

## 单宁酸强化二维蒙脱石薄膜锂镁高效分离及其机理

孙宇鹏<sup>1</sup>, 赵云良<sup>1,2</sup>, 高仁波<sup>1</sup>, 万 骞<sup>3</sup>, 陈立才<sup>1</sup>, 张 鑫<sup>1</sup>, 张婷婷<sup>1</sup>

(1. 武汉理工大学资源与环境工程学院, 武汉 430070; 2. 武汉科莱烯科技有限公司, 武汉 430223;  
3. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 武汉 430081)

**摘 要:** 盐湖提锂是保障中国锂资源安全的重要途径, 但高性能盐湖提锂薄膜的设计却面临严峻挑战。论文提出以天然负电性的单宁酸(TA)改性二维蒙脱石薄膜, 实现其高效锂镁分离。薄膜的  $Mg^{2+}$  截留率接近 100%,  $Li^+$  截留率为-9%, 即  $Li^+$  实现富集, 水通量为  $22.5 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$ , 相较于未改性的二维蒙脱石薄膜水通量提升 49%, 并且在 120 h 的运行时间内分离性能基本稳定。机理研究发现, TA 的酚羟基与蒙脱石纳米片端面的铝羟基通过氢键相连, 增加了薄膜表面孔隙的负电位点, 使其可以吸附更多的聚乙烯亚胺(PEI)来强化界面聚合反应, 从而降低薄膜的表面孔径, 提高薄膜的  $Mg^{2+}$  截留率; 此外, 电化学测试研究发现, TA 的引入可以降低二维蒙脱石薄膜的  $Li^+$  传输阻力, 本工作对于高性能盐湖提锂薄膜的设计与研究提供了新的思路。

**关键词:** 蒙脱石; 二维纳米片; 分离膜; 锂镁分离; 单宁酸

中图分类号: V254.3 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)12-3624-10

网络出版时间: 2025-10-14



随着新能源汽车、储能电池及电子产品需求的增长, 锂资源的需求量逐渐增加。据美国地质调查局 2024 年的数据报告, 全球已探明锂矿储量约为 9800 万 t<sup>[1]</sup>, 其中盐湖卤水中的锂含量占比超过 80%, 显著高于锂矿石<sup>[2-3]</sup>。由于盐湖卤水中镁锂比较高, 且  $Li^+$  (0.38 nm) 和  $Mg^{2+}$  (0.43 nm) 的离子水合半径相近, 因此, 实现锂镁离子高选择性分离较难<sup>[4]</sup>。目前, 盐湖卤水提锂技术主要有溶剂萃取、吸附、膜分离等<sup>[5]</sup>。其中, 膜分离技术因具有高效环保、简单易操作、可重复使用等优点<sup>[6-7]</sup>, 已成为盐湖提锂的主流技术<sup>[8]</sup>。

膜分离法的核心是高性能膜材料的设计。二维纳米通道薄膜是由二维纳米片层层堆叠而成, 薄膜具有纳米级的通道高度并可进行亚纳米级的调控, 因而适用于锂镁离子的精准分离<sup>[9-10]</sup>。此外, 锂镁离子的高效分离同样需要基于锂镁离子电荷差异进行正电荷环境薄膜的设计, 因此, 通常需要在薄膜表面进行正电荷改性。界面聚合(IP)改性是分离膜常用的改性方法之一, 已有研究表明<sup>[11-13]</sup>, 采用聚乙

烯亚胺(PEI)和苯三甲酰氯(TMC)界面聚合合成的高正电荷纳滤膜具有很高的锂镁分离选择性。然而, IP 的过度反应会使得薄膜正电荷过高, 从而导致锂离子传输速率降低。因此, 可以合理优化薄膜界面聚合度并兼顾高效锂离子传输的二维分离膜的设计与研发非常重要。

蒙脱石(MMT)是一种具有层状结构的硅酸盐矿物, 因其天然的水化膨胀特性使得蒙脱石易于剥离成二维纳米片<sup>[14]</sup>, 相较于其他材料具有易规模化推广的优势<sup>[15]</sup>。单宁酸(TA)是一种多酚类物质, 其水解带负电, 且具有亲水性和黏附性, 其酚羟基可与蒙脱石纳米片端面铝羟基发生氢键作用<sup>[16]</sup>。本工作以 MMT 纳米片为薄膜原料, 利用天然带负电的 TA 对 MMT 纳米片进行改性, 以增加薄膜表面 PEI 的吸附位点, 强化薄膜界面聚合反应, 使镁离子的截留率进一步提升; 同时 TA 降低薄膜通道内的锂离子传输阻力, 实现锂离子的快速传输。采用原子力显微镜(AFM)、扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、X 射线广角衍射分析仪(WAXS)和 X 射线光

收稿日期: 2025-06-01 修订日期: 2025-06-13

基金项目: 国家重点研发计划青年科学家项目(2022YFC2906300); 国家自然科学基金面上项目(52374275); 湖北省自然科学基金杰出青年项目(2023AFA084)。

第一作者: 孙宇鹏(2000—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 赵云良(1987—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2025-06-01 Revised date: 2025-06-13

First author: SUN Yupeng (2000—), male, Master candidate.

E-mail: 302647@whut.edu.cn

Correspondent author: ZHAO Yunliang (1987—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zyl286@whut.edu.cn

电子能谱仪(XPS)研究了 TA 改性二维蒙脱石薄膜强化锂镁高选择性分离的机理。本工作为高选择性锂镁分离薄膜的设计提供了思路,对保障中国锂资源安全具有重大意义。

## 1 实验

### 1.1 原料与试剂

蒙脱石原矿取自新疆,对蒙脱石原矿进行提纯,并对提纯后的蒙脱石样品吸蓝量进行测试,计算出蒙脱石纯度为 97%。提纯样品的 XRD 谱如图 1 所示,根据  $d_{001}=1.257\text{ nm}$  可知为钠基蒙脱石,除蒙脱石特征衍射峰外无其他杂质特征峰,进一步证实了提纯后的蒙脱石样品纯度较高。本工作所用试剂如下:单宁酸(TA)、氯化锂(LiCl)和六水氯化镁( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、聚乙二醇(PEG)、聚乙烯亚胺(PEI)、苯三甲酰氯(TMC),购自国药集团化学试剂上海有限公司,分析纯。本工作均采用美国 Millipore 公司 Milli-Q Direct 16 纯水仪所生产的  $18.2\text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  的去离子水。

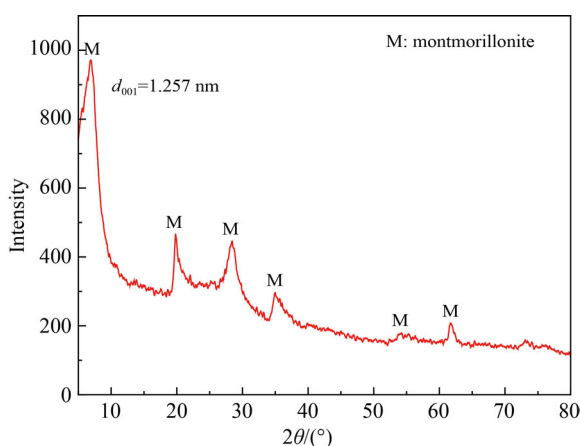


图 1 提纯后蒙脱石的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of purified montmorillonite

### 1.2 单宁酸改性二维蒙脱石薄膜的制备

采用超声剥离技术制备蒙脱石纳米片悬浮液,详细制备方法参考文献[17]。进一步,在蒙脱石纳米片悬浮液中加入辅助成膜药剂,充分混匀后在底膜上刮涂、烘干,得到二维蒙脱石薄膜,记为 MMTM;在上述铸膜液的基础上添加 TA,以同样方法制得单宁酸改性二维蒙脱石薄膜,记为 TA-MMTM。在此基础上进行界面聚合(IP)反应,先将薄膜浸泡在 PEI 的水相溶液中 45 s,取出后在超纯水中清洗表面残留药剂并擦干,浸入 TMC 的油相溶液中 15 s,取出放入烘箱中干燥得到二维蒙脱石薄膜。

### 1.3 测试与表征

采用德国布鲁克公司的 Multi Mode 8 型原子

力显微镜(AFM),使用 Scan Asyst-Air 型氮化硅探针(曲率半径 2 nm),扫描探针为轻敲模式,设置扫描分辨率为 512,进行蒙脱石纳米片形貌及薄膜粗糙度的表征。二维蒙脱石薄膜的形貌采用日本电子株式会社的 JSM 7100F 型扫描电子显微镜(SEM)进行表征,测试前对样品进行喷金处理。采用美国赛默公司的 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析二维蒙脱石薄膜的表面化学成分。二维蒙脱石薄膜的物相分析采用德国布鲁克公司的 D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪(XRD),设置铜靶作为辐射源,衍射角范围为  $3^\circ \sim 80^\circ$  进行测试。采用法国赛诺普公司的 Xeuss 2.0 型 X 射线广角衍射仪(WAXS)表征薄膜层状结构有序度,测试前设置光管功率为 30 W,波长为  $1.54189\text{ \AA}$ ,并且采用 Pilatus 3R 300K 探测器,设置单个像素大小为  $172\text{ }\mu\text{m}$ 。

### 1.4 锂镁分离性能测试

本工作参考相关研究的卤水条件<sup>[18-20]</sup>,配制了  $\text{MgCl}_2$  和 LiCl 总质量浓度为  $2000\text{ mg/L}$ 、质量比为 10 的锂镁混盐溶液进行了不同 TA 用量的试验,随后分别改变卤水浓度及镁锂比来验证薄膜在不同卤水条件下的性能。采用纳滤膜评价仪在  $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.42\text{ MPa}$  的测试条件下对二维蒙脱石薄膜进行性能测试,有效膜面积为  $22\text{ cm}^2$ 。

膜通量可通过式(1)计算得到:

$$J = \frac{V}{S \times \Delta t} \quad (1)$$

式中:  $J$  为膜的水通量,  $\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ;  $V$  为一定时间内透过液的体积,  $\text{L}$ ;  $S$  为膜片有效面积,  $\text{m}^2$ ;  $\Delta t$  为测试时间,  $\text{h}$ 。

膜的截留率可通过式(2)计算得到:

$$R = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $R$  为膜对阳离子的截留率, %;  $C_f$  为进料液离子浓度,  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $C_p$  为出料液离子浓度,  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。锂镁混合溶液和透过液的浓度用原子吸收光谱仪(AAS,德国耶拿)测得。

### 1.5 截留分子量与孔径测试

二维蒙脱石薄膜的截留分子量(MWCO)和孔径分布由不同分子量的电中性 PEG 的截留率拟合得到。将不同分子量的 PEG 分别溶于超纯水中,配制成浓度为  $1.0\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液,用错流过滤装置对纳滤膜的 PEG 截留性能进行评估。

当以 PEG 作为溶质时,溶质的斯托克斯半径  $r_p$  (nm)可以通过式(3)<sup>[21]</sup>算得:

$$r_p = 16.73 \times 10^{-12} \times M^{0.557} \quad (3)$$

式中:  $M$  代表 PEG 的分子量。用式(4)<sup>[21]</sup>计算纳滤膜的孔径分布概率密度函数:

$$\frac{dR(r_p)}{dr_p} = \frac{1}{r_p \ln \sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln r_p - \ln \mu_p)^2}{2(\ln \sigma_p)^2}\right] \quad (4)$$

式中:  $d_p$  为孔半径, nm;  $\mu_p$  为平均有效孔半径, nm;  $\sigma_p$  为 PEG 的几何标准偏差。

### 1.6 电化学测试

为了研究二维通道内离子传输特性, 在不改变铸膜液条件的前提下选用真空抽滤的方法制备了自支撑薄膜, 并采用电化学工作站(CHI 604E)进行测试。将自支撑膜切成  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  的方形, 在聚二甲基硅氧烷(PDMS)弹性体自制的 U 型槽内封装, 露出膜的两端。在 2 个腔中分别加入浓度为  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 LiCl 溶液。采用线性扫描伏安法(LSV), 扫描电压为  $-0.5 \sim 0.5 \text{ V}$ , 以 Ag/AgCl 电极为工作电极和参比电极, 扫描速率为  $0.01 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ , 测量了纳米通道中离子传输的  $I-V$  曲线。电导率( $\sigma$ )可由式(5)计算<sup>[22]</sup>:

$$\sigma = Kl / wh \quad (5)$$

式中:  $\sigma$  为离子电导率,  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $l$ 、 $w$ 、 $h$  分别表示通道长度、通道宽度和通道高度, cm;  $K$  为  $I-V$  曲线的斜率。进一步根据阿伦尼乌斯方程<sup>[22]</sup>计算离子传输能垒:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (6)$$

式中:  $\sigma_0$  是指前因子(由反应本性决定而与反应温度及浓度无关的常数);  $R$  代表摩尔气体常数,  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ;  $T$  为测试时的温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;  $E_a$  则为活化能,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 蒙脱石薄膜的表征

TA 改性前后薄膜的表面形貌及粗糙度( $R_a$ )如图 2 所示。由图 2a 和图 2e 的 SEM 照片可以看到, MMTM 与 TA-MMTM 的表面平整度变化不大。结合图 2b 和图 2f 的 AFM 照片可见, MMTM 的  $R_a$  为  $35.7 \text{ nm}$ , 而 TA-MMTM 的  $R_a$  为  $45.8 \text{ nm}$ , 二者表面粗糙度差异不大, 这说明 TA 的引入没有破坏蒙脱石纳米片的堆叠结构。

同时, 对 TA 改性前后的薄膜的截面进行了 SEM 与 WAXS 测试, 其结果如图 2 所示。观察图 2c 和图 2g 可以发现, 2 种薄膜均具有有序二维层状结构。此外, 由图 2d 和图 2h 的 WAXS 衍射图可知, 2 种薄膜的布拉格峰呈现点状衍射, 说明在成膜过程中纳米片趋向于水平堆叠, 均形成了较为有序的二维层状结构<sup>[22]</sup>。因此, TA 的引入不会对薄膜的二维层状结构产生破坏。

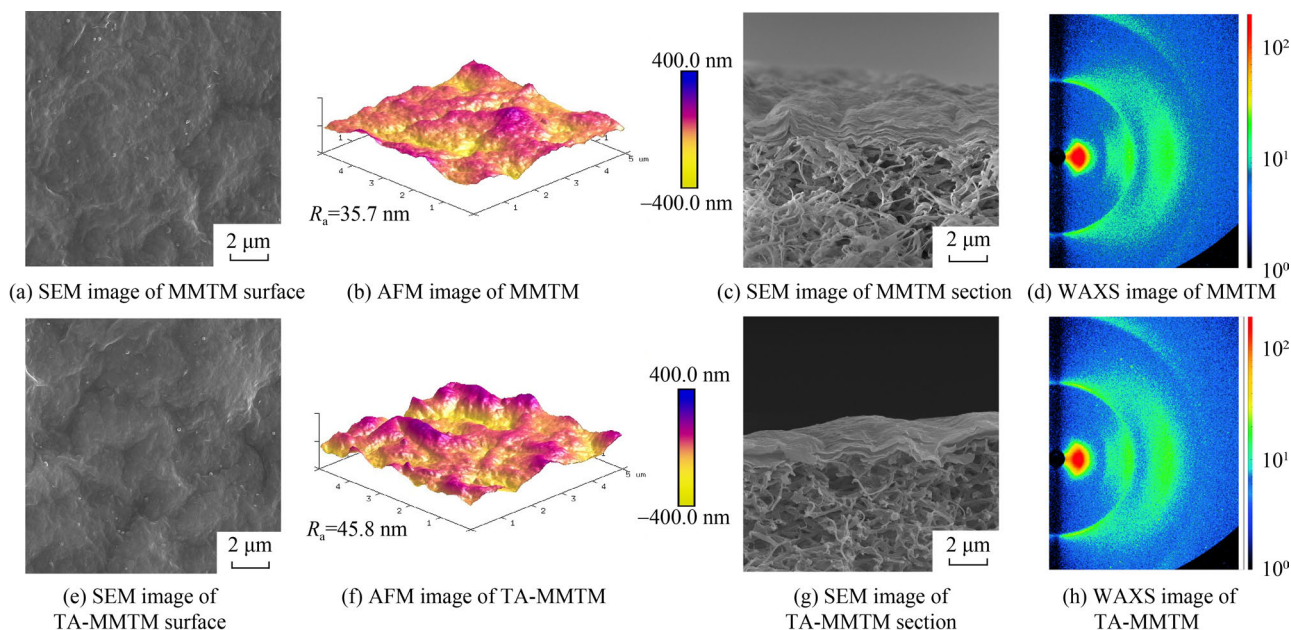


图 2 单宁酸改性前后薄膜表面形貌和二维结构的表征

Fig. 2 Surface and two-dimensional structure characterization of membranes before and after TA modification

### 2.2 TA 改性二维蒙脱石薄膜锂镁分离性能

不同 TA 添加量的二维蒙脱石薄膜的锂镁分离性能如图 3a 所示。可以发现, 随着 TA 添加量的增加,  $\text{Mg}^{2+}$  截留率先增加后下降, 而  $\text{Li}^{+}$  截留率呈现

先降低后升高的趋势, 在 TA 用量为 1.5% 时  $\text{Li}^{+}$  实现了负截留, 且此时  $\text{Mg}^{2+}$  截留率接近 100%。这说明 TA 能够提高薄膜对  $\text{Mg}^{2+}$  截留, 同时使  $\text{Li}^{+}$  得到富集, 从而实现锂镁离子高选择性分离。此外, TA

的引入可以显著提高薄膜的水通量, 从  $15.1 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  增加到  $22.5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , 通量提升 49%。

卤水镁锂比与卤水浓度对薄膜性能的影响分别如图 3b 和图 3c 所示。随着卤水浓度和镁锂比增加, 薄膜的  $\text{Mg}^{2+}$  截留率基本不变且水通量较为稳定。 $\text{Li}^{+}$  截留率均呈降低趋势并逐渐实现了  $\text{Li}^{+}$  富集, 这是由于 Donnan 效应的作用, 使得较低水合能的  $\text{Li}^{+}$  优先集中在渗透液中, 导致  $\text{Li}^{+}$  浓度较高<sup>[21]</sup>。这说明 TA-MMTM 对不同镁锂比和浓度的卤水均具有良好

的分离效果。

薄膜在长周期运行下的锂镁分离性能数据如图 3d 所示。在长达 120 h 的运行时间内, 薄膜的  $\text{Mg}^{2+}$  截留率始终保持在 99% 左右, 而薄膜水通量维持在  $20 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$  以上, 具有优异的长周期稳定性能。

将 TA-MMTM 与已报道的盐湖提锂纳滤膜的性能进行对比, 结果如表 1 所示。TA-MMTM 表现出了最高的  $\text{Mg}^{2+}$  截留率, 同时实现了  $\text{Li}^{+}$  的负截留, 且 TA-MMTM 的水通量较好, 性能优势突出。

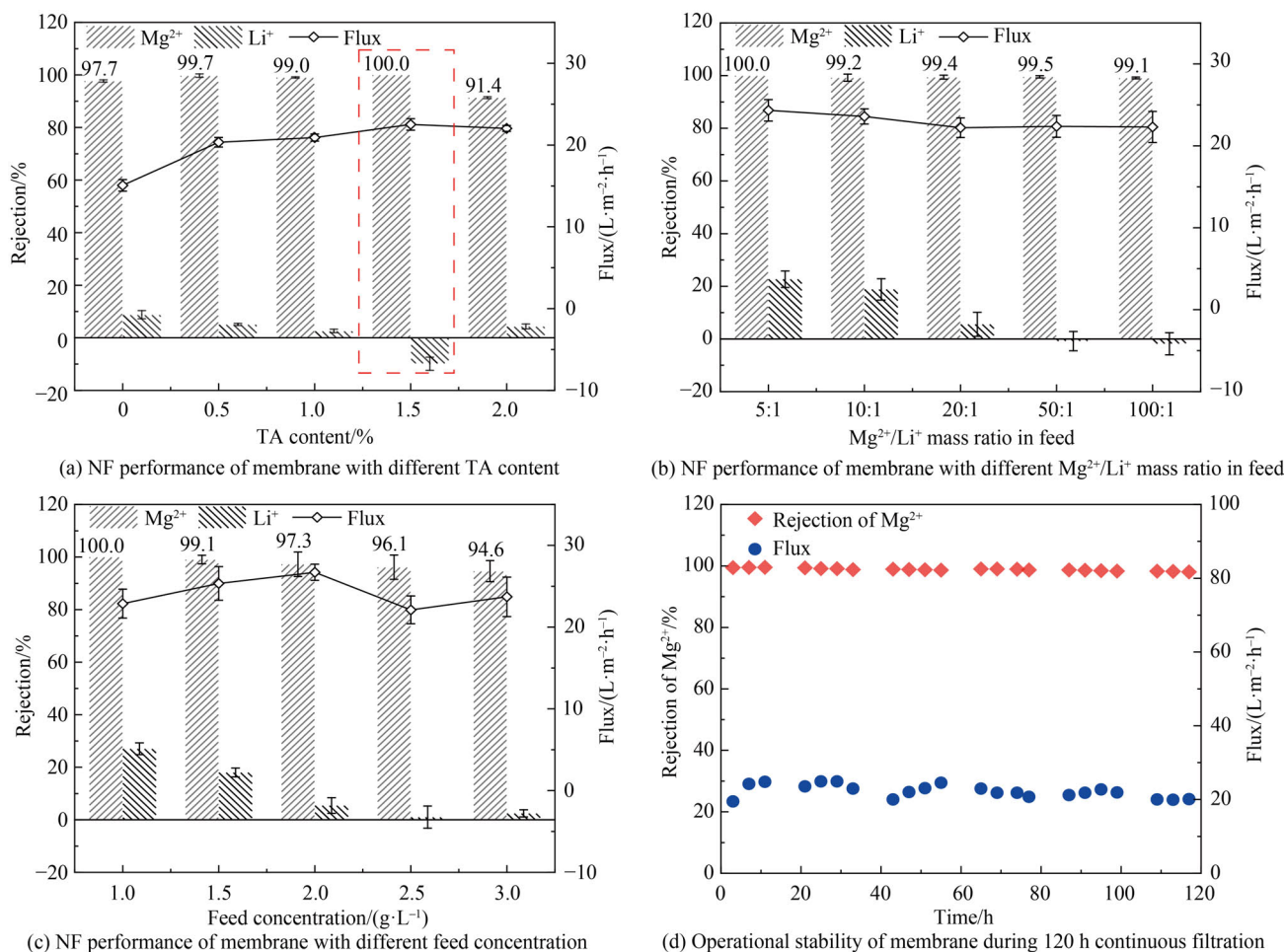


图 3 不同条件下薄膜锂镁分离性能及水通量

Fig. 3 Lithium and magnesium separation performance of membrane and water flux with different conditions

表 1 TA-MMTM 和已报道的纳滤膜锂镁分离性能对比

Table 1 Comparison of the performance with TA-MMTM and reported nanofiltration membranes

| Membrane              | Mass ratio at $2000 \times 10^{-6}$ concentration | $\text{Li}^{+}$ rejection/% | $\text{Mg}^{2+}$ rejection/% | Flux/ $(\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1})$ | Reference |
|-----------------------|---------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------|
| NF-90                 | $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}=20$                 | 15.0                        | 60.5                         | 6.3                                                        | [23]      |
| PEI/TMC               | $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}=20$                 | 19.0                        | 95.0                         | 40.0                                                       | [11]      |
| PAA/TMC               | $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}=20$                 | 23.0                        | 99.0                         | 36.9                                                       | [24]      |
| PEI-TMC (RIP)         | $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}=20$                 | 68.3                        | 97.7                         | 12.4                                                       | [25]      |
| $\gamma$ -CD-PEI-TMC  | $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}=21$                 | 50.1                        | 97.5                         | 12.8                                                       | [26]      |
| PEI/ $\gamma$ -CD-TMC | $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}=21$                 | 58.9                        | 96.7                         | 19.4                                                       | [27]      |
| TA-MMTM               | $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}=10$                 | -9.0                        | 100.0                        | 22.5                                                       | This work |
| TA-MMTM               | $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}=20$                 | 5.6                         | 99.4                         | 22.2                                                       | This work |

### 2.3 TA 改性二维蒙脱石薄膜锂镁分离机理

MMTM 和 TA-MMTM 的 XRD 测试如图 4a 所示, 发现 TA 的引入并没有改变薄膜的二维通道高度, 这说明 TA-MMTM 锂镁分离性能的提升并不是通道高度的差异导致的。进一步, 对薄膜表面界面聚合度进行分析。2 种薄膜进行 IP 处理后的 XPS 全谱如图 4b 所示, 图 4c 和图 4d 分别为 MMTM 和 TA-MMTM 的 N 1s 谱。分析图 4c 和图 4d, 其中 C—N

是 PEI 的特征键、N—C=O 是 PEI 和 TMC 发生界面聚合后的特征基团<sup>[21]</sup>。可以发现, TA 引入之后代表 PEI 的 C—N 含量减小而代表界面聚合层的 N—C=O 含量增加, 说明 TA-MMTM 表面界面聚合的反应程度增加, 这可能导致薄膜表面孔径减小, 从而增加薄膜的  $Mg^{2+}$  截留率。

进一步, 对 MMTM 和 TA-MMTM 的孔径进行分析。图 5a 表示 MMTM 和 TA-MMTM 对不同分

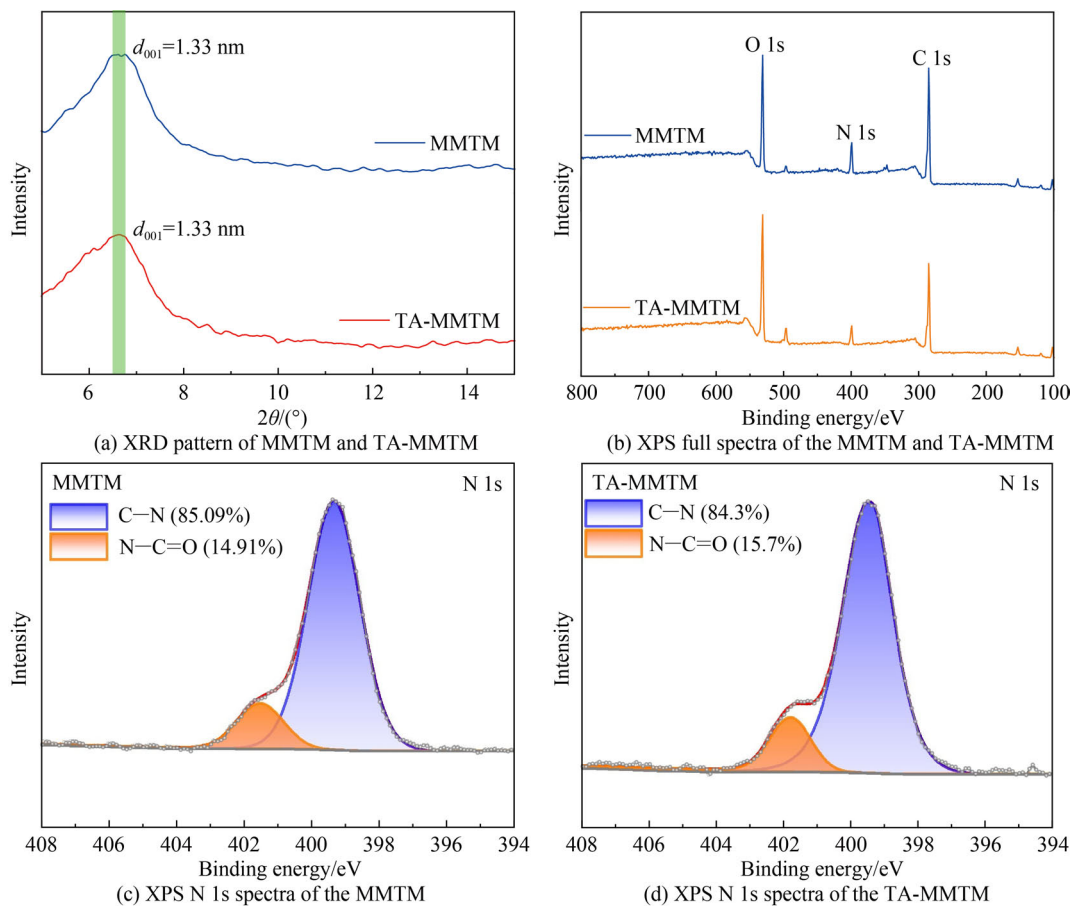


图 4 MMTM 和 TA-MMTM 的 XRD 分析与 XPS 分析

Fig. 4 XRD analysis and XPS analysis of MMTM and TA-MMTM

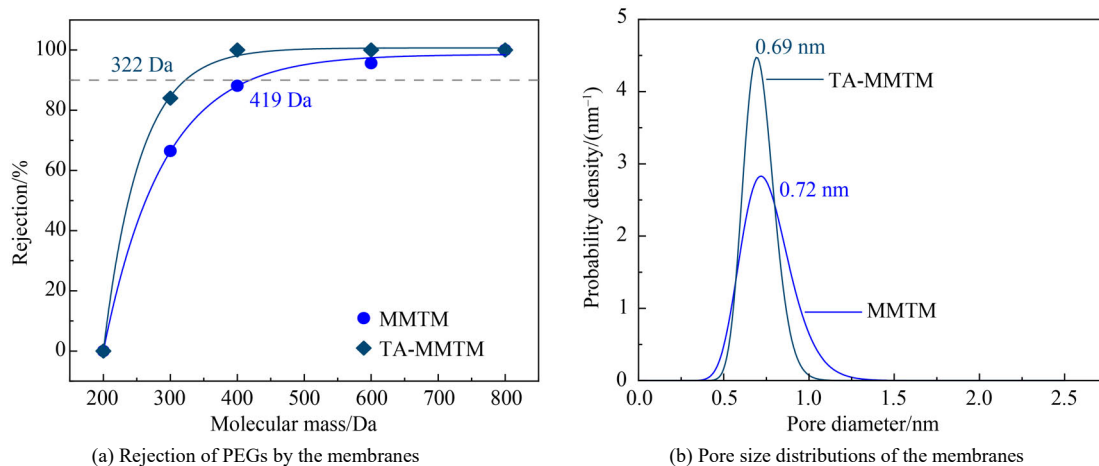


图 5 PEG 的截留率和薄膜的孔径分布图

Fig. 5 Rejection of PEGs and the pore size distributions of the membranes

子量 PEG 的截留结果, 可以发现, MMTM 和 TA-MMTM 的 MWCO 分别为 419 Da 和 322 Da, 且从图 5b 中可以发现, TA-MMTM 的平均孔径为 0.69 nm, 比 MMTM 的平均孔径降低了 0.03 nm, 且峰值更加尖锐。因此, 结合上述 XPS 分析可以证明 TA 的引入提高了薄膜界面聚合交联度, 从而导致薄膜的平均孔径降低及孔径分布更加集中<sup>[24]</sup>, 实现了  $Mg^{2+}$  的高效截留。

为了深入分析 TA 强化薄膜界面聚合交联度的

内在原因, 将 MMTM 和 TA-MMTM 进行 PEI 处理后进行 SEM-EDS 测试, 得到如图 6 的结果。可以发现, TA-MMTM 薄膜表面 N 元素含量为 2.4%, 而 MMTM 薄膜表面 N 元素含量为 1.6%。这说明 TA 的引入可以增加薄膜表面 PEI 的结合量。

进一步, 分析了 TA 与二维蒙脱石薄膜的结合特点。首先采用 AFM 对 TA-MMTM 的纳米片进行了表征。如图 7a 和图 7b 所示, 铸膜液中的蒙脱石纳米片厚度约为 1.5 nm, 可见剥离后的蒙脱石纳米

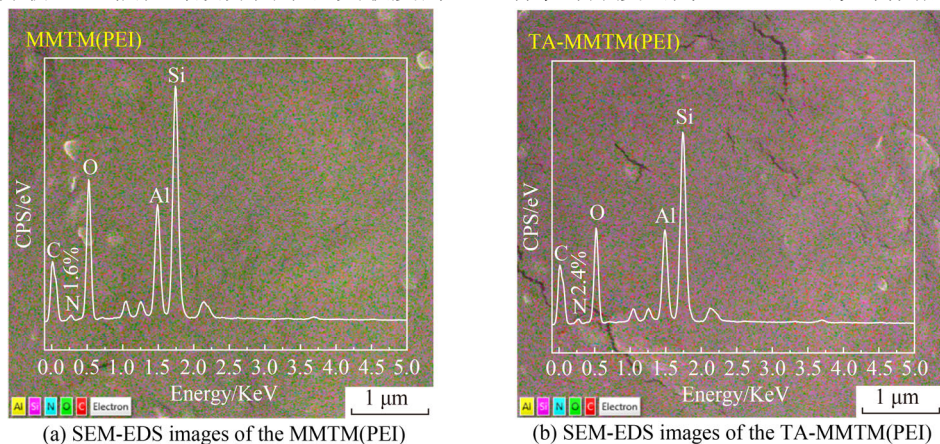


图 6 单宁酸改性前后薄膜的 SEM-EDS 照片  
Fig. 6 SEM-EDS images of the membranes before and after TA modification

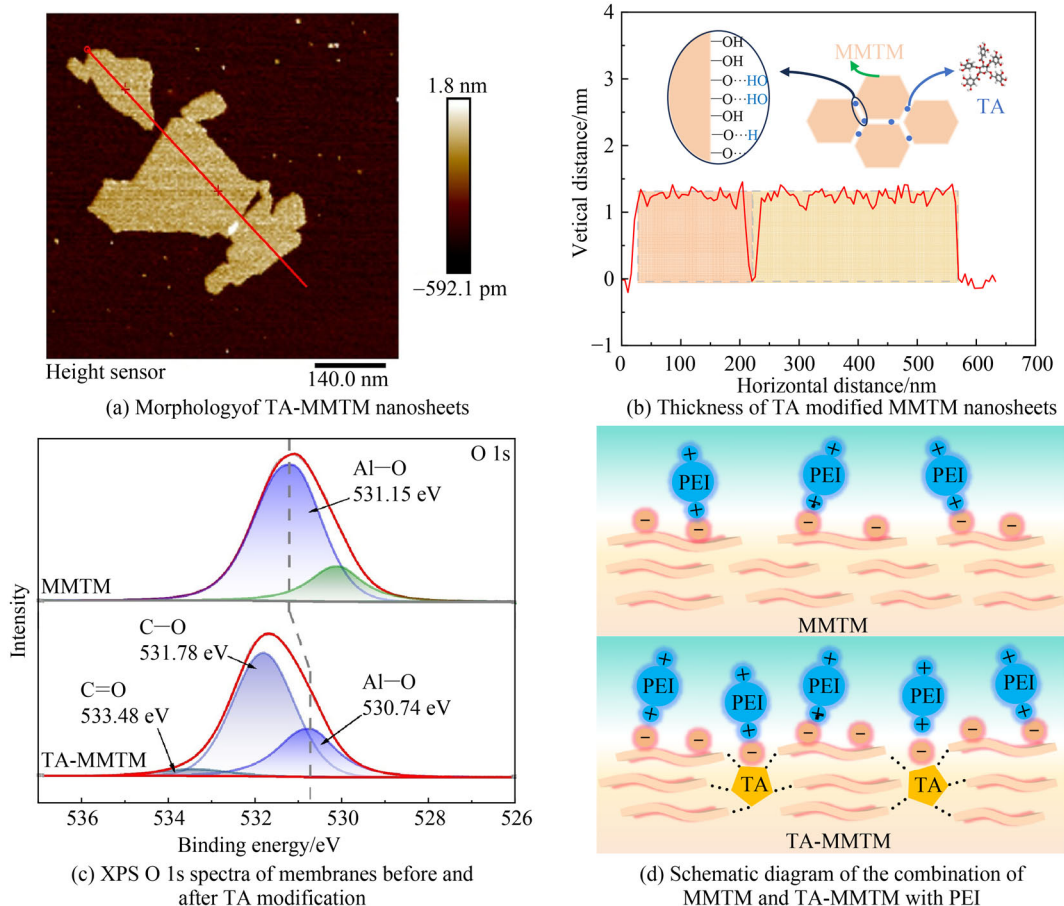


图 7 单宁酸与蒙脱石膜的结合特点及 PEI 吸附的示意图  
Fig. 7 Binding characteristic of TA and MMT membrane and the schematic diagram of PEI adsorption

片大多为单层, 且发现纳米片存在片层相互连接的现象。进一步, 对 MMTM 和 TA-MMTM 进行了 XPS 分析, 结果如图 7c, 发现 TA-MMTM 的 O 1s 谱中出现了 TA 的 C—O 与 C=O 特征峰, 且蒙脱石端面的 Al—O 结合能由 531.15 eV 降低到 530.74 eV, 说明 TA 与蒙脱石纳米片端面的 Al—OH 产生氢键作用<sup>[28]</sup>, 这使得成膜后薄膜表面孔隙间增加了大量 TA 位点, 如图 7d 所示, 天然带负电的 TA 使得 TA-MMTM 表面的负电荷增加, 从而有利于吸附更多正电荷的 PEI, 提高界面聚合的反应程度。

此外, 本工作采用  $I$ - $V$  测试分析  $\text{Li}^+$  在膜内的传

输机制, 其结果图 8a 和图 8b 所示。随着温度的升高, 2 种薄膜的电导率呈现上升趋势, 从图 8c 来看, TA-MMTM 的电导率增长幅度更大, 且整体电导率高于 MMTM, 说明 TA-MMTM 对于  $\text{Li}^+$  传输的阻力较小, 有利于  $\text{Li}^+$  传输。通过阿伦尼乌斯公式进一步解释并证实了这一结论(图 8d)。根据公式(6)计算, 离子传输活化能 ( $E_a$ ) 的大小为: MMTM ( $20.91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) > TA-MMTM ( $18.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。由于相对较低的  $E_a$ ,  $\text{Li}^+$  通过 TA-MMTM 纳米通道的阻力比 MMTM 更小, 因此 TA-MMTM 对  $\text{Li}^+$  的传输速率更快<sup>[22]</sup>, 这合理解释了 TA-MMTM 表现出的高效锂离子传输的现象。

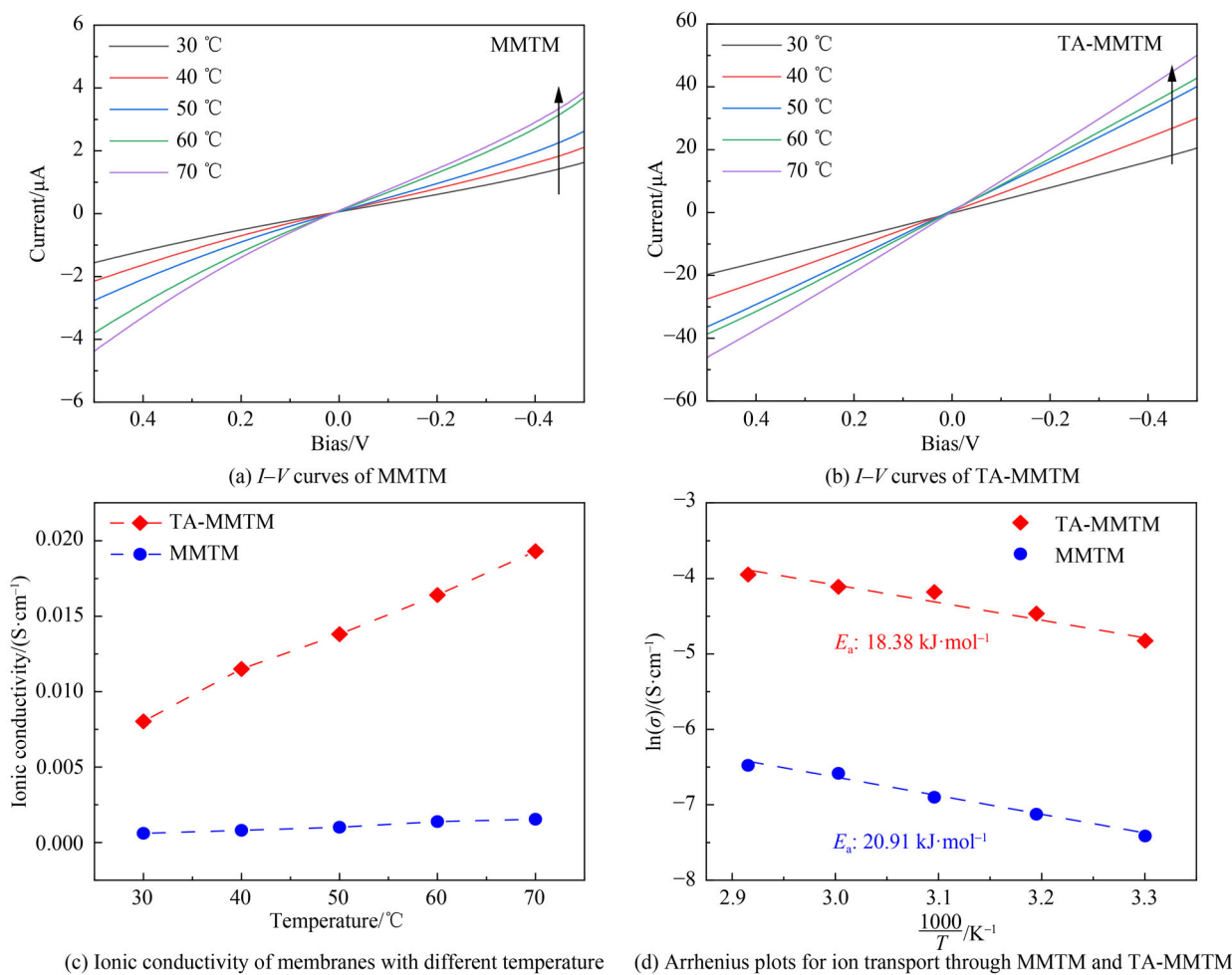


图 8 不同温度条件下 MMTM 和 TA-MMTM 的  $I$ - $V$  测试结果  
Fig. 8  $I$ - $V$  curves of ion conductivity of MMTM and TA-MMTM in different temperature

### 3 结论

1) TA 改性二维蒙脱石薄膜的  $\text{Mg}^{2+}$  截留率接近 100%,  $\text{Li}^+$  截留率为 -9%, 实现了对  $\text{Li}^+$  的富集, 水通量为  $22.5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , 相比未改性二维蒙脱石薄膜提升 49%, 且薄膜在不同卤水条件下的  $\text{Mg}^{2+}$  截留率

均能保持在 99% 以上。此外, 薄膜具有优异的长周期稳定性, 在长达 120 h 的运行时间内,  $\text{Mg}^{2+}$  截留率始终保持在 99% 左右, 水通量维持在  $20 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  左右, 性能优于绝大多数已报道的盐湖提锂薄膜。

2) 天然带负电的 TA 特有的酚羟基与蒙脱石纳米片端面铝羟基可以通过氢键作用结合, 成膜后增

加了薄膜表面孔隙的负电位点, 有利于吸附更多正电荷 PEI, 强化薄膜界面聚合交联度, 从而降低薄膜平均孔径, 提高  $\text{Mg}^{2+}$  截留率。

3) 通过  $I$ - $V$  测试及阿伦尼乌斯公式计算发现, TA 降低了薄膜通道内对于  $\text{Li}^+$  的传输阻力, 从而提高了  $\text{Li}^+$  的传输速率, 使  $\text{Li}^+$  实现富集。

#### 参考文献:

- [1] SURVEY U S G. Mineral commodity summaries 2024[R]. U.S. Geological Survey, Reston, VA, 2024: 212.
- [2] 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 Chenxiao, CHEN Binglun, ZHANG Dongyu, et al. CIESC J, 2022, 73(2): 481–503.
- [3] 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.  
NIE Zhen, WU Qian, DING Tao, et al. Inorg Chem Ind, 2022, 54(10): 1–12.
- [4] PENG H W, ZHAO Q. A nano-heterogeneous membrane for efficient separation of lithium from high magnesium/lithium ratio brine[J]. Adv Funct Mater, 2021, 31(14): 2009430.
- [5] 朱瑞松, 曹靖, 刘陶然, 等. 全球非常规卤水的提锂技术及产业化研究进展[J]. 无机盐工业, 2023, 55(11): 1–11.  
ZHU Ruisong, CAO Jing, LIU Taoran, et al. Inorg Chem Ind, 2023, 55(11): 1–11.
- [6] MA R, JI Y L, GUO Y S, et al. Fabrication of antifouling reverse osmosis membranes by incorporating zwitterionic colloids nanoparticles for brackish water desalination[J]. Desalination, 2017, 416: 35–44.
- [7] XU Z Z, LIAO J Y, TANG H, et al. Antifouling polysulfone ultrafiltration membranes with pendent sulfonamide groups[J]. J Membr Sci, 2018, 548: 481–489.
- [8] 王雨, 付红燕, 任小敏, 等. 荷正电膜的制备及研究进展[J]. 化工新型材料, 2024, 52(8): 22–28.  
WANG Yu, FU Hongyan, REN Xiaomin, et al. New Chem Mater, 2024, 52(8): 22–28.
- [9] WANG J, ZHANG Z J, ZHU J N, et al. Ion sieving by a two-dimensional  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  alginate lamellar membrane with stable interlayer spacing[J]. Nat Commun, 2020, 11(1): 3540.
- [10] CHEN L, SHI G S, SHEN J, et al. Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing[J]. Nature, 2017, 550(7676): 380–383.
- [11] XU P, WANG W, QIAN X M, et al. Positive charged PEI-TMC composite nanofiltration membrane for separation of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  from brine with high  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  ratio[J]. Desalination, 2019, 449: 57–68.
- [12] PENG H W, LIU X F, SU Y F, et al. Advanced lithium extraction membranes derived from tagged-modification of polyamide networks[J]. Angew Chem Int Ed, 2023, 62(48): e202312795.
- [13] ALTAF A A, KHOSROPOUR A, ZADEHNAZARI A, et al. Lithium pyrene squarate covalent organic frameworks for efficient lithium and magnesium separation from salt water[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2023, 15(15): 19672–19681.
- [14] 吴丽梅, 王晔, 罗茗遥, 等. 二维蒙脱石纳米片对石蜡的包覆封装及其储热调温性能[J]. 硅酸盐学报, 2022, 50(11): 2941–2950.  
WU Limei, WANG Ye, LUO Mingyao, et al. J Chin Ceram Soc, 2022, 50(11): 2941–2950.
- [15] 赵云良, 王梳桐, 陈立才, 等. 大尺寸蒙脱石纳米片渗透水化剥离及调控机制[J]. 硅酸盐学报, 2024, 52(10): 3131–3141.  
ZHAO Yunliang, WANG Shutong, CHEN Licai, et al. J Chin Ceram Soc, 2024, 52(10): 3131–3141.
- [16] 张慧莹, 吕晓龙, 任凯, 等. 基于单宁酸的中空纤维纳滤膜抗污染改性[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(4): 58–64.  
ZHANG Huiying, LYU Xiaolong, REN Kai, et al. Membr Sci Technol, 2024, 44(4): 58–64.
- [17] 高仁波, 赵云良, 陈立才, 等. 蒙脱石层电荷密度对其二维纳米片剥离的影响[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(7): 1420–1428.  
GAO Renbo, ZHAO Yunliang, CHEN Licai, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(7): 1420–1428.
- [18] SETIAWAN O, HUANG Y H, ABDI Z G, et al. pH-tunable and pH-responsive polybenzimidazole (PBI) nanofiltration membranes for  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  separation[J]. J Membr Sci, 2023, 668: 121269.
- [19] LUO H, PENG H W, ZHAO Q. High flux  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  nanofiltration membranes prepared by surface modification of polyethylenimine thin film composite membranes[J]. Appl Surf Sci, 2022, 579: 152161.
- [20] LI Q, LIU Y H, LIU Y H, et al.  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  separation by electric field assisted nanofiltration: The impacts of membrane pore structure, electric property and other process parameters[J]. J Membr Sci, 2022, 662: 120982.
- [21] LIU S Y, WANG M X, DONG L F, et al. Incorporation of crown ether into PEI-polyamide nanofiltration membrane for efficient  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  separation[J]. Sep Purif Technol, 2025, 360: 131054.
- [22] JIANG X R, ZHANG L J, MIAO Y H, et al. Intrinsic roles of nanosheet characteristics in two-dimensional montmorillonite membranes for efficient  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  separation[J]. Water Res, 2025, 276: 123291.
- [23] LI X H, ZHANG C J, ZHANG S N, et al. Preparation and characterization of positively charged polyamide composite nanofiltration hollow fiber membrane for lithium and magnesium separation[J]. Desalination, 2015, 369: 26–36.
- [24] XU P, GONZALES R R, HONG J, et al. Fabrication of highly positively charged nanofiltration membranes by novel interfacial polymerization: Accelerating  $\text{Mg}^{2+}$  removal and  $\text{Li}^+$  enrichment[J]. J Membr Sci, 2023, 668: 121251.
- [25] LI Y H, WANG S H, WU W Y, et al. Fabrication of positively charged nanofiltration membrane with uniform charge distribution by reversed interfacial polymerization for  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  separation[J]. J Membr Sci, 2022, 659: 120809.
- [26] LI N, ZHANG T C, XUE W H, et al. Tuning composite nanofiltration membranes with  $\gamma$ -cyclodextrin for improved  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  selectivity[J]. Sep Purif Technol, 2024, 330: 125206.

- [27] ZHAO Y, LI N, SHI J, et al. Extra-thin composite nanofiltration membranes tuned by  $\gamma$ -cyclodextrins containing amphipathic cavities for efficient separation of magnesium/lithium ions[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 286: 120419.
- [28] LIU J Y, ZHAO Y L, GAO R B, et al. Efficient  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  separation by two-dimensional montmorillonite membrane with stable channel structure through ion exchange and metal–organic coordination strategy[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 358: 130141.

## Enhancement and Mechanism of Tannic Acid Modification on Separation of Lithium and Magnesium in a Two-Dimensional Montmorillonite Membrane

SUN Yupeng<sup>1</sup>, ZHAO Yunliang<sup>1,2</sup>, GAO Renbo<sup>1</sup>, WAN Qian<sup>3</sup>, CHEN Licai<sup>1</sup>, ZHANG Xin<sup>1</sup>, ZHANG Tingting<sup>1</sup>

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Wuhan Clayene Technology Co., Ltd., Wuhan 430223, China;

3. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

### Extended Abstract

**Introduction** Lithium extraction from salt lake is essential for ensuring lithium resource security in China, but the design of high-performance lithium extraction membranes from salt lake faces significant challenges. Two-dimensional (2D) membranes with oriented nanochannels consist of 2D nanosheets stacked layer by layer. These membranes have nanoscale channel heights that can be precisely controlled at the sub-nanometer level, making them suitable for the selective separation of lithium (Li) and magnesium (Mg) ions. Typically, the  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  selectivity of membrane requires surface modification with positive charge due to the inherent charge differences between  $\text{Li}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$ . Interfacial polymerization (IP) is commonly used for the membrane surface modification. However, the excessive IP reactions can result in excess positive charge, reducing the  $\text{Li}^+$  transport efficiency. Therefore, the design and development of 2D selective membranes with optimized IP reactions while maintaining high lithium-ion transport efficiency is of great significance. Layered montmorillonite (MMT) mineral has natural layered structure and it can be easily exfoliated into 2D nanosheets, which are ideal building blocks for the assembly of 2D membranes. In this work, hydrophilic tannic acid (TA) with negative charge is applied to modify the surface of 2D MMT nanosheets, enabling an enhanced  $\text{Mg}^{2+}$  rejection and suppressed transport resistance of  $\text{Li}^+$  transport. Our results provide a valuable reference for the design and fabrication of novel 2D membranes with high  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  selectivity.

**Methods** The MMT nanosheet suspension was prepared by ultrasonic exfoliation. The suspension mixed with auxiliary membrane-forming agents were scraped coated and dried on a substrate to obtain 2D MMT membranes. For the preparation of TA-modified membranes, TA was added to the MMT nanosheet suspension and coated on substrate using the same protocol. As-prepared membranes were then used for IP reactions. The membranes were first immersed in a PEI solution 45 s. After washing and drying, the membranes were then immersed in a TMC solution for 15 s. As-obtained membranes were dried in an oven for subsequent nanofiltration and characterizations. The morphology and surface roughness of the 2D MMT membranes were characterized by a JSM 7100F scanning electron microscope (SEM) and a Multi Mode 8 atomic force microscope (AFM). The surface chemical analyses was conducted by a K-Alpha X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The alignment and orientation of internal 2D nanochannels of the MMT membrane were analyzed by a D8 ADVANCE X-ray diffractometer (XRD) and Xeuss 2.0 X-ray wide-angle diffractometer (WAXS).

**Results and discussion** According to the morphological and structural characterizations, the 2D membranes fabricated with bare 2D MMT nanosheets exhibit a well-oriented 2D nanochannel structure. The alignment of TA-modified 2D MMT nanosheets were unaffected during IP reaction, generating a well-preserved membrane structure according to the cross-sectional SEM and WAXS.

With the increasing content of TA, the rejection of  $\text{Mg}^{2+}$  increased simultaneously and reached up to almost 100% with 1.5% addition of TA. A negative  $\text{Li}^+$  rejection was also achieved correspondingly. However, excess amount of TA resulted in a deterioration of both the rejection of  $\text{Mg}^{2+}$  and selective transport of  $\text{Li}^+$ . In addition to the selectivity, the TA modification significantly promoted the membrane flux up to  $22.5 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ , which was 49% higher than that of bare MMT membrane. The TA modified MMT membrane exhibited consistently high  $\text{Mg}^{2+}$  rejection under various feed conditions and high performance stability during a 120 h long-term operation.

The enhancement in membrane selectivity and flux through TA modification was due to the promoted IP reaction and a narrowed pore size distribution, validated by XPS measurements and molecular weight cut off (MWCO) tests. Furthermore, the role of TA in membrane formation was revealed by AFM and XPS measurements. The TA molecules can connect the adjacent MMT nanosheets via hydrogen bonding between its phenolic hydroxyl groups and the Al–OH on edge surface of MMT. The negative charge on TA

provides more anchoring site for the PEI monomers, thereby promoting the IP reaction. Energy barrier calculated by Arrhenius equation further validated that the TA modification can reduce the  $\text{Li}^+$  transport resistance from  $20.91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  to  $18.38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  in the 2D nanochannels.

**Conclusions** In this work, a TA-modification method was applied to enhance the separation performance of a 2D MMT membrane system. The  $\text{Mg}^{2+}$  rejection of the modified MMT membrane with optimized TA content reached almost 100%, with a corresponding negative  $\text{Li}^+$  rejection of  $-9\%$ . The membrane flux was  $22.5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , after TA modification, which was 49% higher than that of bare MMT membrane. Moreover, the TA-modified membranes exhibited consistently high  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  selectivity and flux under various feed conditions and excellent stability during long-term operation.

Topographical and surface chemical characterizations revealed the role of TA molecules in forming hydrogen bonding with the hydroxyl groups on edge surface of MMT nanosheets. The enhancement mechanism of membrane selectivity *via* TA modification was attributed to the additional negative charge from TA. The addition of TA enabled efficient PEI monomers adsorption, which can promote the IP reaction and reduce the average pore size. Conductivity test and energy barrier calculations further validated that the TA modification was able to reduce the transport resistance of  $\text{Li}^+$ , thus realizing the enrichment of  $\text{Li}^+$ .

**Keywords** montmorillonite; two-dimensional nanosheets; selective membrane; lithium-magnesium separation; tannic acid