

# SPS/LMO/CNT 膜的构筑及其电驱动锂离子的分离性能研究

任宏伟<sup>1</sup>, 武晓岗<sup>2</sup>, 王洁<sup>3</sup>, 杜晓<sup>4</sup>, 郝晓刚<sup>4</sup>

(1. 山西能源学院 能源化学与材料工程系, 山西 晋中 030600; 2. 潍柴动力股份有限公司 内燃机与动力系统国家重点实验室, 山东 潍坊 261061; 3. 山西工程科技职业大学 汽车工程学院, 山西 晋中 030619; 4. 太原理工大学 化学与化工学院, 山西 太原 030024)

**摘要:** 高镁锂比盐湖卤水的锂离子( $\text{Li}^+$ )高效选择性分离, 是我国盐湖提锂产业发展亟待解决的关键问题。电控离子渗透(ESIP)技术通过整合离子选择性识别与连续渗透传输机理, 为 $\text{Li}^+$ 高效连续选择性分离提供了有效途径。针对锰酸锂(LMO)本征导电性不足、成膜性能差的问题, 以磺化聚苯乙烯(SPS)为黏结基质、碳纳米管(CNT)为导电骨架和LMO为锂选择性识别单元, 设计制备了SPS/LMO/CNT三元复合膜电极, 并将其应用于ESIP系统中, 系统探究了膜的电化学反应机制及其对 $\text{Li}^+$ 的分离性能。结果表明, SPS/LMO/CNT膜不仅呈现出双电层电容与赝电容协同响应行为, 还可实现 $\text{Li}^+$ 的可逆脱嵌。最优LMO负载量(400 mg)下, SPS/LMO/CNT膜对 $\text{Li}^+$ 的去除率可达67.86%。在 $\text{Li}^+$ 和镁离子共存体系中, SPS/LMO/CNT膜对 $\text{Li}^+$ 的选择性可达20以上, 展现出优异的 $\text{Li}^+$ 选择性识别与迁移能力。同时, SPS、LMO和CNT相互作用形成的致密交联网络结构赋予了膜良好的循环稳定性, 可实现连续5次 $\text{Li}^+$ 分离循环。

**关键词:** 锂离子; 电控离子渗透; SPS/LMO/CNT; 选择性分离

中图分类号: TQ150.9

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(XXXX)XX-001-10

## Construction of SPS/LMO/CNT membrane and its electro-driven separation performance for lithium ions

REN Hongwei<sup>1</sup>, WU Xiaogang<sup>2</sup>, WANG Jie<sup>3</sup>, DU Xiao<sup>4</sup>, HAO Xiaogang<sup>4</sup>

(1. Department of Energy Chemistry and Materials Engineering, Shanxi Institute of Energy, Jinzhong 030600, Shanxi, China; 2. State Key Laboratory of Engine and Powertrain System, Weichai Power Co., Ltd., Weifang 261061, Shandong, China; 3. College of Automotive Engineering, Shanxi Vocational University of Engineering Science and Technology, Jinzhong 030619, Shanxi, China; 4. College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

**Abstract:** The efficient selective separation of lithium ions ( $\text{Li}^+$ ) from high-magnesium-lithium ratio salt lake brine is a key issue that urgently needs to be addressed in the development of the salt lake lithium extraction industry in China. Electrochemically switched ion permselectivity (ESIP) technology, by integrating ion selective recognition and continuous permeation transport mechanisms, provides an effective approach for the efficient, continuous and selective separation of  $\text{Li}^+$ . To address the inherent insufficient conductivity and poor film-forming performance of lithium manganese oxide (LMO), a SPS/LMO/CNT ternary composite membrane electrode was designed and prepared using sulfonated polystyrene (SPS) as the binding matrix, carbon nanotubes (CNT) as the conductive framework, and LMO as the  $\text{Li}^+$  selective recognition unit. The membrane electrode was applied in an ESIP system to systematically investigate its electrochemical response mechanism and  $\text{Li}^+$  separation performance. The results demonstrate that the SPS/LMO/CNT membrane not only exhibits a synergistic response behavior of electric double-layer capacitance and pseudocapacitance, but also enables reversible deintercalation and intercalation of  $\text{Li}^+$ . Under the optimal LMO loading amount (400 mg), the  $\text{Li}^+$  removal rate of the SPS/LMO/CNT membrane reaches 67.86%. In the coexisting system of  $\text{Li}^+$  and magnesium ions, the  $\text{Li}^+$  selectivity of the SPS/LMO/CNT membrane is higher than 20, demonstrating excellent  $\text{Li}^+$  selective recognition and migration capabilities. Meanwhile, the dense cross-linked network structure formed by the interactions among SPS, LMO and CNT endows the membrane with good cycling stability, enabling five consecutive  $\text{Li}^+$  separation cycles.

**Keywords:** lithium ion; electrochemically switched ion permselectivity; SPS/LMO/CNT; selective separation

收稿日期: 2026-03-17; 修回日期: 2026-05-04。

基金项目: 山西省高等学校科技创新项目(2024L421); 山西省基础研究计划(自由探索类)项目(202403021222350)。

第一作者: 任宏伟(1992—), 博士, 讲师, 研究方向为电化学, E-mail: renhongwei\_sie@163.com。

通信作者: 王洁(1995—), 博士, 讲师, 研究方向为电化学, E-mail: wangjie49@sxgkd.edu.cn;

郝晓刚(1967—), 博士, 教授, 研究方向为电化学膜分离, E-mail: xghao@tyut.edu.cn。

在全球能源转型与“双碳”战略深度推进的背景下,锂资源作为新能源汽车动力电池、大规模储能系统的核心基础材料,其战略重要性日益凸显<sup>[1-3]</sup>。盐湖提锂凭借资源储量丰富、环境影响可控等优势,成为保障我国锂资源自主可控的核心路径。但国内多数盐湖普遍存在高镁锂比特征,镁锂质量比普遍介于40:1~120:1,高效选择性提锂技术的突破是破解我国盐湖资源开发困境、实现资源与产业协同发展的关键<sup>[4-8]</sup>。电控离子交换(ESIX)技术提锂选择性高、清洁低耗,可显著提升高镁锂比盐湖卤水中的提锂精度<sup>[9-12]</sup>。然而,ESIX过程完全依赖电场切换实现,无法实现连续运行,这直接影响了提锂效率,难以满足盐湖提锂工业化连续稳定运行的需求,成为制约该技术大规模推广的关键瓶颈<sup>[13-16]</sup>。

电控离子渗透(ESIP)技术融合了ESIX技术的高选择性与电渗析技术的连续传质优势,无需电场切换,通过构建“电活性组分-导电网络-离子传输通道”一体化膜结构,在恒定电场下即可实现离子连续识别、迁移与分离,从根本上解决了ESIX间歇操作的瓶颈<sup>[17-19]</sup>。目前,ESIP技术已成功应用于多种阳离子的选择性分离体系。例如,ZHANG等<sup>[20]</sup>构建了FeHCF-PPy/PSS膜,将其应用于ESIP分离系统中,实现了对Ca<sup>2+</sup>与Mg<sup>2+</sup>的高效选择性分离,为水软化等相关领域提供了新的技术路径。高凤凤等<sup>[21]</sup>则通过制备BPEI-CQD/PPy/PSS膜,借助ESIP技术的独特优势,实现了对Cu<sup>2+</sup>的高选择性分离,为含铜废水处理及资源回收提供了重要参考。由此可见,ESIP技术完善的技术原理与丰富的膜制备经验,为其拓展至Li<sup>+</sup>选择性分离领域提供了坚实的理论基础与可行的技术支撑。

电活性膜作为ESIP技术的核心功能单元,其结构与性能优化直接决定了离子分离效率、选择性和长期稳定性。锰酸锂(LMO)作为典型的锂离子筛材料,具有独特的三维隧道式晶体结构,晶格中存在专属的Li<sup>+</sup>迁移通道,能够实现Li<sup>+</sup>的特异性选择识别,是构建Li<sup>+</sup>选择性分离膜的理想电活性组分<sup>[22-23]</sup>。但是,在实际应用过程中,LMO本征导电性不足、成膜性能较差,将其作为电活性膜组使用时,需进一步提升膜材料的导电能力、离子传输效率、结构稳定性及成膜性。

基于上述设计理念,本研究提出以LMO为Li<sup>+</sup>识别单元,CNT为导电网络与支撑骨架,磺化聚苯乙烯(SPS)为离子交换介质与黏结剂的复合体系。

通过复合改性策略制备Li<sup>+</sup>选择性ESIP膜,三者协同构建兼具高选择性、高传导性与良好稳定性的三维多孔膜结构。SPS的磺酸基团赋予离子交换功能与界面黏结作用,CNT三维网络促进电子传递与离子迁移,LMO提供特异性Li<sup>+</sup>识别位点。将该膜组装于ESIP系统,重点探究LMO负载量对膜分离性能的调控规律,系统对比分析CNT、SPS/CNT、SPS/LMO/CNT膜对Li<sup>+</sup>与共存干扰离子(如Mg<sup>2+</sup>)的透过性、选择性及循环稳定性。以上研究旨在为盐湖卤水体系中Li<sup>+</sup>的高效、连续、低耗回收提供新型技术路径,推动ESIP技术在锂资源提取领域的工业化应用。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

碳纳米管(CNT),分析纯,阿拉丁试剂(中国)有限公司;纳米纤维素(CNF),分析纯,中山纳纤丝新材料有限公司提供;聚苯乙烯(PS),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;LMO,分析纯,山东新杰能锂电有限公司;氯化镁(MgCl<sub>2</sub>)、氯化锂(LiCl)和硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;1,2-二氯乙烷(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>),分析纯,天津市北辰方正试剂厂。实验过程中所需溶液均以超纯水为溶剂进行配制。

### 1.2 复合膜的制备

本研究采用复合共混工艺制备SPS/CNT膜和SPS/LMO/CNT膜。其中,SPS为磺化聚苯乙烯,其以PS颗粒为原料,经C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>溶胀、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>低温磺化自制得到。

LMO/CNT膜的制备:将0.050 g CNT分散于超纯水中,随后加入5 mL 0.2%(质量分数,下同)CNF溶液超声30 min,再投加400 mg LMO粉体,混合体系经抽滤成膜工艺得到LMO/CNT复合膜。

SPS/CNT膜的制备:称取0.050 g CNT,加入5 mL 0.2%CNF溶液,超声30 min,真空抽滤成膜并晾干;浸入10% SPS水溶液浸泡12 h,30 °C下干燥,即得SPS/CNT膜。

SPS/LMO/CNT膜的制备:首先,称取0.050 g CNT粉体,加入5 mL 0.2%的CNF溶液,超声处理30 min。为明确LMO含量对膜分离性能的调控规律,分别向上述分散体系中添加100、200、300及400 mg的LMO粉体,继续磁力搅拌60 min使固液体系充分混合,经真空抽滤成膜后于通风环境中自然晾干,制得系列LMO/CNT复合前驱体膜。其中,

真空抽滤采用水系混合纤维素滤膜,滤膜孔径为0.22  $\mu\text{m}$ ,有效过滤直径为50 mm。进一步通过10% SPS水溶液浸渍改性,将上述制备的LMO/CNT复合前驱体膜分别浸入该溶液中,室温下浸泡12 h,确保SPS聚合物充分渗透至膜的多孔结构内部,并与膜基质稳固结合。浸泡完成后取出膜,用洁净滤纸吸除表面残留的多余溶液,最后将其放入30  $^{\circ}\text{C}$ 恒温干燥箱中干燥,最终获得不同LMO含量的SPS/LMO/CNT膜。

### 1.3 膜的表征

采用JSM-6510LV型场发射扫描电镜(日本JEOL公司)测试不同膜的表层微观形貌及截面结构特征。测试前所有样品经干燥、表面喷金导电预处理,在低真空模式下观察,系统分析膜表面组分相容特性与内部网络结构完整度。

采用Smart Lab型X射线衍射仪(日本Rigaku公司)测试样品晶体结构。测试范围为 $2\theta = 5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ ,扫描速率为5 ( $^{\circ}$ )/min,测试前样品充分烘干并平整放置,减少基线干扰。

采用Nicolet-6700型傅里叶变换红外光谱仪(美国Thermo Fisher Scientific公司)测试膜表面官能团。测试前样品经充分干燥研磨,采用KBr压片法制备试样,测试波数范围为4000~400  $\text{cm}^{-1}$ ,用以表征样品各组分之间的复合作用机制。

采用SL200B型接触角测量仪(中国上海梭伦信息科技有限公司)测试膜表面静态水接触角。测试环境为室温、恒温恒湿条件,每次滴加去离子水液滴体积统一控制为5  $\mu\text{L}$ ,每组样品随机选取3处不同位置重复测试,取平均值定量评价膜表面亲水润湿性能。

采用Hysitron TI980型纳米压痕仪(德国Bruker公司)测试膜表面硬度。测试在室温常压环境下进行,测试前将膜样品裁剪为1 cm  $\times$  1 cm规格并平整固定。

所有电化学性能测试均在三电极体系下完成,采用美国普林斯顿VMP3型多通道电化学工作站开展测试(美国Ametek公司)。全程保持室温恒定环境,稳定设置测试参数,保证电化学数据的准确性与重复性。

采用TAS-990型原子吸收光谱仪(中国北京普析通用仪器有限责任公司)对不同反应阶段原料液及接收液中的 $\text{Li}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度(质量浓度,下同)进行定量测试。测试前溶液经离心、稀释、过滤预处理,结合标准曲线法定量计算离子浓度,精准评价SPS/LMO/CNT膜对 $\text{Li}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 的选择性分离能力

与离子迁移效率。

### 1.4 膜的电化学性能测试

SPS/LMO/CNT膜的氧化还原特性在室温下通过电化学循环伏安(CV)测试进行表征,采用三电极体系。以铂片(Pt)电极为对电极,所制备的膜材料为工作电极,Ag/AgCl电极为参比电极,扫描速率为50 mV/s,电压窗口为0.3~1.0 V,电解液为0.1 mol/L LiCl溶液。为明确 $\text{Li}^+$ 在ESIP过程中的迁移规律,在ESIP系统中从通电时刻开始计时,每隔1 h在原料液和接收液中同步采集样品溶液,测定样品中 $\text{Li}^+$ 的浓度,进而明确 $\text{Li}^+$ 在膜中的迁移速率、迁移量及平衡时间,评估SPS/LMO/CNT膜对 $\text{Li}^+$ 的选择迁移性。在膜的稳定性测试中,设定 $\text{Li}^+$ 初始浓度为200 mg/L,单次测试运行时长为5 h,检测5 h后溶液中 $\text{Li}^+$ 的浓度。通过对比测试前后 $\text{Li}^+$ 浓度变化规律,系统评价分离膜在长期连续运行工况下的渗透稳定性。其中,离子浓度测试每个时间点平行采样3次,取平均值(相对误差 $\leq 3.5\%$ )作为该时刻的 $\text{Li}^+$ 浓度数据。

### 1.5 $\text{Li}^+$ 的分离装置

ESIP过程中, $\text{Li}^+$ 在SPS/LMO/CNT膜电极中的置入与释放行为见图1。

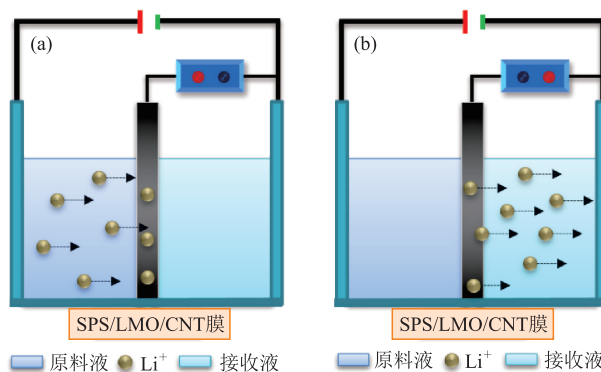


图1  $\text{Li}^+$ 在SPS/LMO/CNT膜电极中的置入(a)与释放(b)行为示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of  $\text{Li}^+$  insertion (a) and release (b) behaviors in SPS/LMO/CNT membrane electrode

该双室渗透装置中, $\text{Li}^+$ 的定向分离过程由槽电压与脉冲电位的协同调控共同驱动。槽电压提供恒定电场驱动力,促使原料液侧的 $\text{Li}^+$ 向膜电极定向迁移;而施加于SPS/LMO/CNT膜电极的脉冲电位则通过改变电极界面电荷状态,实现 $\text{Li}^+$ 在膜内的可逆置入与受控释放。当施加低电位时(图1(a)),膜电极表面形成的界面双电层与电极材料的活性位点协同作用,吸引并捕获原料液中的 $\text{Li}^+$ ,使其定

向迁移并富集于膜电极内部;当切换至高电位时(图1(b)),电极界面电荷状态反转,膜内富集的Li<sup>+</sup>在电场斥力与槽电压驱动的双重作用下,被快速释放至接收液侧,从而完成Li<sup>+</sup>的连续选择性分离过程。

## 2 结果与讨论

### 2.1 膜的物理化学性质分析

#### 2.1.1 形貌及结构

SPS填充改性前后LMO/CNT膜的SEM照片见图2。由图2(a)可知,LMO颗粒被CNT形成的三维网络结构紧密缠绕,构建出CNT网络-LMO活性颗粒复合基质体系。这种结构不仅能够构筑连续稳定的电子传输通路,还可加速CNT表面的电子转移至LMO活性位点,显著提升膜的电子传导效率与电化学响应速率<sup>[24-25]</sup>。LMO/CNT膜SEM照片(图2(a))显示膜表面存在明显的微裂纹及局部结构缺陷,经SPS填充改性后(图2(b)),SPS均匀覆盖于膜表面形成一层致密的连续包覆层。这表明引入SPS后,膜表面呈现平整致密的微观形貌,无明显裂纹及结构缺陷。为揭示引入SPS后膜的内部结构特征,对其断面进行了SEM表征。由图2(c)可知,SPS/LMO/CNT膜的厚度约为226.4 μm。由图2(d)可知,部分SPS聚合物成功渗透至膜内部的孔隙结构中,形成连续贯通的三维网络骨架。这一结果表明,SPS不仅能够改善成膜性能,还能有效填充膜内部的空隙与结构缺陷,为离子传输提供连续畅通的通道。

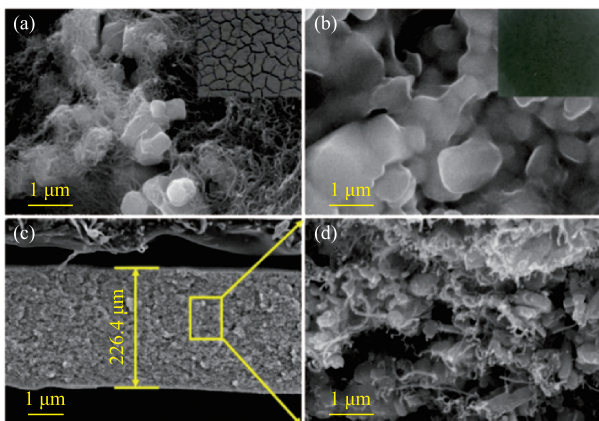


图2 LMO/CNT膜表面(a)、SPS/LMO/CNT膜表面(b)和断面(c)、(d)的SEM照片

Fig. 2 SEM images of surface of LMO/CNT membrane (a), surface of SPS/LMO/CNT membrane (b) and cross-section of SPS/LMO/CNT membrane ((c), (d))

LMO的XRD谱图见图3。由图3可知,LMO呈现尖锐且对称的特征衍射峰,对应于LMO的标准卡片PDF#35—0782。其中,位于 $2\theta=18.5^\circ$ 、 $36.2^\circ$ 、 $44.0^\circ$ 、 $64.5^\circ$ 和 $77.5^\circ$ 主要衍射峰分别对应晶体结构的(111)、(311)、(400)、(440)和(531)晶面,且未检测到任何明显的杂质相衍射峰,证实了LMO粉体具有极高的化学纯度。同时,XRD谱图中特征衍射峰无明显峰宽化现象,表明LMO晶体具有优异的结晶完整性,晶格排列规整有序,未出现显著的晶格缺陷。进一步结合标准卡片的晶体学参数分析可知,该LMO样品的晶体结构严格遵循Fd3m空间群的尖晶石型立方晶体构型,其典型的三维开放晶格结构为Li<sup>+</sup>在晶体内部的快速脱嵌与长程迁移提供了传输通道<sup>[26]</sup>。

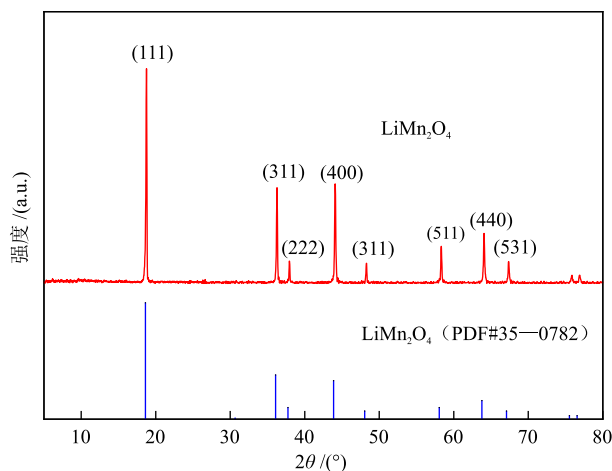


图3 LMO的XRD谱图

Fig. 3 XRD pattern of LMO

为揭示SPS、LMO与CNT之间的界面相互作用机制,对LMO、CNT和SPS/LMO/CNT膜进行了FT-IR表征,结果见图4。纯LMO在 $600\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 处出现的特征吸收峰对应Mn(IV)—O键与Mn(III)—O键的非对称伸缩振动。纯CNT的谱图中,在 $1696\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于CNT羧基中C=O的伸缩振动, $1551\text{ cm}^{-1}$ 和 $1402\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于碳纳米管骨架中C—C的伸缩振动。相较于单一组分,SPS/LMO/CNT膜的红外光谱呈现出显著的特征峰协同变化。在 $3500\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 的羟基(—OH)伸缩振动区域,纯LMO与CNT仅表现出极弱的游离羟基吸收信号,而SPS/LMO/CNT膜在该区域出现了显著强化的吸收峰。此外,SPS/LMO/CNT膜在 $1156\text{ cm}^{-1}$ 与 $1219\text{ cm}^{-1}$ 处出现了磺酸基团的特征吸收峰,直接证明SPS成功掺杂进入复合体系,即SPS与CNT、LMO之间并非单纯的物理接触,而是形成了键合作用。

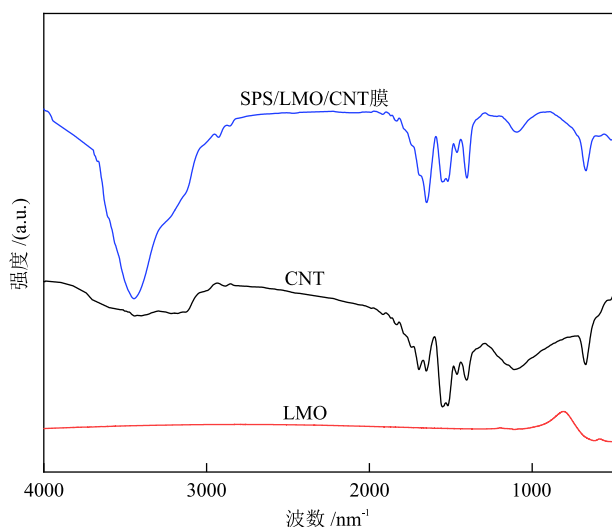


图4 LMO、CNT和SPS/LMO/CNT膜的FT-IR谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of LMO, CNT and SPS/LMO/CNT membrane

### 2.1.2 亲水性

测试了3种膜的接触角,结果见图5。由图5(a)可知,LMO具有优异的亲水特性( $26.6^\circ$ ),这源于LMO中 $\text{Li}^+$ 的高电正性及表面羟基( $-\text{OH}$ )的强极性特征。由图5(b)可知,LMO/CNT呈现超亲水性,这主要归因于CNT分子链表面大量的强亲水性 $-\text{OH}$ 。然而,过度的超亲水特性易引发膜的过度溶胀,导致膜内部多孔结构发生坍塌,进而降低膜的水稳定性。经SPS改性后(图5(c)),SPS/LMO/CNT转变为弱亲水特性( $84.92^\circ$ ),这主要是因为SPS中既含有亲水性的磺酸基团( $-\text{SO}_3^-$ ),又兼具疏水性的苯环共轭结构。SPS分子链的疏水基团可构建界面疏水屏障,抑制水分子过度渗透,有效降低膜的溶胀率,维持膜三维结构的完整性与稳定性,保障了 $\text{Li}^+$ 在膜内传输通道中的有效迁移效率。

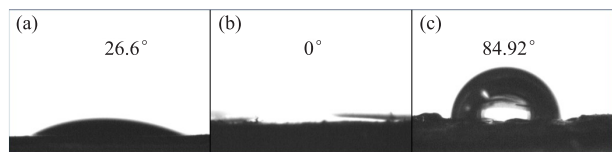


图5 LMO (a)、LMO/CNT (b)和SPS/LMO/CNT (c)膜的接触角

Fig. 5 Contact angles of LMO (a), LMO/CNT (b) and SPS/LMO/CNT (c) membranes

### 2.1.3 电化学性能

采用CV测试评估了三种膜的电化学行为,结果见图6。由图6可知,CNT及SPS/CNT膜的CV曲线呈现近似矩形对称的特征,这表明该类膜的电化学响应主要源于CNT三维导电网络形成的双电层电容的充放电过程。而引入SPS后,致密均一的三

维网络骨架(图2(d))使膜的CV过程呈现出双电层电容与赝电容协同耦合的复合型电化学响应。SPS/LMO/CNT膜在电势窗口(0.3~1.0 V)内的两个微弱氧化峰,分别对应LMO晶格中 $\text{Li}^+$ 的两步脱附过程,并伴随着 $\text{Mn}^{3+}$ 向 $\text{Mn}^{4+}$ 的氧化价态转变;与之相对应的一个微弱与一个相对显著的还原峰,分别代表 $\text{Li}^+$ 在LMO尖晶石晶格中8a四面体间隙与16d八面体间隙的两步嵌入过程,此时 $\text{Mn}^{4+}$ 被还原为 $\text{Mn}^{3+}$ [27]。上述氧化还原峰证实了LMO在膜中实现了电化学活性的高效发挥,通过 $\text{Li}^+$ 在晶格中的可逆脱嵌过程与Mn元素的价态循环( $\text{Mn}^{3+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{4+}$ ),为ESIP膜的 $\text{Li}^+$ 选择性传输提供了保障。

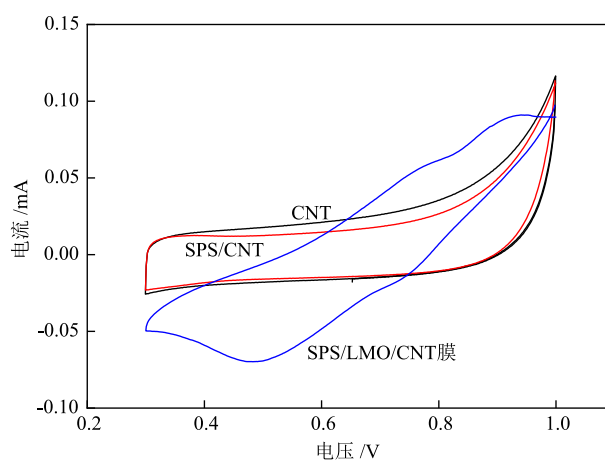


图6 CNT、SPS/CNT和SPS/LMO/CNT膜的CV曲线

Fig. 6 CV curves of CNT, SPS/CNT and SPS/LMO/CNT membranes

## 2.2 膜的 $\text{Li}^+$ 分离性能分析

### 2.2.1 不同LMO负载量下SPS/LMO/CNT膜对 $\text{Li}^+$ 的透过性能

为探究LMO负载量对材料复合性能的影响,系统测试了不同LMO负载量(100 mg、200 mg、300 mg和400 mg)下SPS/LMO/CNT膜的机械性能与 $\text{Li}^+$ 分离性能。机械性能测试结果(表1)表明,随着LMO负载量增大,膜的硬度呈现逐步提升的趋势。当负载量分别为100 mg、200 mg、300 mg和400 mg时,膜硬度依次达到16.4 MPa、18.5 MPa、19.7 MPa和20.3 MPa。这一现象主要归因于LMO颗粒与SPS/CNT复合基质之间的界面相互作用随负载量增大而显著增强,促使膜内部形成更为致密、稳固的三维交织网络结构,从而提升了膜的力学支撑能力。

不同LMO负载量下SPS/LMO/CNT膜对 $\text{Li}^+$ 的透过性能测试结果见图7。其中,不同LMO负载量下原料液中 $\text{Li}^+$ 的浓度见图7(a)和图7(b),对应接收

液中 $\text{Li}^+$ 的浓度见图7(c)和7(d)。由图7(a)可知,当LMO的含量为100 mg、200 mg、300 mg和400 mg时,对应的 $\text{Li}^+$ 去除率分别为56.37%、56.58%、63.03%和67.86%。由图7(c)可知,接收液中 $\text{Li}^+$ 的浓度分别为99.87 mg/L、121.72 mg/L、127.24 mg/L和143.58 mg/L。这表明原料液中被去除的 $\text{Li}^+$ 几乎全部迁移至接收液中,未出现明显的 $\text{Li}^+$ 截留或界面吸附损失,证实了SPS/LMO/CNT膜高效的 $\text{Li}^+$ 定向传输能力。由图7(a)和图7(b)可知,随着LMO负载量的增大,原料液中 $\text{Li}^+$ 的去除率及接收液中 $\text{Li}^+$ 的提取率均呈现上升的趋势。然而,随着LMO负载量的增大,接收液中 $\text{Li}^+$ 浓度的增量呈现明显放缓(图7(d))。这是由于过量LMO易导致颗粒团聚,破

坏连续贯通网络骨架(图2(d)),造成传输通道堵塞,从而增大传质阻力。基于上述系统分析,LMO负载量为400 mg的SPS/LMO/CNT膜表现出最优的综合性能。因此,后续开展的SPS/LMO/CNT膜透过性能、选择性及长期循环稳定性等测试,均以该负载量下制备的SPS/LMO/CNT膜作为基准样品。

表1 不同LMO负载量下SPS/LMO/CNT膜的硬度

Table 1 Hardnesses of SPS/LMO/CNT membranes at different LMO loading amounts

LMO 负载量 /mg	硬度 /MPa
100	16.4
200	18.5
300	19.7
400	20.3

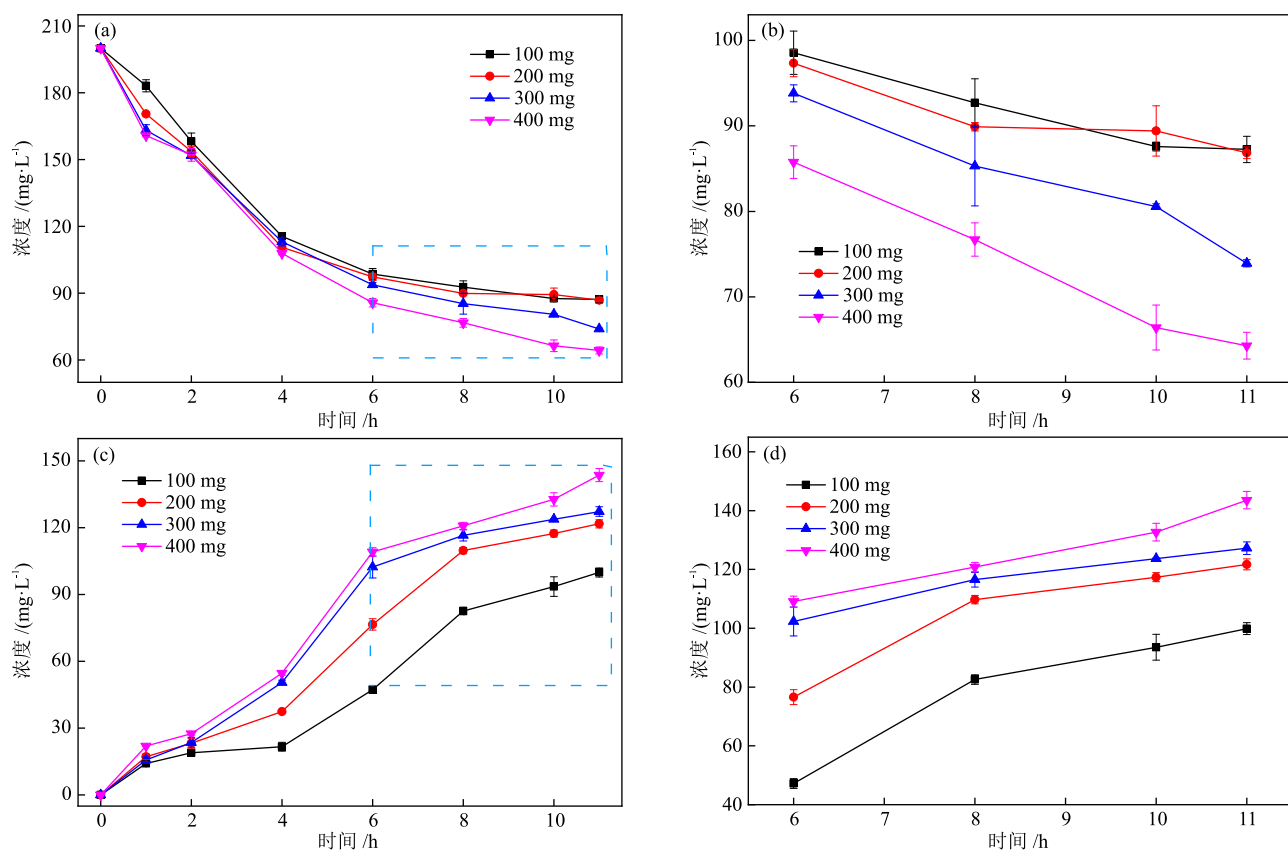


图7 原料液((a)、(b))和接收液((c)、(d))中 $\text{Li}^+$ 浓度随时间的变化

Fig. 7 Variation of  $\text{Li}^+$  concentration with time in feed solution ((a), (b)) and receiving solution ((c), (d))

### 2.2.2 CNT、SPS/CNT和SPS/LMO/CNT膜对 $\text{Li}^+$ 的选择性

为了研究SPS引入后SPS/LMO/CNT膜对 $\text{Li}^+$ 的选择性,利用ESIP装置分别测试了CNT、SPS/CNT和SPS/LMO/CNT3种膜在单一 $\text{Li}^+$ 体系、单一 $\text{Mg}^{2+}$ 体系和 $\text{Li}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 共存体系下对 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的透过性能。

单一 $\text{Li}^+$ 体系下3种膜作为膜电极使用时,原料液中 $\text{Li}^+$ 浓度与接收液中 $\text{Li}^+$ 浓度随时间的变化见图8(a)和图8(b)。由图8(a)可知,CNT、SPS/CNT和SPS/LMO/CNT膜对应的原料液 $\text{Li}^+$ 残留浓度分别稳定在22 mg/L、30 mg/L和64 mg/L,而接收液 $\text{Li}^+$ 浓度从初始的0 mg/L分别攀升至177 mg/L、153 mg/L和143 mg/L(图8(b))。SPS/LMO/CNT作为膜电极使

用时,原料液中较高的 $\text{Li}^+$ 浓度及接收液中较低的 $\text{Li}^+$ 浓度表明,LMO组分填充于膜内多孔结构后,不仅部分堵塞了CNT网络原本构建的连续非选择性离子传输通道,还改变了 $\text{Li}^+$ 的主导传输机制。这使 $\text{Li}^+$ 不再依赖CNT双电层的吸附-脱附快速迁移路径,而是主要通过LMO尖晶石晶格特有的 $\text{Li}^+$ 选择性脱嵌-嵌入通道实现定向传输,晶格内离子迁移速率显著低于双电层主导的传输速率,最终导致 $\text{Li}^+$ 提取率下降。

单一 $\text{Mg}^{2+}$ 体系下3种膜作为膜电极使用时,原料液中 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度与接收液中 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度随时间的变化见图8(c)和图8(d)。由图8(c)可知,3种膜对应的原料液中, $\text{Mg}^{2+}$ 的残留浓度分别为97 mg/L、91 mg/L

和130 mg/L, $\text{Mg}^{2+}$ 去除率远低于相同条件下 $\text{Li}^+$ 的去除率。这一现象源于 $\text{Mg}^{2+}$ 较大的水合半径。由图8(d)可知,CNT和SPS/CNT作为膜电极使用时,接收液中 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度呈现“快速上升-显著下降-趋于稳态”的演化特征。当SPS/LMO/CNT膜中引入活性组分LMO时,接收液 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度始终维持在极低水平。这主要是因为LMO尖晶石晶格形成的离子传输通道具有严格的尺寸筛分效应与电荷匹配性,致使 $\text{Mg}^{2+}$ 难以通过SPS/LMO/CNT膜的选择性通道迁移至接收液。同时,原料液中的 $\text{Mg}^{2+}$ 被部分截留于SPS/LMO/CNT膜内多孔结构中,最终形成“晶格通道尺寸排斥+膜孔物理截留”的双重阻 $\text{Mg}^{2+}$ 机制,显著提升了膜对 $\text{Li}^+$ 的选择性分离性能。

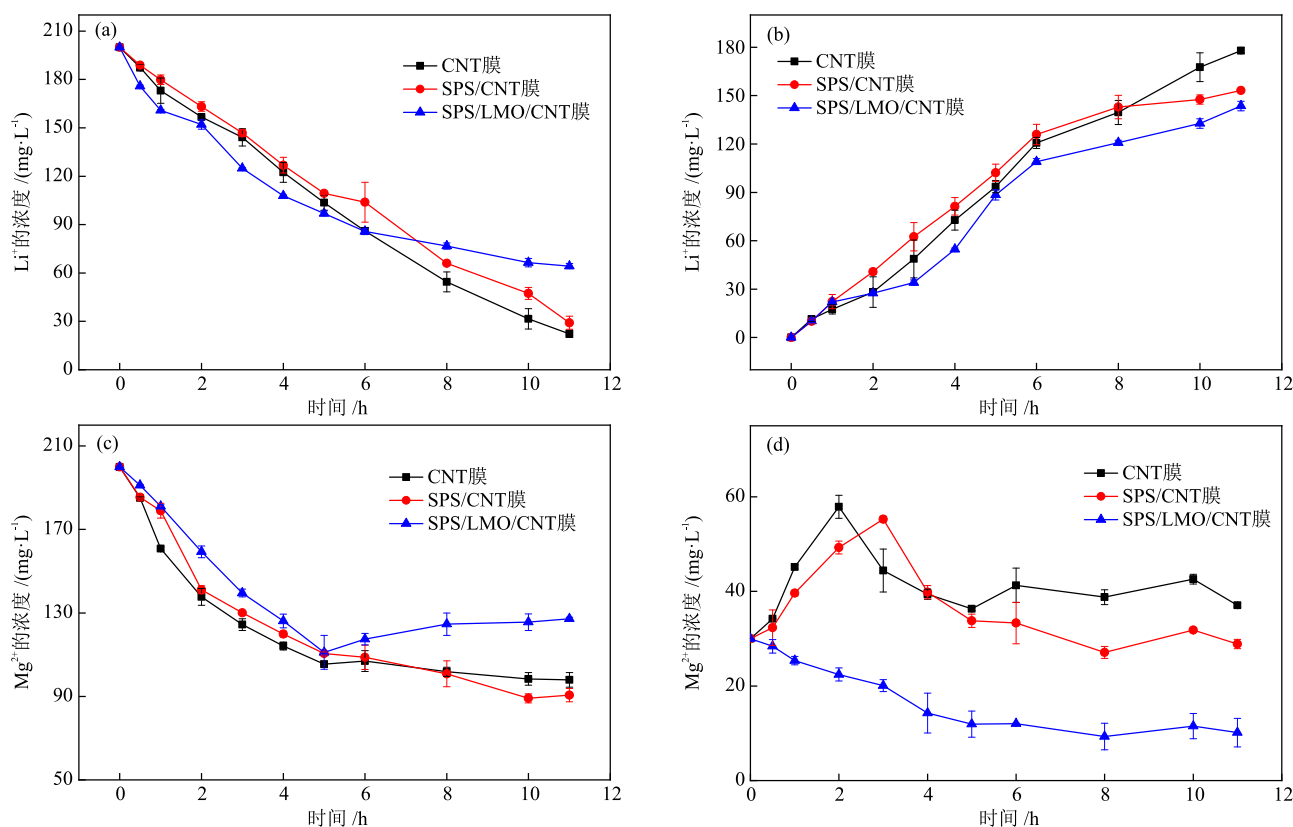


图8 原料液((a)、(b))和接收液((c)、(d))中 $\text{Li}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度随时间的变化

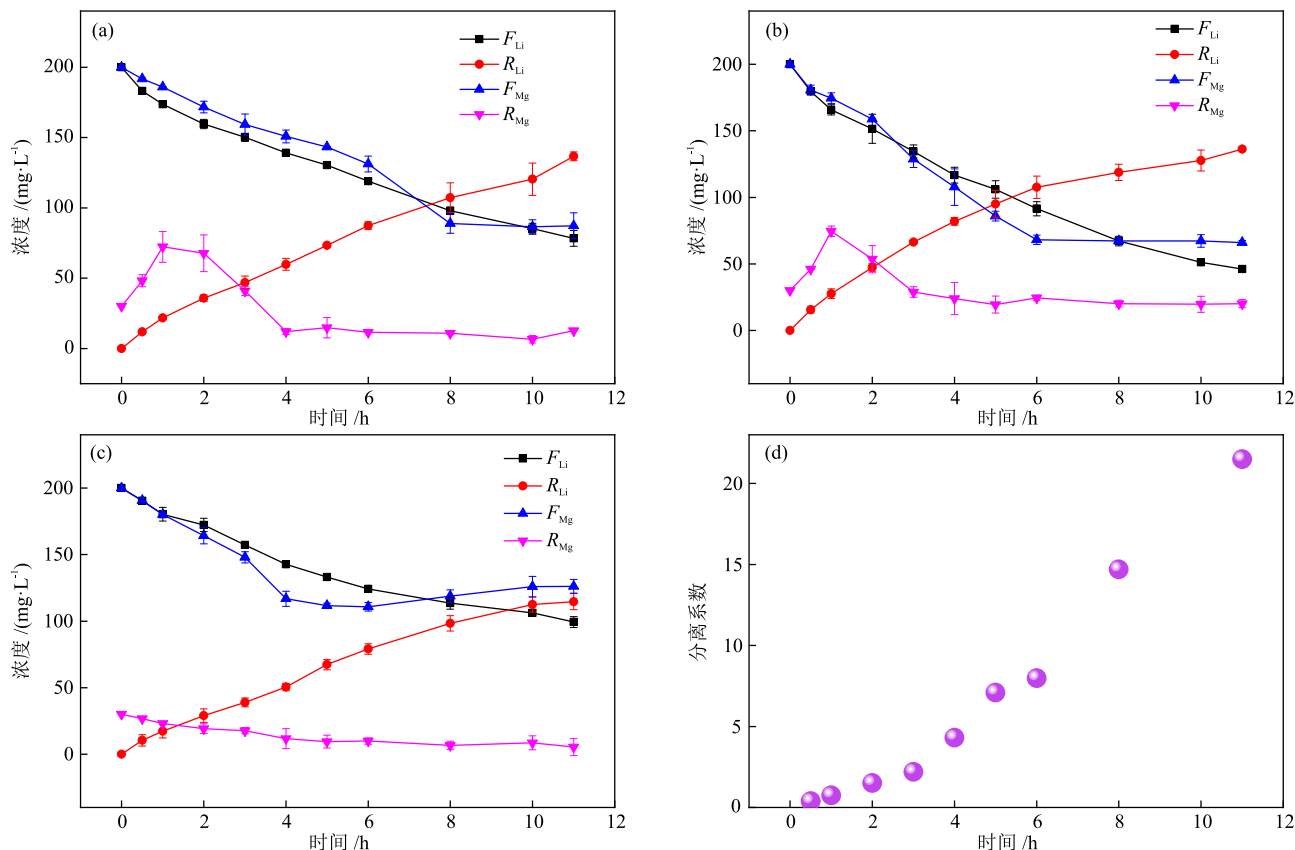
Fig. 8 Variations of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  concentrations with time in feed solution ((a), (b)) and receiving solution ((c), (d))

$\text{Li}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 共存体系下三种膜作为膜电极使用时,原料液中 $\text{Li}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度与接收液中 $\text{Li}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度随时间的变化见图9。由图9(a)和图9(b)可知,CNT和SPS/CNT作为膜电极时,原料液中的 $\text{Li}^+$ 浓度从200 mg/L分别下降至78.36 mg/L和46.14 mg/L, $\text{Mg}^{2+}$ 浓度从200 mg/L分别下降至87.3 mg/L和65.94 mg/L。其离子浓度变化趋势与单一离子体系(图8)高度一致,表明离子共存环境未改变两类膜

的离子传输机制。与CNT和SPS/CNT膜相比,SPS/LMO/CNT膜在混合体系中的离子分离行为为出现显著差异(图9(c))。LMO的引入虽导致膜的整体离子传输效率下降,但接收液中 $\text{Mg}^{2+}$ 浓度始终维持在极低水平(5.34 mg/L),这一现象证实 $\text{Mg}^{2+}$ 几乎被膜完全截留,无法通过膜基质从原料液侧迁移至接收液侧。SPS/LMO/CNT膜对 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的分离系数达到20(图9(d)),该结果显著优于LI等<sup>[28]</sup>、WU等<sup>[29]</sup>

和JI等<sup>[30]</sup>报道的分离水平(对应的分离系数分别为8.12、9.1和12.48)。这一优异选择性主要源于LMO晶格中独特的Li<sup>+</sup>专属迁移通道,其与“尺寸筛分-电

荷匹配”协同作用的双重选择机制,能够有效阻碍半径更大、电荷更高的Mg<sup>2+</sup>渗透通过膜基质,从而实现Li<sup>+</sup>与Mg<sup>2+</sup>的高效选择性分离。



$F_{Li}$ 和 $F_{Mg}$ 分别为原料液中Li<sup>+</sup>和Mg<sup>2+</sup>的浓度; $R_{Li}$ 和 $R_{Mg}$ 分别为接收液中Li<sup>+</sup>和Mg<sup>2+</sup>的浓度。

图9 CNT (a)、SPS/CNT (b)和SPS/LMO/CNT (c)膜电极体系下Li<sup>+</sup>和Mg<sup>2+</sup>浓度随时间的变化,SPS/LMO/CNT膜对Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>的分离系数随时间的变化(d)

Fig. 9 Variations of Li<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup> concentrations with time in CNT (a), SPS/CNT (b) and SPS/LMO/CNT (c) membrane electrode systems, and variation of Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation coefficient of SPS/LMO/CNT membrane with time (d)

### 2.2.3 CNT、SPS/CNT和SPS/LMO/CNT膜的稳定性

通过循环分离实验,评估了3种膜的使用寿命,结果见图10。

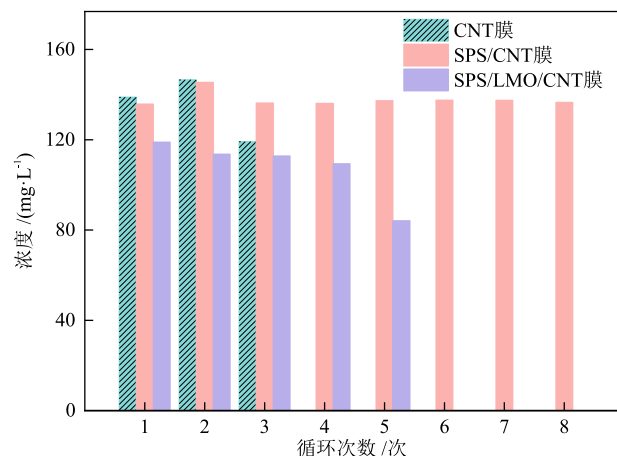


图10 CNT、SPS/CNT和SPS/LMO/CNT膜的稳定性

Fig. 10 Stability of CNT, SPS/CNT and SPS/LMO/CNT membranes

由图10可知,CNT膜的循环稳定性表现最差,经过3次循环分离实验后破损,接收液中Li<sup>+</sup>浓度在第3次循环时显著衰减。SPS/CNT膜在循环使用中展现出最优的结构与性能稳定性,经过8轮连续分离后,离子分离效率仍可维持在初始最优值的94%,且膜的宏观结构与微观形貌均保持良好,未出现开裂、组分脱落或尺寸变形等失效现象。这表明,SPS作为高分子黏结剂,通过与CNT表面含氧官能团形成稳定的氢键与静电相互作用,构建了致密的交联网络结构,有效增强了膜的机械强度与结构稳定性,显著抑制了循环过程中的“溶胀-收缩”效应与应力累积。相比之下,尽管SPS/LMO/CNT膜为弱亲水性(图5),但其稳定性仍略低于SPS/CNT膜。LMO颗粒的引入虽赋予了膜Li<sup>+</sup>选择性识别功能,但是LMO与SPS、CNT间的界面相容性较弱。

在循环溶胀-收缩过程中,LMO颗粒与基质间易产生界面裂纹,长期循环后裂纹逐步扩展,最终导致膜结构稳定性下降与分离性能衰减。

### 3 结论

本研究针对高镁锂比盐湖卤水高效连续选择性提Li<sup>+</sup>的实际需求,采用ESIP系统作为分离装置,聚焦LMO材料导电性不足、成膜性差的问题,设计制备了SPS/LMO/CNT膜电极,并将其应用在ESIP系统中;分析了SPS/LMO/CNT膜的电化学响应机制,探究了SPS/LMO/CNT膜对Li<sup>+</sup>的分离性能,得到如下主要结论。

(1)SPS与CNT导电网络、LMO活性位点协同构建“导电-活性-传输”一体化体系,为Li<sup>+</sup>可逆脱嵌提供了结构基础。当LMO负载量为400 mg时,SPS/LMO/CNT膜对Li<sup>+</sup>的去除率可达67.86%,且原料液被去除的Li<sup>+</sup>几乎全部转移至接收液(143.58 mg/L)。

(2)在Li<sup>+</sup>和Mg<sup>2+</sup>的物质的量比为1:1的混合体系中,SPS/LMO/CNT膜表现出极强的Li<sup>+</sup>选择性识别与迁移能力,对Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>的分离系数可达20以上。

(3)SPS作为黏结剂通过与CNT相互作用,在SPS/LMO/CNT膜内部形成了致密且稳定的交联网络结构,使其能实现对Li<sup>+</sup>的5次连续分离循环。

本研究为高镁锂比盐湖卤水绿色、连续、低耗提Li<sup>+</sup>提供了新型功能材料与技术路径,对丰富电控离子分离理论、推动ESIP技术在锂资源高效提取领域的工业化应用具有重要意义。但是,本研究仅考察了含Mg<sup>2+</sup>的模拟体系。未来,可进一步面向实际盐湖卤水开展适应性验证,深化离子传输动力学研究,并探索可规模化的制膜工艺,为工程应用提供更完备的技术支撑。

### 参考文献

- [1] 杨卉卉,柳林,丁国峰.全球锂矿资源现状及发展趋势[J].矿产保护与利用,2019,39(5):26-40.  
YANG H P, LIU L, DING G F. Present situation and development trend of lithium resources in the world [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 26-40.
- [2] 唐珏,王俊,储瑶,等.新能源发展战略下锂资源形势与对策[J].矿产综合利用,2023,(6):71-76.  
TANG J, WANG J, CHU Y, et al. Lithium resource situation and countermeasures under new energy development strategy [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2023, (6): 71-76.
- [3] 郭娟,崔荣国,邢佳韵,等.全球锂供需分析及展望[J].中国矿业,2017,26(11):27-31.  
GUO J, CUI R G, XING J Y, et al. Analysis and outlook of the global lithium resources supply and demand [J]. China Mining Magazine, 2017, 26(11): 27-31.
- [4] LI R J, WANG Y Y, DUAN W J, et al. Selective extraction of lithium ions from salt lake brines using a tributyl phosphate-sodium tetraphenyl boron-phenethyl isobutyrate system [J]. Desalination, 2023, 555: 116543.
- [5] ZHANG L J, ZHANG T T, LV S K, et al. Adsorbents for lithium extraction from salt Lake brine with high magnesium/lithium ratio: From structure-performance relationship to industrial applications [J]. Desalination, 2024, 579: 117480.
- [6] 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.
- [7] LI X H, MO Y H, QING W H, et al. Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review [J]. Journal of Membrane Science, 2019, 591: 117317.
- [8] LI Z, LI C Y, LIU X W, et al. Continuous electrical pumping membrane process for seawater lithium mining [J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(5): 3152-3159.
- [9] ZHANG Z, DU X, WANG Q, et al. A scalable three-dimensional porous  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>/rGO/Ca-alginate composite electroactive film with potential-responsive ion-pumping effect for selective recovery of lithium ions [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 259: 118111.
- [10] WANG Z R, DU X, ZHANG X F, et al. The “confined-capture-induced blocking” interference mechanism of Mg<sup>2+</sup> in lithium extraction via spinel  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> under ultra-high Mg/Li ratio and strategy for its suppression [J]. Chemical Engineering Journal, 2026, 530: 173298.
- [11] HU W T, SUN B C, ZHAO M B, et al. Dual-resistance synergistic mechanisms in LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-ESIX films revealed by transmission line modeling [J]. Separation and Purification Technology, 2026, 388: 136790.
- [12] ZHANG R, CHEN J L, XU Q, et al. LLTO-based electrodes for selective lithium extraction from high Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> brines: Performance and mechanistic insights [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(5): 117938.
- [13] WANG J, REN H W, ZHANG L F, et al. Efficient bromide extraction from brine by BiOBr through photo-assisted electrochemically switched ion exchange [J]. Separation and Purification Technology, 2026, 391: 13709.
- [14] WANG C, DU X, GAO F F, et al. Electrochemically switched ion separation technologies: A review on electroactive ion exchange materials and system architectures [J].

- Chemical Engineering Journal, 2024, 490: 151708.
- [15] DU Z Y, CHEN J L, WANG S J, et al. Recovery of metal ion resources from waste lithium batteries by in situ electro-leaching coupled with electrochemically switched ion exchange [J]. Waste Management, 2024, 175: 42-51.
- [16] ZHANG Z, ZHANG J F, ZHANG Z H, et al. Cross-linked PVDF-b-PAA composite binder enhanced  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{C}$  film based electrode for selective extraction of lithium from brine with a high  $\text{Mg}/\text{Li}$  ratio [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 316: 123777.
- [17] HAN G J, MA W B, WANG Z, et al. Potential oscillation enhanced lithium ion pump membrane for lithium ion extraction [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12: 113637.
- [18] DU Z Y, AN X W, QIAO B, et al. Enhanced  $\text{Li}^+$  extraction in ESIP process by  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  membrane electrode: The role of Nafion-incorporation [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 375: 133821.
- [19] GUO H H, WANG Y, ZHANG X F, et al. "Sandwich"  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{PPy}$  dual membranes coupled with the Ship-lock electrochemically switched ion permselective system for  $\text{LiCl}$  separation [J]. Journal of Membrane Science, 2025, 727: 124126.
- [20] ZHANG P L, ZHENG J L, WANG Z D, et al. An in situ potential-enhanced ion transport system based on  $\text{FeHCF-PPy/PSS}$  membrane for the removal of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  from dilute aqueous solution [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(21): 6194-6203.
- [21] 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, 2017.
- GAO F F. Preparation of low-dimensional carbon-based electrochemically switched ion permselectivity membrane and separation of dilute heavy metal ion [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2017.
- [22] MA W B, HAN G J, LI J, et al. Hierarchical electroactive ion permselective membrane with electrochemical switched ion pump effect for continuous lithium-ion recovery [J]. Journal of Membrane Science, 2024, 700: 122719.
- [23] AN X W, DU Z Y, QIAO B, et al. Co-doping induced Mn-vacancy  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  based membrane electrode for lithium extraction by electrochemically switched ion permselective process [J]. Desalination, 2024, 591: 118016.
- [24] XING X H, WANG C, DU X, et al. A novel MWCNTs-P204/TBP membrane with dual-site extraction function for continuous selective separate neodymium by electrochemically switched ion membrane extraction [J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 509: 161205.
- [25] WANG Y, GUO H H, XING X H, et al. Lithium-selective extraction utilizing lithium-trap  $\text{LiAlFe-LDHs/MWCNTs/QCS}$  composite membrane within the ship lock-type ion selective permeability system [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 375: 133730.
- [26] LI W C, KE J, ZHU M T, et al. One step crystallization synthesis of battery grade  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  for high performance  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathodes [J]. Ionics, 2026, 32: 1835-1848.
- [27] LI T, LI J X, WU M S, et al. Phase-purity-engineered spinel-type  $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  ( $M = \text{Ni, Al}; 0 \leq x \leq 1$ ) with a single high-voltage plateau: Design, synthesis and electrochemical mechanism [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2025, 13, 38466-38479.
- [28] LI W, SHI C, ZHOU A Y, et al. A positively charged composite nanofiltration membrane modified by EDTA for  $\text{LiCl}/\text{MgCl}_2$  separation [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 186: 233-242.
- [29] WU H H, LIN Y K, FENG W Y, et al. A novel nanofiltration membrane with  $[\text{MimAP}][\text{Tf}_2\text{N}]$  ionic liquid for utilization of lithium from brines with high  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  ratio [J]. Journal of Membrane Science, 2020, 603: 117997.
- [30] JI Z Y, CHEN Q B, YUAN J S, et al. Preliminary study on recovering lithium from high  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  ratio brines by electrodialysis[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 172: 168-177.