

船闸式 LMO || PPy 双膜系统同步电控 提取盐湖卤水中 LiCl

高新宇¹, 郭欢欢¹, 高凤凤^{1,2,3,5*}, 郝晓刚^{1,2,3*}, 简选⁴,
仙运昌⁵, 赵瑞⁵

(1. 太原理工大学 化学与化工学院, 太原 030024; 2. 元锂(杭州)分离技术有限公司, 杭州 311607;
3. 山西科化技术服务有限公司, 太原 030000; 4. 延安大学 化学与化工学院 陕西省化学反应工程
重点实验室, 延安 716000; 5. 山西阳煤化工机械(集团)有限公司, 太原 030032)

摘要: 针对高镁锂比盐湖卤水中锂资源高效提取的难题, 本研究构建了一种非对称异质结构的锰酸锂 || 聚吡咯(lithium manganate || polypyrrole, LMO || PPy)双膜系统, 结合船闸式电控离子选择渗透技术(SL-ESIP), 实现了 LiCl 的高效分离提取。通过调控聚丙烯酸(PAA)含量(55%, 质量分数)制备了单面亲水/单面疏水的非对称复合膜, 并优化了膜电极导线接口数量(3线连接)和腔室间距(2 mm), 显著提升了 LiCl 渗透通量。实验结果表明, 在纯锂溶液中, Li⁺ 渗透通量达 0.109 mol/(m²·h); 在镁锂比为 20:1(质量比)的模拟卤水中, 经 10 次循环后, Li⁺ 通量稳定在 0.055 mol/(m²·h), 锂镁分离系数为 18.03, 展现出优异的循环稳定性和选择性。因此, 船闸式 LMO || PPy 双膜系统可作为 LiCl 连续同步提取的高效技术方案。

关键词: LMO || PPy 双膜系统; 船闸式电控离子选择渗透; 高镁锂比; 锂提取; 膜分离
中图分类号: TQ150.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)01-0011-17
doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.01.002

锂是自然界中最轻的金属元素, 具有高电极电位和低原子质量, 是一种理想的电池材料^[1]。锂作为 21 世纪的关键战略资源, 因其独特的物理化学性质在新能源电池、航空航天、医药化工等领域具有不可替代的作用^[2]。全球锂资源主要赋存于盐湖卤水和矿石, 其中盐湖锂资源占全球总量的 60% 以上, 但我国盐湖普遍具有高镁锂比和低锂浓度的特点, 如青海柴达木盆地的察尔汗盐湖(镁锂比约为 1 500:1)和

东台吉乃尔盐湖(镁锂比约为 40:1)^[3-4]。随着新能源汽车和储能产业的快速发展, 锂资源需求激增, 而我国锂资源自给率仅为 30%, 对外依存度高, 亟需开发高效、环保的盐湖提锂技术^[5]。

目前盐湖卤水提锂技术主要包括沉淀法^[6]、吸附法^[7]、萃取法^[8]、膜分离法^[9-10]和电化学法^[11]等。沉淀法通过加入化学沉淀剂使锂以沉淀物的形式分离, 但流程长、回收率较低、试剂消耗大、易造成二次

收稿日期: 2025-07-30; 修改稿收到日期: 2025-10-21

基金项目: 国家自然科学基金联合基金重点项目(U23A20119); 山西省基础研究计划(202403021221039)

第一作者简介: 高新宇(2002-), 女, 山西临县人, 硕士研究生, 主要研究方向为电控离子交换技术及电控膜分离装置。

* 通讯作者, 高凤凤, E-mail: gaofengfeng@tyut.edu.cn; 郝晓刚, E-mail: xghao@tyut.edu.cn

引用本文: 高新宇, 郭欢欢, 高凤凤, 等. 船闸式 LMO || PPy 双膜系统同步电控提取盐湖卤水中 LiCl[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(1): 11-26, 36.

Citation: Gao X Y, Guo H H, Gao F F, *et al.* Ship-lock LMO || PPy dual-membrane system for synchronous electrochemically switched extraction of LiCl from salt lake brine[J]. Membrane Science and Technology (Chinese), 2026, 46(1): 11-26, 36.

污染^[12]；吸附法利用了铝系[如 LiAl-LDHs (锂铝层状双氢氧化物)]、锰系(如 λ -MnO₂)和钛系(如 H₂TiO₂)等锂离子筛材料的选择性吸附特性,其中铝系已经得到了工业化应用,但粉末吸附剂易溶损、再生困难,且工艺流程较长、回收率低^[13-15]；溶剂萃取法具有良好的离子选择性和较高的萃取效率,工艺操作简便,适用于高镁锂比盐湖卤水的处理,但有机萃取剂会腐蚀设备,造成二次污染,并且工业化应用成本高^[16]；膜分离法包括纳滤法和电渗析法^[17-18],纳滤通过选择性筛分和电荷排斥双重机制实现镁锂分离,具有低操作压力和高通量的优点^[19],但在实际应用中并不能实现锂镁的完全分离,仅能显著降低卤水中的镁锂比,同时存在膜污染现象^[20],随着运行时间的延长,分离效率降低；电渗析技术通过离子交换膜的选择性渗透作用分离 Li⁺,虽然单价选择性膜能有效拦截二价离子(如 Mg²⁺),但当卤水中存在其他单价离子(如钠 Na⁺、K⁺)时,锂的选择性回收仍然具有挑战^[21-24]。相比之下,电化学法基于锂离子可逆嵌入/脱嵌机制(如 LiMn₂O₄/ λ -MnO₂ 体系),以高选择性和低能耗的优势成为研究热点^[25]。例如,Zhao 等^[26]开发的“摇椅式”电化学系统将卤水中的 Mg/Li 比从 147.8 降至 0.37；Guo 等^[27]通过恒流-恒压协同模式将锂提取能耗降至 6.76 W · h/mol。

电控离子交换技术(ESIX)通过调控电活性材料(如 LiMn₂O₄、聚吡咯)的氧化还原态实现目标离子的选择性分离,兼具环境友好和痕量提取优势^[28-30]。然而传统 ESIX 需频繁切换电路和液路,操作繁琐。为此,结合 ESIX 与电渗析(ED)的优

点,电控离子选择渗透技术(ESIP)应运而生^[31-34],其通过耦合电活性材料的离子识别功能与电场的定向驱动力,可实现目标离子的选择性、连续性分离。与传统 ESIX 技术相比,ESIP 通过腔室液位切换和电位调控,避免了频繁的电路/液路切换,简化了操作流程。ESIP 膜是至关重要的组成部分,选择合适的膜材料和制备方法是保证膜具有致密结构、良好的机械稳定性、快速的离子传输速率和高选择性的关键。然而由于电活性材料锰酸锂(LMO)和导电碳材料均为粉末形态,因此 ESIP 膜存在致密性差的问题。通过强化黏结剂交联度提高膜的致密性或膜表面修饰正电荷官能团抑制镁离子(Mg²⁺)迁移,均能有效改善电控离子选择渗透膜的分离性能,但也会增大离子跨膜阻力,导致通量下降。在此基础上,本研究构建了新型的船闸式电控离子选择渗透(ship-lock electrically switched ion permselective, SL-ESIP)膜分离系统,该 SL-ESIP 系统由三个腔室组成,中间的进料腔含有一对可同步吸附 Li⁺和 Cl⁻的阴/阳离子膜电极。通过调节腔室液位和切换电位,可有效避免因 ESIP 膜致密性不足导致的离子泄漏,从而提升锂镁分离性能。如图 1 所示,进料液循环至中间的进料腔后,对复合膜电极施加吸附电位,激活其活性位点分别吸附溶液中的 Li⁺和 Cl⁻；随后排空中间的进料腔溶液,向两侧接收腔通入溶液并施加解吸电位,使 Li⁺和 Cl⁻释放至两侧接收腔中。重复此过程即可实现离子的分离与富集。

该 SL-ESIP 系统的电控选择性渗透膜由电活性材料、导电剂和黏结剂共筑而成。LiMn₂O₄

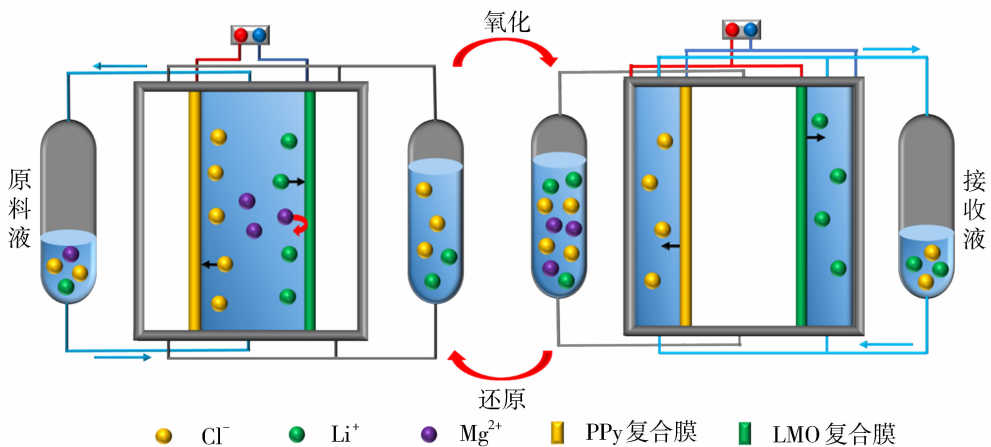


图 1 SL-ESIP 系统操作示意图

Fig. 1 Diagram of the operation of the SL-ESIP system

(LMO)是一种典型的电活性材料,其晶格结构尺寸与 Li^+ 的半径和价数精确匹配,在酸洗或电氧化使 Li^+ 洗脱后,可形成特定尺寸的 Li^+ 印迹空位,而原始前驱体的立方尖晶石结构保持不变,从而即使在高镁锂比的卤水中也能高选择性分离提取 Li^+ [35]。聚吡咯(PPy)作为阴离子交换材料,可通过切换氧化还原态可逆吸附 Cl^- 。引入锰酸锂和聚吡咯制备复合膜电极,形成 LMO||PPy 双膜体系,可实现 LiCl 同步分离[36-38]。Guo 等[39]通过双面涂覆法分别制备了 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}/\text{CB}/\text{PVDF}/\text{PAA}$ 复合膜和 $\text{PPy}/\text{MWCNTs}/\text{CB}/\text{PVDF}$ 复合膜。通过组装在 SL-ESIP 系统中对模拟卤水中的 LiCl 进行提取实验,其表现出良好的离子选择性,但其离子通量却相对较低。复合膜中的黏结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)是一种极度疏水性高分子材料,导致制备的膜呈现较强的疏水性。疏水性离子渗透复合膜有助于提高目标离子选择性,但由于与溶液的亲水性较差,间接导致渗透通量的下降。因此,本研究通过调节亲水性聚丙烯酸(PAA)与疏水性 PVDF 黏结剂的比例来控制复合膜的亲水性,使膜表面形成稳定的水合层结构,降低了离子的传输阻力,同时水分子与膜表面的强相互作用也可促进膜对锂离子的吸附和扩散,提高了离子通量。将非对称异质结构复合膜与 SL-ESIP 系统有机结合,形成了“结构-操作-性能”三位一体的协同增强机制,通过非对称膜的亲疏水界面与 SL-ESIP 的腔室液位/电位切换相匹配,实现了 Li^+ 在吸脱附过程中的定向富集与可控释放,并且显示出优异的循环稳定性和高镁锂比条件下的抗干扰能力。

本研究以 PVDF 为疏水性黏结剂, PVDF-PAA 为复合黏结剂,通过“两步浇筑法”制备非对称异质结构复合膜(LMO||PPy)。通过调节 PAA 含量改变复合膜表面的亲水性,制备了非对称异质结构 PPy 阴离子复合膜和 LiMn_2O_4 阳离子复合膜。通过 SEM、接触角、XRD、电化学 CV 测试、EIS 测试等证实了复合膜的相关性能。通过优化复合膜导线接口数量、腔室间距提升了离子渗透通量,探究了不同性质(亲疏水性)的复合膜在 SL-ESIP 系统中的连续渗透性能及循环稳定性。

1 实验部分

1.1 实验试剂

碳布(HCP330N),上海河森电器有限公司;多

壁碳纳米管(MWCNTs)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、聚丙烯酸(PAA)、聚偏二氟乙烯(PVDF),分析纯,阿拉丁试剂(中国)有限公司;导电炭黑(CB),分析纯,太原市力源锂电科技中心;锰酸锂(LiMn_2O_4),分析纯,临沂格森新能源有限公司;吡咯、六水合三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水氯化锂(LiCl),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;六水合氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸钠(Na_2SO_4),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇,分析纯,天津光复科技发展有限公司。

1.2 实验仪器

VMP3 多通道电化学工作站,法国比奥罗杰公司;AR224CN 电子分析天平,奥豪斯仪器(常州)有限公司;MS5 磁力搅拌器,群安科学仪器(浙江)有限公司;GZX-9146MBE 真空干燥箱,上海坤天实验室仪器有限公司;DZF-6020AB 鼓风干燥箱,上海博讯实业有限公司;SCIENTZ-II D 超声波细胞粉碎机,宁波新芝生物科技股份有限公司;KQ-800KDE 超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;BT300LC 蠕动泵,保定创锐泵业有限公司;Chroma62075H-30N 直流稳压电源,北京普利斯特科技有限公司;TAS-990 原子吸收分光光度计,北京普析通用仪器有限公司;DIONEX 离子色谱分析仪,瑞士万通公司;JSM-6510LV 扫描电子显微镜,日本电子株式会社;SmartLab SE X 射线衍射仪,日本电子株式会社;SL200B 接触角测试仪,美国科诺有限公司;Anton Paar surpass3 固体表面 Zeta 电位测试仪,奥地利。

1.3 电活性物质聚吡咯的制备

称取 54.06 g 六水氯化铁于 250 mL 容量瓶中定容,配置 0.8 mol/L 的 FeCl_3 溶液;量取 3.485 2 mL 吡咯于 250 mL 容量瓶中定容,配置 0.2 mol/L 的吡咯溶液。将配好的吡咯溶液倒入 500 mL 烧杯中并置于 0 °C 冰浴槽中,以 100 r/min 的转速搅拌。将氯化铁溶液均匀且缓慢地滴入吡咯溶液中,时间控制在 2.5 h,整个聚合反应持续搅拌 12 h。反应结束后,将溶液抽滤、水洗、甲醇洗至清洗液无色透明;所得黑色粉末置于烘箱烘干,制成聚吡咯固体。

1.4 LMO||PPy 复合膜电极浆料的制备

疏水性复合膜浆料的制备:称取 0.8 g PVDF 加入 40 mL NMP 溶剂中,充分搅拌 12 h 使 PVDF 完全溶解。称取 3 g LiMn_2O_4 、0.1 g MWCNTs 和 0.1 g CB,在研钵中混合并研磨均匀,然后加入上述

NMP 溶液中,在室温下搅拌 24 h,形成均匀分散的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}/\text{CB}/\text{PVDF}$ 复合膜浆料。PPy/MWCNTs/CB/PVDF 复合膜浆料的制备同上,仅需将上述 3 g LiMn_2O_4 换成 3 g PPy 即可。

亲水性复合膜浆料的制备:称取 0.44 g PAA 和 0.36 g PVDF 加入 40 mL NMP 溶剂中,充分搅拌 12 h 使 PVDF 完全溶解。称取 3 g LiMn_2O_4 、0.1 g MWCNTs 和 0.1 g CB,在研钵中混合并研磨均匀,然后加入上述 NMP 溶液中,在室温下搅拌 24 h,形成均匀分散的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}/\text{CB}/\text{PVDF}/\text{PAA}$ 复合膜浆料。PPy/MWCNTs/CB/PVDF/PAA 复合膜浆料的制备同上,仅需将上述 3 g LiMn_2O_4 换成 3 g PPy 即可。

1.5 PPy 复合膜和 LiMn_2O_4 复合膜的制备

采用“两步浇筑法”在碳布基底上制备具有非对称异质结构的复合膜。如图 2 所示,首先在光滑的玻璃板上用 1mm 厚度的黑色泡沫胶带粘贴出一个 12 cm×7 cm 的凹槽。第一步,将制备好的疏水性复合膜浆料超声处理 30 min,然后把浆料倒入凹槽中并在室温下放置 24 h 以消除气泡。第二步,将碳布放置在凹槽内的疏水性复合膜浆料表面,并施加压力以确保其完全贴合浆料。第三步,将制备好的亲水性复合膜浆料超声处理 30 min,把浆料倒入凹槽中并用玻璃棒刮平表面,继续在室温下放置 24 h 以消除气泡。第四步,在 35 °C 的鼓风干燥箱中干燥 36 h 即可得到非对称异质结构复合膜。

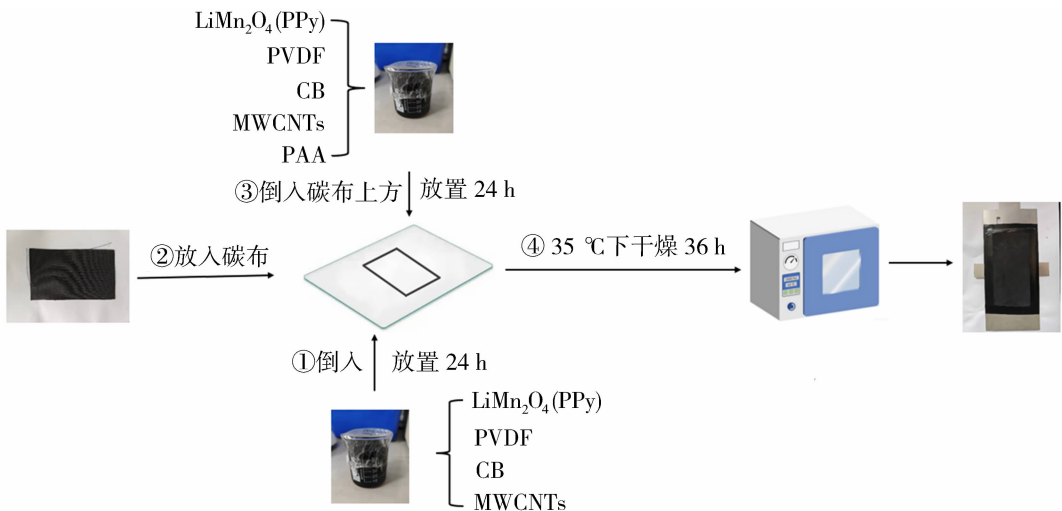


图 2 LiMn_2O_4 复合膜和 PPy 复合膜的制备示意图

Fig. 2 Schematic illustration of LiMn_2O_4 composite membrane and PPy composite membrane fabrication

1.6 膜组件的构建

膜组件为板框式结构,由三个腔室构成,包括:左接收室、原料室、右接收室。 LiMn_2O_4 复合膜作为阳离子交换膜用于 Li^+ 的传输,PPy 复合膜作为阴离子交换膜用于 Cl^- 的传输。将制备好的 LMO || PPy 复合膜组装在 SL-ESIP 系统中用于 Li^+ 分离提取,实验装置如图 3 所示。各膜电极与极板之间均采用 4 mm 厚的垫片隔离,借助不锈钢板的压力将膜组件各部分压紧贴合。复合膜通过防水胶带贴在导电基底上,有效面积为 5 cm×10 cm。电化学工作站提供吸附电位,施加在中间腔室两边的复合膜上,直流稳压电源提供脱附电位。

在实验阶段,将原料液通入原料室内循环流动,接收室并未通入接收液,在此阶段,接收室为空室,

并在两侧复合膜电极上施加吸附电压。复合膜活性位点被激活,分别对溶液中的 Li^+ 和 Cl^- 进行吸附。然后将原料室内溶液排出,同时将两侧接收液通入接收室内进行循环流动,膜上施加脱附电位。在电位驱动下,目标离子发生定向迁移并富集于接收液。实验每次循环持续 30 min,通过原子吸收分光光度计检测两相中 Li^+ 与 Mg^{2+} 的浓度。

1.7 电控离子选择渗透测试

吸附阶段, LiMn_2O_4 复合膜作为工作电极,施加 -0.8 V 电位进行 10 min 离子提取实验。脱附阶段, LiMn_2O_4 复合膜和 PPy 复合膜分别施加 1.3 V 和 -0.8 V 电位进行 20 min 离子脱附实验。分离测试过程中,按设计的取样时间采集样品,用原子吸收分光光度计测定离子浓度。复合膜对目标离

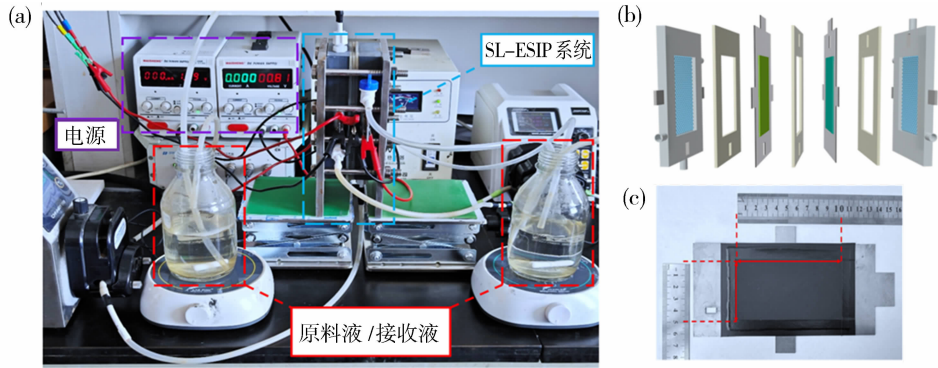


图 3 实验装置图(a)、SL-ESIP 膜组件图(b)和复合膜电极(c)

Fig. 3 Physical diagram of the experimental equipment (a), simulation diagram of the SL-ESIP unit (b) and composite membrane electrode (c)

子(Li^+/Cl^-)的吸附容量 ($Q_t, \text{mol/g}$)按下式计算:

$$Q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (1)$$

式中: C_0 和 C_t 分别为溶液初始浓度和 t 时刻溶液的离子浓度, mol/L ; V 为溶液的体积, L ; m 为与复合膜上有效面积内的活性物质的质量, g 。复合膜的离子通量(J)按下式计算:

$$J = \frac{C_{t1} - C_{t0}}{A \cdot t} \times V \quad (2)$$

式中: J 为离子通量, $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; C_{t1} 和 C_{t0} 分别为 t 时刻和 0 时刻接收溶液的离子浓度, mol/L ; A 为复合膜与溶液的有效接触面积, cm^2 ; V 为接收溶液的体积, L 。复合膜的选择性分离系数(选择性)按下式计算:

$$P_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{Li}^+} = \frac{J_{\text{Li}^+}}{J_{\text{Mg}^{2+}}} \times \frac{C_{\text{Mg}^{2+}}}{C_{\text{Li}^+}} \quad (3)$$

式中: $P_{\text{Mg}^{2+}}^{\text{Li}^+}$ 为阳离子 Li^+ 和 Mg^{2+} 之间的渗透分离

系数(选择性); $C_{\text{Mg}^{2+}}$ 和 C_{Li^+} 分别为实验期间接收液中 Li^+ 和 Mg^{2+} 的浓度, mol/L 。离子渗透率按下式计算:

$$N = \frac{\Delta C_r}{\Delta C_f} \times 100\% \quad (4)$$

式中: N 为离子从原料液到接收液的渗透率, %; ΔC_r 为接收液中离子质量浓度的增加量, mg/L ; ΔC_f 为原料液中离子质量浓度的减少量, mg/L 。

2 结果与讨论

2.1 LiMn_2O_4 复合膜的形态和结构

图 4 为 LiMn_2O_4 复合膜表面和断面在不同放大倍数下的微观结构图。可以看出,图 4(a)膜表面有一层致密的锰酸锂,经 CB 包裹的 MWCNTs 均匀分布在 LiMn_2O_4 颗粒周围,与碳布基底紧密缠绕在一起,形成三维导电网络结构。图 4(b)和 4(c)中锰酸锂呈现出典型的尖晶石型八面体结构,没有明

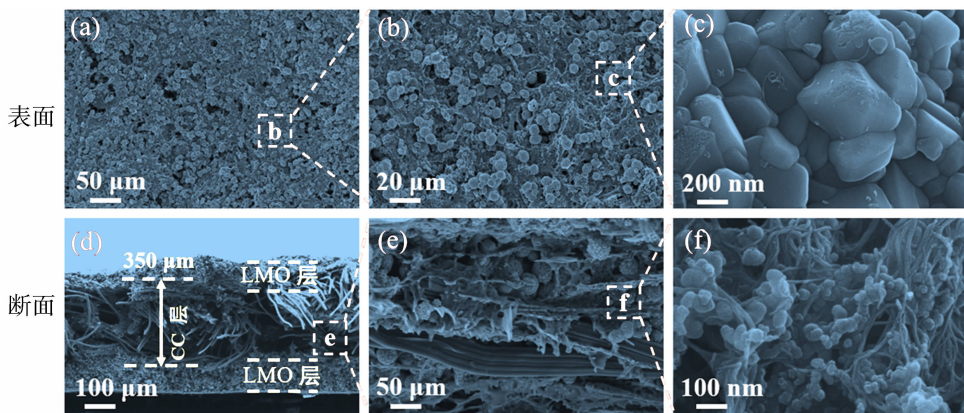


图 4 LiMn_2O_4 复合膜不同放大倍数下的表面图像[(a)~(c)]和断面图像[(d)~(f)]

Fig. 4 Surface SEM images [(a)~(c)] and cross-section SEM images [(d)~(f)] of LiMn_2O_4 composite membrane at different magnifications

显的结构缺陷,表明电活性物质成功复合到碳布基底上。从图 4(d)断面图可以看出,碳布基底(CC)被上下两层活性物质覆盖,呈现明显的“夹心式”结构,双层膜结构能有效提高复合膜的选择性;同时由图 4(e)和 4(f),碳布作为“骨架”提升了复合膜的机械强度,保证复合膜在船闸式电控离子选择渗透系统中稳定运行。

LiMn₂O₄ 复合膜表面元素分布如图 5 所示,从图 5(a)的 EDS 元素分布图可见,Mn、C、O 和 F 元素在复合膜表面均匀分布,证明了锰酸锂(LMO)与导电剂(MWCNTs、CB)、黏结剂(PVDF)在膜中分散均匀,无明显团聚现象;图 5(b)的元素组成分析图进一步验证了复合膜中各元素的存在,与制备过程中原料的组分匹配,为后续离子选择性渗透测试

提供了结构基础。

2.2 PPy 复合膜的形态和结构

图 6 展示了 PPy 复合膜的表面和断面微观形貌特征。从 SEM 图像可以清晰观察到:膜表面被一层致密的 PPy 活性层完整覆盖[图 6(a)],图 6(b)和 6(c)中 PPy 层呈现出典型的菜花状结构,由大量粒径约 200~500 nm 的球形纳米颗粒构成,这种结构有利于离子传输。图 6(d)断面分析显示,碳布基底与活性物质层形成紧密的机械互锁结构。图 6(e)和 6(f)高倍电镜图像中可见, MWCNTs 和 CB 在碳布纤维表面构建了三维导电网络,其中 MWCNTs 以“桥接”方式连接相邻纤维,CB 颗粒则均匀填充在纤维间隙。这种独特的结构设计使复合膜同时具备优异的导电性和机械强度,能够促进对 Cl⁻ 的选择性渗透。

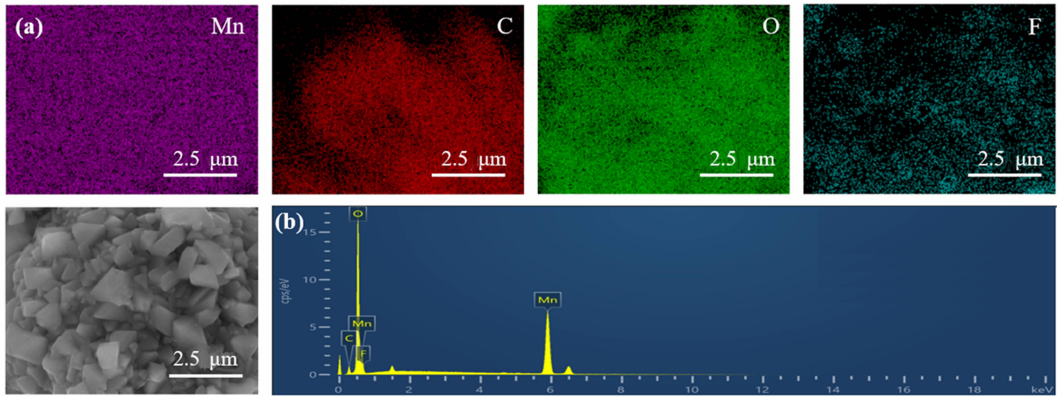


图 5 LiMn₂O₄ 复合膜的 EDS 图(a)和元素组成分析图(b)

Fig. 5 EDS images (a) and elemental composition analysis diagram (b) of the LiMn₂O₄ composite membrane

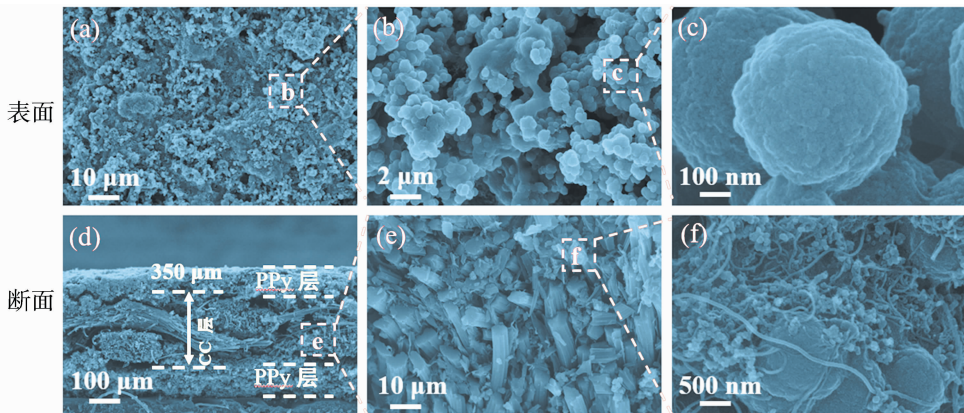


图 6 PPy 复合膜不同放大倍数下的表面图像[(a)~(c)]和断面图像[(d)~(f)]

Fig. 6 Surface SEM images [(a)~(c)] and cross-section SEM images [(d)~(f)] of PPy composite membrane at different magnifications

图 7 为 PPy 复合膜的 EDS 元素分布图和元素组成分析图。图 7(a)为 N、C、O、F 元素的 EDS 图,可见 N、C、O 和 F 在复合膜中均呈现均匀分布

状态,无明显团聚现象,说明各元素在膜表面分散性良好;图 7(b)的元素组成分析图与复合膜的组分相匹配,证明了复合膜中各元素的存在。

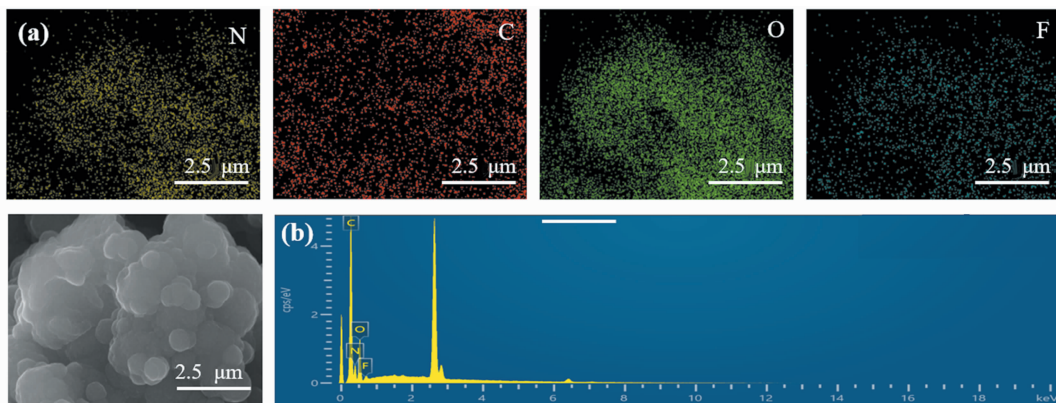


图 7 PPy 复合膜的 EDS 图(a)和元素组成分析图(b)

Fig. 7 EDS images (a) and elemental composition analysis diagram (b) of the PPy composite membrane

2.3 复合膜的 XRD 分析

图 8(a)显示了 PPy 复合膜和 PPy 的 XRD 图谱。PPy 在 $2\theta = 20^\circ \sim 30^\circ$ 处的宽峰归因于 PPy 聚合物的无定形非晶态结构。在 PPy 复合薄膜中, PPy 的宽峰仍然存在, 表明电活性物质聚吡咯成功

复合到膜中。图 8(b)显示了 LiMn_2O_4 复合膜和 LiMn_2O_4 的 XRD 图谱。可以看到, 复合膜中的特征峰位置与电活性材料锰酸锂的出峰位置相对应, 并没有明显的缺陷, 表明 LiMn_2O_4 成功复合到膜中。

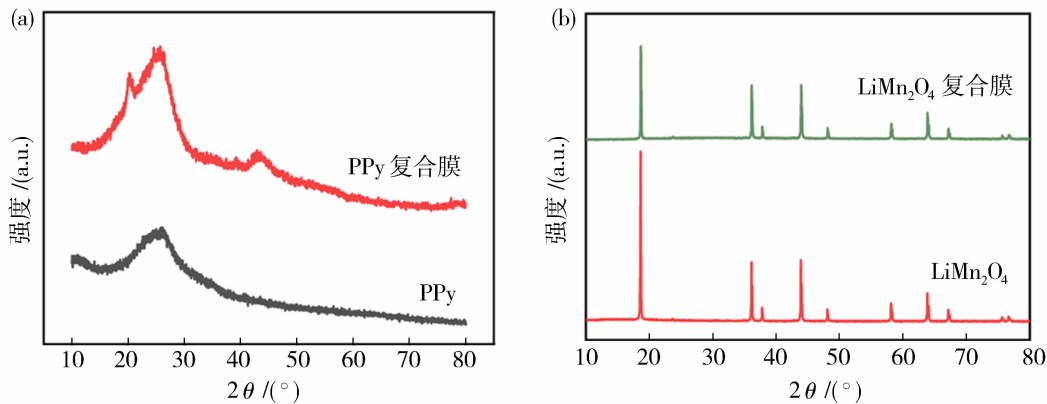
图 8 PPy、PPy 复合膜 XRD 图谱(a)和 LiMn_2O_4 、 LiMn_2O_4 复合膜的 XRD 图谱(b)

Fig. 8 XRD patterns of PPy and PPy composite membranes (a), LiMn_2O_4 and LiMn_2O_4 composite membranes (b)

2.4 电化学分析

如图 9(a)所示, 扫描速率为 0.1 mV/s , 工作电极和对电极分别为 LiMn_2O_4 复合膜电极和 PPy 复合膜电极, 参比电极为 Ag/AgCl 电极, 通过 CV 测试考察了复合膜分别在相同浓度 (0.1 mol/L) 的 LiCl 和 MgCl_2 溶液中的电活性。在 LiCl 溶液中, 可以清楚地观察到两对氧化/还原峰, 并且在相同的电势窗口下复合膜具有更大的电活性反应区域; 相反, 在 MgCl_2 电解质溶液中没有观察到氧化/还原峰, 表明 Mg^{2+} 难以嵌入到 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 晶格中, 展现出了 LiMn_2O_4 复合膜对 Li^+ 具有良好的选择性。图 9(b)显示了在不同溶液中的 Nyquist 阻抗谱图, 可以看出, 在高频区, 复合膜在 LiCl 溶液中的

Nyquist 阻抗谱的半圆直径小于在 MgCl_2 溶液中的, 说明复合膜在 LiCl 溶液中电阻小于在 MgCl_2 溶液中的电阻; 在低频区, 复合膜在 LiCl 溶液中的斜率比在 MgCl_2 溶液中的更陡, 说明复合膜在 LiCl 溶液中电阻小于在 MgCl_2 溶液中的电阻, 表明复合膜在 LiCl 溶液中有更小的界面反应电阻和离子传递电阻, 体现出更好的导电性。

2.5 PAA 含量对复合膜亲疏水性质的影响

如图 10(a)所示, PAA 是一种极度亲水的高分子黏结剂, 通过调节复合黏结剂 PVDF-PAA 中 PAA 的含量(质量分数)可以有效改变复合膜表面的亲水性(图 10 横坐标 PAA 下标表示其质量分数)。从图中数据可以看出, 当黏结剂只有 PVDF

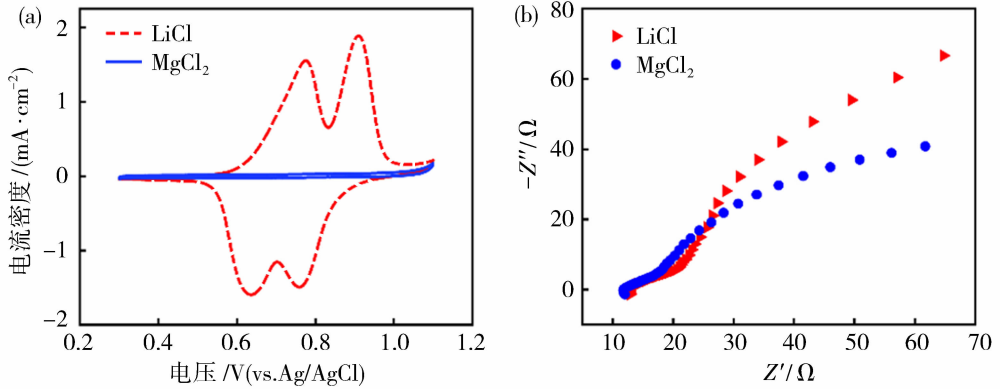


图 9 LiMn₂O₄ 复合膜的 CV 曲线(a); 0.1 mol/L LiCl/MgCl₂ 溶液中 100 kHz~10 mHz 的电化学阻抗谱(b)
 Fig. 9 CV curves of LiMn₂O₄ composite membrane (a); electrochemical impedance spectra from 100 kHz to 10 mHz in the 0.1 mol/L LiCl/MgCl₂ solution (b)

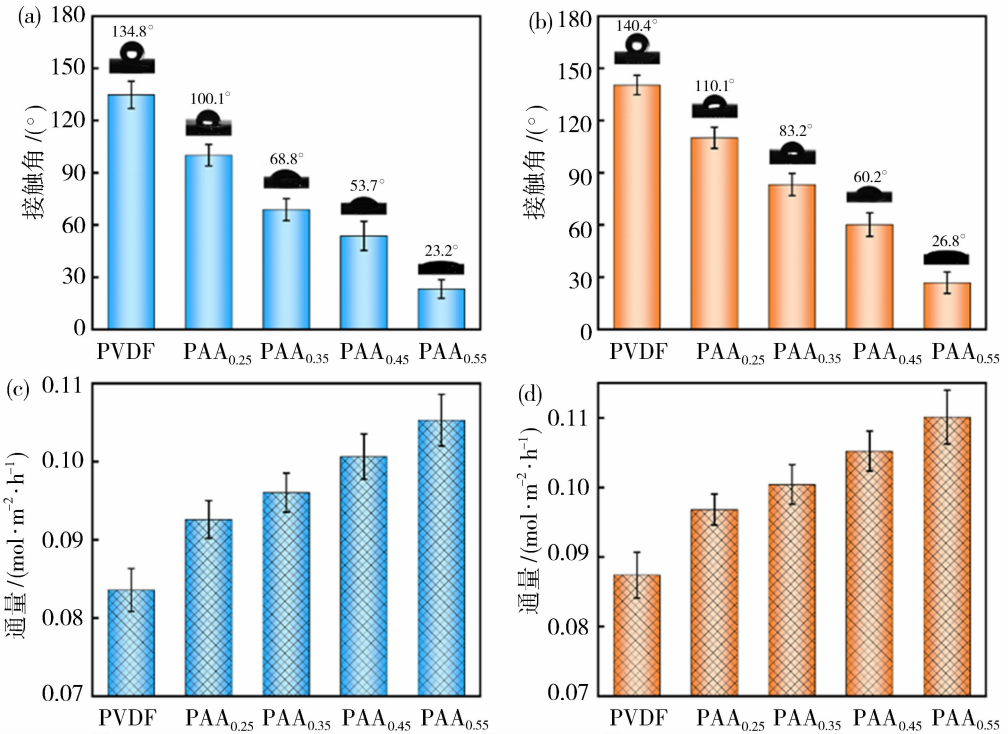


图 10 PAA 含量对 LiMn₂O₄ 复合膜(a)和 PPy 复合膜(b)的接触角的影响;
 不同 PAA 含量下 Li⁺ 渗透通量(c)和 Cl⁻ 渗透通量(d)

Fig. 10 Effect of PAA content on contact angle of LiMn₂O₄ composite membrane (a) and PPy composite membrane (b);
 Li⁺ permeation flux (c) and Cl⁻ permeation flux (d) at different PAA contents

时, LiMn₂O₄ 复合膜表面呈现疏水性, 接触角达到 134.8°。随着亲水性黏结剂 PAA 的增加, 疏水性得到改善, 复合膜表面的接触角逐渐减小至 23.2°。通过图 10(c)可以看出, Li⁺ 渗透通量呈现增长趋势, 在 PAA 质量分数为 55% 时, 最大渗透通量达到 0.105 mol/(m²·h)。图 10(b)显示了 PPy 复合膜在不同 PAA 含量下的接触角变化趋势, 可以发现, 在相同 PAA 含量下, 其接触角均比 LiMn₂O₄ 复合

膜的高, 这是因为 PPy 活性物质本身相较于 LMO 更疏水。同理, 当黏结剂只有 PVDF 时, 复合膜表面的接触角达到 140.4°, 呈现较强的疏水性, 在 PAA 质量分数为 55% 时, 复合膜表面的接触角逐渐减小至 26.8°。图 10(d)显示了 Cl⁻ 渗透通量的变化, 可以发现, 随着复合膜亲水性的增强, 离子渗透通量呈现增长趋势。然而, 亲水性材料在水溶液环境中会发生溶胀, 扩大膜内孔隙或通道的尺寸, 增

加离子的扩散速率。实验中发现过度溶胀可能导致孔隙过大,破坏复合膜结构,减少循环使用寿命和降低选择性。因此,最终选择 PVDF-PAA_{0.55} 复合黏结剂作为复合膜的亲水性黏结剂,纯 PVDF 作为复合膜的疏水性黏结剂。

2.6 不同膜电极导线接口数对 SL-ESIP 性能的影响

为了研究膜电极的导线接口数量对 SL-ESIP 装置提取离子性能的影响,分别对 LiMn₂O₄ 复合膜电极和 PPy 复合膜电极连接不同接口数量的导线,并探究不同导线接口数量下 Li⁺ 的吸脱附性能。如图 11 所示,采用单线连接方式时,在膜电极顶部连接一根导线;当采用多线连接时,在膜电极顶部及两侧连接导线。

图 12 为在吸/脱附 Li⁺ 过程中的电流曲线图,可以看到,在多导线连接情况下,电流曲线更缓和,在趋于稳定后电流值更大。如图 12(c)所示,膜电极采用单线连接时,原料液中的 Li⁺ 的质量浓度从 700 mg/L 降到 575.78 mg/L,而采用多线连接时, Li⁺ 质量浓度从 700 mg/L 进一步降到 545.21 mg/L。如图 12(d)所示,膜电极采用单线连接时,接收液中

的 Li⁺ 的质量浓度增加到 45.98 mg/L,而采用多线连接时, Li⁺ 质量浓度增加到 60.22 mg/L。综上所述,膜电极通过采用多导线连接的方式,表现出更好的离子提取性能。这一结果归因于当膜电极采用多线连接的方式时,电流密度更高(图 11),电子在膜电极上的分布更均匀并使更多的电活性位点被激发,更多的目标离子被活性物质吸附,从而提升 SL-ESIP 装置对 Li⁺ 的提取率。

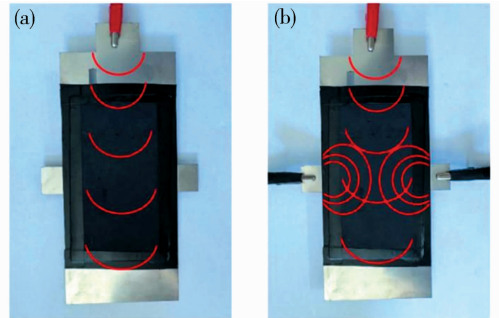


图 11 膜电极单导线连接(a)和多导线连接(b)的电流分布图
Fig. 11 Current distribution diagram of single-wire connection (a) and multi-wire connection (b) for membrane electrode

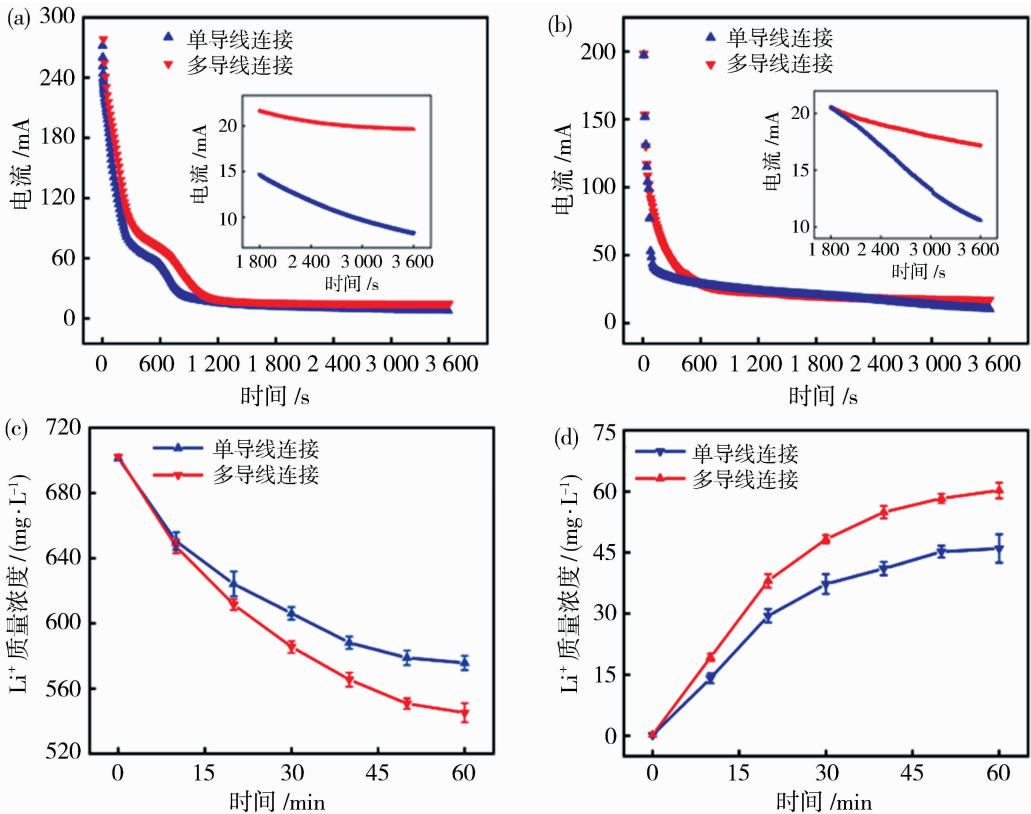


图 12 吸附过程中电流曲线(a)和 Li⁺ 的浓度变化曲线(c),脱附过程中电流曲线(b)和 Li⁺ 的浓度变化曲线(d)
Fig. 12 Current curve (a) and Li⁺ concentration change curve (c) during adsorption, and current curve (b) and Li⁺ concentration change curve (d) during desorption

2.7 不同膜间距对渗透通量的影响

在实验过程中,膜间距是影响离子传递通量的关键参数之一。膜间距的变化会直接影响电场分布、流体动力学行为以及浓差极化效应,从而对离子传递通量产生显著影响。如图13所示,考察了不同膜间距(1~5 mm)对Li⁺渗透通量的影响,渗透通量呈现先增大后减小的趋势。这是因为膜间距增大时,电场强度减弱,离子迁移速度降低,导致离子传递通量下降。当膜间距为1 mm时,流体通道狭窄导致流动阻力增大,可能引起流速不均和局部浓差极化加剧,反而降低了离子传递通量。当膜间距为2 mm时,Li⁺最大通量达到0.109 mol/(m²·h),因此最终选择2 mm作为SL-ESIP系统中的膜间距。

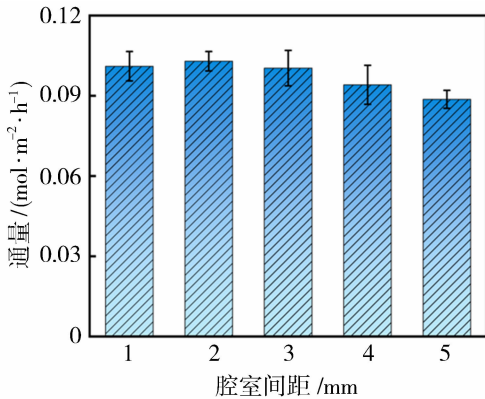


图13 腔室间距对Li⁺渗透通量的影响

Fig. 13 Effect of chamber spacing on Li⁺ permeation flux

2.8 膜的亲疏水性对离子渗透性能的影响

如图14所示,通过匹配不同亲水性的复合膜,构建了四种膜电极体系。R_亲表示复合膜亲水面朝向接收液(receiving liquid),R_疏表示复合膜疏水面朝向接收液;F_亲表示复合膜亲水面朝向原料液(feeding liquid),F_疏表示复合膜疏水面朝向原料液。由于复合膜为双层膜结构,R_亲||F_亲表示复合膜两面均为亲水性,R_亲||F_疏表示复合膜的亲水面朝向接收液和疏水面朝向原料液;R_疏||F_疏表示复合膜两面均为疏水性,R_疏||F_亲表示复合膜的疏水面朝向接收液及亲水面朝向原料液。以镁锂混合溶液(Mg/Li质量比为1:1)作为原料液,分别研究了不同复合膜体系下的离子通量与选择性。

图15(a)考察了对称结构膜体系下的渗透性能。在R_亲||F_亲体系下有较高的离子通量,但选择性相对较低。这是因为较好的亲水性促进溶液与膜表面充分接触,降低离子传递阻力,但在电场作用下,Mg²⁺经高分子链间连续的离子传输通道,绕过膜内掺杂的LMO,直接向接收液侧扩散,进而降低电控锂离子选择渗透膜的锂镁分离性能。相反,R_疏||F_疏体系下体现出更高的选择性,因为Mg²⁺具有较高的脱水能,疏水膜结构会阻碍Mg²⁺渗透至接收液,从而能有效提高离子选择性。图15(b)考察了非对称结构(单面亲水与单面疏水)膜体系下的渗透性能,在R_疏||F_亲体系下SL-ESIP系统表现出更好的性能。其相比于R_亲||F_亲体系在离子通

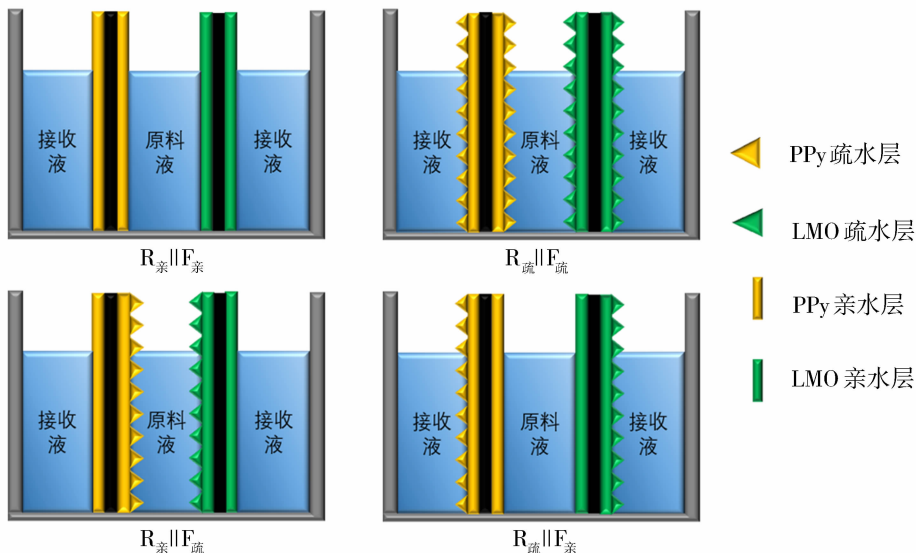


图14 SL-ESIP系统中的不同复合膜体系示意图

Fig. 14 Schematic diagram of various composite membrane systems in the SL-ESIP system

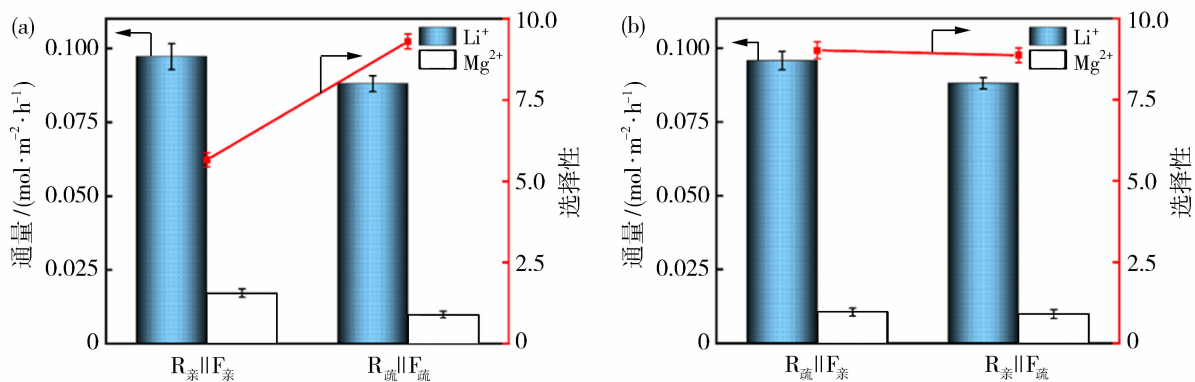


图 15 SL-ESIP 系统中不同复合膜体系下的离子渗透通量与选择性

Fig. 15 Ion permeation flux and selectivity at different composite membrane systems in SL-ESIP system

量没有减弱的情况下仍可以保持较高选择性,这归因于“夹心式”复合膜的双层膜结构。当原料室充满液体进行离子提取时,亲水性表面朝向原料液,会促进更多的离子渗透至膜内。当接收室充满液体进行离子分离阶段,离子需要穿过另一侧的疏水性薄膜,由于 Mg²⁺ 具有较高的脱水能,疏水膜结构会阻碍 Mg²⁺ 的通过。图 16 显示 PPy/MWCNTs/CB/PVDF 复合膜在 pH = 7 条件下的 Zeta 电位为 -53.63 mV,负表面电位可通过静电吸引作用对 Mg²⁺ 和 Li⁺ 产生吸附,然而由于 Mg²⁺ 带有两个正电荷,其与负电膜表面之间的静电吸引力远大于单价 Li⁺,故会抑制 Mg²⁺ 渗透,进一步说明在电位作用下,复合膜内的 Li⁺ 会优先渗透至接收液,从而保持较高的离子选择性。

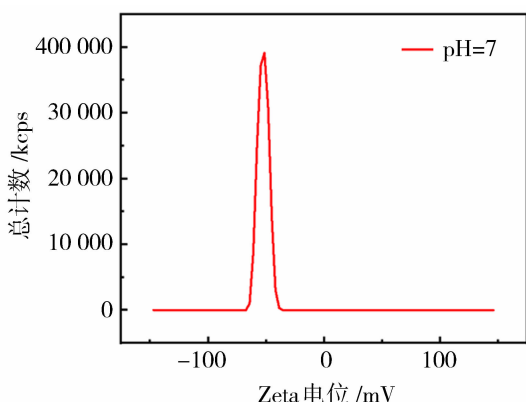


图 16 PPy/MWCNTs/CB/PVDF 复合膜在 pH=7 下的 Zeta 电位

Fig. 16 Zeta potential of the PPy/MWCNTs/CB/PVDF composite membrane at pH=7

2.9 SL-ESIP 系统的连续渗透性能

如图 17 所示,以 R_疏||F_亲 体系作为复合膜体系,Mg/Li 混合溶液 [Mg²⁺/Li⁺ 质量浓度为 (226

mg/L)/(195 mg/L)] 作为原料液,在 SL-ESIP 系统中进行了 20 个循环的连续浓缩实验(吸附 10 min/脱附 20 min)。图 17(a)实验数据显示,经过 20 个循环后,系统展现出良好的 Li⁺ 选择性分离性能。原料液中 Li⁺ 质量浓度从初始的 195.221 mg/L 显著降低至 18.291 mg/L,提取率达到 90.6%。而接收液中 Li⁺ 质量浓度累积增加 173.321 mg/L, Li⁺ 的渗透率依然高达 98%。从图 17(b)看出,相比之下, Mg²⁺ 的渗透率为 36% (原料液减少 117.791 mg/L,接收液增加 41.834 mg/L),最终接收液中 Mg²⁺/Li⁺ 分离系数达到 5.1。这些结果充分证实了在 R_疏||F_亲 体系下,SL-ESIP 系统的 Li⁺ 的渗透速率和溶液处理量得到了提升。值得注意的是,系统在长时间运行中保持了稳定的分离性能,20 次循环后 Li⁺ 渗透率仍维持在 98% 左右,高于传统 ESIX 系统(80%~90%)^[27]。表明膜材料具有良好的结构稳定性,为高镁锂比盐湖卤水中锂资源的高效提取与纯化提供了新的技术思路。

2.10 SL-ESIP 系统的循环稳定性

以 R_疏||F_亲 体系作为复合膜体系,系统考察了 SL-ESIP 系统在处理高镁锂比盐湖卤水 [Mg²⁺/Li⁺ 质量浓度为 (4 000 mg/L)/(200 mg/L)] 时的循环稳定性。以镁锂混合溶液和 0.1 mol/L Na₂SO₄ 溶液分别作为原料液和接收液。重复 10 次渗透实验,并在每个阶段测量离子通量,每次循环后,分别向原料室和接收室加入新鲜溶液。如图 18 所示,通过接触角测试表征了复合膜在经历 10 次循环实验后的表面润湿性变化。结果显示,复合膜在 10 次循环实验后接触角只有略微减小,PPy/MWCNTs/CB/PVDF/PAA 复合膜的接触角稳定在 135° 左右, LiMn₂O₄/MWCNTs/CB/PVDF 复合膜的接触角

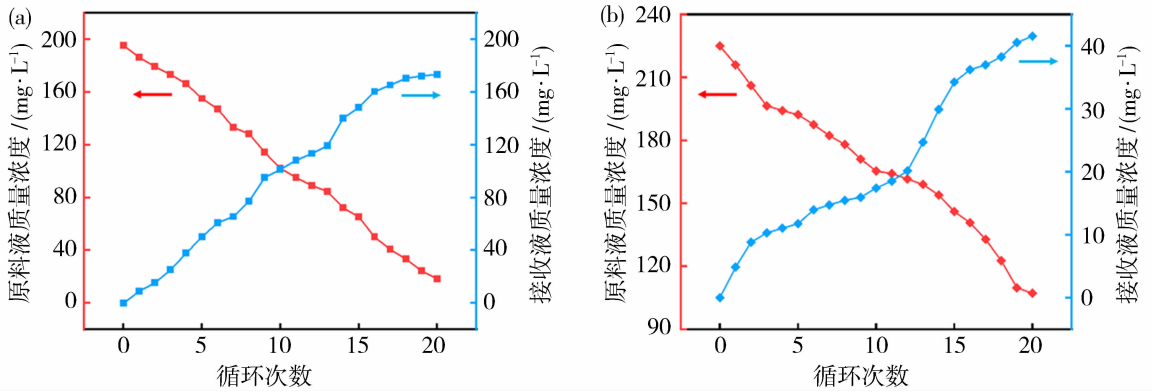


图 17 SL-ESIP 系统的连续渗透实验中 Li⁺ (a) 和 Mg²⁺ (b) 的浓度变化曲线

Fig. 17 Concentration variation curves of Li⁺ (a) and Mg²⁺ (b) in continuous permeation experiments in the SL-ESIP system

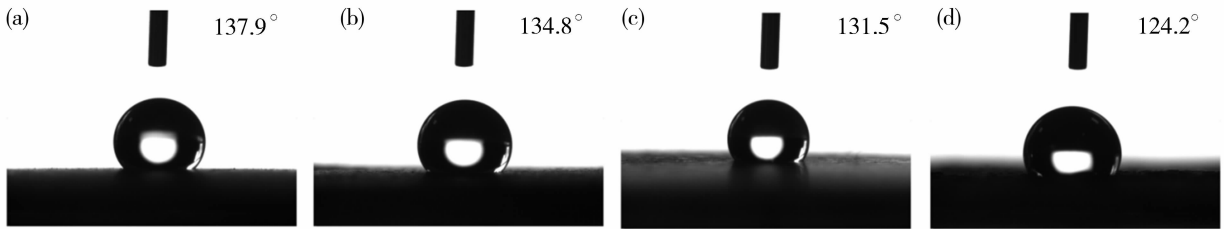


图 18 循环稳定实验前后的接触角变化:PPy/MWCNTs/CB/PVDF/PAA 复合膜初始接触角 (a) 和实验后的接触角 (b); LiMn₂O₄/MWCNTs/CB/PVDF 复合膜初始接触角 (c) 和实验后的接触角 (d)

Fig. 18 Contact angle changes after cyclic stable experiments: initial contact angle (a) of PPy/MWCNTs/CB/PVDF/PAA composite membrane and after experiments (b); initial contact angle (c) of LiMn₂O₄/MWCNTs/CB/PVDF composite membrane and after experiments (d)

稳定在 125°左右,仍表现出优异的疏水特性。这表明以 PVDF 为黏结剂的复合膜疏水面具有出色的化学稳定性和结构完整性。

如图 19(a) 所示,在循环性能测试中, Li⁺ 渗透通量随循环次数增加呈渐进式下降趋势:首次循环通量为 0.075 mol/(m² · h),选择性达到 21.31。

第 10 次循环降至 0.055 mol/(m² · h), 仍有 73.3% 的保持率。这种衰减主要归因于 LiMn₂O₄ 复合膜在反复施加氧化/还原电位后,电活性物质锰酸锂发生锰溶损,造成尖晶石型结构塌陷,对 Li⁺ 的吸附活性位点减少,从而导致 Li⁺ 渗透通量下降。但经过 10 次循环,锂镁分离系数稳定在 18.03,体现出

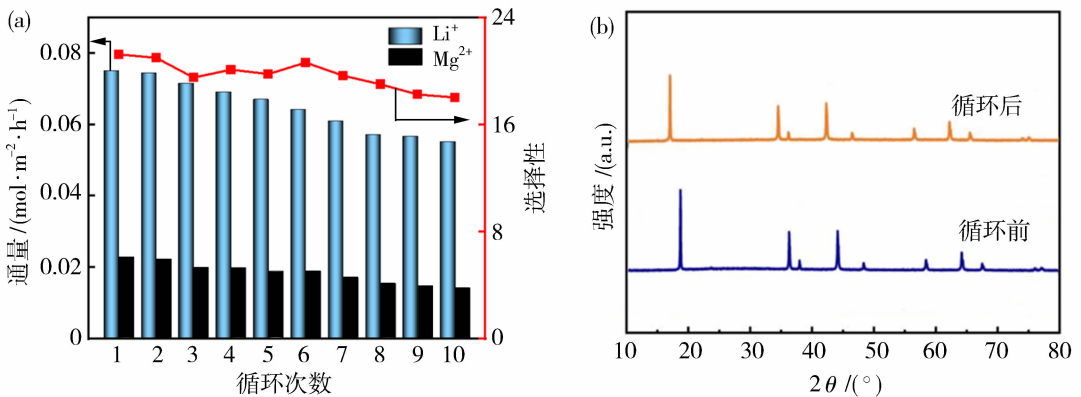


图 19 SL-ESIP 系统连续渗透 10 次的离子通量和选择性 (a); LiMn₂O₄ 复合膜在循环前和循环后的 XRD 图 (b)

Fig. 19 Ion permeation flux and selectivity of 10 continuous permeation experiments with the SL-ESIP system (a); XRD patterns of LiMn₂O₄ composite membrane before and after cycling (b)

SL-ESIP 系统良好的循环稳定性。图 19(b) 为 LiMn_2O_4 复合膜在循环前和循环后的 XRD 图。复合膜在循环前后的 XRD 衍射峰几乎一致,表明复合膜的晶体结构在 SL-ESIP 过程中保持稳定。然而在循环后, LiMn_2O_4 复合膜所有的衍射峰均向更小的角度方向发生偏移,峰强度也有所降低。这一

结果也表明,循环后锰酸锂发生了锰溶损。

表 1 对比了本研究与其他报道的 Li^+ 分离性能,在高镁锂比的溶液中,本研究制备的复合膜的 Li^+ 的渗透通量和 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离系数均表现出良好的性能。结果证实,基于 SL-ESIP 系统的复合膜在离子分离过程中具有巨大潜力。

表 1 本研究与文献报道的 Li^+ 分离性能比较

Table 1 Comparison of the Li^+ separation performance of this study with those reported in the papers

膜材料	初始溶液	测试条件	Li^+ 通量/ $(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$	选择性	方法	参考文献
PVC/c-TBP-0.5	$\text{Li}^+ : 0.1 \text{ mol/L}$ $\text{Mg}^{2+} : 3 \text{ mol/L}$	无外加电场,由载体介导的离子交换驱动	0.000 812	176	EX (萃取)	[40]
DAIB	$\text{Li}^+ : 500 \text{ mg/L}$ $\text{Mg}^{2+} : 10\ 000 \text{ mg/L}$	操作压力 0.6 MPa	0.7	7.43	NF(纳滤)	[41]
HMO-PSS- LiCF_3SO_3	$\text{Li}^+ : 0.1 \text{ mol/L}$ $\text{Mg}^{2+} : 0.1 \text{ mol/L}$	电压 0.2 V	0.11	5	ED	[42]
PPy-I-IC	$\text{Li}^+ : 0.05 \text{ mol/L}$ $\text{Mg}^{2+} : 0.05 \text{ mol/L}$	恒定电流 5.1 mA/ cm^2	0.011	1.71	ED	[43]
CNTs/CS/ $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ 膜	$\text{Li}^+ : 200 \text{ mg/L}$ $\text{Mg}^{2+} : 4\ 000 \text{ mg/L}$	电池电压 1.6 V,脉冲电位 1.0 V 和 1.6 V 交替	0.032	7.8	ESIP	[44]
$\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}/\text{CB}/\text{PVDF}/\text{PAA}$	$\text{Li}^+ : 200 \text{ mg/L}$ $\text{Mg}^{2+} : 4\ 000 \text{ mg/L}$	吸附电压 -0.8 V,脱附电压 1.3 V	0.063	20.59	SL-ESIP	[39]
非对称 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{MWCNTs}/\text{CB}/\text{PVDF}/\text{PAA}$	$\text{Li}^+ : 200 \text{ mg/L}$ $\text{Mg}^{2+} : 4\ 000 \text{ mg/L}$	吸附电压 -0.8 V,脱附电压 1.3 V	0.075	21.31	SL-ESIP	本研究

2.11 不同镁锂比对 SL-ESIP 系统渗透性的影响

图 20 探究了 SL-ESIP 系统在不同镁锂质量比溶液条件下的渗透通量与选择性。可以看出,在镁锂质量比为 1 : 1 ($200 \text{ mg/L Li}^+ : 200 \text{ mg/L Mg}^{2+}$) 的溶液中, Li^+ 渗透通量最高达到 $0.0957 \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,选择性达到 9.02。随着锂镁比的增大, Li^+ 渗透通量逐渐减小, Mg^{2+} 渗透通量逐渐增大。这是因为随着溶液中 Mg^{2+} 的浓度越来越高,更多的 Mg^{2+} 受电场作用快速占领复合膜表面,且溶液中 Mg^{2+} 起主导电荷传递作用,阻挡了 Li^+ 的通过,使更多的 Mg^{2+} 被渗透到接收侧。然而,因为镁锂比的提高,离子选择性有所增加。在镁锂比为 100 : 1 条件下,选择性最高达到 36.69,表明该系统即使在高镁锂比条件下仍具备良好的锂提取能力与选择性。

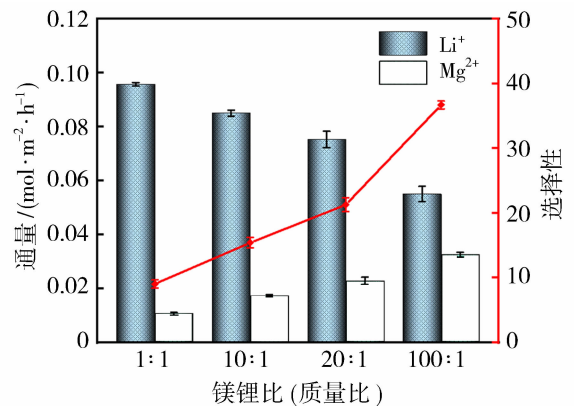


图 20 不同镁锂比(原料液)下 SL-ESIP 系统的渗透通量和选择性能

Fig. 20 Permeation flux and selection performance of SL-ESIP systems at different Mg/Li ratios (feeding solution)

2.12 能耗分析

单位 Li⁺ 提取量的能耗(E)按下式计算:

$$E = \frac{M_{Li} \cdot U \cdot \int_0^t I(t) dt}{3.6E_{Li}\omega} \quad (5)$$

式中: E 为提锂单位能耗, $W \cdot h/mol$; M_{Li} 为 Li 的摩尔质量, 6.941 g/mol ; U 为两极间施加的电压, V ; $I(t)$ 为提锂过程中 t 时刻的电流, A ; t 为实验时间, s ; E_{Li} 为 Li 的提取容量, mg/g ; ω 为电极中 $LiMn_2O_4$ 的有效质量, g 。

通过记录吸附/脱附阶段的电压(吸附 -0.8 V 、

表 2 单导线连接时不同膜间距或 PAA 含量的 Li⁺ 渗透通量比较

Table 2 Comparison of Li⁺ permeation flux with different membrane spacings or PAA contents in a single-wire connection

单位: $mol/(m^2 \cdot h)$

PAA 质量分数/%	膜间距				
	1 mm	2 mm	3 mm	4 mm	5 mm
0	0.071 1	0.073 9	0.070 6	0.065 3	0.060 2
25	0.074 1	0.082 3	0.074 0	0.068 9	0.064 3
35	0.083 0	0.087 4	0.082 7	0.076 2	0.070 1
45	0.088 5	0.096 8	0.088 0	0.083 3	0.079 6
55	0.099 2	0.102	0.099 0	0.093 8	0.087 7

表 3 多导线连接时不同膜间距或 PAA 含量的 Li⁺ 渗透通量比较

Table 3 Comparison of Li⁺ permeation flux with different membrane spacings or PAA contents in a multi-wire connection

单位: $mol/(m^2 \cdot h)$

PAA 质量分数/%	膜间距				
	1 mm	2 mm	3 mm	4 mm	5 mm
0	0.077 5	0.083 6	0.077 3	0.070 1	0.063 2
25	0.084 6	0.092 6	0.083 0	0.077 4	0.070 1
35	0.088 7	0.096 0	0.088 5	0.082 2	0.075 9
45	0.094 7	0.010 0	0.093 8	0.088 1	0.081 0
55	0.101	0.109	0.100	0.941	0.088 7

3 结论

本研究构建了 LMO||PPy 双膜体系, 结合船闸式电控离子选择渗透系统(SL-ESIP)用于 LiCl 的连续同步提取。探究了 PAA 的含量、膜电极导线接口数量、膜间距、不同镁锂比和复合膜的亲疏水性对 Li⁺ 渗透性能的影响。当 PAA 质量分数为 55% 时, 使用两步浇筑法成功制备了非对称异质结构复合膜。当腔室间距为 2 mm, 复合膜为 3 导线连接时, 在纯锂溶液中 Li⁺ 的渗透通量达到 $0.109 \text{ mol}/(m^2 \cdot h)$ 。在镁锂质量比为 20:1 的模拟卤水中, 经过 10 次循环稳定性实验, 依然保持 $0.055 \text{ mol}/(m^2 \cdot h)$ 的 Li⁺ 通量和 18.03 的锂镁分离系数, 证明了以 R_疏||F_亲 体系作为复合膜体系在 SL-ESIP 系

统中应用的潜力。这种可扩展的 SL-ESIP 系统, 通过构建多对膜结构, 有望实现盐湖卤水中 Li⁺ 的高效选择性富集与分离。

2.13 多因素交互作用分析

如表 2、表 3 所示, 在纯锂溶液中, 导线接口数、膜间距、PAA 含量对 Li⁺ 渗透通量存在显著影响。通过实验测定, 当导线接口数为 3、膜间距为 2 mm、PAA 质量分数为 55% 时, Li⁺ 渗透通量达到最大值 $0.109 \text{ mol}/(m^2 \cdot h)$ 。

参考文献:

[1] 赵 龙. 新型钒基锂离子电池电极材料的制备及电化学性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.

[2] Hu Y, Su H, Zhu T, *et al.* Environmentally benign techniques of lithium extraction from salt lakes: a review[J]. Environ Chem Lett, 2024, 22(1): 105-120.

[3] Xu X, Chen Y, Wan P, *et al.* Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves[J]. Prog Mater Sci, 2016, 84: 276-313.

[4] 蒋晨啸, 陈秉伦, 张东钰, 等. 我国盐湖锂资源分离提取进展[J]. 化工学报, 2022, 73(2): 23.

- [5] Xu S, Song J, Bi Q, *et al.* Extraction of lithium from Chinese salt-lake brines by membranes: Design and practice[J]. *J Membr Sci*, 2021, 635: 119441.
- [6] 乜 贞, 伍 倩, 丁 涛, 等. 中国盐湖卤水提锂产业化技术研究进展[J]. *无机盐工业*, 2022, 54(10): 1-12.
- [7] Zhang L, Li L, Rui H, *et al.* Lithium recovery from effluent of spent lithium battery recycling process using solvent extraction[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 398: 122840.
- [8] Xiao W, Xin C, Li S, *et al.* Insight into fast Li diffusion in Li-excess spinel lithium manganese oxide [J]. *J Mater Chem*, 2018, 6(21): 9893-9898.
- [9] Zhang Y N, Yu D H, Jia C Y, *et al.* Advances and promotion strategies of membrane-based methods for extracting lithium from brine[J]. *Desalination*, 2023, 566(15): 116891.
- [10] Arrua E C, Bedogni G, Salomon C J, *et al.* Selective lithium extraction employing lithium manganese oxide-loaded polymeric membranes at natural brine pH and room temperature [J]. *Desalination*, 2024, 584: 117741.
- [11] Gu J, Chen L, Li X, *et al.* Multifunctional AlPO_4 reconstructed LiMn_2O_4 surface for electrochemical lithium extraction from brine[J]. *J Energy Chem*, 2024, 89: 410-421.
- [12] 葛 涛, 徐 亮, 孟金伟, 等. 盐湖卤水提锂工艺技术研究进展[J]. *有色金属工程*, 2021, 11(2): 55-62.
- [13] 唐力君, 郑绵平, 刘建华. 碳酸盐型盐湖卤水的模拟太阳池结晶试验[J]. *地球学报*, 2009, 30(2): 249-255.
- [14] 孔令杰, 李光壁, 谢佳豪, 等. 盐湖卤水锂提取技术研究进展[J]. *无机盐工业*, 2025, 57(1): 14-26.
- [15] 马效农. 盐湖铝系提锂吸附剂成型条件的影响研究[J]. *化工设计通讯*, 2024, 50(8): 148-150.
- [16] Li R, Wang W, Wang Y, *et al.* Novel ionic liquid as co-extractant for selective extraction of lithium ions from salt lake brines with high Mg/Li ratio[J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 277: 119471.
- [17] Gong L, Ouyang W, Li Z, *et al.* Direct numerical simulation of continuous lithium extraction from high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio brines using microfluidic channels with ion concentration polarization[J]. *J Membr Sci*, 2018, 556: 34-41.
- [18] 康为清. 纳滤法应用于盐湖卤水镁锂分离的研究[D]. 西宁: 中国科学院青海盐湖研究所, 2014.
- [19] 计 超, 张 杰, 张志君, 等. DK 纳滤膜对高镁锂比卤水的分离性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2014, 34(3): 79-85.
- [20] 王金燕, 王曼曼, 李 鸽, 等. 盐湖提锂用退役纳滤膜的污染分析[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(5): 83-88.
- [21] Zhao W, Zhou M, Yan B, *et al.* Waste conversion and resource recovery from wastewater by ion exchange membranes: State-of-the-art and perspective[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(18): 6025-6039.
- [22] Guo L, Yao Y, Xu J, *et al.* Strategies for lithium extraction from salt lakes by nanofiltration and selective-electrodialysis and analysis of differences between the two methods [J]. *Desalination*, 2024, 586: 117749.
- [23] 王守合. 冠醚功能化纳滤膜制备及其锂镁分离性能研究[D]. 天津: 天津工业大学, 2021.
- [24] 郭志远, 张 帆, 纪志永, 等. 选择性电渗析提锂技术的研究进展[J]. *河北工业大学学报*, 2022, 51(6): 1-9.
- [25] 张俊义, 董生德, 贺 欣, 等. 电化学法提锂技术的研究进展[J]. *化学通报*, 2023, 86(9): 1044-1052.
- [26] Xu W, He L, Zhao Z. Lithium extraction from high Mg/Li brine via electrochemical intercalation/de-intercalation system using LiMn_2O_4 materials [J]. *Desalination*, 2021, 503: 114935.
- [27] Guo Z, Ji Z, Wang J, *et al.* Electrochemical lithium extraction based on “rocking-chair” electrode system with high efficiency: The driving mode of constant current-constant voltage[J]. *Desalination*, 2022, 533: 115767.
- [28] 延彩萍. 无机-有机电活性离子交换材料 MIL-101@PPy 的理论计算及提碘性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2023.
- [29] Ji W, Niu J, Zhang W, *et al.* An electroactive ion exchange hybrid film with collaboratively-driven ability for electrochemically-mediated selective extraction of chloride ions[J]. *Chem Eng J*, 2022, 427: 130807.
- [30] Wang C, Du X, Gao F, *et al.* Electrochemically switched ion separation technologies: A review on electroactive ion exchange materials and system architectures[J]. *Chem Eng J*, 2024, 490: 151708.
- [31] 郝晓刚. 电控离子交换膜技术: 从电控离子交换到电控离子选择渗透膜[C]//第五届全国膜分离技术在冶金工业中应用研讨会论文集. 中国膜工业协会, 中南大学, 2016.
- [32] 高凤凤. 低维碳基电控离子选择渗透膜的制备及重金属离子分离[D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [33] Zhao J, Liu Z, Ji Z, *et al.* Selective transmembrane transport of iodide based on electrochemically induced

- iodide-trap BiOI/MWCNTs/PVA composite membrane [J]. *J Membr Sci*, 2024, 705: 122866.
- [34] Gao F, Jiang M, Hao X, *et al.* A potential-driven NiO/NiCo LDH film electrode for highly efficient extraction of Br⁻ via electrochemical coordination and anion exchange[J]. *Chem Eng J*, 2023, 475: 146345.
- [35] 黄琳凯, 黄炳行, 李春霞, 等. 表面改性对锰酸锂电池电化学性能的影响[J]. *中国锰业*, 2024, 42(4): 36-41.
- [36] Romero V E C, Putrino D S, Tagliacruzchi M, *et al.* Sustainable electrochemical extraction of lithium from natural brine; Part II. flow reactor[J]. *J Electrochem Soc*, 2021, 168(2): 020518.
- [37] Chen F, Huang Y, Guo L, *et al.* Correction; Dual-ions electrochemical deionization; a desalination generator[J]. *Energy Environ Sci*, 2017, 10(10): 2081-2089.
- [38] 于学佳, 田思航, 牛俊健, 等. 聚吡咯膜电极电控离子交换技术除氯应用研究[J]. *水处理技术*, 2020, 46(3): 96-100.
- [39] Guo H, Wang Y, Zhang X, *et al.* “Sandwich” LiMn₂O₄ || PPy dual membranes coupled with the Ship-lock electrochemically switched ion permselective system for LiCl separation[J]. *J Membr Sci*, 2025, 727:124126.
- [40] Zhang C, Mu Y, Zhao S, *et al.* Lithium extraction from synthetic brine with high Mg²⁺/Li⁺ ratio using the polymer inclusion membrane [J]. *Desalination*, 2020, 496: 114710.
- [41] Peng H, Zhao Q. Heterogeneous membrane for efficient separation of lithium from high magnesium/lithium ratio brine[J]. *Adv Funct Mater*, 2021, 31(14): 2009430.
- [42] Saif H M, Huertas R M, Pawlowski S, *et al.* Development of highly selective composite polymeric membranes for Li⁺/Mg²⁺ separation [J]. *J Membr Sci*, 2021, 620: 118891.
- [43] Pang X, Yu X, He Y, *et al.* Preparation of monovalent cation perm-selective membranes by controlling surface hydration energy barrier [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 270: 118768.
- [44] Ma W, Han G, Li J, *et al.* Hierarchical electroactive ion permselective membrane with electrochemical switched ion pump effect for continuous lithium-ion recovery[J]. *J Membr Sci*, 2024, 700: 122719.
- [45] Wang W, Hong G, Zhang Y, *et al.* Designing an energy-efficient multi-stage selective electro dialysis process based on high-performance materials for lithium extraction [J]. *J Membr Sci*, 2023, 675: 121534.

Ship-lock LMO || PPy dual-membrane system for synchronous electrochemically switched extraction of LiCl from salt lake brine

GAO Xinyu¹, GUO Huanhuan¹, GAO Fengfeng^{1,2,3,5}, HAO Xiaogang^{1,2,3},
JIAN Xuan⁴, XIAN Yunchang⁵, ZHAO Rui⁵

- (1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Yuanli (Hangzhou) Separation Technology Co., Ltd., Hangzhou 311607, China; 3. Shanxi Kehua Technical Service Co., Ltd., Taiyuan 030000, China; 4. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Reaction Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Yan'an University, Yan'an 716000, China; 5. Shanxi Yangmei Chemical Machinery (Group) Co., Ltd., Taiyuan 030032, China)

Abstract: To address the challenge of efficient lithium extraction from salt lake brines with high magnesium-to-lithium ratios, this study constructed an asymmetrically heterostructured lithium manganate || polypyrrole (lithium manganate || polypyrrole, LMO || PPy) dual-membrane system. By combining the ship-lock electrically switched ion permselective (SL-ESIP) technology, achieving highly efficient separation and extraction of LiCl. An asymmetric composite membrane with single-sided hydrophilic/

