

# 磷酸酯基半互穿网络膜对 Li(I) 的电萃传质研究

刘星凡<sup>1</sup>, 孟晓荣<sup>1,2\*</sup>

(1. 西安建筑科技大学 化学与化工学院, 西安 710055; 2. 陕西省膜分离技术研究院, 西安 710054)

**摘要:** 绿色低碳的膜萃取技术在锂资源提取领域具有重要的意义。为解决传统聚合物包容膜因萃取剂流失导致的性能不稳定问题,本研究以磷酸氢二(甲基丙烯酰氧乙基)酯(B2MP)为单体、聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物(PVDF-HFP)为基础聚合物骨架、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)为塑化剂,经紫外引发聚合,得到了键合磷酸酯基团的半互穿网络型锂萃取膜(PSIPN-D)。优化了PSIPN-D膜的组成,考察了两相溶液环境和外场电压对PSIPN-D提锂效率的影响规律,研究了PSIPN-D的传质机制。结果表明:PSIPN-D对Li(I)的传质为离子交换机制;B2MP含量增大有利于提高传质速率,但过量会因交联过度导致团聚;电场可有效强化Li(I)的传质速率,但会降低PSIPN-D的锂选择性。优化的PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3.5</sub>膜在10 V电压下Li(I)的渗透系数(P)达1.66 μm/s,对200 mg/L锂溶液的膜效为504.94 mg/(m<sup>2</sup>·h),且连续10次循环中P值未明显衰减,表现出优异的稳定性与高效的提锂能力。

**关键词:** 半互穿网络; 磷酸氢二(甲基丙烯酰氧乙基)酯; 聚合物膜; 锂萃取; 传质

**中图分类号:** TQ317.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)06-0061-09

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.06.007

随着新能源行业的发展,从盐湖等液态资源中提锂的相关技术成为了热点研究领域。我国盐湖资源普遍存在镁锂比高、锂品位低的现象,这使得萃取、吸附、膜分离等技术在提锂产业中获得了优先应用<sup>[1]</sup>。然而,随着资源的日益消耗和“双碳”政策的全面推进,开发新型绿色低碳分离技术迫在眉睫。液膜萃取技术因其能同步完成萃取与反萃过程、萃取剂用量少、工艺流程短且节能环保等特点,成为了绿色提锂技术的重要代表<sup>[2-4]</sup>。与支撑液膜等其他液膜相比,由基础聚合物与塑化剂、萃取剂(载体)共混,去除溶剂后得到的聚合物包容膜(polymer inclusion membranes, PIMs),因在稳定性方面表现突出而受到提锂技术领域的关注<sup>[5]</sup>。基于有机磷类

萃取剂中P=O官能团与锂离子Li(I)的配位作用,研究人员已相继开发出多种含磷酸酯萃取剂的高选择性锂分离型PIM<sup>[6-7]</sup>。如Zhang等<sup>[8]</sup>开发的由磷酸三丁酯(TBP)/FeCl<sub>3</sub>萃取剂体系制备的PIM,在72 h内对Li(I)的提取率接近30%。Shen等<sup>[9]</sup>以TBP/四苯硼酸钠(NaBPh<sub>4</sub>)为载体制备的PIM,在12 h内对Li(I)的提取率达60%。电膜萃取将电泳和膜萃取有效结合,能有效加速传质目标在溶液以及膜内的渗透速率。Meng等<sup>[10]</sup>借助外加电场强化,研究了基于TBP/二(2-乙基己基)磷酸酯(D2EHPA)的电膜萃锂体系,在20 V下将Li(I)的传质系数提升了4.36倍,显示了良好的应用前景。

收稿日期: 2025-05-29; 修改稿收到日期: 2025-07-11

基金项目: 国家重点研究发展计划项目(2022YFC2904304-01)

第一作者简介: 刘星凡(2000-),女,陕西西安人,硕士研究生,主要研究方向为膜分离。\* 通讯作者, E-mail: mxr5@163.com

引用本文: 刘星凡,孟晓荣. 磷酸酯基半互穿网络膜对Li(I)的电萃传质研究[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(6): 61-69.

Citation: Liu X F, Meng X R. Electromembrane extraction study of Li(I) mass transfer by phosphate-based semi-interpenetrating network membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(6): 61-69.

在传统聚合物包容膜(PIMs)中,液相萃取剂(载体)主要依靠物理包覆作用保存在膜相内。然而,磷酸酯类萃取剂(如 TBP 等)水溶性较高,容易从膜中流失,导致基于此类萃取剂的传统 PIM 稳定性不佳<sup>[11-12]</sup>。有研究显示,以基础聚合物为骨架,功能基小分子为共聚单体制备的半互穿网络结构型(SIPN)膜萃取材料,可通过 SIPN 特有的空间结构,提升萃取剂包容量并解决膜内液相组分的流失问题,从而提升 PIM 的稳定性<sup>[13]</sup>。例如,Hoque、O'Bryan 等团队<sup>[14-16]</sup>借助乙二醇二甲基丙烯酸酯(PEG-DMA)为交联单体,分别以 D2EHFA 或甲基三辛基氯化铵(Aliquat 336)为载体,制备了针对 Zn(II) 和 SCN<sup>-</sup> 的 SIPN 型萃取膜,与传统 PIM 相比在稳定性方面有较大的提升,同时将 Zn(II) 和 SCN<sup>-</sup> 的渗透系数分别提升 1.5 和 10 倍。但上述研究显示,由于 SIPN 型膜萃取材料中液相萃取剂仍为物理包容,并未完全解决载体流失问题。

磷酸氢二(甲基丙烯酰氧乙基)酯(B2MP)是一种含有类磷酸酯官能团的双键单体,其相对较长的酯基碳链有助于减弱磷酸酯基团对自由基聚合的空间位阻效应。因此,本研究将 B2MP 交联在 PVDF-HFP 基础聚合物骨架上制备键合磷酸酯基团的锂萃取膜材料,以此来避免萃取基团的流失,从而提升传质稳定性。为提升所制备材料的提锂性能,以邻苯二甲酸二辛酯(DOP)塑化所制半互穿网络萃取膜材料,并将其命名为 PSIPN-D,研究其对 Li(I) 的传质与分离性能,旨在为膜萃取技术在盐湖提锂领域的应用提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)共聚物(PVDF-HFP,  $M_w=400\ 000$ , Kynar Flex 2801)、安息香双甲醚(DMPA)、邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、四氢呋喃(THF),分析纯,购自西安化学试剂厂;磷酸氢二(甲基丙烯酰氧乙基)酯(B2MP),分析纯,购自江苏艾康生物医药研发有限公司;无水氯化锂(LiCl)、六水合氯化镁( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ )、盐酸(HCl),分析纯,购自天津市科密欧化学试剂有限公司。合成所用的紫外光源,照射波长为 365 nm,购自上海析浦科学仪器有限公司。

### 1.2 PSIPN-D 的制备与表征

PSIPN-D 的制备:在含  $a$  g PVDF-HFP 的 10 mL THF 溶液中,加入  $b$  g 的 B2MP 单体, $b \times 10^{-2}$  g B2MP 含量的光敏剂 DMPA,  $c$  g DOP,避光搅拌 2 h 后转移至底面面积为  $0.9\text{ cm} \times 0.9\text{ cm}$  的高透超薄石英模具内密封,固定紫外光照射时间为 40 min,停止反应。将模具置于  $30\text{ }^\circ\text{C}$  烘箱挥发溶剂至模具恒重。所得膜标记为 PSIPN <sub>$x/y/z$</sub> -D<sub>2</sub> ( $x$ 、 $y$ 、 $z$  分别为 PSIPN-D 膜中 PVDF-HFP、B2MP、DOP 三种组分的相对含量)。PSIPN-D 膜制备过程中,单体 B2MP 的交联聚合反应如图 1 所示。

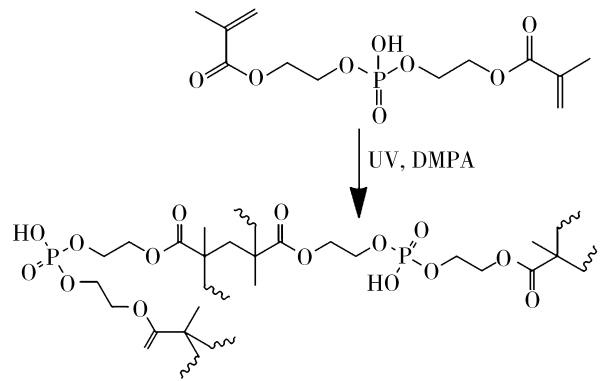


图 1 B2MP 光引发交联聚合反应示意图

Fig. 1 Schematic diagram of B2MP photo-initiated cross-linking polymerization reaction

表征:PSIPN-D 表面形貌使用场发射扫描电子显微镜(GeminiSEM 500,上海蔡司,镀金,5 kV 下)测试,膜的三维形貌利用原子力电子显微镜(DME model C-21,美国 NanoScope)进行观测。以平均粗糙度表征膜的表面平均粗糙程度,使用 NanoScope 进行计算。测试中采用 NPS 硅探针,轻敲模式,探针悬臂弹性系数为  $0.06\text{ N/m}$ ,使用敲击力为  $20\text{ mN/cm}$ ,扫描范围  $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ ,每个样品平行测定 5 次取平均值。以傅里叶红外光谱仪(FTIR-8900,日本,岛津,扫描波长范围  $4\ 000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$ ,扫描精度  $4\text{ cm}^{-1}$ )表征膜的化学组成。膜厚度由外径千分尺测定(261-101A,河北路建仪器科技有限公司,精度  $0.01\text{ mm}$ ),结果取膜面 12 个点的平均值。在保证膜机械性能满足传质操作条件的前提下,统一选择膜厚度为  $(80 \pm 2)\text{ }\mu\text{m}$  的 PSIPN-D 膜进行传质研究。用电感耦合等离子体发射光谱仪[ICP-5000,中国,聚光科技(杭州)股份有限公司]检测传质过程中两相离子浓度。

### 1.3 PSIPN-D 对 Li(I) 的电萃传质研究

#### 1) Li(I) 的电萃传质操作

使用图 2 所示装置进行 Li(I) 的电萃传质;其中,料液相(fp)为 pH=6、50 mg/L 的 Li(I) 溶液;解析相(sp)为 pH=1.3 的 HCl 溶液。装置中两相均使用铂丝作为电极,电萃传质过程中阳极电极置于料液相,阴极电极置于解析相。

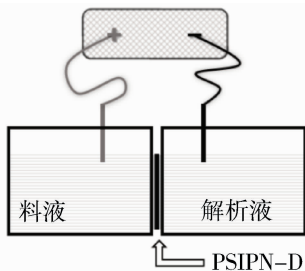


图 2 传质装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of mass transfer device

传质在 25 °C 下进行,传质过程中每隔 3 h 在两相溶液中各取样 0.5 mL,并补充 0.5 mL 相应的缓冲液,以维持两相物料平衡。参照文献[17],以渗透系数  $P(\mu\text{m/s})$ 、提取率  $R_c(\%)$ 、回收率  $R_f(\%)$  评价 PSIPN-D 体系对 Li(I) 的传质性能。各参数的计算公式如下:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k \cdot t \quad (1)$$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = \frac{A}{V} \cdot P \cdot t \quad (2)$$

$$R_c = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$R_f = \frac{C_s}{C_0} \times 100\% \quad (4)$$

式中: $C_0$  为料液相阳离子的初始质量浓度,mg/L; $C_t$  和  $C_s$  分别为某一时间  $t$  时料液相和解析相中目标物质质量浓度,mg/L; $A$  为有效面积, $A=26.88 \text{ cm}^2$ ; $V$  为料液相体积, $V=250 \text{ mL}$ 。

#### 2) PSIPN-D 膜组成优化

在 10 V 电压下,分别使用  $x/y$  在 4/1 ~ 4/4 范围变化的 PSIPN $_{x/y}$ -D $_2$ ,和  $c$  在 0.15~0.4 g 范围内变化的 PSIPN $_{4/3}$ -D $_z$ ,进行电萃操作,以 Li(I) 提取率  $R_c$ 、回收率  $R_f$  及渗透系数  $P$  为指标,优化 PSIPN-D 膜组成。

### 1.4 PSIPN-D 电膜萃锂体系的应用性能评价

1) 循环稳定性:10 V 下,使用同一 PSIPN $_{4/3}$ -D $_{3.5}$  膜,以 24 h 为一传质周期重复 10 次,对比各周期 Li(I) 的  $R_c$ 、 $R_f$  和  $P$ ,评价 PSIPN-D 的稳定性。

循环过程中只更换两相溶液。

2) 选择性:以 PSIPN $_{4/3}$ -D $_{3.5}$  为膜相,在 0~5 V 的电压下,以 pH=6、 $C_{\text{Li}}=C_{\text{Mg}}=50 \text{ mg/L}$  的溶液作为料液相,pH=1.3 的 HCl 溶液作为解析相,传质 24 h,根据 Mg(II) 和 Li(I) 的渗透系数  $P$ ,计算锂相对于镁的分离因子( $S_{\text{Li/Mg}}$ )。

$$S_{\text{Li/Mg}} = \frac{P_{\text{Li}}}{P_{\text{Mg}}} \quad (5)$$

3) 膜效:在优化的传质条件下,对 Li(I) 质量浓度在 50 ~ 250 mg/L 范围内的料液进行 24 h 传质,根据 Li(I) 的  $P$ ,计算膜效 ME 和渗透通量  $J_0$  [17]。

$$\text{ME} = \frac{C_s \cdot V}{A \cdot t} \quad (6)$$

$$J_0 = P \cdot C_0 \quad (7)$$

式中:ME 为膜效,mg/(m $^2$  · h); $J_0$  为渗透通量,mg/(m $^2$  · s)。

### 1.5 PSIPN-D 对 Li(I) 的电萃传质机制研究

以 PSIPN $_{4/3}$ -D $_{3.5}$  为膜相,分别在以下三种两相环境下,观测 24 h 内 Li(I) 的传质性能。①fp:pH=6 的 50 mg/L Li(I);sp:pH=6 的去离子水。②fp:pH=6 的 50 mg/L Li(I);sp:pH=1.3 的 HCl 溶液。③fp:pH=12.7 的 NH $_3$  · H $_2$ O 与 50 mg/L Li(I);sp:pH=1.3 的 HCl 溶液。分析 PSIPN-D 对 Li(I) 的传质机制。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PSIPN-D 的组成和形貌

图 3 为 B2MP 及代表性 PSIPN-D 的 FTIR 谱图。图中显示,与单体 B2MP 相比,在不含塑化剂 DOP 的 PSIPN $_{4/3}$ -D $_0$  和含塑化剂 DOP 的 PSIPN $_{4/3}$ -D $_3$  膜中,B2MP 中波数  $\sigma$  在 1 635 cm $^{-1}$  处的 C=C 吸收峰已消失,双键的消失说明单体 B2MP 通过 C=C 键发生了聚合反应,并形成了互穿网络结构型聚合物[18]。三组谱图中, $\sigma$  在 1 720 cm $^{-1}$  处的 C=O 吸收峰,以及 1 174 cm $^{-1}$ 、975 cm $^{-1}$  处的 P=O、P-OH 等的特征吸收峰仍然保留,但其中,B2MP 在 1 174 cm $^{-1}$  处的 P=O 吸收峰,在 PSIPN $_{4/3}$ -D $_0$  和 PSIPN $_{4/3}$ -D $_3$  中出现了蓝移,说明单体 B2MP 中磷酸氢二酯基团间的氢键缔合作用,在单体聚合形成 SIPN 结构后被破坏。与 PSIPN $_{4/3}$ -D $_0$  相比,PSIPN $_{4/3}$ -D $_3$  中 1 720 cm $^{-1}$  处 C=O 吸收峰明显增强,与 DOP 中含有的羧酸酯基有关。在

PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>0</sub> 和 PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3</sub> 中,还能观察到位于 ~1 390 cm<sup>-1</sup>附近属于 PVDF-HFP 的 C-F 键的特征吸收峰。红外谱图数据为 B2MP 交联并形成 PSIPN-D 提供了证明。

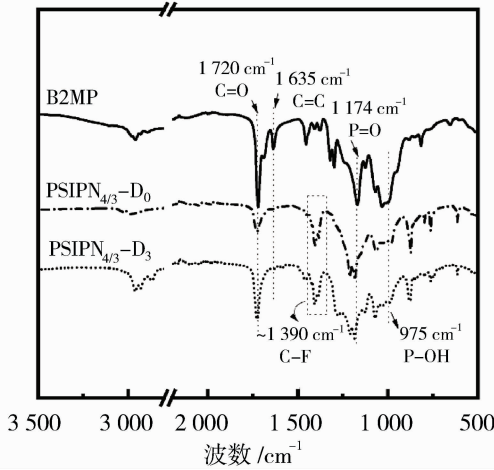
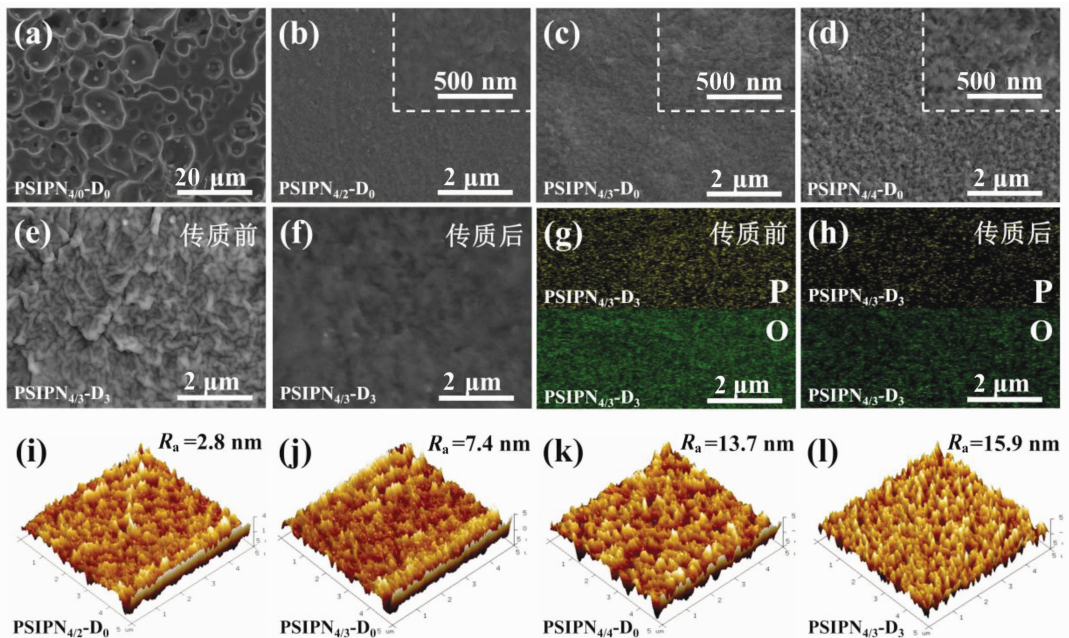


图 3 B2MP 与 PSIPN-D 的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of B2MP and PSIPN-D

图 4 为不同组分比的 PSIPN<sub>x/y</sub>-D<sub>0</sub> 膜,以及 PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3</sub> 对 Li(I) 传质前后的膜表面 SEM 图像。对比发现,纯 PVDF-HFP 膜表面存在较大孔隙,这是 PVDF-HFP 干燥过程中的内部应力所致。不含塑化剂 DOP 的 PSIPN<sub>4/2</sub>-D<sub>0</sub> 膜表面光滑平整,

进一步增加 B2MP 含量的 PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>0</sub> 膜表面逐渐粗糙。虽然膜面粗糙度的增加会增大膜的比表面积,有利于提升料液中传质对象与膜面萃取剂间的结合概率,进而提升膜相的传质性能,但 PSIPN<sub>4/4</sub>-D<sub>0</sub> 的膜表面出现了大量且密集的凹凸状结构,可能与 B2MP 含量过高引起的团聚有关,这影响了膜表面及内部微观结构的均匀性,不利于制膜过程的控制。加入 DOP 后的 PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3</sub> 膜面,有连续性分布的鱼鳞片结构,且 EDS 显示 PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3</sub> 膜面的 P、O 元素分布均匀,说明塑化剂 DOP 与 B2MP 在 PSIPN-D 膜内均匀分布。对比了传质前后 PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3</sub> 膜面形态[图 4(e)、4(f)],传质后 PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3</sub> 膜表面组织由清晰变为模糊,同时 EDS 数据显示膜面 P、O 元素较传质前少[图 4(g)、4(h)],可能与传质过程中部分低分子量的或未交联的 B2MP 单体流失有关。图 4(i)~4(l)为 PSIPN-D 系列代表性膜的表面 AFM 数据。从 AFM 三维形貌图中可以观察到,随单体 B2MP 用量增加膜表面粗糙度逐渐增大,平均粗糙度 R<sub>a</sub> 由 PSIPN<sub>4/2</sub>-D<sub>0</sub> 的 2.8 nm 增大到 PSIPN<sub>4/4</sub>-D<sub>0</sub> 的 13.7 nm。在引入 DOP 后,PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3</sub> 膜中的聚合物链因塑化而松散,导致 R<sub>a</sub> 值由 7.4 nm 增大至 15.9 nm,AFM 数据与膜面 SEM 结果较为吻合。



(a)~(f) PSIPN-D 的 SEM; (g)、(h) 传质前后 PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3</sub> 的 P、O 元素 EDS 图像; (i)~(l) PSIPN-D 的 AFM

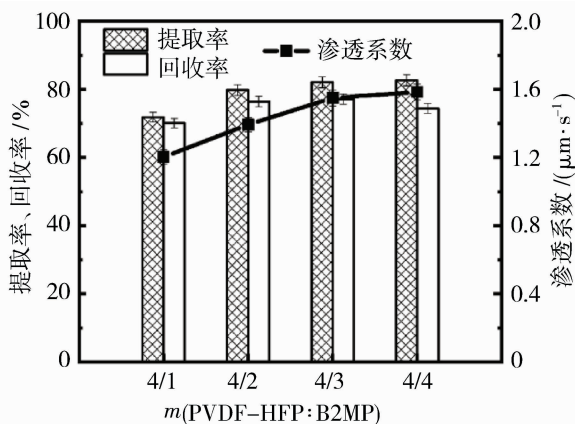
图 4 PSIPN-D 的 SEM 和 AFM

Fig. 4 SEM and AFM for PSIPN-D

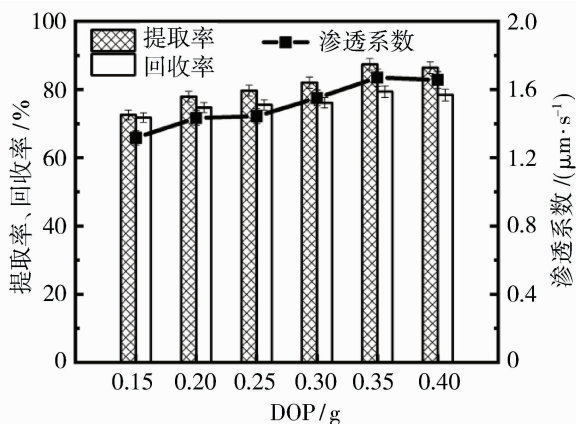
## 2.2 PSIPN-D 组成对 Li(I) 传质性能的影响

在外加电场电压 10 V 下,考察了 PSIPN-D 膜中单体 B2MP 和 DOP 用量对 Li(I) 传质性能的影响。图 5(a) 显示,固定 DOP 含量 0.2 g 时,随 PVDF-HFP/B2MP 质量比  $x/y$  由 4/1 变为 4/4, PSIPN-D<sub>2</sub> 体系对 Li(I) 的  $P$ 、 $R_e$  逐渐增大。虽然在  $x/y=4/3$  后增幅减缓,但也足以说明提升 B2MP 含量有利于提高 PSIPN-D 体系对 Li(I) 的传质能力。但在 PSIPN<sub>4/4</sub>-D<sub>2</sub> 膜中, Li(I) 的回收率  $R_f$  明显下降,可能与膜内高含量 B2MP 提供的磷酸酯官能团增多,对 Li(I) 的配位络合能力增大,致使 Li(I) 产生了部分滞留有关。结合图 4 的 SEM,当交联单体 B2MP 过多后会导致膜结构过于致密且不均匀,同样不利于膜的应用性能,在后续研究中固定膜内  $x/y$  为 4/3。

在膜萃取材料中,塑化剂可以通过与聚合物链间的偶极相互作用降低聚合物的结晶度,这种作用有效隔离了聚合物链,同时提升了其在非晶区域排列的结构有序性,这有助于促进待分离物与萃取剂的结合,并加速其在膜内的传质过程<sup>[19]</sup>。基于此机理,本研究进一步考察了 PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>z</sub> 膜中塑化剂 DOP 含量对 Li(I) 传质性能的具体影响。图 5(b) 显示,在 DOP 由 0.15 g 增加至 0.35 g 的过程中, Li(I) 的渗透系数  $P$  从 1.31  $\mu\text{m}/\text{s}$  增加至 1.66  $\mu\text{m}/\text{s}$ , 提取率  $R_e$  由 72% 增加至 87%。但当膜内 DOP 含量大于 0.35 g 后,  $P$ 、 $R_e$  出现稍许降低。这与文献中所述,过高的塑化剂(DOP)含量会提升膜内聚合物黏度,从而阻碍目标物质在膜内的传质过程这一现象相吻合<sup>[20]</sup>。综上,选择 PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3.5</sub> 为膜相考察 PSIPN-D 膜的应用性能。



(a)  $c=0.2$  g 时 PVDF-HFP/B2MP 质量比的影响



(b)  $x/y=4/3$  时 DOP 含量的影响

图 5 膜组成对 PSIPN<sub>x/y</sub>-D<sub>z</sub> 传质性能的影响

Fig. 5 Effect of membrane composition on the mass transfer performance of PSIPN<sub>x/y</sub>-D<sub>z</sub>

## 2.3 PSIPN-D 的应用性能

### 1) 循环稳定性

图 6 为 PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3.5</sub> 在 24 h 传质时长下,连续 10 个周期传质过程中 Li(I) 的渗透系数  $P$ 、 $R_e$ 、 $R_f$  的变化。由数据可知,渗透系数  $P$  在第 3 个周期后有一定的降低,这应与膜体系中低聚合度 B2MP 的流失有关。但即使如此,在后续的 7 个周期中, Li(I) 的渗透系数  $P$ 、 $R_e$  以及  $R_f$  仍能保持相对稳定,变化范围分别为 1.19~1.33  $\mu\text{m}/\text{s}$ 、71%~80%、69%~78%。上述传质参数的轻微上涨或降低,与前一周期中 Li(I) 的滞留量有关。这组数据展示了 PSIPN-D 电萃体系良好的稳定性,体现了其应用价值。

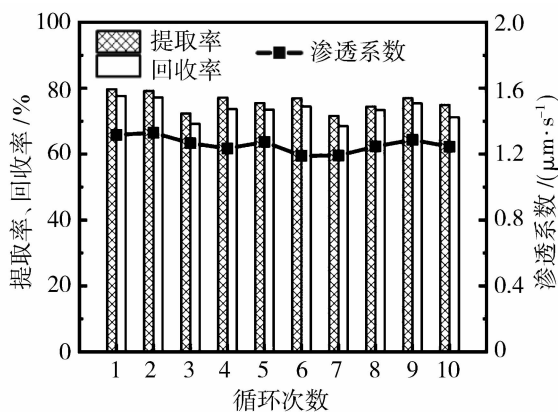


图 6 PSIPN-D 循环传质的稳定性

Fig. 6 Stability of PSIPN-D cyclic mass transfer

2) 选择性

表 1 为 PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3.5</sub> 膜对锂镁质量比为 1 : 1 (各 50 mg/L) 的共混溶液, 在不同操作电压下的  $R_e$  及其锂镁分离因子 ( $S_{Li/Mg}$ )。表中数据显示, 在 0 V 时, PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3.5</sub> 膜的  $R_{e,Li}$  为 29.98%,  $R_{e,Mg}$  为 9.07%, 相比于纯锂或纯镁溶液的  $R_{e,Li}$  (56.04%)、 $R_{e,Mg}$  (54.37%) 有所下降, 可见 Mg(II) 和 Li(I) 相互间存在传质竞争。在 0 V 下由共混液中两种离子的渗透系数计算得到二者的分离因子  $S_{Li/Mg}$  为 3.14, 显示了一定的锂选择性。结合文献可知, 磷酸酯类萃取剂对锂镁的选择性, 与两种阳离子和水及磷酸酯官能团间结合能的相对大小有关。Li(I) 与水和磷酸酯官能团间的结合能差距相对较小<sup>[21]</sup>, 因此 Li(I) 可以优先于 Mg(II) 被磷酸酯结合从而进入膜相, 从而实现 Li(I) 的选择性提取。但表 1 中数据也显示, 随着电压的进一步升高,  $S_{Li/Mg}$  不断降低, 在电压达 3 V 后 PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3.5</sub> 的  $S_{Li/Mg}$  已下降至 1.21。这与二价 Mg(II) 对电场的响应性高于一

价的 Li(I) 有关。这意味着, 如果要提高 PSIPN-D 膜对锂的选择性, 仍需对膜组分进行必要的优化。

表 1 PSIPN-D 的锂镁选择性

	$R_{e,Li}/\%$	$R_{e,Mg}/\%$	$S_{Li/Mg}$
0 V	56.04	—	—
	—	54.37	—
	29.98	9.07	3.14
3 V	33.52	26.74	1.21
5 V	36.96	51.96	0.74

表 2 对比了膜萃取提锂相关文献中 Li(I) 的传质性能, 从表中数据可看出, 在获得相近锂镁选择性的同时, PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3.5</sub> 对 Li(I) 的渗透系数、回收率, 尤其是在稳定性方面, 有较大的提升和优势。此外, 虽然本研究所制备 PSIPN-D 的 Li(I)/Mg(II) 选择性与现有材料相比较低, 但考虑到实际应用中对膜材料稳定性的需求, PSIPN-D 仍具有一定的应用潜力。

表 2 相关膜萃取技术文献中 Li(I) 传质性能的比较

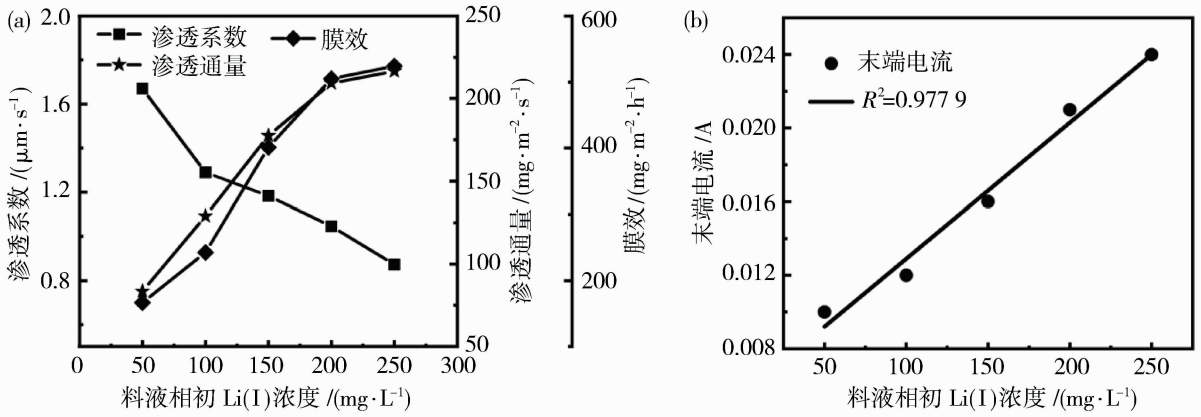
Table 2 Comparison of Li(I) mass transfer performance in the literature on related membrane extraction techniques

膜组成	对 Li(I) 的传质性能	文献
50% (质量分数) TBP + FeCl <sub>4</sub>	96 h 内处理 Mg/Li 质量比为 51 的料液, $J_0 = 3.25 \times 10^{-5}$ mg/(m <sup>2</sup> · s), $R_f = 0.5\%$ , $S_{Li/Mg} = 176$ ; 以 24 h 为周期循环三次后 $R_e = 5\%$	[8]
40% (质量分数) TBP + NaBPh <sub>4</sub>	12 h 内处理 Mg/Li 质量比为 35 的料液, $J_0 = 3.12 \times 10^{-5}$ mol/(m <sup>2</sup> · h), $R_f < 5\%$ , $S_{Li/Mg} = 14$ ; 以 24 h 为周期循环六次后 $R_f = 27\%$	[9]
60% (质量分数) TBP + P507	240 h 内处理 Mg/Li 质量比为 140 的料液, $J_0 = 1.90 \times 10^{-4}$ mg/(m <sup>2</sup> · s), $R_f = 40\%$ , $S_{Li/Mg} = 10.2$ ; 以 24 h 为周期循环七次后 $J_0$ 基本不变	[22]
40% (质量分数) TBP + [C <sub>4</sub> mim][NTf <sub>2</sub> ]	240 h 内处理 Mg/Li 质量比为 1 的料液, $J_0 = 1.28 \times 10^{-4}$ mg/(m <sup>2</sup> · s), $R_f = 28\%$ , $S_{Li/Mg} = 2.24$ ; 以 24 h 为周期循环五次后 $R_e = 17.6\%$	[23]
68.6% (质量分数) TBP / NaFeCl <sub>4</sub> + N503	3 V 下 48 h 内处理 Mg/Li 质量比为 1 的料液, $R_f = 11.2\%$ , $S_{Li/Mg} = 9.18$ ; 40 V 下以 24 h 为周期循环三次后 $R_e$ 基本不变	[24]
PSIPN-D	0 V 下 24 h 内处理 Mg/Li 质量比为 1 的料液, $R_f = 27.3\%$ , $S_{Li/Mg} = 3.14$ ; 10 V 下以 24 h 为周期循环十次后 $R_e = 75\%$ , $R_f = 71\%$	本研究

3) 膜效

根据渗透系数  $P$ 、渗透通量  $J_0$  与料液相初始 Li(I) 浓度  $C_0$  间的关系, 评价了 PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3.5</sub> 的膜效。图 7(a) 数据显示, 在 50~250 mg/L 范围内, 当料液相初始 Li(I) 质量浓度 (以下简称浓度) 小于 200 mg/L 时, Li(I) 的渗透通量  $J_0$  随料液相 Li(I) 浓度的增加而迅速升高, 但在 Li(I) 浓度 > 200 mg/L 后,  $J_0$  增幅减缓, 这与单位膜面积上离子交换数量达到饱和有关。这意味着增大膜面积, 可

以提高膜效。在实验设定的装置下, 以料液相初始 Li(I) 浓度为 200 mg/L 时, 24 h 内回收率为基准, 计算得到 PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3.5</sub> 膜对 Li(I) 的膜效 ME 为 504.94 mg/(m<sup>2</sup> · h)。在图 7(a) 中, 也观察到  $P$  随着料液相初始 Li(I) 浓度增加而不断降低, 这与渗透系数计算方式有关 ( $P$  与初始浓度  $C_0$  成反比)。图 7(b) 显示, 体系电流密度与初始 Li(I) 浓度的线性拟合关系较好, 说明传质过程中膜相结构是稳定的。



(a) 料液相初始 Li(I)浓度对渗透系数、渗透通量、膜效的影响 (b) 不同料液相初始 Li(I)浓度时末端电流的线性拟合

图7 料液相初始 Li(I)浓度对 PSIPN-D 传质性能的影响

Fig. 7 Effect of initial Li(I) concentration in feed phase on mass transfer performance of PSIPN-D

### 2.4 PSIPN-D 对 Li(I) 的传质机制

磷酸酯基团作为电子供体时,对  $H^+$  的配位能力优于  $Li^+$ [25]。研究了在三种不同的两相环境下 PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3.5</sub> 对 Li(I) 的传质行为,用于判断 PSIPN-D 对 Li(I) 的传质机制(见图 8)。由图可知,在条件①(两相 pH 相等且均为 6)的两相环境中,PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3.5</sub> 对 Li(I) 的跨膜传质仅发生在传质初期,24 h 后料液相 Li(I) 浓度仍为 44.492 mg/L,解析相 Li(I) 浓度仅为 3.772 mg/L,表明该条件下,解析相不能完成对 Li(I) 的有效解离。但在条件②(反萃相溶液酸度提高到 pH 为 1.3)时,两相中

Li(I) 的浓度变化速率加快,在 ~24 h 时达到了逆传质;在条件③( $pH_{fp}=12.7, pH_{sp}=1.3$ )时, Li(I) 在 15 h 内即可出现逆传质。这三组实验数据说明在 PSIPN-D 中, Li(I) 的跨膜传质过程是通过  $H^+$  参与的离子交换完成的。反萃相酸度提升能促进膜中与磷酸酯中  $P=O$  官能团络合的 Li(I) 解离,而料液相中碱度增大,有利于中和膜相内与  $P-OH$  结合的  $H^+$ , 并与 Li(I) 交换进入膜相<sup>[19,24]</sup>。

### 3 结论

1) 首次以磷酸氢二(甲基丙烯酰氧乙基)酯(B2MP)为交联单体,开发了键合磷酸酯的半互穿网络型锂萃取膜材料(PSIPN-D)。

2) 利用 PSIPN-D 膜内磷酸酯基团对 Li(I) 的选择性,实现了 Li(I) 的选择性传质。

3) PSIPN-D 对 Li(I) 的传质机制为  $H^+$  参与的离子交换机制,提高解析相酸度有利于加快 Li(I) 的解离与传质。

4) 10 个循环周期内, Li(I) 渗透系数  $P$ 、提取率  $R_e$  以及回收率  $R_f$  的变化较小且略有提升,证实了键合型磷酸酯基萃取膜材料的稳定性优异。

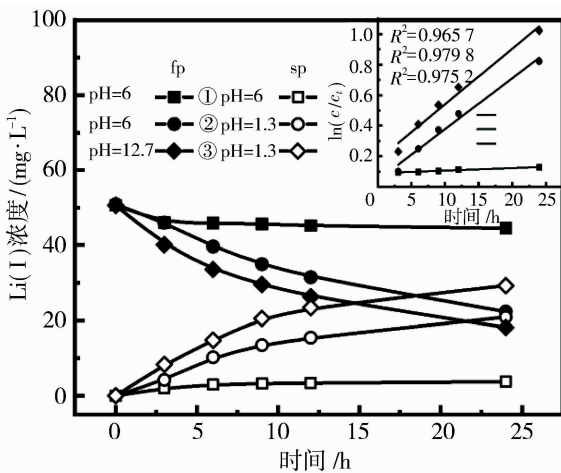


图8 两相环境对 PSIPN-D 传质性能的影响 (内嵌图为一阶动力学拟合)

Fig. 8 Effect of two-phase environment on mass transfer performance of PSIPN-D (the inset shows the first-order kinetic fitting)

### 参考文献:

[1] Tabelin C B, Dallas J, Casanova S, et al. Towards a low-carbon society: a review of lithium resource availability, challenges and innovations in mining, extraction and recycling, and future perspectives[J]. Miner Eng, 2021, 163: 106743.  
 [2] 陆雅萌, 王建英, 王 朵, 等. 聚合物包容膜及其在萃

- 取分离中的研究进展[J]. 膜科学与技术, 2020, 40(5): 136-143.
- [3] Zhou W, Li Z, Bi Q, *et al.* Extraction of lithium from brine with a high Mg/Li ratio using polymer inclusion membrane containing tri-*n*-butyl phosphate and ionic liquid[J]. J Sust Metall, 2022, 8(4): 1639-1649.
- [4] Xu P, Hong J, Qian X, *et al.* Materials for lithium recovery from salt lake brine[J]. J Mater Sci, 2021, 56(1): 16-63.
- [5] Kaczorowska M A. The use of polymer inclusion membranes for the removal of metal ions from aqueous solutions — the latest achievements and potential industrial applications; a review [J]. Membranes (Basel), 2022, 12(11): 25.
- [6] Paredes C, de San Miguel E R. Selective lithium extraction and concentration from diluted alkaline aqueous media by a polymer inclusion membrane and application to seawater[J]. Desalination, 2020, 487: 114500.
- [7] Kanagasundaram T, Murphy O, Haji M N, *et al.* The recovery and separation of lithium by using solvent extraction methods[J]. Coord Chem Rev, 2024, 509: 215727.
- [8] Zhang C, Mu Y, Zhao S, *et al.* Lithium extraction from synthetic brine with high  $Mg^{2+}/Li^{+}$  ratio using the polymer inclusion membrane [J]. Desalination, 2020, 496: 114710.
- [9] Shen W, Wang D, Tian Y, *et al.* Highly permeable and selective polymer inclusion membrane for  $Li^{+}$  recovery and underlying enhanced mechanism [J]. J Membr Sci, 2024, 699: 122671.
- [10] Meng X, Long Y, Tian Y, *et al.* Electro-membrane extraction of lithium with D2EHPA/TBP compound extractant[J]. Hydrometallurgy, 2021, 9: 105615.
- [11] Li H, Deng Y, Chen J. Recovery of lithium resources from salt lake brines using a novel low dissolution loss extractant of dehehp with  $FeCl_3$  [J]. Sep Purif Technol, 2024, 341: 126779.
- [12] Zhao S, Samadi A, Wang Z, *et al.* Ionic liquid-based polymer inclusion membranes for metal ions extraction and recovery; Fundamentals, considerations, and prospects[J]. Chem Eng J, 2024, 481: 148792.
- [13] 张丽, 周杭生, 黄金, 等. 聚合物梯度材料的构筑及性能研究[J]. 复合材料学报, 2022, 39(9): 4244-4258.
- [14] O'Bryan Y, Truong Y B, Cattrall R W, *et al.* A new generation of highly stable and permeable polymer inclusion membranes (PIMs) with their carrier immobilized in a crosslinked semi-interpenetrating polymer network. Application to the transport of thiocyanate[J]. J Membr Sci, 2017, 529: 55-62.
- [15] Hoque B, Almeida M I G S, Cattrall R W, *et al.* Improving the extraction performance of polymer inclusion membranes by cross-linking their polymeric backbone [J]. React Funct Polym, 2021, 160: 104813.
- [16] Hoque B, Kolev S D, Cattrall R W, *et al.* A cross-linked polymer inclusion membrane for enhanced gold recovery from electronic waste[J]. Waste Manage, 2021, 124: 54-62.
- [17] Meng X, Li W, Tian Y, *et al.* Synthesis of trioctyl polyvinyl chloride ammonium, membrane extraction properties, and electrodriven mass transfer behavior of chromium(VI) [J]. Sep Purif Technol, 2023, 320: 124191.
- [18] Misra N, Rawat S, Goel N K, *et al.* Cellusorb: a high-performance, radiation functionalized cellulose based adsorbent for uranium (VI) remediation in ground water [J]. Sep Purif Technol, 2023, 322: 124215.
- [19] Nghiem L, Mornane P, Potter I, *et al.* Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs) [J]. J Membr Sci, 2006, 281(1/2): 7-41.
- [20] 孟晓荣, 孙驰, 龙伊文. Cyanex923/TBP/PHEN 协同 2-噁吩甲酰三氟丙酮对  $Li(I)$  的电膜萃取研究 [J]. 化工学报, 2024, 75(12): 4606-4616.
- [21] Hu Y, Su H, Zhu Z, *et al.* Mechanisms for the separation of  $Li^{+}$  and  $Mg^{2+}$  from salt lake brines using TBP and TOP systems[J]. Desalination, 2024, 583: 117698.
- [22] Zeng X, Xu L, Deng T, *et al.* Polymer inclusion membranes with p507-TBP carriers for lithium extraction from brines[J]. Membranes (Basel), 2022, 12(9): 839.
- [23] 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.
- [24] Meng X, Sun C, Liu X, *et al.* Study of electric field-enhanced mass transfer and Li/Mg separation of *n, n*-bis (1-methylheptyl) acetamide/TBP- $NaFeCl_4$  composite membrane[J]. J Environ Chem Eng, 2024, 12(5): 113847.

[25] Cai C, Yang F, Zhao Z, *et al.* Promising transport and high-selective separation of Li(I) from Na(I)

and K(I) by a functional polymer inclusion membrane (PIM) system[J]. *J Membr Sci*, 2019, 579: 1-10.

## Electromembrane extraction study of Li(I) mass transfer by phosphate-based semi-interpenetrating network membranes

LIU Xingfan<sup>1</sup>, MENG Xiaorong<sup>1,2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China; 2. Shaanxi Academy of Membrane Separation Technology, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** The green and low-carbon membrane extraction technology is of great significance in the field of lithium resource extraction. In order to solve the problem of unstable performance of traditional polymer inclusion membranes (PIMs) due to the loss of extractant, in this study, semi-interpenetrating network-type lithium extraction membranes (PSIPN-D) with bonded phosphate ester groups were obtained by UV-initiated polymerization using bis(methacryloyloxyethyl) phosphate (B2MP) as the monomer, poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) copolymer (PVDF-HFP) as the base polymer backbone, and dioctyl phthalate (DOP) as the plasticizer. The membrane composition of PSIPN-D was optimized, and the influence laws of two-phase solution environment and external field voltage on the lithium extraction efficiency of PSIPN-D were investigated, and the mass transfer mechanism of PSIPN-D was studied. The results showed that the mass transfer of Li(I) by PSIPN-D was an ion-exchange mechanism; an increase in the content of B2MP was favorable for the improvement of the mass transfer rate, but an excessive amount would lead to agglomeration due to excessive cross-linking; the electric field could effectively strengthen the mass transfer rate of Li(I), but it would reduce the lithium selectivity of PSIPN-D. The optimized PSIPN<sub>4/3</sub>-D<sub>3.5</sub> membrane showed a permeability coefficient (*P*) of 1.66 μm/s for Li(I) at 10 V, and a membrane efficiency of 504.94 mg/(m<sup>2</sup> · h) for 200 mg/L lithium solution, and the *P* value did not decay in 10 consecutive cycles, which demonstrated an excellent stability and high efficiency of lithium extraction.

**Key words:** semi-interpenetrating network; bis(methacryloyloxyethyl) phosphate; polymer membrane; lithium extraction; mass transfer

### 广告目次

哈尔滨乐普实业有限公司	(封面)	大连卡瑞博纳科技有限公司	前插 6
沃顿科技股份有限公司	(封二)	海水资源高效利用化工技术教育部工程研究中心	前插 7
北京碧水源膜科技有限公司	(封三)	科沃滤(上海)分离技术有限公司	前插 8
上海湛信科技发展有限公司	(封四)	《膜科学与技术》杂志	前插 9
海南立昇净水科技实业有限公司	前插 1	第十届广东水展	前插 10
绵阳市聚合新材料有限公司	前插 2	蓝星工程有限公司	前插 11
自然资源部天津海水淡化与综合利用研究所	前插 3	天邦膜技术国家工程研究中心有限责任公司	前插 12
山东招金膜天股份有限公司	前插 4		
利得膜(北京)新材料技术有限公司	前插 5		