2.1 冠醚-咪唑基离子型聚酰亚胺聚合物的结构与物理性能表征

图4为 PI-C-IM 和 PI-C-IL-NTf₂ 2 种聚合物的核磁氢谱图. 可以发现, 在化学位移 13.15 处出

1.3.2 离子扩散实验

离子扩散实验装置如图3所示, 以 0.1 mol/L LiCl 和 MgCl₂ 混合溶液 ($\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 质量比 4:1) 为进料液 ($\text{pH} \approx 7$), 0.5 mol/L HCl 溶液为透过液, 用于反萃膜中萃取的 Li^+ . 在磁力搅拌器的作用下持续搅拌两室中的溶液, 使其分布均匀避免浓差极化现象对实验造成影响. 在浓度差的驱动下, 进料液中的金属离子扩散到膜表面并通过多孔膜迁移到右侧.

此外, 使用美国安捷伦公司 Agilent 5110 型电感耦合等离子体光发射光谱仪 (ICP-OES) 对离子浓度进行测试.

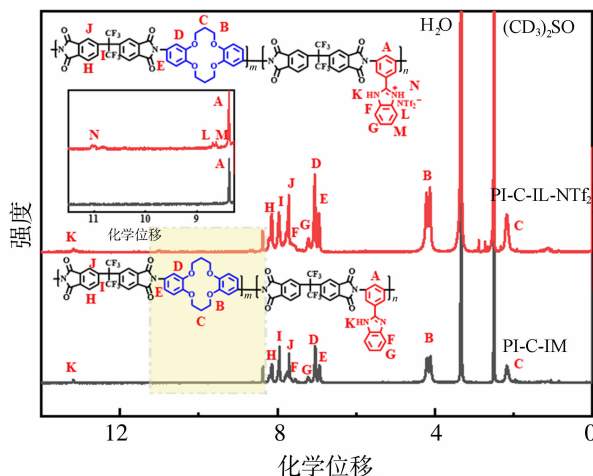


图4 PI-C-IM 和 PI-C-IL-NTf₂ 核磁共振氢谱图

Fig. 4 ¹H NMR spectrum of PI-C-IM and PI-C-IL-NTf₂

现了 DABI 上 -NH 的氢质子特征信号, 在化学位移 8.35 ~ 6.95 处出现了苯环上的氢质子信号, 在化学位移 4.19 ~ 2.12 处出现了冠醚环上亚甲基的氢质子信号, 这证明咪唑/冠醚基团已成功引入聚合物主链, 合成冠醚-咪唑基聚酰亚胺 PI-C-IM. 通过与 PI-C-IM 比较发现, 在化学位移 11.83 处出现了

新的峰,为 $-N^+H$ 的氢质子化学信号.同时,在化学位移 8.52 以及 8.45 处的信号峰为与 $-N^+H$ 相邻苯环上的氢质子信号,与 PI-C-IM 对比,发现这些峰均向低场偏移.这是因为五元环上的 $-N^+H$ 为吸电子基团,从而导致核外电子云对氢核的屏蔽效应降低^[19].这证明成功制备冠醚-咪唑基离子型聚酰亚胺(PI-C-IL-NTf₂).

图 5 为所制备的 2 种聚合物的核磁氟谱图.可以发现,2 种聚合物在化学位移 -63.00 处均出现 6FDA 中 $-CF_3$ 的氟原子信号.通过与 PI-C-IM 比较,PI-C-IL-NTf₂ 在化学位移 -80.00 处出现新的信号峰,为 NTf₂⁻ 上的氟原子信号,证明 PI-C-IL-NTf₂ 已成功制备.

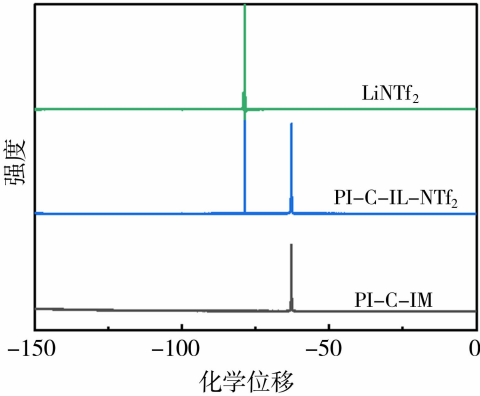


图 5 PI-C-IM 和 PI-C-IL-NTf₂ 核磁共振氟谱图

Fig. 5 ¹⁹F NMR spectrum of PI-C-IM and PI-C-IL-NTf₂

图 6 为 2 种聚合物的红外图谱.可以发现,2 种聚合物均在 $1\,723\text{ cm}^{-1}$ 处出现了酰亚胺键($C=O$)的振动吸收峰,说明二元胺和 6FDA 之间的缩聚反应成功发生.同时,在 $1\,505\text{ cm}^{-1}$ 处出现了苯环上

$C=C$ 键的伸缩振动峰,在 $1\,260\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $C-O-C$ 键的振动吸收峰,这证明了咪唑、冠醚基团已成功引入聚合物主链.同时,与 PI-C-IM 对比,PI-C-IL-NTf₂ 聚合物的 FTIR 谱图在 $1\,130$ 、 $1\,050$ 和 648 cm^{-1} 处出现了 $S=O$ 键($O=S=O$)、 $C-S$ 键和 $N-S$ 键($S-N-S$)的振动特征峰^[13],说明季铵化反应、离子交换反应成功发生.这表明了 PI-C-IL-NTf₂ 聚合物已成功合成.

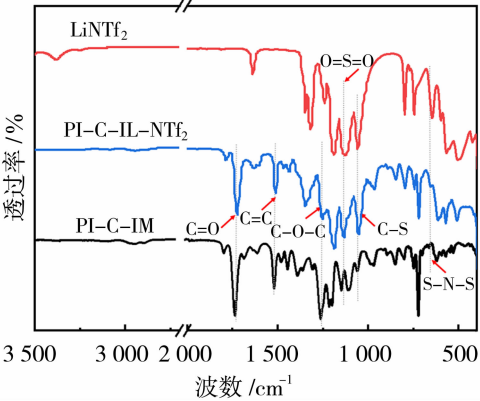


图 6 PI-C-IM 和 PI-C-IL-NTf₂ 红外光谱图

Fig. 6 FT-IR spectra of PI-C-IM and PI-C-IL-NTf₂

分别使用热重(TG)、差式扫描量热仪(DSC)和凝胶渗透色谱(GPC)等分析手段对 PI-C-IL-NTf₂ 聚合物的物理性能进行表征,如图 7 所示.

从图 7(a)可以看出,TGA 曲线清楚地显示出 2 个失重阶段.其中,冠醚基团的分解温度为 $435\text{ }^{\circ}\text{C}$,而聚合物分子链骨架的热分解温度为 $537\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[7].同时,由图 7(b)可知,聚合物的玻璃化转变温度 $T_g=170.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明聚合物在该温度下分子链段发生运动,由原来的玻璃态转变为高弹态.这进一步说明了 PI-C-IL-NTf₂ 聚合物具有较好的热稳定性,且

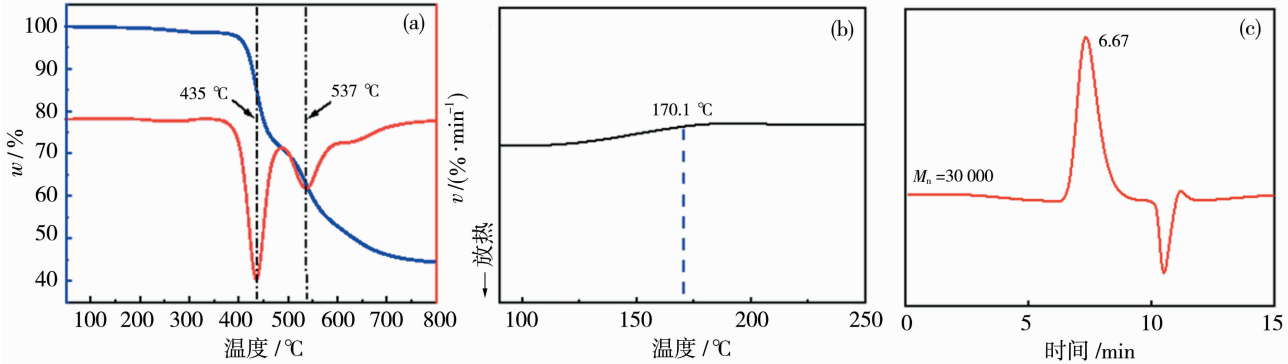


图 7 PI-C-IL-NTf₂ 聚合物的(a)热重图,(b)DSC 图和(c)凝胶渗透色谱图

Fig. 7 (a) Thermogravimetry analysis, (b) DSC curves, and (c) gel permeation chromatogram curves of PI-C-IL-NTf₂ polymer

DSC 与 TGA 的结果具有一致性。

从图 7(c)可以看出,在保留体积 6.67 处,示差折光指数曲线出现峰值,得到数均分子量 $M_n=30\,000$,重均分子量 $M_w=73\,000$,分子量分布指数为 $M_w/M_n=2.4$,说明已成功制备具有较高分子量的 PI-C-IL-NTf₂ 聚合物。

2.2 聚合物多孔膜的结构与性能表征

图 8 为 2 种聚合物多孔膜的实物图,图 9 为多孔膜的表面和截面的 SEM 图像。从图 9 可知,PI-C-IM 和 PI-C-IL-NTf₂ 2 种聚合物多孔膜的结构非常相似,均为上层致密,支撑层为均匀贯穿的通孔结构。

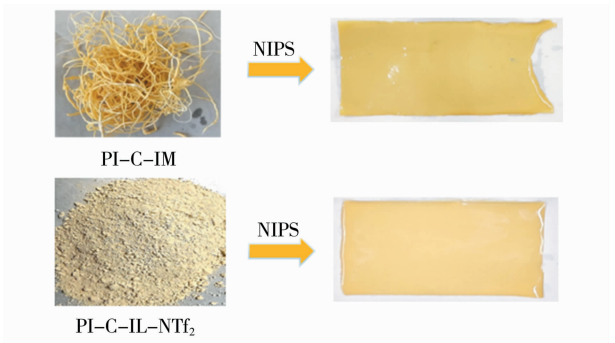


图 8 PI-C-IM 和 PI-C-IL-NTf₂ 聚合物多孔膜样品的实物图

Fig. 8 Sample images of PI-C-IM and PI-C-IL-NTf₂ polymer porous membrane

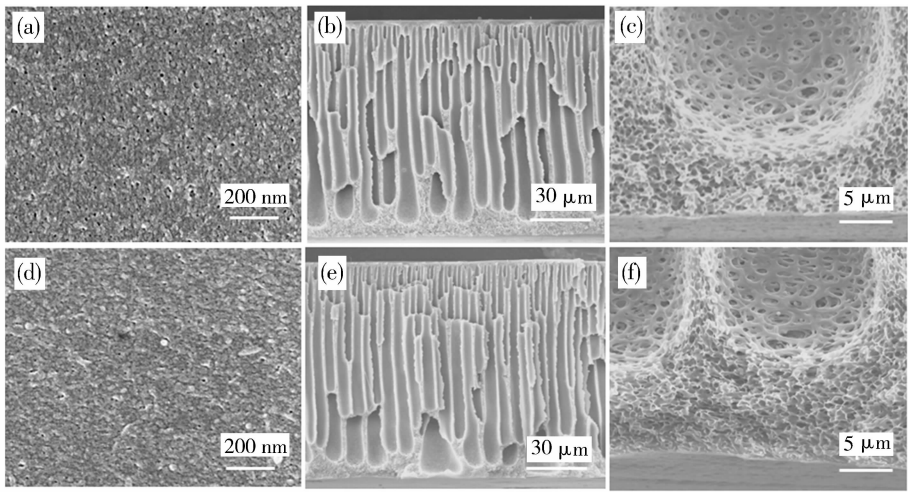


图 9 PI-C-IM 和 PI-C-IL-NTf₂ SEM 图像

PI-C-IM 聚合物多孔膜:(a) 上表面,(b)~(c) 横截面;PI-C-IL-NTf₂ 聚合物多孔膜:(d)上表面,(e)~(f) 横截面

Fig. 9 SEM image: PI-C-IM polymer porous membrane (a) upper surface, (b)~(c) intersecting surface;

PI-C-IL-NTf₂ polymer porous membrane (d) upper surface, (e)~(f) intersecting surface

分别对膜的力学性能及动态接触角进行了表征,结果如图 10、图 11 所示。从图 10 可知,PI-C-IM、PI-C-IL-NTf₂ 多孔膜的机械强度分别为 5.8、5.2 MPa。从图 11 可知,在 30 s 内,2 种聚合物多孔膜的接触角逐渐下降,然后趋于平衡。PI-C-IM、PI-C-IL-NTf₂ 多孔膜的接触角分别为 79.2°、71.2°。

表 1 对 2 种聚合物多孔膜的纯水渗透率、孔隙率、平均孔径及 Zeta 电位等性能进行了总结,可以发现,PI-C-IL-NTf₂ 多孔膜表现出较高的纯水渗透率[285 L/(m²·h·MPa) vs 277 L/(m²·h·MPa)],较大的孔隙率(74.8% vs 72.9%)及平均孔径(8.95 nm vs 8.55 nm),Zeta 电位(−4.03 mV vs −12.08 mV)略高于 PI-C-IM 膜。

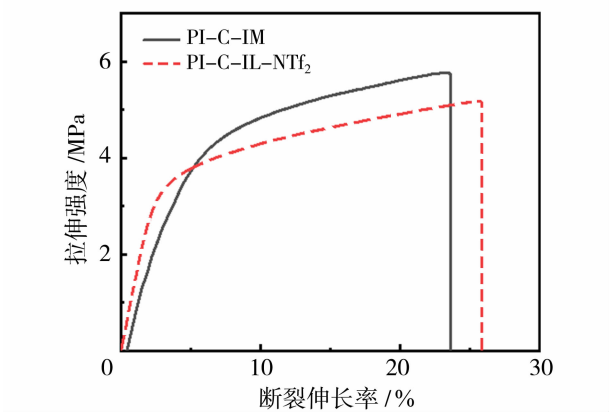


图 10 PI-C-IM 和 PI-C-IL-NTf₂ 聚合物多孔膜的力学性能

Fig. 10 Mechanical properties of PI-C-IM and PI-C-IL-NTf₂ polymer porous membrane

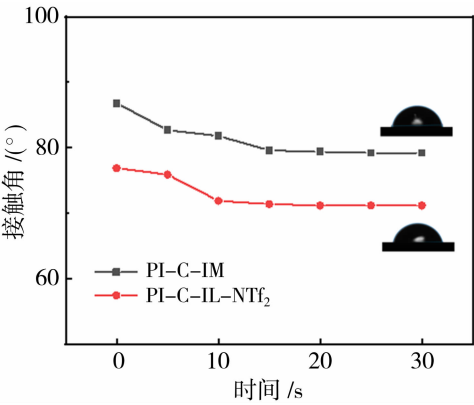


图 11 PI-C-IM 和 PI-C-IL-NTf₂ 聚合物多孔膜的动态接触角

Fig. 11 Dynamic contact angle of PI-C-IM and PI-C-IL-NTf₂ polymer porous membrane

表 1 PI-C-IM 和 PI-C-IL-NTf₂ 聚合物多孔膜的性质

Table 1 Properties of the PI-C-IM and PI-C-IL-NTf₂ polymer porous membranes

聚合物	纯水渗透率/(L·m ⁻² ·h ⁻¹ ·MPa ⁻¹)	平均孔径/nm	孔隙率/%	Zeta 电位 (pH=7)/mV
PI-C-IM	277±20	8.55±0.3	72.9±0.9	-12.08
PI-C-IL-NTf ₂	285±15	8.95±0.4	74.8±0.7	-4.03

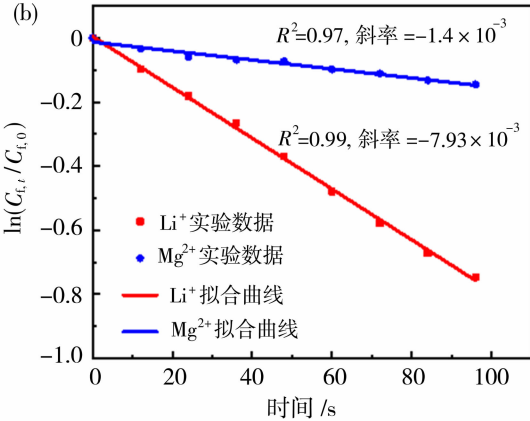
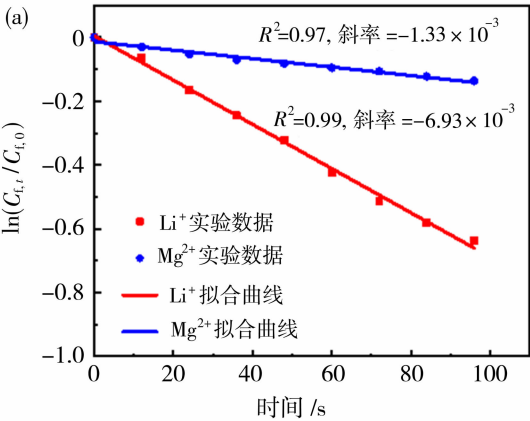


图 12 $\ln(C_{t,t}/C_{t,0})$ 关于 t 的函数关系: (a) PI-C-IM, (b) PI-C-IL-NTf₂ (进料相: 0.1 mol/L LiCl 和 MgCl₂ 混合溶液; 接收相: 0.5 mol/L HCl 溶液)
Fig. 12 Functional relationship of $\ln(C_{t,t}/C_{t,0})$: (a) PI-C-IM, (b) PI-C-IL-NTf₂
(Feed phase; mixed solution of 0.1 mol/L LiCl and MgCl₂; Receiving phase: 0.5 mol/L HCl solution)

表 2 传质过程中 Li、Mg 渗透系数及分离因子的比较

Table 2 Comparison of permeability coefficient and separation factor of Li and Mg in mass transfer process

材料	锂渗透系数/(μm·s ⁻¹)	镁渗透系数/(μm·s ⁻¹)	锂/镁分离因子
PI-C-IM	0.225	0.0432	8.16
PI-C-IL-NTf ₂	0.258	0.0455	9.49

结合进行跨膜运输;且在 pH=7 时,PI-C-IL-NTf₂ 膜表面 Zeta 电位更高(-4.03 mV vs -12.08 mV),对 Mg²⁺ 的静电斥力更强^[21].

2.3 传质动力学研究及膜材料对镁锂分离性能的影响

从图 12 可知,2 种膜运行 96 h 后,其 $\ln(C_{t,t}/C_{t,0})$ 关于 t 都具有良好的线性关系,符合一级动力学方程,因此可以认为锂、镁在 96 h 内都可以稳定地进行传质.其中,运行 96 h 后的锂离子渗透系数分别为 0.225、0.258 μm/s,镁离子渗透系数分别为 0.043 2、0.045 5 μm/s,锂/镁分离因子分别为 8.16、9.49,具有较好的镁/锂选择分离性能.这主要是因为 Mg²⁺ 的水合自由能是 Li⁺ 的 3 倍^[20],因此冠醚难以络合水溶液中 Mg²⁺.同时发现,侧链引入阴离子 NTf₂⁻ 的 PI-C-IL-NTf₂ 膜具有更好的锂离子选择性.这主要原因是 Li⁺、Mg²⁺ 离子在浓度差的驱动下扩散进入膜中,而 NTf₂⁻ 更易与一价 Li⁺

3 结论

以二氨基二苯并-14-冠-4(DAB14C4)、2-(3,

5-二氨基苯基)-苯并咪唑(DABI)与4,4'-六氟异丙基邻苯二甲酸酐(6FDA)为单体,通过缩聚反应、季铵化反应、离子交换反应制备了一种冠醚-咪唑基离子型聚酰亚胺聚合物.采用NIPS法制备聚合物多孔膜,考察其镁/锂分离性能.结果表明:

1) 成功合成具有较高分子量、良好热稳定性的冠醚-咪唑基离子型聚酰亚胺聚合物(PI-C-IL-NTf₂),其冠醚固载量为0.97 mmol/g,咪唑固载量为0.51 mmol/g,NTf₂⁻阴离子取代度为72%,分子量为30 000,玻璃化转变温度 $T_g=170.1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2) PI-C-IL-NTf₂ 聚合物多孔膜的结构为上层致密,支撑层为均匀贯穿的通孔结构;平均孔径为 $(8.95\pm0.4)\text{ nm}$,孔隙率 $(74.8\pm0.7)\%$,机械强度为5.2 MPa,纯水接触角为 71.2° ,纯水渗透率为 $285\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{MPa})$.

3) 离子扩散实验表明,锂、镁在96 h内可以稳定地进行传质.PI-C-IL-NTf₂膜对Li⁺和Mg²⁺渗透速率分别为0.258和0.0455 $\mu\text{m}/\text{s}$,Li/Mg分离因子为9.49,表明该多孔膜具有较好的镁/锂分离性能.

参考文献:

- [1] Obaya M, Lopez A, Pascuini P D. Curb your enthusiasm challenges to the development of lithium-based linkages in Argentina[J]. Resour, 2021, 70: 101912.
- [2] Guo Y, Ying Y, Mao Y, *et al.* Polystyrene sulfonate threaded through a metal-organic framework membrane for fast and selective lithium-ion separation[J]. Angew Chem Int Ed, 2016, 55(48): 151204.
- [3] 韩继龙, 曾祥杰, 王奎虎, 等. 复合膜材料在盐湖提锂中的研究进展和展望[J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 2106—2120.
- [4] Victoria F, Baspineiro C F, Galli C I. Lithium recovery from brines: a vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing[J]. Sci Total Environ, 2018, 639: 1188—204.
- [5] 高胜男. 卟啉和石墨炔基轮轴结构化合物光电性质的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2022.
- [6] 李团乐. 冠醚接枝聚乙烯醇合物膜材料制备及其锂同位素分离性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2015.
- [7] 毛刘永. 二苯并-14-冠-4聚酰胺微孔膜制备及锂离子选择吸附分离性能[D]. 天津: 天津工业大学, 2022.
- [8] Mao L Y, Chen R, He J T, *et al.* Remarkably high Li⁺ adsorptive separation polyamide membrane by improving the crown ether concentration and electron density[J]. ACS Sustain Chem Eng, 2022, 10: 10047—10056.
- [9] Peng H W, Zhao Q. A nano-heterogeneous membrane for efficient separation of lithium from high magnesium/lithium ratio brine[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31: 2009430.
- [10] Liu G, Zhao Z W, He L H. Highly selective lithium recovery from high Mg/Li ratio brines[J]. Desalination, 2020, 474: 114185.
- [11] Xu L, Zeng X, He Q, *et al.* Stable ionic liquid-based polymer inclusion membranes for lithium and magnesium separation[J]. Sep Purif Technol, 2022, 288: 120626.
- [12] 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]. Sep Purif Technol, 2020, 247: 116940.
- [13] Xu X, Wang J, Dong J, *et al.* Ionic polyimide membranes containing Troger's base: Synthesis, microstructure and potential application in CO₂ separation [J]. J Membr Sci, 2020, 602: 117967.
- [14] Abdeghah R, Ashouri D, Mousavian S. In situ preparation of high performance polyimide nanocomposites based on functionalized multiwalled carbon nanotubes [J]. Des Monomers Polym, 2013, 16(2): 108—115.
- [15] Hu M, Cui Z, Li J, *et al.* Ultra-low graphene oxide loading for water permeability, antifouling and antibacterial improvement of polyethersulfone/sulfonated polysulfone ultrafiltration membranes[J]. J Colloid Interface Sci, 2019, 552: 319—331.
- [16] Zhang L, Cui Z, Hu M, *et al.* Preparation of PES/SPSf blend ultrafiltration membranes with high performance via H₂O-induced gelation phase separation [J]. J Membr Sci, 2017, 540: 136—145.
- [17] Fan X, Su Y, Zhao X, *et al.* Fabrication of polyvinyl chloride ultrafiltration membranes with stable antifouling property by exploring the pore formation and surface modification capabilities of polyvinyl formal[J]. J Membr Sci, 2014, 464: 100—109.
- [18] 冯明娜. 原位构筑冠醚功能化纳滤膜用于超高效Mg²⁺/Li⁺分离[D]. 天津: 天津工业大学, 2022.
- [19] Willoughby P H, Jansma M J, Hoyer T R. A guide to small-molecule structure assignment through computation of (¹H and ¹³C) NMR chemical shifts[J]. Nat Protoc, 2014, 9(3): 643—660.
- [20] Bai X, Dai J, Ma Y, *et al.* 2-(Allyloxy) methylol-12-

crown-4 ether functionalized polymer brushes from porous PolyHIPE using UV-initiated surface polymerization for recognition and recovery of lithium[J]. Chem Eng J, 2020, 380: 122386.

[21] Wu H, Lin Y, Feng W, *et al.* A novel nanofiltration membrane with [MimAP][Tf₂N] ionic liquid for utilization of lithium from brines with high Mg²⁺/Li⁺ ratio [J]. J Membr Sci, 2020, 603: 117997.

Preparation of ionic polyimide polymer membrane and separation performance of magnesium and lithium

LI Houyang^{1,2}, MA Xiaohua^{1,2}, LI Jianxin^{1,2}

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

Abstract: In order to meet the increasing demand for lithium resources, diaminodibenzo-14-crown-4(DAB14C4), 2-(3, 5-diaminophenyl)-benzimidazole (DABI) and 4, 4-hexafluoroisopropyl phthalic anhydride (6FDA) were used. A novel polyimide polymer was prepared by polycondensation, quaternization and ion exchange reaction. Polymer porous membranes were prepared by NIPS method, and ion diffusion experiments were carried out. The results showed that crown ether-imidazole-based ionic polyimide polymer (PI-C-IL-NTf₂) was successfully synthesized. The crown ether immobilization amount of PI-C-IL-NTf₂ was 0.97 mmol/g, the imidazole immobilization amount was 0.51 mmol/g, NTf₂⁻ anion substitution degree was 72%, molecular weight was 30 000, and glass transition temperature was 170.1 °C. The prepared polymer porous membrane structure was dense in the upper layer, and the support layer was a through-hole structure that penetrates evenly; the average pore size was (8.95 ± 0.4) nm, the porosity was (74.8 ± 0.7)%, the mechanical strength was 5.2 MPa, the pure water contact angle was 71.2°, and the pure water permeability was 285 L/(m² · h · MPa). The permeation rates of porous membrane for Li⁺ and Mg²⁺ were 0.258 μm/s and 0.0455 μm/s respectively, and the Li/Mg separation factor was 9.49.

Key words: crown ether; benzimidazole; polyimide; selective separation of magnesium and lithium

广 告 目 次

哈尔滨乐普实业有限公司	(封 面)	山东招金膜天股份有限公司	前插 5
沃顿科技股份有限公司	(封 二)	利得膜(北京)新材料技术有限公司	前插 6
海南立昇净水科技实业有限公司	(封 三)	大连卡瑞博纳科技有限公司	前插 7
上海湛信科技发展有限公司	(封 四)	海水资源高效利用化工技术教育部工程研究中心	前插 8
北京碧水源膜科技有限公司	前插 1	蓝星工程有限公司	前插 9
绵阳市聚合新材料有限公司	前插 2	天邦膜技术国家工程研究中心有限责任	前插 10
江苏艾得曼斯科技有限公司	前插 3	公司	
自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所	前插 4		