专题综述

低价离子分离膜及其在提锂领域的应用

郑卓凡，王保国*

（清华大学 化学工程与低碳技术国家重点实验室，北京 100084）

摘要：锂、镁等低价态离子在能源存储、环境保护和资源利用等方面，发挥着日益重要的作用，特别是电动汽车及电化学储能的发展，导致全球锂产品需求量激增，高效环保的提锂技术成为研究热点。本文对低价选择性离子交换膜的分离机理及制备方法进行了综述，重点讨论了膜分离技术在提锂过程中的应用现状及相关研究热点。纳滤、电渗析等膜技术在关键的分盐、盐浓缩方面展现出优异的分离效果，但在膜通量与选择性的 trade-off 效应、运行过程的长期稳定性，以及装置成本等方面仍有制约瓶颈亟需突破，规模化应用仍是严重挑战。未来研究需聚焦膜材料结构优化和新工艺开发，兼具“离子筛分”与离子交换双重功能的离子膜具有重要研究价值。尽早突破多离子复杂溶液分离纯化技术瓶颈，对推动锂资源高效提取与循环利用至关重要。

关键词：膜分离；离子筛；提锂；Li^+/Mg^{2+} 分离

中图分类号：TQ028.8；TS396.5 **文献标志码：**A **文章编号：**1007-8924(2025)05-0191-17

doi：10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.05.019

低价离子的选择性分离已成为能源存储与转换、污染监测及控制、资源开发及利用等领域的重要课题，其常见应用场景有硬水软化、盐湖提锂、粗盐精制、酸性废水回收等[1-2]，其中锂资源的开发利用对支撑国家新能源战略尤其具有重要意义[3]。

美国联邦调查局（USGS）数据显示，截至 2023 年底，全球范围内探明和指示的锂资源总量约 1.05 亿吨，且绝大部分锂资源（87%）应用在电池领域[4]。据国际能源署（IEA）预测，依托于电动汽车及电池储能领域的飞速发展，从 2023 年至 2050 年，全球锂资源需求量将增长近十倍，达 160 万～170 万吨/年[5]。水体中锂的总含量远大于锂矿中锂的含量，但依托现有技术手段，从低品质卤水中实现锂的提取仍面临成本高、耗时长、环境污染等问题，且我国大多数盐湖卤水的锂浓度较低、镁锂比较高，这进一步增加了锂资源分离的难度。相较于传统的溶剂萃取法和吸附法，膜分离技术具有节能、分离效率高、易于连续操作等优点，在锂资源开发及回收中有望发挥关键作用。

Web of Science 数据平台近 15 年来的论文及专利数据表明，单/多价离子分离[图 1(a)]和锂资源提取[图 1(b)]领域的膜分离技术发展迅猛，论文及专利发表量总体呈逐年攀升的趋势，H 因子（H-Index）和总被引频次也处于较高水平。基于新能源等领域的快速发展，我国在离子分离领域的研究投入持续增加，整体技术水平相对领先。

收稿日期：2025-05-05；修改稿收到日期：2025-08-19

基金项目：国家自然科学基金项目（22278239）；国家重点研发计划（2022YFB2404903）；中国石油化工股份有限公司立项支持项目（224317）

第一作者简介：郑卓凡（2001-），男，河北唐山人，博士研究生，研究方向为离子分离膜. * 通讯作者，E-mail：bgwang@mail.tsinghua.edu.cn

引用本文：郑卓凡，王保国. 低价离子分离膜及其在提锂领域的应用 [J]. 膜科学与技术，2025，45(5)：191-206，216.

Citation：Zheng Z F，Wang B G，*et al*. Low-valent ion separation membranes and their applications in lithium extraction [J]. Membrane Science and Technology(Chinese)，2025，45(5)：191-206，216.

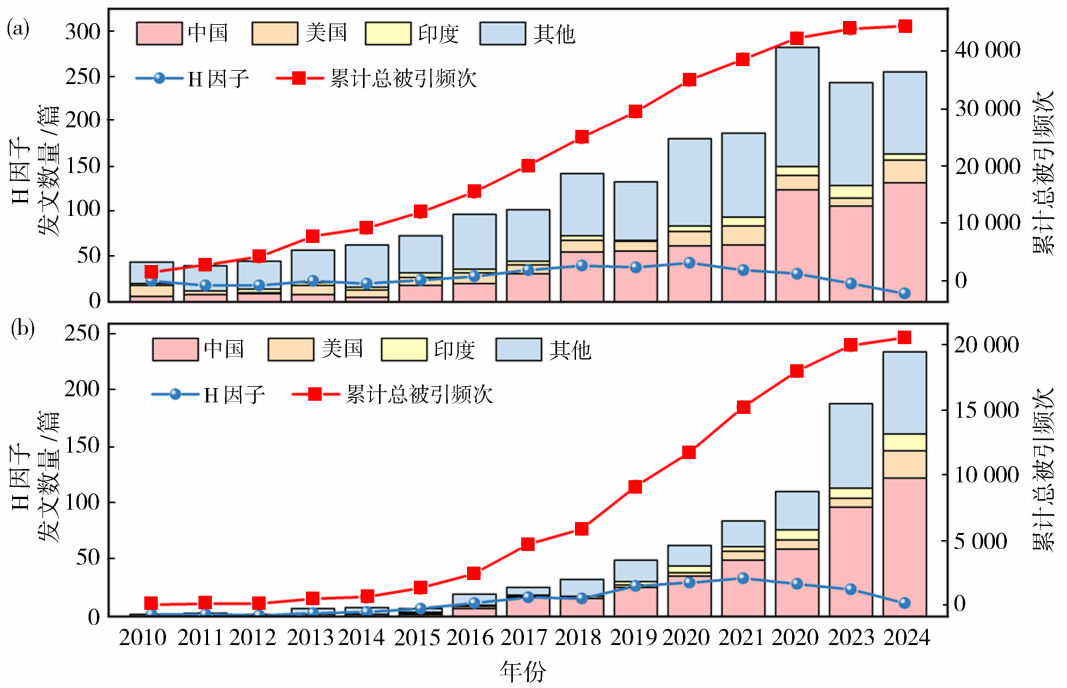


图 1　膜分离应用于单/多价离子分离(a)和提锂(b)领域相关论文及专利发表情况统计

Fig. 1　Statistics of papers and patents related to the application of membrane separation in the fields of mono/multivalent ion separation (a) and lithium extraction (b)

本文从低价选择性离子交换膜的分离机理及制备方法入手，对各种制膜方法进行对比分析，在此基础上聚焦提锂领域的技术发展，着重分析“离子筛”膜及其衍生技术发展现状，并对主要的技术挑战及未来方向进行探讨。

1　低价选择性离子交换膜

离子交换(分离)膜(IEMs)是一种含离子基团的、对溶液中的离子具有选择透过性的功能膜，通过各离子组分与膜之间的静电相互作用，以及不同组分在膜相中的迁移速度差异，实现荷电粒子的选择性分离。基于电渗析浓海水制盐的需要，低价选择性离子交换膜从 20 世纪 60 年代在日本开始兴起，并随着市场需求增长，有关膜制备及膜改性的研究逐渐增多[6]，应用场景也不断拓展，如单价离子分离及一二价离子分离等。尤其近年来，在资源提取、废水处理等相关领域的选择性离子交换膜的研究发展迅猛，理论与实践两方面持续获得重要突破。

相较于一二价离子分离，单价离子(如锂钠)因其电荷及水合离子半径相似，其分离难度更大。通过膜结构的设计和调控，可在微观尺度上实现低价离子的精准分离。目前已发展出包括纳滤、支撑液膜、离子印迹膜、选择性电渗析等在内的多种利用膜技术实现低价离子分离的工艺方法。高性能的低价离子分离膜应兼具高渗透性、高选择性及高稳定性。

1.1　低价离子分离机理进展

依据膜材料不同，可将离子膜分为有机膜、无机膜和复合膜三类。近年来，面向盐湖提锂等领域，陶瓷等全无机膜及带基体的复合膜的研究逐渐增多。除此之外，共价有机框架(COF)、金属有机框架(MOF)、改性石墨烯等新型材料及结构也被应用于离子分离膜研究。低价选择性离子分离膜的制备主要基于以下三种不同的分离机理。

1)孔径筛分：孔径筛分效应是应用最广泛的分离机理，在不同材料类型的分离膜中均有体现。离子透过膜时主要以水合离子的形态存在，离子水合半径的大小决定了其是否能透过膜，通过精确调控改性层孔道的直径，可以达到筛分单价和多价离子的“离子筛”目的。Peng 等[7]利用十二烷基磷酸酯(DDP)调控哌嗪(PIP)和三甲酰氯(TMC)的界面聚合(IP)过程，制备出具有超高 Li^+/Mg^{2+} 选择性的聚酰胺(PA)纳滤膜(OSARIP)，Mg^{2+} 截留率超过 99.9%[图 2(a)、2(c)]；Xu 等[8]成功制备出叶状 UiO-66-NH_2 膜，借助单晶中埃尺度的固有孔径，可有效筛分进入膜内的最大离子，进而有效调节 Li^+、Na^+、Mg^{2+} 等阳离子的选择性[图 2(b)]；Li

等[9]采用 $Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$(LLTO)固态电解质膜,设计了一种连续的电驱动膜工艺,利用晶格筛分效应提取和浓缩锂离子,同时副产有价值的氢气和氯气,成功将红海海水样品中的锂从 0.21 mg/L 富集到 9 013.43 mg/L,提浓 43 000 倍,最终获得的磷酸锂产品纯度高达 99.94 %[图 2(d)]。

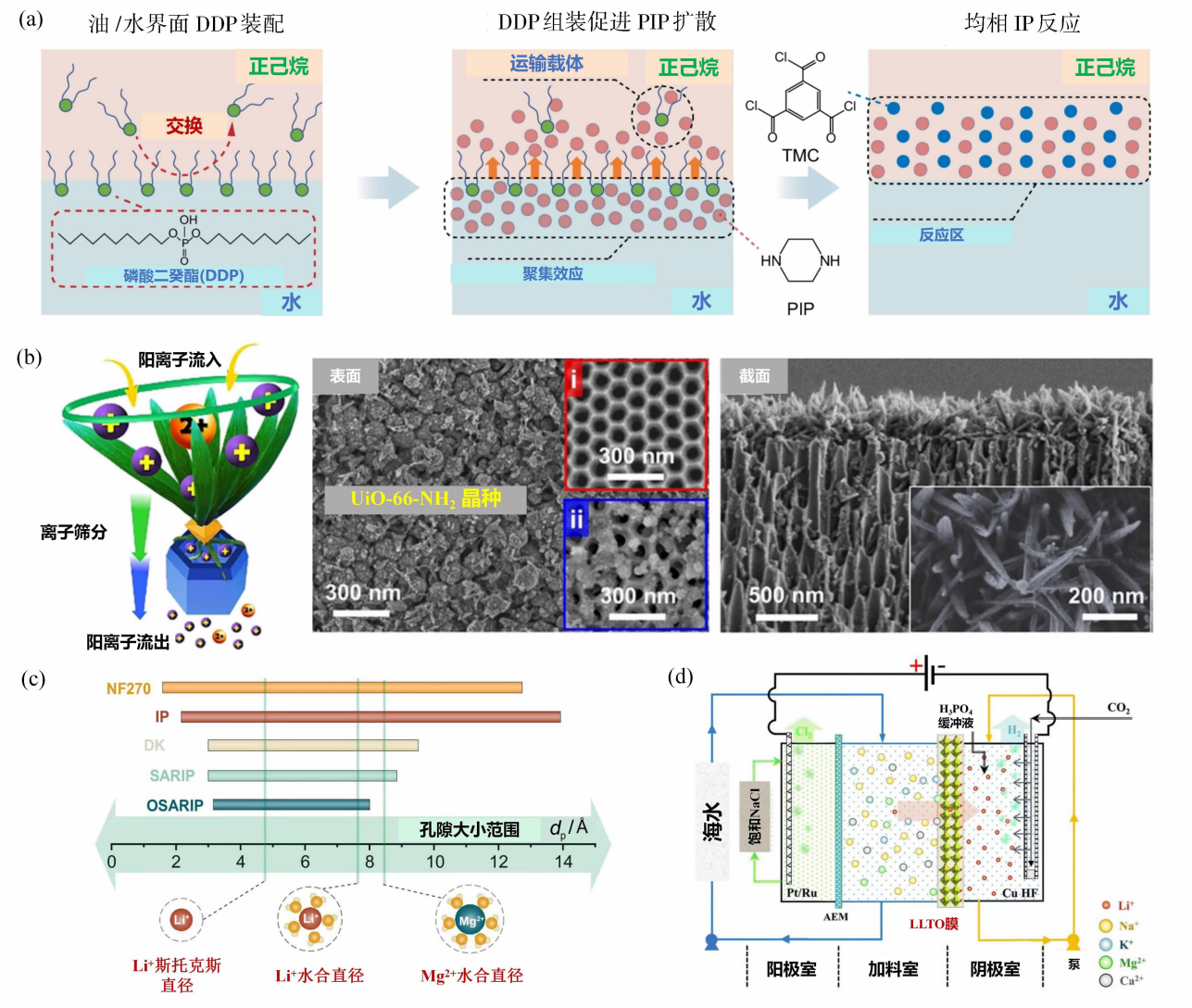


图 2　DDP 对 IP 过程的调控作用[7](a);UiO-66-NH_2 膜 SEM 图[8](b);OSARIP 与其余膜孔径范围比较[7](c);连续电驱动膜工艺示意图[9](d)

Fig. 2　Regulation of DDP on IP process[7](a); SEM images of UiO-66-NH_2 membrane[8](b); comparison of pore size range between OSARIP and other membranes[7](c); schematic diagram of continuous electrically-driven membrane process[9](d)

2)静电排斥:基于 Donnan 效应的静电排斥机理常被用于聚合物膜及其衍生膜的研制过程。两种携带不同电荷量的离子,在穿越膜的过程中会受到不同的静电排斥力,与单价离子相比,多价离子对具有相同电荷的膜具有更强的静电斥力,进而产生不同的迁移速率,在一定条件下可借助此现象实现单/多价离子的选择性分离。同时,来自带电膜的电作用力会在一定程度上降低离子的渗透性,导致回收效率的降低,因此必须考虑选择性和渗透性之间的平衡。Ruan 等[10]合成了一种新型磺化多巴胺(SDA)黏合剂,并涂覆在商业阴离子交换膜表面,通过构筑反电荷改性层,在增加膜表面致密性的同时提高了荷负电性能,显著提高了膜的单价渗透选择性(Cl^-/SO_4^{2-});Wang 等[11]选择具有不同带电基团

数和分子大小的支链氨基大分子(BAMs)作为水性单体,通过界面聚合技术制备了宽范围内膜荷电性可调的聚酰胺膜,该膜对多价阳离子(如 $MgCl_2$)的截留率可高达 98.7 %,同时具有超高纯水渗透性能[31.5 L/(m^2 · h · bar), 1 bar=0.1 MPa],是目前已报道正电荷纳滤膜的 2~10 倍。

3) 水合能垒:当水合离子尺寸小于通道尺寸时,其跨膜实际是"脱水-跨膜-水合"的过程,不同离子在脱水过程中需要消耗的能量不同,通常来说,与离子半径较大的离子相比,离子半径较小的离子在膜界面脱水时会经历更高的能垒(表 1)。因此,通过调控膜孔径大小及膜表面或内部水合能垒,可以实现不同水合自由能离子间的分离。Sata 等[12]制备了具有不同亲疏水程度的阴离子交换膜,并发现随着基团疏水性的增加,水合自由能更大的阴离子的迁移数显著降低。Fan 等[13]设计了一种基于非孔状晶体材料的仿生膜,一方面,通过控制通道尺寸,使其介于裸 Li^+ 直径与裸 Na^+ 直径之间,阻止 Na^+ 和 K^+ 通过;另一方面,相较于 Li^+,Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 的脱水能垒更高,在通过膜时需要克服更大的能量障碍,从而阻止 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 通过。该膜的 Li^+/Na^+ 和 Li^+/K^+ 选择性高达 2 707.4 和 5 109.8。

表 1　25 ℃水溶液中常见阳离子的性质参数[14]

Table 1　Properties of common cations in aqueous solution at 25 ℃[14]

离子	离子半径/Å	斯托克斯半径/Å	吉布斯水合能/(kJ · mol^{-1})
K^+	1.38	3.31	322
Na^+	1.02	3.58	406
Li^+	0.76	3.82	519
Mg^{2+}	0.72	4.28	1 921
Zn^{2+}	0.74	4.30	2 046
Ca^{2+}	1.00	4.12	1 577
Cu^{2+}	0.73	4.19	2 100
Fe^{3+}	0.55	4.57	4 390
Al^{3+}	0.54	4.80	4 665

注:1 Å=10^{-10} m。

低价离子分离膜的分离机理总结如图 3 所示。此外,离子在膜内传输时,某些离子更容易与膜内的基团结合,或与之形成络合物,从而形成不同尺寸和质量的迁移复合体,导致不同离子在膜中具有不同的迁移扩散速率,由此实现分离[17-18]。构建与目标离子相匹配的刚性、有序的通道,在固态电解质膜等新兴膜分离领域也有较大应用前景[19]。其他外界因素如驱动力、工作环境(温度、浓度、pH)等也会影响分离效果。在膜的实际制备过程中,通常需要综合考虑多种机理的共同作用,以优化分离效果。

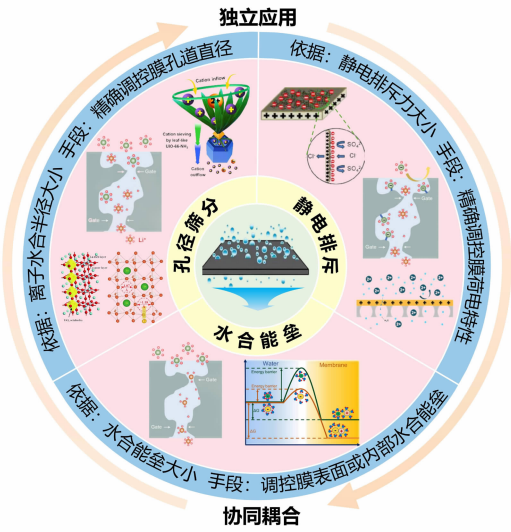


图 3　低价离子分离膜分离机理[8-11,15-16]

Fig. 3　Separation mechanism of low-valent ion separation membrane[8-11,15-16]

1.2　低价分离膜制备方法

目前,选择性分离膜的制备主要从膜内孔径设计、孔道调节、功能化基团的修饰等方面入手。利用尺寸排斥和静电排斥等效应,实现不同离子的有效分离。在工艺技术方面,主要可分为两类:一种是膜表面改性法,在常规离子交换膜的基础上利用改性材料进行处理,通过涂覆[10, 20-21]、界面聚合[7,11,22]、电沉积[23-24]、层层组装[24-26]、接枝[27-28]、光诱导[29]等手段,制造出具有单价选择性的膜材料;另一种是膜基体改性法,通过选择新材料或改进制备工艺等方式改善膜的结晶度、交联度等特性,直接赋予膜特定的功能。固有微孔聚合物(IPM)[30]、金属有机框架(MOF)[31-32]、共价有机框架(COF)[33]等以其特有的结构特征,展示了高性能分离膜的良好前景(表 2)。

近年来,低价选择性离子交换膜的迫切需求推动了其膜材料的持续研发,在该领域已有部分商品离子膜问世多年,但膜稳定性仍有待提高,通量与选择性的 trade-off 效应仍待改善,主要原因在于制备工艺仍聚焦于膜表面改性,存在过程繁琐、改性层易脱落、性能易劣化等问题。

高性能离子分离膜的设计,需加强对低价离子跨膜传输机理的深入解析,依托质子传导机制,结合理论模拟与实验验证,明确离子在膜孔道内动态脱

溶剂化、与膜材料特异性相互作用及离子间协同/竞争等在内的多种机制。进而通过分子设计与材料复合,实现膜孔径、电荷、水合能垒等参数的精准调控(表 3)。

表 2　不同制备技术对比

Table 2　Comparison of different preparation techniques

制备技术		分离机理	操作	进料	选择性	参考文献
膜表面改性法	界面聚合法+涂覆法	静电作用	界面聚合法合成带正电的复合纳滤膜,并在分离层表面涂覆乙二胺四乙酸(EDTA)[图 4(a)]	0.1/2.4 g/L Li^+/Mg^{2+}	9.2 (Li^+/Mg^{2+})	[20]
	电沉积法	静电排斥	电驱动原位改性技术实现带正电色氨酸对商业阳离子交换膜的精确修饰[图 4(b)]	0.1 mol/L $NaCl/MgCl_2$	35.13 (Na^+/Mg^{2+})	[23]
	电沉积法+层层组装法	静电排斥	聚乙烯亚胺/聚苯乙烯磺酸盐(PEI/PSS)交替电沉积层层组装制膜[图 4(c)]	0.1 mol/L $LiCl/MgCl_2$	4.59 (Li^+/Mg^{2+})	[24]
	界面聚合法+接枝法	亲水性和电荷特性调控	氨基酸离子液体(AAIL)与界面聚合纳滤膜膜表面酰氯基团反应以改性	0.077 1/0.023 9 mol/L Cl^-/SO_4^{2-}	973.9 ($NaCl/Na_2SO_4$)	[27]
膜基体改性法	高分子改性法	亲疏水性	使用 1,1′-羰基二咪唑(CDI)作为活化剂合成一系列具有长烷基侧链的梳形磺化聚醚醚酮(SPEEK)膜	0.5 mol/L H^+/Fe^{2+}	32.13 (H^+/Fe^{2+})	[34]
	掺杂改性材料改性法	孔径筛分+静电排斥	将羟基化的三维纳米材料 β-环糊精(OH-β-CD)掺入 PIP 水相中,与 TMC 界面聚合制备 PA 膜	0.01 mol/L $NaCl/Na_2SO_4$	23.73 ($NaCl/Na_2SO_4$)	[35]
	特有结构特征材料(MOF)改性法	孔径筛分	通过调节聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜表面的润湿性,利用室温限域界面反应在 PET 膜的微米级通孔内合成具有亚纳米通道的 MOF 阵列膜[图 4(d)]	0.5 g/L $Li^+ + X^{n+}$	~9.5(Li^+/Cu^{2+}) ~27.9(Li^+/Ba^{2+}) ~3 292(Li^+/Al^{3+}) ~316 8(Li^+/Cr^{3+}) ~393 0(Li^+/Zr^{4+})	[32]
	特有结构特征材料(COF)改性法	孔径筛分	通过油-水-油三相界面聚合法制备带有不同酸性基团的 COF 纳米片,并利用真空过滤法将其组装成膜[图 4(e)]	0.1 mol/L KCl/LiCl	4.2~4.7(K^+/Li^+)	[33]

表 3　高性能离子分离膜设计与制备策略

Table 3　Design and preparation strategy of high-performance ion separation membrane

传递机制	技术措施		限制因素
跳跃机制	增加离子交换基团密度		过度溶胀、稳定性差
载体机制	增大自由体积	调节亲疏水平衡,提高含水率	降低机械强度与选择性
	空间择形	构建取向的离子通道	柔性/刚性分子链的平衡
	调节水合度	限域通道+外场作用	分子结构、外场强度等因素制约

2　膜技术在提锂领域的应用

提锂过程不仅需要考虑 Mg^{2+}、SO_4^{2-} 等多价离子的影响,Li^+ 与单价杂质(如 Na^+ 和 K^+)的分离也是面临的一大困难。低价选择性膜分离技术为应对上述分离挑战提供了有效技术路径。

2.1　纳滤膜提锂技术

纳滤(nanofiltration,NF)作为应用最广泛的膜分离提锂技术,基于位阻效应、介电效应和 Donnan 效应的相互作用,借助浓度差、压力差等驱动力,可实现单价和多价离子的有效分离,其主要通过膜的孔隙特征和表面特性影响 Li^+ 的分离过程。

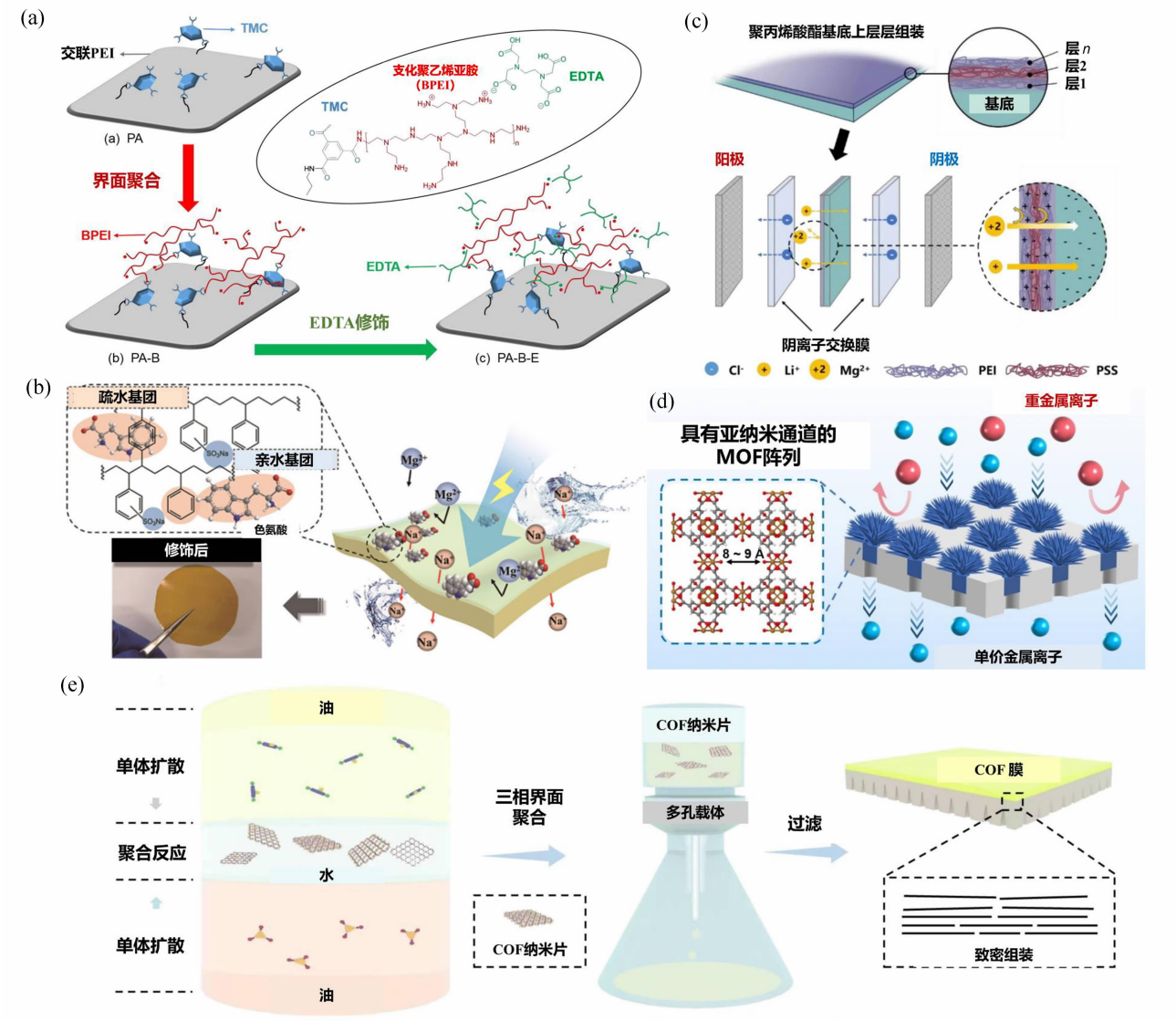


图 4　界面聚合法合成带正电的复合纳滤膜，并在分离层表面涂覆 EDTA 以降低镁离子透过率[20](a)；带正电的色氨酸对阳离子交换膜的电沉积改性[23](b)；层层组装制备阳离子交换膜[24](c)；具有亚纳米通道的 MOF 阵列膜示意图[32](d)；油-水-油三相界面聚合法制备 COF 膜[33](e)

Fig. 4　Synthesis of positively charged composite nanofiltration membranes by interfacial polymerization and reduction of Mg^{2+} permeability by coating the surface of the separation layer with EDTA[20](a); electrodeposition modification of cation exchange membranes with positively charged tryptophan[23](b); layer-by-layer assembly of cation exchange membrane[24](c); schematic of MOF array membrane with subnanochannels[32](d); preparation of COF membrane by oil-water-oil tri-phase interfacial polymerization[33](e)

一方面，膜内纳米通道的尺寸被认为是控制 Li^+ 选择性的重要参数。已有不同类型的纳米通道结构被提出，并取得了较好进展。Dong 等[36]通过在聚合物骨架中引入二苯并-18-冠醚-6(DB18C6)作为 Li^+ 选择性官能团，根据空间位阻效应及不同离子结合亲和力的差异，实现 Li^+ 的选择性渗透，在静态扩散下 Li^+/Mg^{2+} 的选择性达 35.80[图 5(a)]。MXene 作为一类新型的二维材料，以其纳米级层间距和高导电性而备受关注。Lu 等[37]通过堆叠MXene纳米片并引入具有活性磺酸位点的聚(4-苯乙烯磺酸钠)(PSS)，获得了具有 Li^+ 选择性传输通道的二维膜结构，借助精确控制的层间距和具有不同离子亲和力的磺酸基转运位点的共同作用，Li^+/Mg^{2+} 的选择性达 28[图 5(b)]；Huang 等[38]通过施加剪切力于液晶(LC)MXene 纳米片分散液中，成功制备了具有超高对齐纳米通道的 MXene

膜,借助其优异的平面堆叠有序性和精确的层间距,实现了优异的 Li^+/Na^+、Li^+/K^+ 和 Li^+/Rb^+ 分离选择性(分别约为 45、49 和 59)[图 5(c)]。

另一方面,膜表面电荷对 Li^+ 的分离过程也有着重要的影响,通过实现膜表面电荷性质的调控可在一定程度实现 Li^+ 和 Mg^{2+} 的分离[39-40]。Xu 等[41]采用聚乙烯亚胺(PEI)和三甲基氯(TMC)通过界面聚合制备纳滤膜,并利用双季铵盐(QEDTP)对膜进行改性,QEDTP引入了大量正电荷,增强了纳滤膜的正电性,并可以与酰氯基团发生反应,改性后的纳滤膜对 $MgCl_2$ 的截留率提升至 95.6 %[图 5(d)];Tao 等[42]通过表面活性剂辅助方法成功合成了一种带大量负电荷的二维纳米片 Zn-TCPP,并将其引入表面交联的磺化聚醚砜(SPES)膜中以制备单价阳离子选择性渗透膜(MCPM),该膜表现出优异的 Li^+/Mg^{2+} 选择性($P_{Mg^{2+}}^{Li^+}=8.99$)和 Li^+ 渗透通量[$J_{Li^+}=9.12\times10^{-9}$ mol/(cm^2 · s)][图 5(e)]。

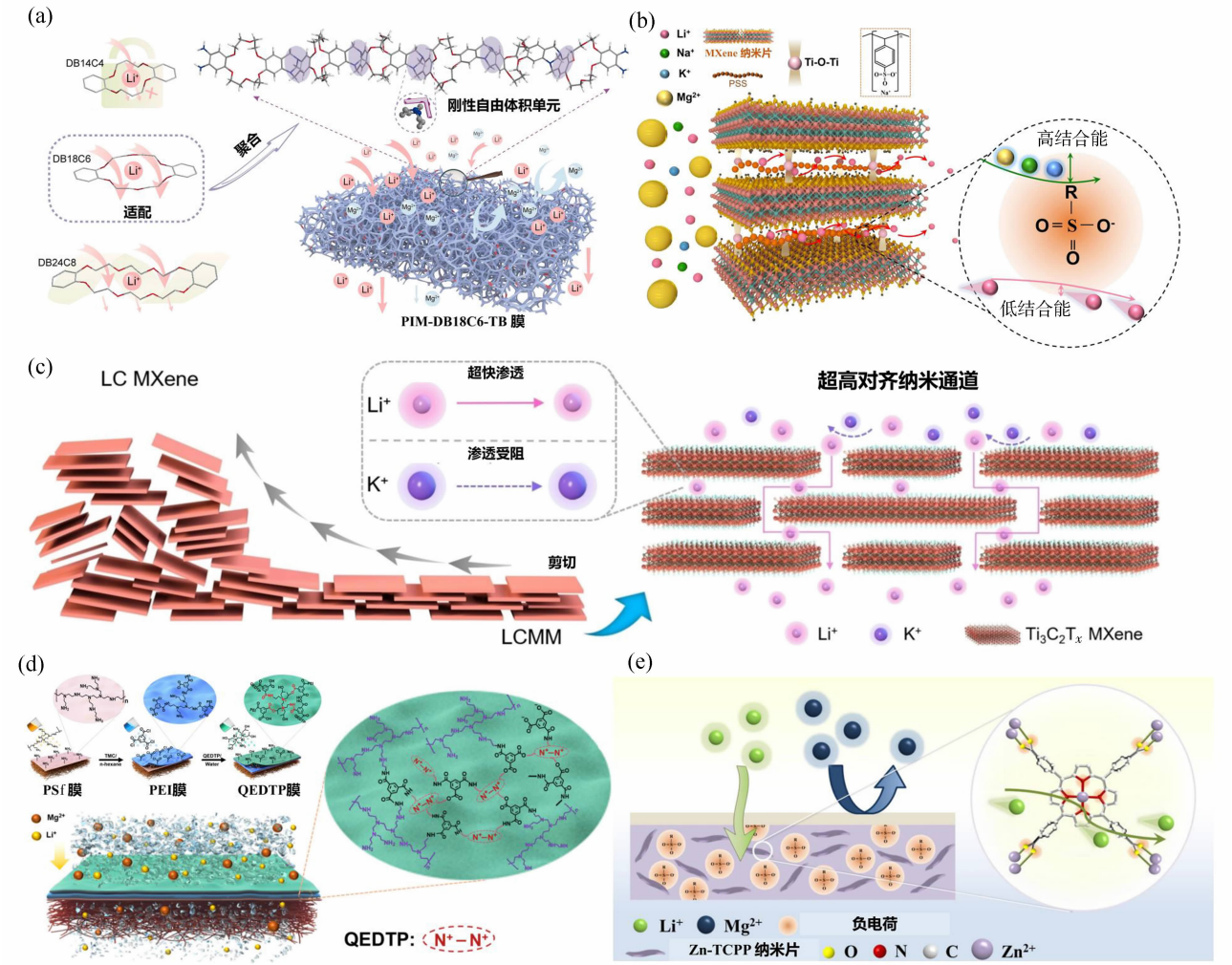


图 5　PIM-DB18C6-TB 膜分离过程示意图[36](a);MXene/PSS 膜离子传输通道示意图[37](b);将液晶 MXene 剪切成具有超高对齐纳米通道的层状膜用于离子筛分[38](c);QEDTP 对原始 PEI 膜的改性[41](d);Zn-TCPP 对 SPES 膜的改性[42](e)

Fig. 5　Schematic diagram of PIM-DB18C6-TB membrane separation process[36](a);schematic diagram of ion transport channel of MXene/PSS membrane[37](b);shearing liquid-crystalline MXene into lamellar membranes with super-aligned nanochannels for ion sieving[38](c);modification of the original PEI membrane by QEDTP[41](d);modification of SPES membrane by Zn-TCPP[42](e)

以尺寸筛分和 Donnan 排阻效应制备的膜由于离子与孔壁间复杂的相互作用通常会面临选择性和渗透性的平衡问题,通过牺牲 Li^+ 通量来提高 Li^+/Mg^{2+} 选择性不可避免会增加分离能耗[43],同时,膜

通道的稳定性等特性也是膜制备过程必须要考虑的因素。基于此，需要深入研究潜在的离子分离机制，以制定更精确的设计标准。Meng 等[44]构建了一种阳离子 COF 膜，通过调节孔电荷密度，揭示了反离子介导的正电荷通道在高效 Li^+ 传输中的重要作用，以及一价阳离子通过与带正电荷孔隙中锚定的反离子相互作用形成高速传输路径的传输模式。该膜显示出 321 的高 Li^+/Mg^{2+} 选择性，同时具有优异的锂渗透通量[0.53 mol/(m^2 · h)]，表明反离子介导的共价有机框架膜在锂资源提取领域的巨大潜力[图 6(a)]。Gan 等[45]通过功能化 Cyclen(季铵盐-1,4,7,10-四氮杂环十二烷)和 Cu^{2+}-*m*-苯二胺(Cu^{2+}-MPD)的配位作用构建了一种新型超分子纳滤膜，亚纳米尺寸的孔道和外部富含季铵盐的位点展现出显著的 Donnan 排斥效应，决定了 Li^+/Mg^{2+} 的高选择性，而内部规则限制的 Cyclen 通道提供了一条快速路径，促进水分子和 Li^+ 离子的选择性传输，优化后的膜展现出更高的水渗透性[19.2 L/(m^2 · h · bar)]和 Li^+/Mg^{2+} 选择性(Mg^{2+}/Li^+ 质量比为 30 时达 18.5)，超越了传统纳滤膜的权衡限制[图 6(b)]。具有精细层间纳米通道的二维氧化石墨烯(GO)被认为是一种有前途的纳米通道材料，Li 等[46]提出了一种基于螯合金属阳离子的稳定化策略，通过将多齿配体与金属阳离子螯合，形成热力学稳定的配位复合物，稳定 GO 层间距，构建坚固的二维纳米通道，所制备的 GO/配体-M^{2+} 膜展示了优异的单价离子渗透性能和一/二价离子选择性，单价离子渗透率为 ，一/二价离子选择性达 23.5[图 6(c)]。

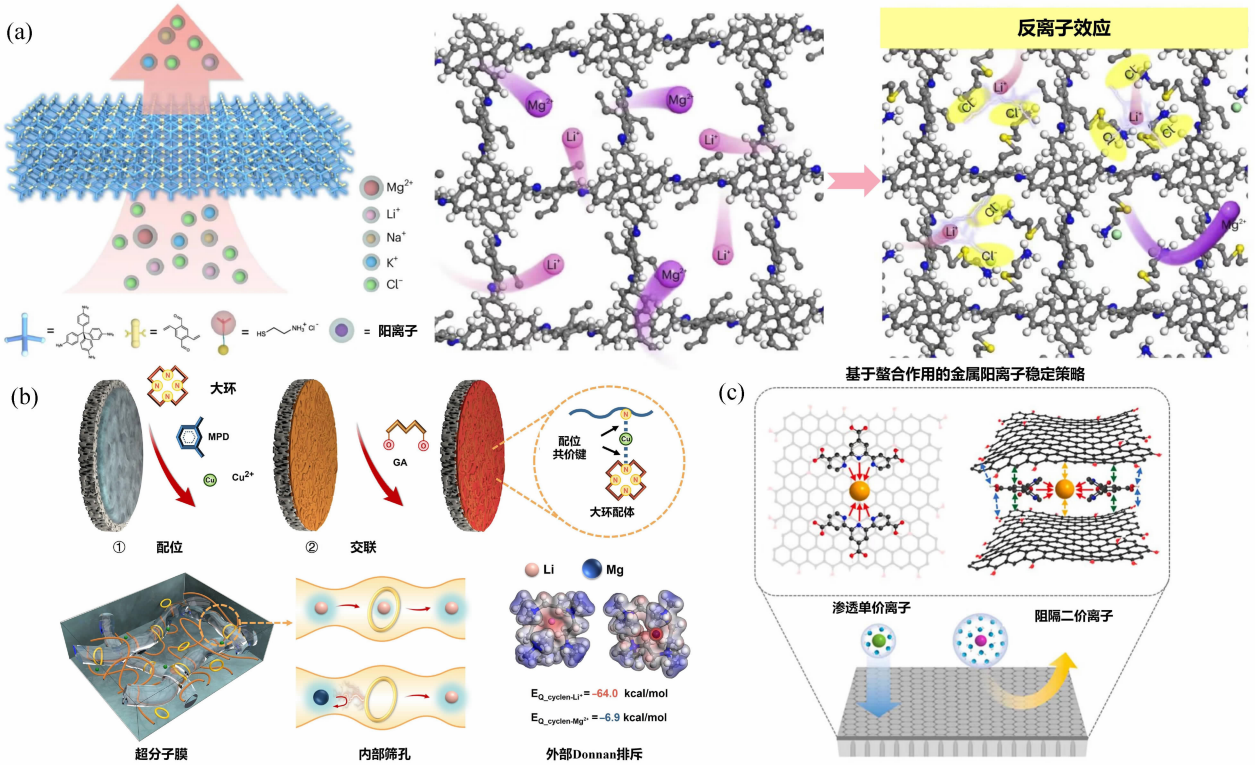


图 6　COF-300-CH 膜内离子的选择性传输及反离子效应的促进作用示意图[44](a)；超分子纳滤膜制备及离子分离示意图[45](b)；基于螯合作用的金属阳离子稳定氧化石墨烯膜[46](c)

Fig. 6　Schematic diagram of the selective transport of ions in COF-300-CH membrane and the promoting effect of the counterion effect[44](a); schematic diagram of supramolecular nanofiltration membrane preparation and ion separation[45](b); schematic diagram of chelation-based metal cation stabilization of graphene oxide membrane[46](c)

2.2　电渗析法提锂技术

电渗析(electrodialysis，ED)是在直流电场作用下，通过选择性离子交换膜来分离和富集离子的过程，在锂资源回收中具有重要应用价值。依据所使用膜类型的不同，可以分为单价选择性电渗析[47-48]、液膜电渗析[49]、双极膜电渗析[50-52]和固体电解质膜电渗析[9,53]等。对 Li^+ 具有高选择性的离子膜开发是发展选择性电渗析技术的关键。Yang 等[48]提出了一种单离子通道的柔性规模化 Li^+ 筛分薄膜用于高效提取锂，该复合膜对 Li/Na 的分离因子($\beta_{Li/Na}$)

达 2.87×10^7,离子电导率达 6.2×10^{-5} S/cm,且提取的锂能够直接用于 Li-S 电池,实现 395 (W·h)/kg 的输出能量[图 7(a)];Zhao 等[49]提出一种夹层液膜电渗析系统,选择磷酸三丁酯(TBP)+ ClO_4^- 体系作为液膜,结合液膜萃取和电渗析的特点,实现了从高 Mg/Li 质量比的盐湖卤水中选择性提取锂,Mg/Li 质量比从初始的 100 降至 2 以下,且能耗低至 0.13 (kW·h)/(mol Li)[图 7(b)]。

除了单价离子交换膜,新型双极膜(BPM)也被纳入电渗析系统,用于锂的回收。BPM 由阴离子交换膜(AEM)、阳离子交换膜(CEM)和中间亲水性催化层组成,在直流电场作用下,双极膜可将水离解,在膜两侧分别得到 H^+ 和 OH^-。双极膜在电渗析系统中首先被应用于从含锂盐水中生产 LiOH。通过常规 ED 工艺对卤水进行预浓缩,并在浓缩流中加入 Na_2CO_3,生成 Li_2CO_3 溶液,后将该 Li_2CO_3 溶液泵送至双极膜电渗析(BMED)装置中,在 30 mA/cm^2 的电流密度和 0.18 mol/L 的进料浓度下,生产 1 kg LiOH 的成本仅需 2.59 美元[图 7(c)][50]。除此之外,BMED 还被应用于从地热水中生产 LiOH、H_3BO_3,及将低价值的 Li_3PO_4 转化为高价值的 LiOH 产品等过程[51-52]。但是,BPM 的膜电阻及膜成本较高等问题仍有待进一步解决。

固体电解质膜用于锂回收最早由 Hoshino[54]于 2015 年提出,在没有施加电压的情况下,72 h 后 Li 回收率增加至约 7 %,且存在较好的选择性。基于此,$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$(LAGP)、$Li_{6.75}La_3Al_{0.25}Zr_2O_{12}$(LLAZO)、$Li_{0.33}La_{0.56}TiO_3$(LLTO)等不同材料与结构的膜结构相继被提出[图 7(d)][55]。Zhang 等[53]报道了一种基于太阳能电渗析技术的锂提取方法,使用固态电解质 $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$(LAGP)作为选择性膜,从海水中获得金属锂,并通

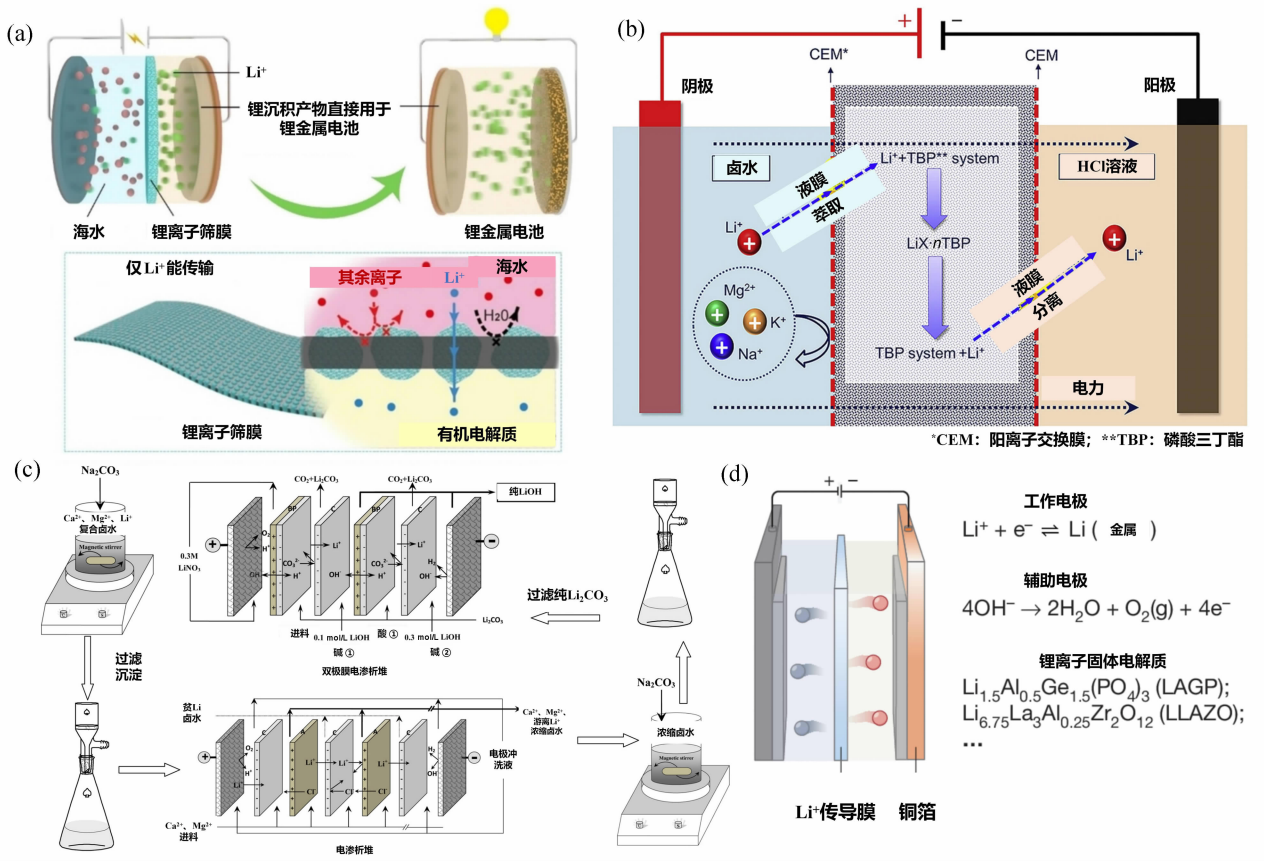
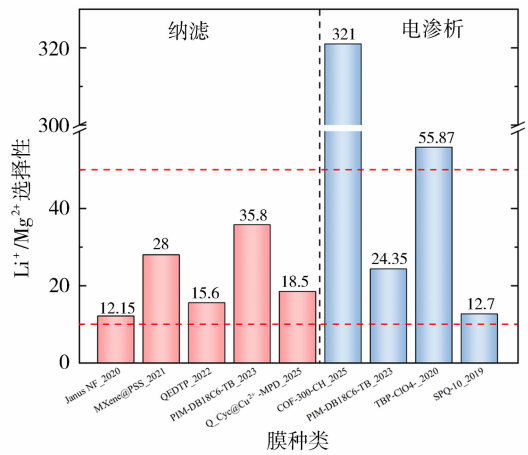


图 7　利用锂离子筛膜从海水中提取并获得锂金属阳极,用于组装锂金属电池[48](a);夹层液膜电渗析系统示意图[49](b);BMED 法生产氢氧化锂流程图[50](c);固体电解质为筛分膜在工作电极上实现直接镀锂[55](d)

Fig. 7　Extraction of Li from seawater using Li ion-sieve membranes to produce lithium metal anodes for the assembly of lithium metal batteries[48](a); schematic diagram of sandwiched liquid-membrane electrodialysis[49](b); schematic diagram of BMED process for LiOH production[50](c); solid electrolyte as sieve membrane for direct lithium plating on the working electrode[55](d)

过阳极催化材料的优化，在 333 μA/cm² 的电流密度、4.5 V 的电压下实现了 57.2 mg/(W·h)的锂生产效率；Seo 等[56]引入了一种由 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$(LATP)嵌入醋酸纤维素(CA)基体制成的 Li^+ 选择性膜，并应用于电渗析系统，在模拟盐湖卤水实验中最高可实现 467.3 的 Li^+/Mg^{2+} 选择性和 543.6 的 Li^+/Na^+ 选择性。

采用纳滤或电渗析膜进行锂镁分离，选择性系数大多集中在 10～50 范围，分离效率较高(图 8)。然而，由于选择性测试往往受到 Li^+ 浓度、镁锂比、温度、pH、杂质类型和浓度等因素影响，文献中报道的测试条件多不统一，常导致不同膜性能间的比较结果不准确。在实际应用中，膜的综合性能更为重要，包括渗透通量(H_2O、Li^+)、分离能耗、稳定性和成本效益等。相关研究除了提高分离因子外，还需要综合考虑多方面特性，才能实现更高效、更经济的锂镁分离。



膜分离技术	膜名称	进料	电流密度/电压
纳滤	Janus NF	2 g/L($MgCl_2$/LiCl 质量比=30)	—
纳滤	MXene@PSS	0.2 mol/L LiCl/$MgCl_2$	—
纳滤	QEDTP	2 g/L(Mg^{2+}/Li^+ 质量比=120)	—
纳滤	PIM-DB18C6-TB	0.1 mol/L LiCl/$MgCl_2$	—
纳滤	Q-Cyc@Cu^{2+}-MPD	Mg^{2+}/Li^+ 质量比=30	—
电渗析	COF-300-CH	13.8 g/L ($MgCl_2$/LiCl 质量比=24∶7)	5 mA/cm²
电渗析	PIM-DB18C6-TB	0.1 mol/L LiCl/$MgCl_2$	2 mA/cm²
电渗析	TBP-ClO_4	1 g/L Li^+ + 100 g/L Mg^{2+}	3 V
电渗析	SPQ-10	0.1 mol/L LiCl/$MgCl_2$	2.12 mA/cm²

图 8　部分纳滤及电渗析锂镁分离工艺性能比较[36-37,41,44-45,49,57-58]

Fig. 8　Comparison of separation performance of some nanofiltration and electrodialysis processes for Li^+/Mg^{2+} separation[36-37,41,44-45,49,57-58]

2.3　新型提锂技术

在自然界中，生物离子通道在离子分离过程中表现出显著的选择性和稳定性，通过模拟生物通道亦有望实现精确的离子分离。受生物离子通道窄孔径、诱导离子无能垒传输的电负性结合位点、离子通道和脂质支撑层间高度相容的界面等分离策略的启发，Zhang 等[59]基于结晶和无定形同源氮化碳材料，构筑了具有埃级尺寸通道的仿生氮化碳膜，实现了高选择性的锂镁分离[图 9(a)]；Ren 等[60]通过仿生纳米通道调控(BNM)策略制备了光响应的带电偶氮苯衍生物(COF-Azo)装饰的智能共价有机框架(COF)膜，在不同波长的光下，智能 COF-Azo 膜通过异构化调节通道的有效孔径和性质，表现出优异的离子选择性(K^+/Li^+ 选择性 17.9，Li^+/Mg^{2+} 选择性 24.9)[图 9(b)]。

清洁能源与膜分离技术耦合是未来发展的重要方向。受自然界利用蒸腾作用选择性提取物质的启发，Song 等[61]开发了一种太阳能蒸腾驱动的锂提取和储存(STLES)装置，使用分层结构的太阳能蒸腾蒸发器创建压力梯度，通过膜从卤水中提取锂并将其存储在储存层中，长期测试证明了 STLES 有良好的稳定性、兼容性和可扩展性[图 9(c)]；Xu 等[62]提出了一种高效的氧化还原对电解(RCE)方法，用于从盐湖卤水中可持续地提取锂，利用析氢反应(HER)和氢氧化反应(HOR)作为电渗析的驱动力，利用固态电解质作为锂离子选择性膜，实现了从含多种离子的卤水中提取锂的高选择性，且由于其零平衡全电池电压和低过电位，显著降低了能耗[图 9(d)]。

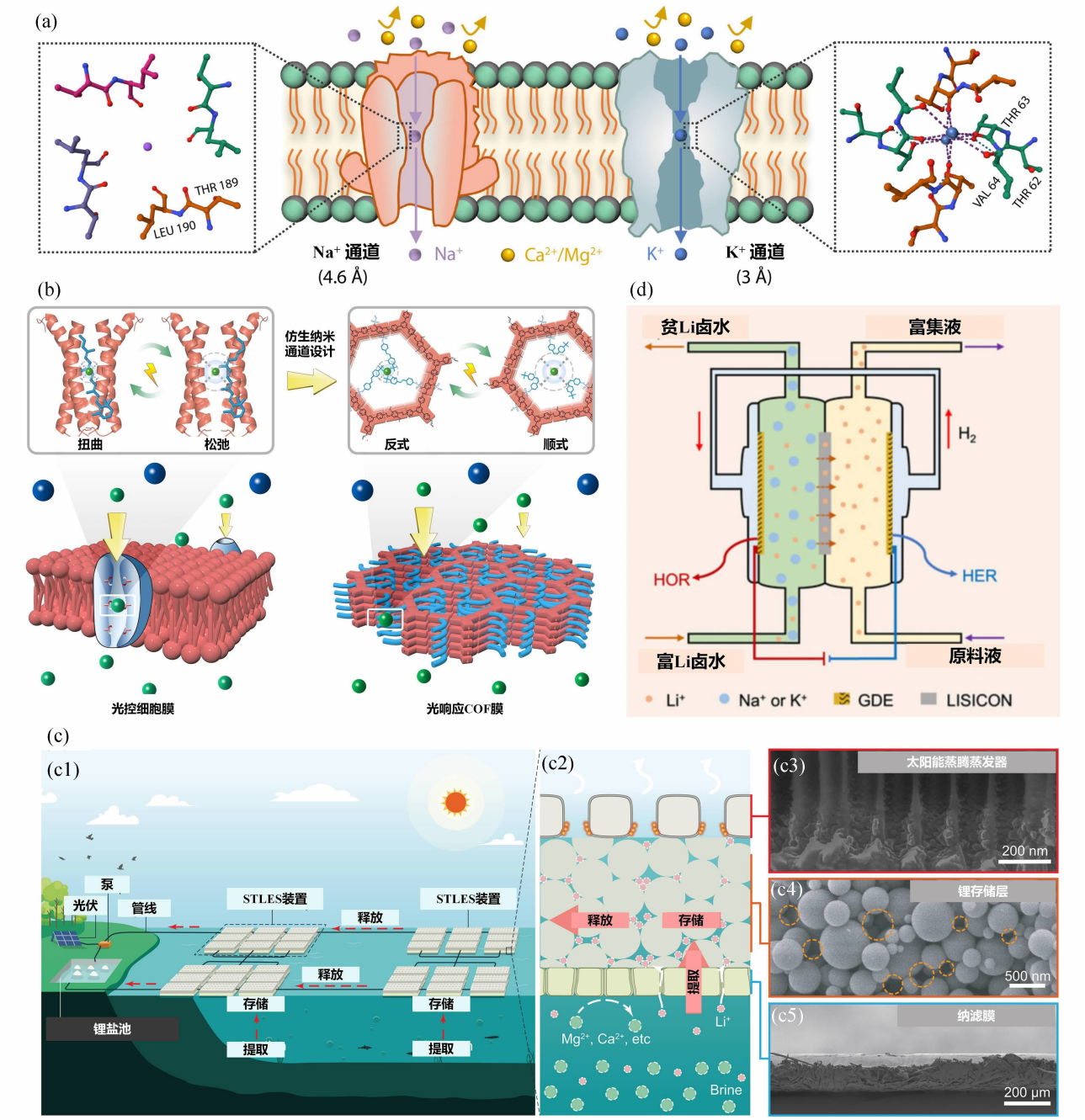


图 9　天然 Na^+ 和 K^+ 通道示意图[59](a)；BNM 策略构建光响应 COF 膜[60](b)；STLES 装置及提锂过程示意图[61](c)；RCE 电池装置示意图[62](d)

Fig. 9　Schematic diagram of natural Na^+ and K^+ channels[59](a); BNM strategy for photo-responsive COF membrane construction[60](b); schematic diagram of the STLES device and lithium extraction process[61](c); schematic diagram of the RCE battery[62](d)

电化学吸附法利用电位控制 Li^+ 在电极材料中嵌入和脱出,实现富集和浓缩过程。摇椅式反应器作为电化学吸附与膜分离技术结合的典例,利用阴离子交换膜将回收液和卤水隔开,将 $LiFePO_4$ 作为富锂电极置于回收室中,$FePO_4$ 作为贫锂电极置于原料卤水中,在电解槽中施加正向电场,富锂电极进行氧化(脱锂)反应,贫锂电极进行还原(嵌锂)反应。经过多次充放电过程,卤水中的锂离子在贫锂电极材料中持续嵌入与脱出,浓度不断提升,从而实现锂离子的富集。采用上述技术,卤水中 Mg/Li 质量比从初始 48.4 降

至 0.5，阳极液锂浓度提高约六倍[图 10(a)][63]。

一些新型分离技术展示出突破现有膜技术局限的良好前景。Li 等[64]提出了一种无膜解耦电化学电池结构，采用物理隔离的阴极（卤水）和阳极（提取液）室，通过铁磷酸盐工作电极（$FePO_4$/$LiFePO_4$）与银/银卤化物氧化还原电极（Ag/AgX）实现电化学连接，避免了传统膜技术的离子选择性差和低通量问题，同时高效利用了卤水的渗透能，实现了能量消耗的大幅优化。该设计可应对 Mg/Li 物质的量比高达 3 258 的卤水环境，以及锂浓度低至 0.15 mmol/L的挑战，成功提取出纯度超过99.95%的电池级碳酸锂产品[图 10(b)]。电容去离子（CDI）作为一种电化学水处理技术，因其成本效益高、能耗低、生态友好等优点而受到广泛关注。Jiang 等[65]开发了一种碳基双功能离子电容去离子（BICDI）系统，通过在 BICDI 电极上应用反电荷离聚物层来实现一/二价离子的选择性分离，消除了对离子交换膜（IEMs）的需求，基于静电排斥、空间位阻和疏水相互作用的机理，实现了单价和二价离子的有效分离[图 10(c)、10(d)]。

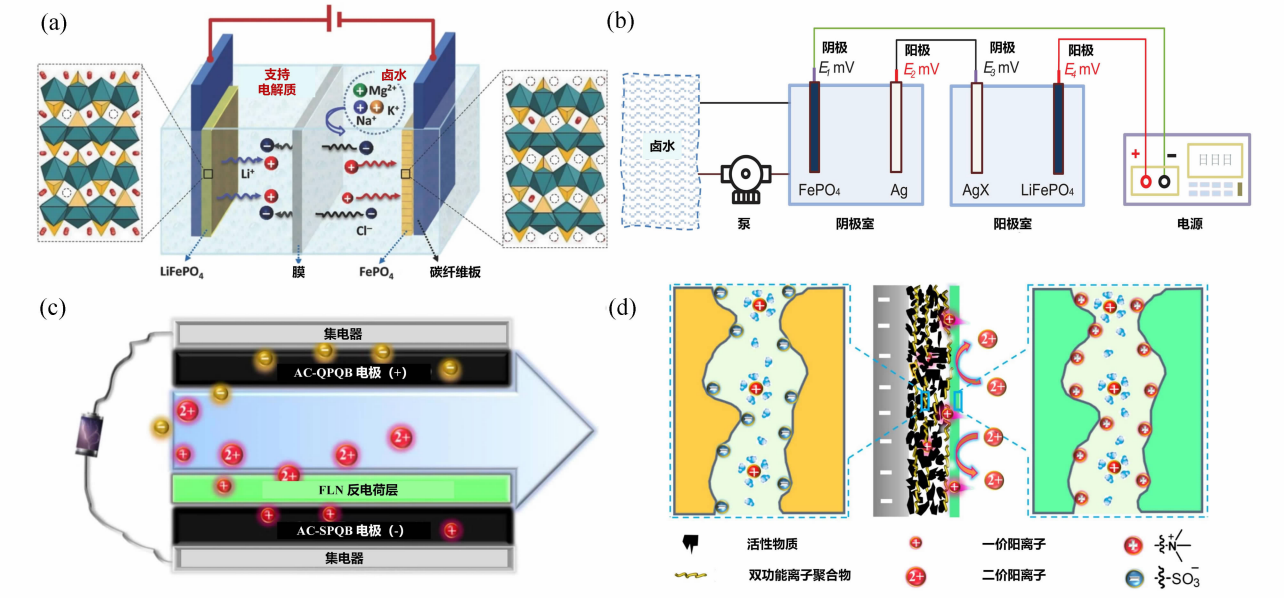


图 10　摇椅式锂离子电池系统从卤水中选择性提取锂[63]（a）；无膜解耦电化学电池示意图[64]（b）；定制的单价阳离子选择性双功能离聚体 CDI（BICDI-C）系统[65]（c）；BICDI-C 电池一/二价阳离子分离机制示意图[65]（d）

Fig. 10　Selective extraction of Li from brines via a rocking-chair lithium-ion battery system[63] (a); schematic diagram of the decoupled membrane-free electrochemical cell[64] (b); the custom-made monovalent cation selective bifunctional ionomeric CDI (BICDI-C) system[65] (c); schematic diagram of the mono/divalent cation separation mechanism in the BICDI-C cell[65] (d)

在提锂领域的应用中，膜分离技术在展现出显著优势的同时也还面临诸多挑战。纳滤技术通过调控膜的孔隙特征和表面电荷实现锂镁分离，在提高选择性和通量方面有较好表现，但仍需解决长期运行易污染和高镁锂比工况下性能下降等问题。电渗析技术虽具有高选择性和可连续化操作等优点，但仍存在能耗高、稳定性差等缺陷。此外，仿生膜分离、新能源耦合膜分离及电化学吸附等新技术，为提锂工艺带来了新思路，但吸附容量有限、制备工艺复杂、设备投资高和技术成熟度低，仍需持续努力（表 4）。

3　总结与展望

低价选择性离子交换膜已发展成为锂资源开发利用的一项关键技术。基于孔径筛分、静电排斥与水合能垒等理论的膜设计策略已形成基本理论框架，通过表面与基体改性，可较好实现膜性能的定向调控。针对锂资源回收过程，膜通量与选择性的 trade-off 效应，长期运行稳定性、复杂卤水体系适应性差等问题，仍是制约其发展的瓶颈，工艺优化与预处理等环节亦需要持续优化发展，推动研究成果尽早从实验室规模向工业规模转化。

表 4　不同膜分离提锂技术对比

Table 4　Comparison of different membrane separation technologies for lithium extraction

膜分离技术		技术特点	优势	劣势
纳滤		利用孔径大小、表面电荷特性等实现锂镁分离	1. 分离效率高,选择性可调 2. 操作简单,能耗较低 3. 适用于复杂溶液体系	1. 通量与选择性的权衡效应 2. 长期运行易受污染 3. 高镁锂比下性能下降
电渗析	单价选择性电渗析	利用电场驱动离子通过选择性离子交换膜	1. 选择性高,尤其适用于高镁锂比卤水 2. 可连续化操作,易放大	1. 能耗较高,需优化电极材料 2. 共存离子干扰分离效果
	液膜电渗析	结合液膜萃取与电渗析特点,选择性提取锂	1. 适用于高镁锂比卤水 2. 能耗较低,分离效率高	1. 液膜稳定性差,易流失 2. 工艺复杂,操作条件苛刻 3. 工业化放大难度大
	双极膜电渗析	通过双极膜水解离产酸/碱,实现锂资源转化	1. 可生产高附加值锂产品 2. 环境友好,无需添加剂	1. 层间易分层,寿命短 2. 电阻较大,能耗增加 3. 制备成本较高
	固体电解质膜电渗析	利用固态电解质膜的晶格筛分效应分离锂	1. 较好的稳定性 2. 避免传统膜技术中离子选择性差和低通量的问题	1. 膜材料制备复杂,成本高 2. 长期稳定性待验证 3. 工业化放大难度大
仿生膜分离技术		模仿生物离子通道的结构和功能,设计具有高选择性和稳定性的人工膜	1. 高选择性和稳定性 2. 可响应光/热等外界刺激做出调整	1. 制备工艺复杂,成本高 2. 规模化制备技术尚未成熟
新能源耦合膜分离技术		利用太阳能、氢能等作为能源驱动膜分离过程	1. 低碳环保,能耗降低 2. 适用于偏远地区资源提取 3. 技术集成潜力大	1. 依赖特定环境条件(如光照) 2. 设备初期投资高 3. 技术成熟度低,可靠性待验证
电化学吸附		利用电场驱动离子选择性通过特定的膜材料,并实现 Li^+ 在电极材料中嵌入和脱出	1. 无需洗脱剂,环境友好 2. 适合低浓度锂提取 3. 电极材料可复用	1. 吸附容量有限,需频繁再生 2. 电极性能和稳定性有待提高 3. 规模化应用经验不足

未来,低品质卤水或将成为锂资源的重要来源,基于当前面临的技术挑战,膜分离技术在以下方向有望发挥重要作用:盐湖提锂领域的渗透率将逐步提升,更多取代高污染工艺,同时加快实现复杂电解液中电池级锂盐的直接回收,推动循环经济产业链闭环。膜分离技术有望与新能源产业实现深度融合,太阳能、氢能等新能源耦合膜分离技术将迎来更广阔的应用前景。膜分离技术在提锂领域的成功经验有望向全钒液流电池电解液制备、稀土元素分离等其他离子筛分领域拓展,为化工、制药、环境工程等多个行业提供新的解决方案。

低价离子分离膜技术正处于发展的关键阶段,未来仍需秉持“材料-工艺-系统”紧密结合的研发模式,在技术研发、产业协同和政策支持等方面共同努力,攻克“选择性-稳定性-经济性”的协同优化难题,更好地推动技术的产业化和可持续发展。

参考文献:

[1] Wang Y R, Zhang W, Zeng X J, *et al*. Membranes for separation of alkali/alkaline earth metal ions: A review [J]. Sep Purif Technol, 2022, 278: 119640.

[2] Ge L, Wu B, Yu D B, *et al*. Monovalent cation perm-selective membranes (MCPMs): New developments and perspectives[J]. Chin J Chem Eng, 2017, 25(11): 1606-1615.

[3] Zhu R, Wang S X, Srinivasakannan C, *et al*. Lithium extraction from salt lake brines with high magnesium/lithium ratio: a review[J]. Environ Chem Lett, 2023, 21(3): 1611-1626.

[4] Mineral Commodity Summaries 2024[R]. United States Geological Survey (USGS), 2024: 111.

[5] Global Critical Minerals Outlook 2024 [R]. International Energy Agency (IEA), 2024: 127.
[6] 李 健, 徐燕青, 阮慧敏, 等. 单价选择性阳离子交换膜的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2015, 35(3): 113-120.
[7] Peng Q, Wang R Y, Zhao Z L, *et al*. Extreme Li-Mg selectivity via precise ion size differentiation of polyamide membrane[J]. Nat Commun, 2024, 15(1): 2505.
[8] Xu T T, Shehzad M A, Yu D B, *et al*. Highly cation permselective metal-organic framework membranes with leaf-like morphology[J]. ChemSusChem, 2019, 12(12): 2593-2597.
[9] Li Z, Li C Y, Liu X W, *et al*. Continuous electrical pumping membrane process for seawater lithium mining [J]. Energy Environ Sci, 2021, 14(5): 3152-3159.
[10] Ruan H M, Zheng Z H, Pan J F, *et al*. Mussel-inspired sulfonated polydopamine coating on anion exchange membrane for improving permselectivity and anti-fouling property[J]. J Membr Sci, 2018, 550: 427-435.
[11] Wang Z, You X D, Yang C, *et al*. Ultrathin polyamide nanofiltration membranes with tunable chargeability for multivalent cation removal[J]. J Membr Sci, 2022, 642: 119971.
[12] Sata T, Yamaguchi T, Matsusaki K. Effect of hydrophobicity of ion-exchange groups of anion-exchange membranes on permselectivity between 2 anions[J]. J Phys Chem, 1995, 99(34): 12875-12882.
[13] Fan F Y, Ren Y W, Zhang S, *et al*. A bioinspired membrane with ultrahigh Li^+/Na^+ and Li^+/K^+ separations enables direct lithium extraction from brine [J]. Adv Sci, 2024, 11(35): 2402898.
[14] Volkov A G, Paula S, Deamer D W. Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers[J]. Bioelectrochem Bioenerg, 1997, 42(2): 153-160.
[15] Tian X P, Ye C C, Zhang L Y, *et al*. Enhancing membrane materials for efficient Li recycling and recovery[J]. Adv Mater, 2025, 37(5): 2402335.
[16] Epsztein R, Shaulsky E, Qin M, *et al*. Activation behavior for ion permeation in ion-exchange membranes: Role of ion dehydration in selective transport[J]. J Membr Sci, 2019, 580: 316-326.
[17] 王绍州. 单价选择性阳离子交换膜的制备及其处理重金属废水研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2022.
[18] Bao S W, Ma Z Y, Yu L, *et al*. Randomly oriented covalent organic framework membrane for selective Li^+ sieving from other ions[J]. Nat Commun, 2025, 16(1): 3896.
[19] Low Z X, Zhang Q X, Wang Q Y, *et al*. Inorganic solid-state electrolyte membranes for lithium extraction [J]. Nat Rev Mater, 2025, 10(6): 397-399.
[20] Li W, Shi C, Zhou A Y, *et al*. A positively charged composite nanofiltration membrane modified by EDTA for $LiCl/MgCl_2$ separation[J]. Sep Purif Technol, 2017, 186: 233-242.
[21] 苏 琬. 离子交换膜表面改性的研究——聚吡咯浸渍改性阳膜[D]. 兰州: 兰州交通大学, 2017.
[22] Ge L, Wu B, Li Q H, *et al*. Electrodialysis with nanofiltration membrane (EDNF) for high-efficiency cations fractionation[J]. J Membr Sci, 2016, 498: 192-200.
[23] Zhang D Y, Jiang C X, Li Y Y, *et al*. Electro-driven in situ construction of functional layer using amphoteric molecule: The role of tryptophan in ion sieving[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11(40): 36626-36637.
[24] Ying J D, Lin Y Q, Zhang Y R, *et al*. Layer-by-layer assembly of cation exchange membrane for highly efficient monovalent ion selectivity[J]. Chem Eng J, 2022, 446: 137076.
[25] Afsar N, Shehzad M A, Irfan M, *et al*. Cation exchange membrane integrated with cationic and anionic layers for selective ion separation via electrodialysis[J]. Desalination, 2019, 458: 25-33.
[26] Lu O Y, Malaisamy R, Bruening M L. Multilayer polyelectrolyte films as nanofiltration membranes for separating monovalent and divalent cations [J]. J Membr Sci, 2008, 310(1-2): 76-84.
[27] Xiao H F, Chu C H, Xu W T, *et al*. Amphibian-inspired amino acid ionic liquid functionalized nanofiltration membranes with high water permeability and ion selectivity for pigment wastewater treatment [J]. J Membr Sci, 2019, 586: 44-52.
[28] Li J, Zhu J Y, Wang J, *et al*. Charge-assisted ultrafiltration membranes for monovalent ions separation in electrodialysis[J]. J Appl Polym Sci, 2018, 135(24): 45692.
[29] Wang M, Jia Y X, Yao T T, *et al*. The endowment of monovalent selectivity to cation exchange membrane by photo-induced covalent immobilization and self-crosslinking of chitosan[J]. J Membr Sci, 2013, 442:

39-47.

[30] Wang A Q, Breakwell C, Foglia F, *et al*. Selective ion transport through hydrated micropores in polymer membranes[J]. Nature, 2024, 635(8038): 353-358.

[31] Wang Y, Smith S J D, Liu Y, *et al*. Surface hydrophilicity modification of thin-film composite membranes with metal-organic frameworks (MOFs) Ti-UiO-66 for simultaneous enhancement of anti-fouling property and desalination performance[J]. Sep Purif Technol, 2022, 302: 122001.

[32] Wu Z H, Li C, Huang C, *et al*. Wettability-regulated synthesis of metal-organic framework array with subnanochannels enables efficient separation of mono-/multivalent metal ions[J]. Chem Eur J, 2023, 29(39): e202301163.

[33] Wang H J, Zhai Y M, Li Y, *et al*. Covalent organic framework membranes for efficient separation of monovalent cations[J]. Nat Commun, 2022, 13(1): 7123.

[34] Wang L, Liu M H, Zhao J H, *et al*. Comb-shaped sulfonated poly(ether ether ketone) as a cation exchange membrane for electrodialysis in acid recovery [J]. J Mater Chem A, 2018, 6(45): 22940-22950.

[35] Yao Z K, Guo H, Yang Z, *et al*. Preparation of nanocavity-contained thin film composite nanofiltration membranes with enhanced permeability and divalent to monovalent ion selectivity[J]. Desalination, 2018, 445: 115-122.

[36] Dong Y, Liu Y H, Li H, *et al*. Crown ether-based Troger's base membranes for efficient Li^+/Mg^{2+} separation[J]. J Membr Sci, 2023, 665: 121113.

[37] Lu Z, Wu Y, Ding L, *et al*. A lamellar MXene ($Ti_3C_2T_x$)/PSS composite membrane for fast and selective lithium-ion separation[J]. Angew Chem Int Ed, 2021, 60(41): 22265-22269.

[38] Huang L Z, Wu H Y, Ding L, *et al*. Shearing liquid-crystalline MXene into lamellar membranes with super-aligned nanochannels for ion sieving[J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63(6): e202314638.

[39] Li X H, Mo Y H, Qing W H, *et al*. Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review[J]. J Membr Sci, 2019, 591: 117317.

[40] 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]. Sep Purif Technol, 2022, 280: 119949.

[41] 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.

[42] Tao L, Wang X J, Wu F D, *et al*. Highly efficient Li^+/Mg^{2+} separation of monovalent cation permselective membrane enhanced by 2D metal organic framework nanosheets[J]. Sep Purif Technol, 2022, 296: 121309.

[43] Razmjou A, Asadnia M, Hosseini E, *et al*. Design principles of ion selective nanostructured membranes for the extraction of lithium ions[J]. Nat Commun, 2019, 10(1): 5793.

[44] Meng W T, Chen S F, Guo Z Y, *et al*. Three-dimensional cationic covalent organic framework membranes for rapid and selective lithium extraction from saline water[J]. Nat Water, 2025, 3: 191-200.

[45] Gan N, Lin Y Q, Wu B L, *et al*. Supramolecular-coordinated nanofiltration membranes with quaternary-ammonium Cyclen for efficient lithium extraction from high magnesium/lithium ratio brine[J]. Water Res, 2025, 268: 122703.

[46] Li P S, Jiang L, Liu L F, *et al*. Chelation-based metal cation stabilization of graphene oxide membranes towards efficient sieving of mono/divalent ions[J]. J Membr Sci, 2022, 655: 120604.

[47] Nie X Y, Sun S Y, Sun Z, *et al*. Ion-fractionation of lithium ions from magnesium ions by electrodialysis using monovalent selective ion-exchange membranes [J]. Desalination, 2017, 403: 128-135.

[48] Yang J G, Wang Y G, Zhang M H, *et al*. Lithium metal recovery from sea water by a flexible and scalable membrane with lithium-ion exclusive channels [J]. Angew Chem Int Ed, 2024, 63(51): e202411957.

[49] Zhao Z W, Liu G, Jia H, *et al*. Sandwiched liquid-membrane electrodialysis: Lithium selective recovery from salt lake brines with high Mg/Li ratio[J]. J Membr Sci, 2020, 596: 117685.

[50] Jiang C X, Wang Y M, Wang Q Y, *et al*. Production of lithium hydroxide from lake brines through electro-electrodialysis with bipolar membranes (EEDBM)[J]. Ind Eng Chem Res, 2014, 53(14): 6103-6112.

[51] Ipekçi D, Altiok E, Bunani S, *et al*. Effect of acid-base solutions used in acid-base compartments for simultaneous recovery of lithium and boron from aqueous solution using bipolar membrane

electrodialysis (BMED)[J]. Desalination, 2018, 448: 69-75.
[52] Wei X L, Gao W J, Wang Y M, *et al*. A green and economical method for preparing lithium hydroxide from lithium phosphate[J]. Sep Purif Technol, 2022, 280: 119909.
[53] Zhang F, Yang S X, Du Y M, *et al*. A low-cost anodic catalyst of transition metal oxides for lithium extraction from seawater[J]. Chem Commun, 2020, 56(47): 6396-6399.
[54] Hoshino T. Innovative lithium recovery technique from seawater by using world-first dialysis with a lithium ionic superconductor[J]. Desalination, 2015, 359: 59-63.
[55] Yang S, Wang Y, Pan H, *et al*. Lithium extraction from low-quality brines [J]. Nature, 2024, 636 (8042): 309-321.
[56] Seo D, Lee J, Kong S R, *et al*. Selective lithium extraction from salt-lake brine using LATP-incorporated cellulose membranes in electrically driven systems[J]. J Membr Sci, 2025, 718: 123676.
[57] 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]. Sep Purif Technol, 2020, 230: 115567.
[58] Afsar N U, Ji W G, Wu B, *et al*. SPPO-based cation exchange membranes with a positively charged layer for cation fractionation[J]. Desalination, 2019, 472: 114145.
[59] Zhang Y Y, Zhou K, Su S G, *et al*. Congener-welded crystalline carbon nitride membrane for robust and highly selective Li/Mg separation[J]. Sci Adv, 2024, 10(24): eadm9620.
[60] Ren L, Chen J X, Han J, *et al*. Biomimetic construction of smart nanochannels in covalent organic framework membranes for efficient ion separation[J]. Chem Eng J, 2024, 482: 148907.
[61] Song Y, Fang S, Xu N, *et al*. Solar transpiration-powered lithium extraction and storage[J]. Science, 2024, 385(6716): 1444-1449.
[62] Xu R, Xiao X, Zhang G, *et al*. Continuous lithium extraction from brine by efficient redox-couple electrodialysis[J]. Matter, 2024, 7(11): 3876-3890.
[63] He L H, Xu W H, Song Y F, *et al*. New insights into the application of lithium-ion battery materials: Selective extraction of lithium from brines via a rocking-chair lithium-ion battery system[J]. Global Challenges, 2018, 2(2): 1700079.
[64] Li Z, Chen I C, Cao L, *et al*. Lithium extraction from brine through a decoupled and membrane-free electrochemical cell design[J]. Science, 2024, 385 (6716): 1438-1444.
[65] Jiang T, Wei Y N, Wei H B, *et al*. Selective mono/divalent ion separation in bifunctional ionomeric capacitive deionization incorporated with counter-charge ionomer layer[J]. Sep Purif Technol, 2025, 354: 128902.

Low-valent ion separation membranes and their applications in lithium extraction

ZHENG Zhuofan, *WANG Baoguo*
(State Key Laboratory of Chemical Engineering and Low-Carbon Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Low-valent ions such as lithium and magnesium are playing increasingly significant roles in energy storage, environmental protection and resource utilization. Particularly, the rapid development of electric vehicles and battery energy storage systems has triggered a surge in global demand for lithium resources, making highly efficient and environmentally friendly lithium extraction technologies as a key research focus. This review systematically summarizes the separation mechanisms and preparation strategies of low-valent ion separation membranes, with particular emphasis on analyzing the current applications and research hotspots of membrane separation technology in lithium extraction processes.

(下转第216页)

2017,356(6343): 1138-1148.
[50] Al-Jeshi S, Neville A. An investigation into the relationship between flux and roughness on RO membranes using scanning probe microscopy [J]. Desalination, 2006,189(1/2/3): 221-228.
[51] Hirose M, Minamizaki Y, Kamiyama Y. The relationship between polymer molecular structure of RO membrane skin layers and their RO performances [J]. J Membr Sci, 1997,123(2): 151-156.
[52] Jiang C, Zhang L, Li P, *et al*. Ultrathin film composite membranes fabricated by novel in situ free interfacial polymerization for desalination [J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2020, 12(22): 25304-25315.
[53] Pu H, Xue H, Wang X, *et al*. Regulation of polyamide reverse osmosis membrane structure by nanobubbles: Unraveling the mystery of structure-property relationships [J]. Desalination, 2025: 118681.
[54] Stevenson P. Inter-bubble gas diffusion in liquid foam [J]. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2010, 15(5): 374-381.
[55] Huang Z, Su M, Yang Q, *et al*. A general patterning approach by manipulating the evolution of two-dimensional liquid foams[J]. Nat Commun, 2017, 8(1): 14110.

Advances in the role of nanobubbles in polyamide membrane fabrication

ZHAO Lianrui[1], *XU Haoyang*[1], *WU Kunpeng*[1], *KANG Yan*[1], *WU Zongce*[1], *LI Ying*[2]
(1. Vontron Technology Company Limited, Guiyang 550014, China;
2. Shenzhen Polytechnic University, Shenzhen 518118, China)

Abstract: Nanobubbles have attracted increasing attention in recent years due to their unique physicochemical properties, particularly in the fabrication of reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) membranes. This review systematically summarizes the role of nanobubbles in the formation of ridge-and-valley structures on the surface of polyamide membranes. The formation mechanisms, directional construction method and stabilization strategies of nanobubbles during interfacial polymerization are comprehensively discussed. Additionally, the effects of surfactants, solvent regulation, and non-isothermal interfacial conditions on nanobubble stability are analyzed. The coupling relationship between nanovoid size and membrane layer thickness, as well as their combined impact on membrane performance, is also examined.

Key words: nanobubbles; polyamide membrane; interfacial polymerization; ridge-and-valley structure

(上接第 206 页)

While nanofiltration and electrodialysis demonstrate excellent separation effects in key aspects such as salt separation and concentration, challenges such as the trade-off between permeability and selectivity, long-term stability, and high operational costs remain unresolved. Large-scale application remains a serious challenge. Future research needs to focus on the optimization of membrane material structures and the development of new processes. Ion membranes with dual functions of "ion sieving" and ion exchange are of significant research value. Breaking through the bottleneck of separating and purifying complex solutions composed of multiple ions as soon as possible is crucial to promoting the efficient extraction and recycling of lithium resources.

Key words: membrane separation; ion sieve; lithium extraction; Li^+/Mg^{2+} separation