

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

化学键协同增强聚酰胺纳滤膜的锂镁分离性能

田洪静¹, 邱富鑫¹, 赵小迪¹, 寇伟杰³, 王景涛^{1,2}, 周国莉^{1,2}

(¹ 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001; ² 郑州大学关键金属选冶与高纯制程全国重点实验室, 河南 郑州 450001; ³ 郑州大学中原关键金属实验室, 河南 郑州 450001)

摘要: 聚酰胺 (PA) 纳滤膜广泛应用于盐湖提锂过程, 但在实际应用中, 膜材料会面临膜污染和氯不耐受的问题, 大幅降低了膜的锂镁分离性能。采用聚乙烯亚胺 (PEI) 与均苯三甲酰氯 (TMC) 界面聚合形成 PA 层, 通过表面改性引入不同的全羟基季铵单体 (QB、QT、QQ) 构建荷正电聚酯-聚酰胺复合纳滤膜。结果表明, 随着季铵基团数量增加, 膜表面酯键含量、交联度显著提升, PEI-TMC-QQ 膜在 pH = 6.5 时 Zeta 电位高达 27.5 mV, 水接触角低至 38.4°, 平均孔径由 0.51 nm 降至 0.40 nm。锂镁分离测试表明, PEI-TMC-QT 膜在镁锂混合溶液中, 能实现 Mg²⁺ 截留率高达 96.92%、分离因子 38.85 及通量 10.89 L m⁻² h⁻¹ MPa⁻¹ 的最优性能, 且三种膜均能将渗透液的镁锂比降至 3 以下。耐氯性测试显示, 经过含活性氯的水溶液浸泡 100 h 后, PEI-TMC-QQ 膜 Mg²⁺ 截留率仅变化了 11.37%。证实聚酰胺-聚酯层可显著提升膜的锂镁分离性能, 为季铵基团协同酯键改性纳滤膜的定量研究及盐湖提锂用高效耐氯纳滤膜材料开发提供了参考。

关键词: 聚酯-聚酰胺层; 锂镁分离; 耐氯性; 纳滤膜; 选择性

中图分类号: TQ 028.8

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-14

Chemical bonding synergistically enhances chlorine resistance and Li⁺/Mg²⁺ separation of polyamide nanofiltration membranes

TIAN Hongjing¹, QIU Fuxin¹, ZHAO Xiaodi¹, KOU Weijie³, WANG Jingtao^{1,2}, ZHOU Guoli^{1,2}

(¹ School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China; ² State Key Laboratory of Critical Metals Beneficiation, Metallurgy and Purification, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China; ³ Zhongyuan Critical Metals Laboratory, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: Polyamide (PA) nanofiltration membranes are widely used in lithium extraction from salt lakes. However, in practical applications, they are prone to membrane fouling and chlorine sensitivity, which significantly reduces their lithium-magnesium separation performance. A polyamide layer was formed via interfacial polymerisation of polyethyleneimine (PEI) with trimesoyl chloride (TMC). Subsequently, positively charged polyester-polyamide composite nanofiltration membranes were constructed by introducing different fully hydroxylated quaternary ammonium monomers (QB, QT, QQ) through surface modification. The results showed that with the increase in the number of quaternary ammonium groups, the ester bond content and cross-linking degree on the membrane surface increased significantly. The PEI-TMC-QQ membrane exhibited a Zeta potential of 27.5 mV at pH = 6.5, a water

收稿日期: 2026-02-04 修回日期: 2026-04-22

通信作者: 周国莉 (1984—), 女, 博士, 教授, zglcumt@126.com

第一作者: 田洪静 (2001—), 女, 硕士研究生, 18865703880@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目重大研究计划重点项目 (9247520030); 国家重点研发计划项目 (2021YFC2901300)

引用本文: 田洪静, 邱富鑫, 赵小迪, 寇伟杰, 王景涛, 周国莉. 化学键协同增强聚酰胺纳滤膜的锂镁分离性能[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–14

Citation: TIAN Hongjing, QIU Fuxin, ZHAO Xiaodi, KOU Weijie, WANG Jingtao, ZHOU Guoli. Chemical bonding synergistically enhances chlorine resistance and Li⁺/Mg²⁺ separation of polyamide nanofiltration membranes[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–14

contact angle as low as 38.4° , and an average pore size decreased from 0.51 nm to 0.40 nm. $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ separation tests showed that the PEI-TMC-QT membrane achieved the optimal performance with Mg^{2+} rejection rate up to 96.92%, a separation factor of 38.85, and permeance of $10.89 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ in a solution with a total concentration of 2000 mg/L and a $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio of 60. All three membranes could reduce the $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio in the permeate to below 3. Chlorine resistance tests showed that after soaking in aqueous solutions with active chlorine for 100 hours, the Mg^{2+} rejection rate of the PEI-TMC-QQ membrane changed by only 11.37%. It is confirmed that the polyester-polyamide layer significantly enhances the lithium-magnesium separation performance of membranes, providing a reference for quantitative studies on quaternary ammonium group-assisted ester bond modification of nanofiltration membranes and the development of highly efficient, chlorine-resistant nanofiltration membrane materials for lithium extraction from salt lakes.

Keywords: polyester-polyamide layer; $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ separation; chlorine resistance; nanofiltration membrane; selectivity

引 言

随着全球新能源产业的迅猛发展,锂资源的需求呈现出爆发式增长的态势^[1-3]。我国 80% 的锂资源都存在于盐湖卤水中,其中锂离子(Li^+)与镁离子(Mg^{2+})等多种金属离子共存,且 Mg^{2+} 与 Li^+ 的离子半径、化学性质相近,盐湖卤水中复杂的化学平衡使得锂镁高效分离成为盐湖提锂的关键^[4-6]。纳滤膜分离技术凭借其高效、节能等优势,成为从盐湖卤水中提取锂的重要手段^[7-8],然而,现有的纳滤膜技术在实际应用中面临着诸多挑战^[9]。其中,聚酰胺(PA)纳滤膜虽已在盐湖提锂方面展现出巨大的潜力,但在复杂的实际工况下,存在膜污染和氯不耐受等问题制约了膜的性能和使用寿命^[6,10-11]。膜污染会增加膜表面缺陷进而导致膜性能下降^[12]。此外,纯聚酰胺纳滤膜的耐氯性能较差,溶液中的氯会攻击亚氨基,使聚酰胺膜出现缺陷,严重影响了膜在实际中的应用^[10-11]。我国的察尔汗盐湖是氯化物型盐湖,具有复杂的溶液环境^[13-14]。因此,设计新型膜材料,制备兼具高选择性和抗污染的复合型聚酰胺膜,能够有效增强膜在实际生产中的使用寿命。

通过界面聚合制备带正电荷的聚酰胺膜被广泛用于 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离。膜表面未反应的胺基发生质子化产生正电荷,基于 Donnan 效应(唐南效应)和静电排斥,实现膜对 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的分离。目前,表面改性的主要策略是通过增强膜表面荷正电性来增强 Donnan 效应和静电排斥。例如,Zhang 等^[15]选择乙二胺封端的聚乙烯亚胺(EDA@PEI)进行界面聚合,EDA 的存在引入了更多的氨基,氨基质子化增强了膜的表面正电性,对镁离子的截留率达 99.21%。Wang 等^[16]通过设计三种不同数量的季铵单体对聚

酰胺纳滤膜进行表面改性,研究了不同数量的季铵基团对膜结构和膜性能的影响,研究发现含更多季铵结构的单体能赋予膜更高通量,同时伴随盐截留率的轻微下降。除此之外,有研究发现在改性单体中引入一些亲水性官能团(如羟基,羧基等)能够增强锂镁选择性和渗透通量。羟基能够与 TMC 上的酰氯反应,提高聚酰胺网络的交联度,从而调控孔径和增强膜亲水性,提高锂镁分离性能^[17-18]。例如,Wang 等^[19]以木糖醇/ β -环糊精(E967/ β -CD)和单体海藻酸钠(SA)与 TMC 在聚醚砜(PES)基膜上进行界面聚合,制备聚酯纳滤膜,由于 E967/ β -CD 具有大量羟基,增加了膜的亲水性。同样,SA 具有大量羟基,具有良好的亲水性和成膜性。单体 β -CD 和 SA 可以调节界面聚合反应,能够优化聚酯膜结构,从而增强染料/盐溶液分离性能和防污性能。该膜的染料截留率高达 99.5% 并且渗透通量达到 $18.3 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ 。此外,有研究证明酯键的引入还能保护酰胺键免受氯离子攻击,进而增强膜的抗污染性,有利于膜在复杂溶液环境中保持高效的锂镁分离性能^[20-21]。但是,目前缺乏对季铵单体和羟基协同改性聚酰胺纳滤膜的定量研究,高羟基密度的荷正电季铵单体对聚酰胺纳滤膜的改性机制仍需深入探究。因此,制备具有高密度羟基的季铵单体对聚酰胺膜进行表面改性,结合不同数量的季铵基团构筑高性能的聚酯-聚酰胺纳滤膜材料。

本文设计合成了三种季铵单体(QB、QT、QQ),其 N 链上的反应基团均为羟基,通过界面聚合在基膜上生成聚酰胺膜,然后将合成的三种单体分别对聚酰胺层进行表面改性。季铵单体中的羟基和聚酰胺网络中未反应的酰氯键反应形成聚酯层,构建荷正电聚酯-聚酰胺复合纳滤膜。研究不同羟基密

度聚酯层的引入对膜锂镁分离性能的影响,为提升膜在实际应用中的锂镁分离性能提供了新思路。

1 实验材料和方法

1.1 材料

聚砜(PSf)膜的截留分子量(MWCO)为 50 kDa (US050),中科瑞阳膜技术(北京)有限公司;1,3,5-均苯三甲酰氯(TMC, 98%)、聚乙烯亚胺(PEI, $M_w = 10000$)、乙腈(AR)、正己烷(AR),上海麦克林生化有限公司;氯化镁($MgCl_2$, 97%)、 α, α' -二溴对二甲苯($\geq 97\%$)、1,3,5-三(溴甲基)苯($\geq 98\%$)、1,2,4,5-四溴甲基苯(98%)、三乙醇胺(TEA, 99%)、氯化锂(LiCl, 99%),上海阿拉丁生化科技有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 QB、QT、QQ季铵单体的合成

QB的合成如图1(a)所示:将 α, α' -二溴对二甲苯(0.002 mol)溶解在乙腈(50 mL)中。将三乙醇胺(0.006 mol)加入到溶液中并将混合物在75 °C搅拌24 h,过滤得到白色沉淀,使用乙腈洗涤,在50 °C真空烘箱中干燥24 h,产物为白色粉末。QT的合成如图1(b)所示^[22]:将1,3,5-三(溴甲基)苯(0.01 mol)溶解在乙腈(60 mL)中,将三乙醇胺(0.06 mol)加入到溶液中并将混合物在75 °C搅拌24 h,过滤得到白色沉淀,使用乙腈洗涤,在50 °C真空烘箱中干燥24 h,产物为白色粉末。QQ的合成如图1(c)所示:将2,3,4,5-四(溴甲基)苯(0.001 mol)溶解在乙腈(50 mL)中,将三乙醇胺(0.006 mol)加入到溶液中并将混合物在70 °C搅拌24 h,过滤得到黄色沉淀,使用乙腈洗涤,在50 °C真空烘箱中干燥24 h,产物为黄色粉末。

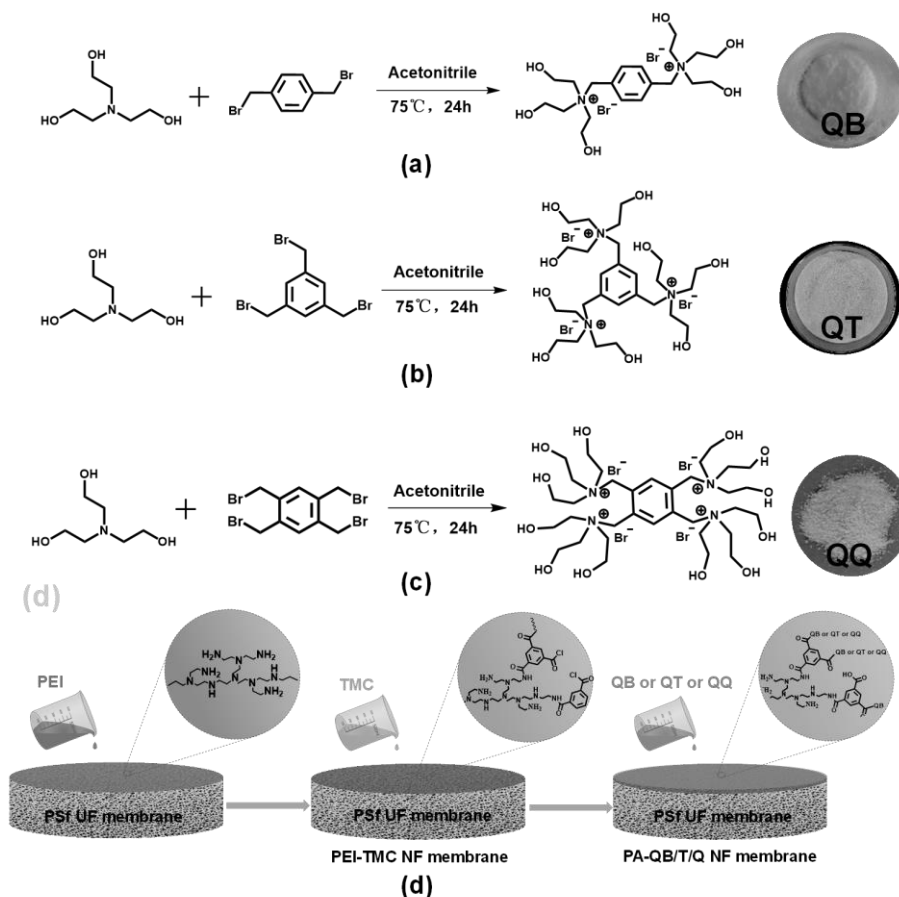


图1 (a)QB、(b)QT、(c)QQ的合成反应式及实物图; (d) PEI-TMC-QB/T/Q膜的制备过程示意图

Fig.1 (a) QB, (b) QT, (c) QQ composite reaction formula and physical diagram; (d) Schematic diagram of preparing PEI-TMC-QB/T/Q membranes by surface modification

1.3 PEI-TMC-QB/T/Q膜的制备

采用界面聚合法制备聚酰胺膜,图1(d)为PEI-

TMC-QB/T/Q复合纳滤膜的制备过程示意图。以聚砜(PSF)超滤膜(MWCO: 50 kDa)作为基膜,将其浸

泡在含有 PEI(0.5 wt%)的水溶液中 5 min,倒出多余的溶液。然后,将 PSF 基膜放在 30 °C 的烘箱中 10 min,去除表面多余液体,将干燥后的基膜浸泡在 TMC/正己烷(0.3 wt%)溶液中 60 s 以形成聚酰胺(PA)层,并去除多余的 TMC/正己烷溶液。最后,将膜在 50 °C 的烘箱中热处理 10 min,得到 PEI-TMC 膜。PA 层形成以后,立即将一定浓度的 QB、QT 或 QQ 水溶液(控制羟基浓度均为 0.2 M)倒在 PEI-TMC 膜上 30 min(无需热处理),与酰氯反应生成聚酯层,之后,将膜在 30 °C 的烘箱中干燥 10 min,直到无明显液滴。最后将膜在 50 °C 的烘箱中热处理 10 min,得到 PEI-TMC-QB/T/Q 膜。

1.4 膜的理化性质表征方法

本实验采用全数字化核磁共振谱仪(NMR, Avance II 400MH)和有机元素分析仪(Vario EL, Elementar, 德国)对合成的季铵单体的成分和结构进行分析。通过衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR, Nicolet MAGNA-IR560)和 X 射线光电子能谱(XPS, Thermo ESCALAB 250XI)分析 PEI-TMC 和 PEI-TMC-QB/T/Q 膜的化学特性。使用扫描电子显微镜(SEM, Zeiss Sigma 300)观察膜的表面形态和横截面图。水接触角在室温下使用接触角仪(Dataphysics OCA20, 德国)进行测量。Zeta 电位由固体表面 Zeta 电位分析仪(SurPASS, Anton Paar SurPASS 3)测量。

1.5 膜孔径的表征测试

纳滤膜具有特定的截留分子量(MWCO)参数, MWCO 是指过滤过程中能够有效穿过膜孔的分子大小,通过 MWCO,可以衡量膜的选择性及其根据分子大小保留或允许特定分子通过的能力。通过评估一系列中性 PEG 溶质(分子量范围为 200 至 1000 Da)的截留率来确定截留分子量(MWCO)和孔径分布,分离过程在浓度为 0.5 g L⁻¹,压力为 5 bar 和温度为 30 °C 的条件下进行。采用日本岛津公司的 TOC-LCSH/CPH 型总有机碳分析仪对溶液中的 PEG 的浓度进行测试,膜的 MWCO 定义为截留率达到 90% 时的分子量。使用公式(1)^[23]将 PEG 溶质分子的斯托克斯直径(d_s , nm)与其分子量(M)关联起来:

$$d_s = 33.50 \times 10^{-3} \times M^{0.557} \quad (1)$$

截留率(R)与 PEG 分子量的关系符合线性对数正态概率函数。通过曲线拟合,可以得出方程,当 R 达到 50% 时,溶质平均孔径(μ_s)等于溶质的斯托克

斯半径。 μ_s 的几何标准差(σ_s)由 84.13% 与 50% 时的 R 比值得出。假设溶质与膜孔径之间没有空间或流体动力学障碍,即溶质特征尺寸显著小于膜孔孔径。在实际纳滤、超滤及部分微滤体系中,溶质与膜孔尺寸相当则其孔内传输受空间位阻与流体动力学阻碍调控,导致截留行为与无阻碍假设预测存在系统性偏差。即便忽略流体动力学作用,对于与膜材料存在强相互作用的溶质,其截留率预测值仍会出现偏离^[24]。因此可简化设定,平均孔径(μ_p)及其几何标准差(σ_p)分别与 μ_s 和 σ_s 相同。膜孔径(d_p)分布由以下公式(2)^[25]计算:

$$\frac{dR(d_p)}{dd_p} = \frac{1}{d_p \ln \sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln d_p - \ln \mu_p)^2}{2(\ln \sigma_p)^2}\right) \quad (2)$$

本简化模型仅适用于溶质尺寸小于膜孔的体系;溶质与膜孔尺寸相当时,需引入受阻修正因子或严谨理论模型以精准表征孔径分布。

1.6 锂镁分离性能及膜渗透通量测试

在单盐性能测试中,分别配制不同梯度浓度的 MgCl₂ 与 LiCl 溶液;在混盐性能测试中,配制 MgCl₂ 和 LiCl 的混合溶液(2000 mg/L, Mg²⁺/Li⁺ = 60)。采用有效面积为 4.9 cm² 的错流过滤装置测定 PEI-TMC 和 PEI-TMC-QB/T/Q 膜的纳滤性能。首先,对膜施加 4 bar 压力,持续 30 min,以压实分离层。随后,在 4 bar 下进行测试。通过以下公式(3)-(5)计算 Mg²⁺ 和 Li⁺ 的渗透通量、截留率(R)和分离因子^[26]:

$$P = \frac{V}{A \times \Delta t \times \Delta P} \quad (3)$$

$$Rejection(\%) = \frac{C_{if} - C_{ip}}{C_{if}} \times 100 \quad (4)$$

$$Separation\ factor(S_{\frac{Li}{Mg}}) = \frac{C_{Li^+,p}/C_{Mg^{2+},p}}{C_{Li^+,f}/C_{Mg^{2+},f}} \quad (5)$$

式中,V 为渗透量,L;A 为有效膜面积,m²;Δt 为时间,h;ΔP 为操作压力,bar;C_{if} 和 C_{ip} 分别表示进料溶液和渗透液中离子 i 的浓度,g L⁻¹;C_{Mg²⁺,p}、C_{Li⁺,p}、C_{Mg²⁺,f} 和 C_{Li⁺,f} 分别对应于渗透液和进料液中 Mg²⁺ 和 Li⁺ 的浓度,g L⁻¹。

1.7 膜的耐氯性测试

通过在室温下将膜浸泡在含有活性氯 1000 mg/L 的次氯酸钠水溶液(pH = 7)中来评估膜的耐氯性,浸泡 100h 并进行梯度取样^[27]。浸泡后的膜在测试前用去离子水清洗。然后,使用与混盐测试相同配比的镁锂混合溶液在 4 bar 下测试膜的 S_{Li/Mg} 及对应的渗透通量。

1.8 不同链段在溶液环境的排斥能的理论计算

密度泛函理论(DFT)计算使用商业软件Material Studio 2020进行。在广义梯度近似框架下,利用Perdew-Burke-Ernzerhof函数(GGA-PBE)、混合交换相关泛函和双数值加法极化(DNP)对分子几何结构进行优化^[28]。核心处理是全电子,化学键和计算中的所有原子都可以自由优化。将不同单体改性的膜网络分为几个链段,分别计算单体链段对H₂O、Li⁺和Mg²⁺的排斥能。链段的选取为PEI-TMC膜与改性膜中的最小重复单元,将Li⁺或Mg²⁺放置于羰基氧原子附近(初始距离2.2 Å),构建吸附质-基底复合模型。初始模型使用Forcite模块(COMPASS II 力场)进行能量最小化预优化。排斥能 ΔE_R 计算公式如下所示:

$$\Delta E_R = E_{total} - E_{adsorbate} - E_{molecule} \quad (6)$$

其中, E_{total} 是化合物的总能量, $E_{adsorbate}$ 是吸附剂的能量, $E_{molecule}$ 是相应分子的能量。

2 实验结果与讨论

2.1 三种季铵单体的表征

通过调控季铵基团的数目制备三种单体,材料的成功制备由¹H NMR分析得到。如图2(a)–(f)所示,QB、QT、QQ都有4种氢峰。其中QB的 δ 在4.10~4.04 (12H), 3.59~3.51 (12H),对应N相连2-羟基乙基的氢c、d; δ 4.81~4.76 (4H)对应与苯环相连亚甲基的氢b; δ 7.67~7.63 (4H)对应苯环上的氢a。QT在 δ 4.22~4.15 (18H), 3.72~3.64 (18H),对应N相连2-羟基乙基的氢c、d; δ 5.03~4.94 (4H)对应与苯环相连亚甲基的氢b; δ 8.17~8.06 (3H)对应苯环上氢a。QQ在 δ 4.16~3.94 (24H), 3.74~3.37 (24H),对应N相连2-羟基乙基的氢c、d; δ 5.70~4.90 (8H)对应与苯环相连亚甲基氢b; δ 8.11~7.27 (2H)对应苯环上氢a。如图2(b),(d),(f)所示,QB、QT、QQ的C/N质量分数比分别为8.7、7.88、6.7,都接近理论值(QB:8.57、QT:7.71、QQ:7.29)。因此¹H NMR谱图和有机元素分析结果验证了QB、QT、QQ单体的分子结构。

2.2 复合纳滤膜化学组成

利用ATR-FTIR对PEI-TMC-QB/T/Q膜的化学结构进行了表征。如图3(a)所示,改性后的膜均保留了1650 cm⁻¹处的酰胺键特征吸收峰^[29–30],表明三种单体对膜表面改性不会破坏原有的聚酰胺网络。同时,三种膜均在1730 cm⁻¹处出现酯键特征吸收峰,是由于QB、QT及QQ上的羟基与聚酰胺层上的

酰氯基团发生反应,表明聚酯层的成功合成。XPS数据表明[图3(b)],三种膜均于532.1 eV(O 1s)、400.8 eV(N 1s)和284.8 eV(C 1s)处存在三个主峰。且PEI-TMC-QB、PEI-TMC-QT、PEI-TMC-QQ三种膜的O 1s含量逐渐增加,分别为14.21%、19.39%、21.32%,与单体本身羟基数量变化一致,QQ所含羟基数量最多,因此其对应的膜表面O含量最高。此外,计算了三种膜表面的O/C及O/N比[图3(c)],PEI-TMC-QB/T/Q膜的O/N比逐渐增加,分别为1.34, 1.66, 2.83。三种单体本身的O/N比均为3:1,膜的O/N比越接近3,表面更多的改性单体被引入到聚酰胺网络上,因此相比于QB、QT,有更多的QQ单体与酰氯反应。同时,三种膜的O/C比逐渐增加,分别为0.19, 0.28, 0.3,表明膜的交联度逐渐提高^[31],与O/N比结果分析一致。QQ单体的反应基团-羟基分布最密集,更易形成交联网络。

2.2 复合纳滤膜表面特性

季铵基团的修饰能显著改变膜表面形貌,PEI-TMC膜和改性膜PEI-TMC-QB/T/Q的SEM如图4(a)–(d)所示。与我们前期工作中制备的膜形貌相似^[32],膜表面均呈现明显的褶皱状结构,分布较为密集,已有研究表明,界面聚合过程中反应-扩散行为的改变可产生类似的褶皱形貌^[33]。酯键的引入使聚酰胺膜表面发生了结构重排^[34–35],进一步影响了改性膜表面的褶皱形态。值得注意的是,PEI-TMC-QQ膜表面出现了大小不一的团状褶皱形貌,这可能是由于羟基数量最多的QQ单体反应活性相对较高,在局部区域导致扩散行为或反应动力学的改变,形成团聚结构,造成表面堆积。关于该褶皱结构的具体形成机理,尚需进一步深入研究。由截面图4(e)–(h)可知,三种膜的聚酰胺聚酯层厚度分别约为88±8 nm、75±6 nm、77±5 nm,与单一PA层的膜厚(50 nm)相比有所增加,膜厚度的明显增加也表明表面改性可能伴随着结构重排^[36]。膜的水接触角测试显示,随着QB、QT、QQ单体羟基数量增加,复合膜的亲水性增强[图5(a)]。Zeta电位结果表明[图5(b)],在较大范围pH(3~10)下,随着季铵基团数量的增加,三种膜的荷正电性也逐渐增强。特别是在原液pH = 6.5下,PEI-TMC-QB/T/Q膜均具有较高的Zeta电位,分别为16.53 mV, 22.7 mV, 27.5 mV,表明在后续性能测试过程中,膜对Mg²⁺具有强静电排斥能力。QB、QT、QQ带有多个季铵基团,提供了稳定的正电荷。基团中羟基与酰氯基团反应,减少了因

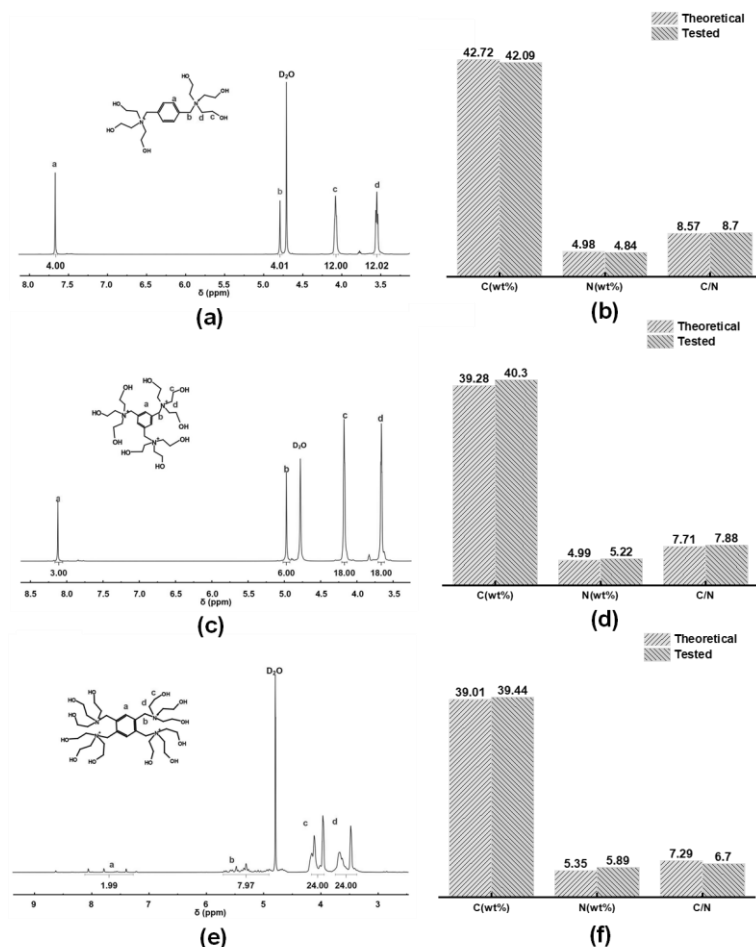


图2 QB的(a) ^1H NMR图谱及(b)有机元素分析; QT的(c) ^1H NMR图谱及(d)有机元素分析; QQ的(e) ^1H NMR图谱及(f)有机元素分析

Fig.2 (a) ^1H NMR spectra and (b) organic elemental analysis of QB; (c) ^1H NMR spectra and (d) organic elemental analysis of QT; (e) ^1H NMR spectra and (f) organic elemental analysis of QQ

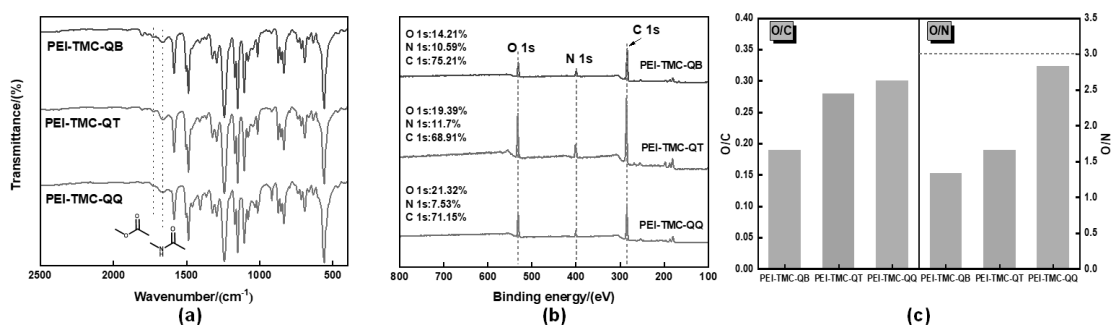


图3 PEI-TMC-QB/T/Q膜的(a)ATR-FTIR光谱图; (b)XPS光谱图; (c)O/C及O/N计算结果

Fig.3 (a) ATR-FTIR spectrum; (b) XPS spectra; (c) O/C and O/N calculation results

酰氯基团水解而产生的负电荷。通过不同分子量的PEG截留实验,测试膜的MWCO[图5(c)]并计算获得膜孔径[图5(d)],PEI-TMC-QB/T/Q膜的MWCO依次降低,分别为563 Da、540 Da和524 Da,平均孔径分别为0.51 nm、0.45 nm和0.40 nm。这表明三种单体具有高密度羟基基团,增强了与酰氯基团的界面

聚合反应,填补聚酰胺膜结构缺陷,实现膜孔径的精准调控。

2.4 复合纳滤膜的锂镁分离性能

2.4.1 锂盐截留测试 进行了不同浓度的LiCl溶液下的截留实验,结果如图6(a)、(b)所示。与未改性的PEI-TMC膜相比,改性膜显示出更高的渗透通

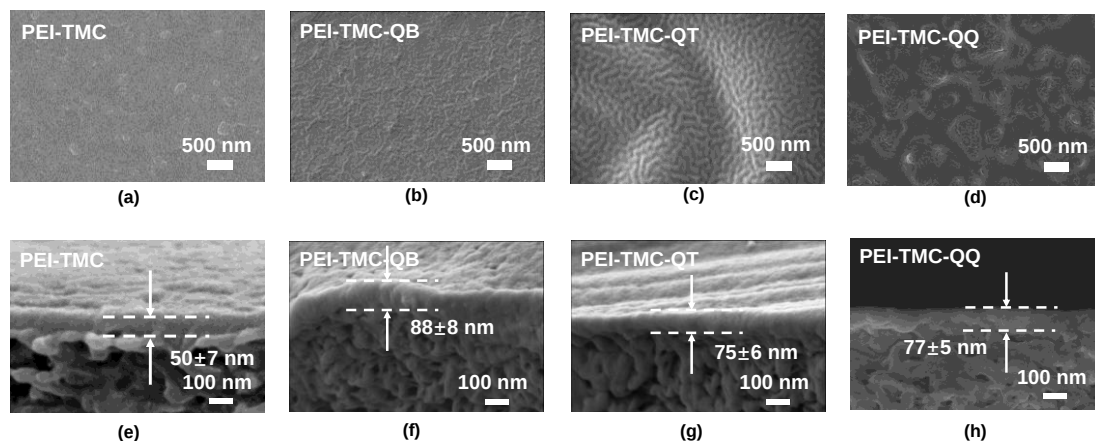


图4 PEI-TMC及PEI-TMC-QB/T/Q膜的(a)-(d) SEM图及对应的(e)-(h)截面图

Fig.4 (a)-(d) SEM diagrams and (e)-(h) cross-sectional views of PEI-TMC and PEI-TMC-QB/T/Q membranes

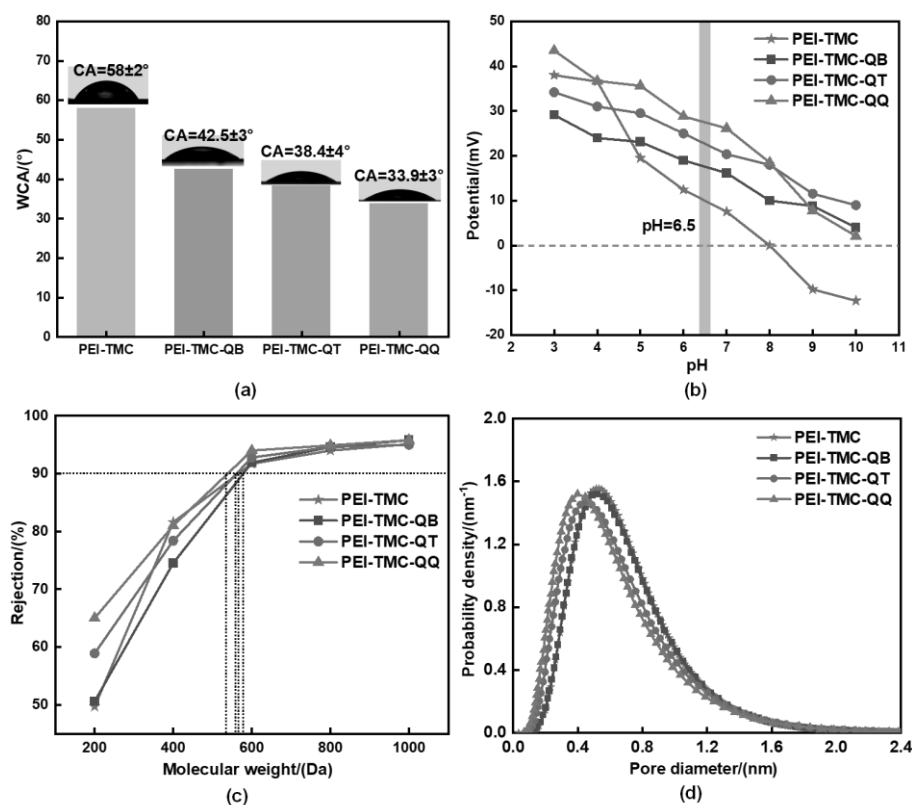


图5 膜的(a)水接触角; (b) Zeta 电位图; (c)截留分子量; (d)孔径分布

Fig.5 (a) Water contact angle; (b) Zeta potential diagram; (c) MWCO; (d) pore size distribution

量。随着 LiCl 溶液浓度的增加, PEI-TMC-QB/T/Q 膜的渗透通量基本不变, 且对锂离子的截留率均呈现负值。这主要是由于 Cl^- 的水合半径较小, 相较于溶液中的其他离子, Cl^- 更易穿透膜。基于 Donnan 效应, 膜会对溶液中的 Li^+ 产生更强的吸引, 促使更多 Li^+ 随 Cl^- 透过膜, 导致 Li^+ 的负截留。其中, PEI-TMC-QQ 膜由于膜表面的羟基密度高, 亲水性强, 导致渗透通量最高。PEI-TMC-QT 膜由于适中的孔

径和荷电性呈现出较高的 Li^+ 透过率, PEI-TMC-QT 膜平均孔径虽小于 Li^+ (0.76 nm) 和 Mg^{2+} (0.86 nm) 的水合直径, 但亚纳米孔道的部分脱水效应使水合自由能低、脱水能垒小的 Li^+ 易跨膜传输, Mg^{2+} 因水合层稳定难以通过。同时, 膜较高的表面 Zeta 电位增强对 Mg^{2+} 的 Donnan 静电排斥, 对 Li^+ 排斥较弱, 二者协同作用使该膜在三种改性膜中表现出最优 Li^+ 透过率及 Li/Mg 分离选择性。并且在较高 LiCl 浓度条

件下,由于 Cl^- 在膜界面处积累,削弱了Donnan效应, Li^+ 截留率上升。为了进一步评估膜的截锂稳定性,采用2000 mg/L浓度的 LiCl 溶液进行了40 h的长期稳定性测试[图6(c)、(d)]。随着时间变化,PEI-TMC膜对 Li^+ 的截留率显著提高。与未改性的膜相

比,PEI-TMC-QB/T/Q膜对 Li^+ 的截留率和渗透通量基本不变,PEI-TMC-QB/T/Q膜在长时间运行时,均具备良好的稳定性,能够维持稳定的分离性能和渗透通量。

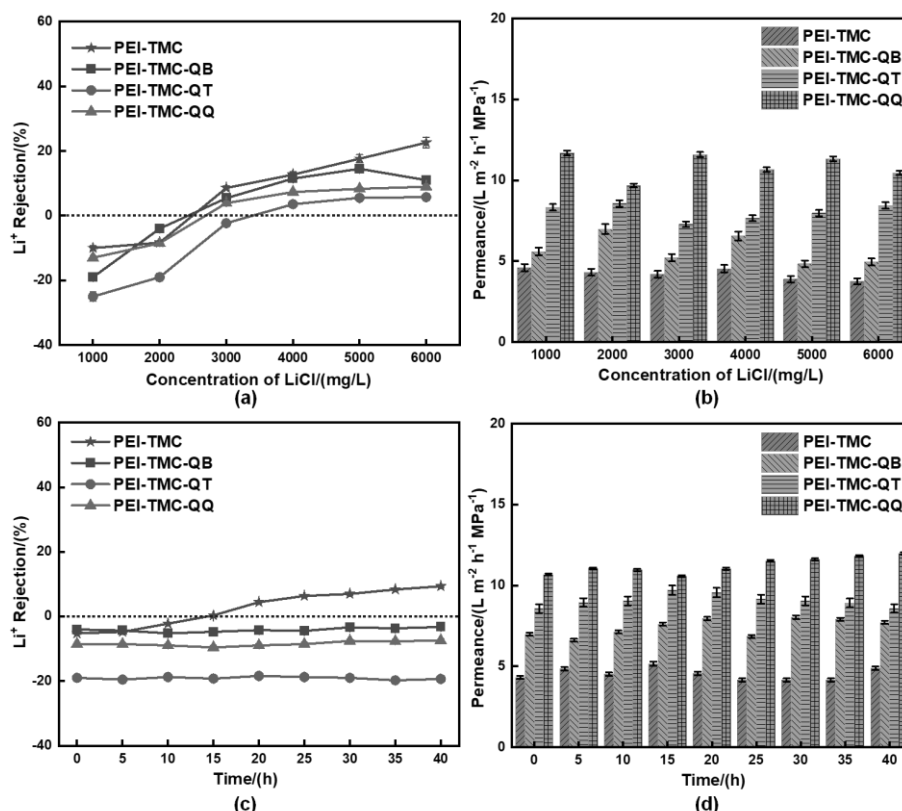


图6 不同氯化锂浓度下PEI-TMC膜和PEI-TMC-QB/T/Q膜的(a)截留率;(b)渗透通量;PEI-TMC膜和PEI-TMC-QB/T/Q膜的长时稳定性(c)截留率;(d)渗透通量

Fig.6 (a) Rejection; (b) permeance of PEI-TMC membranes and PEI-TMC-QB/T/Q membranes at different LiCl concentrations; Long-term stability of PEI-TMC membranes and PEI-TMC-QB/T/Q membranes for (c) rejection; (d) permeance

2.4.2 镁盐截留测试 为了探究季铵基团对纳滤膜截镁性能的影响,进行了不同浓度镁盐溶液的截留[图7(a)]和渗透通量测试[图7(b)]。随着 MgCl_2 浓度的增加,PEI-TMC膜的 Mg^{2+} 截留率显著降低,PEI-TMC-QB/T/Q膜对 Mg^{2+} 的截留率均略有降低但整体变化不大。PEI-TMC膜和PEI-TMC-QB/T/Q膜渗透通量的降幅分别为81.76%,60.44%,42.93%,58.22%。主要是溶液中 Mg^{2+} 和 Cl^- 浓度的升高增强了溶液的离子强度,离子在膜表面的堆积减小了有效膜孔径;其次,随着盐浓度的增加,料液溶质渗透压升高,降低了水溶液传质的驱动力,从而导致膜的渗透通量逐渐下降。与另外两种改性膜对比发现,PEI-TMC-QT膜的降幅较小,表现出较好的通量稳定性,这种差异主要归因于PEI-TMC-QT膜较高

的表面亲水性($\text{WCA} = 38.4^\circ$)和适中的孔径。同时,随着 MgCl_2 溶液浓度的增加,膜界面处的 Cl^- 浓度升高, Cl^- 在膜表面的积累会削弱Donnan效应,最终导致膜对 Mg^{2+} 的截留率下降。为了评价改性膜的截镁性能稳定性,采用2000 mg/L的 MgCl_2 溶液进行40 h的长期稳定性测试[图7(c)、(d)]。结果表明,三种膜对 MgCl_2 的截留率在94%以上,且表现出较好的稳定性。与其他两种膜相比,PEI-TMC-QB膜对 MgCl_2 的截留率下降较明显。同时,随着时间的延长,三种膜的渗透通量都略有下降,这是由于离子在膜表面堆积造成了膜结垢。PEI-TMC膜和PEI-TMC-QB/T/Q膜渗透通量的降幅分别为23.31%,24.44%,16.80%,21.68%,与PEI-TMC-QB膜相比,PEI-TMC-QT/Q两种膜具有更高的交联度,高密度的羟

基增强了膜表面的荷正电性,能够有效抑制 Mg^{2+} 在

膜表面的堆积。

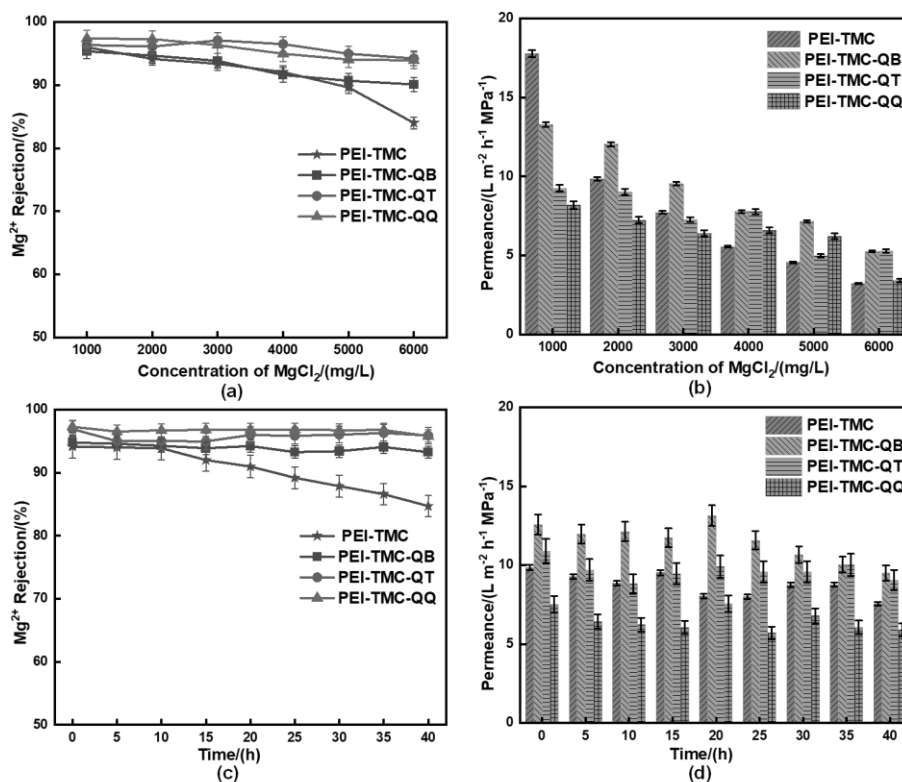


图7 不同氯化镁浓度下PEI-TMC膜和PEI-TMC-QB/T/Q膜的(a)截留率;(b)渗透通量;PEI-TMC膜和PEI-TMC-QB/T/Q膜的长时稳定性(c)截留率;(d)渗透通量

Fig.7 (a) Rejection; (b) permeance of PEI-TMC membranes and PEI-TMC-QB/T/Q membranes at different $MgCl_2$ concentrations; Long-term stability of PEI-TMC membranes and PEI-TMC-QB/T/Q membranes for (c) rejection; (d) permeance

2.4.3 锂镁混盐溶液测试 为了进一步评估膜的锂镁分离性能,采用 Mg^{2+}/Li^+ 混合溶液($Mg^{2+}/Li^+ = 60$, 浓度为2000 mg/L)进行了锂镁混盐溶液测试。与改性前膜的 $S_{Li/Mg}$ ($= 7.3$)对比[图 8(a)],PEI-TMC-QB/T/Q膜的锂镁分离性能均得到了很大的提高, $S_{Li/Mg}$ 分别为 26.1, 38.85, 29.2, 提升了 3.5 ~ 5.3 倍。PEI-TMC-QB/T/Q膜的渗透通量[图 8(b)]分别为 $12.56 L m^{-2} h^{-1} MPa^{-1}$, $10.89 L m^{-2} h^{-1} MPa^{-1}$, $7.52 L m^{-2} h^{-1} MPa^{-1}$,随着 QB、QT、QQ 单体羟基数量的逐渐增加,膜的交联度逐渐提高,促使膜孔径降低,导致膜渗透通量下降,但是均高于 PEI-TMC 膜($6.82 L m^{-2} h^{-1} MPa^{-1}$)。纳滤膜对混盐溶液中的离子截留如图 8(c)所示,PEI-TMC-QB/T/Q膜对 Mg^{2+} 的截留率均大于 94%,其中 PEI-TMC-QQ 膜的截留率最高,为 97.27%,但是由于其荷正电性过强(Zeta 电位较高),Donnan 效应显著,导致过多的 Li^+ 被排斥, Li^+ 跨膜传输阻力增大,膜对 Li^+ 截留率由负变正,因此 $S_{Li/Mg}$ 降低。这可能是由于 PEI-TMC-QQ 膜表面正电荷密度显著提升,根据 Donnan 效应, Cl^- 优先透过膜会

“拖拽” Li^+ 透过,导致负截留^[37]。此外,共存离子的竞争性传输行为也显著影响 Li^+ 的跨膜迁移^[38],在混盐体系中,不同阳离子的水合能差异显著影响 Li^+ 在膜孔处的脱水行为。总之,PEI-TMC-QQ 膜对 Li^+ 截留率由负变正的现象,是由于 PET-TMC-QQ 膜本身具有更高的荷正电性与更小的孔径尺寸,并且在截留过程中竞争离子阻碍作用,导致 PEI-TMC-QQ 膜对 Li^+ 产生较严重的截留。

为了进一步研究膜性能增强的机理,采用了简单的量子化学模拟进行计算。如图 9 所示。修饰前的膜网络含 PEI-C=O 片段,季铵单体修饰后,三种膜分别引入 QB-C=O、QT-C=O 和 QQ-C=O 三个链段,计算了这四个片段对水分子, Li^+ 和 Mg^{2+} 的排斥能,以从原子尺度研究单体改性使得膜性能增强的机理^[31]。结果如图 10 所示,水分子的所有四个片段的排斥能小于 0,这与理论情况一致。排斥能的顺序是 $PEI-C=O > QB-C=O > QT-C=O > QQ-C=O$,这表明改性后的膜亲水性更强,与水接触角测试的结果一致。亲水性的增加对水分子的通过更有利,因此

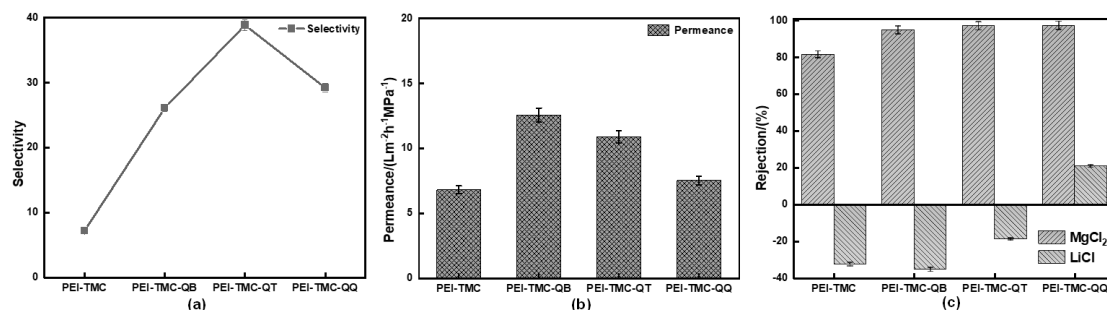


图8 PEI-TMC膜和PEI-TMC-QB/T/Q膜的(a) $S_{Li/Mg}$; (b) 渗透通量; (c) 对锂镁离子的截留率

Fig.8 (a) $S_{Li/Mg}$; (b) permeance; (c) rejection of Li^+ and Mg^{2+} of PEI-TMC membranes and PEI-TMC-QB/T/Q membranes

改性后的膜的渗透性得到了极大的改善。根据Donnan效应,四个链段对二价 Mg^{2+} 的排斥能都大于对单价 Li^+ 的排斥能。三种单体由于引入氨基,链段的正电性更高,因此它们对 Mg^{2+} 的排斥能均大于PEI-C=O链段,这是提高改性膜的 Li^+/Mg^{2+} 分离性能的关键原因。值得注意的是,DFT计算仅表征热力学层面的离子-膜表面静电相互作用,而实际纳滤截留行为还受离子脱溶剂化、尺寸筛分效应及离子竞争传输等动力学因素共同影响,但计算所得改性膜对 Mg^{2+} 排斥能的提升,从静电相互作用本质上揭示了改性膜实现 Li^+/Mg^{2+} 高效分离的核心机制,即

改性后膜对 Mg^{2+} 的静电排斥作用显著增强,进而更有效地抑制其跨膜传输。膜表面对锂镁混盐体系的相互作用如图11(a)所示,复合纳滤膜的荷正电特性与致密孔道结构强化了Donnan效应,实现了对 Mg^{2+} 的高效截留,其表面高亲水特性则有效提升了渗透通量。图11(b)对比了PEI-TMC-QB/T/Q膜与其他纳滤膜的锂镁分离性能,后者大多表面呈荷正电性。其中,PEI-TMC-QT膜锂镁分离因子高达38.85,显著优于多数对比膜,具有优异的锂镁分离能力。

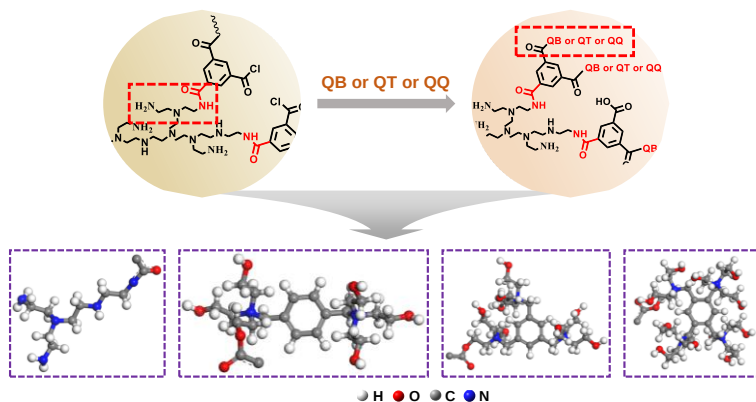


图9 膜中的不同链段

Fig 9 Different segments of the membrane

2.5 复合纳滤膜耐氯性能

在复杂的溶液环境中,纳滤膜的性能下降主要是由膜结垢和膜污染导致的,溶液中的Cl攻击聚酰胺层产生缺陷,从而降低锂镁分离性能^[39]。因此,耐氯性也是性能评价的重要指标之一。采用活性氯为1000 mg/L, pH = 7的NaClO溶液对PEI-TMC与PEI-TMC-QB/T/Q膜进行浸泡耐氯测试,浸泡时长为0 h, 5 h, 10 h, 20 h, 40 h, 60 h, 80 h, 100 h, 浸泡后的膜用去离子水充分洗涤后用错流装置进行分离性能测试。如图12(a)、(b)所示,经NaClO溶液浸泡

100 h后,PEI-TMC膜的 Mg^{2+} 截留率下降了81.03%,渗透通量由 $6.82 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ 增加到 $148.46 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$,随着浸泡时间的延长,对 Mg^{2+} 的截留率趋近为0,渗透通量继续增加。可见,经NaClO溶液浸泡后的聚酰胺网络已被破坏。这是因为-CONH-对于游离氯十分敏感,游离氯会攻击-NH-形成N-氯胺,而N-氯胺容易被分解,导致酰胺键断裂^[27],膜的性能变差。相较于PEI-TMC膜,不同浸泡时长下的PEI-TMC-QB/T/Q膜的性能仍较稳定,当浸泡时长为100 h时,PEI-TMC-QB/T/Q膜的 Mg^{2+} 的截留率分

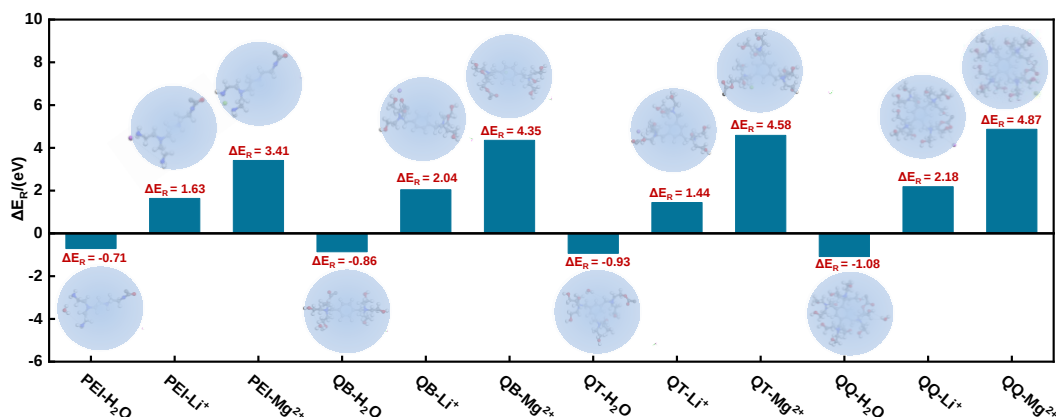


图10 PEI-C=O链段、QB-C=O链段、QT-C=O链段和QQ-C=O链段分别对水分子、Li⁺和Mg²⁺的排斥能模拟计算

Fig.10 Simulation results for the repulsive energies of the PEI-C=O, QB-C=O, QT-C=O and QQ-C=O segments towards water molecules, Li⁺ and Mg²⁺, respectively

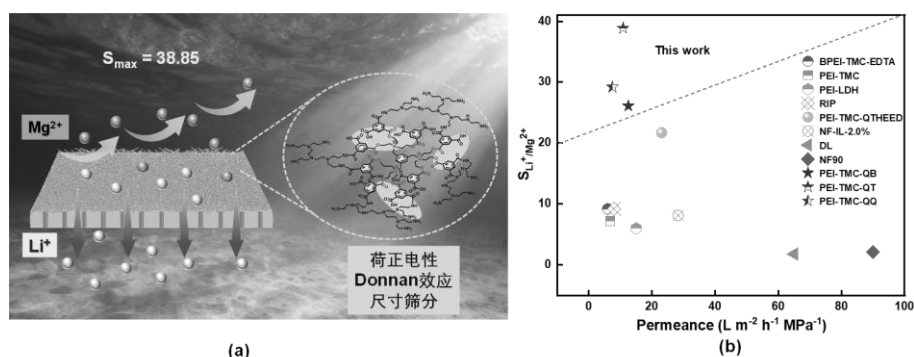


图11 (a)复合纳滤膜用于锂镁分离的机理图;(b) PEI-TMC-QB/T/Q膜与其他NF膜的分选性能比较

Fig.11 (a) Schematic diagram of composite nanofiltration membrane mechanism for lithium-magnesium separation; (b) Comparison of separation performance between PEI-TMC-QB/T/Q membrane and other NF membranes.

别为 74.68%, 83.55%, 85.64% (变化了 20.32%, 13.46%, 11.37%)。随着浸泡时间的延长,三种膜的渗透通量也逐渐增加,分别为 $41.46 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$, $27.67 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$, $21.68 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ 。相比于酰胺键,不含N的酯键不容易被活性氯攻击^[40]。

为了进一步证明改性膜的耐氯性,将浸泡前后的膜进行了 N 1s 谱分析。四种膜浸泡前的 N 1s 谱图如图 12(c)所示,在 399.4 eV 和 398.9 eV 处的两个拟合峰分别归因于 O=C-N 和 N-H,在 401.4 eV 处的 -N⁺拟合峰源自季铵基团。三种膜 -N⁺拟合峰占比均较大,分别为 33%, 41.79%, 51.76%, 其中 PEI-TMC-QQ 膜的 -N⁺拟合峰占比最大,这是因为 QQ 单体所含季铵基团数量最多,在 PA 网络上引入季铵基团的效率最高。经过耐氯性测试后四种膜的 N 1s 谱图如图 12(d)所示,与改性膜相比,PEI-TMC 膜未含有 O=C-N 拟合峰,表明膜网络中的聚酰胺层受到破坏。改性膜由于含有羟基保护层,O=C-N 拟合峰面积略有减小,这与耐氯性能测试结果保持一致。

因此,含有聚酯层的复合膜在高氯环境下能够有效保护复合纳滤膜,具有较好的耐氯性。

3 结论

本研究通过设计合成三种含不同季铵基团数量的全羟基季铵单体(QB、QT、QQ),采用表面改性策略制备强荷正电聚酯-聚酰胺复合纳滤膜,定量分析了季铵基团和羟基对聚酰胺膜的协同作用机制,系统揭示了单体结构与膜性能的构效关系。不同数目季铵基团的引入增强了膜表面的荷正电性,增强了对镁离子的静电排斥,同时酯键的引入提高了交联度,调控了膜孔径,通过孔径筛分对镁进行截留。基于静电排斥和孔径筛分,增大了锂镁分离因子,高电荷密度季铵单体的修饰增强了膜亲水性,从而提高了渗透通量。性能测试显示,膜对 Mg²⁺截留率随 MgCl₂ 浓度升高略有下降,但 PEI-TMC-QQ 膜凭借高亲水性和适宜孔径展现出最佳通量稳

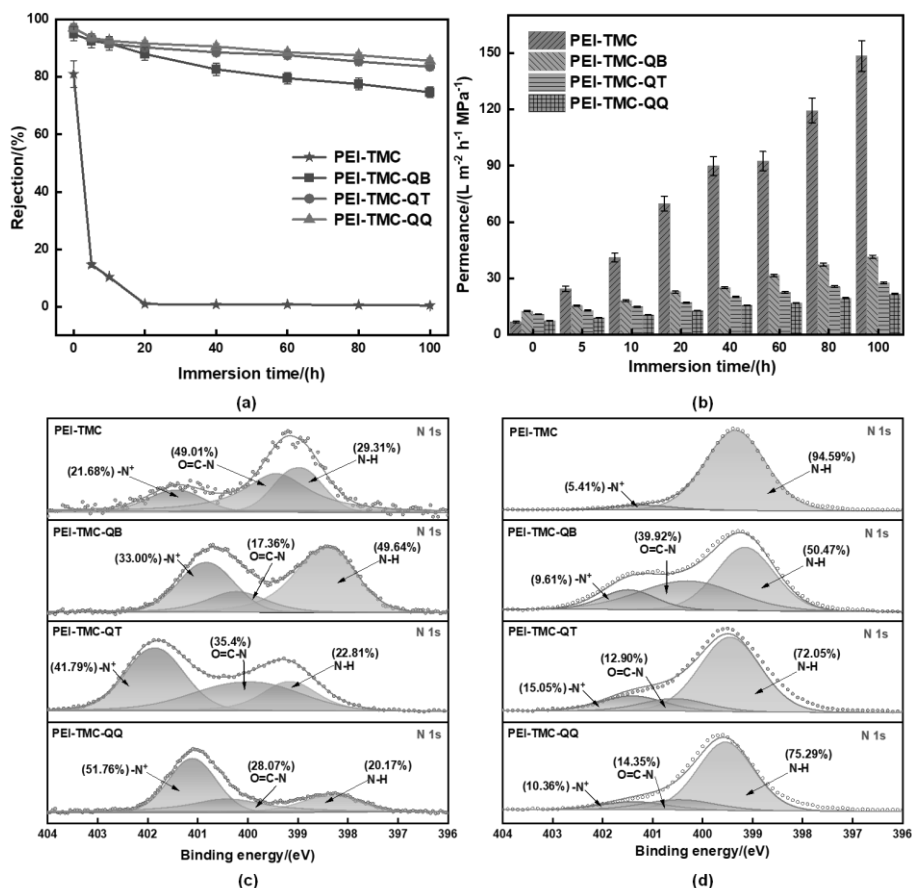


图12 PEI-TMC-QB/T/Q膜在NaClO溶液(1000 mg/L, pH = 7)中浸泡不同时间后的(a) Mg^{2+} 截留率及(b)渗透通量(测试溶液总浓度为2000 mg/L, $Mg^{2+}/Li^+ = 60$); (c)耐氯性浸泡前四种膜的N 1s谱图; (d)耐氯性测试后四种膜的N 1s谱图

Fig.12 (a) Mg^{2+} rejection and (b) permeance of PEI-TMC-QB/T/Q membranes after soaking in NaClO solution (1000 mg/L, pH = 7) for different times (total test solution concentration: 2000 mg/L, $Mg^{2+}/Li^+ = 60$); (c) N 1s spectra of the four membranes before chlorine resistance immersion; (d) N 1s spectra of the four membranes after chlorine resistance test

定性。在2000 mg/L总浓度、镁锂比为60的模拟盐水中, PEI-TMC-QT膜实现 Mg^{2+} 截留率96.92%、分离因子38.85及通量 $10.89 L m^{-2} h^{-1} MPa^{-1}$ 的综合最优性能,且三种膜均能将镁锂比降至3以下。聚酯-聚酰胺复合层的引入在膜的长期运行及水处理应用中具有巨大优势,酰胺键和酯键的化学协同作用,有效调节了膜的孔径和表面荷电性,提高了膜的锂镁分离性能。此外,酯键的引入增大了空间位阻,阻碍了游离氯对酰胺键的攻击,提升了膜的耐氯性,有利于膜在实际生产中的应用。膜的长期稳定性和耐氯性测试表明,改性膜对 Mg^{2+} 截留率保持85%以上,聚酯保护层显著提升膜在高氯环境下的稳定性,为盐湖提锂等实际应用提供了一种性能优异的新型荷电纳滤膜材料。

符号说明

- A ——有效膜面积, m^2
 $C_{i,f}, C_{i,p}$ ——分别表示进料溶液和渗透液中离子*i*的浓度, $g L^{-1}$
 d_s ——斯托克斯直径, nm
 ΔP ——操作压力, bar
 R ——膜对盐的截留率, %
 S ——膜的锂镁分离因子
 Δt ——时间, h
 V ——渗透量, L
- 下角标
i——代表 Mg^{2+}, Li^+
f——进料溶液
p——渗透液

参考文献

- [1] 苏彤, 郭敏, 刘忠, 等. 全球锂资源综合评述[J]. 盐湖研究, 2019, 27(3): 104–111.
 Su T, Guo M, Liu Z, et al. Comprehensive review of global lithium resources[J]. Journal of Salt Lake Research, 2019, 27(3): 104–111.

- [2] 付小方, 祝婷, 郝雪峰, 等. 全球锂矿资源勘探开发现状与供需分析[J]. 矿产勘查, 2025, **16**(1): 1-15.
Fu X F, Zhu T, Hao X F, et al. Global lithium mineral resource exploration, development, supply and demand analysis[J]. Mineral Exploration, 2025, **16**(1): 1-15.
- [3] 刘东帆, 孙淑英, 于建国. 盐湖卤水提锂技术研究与进展[J]. 化工学报, 2018, **69**(1): 141-155.
Liu D F, Sun S Y, Yu J G. Research and development on technique of lithium recovery from salt lake brine[J]. CIESC Journal, 2018, **69**(1): 141-155.
- [4] 鲁丹, 向昕辰, 耿艺方, 等. 面向盐湖提锂的聚酰胺纳滤膜设计策略[J]. 盐湖研究, 2025, **33**(1): 100-112.
Lu D, Xiang X C, Geng Y F, et al. Design strategy of polyamide nanofiltration membrane for lithium extraction from salt lake brines[J]. Journal of Salt Lake Research, 2025, **33**(1): 100-112.
- [5] 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): 481-503.
Jiang C X, Chen B L, Zhang D Y, et al. Progress in isolating lithium resources from China salt lake brine[J]. CIESC Journal, 2022, **73**(2): 481-503.
- [6] 吴雨茜, 唐元晖, 郭强, 等. 纳滤膜对硫酸型解吸液锂镁分离的实验研究与模拟[J]. 化工学报, 2024, **75**(12): 4563-4575.
Wu Y X, Tang Y H, Guo Q, et al. Experimental study and simulation on nanofiltration separation of lithium and magnesium from sulfate desorption solution[J]. CIESC Journal, 2024, **75**(12): 4563-4575.
- [7] 李燕, 王敏, 赵有璟, 等. 盐湖卤水锂资源提取技术及开发现状[J]. 盐湖研究, 2023, **31**(2): 71-80.
Li Y, Wang M, Zhao Y J, et al. Technology and development of lithium extraction from salt lake brine[J]. Journal of Salt Lake Research, 2023, **31**(2): 71-80.
- [8] 王琪, 赵有璟, 刘洋, 等. 高镁锂比盐湖镁锂分离与锂提取技术研究进展[J]. 化工学报, 2021, **72**(6): 2905-2921+3433.
Wang Q, Zhao Y J, Liu Y, et al. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine with high magnesium/lithium ratio[J]. CIESC Journal, 2021, **72**(6): 2905-2921+3433.
- [9] 孙燕, 马向东, 陈马超, 等. 面向高镁锂比盐湖提锂的荷正电复合纳滤膜构筑策略[J]. 复合材料学报, 2025, **42**(7): 3691-3704.
Sun Y, Ma X D, Chen M C, et al. Research progress of positively charged composite nanofiltration membrane for lithium extraction from high magnesium/lithium ratio salt lakes [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, **42**(7): 3691-3704.
- [10] Stolov M, Freger V. Degradation of polyamide membranes exposed to chlorine: an impedance spectroscopy study[J]. Environmental Science & Technology, 2019, **53**(5): 2618-2625.
- [11] Li Y F, You X D, Li R L, et al. Loosening ultrathin polyamide nanofilms through alkali hydrolysis for high-permeable nanofiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2021, **637**: 119623.
- [12] Shi X F, Tal G, Hankins N P, et al. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: a review [J]. Journal of Water Process Engineering, 2014, **1**: 121-138.
- [13] 詹润泽. 青海省察尔汗盐湖地下卤水化学演化规律及其机制研究[D]. 西安: 长安大学, 2022.
Zhan R Z. Study on chemical evolution law and mechanism of subsurface brine in qarhan salt lake of Qinghai Province[D]. Xi'an: Changan University, 2022.
- [14] 侯琴, 衣刚, 卢彦斌, 等. 一种耐氯性聚酰胺纳滤膜制备及耐氯性评价[J]. 膜科学与技术, 2023, **43**(4): 69-74.
Hou Q, Yi G, Lu Y B, et al. Preparation of a chlorine resistant polyamide nanofiltration membrane and its chlorine resistance evaluation[J]. Membrane Science and Technology, 2023, **43**(4): 69-74.
- [15] Zhang Y F, Fan Y R, Zhou G L, et al. Based on high cross-linked structure design to fabricate PEI-based nanofiltration membranes for Mg^{2+}/Li^{+} separation[J]. Journal of Membrane Science, 2024, **693**: 122351.
- [16] Wang J Y, Xu Y, Zhang Q, et al. Effect of quaternary ammonium salt structures on Mg^{2+}/Li^{+} separation performance of modified membranes[J]. Desalination, 2025, **601**: 118532.
- [17] Wu H H, Lin Y K, Feng W Y, et al. A novel nanofiltration membrane with [MimAP][Tf₂N] ionic liquid for utilization of lithium from brines with high Mg^{2+}/Li^{+} ratio[J]. Journal of Membrane Science, 2020, **603**: 117997.
- [18] Rezaei J, Vatanpour V, Shokrabi A, et al. Preparation of novel carboxylated thin-film composite polyamide-polyester nanofiltration membranes with enhanced antifouling property and water flux[J]. Reactive and Functional Polymers, 2018, **131**: 123-133.
- [19] Wang X L, Han S R, Xue Y X, et al. Fabrication of anti-fouling polyester nanofiltration membrane for dye desalination[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, **57**: 104682.
- [20] Zhang R J, Yu S L, Shi W X, et al. A novel polyesteramide thin film composite nanofiltration membrane prepared by interfacial polymerization of serinol and trimesoyl chloride (TMC) catalyzed by 4-dimethylaminopyridine (DMAP) [J]. Journal of Membrane Science, 2017, **542**: 68-80.
- [21] Wu H W, Liu Y Y, Zhang H F, et al. Rapid construction of cyclodextrin polyester layer on polyamide for preparing highly permeable reverse osmosis membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2022, **660**: 120862.
- [22] Li J P, Peng H W, Liu K K, et al. Polyester nanofiltration membranes for efficient cations separation[J]. Advanced Materials, 2024, **36**(9): 2309406.
- [23] Luo H, Peng H W, Zhao Q. High flux Mg^{2+}/Li^{+} nanofiltration membranes prepared by surface modification of polyethylenimine thin film composite membranes[J]. Applied Surface Science, 2022, **579**: 152161.
- [24] Dechadilok P, Deen W. M. Hindrance factors for diffusion and convection in pores[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, **45**(21): 6953-6959.
- [25] Liu Y L, Zhu J Y, Zheng J F, et al. A facile and scalable fabrication procedure for thin-film composite membranes: integration of phase inversion and interfacial polymerization[J]. Environmental Science & Technology, 2020, **54**(3): 1946-1954.
- [26] Liang Y Z, Zhu Y Z, Liu C, et al. Polyamide nanofiltration membrane with highly uniform sub-nanometre pores for sub-1 Å precision separation[J]. Nature Communications, 2020, **11**: 2015.
- [27] Soyekwo F, Liu C K, Mao X, et al. Poly(bis(1-methylpiperazin-1-ium-amide) nanofilm composite membrane with nanochannel-enabled microporous structure and enhanced steric hindrance for magnesium/lithium separation[J]. Advanced Functional Materials, 2025, **35**(2): 2412463.

- [28] Li C, Li G S, Qiu F X, et al. Amine-Appended 3D metal organic framework with tailored Energy-Matching effect for breakthrough gallium capture[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **378**: 134821.
- [29] Peng H W, Zhao Q. A nano-heterogeneous membrane for efficient separation of lithium from high magnesium/lithium ratio brine[J]. Advanced Functional Materials, 2021, **31**(14): 2009430.
- [30] Xu S J, Li F, Su B W, et al. Novel graphene quantum dots (GQDs)-incorporated thin film composite (TFC) membranes for forward osmosis (FO) desalination[J]. Desalination, 2019, **451**: 219-230.
- [31] Luo X W, Wang Y, Guo Y L, et al. Cleanable natural-sugar-alcohol-based polyester membrane for highly efficient molecular separation[J]. Resources, Conservation and Recycling, 2023, **198**: 107149.
- [32] Fan Y R, Tian H J, Wang K P, et al. High positively charged composite nanofiltration membranes modified by a novel bis-quaternary ammonium monomer for Li^+ extraction from high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio salt lakes[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **358**: 130276.
- [33] Tan Z, Chen S F, Peng X S, et al. Polyamide membranes with nanoscale Turing structures for water purification[J]. Science, 2018, **360**(6388): 518-521.
- [34] Dou P J, Liu L H, Sun Q, et al. Turing membranes regulated by intermolecular hydrogen bonding for molecular sieving[J]. ACS Nano, 2025, **19**(24): 22442-22453.
- [35] 高峰. 磺化聚醚砜/聚酰胺复合纳滤膜的制备与性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2023.
- Gao F. Preparation and performance research of sulfonated polyether sulfone/polyamide composite nanofiltration membranes [D]. Chengdu: Sichuan University, 2023.
- [36] Xu Y, Peng H W, Luo H, et al. High performance $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ separation membranes modified by a bis-quaternary ammonium salt[J]. Desalination, 2022, **526**: 115519.
- [37] Hubach T, Pillath M, Knaup C, et al. Li^+ separation from multi-ionic mixtures by nanofiltration membranes: experiments and modeling[J]. Modelling, 2023, **4**(3): 408-425.
- [38] Liu, L L, Lin, S H, Xu, X Y, et al. Preference of negatively charged membranes in magnesium and lithium separation by nanofiltration[J]. Nature Communications, 2025, **16**(1): 5731.
- [39] 朱勤燕, 李新冬, 包罗, 等. 聚酰胺膜耐氯改性及氯化修复研究进展[J]. 中国环境科学, 2025, **45**(1): 113-123.
- Zhu Q Y, Li X D, Bao L, et al. Advances of chlorine-resistant modification and chlorination remediation of polyamide membrane [J]. China Environmental Science, 2025, **45**(1): 113-123.
- [40] Zhang Z Y, Fan K M, Liu Y L, et al. A review on polyester and polyester-amide thin film composite nanofiltration membranes: Synthesis, characteristics and applications[J]. Science of the Total Environment, 2023, **858**: 159922.