

# 混合电荷纳滤膜的锂镁分离性能研究

齐 婷, 位笑娜, 钟 璟\*

(常州大学 石油化工学院, 常州 213164)

**摘要:** 随着锂基能源需求的快速增长,高镁锂比盐湖卤水中锂镁的高效分离备受关注。纳滤膜依据孔径筛分和道南排斥效应成为锂镁分离的重要途径,然而单电荷纳滤膜对锂镁离子的分离选择性普遍较低。本研究采用顺序界面聚合策略,成功构筑了具有非对称电荷分布的混合电荷纳滤膜(PEI/PIP-PA与PIP/PEI-PA)。结果表明,混合电荷结构可协同提升锂镁分离性能,两种混合电荷膜对 $MgCl_2$ 的截留率均超过96.0%,其 $Li^+/Mg^{2+}$ 选择性(PEI/PIP-PA: 59.7; PIP/PEI-PA: 41.1)显著优于单电荷PIP-PA膜(9.2)。其中,PIP/PEI-PA膜展现出优异的 $Li^+$ 渗透性,并在长期运行中保持稳定性能。经二级纳滤工艺处理,该膜将高镁锂比盐湖卤水模拟液( $Mg^{2+}/Li^+$ 质量比为63)中的 $Mg^{2+}/Li^+$ 质量比显著降至0.28,展现出良好的应用潜力。本研究为开发高性能锂镁分离纳滤膜提供了新思路。

**关键词:** 混合电荷膜; 锂镁分离; 纳滤膜; 聚酰胺; 界面聚合

**中图分类号:** TQ028.8 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)06-0013-14

**doi:** 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.06.002

随着锂基能源技术的快速发展,全球对锂资源的需求日益增长<sup>[1]</sup>。我国超过80%的锂资源储存于盐湖卤水中,然而该类卤水普遍具有锂浓度低(普遍低于0.5 g/L)、镁锂比高(普遍高于40)的特点。由于镁锂离子物理化学性质相似、水化半径相近(分别为0.43 nm和0.38 nm),二者高效分离面临严峻挑战<sup>[2-4]</sup>。纳滤技术通过孔径筛分和道南排斥效应可以分离尺寸相近但价态不同的离子,被认为是高镁锂比盐湖卤水提锂的有效途径之一<sup>[5-8]</sup>。因此,开发具有高镁锂分离选择性的纳滤膜成为提锂的关键<sup>[9]</sup>。

聚酰胺薄膜复合膜通过水相胺单体与有机相酰氯单体在水-有机界面发生聚合反应而形成,是目前脱盐及水处理应用最广泛的纳滤膜<sup>[10-11]</sup>。然而传

统界面聚合反应制备的纳滤膜表面常因未反应酰氯基团水解生成羧酸而带负电,此类膜对二价阴离子(如 $SO_4^{2-}$ )具有较高截留率,但对二价阳离子(如 $Mg^{2+}$ )的截留性能较差,导致其在锂镁分离中具有较低选择性<sup>[12-14]</sup>。为提升镁离子截留率,研究者采用聚阳离子胺单体<sup>[15]</sup>,或对哌嗪单体进行季铵化改性<sup>[16]</sup>,或对形成的聚酰胺活性层进行表面接枝改性<sup>[17]</sup>等手段,赋予膜表面正电性,从而通过静电排斥抑制镁离子的渗透。然而,此类荷正电膜在高效截留镁离子的同时,也会对锂离子的渗透产生明显抑制,不利于锂的回收<sup>[18]</sup>。

近年来,兼具非对称电荷特性的混合电荷纳滤膜因其在实现高离子选择性的同时能够保持高渗透性而受到广泛关注。例如,Peng等<sup>[4]</sup>通过“标记改

收稿日期: 2025-09-19; 修改稿收到日期: 2025-11-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(22508021); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20240973)

第一作者简介: 齐 婷(1995-),女,安徽铜陵人,讲师,博士,主要从事膜材料与膜分离研究。\* 通讯作者, E-mail: zjwyz@cczu.edu.cn

引用本文: 齐 婷,位笑娜,钟 璟. 混合电荷纳滤膜的锂镁分离性能研究[J]. 膜科学与技术,2025,45(6):13-25,44.

Citation: Qi T, Wei X N, Zhong J. Study on the  $Li^+/Mg^{2+}$  separation performance of mix-charged nanofiltration membranes[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(6): 13-25, 44.

性”构筑了上下表面荷电性相反的聚酰胺膜,利用双层电荷协同增强对二价阴阳离子的排斥,并借助荷负电表面改善亲水性和渗透性。Qi 等<sup>[19]</sup>则利用两种胺单体本征扩散速率和化学基团的差异,制备出上层荷负电、下层荷正电的混合电荷纳滤膜,该膜在保持高价离子高截留的同时,展现出对单价离子的高渗透性及优异的水通量,为高效镁锂分离膜的设计提供了重要借鉴。

尽管混合电荷膜的构建与性能调控已取得一定进展,但目前研究多集中于提升对高价阴阳离子的协同截留,而关于其电荷空间分布对锂镁分离的协同作用机制尚不明确,尤其缺乏对不同电荷构型下锂、镁离子差异化传输行为的系统解析。理解电荷空间分布与离子分离性能之间的构效关系,是进一步发展高性能锂镁分离纳滤膜的关键。基于此,本研究选取哌嗪与聚乙烯亚胺作为水相单体,与均苯三甲酰氯通过两次界面聚合及顺序调控,构建具有不同电荷空间分布的混合电荷纳滤膜,系统研究其化学组成、表面性质与分离性能,旨在揭示电荷分布对锂镁分离行为的影响机制,并评估其在模拟高镁锂比盐湖卤水处理中的稳定性与应用潜力。

## 1 实验

### 1.1 实验材料与设备

聚砜(PSf)超滤膜,中科瑞阳膜技术(北京)有限公司;无水哌嗪(PIP)、聚乙烯亚胺[PEI,70 000 Da,50%(质量分数)]和均苯三甲酰氯(TMC),阿拉丁试剂有限公司(中国);聚乙二醇(PEG,分子量 200、400、600、800 Da)、硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,99%)、硫酸镁( $\text{MgSO}_4$ ,99%)、氯化镁( $\text{MgCl}_2$ ,99%)、氯化钠( $\text{NaCl}$ ,99%)和氯化锂( $\text{LiCl}$ ,99%),国药化学试剂(北京)有限公司;正己烷和十二烷基磺酸钠(SDS),上海凌峰化学试剂有限公司;实验所用去离子水由实验室净水系统制备。

### 1.2 混合电荷纳滤膜的制备与表征

采用界面聚合法制备单电荷及混合电荷聚酰胺纳滤膜,具体步骤如下。

单电荷膜的制备:将干燥的 PSf 超滤基膜浸没于水相溶液中 2 min,水相为 0.5%(质量分数)PEI 溶液,或为含 0.1%(质量分数)SDS 的 0.3%(质量分数)PIP 溶液,随后使用橡胶辊去除膜表面多余的水相溶液。倾注 0.1%(质量分数)TMC 的正己烷溶液于膜表面,反应 30 s 完成界面聚合。反应结束

后,以正己烷冲洗去除残余单体,随后将所得初生膜于 60 °C 下热处理 5 min 以增强交联,最终制得 PEI-PA 或 PIP-PA 单电荷纳滤膜。

混合电荷膜的制备:以所制备单电荷膜(PEI-PA 或 PIP-PA)为基底,在其表面进行二次界面聚合。将基底膜浸入另一水相单体溶液中 2 min(PEI-PA 基膜浸入 PIP/SDS 水相,PIP-PA 基膜浸入 PEI 水相),去除膜表面多余水相后,再次与 0.1%(质量分数)TMC 正己烷溶液反应 30 s。经正己烷清洗并于 60 °C 热处理 5 min 后,得到具有非对称电荷结构的 PEI/PIP-PA 和 PIP/PEI-PA 混合电荷膜。制备流程示意图如图 1 所示。所有制备膜片均储存于 4 °C 去离子水中,以供后续表征与性能测试。

### 1.3 分析方法及评价指标

使用衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR,Thermo Scientific Nicolet iS20,美国)与 X 射线光电子能谱(XPS,Thermo Scientific K-Alpha,美国)对膜表面化学组成进行表征。采用场发射电子显微镜(FESEM,ZEISS Sigma 300,德国)观察膜的表面形貌及断面微观结构。采用原子力显微镜(AFM,Bruker Dimension Icon,德国)表征纳滤膜的表面粗糙度。采用接触角仪(CA,OCA 25,Dataphysics,德国)对膜表面亲疏水性进行表征。使用 SurPASS 电子分析仪(SurPASS 3,Anton Paar,奥地利)在 0.001 mol/L KCl 水溶液中测定膜表面的 Zeta 电位。通过电导率仪(DDS-307A,雷磁,中国)测试单盐溶液的离子浓度,通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,Avio 550 MAX,PerkinElmer,美国)测试混合盐溶液的离子浓度。通过总有机碳分析仪(TOC,Shimadzu TOC-L,日本)测定原料液和渗透液中的 PEG 浓度。

采用实验室自制的错流过滤装置表征纳滤膜的分选性能。首先在 0.6 MPa 下对纳滤膜进行预压,直至纯水通量稳定,随后将操作压力降低至 0.5 MPa 对纳滤膜的分选性能进行测定。

纳滤膜的渗透通量的计算公式如下:

$$J = \frac{V}{At} \quad (1)$$

式中: $J$  为纳滤膜的渗透通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ; $V$  为渗透液的体积, $\text{L}$ ; $A$  为膜面积, $\text{m}^2$ ; $t$  为透过一定体积的渗透液所需要的时间, $\text{h}$ 。

纳滤膜的渗透率的计算公式如下:

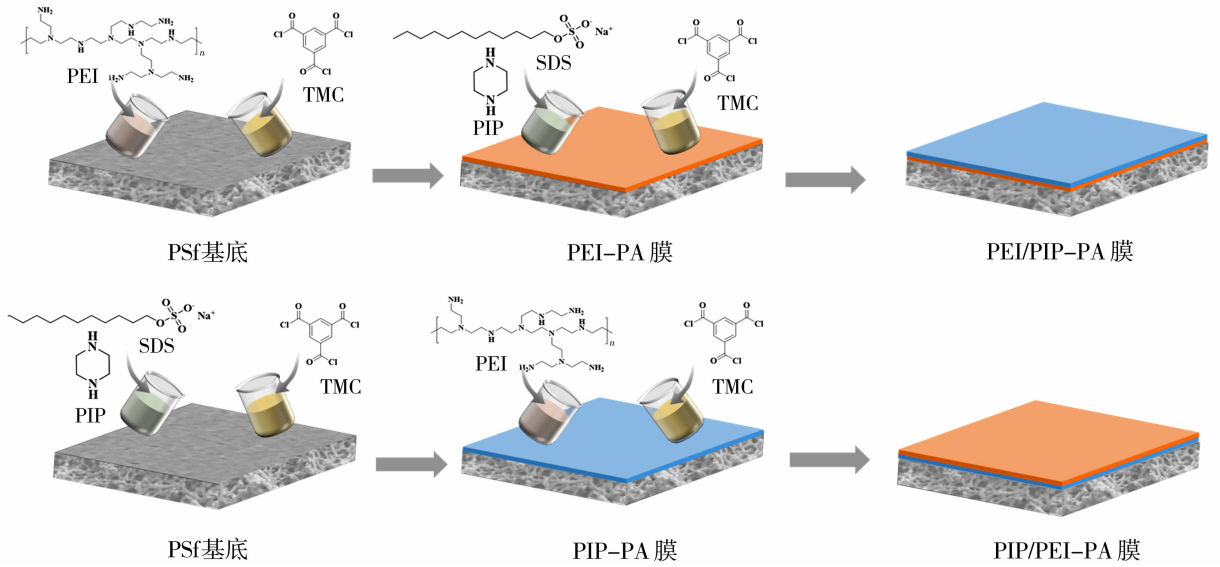


图1 混合电荷纳滤膜的制备流程图

Fig. 1 The preparation steps for the mix-charged nanofiltration membranes

$$L = \frac{J}{TMP} \quad (2)$$

式中: $L$  为纳滤膜的渗透率,  $L/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{MPa})$ ;  
 $TMP$  为跨膜压力,  $\text{MPa}$ 。

分别采用质量浓度为  $1 \text{ g/L}$  的  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{NaCl}$  和  $\text{LiCl}$  单盐溶液作为原料液,测试纳滤膜对不同盐的截留性能。采用  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  质量比为 20 的  $\text{MgCl}_2$  和  $\text{LiCl}$  双组分混合溶液评估纳滤膜的  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  选择性。盐截留率的计算公式如下:

$$R = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100\% \quad (3)$$

式中: $R$  为截留率, %;  $C_p$  和  $C_f$  分别为渗透液和原料液中溶质的质量浓度,  $\text{g/L}$ 。  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  选择性的计算公式如下:

$$S_{\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}} = \frac{1 - R_{\text{Li}^+}}{1 - R_{\text{Mg}^{2+}}} \quad (4)$$

式中:  $R_{\text{Li}^+}$  和  $R_{\text{Mg}^{2+}}$  分别是  $\text{Li}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的截留率, %。

为评价纳滤膜对中性溶质的截留能力及孔径分布,在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0.5 \text{ MPa}$  条件下,采用纳滤膜过滤不同分子量的 PEG 溶液,其中 PEG 水溶液质量浓度为  $0.2 \text{ g/L}$ ,测定原料侧和渗透侧的 PEG 浓度,计算 PEG 的截留率并获得纳滤膜的截留曲线,并通过截留曲线计算纳滤膜的孔径分布曲线。其中纳滤膜的孔径分布曲线可通过以下对数正态模型获得:

$$\frac{dR(r_p)}{dr_p} = \frac{1}{r_p \ln \sigma_p \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\ln r_p - \ln \mu_p)^2}{2(\ln \sigma_p)^2} \right] \quad (5)$$

式中:  $r_p$  为膜孔径,  $\text{nm}$ ;  $\mu_p$  为膜平均孔径,  $\text{nm}$ ,其大小等于截留率为 50% 的溶质半径;  $\sigma_p$  为几何标准偏差,其大小等于截留率分别为 84.13% 和 50% 的溶质半径之比。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳滤膜的表面化学组成

通过界面聚合制备了系列聚酰胺纳滤膜,并采用 ATR-FTIR 和 XPS 对其表面化学组成进行表征。ATR-FTIR 图谱[图 2(a)]显示,相较于 PSf 基膜,所有制备的纳滤膜均在  $1650 \text{ cm}^{-1}$  附近出现  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动峰,表明成功形成聚酰胺分离层。XPS 全谱[图 2(b)]证实四种膜表面均含有 C、O、N 元素,进一步说明聚酰胺网络的形成。由表 1 所示的表面元素组成可知,PIP-PA 和 PEI/PIP-PA 膜的 O/N 比分别为 1.60 和 1.54,据此计算得到的交联度表明,PEI/PIP-PA 膜具有更高的交联度。对于 PEI 基聚酰胺膜,由于 PEI 分子富含氨基,氮元素含量显著增加,PEI-PA 膜的 O/N 比降低至 1.39。而 PIP/PEI-PA 膜的 O/N 比(1.57)相较于 PIP-PA 膜(1.60)变化较小,推测其原因在于其表层的 PEI-PA 层较薄。

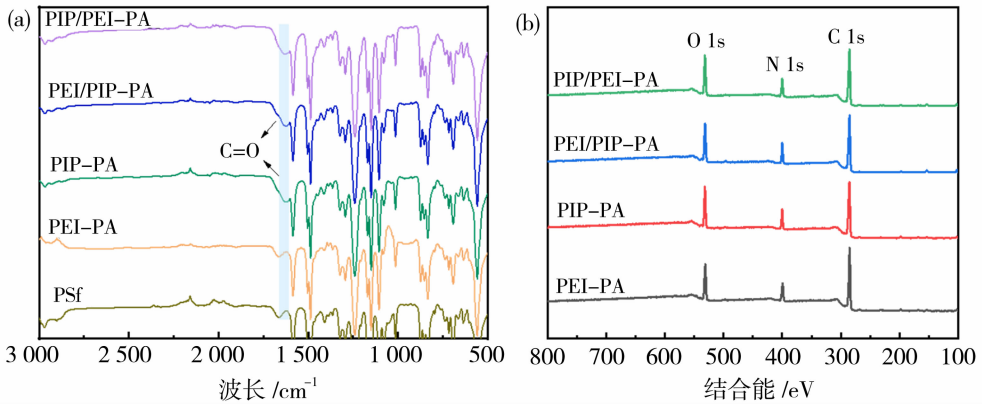


图 2 纳滤膜的表面化学组成表征:ATR-FTIR 图谱(a)和 XPS 图谱(b)

Fig. 2 The chemical composition characterization of the prepared nanofiltration membranes; ATR-FTIR (a) and XPS(b)

表 1 纳滤膜的元素分布及 O/N 比

Table 1 Elemental distribution and O/N ratio of the nanofiltration membranes

纳滤膜	C/%	O/%	N/%	S/%	O/N 比	交联度/%
PIP-PA	70.30	17.68	11.01	1.01	1.60	30.77
PEI-PA	69.65	16.95	12.20	1.20	1.39	—
PEI/PIP-PA	69.74	17.99	11.70	0.57	1.54	36.22
PIP/PEI-PA	68.58	18.71	11.88	0.83	1.57	—

通过对纳滤膜的 O 1s 和 N 1s 高分辨率图谱进行分峰拟合(图 3),进一步解析了膜表面的化学状态。O 1s 图谱中均存在 O=C-O 和 O=C-N 特征峰,其中 O=C-N 源自酰胺键,这进一步证实 PIP 或 PEI 与 TMC 反应成功形成聚酰胺网络<sup>[20]</sup>。此外,O=C-N 峰面积占比可间接反映交联度<sup>[21]</sup>。PIP-PA 膜和 PEI/PIP-PA 膜的 O=C-N 占比相近,且均高于 PEI-PA 和 PIP/PEI-PA 膜,说明 PEI-PA 层交联度均低于 PIP-PA 层。N 1s 图谱中均包含 -N<sup>+</sup>、-N-C=O 和 N-C 特征峰,其中 -N<sup>+</sup> 源于氨基质子化<sup>[22-24]</sup>。PEI-PA 和 PIP/PEI-PA 膜因 PEI 分子侧链上的游离氨基,其 -N<sup>+</sup> 含量显著高于 PIP-PA 和 PEI/PIP-PA 膜,该结果与其后续表现出的荷正电特性及差异化的锂镁分离行为密切相关。

### 2.2 纳滤膜的微观形貌

采用 SEM 和 AFM 对不同纳滤膜的表面和断面形貌进行表征,结果如图 4~图 6 所示。表面形貌表明,PEI-PA 和 PIP/PEI-PA 膜表面较为光滑,表面粗糙度分别为 4.27 nm 和 2.72 nm;而 PIP-PA 和 PEI/PIP-PA 膜则呈现典型结节状结构,粗糙度分别增至 6.01 nm 和 5.82 nm。该形貌差异源

于 PIP 和 PEI 单体在界面聚合过程中反应活性和扩散动力学的不同,PIP 单体反应活性高、扩散快,易与 TMC 剧烈反应形成粗糙结构,而 PEI 单体扩散速率较慢且反应温和,易形成更光滑的表面结构<sup>[19]</sup>。断面形貌显示,PEI-PA 和 PIP-PA 膜厚度分别约为 118 nm 和 80 nm。经二次界面聚合构建双层膜结构后,PEI/PIP-PA 膜厚度增至 180 nm,PIP/PEI-PA 膜增至 110 nm。值得关注的是,在 PEI-PA 基底上制备的 PIP-PA 层厚度与在 PSf 基底上制备的相当;而在 PIP-PA 基底上形成的 PEI-PA 层则远薄于在 PSf 基底上制备的 PEI-PA 层,推测是由于底层 PIP-PA 膜结构致密,限制了 PEI 单体的储存与扩散,从而抑制了二次界面聚合反应中 PEI-PA 层的充分生长,这与前述 PIP/PEI-PA 膜的 O/N 比高于 PEI-PA 膜的结果相一致。

### 2.3 纳滤膜的孔径和表面性质

不同纳滤膜的截留性能和孔径分布如图 7 所示。结果显示,PEI-PA 膜的平均孔径最大。PIP-PA、PEI/PIP-PA 和 PIP/PEI-PA 膜的截留分子量分别为 369 Da、392 Da 和 325 Da,平均孔径分别为 0.66 nm、0.54 nm 和 0.63 nm。值得注意的是,PEI/PIP-PA 膜虽具有最大的截留分子量,但其平

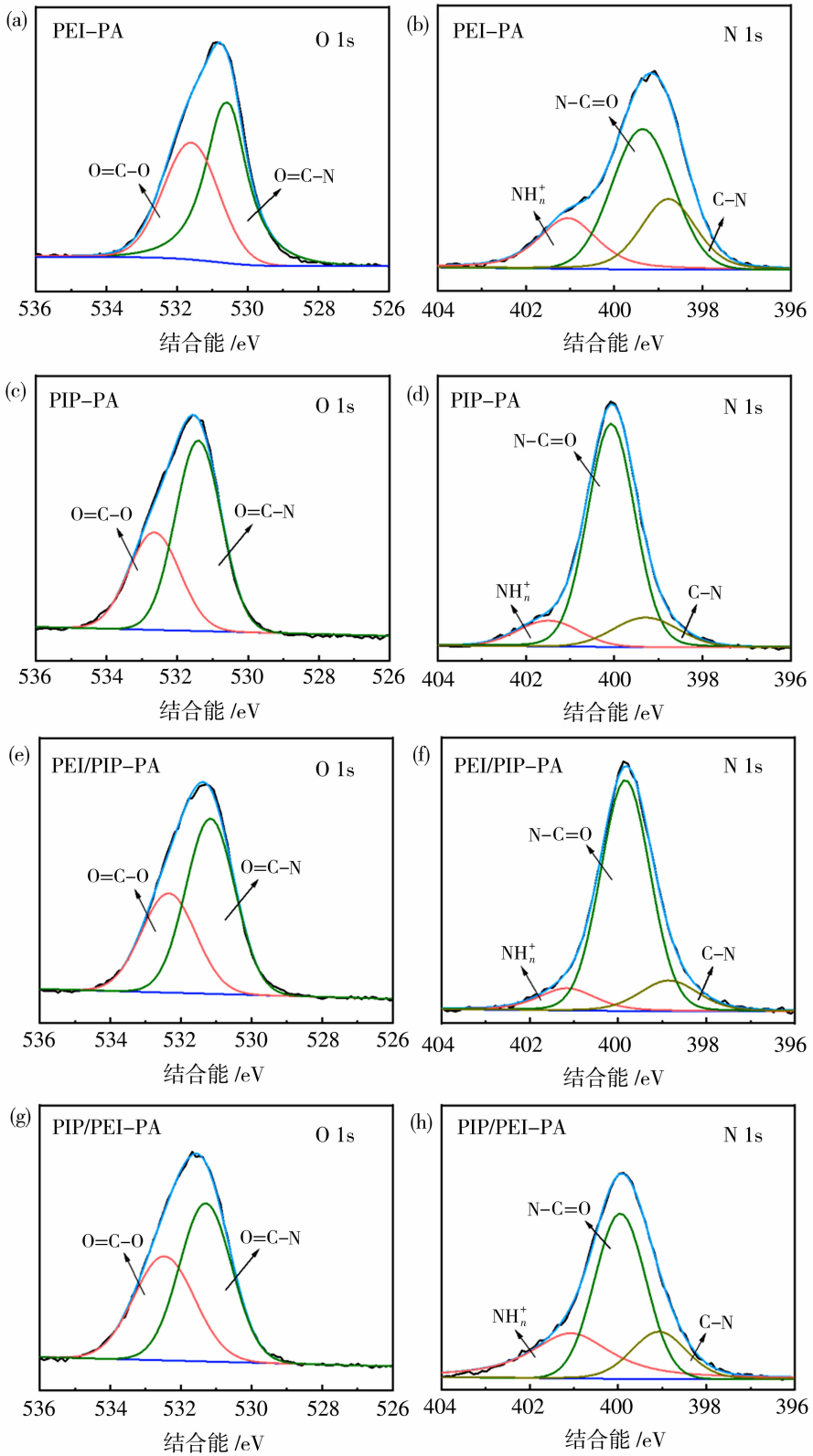


图 3 纳滤膜的 O 1s 和 N 1s 高分辨率图谱: PEI-PA[(a)、(b)], PIP-PA[(c)、(d)], PEI/PIP-PA[(e)、(f)]和 PIP/PEI-PA[(g)、(h)]

Fig. 3 High-resolution O 1s and N 1s spectra of the nanofiltration membranes: PEI-PA[(a)、(b)], PIP-PA[(c)、(d)], PEI/PIP-PA[(e)、(f)] and PIP/PEI-PA[(g)、(h)]

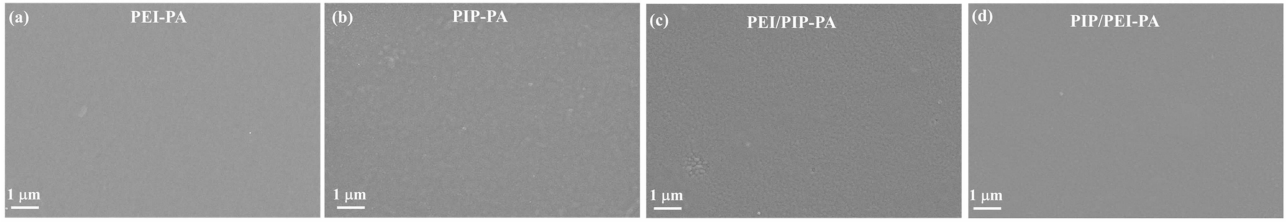


图 4 纳滤膜的表面 SEM 图:PEI-PA(a)、PIP-PA(b)、PEI/PIP-PA(c)和 PIP/PEI-PA(d)  
 Fig. 4 SEM images of the surface of nanofiltration membranes: PEI-PA (a), PIP-PA (b), PEI/PIP-PA (c) and PIP/PEI-PA (d)

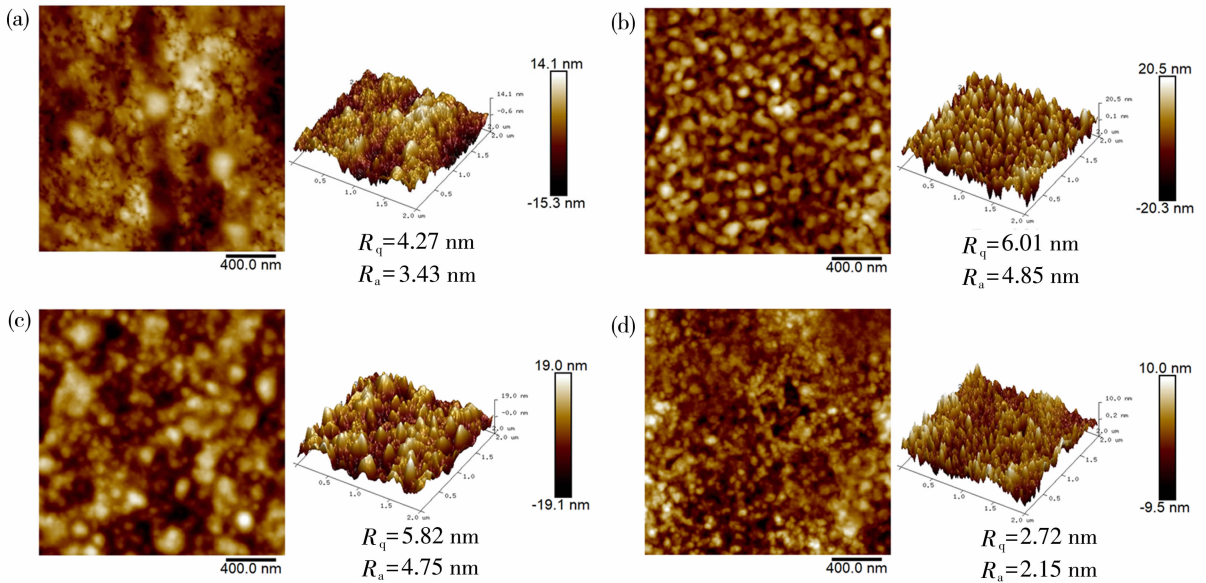


图 5 纳滤膜的表面 AFM 图:PEI-PA(a)、PIP-PA(b)、PEI/PIP-PA(c)和 PIP/PEI-PA(d)  
 Fig. 5 AFM images of the surface of the nanofiltration membranes: PEI-PA (a), PIP-PA (b), PEI/PIP-PA (c) and PIP/PEI-PA (d)

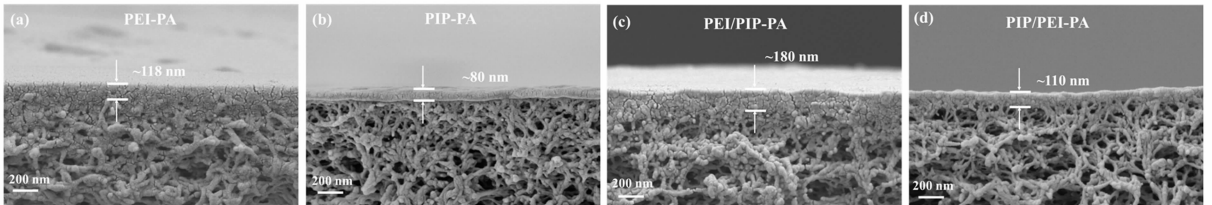


图 6 纳滤膜的断面 SEM 图:PEI-PA(a)、PIP-PA(b)、PEI/PIP-PA(c)和 PIP/PEI-PA(d)  
 Fig. 6 SEM images of the cross-section of nanofiltration membranes: PEI-PA (a), PIP-PA (b), PEI/PIP-PA (c) and PIP/PEI-PA (d)

均孔径却最小。这主要是因为 PEI/PIP-PA 膜孔径分布较宽( $\sigma=1.75$ ),其孔径分布在 0.07~2.25 nm 范围内。该膜的最可几孔径为 0.39 nm,表明膜主体结构致密,这与前述其较高交联度相一致;但膜中同时存在少量大孔径,导致其截留分子量较大。PIP/PEI-PA 膜在与 PIP-PA 膜维持相近平均孔径

的同时,展现出更窄的孔径分布。

膜的水接触角直接反映了膜表面的亲疏水性,PSf 基膜和不同纳滤膜的水接触角如图 8(a)所示。可以看出,PSf 基膜接触角为  $70^\circ$ ,亲水性较差;所有纳滤膜的接触角均降至  $60^\circ$  以下,亲水性增强。其中,PIP-PA 和 PEI/PIP-PA 膜接触角最低(约

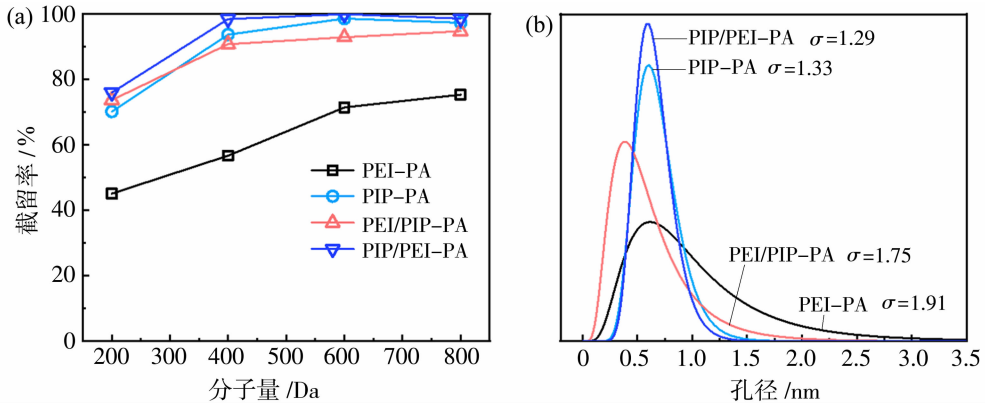


图 7 纳滤膜的孔径表征:截留率曲线(a)和孔径分布(b)

Fig. 7 The pore size characterization of the prepared nanofiltration membranes; rejection curves (a) and pore size distribution (b)

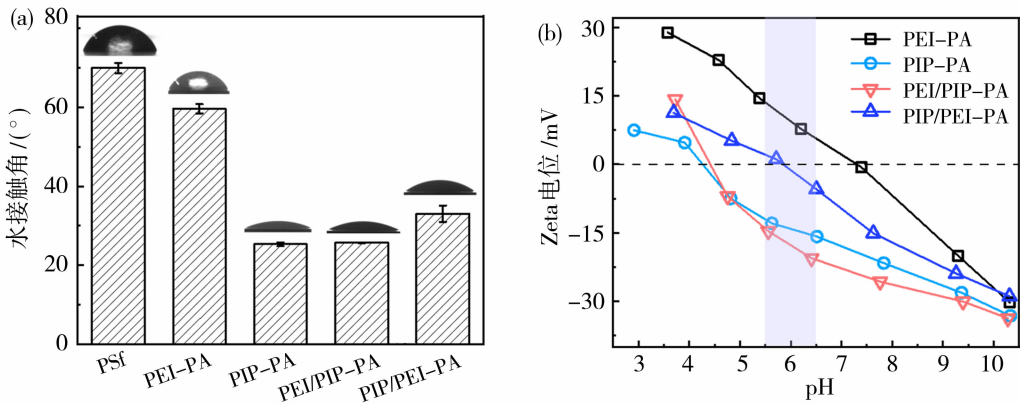


图 8 纳滤膜的表面性质表征:水接触角(a)和 Zeta 电位(b)

Fig. 8 The surface properties of the prepared nanofiltration membranes; water contact angles (a) and Zeta potential (b)

25°),这得益于其表层 PIP-PA 中未反应的酰氯基团水解生成的亲水性羧基。PEI-PA 膜因其表面富含氨基,其亲水性弱于羧基<sup>[4]</sup>,因此接触角增加至 59°。值得注意的是,PIP/PEI-PA 膜表层虽为 PEI-PA,但却保持较低接触角(33°),这主要是因为其 PEI-PA 表层较薄且孔径较大,膜水接触角由 PEI-PA 表层及高亲水性 PIP-PA 底层共同影响<sup>[25-26]</sup>。

Zeta 电位测试结果[图 8(b)]表明,所制备纳滤膜的荷电性质存在显著差异。PEI-PA 膜表现出最强的正电性,其等电点约为 7.4。PEI/PIP-PA 膜因其表层化学组成与 PIP-PA 膜相似,其等电点(~4.5)与 PIP-PA 膜高度一致,且均表现出强负电荷性,表明该膜表面荷电性由 PIP-PA 表层主导,验证了其“正-负”型非对称电荷结构。相比之下,由于 PIP/PEI-PA 膜的 PEI-PA 表层交联度较低且厚度较薄,未完全覆盖荷负电的 PIP-PA 底层,导致底层对膜 Zeta 电位产生影响<sup>[27]</sup>。因此,

PIP/PEI-PA 膜未呈现与 PEI-PA 膜类似的强正电性,但其负电性相较于 PIP-PA 膜明显减弱,等电点从 4.5 升高至 6.0,证实 PEI-PA 表层的引入有效调控了膜的整体荷电性,形成了底层荷负电、表层呈弱正电性的“负-正”型非对称混合电荷结构。上述结果表明,通过调控界面聚合顺序可实现膜表面电荷性质的精确设计,为后续差异化的锂镁分离行为奠定了基础。

### 2.4 纳滤膜的分离性能

系统评价了单电荷和混合电荷纳滤膜的分离性能。纯水渗透性能测试结果[图 9(a)]显示,单电荷膜的纯水通量普遍高于混合电荷膜,这主要归因于后者因双层结构导致的膜厚度增加与传质阻力增大。其中,PEI-PA 膜因交联度较低、孔径较大,表现出最高的纯水通量;两种混合电荷膜(PIP/PEI-PA 和 PEI/PIP-PA)的纯水通量相近,均约为 60 L/(m<sup>2</sup>·h·MPa)。

不同盐的截留性能如图 9(b)所示。PEI-PA 膜因孔径较大,整体截留率较低;其表面荷正电,对  $Mg^{2+}$  产生静电排斥,因此对  $MgCl_2$  和  $MgSO_4$  的截留率相对较高(约 60%),而对  $SO_4^{2-}$  产生静电吸引,导致对  $Na_2SO_4$  的截留率低于 30%。该膜对  $LiCl$  和  $NaCl$  截留率分别为 30.7%和 28.2%。相比之下,PIP-PA 膜结构致密且荷负电,对  $SO_4^{2-}$  具有强静电排斥,对  $Na_2SO_4$  的截留率高达 96.5%;同时,通过强化的孔径筛分效应,对  $MgSO_4$  和  $MgCl_2$  的截留率也分别提升至 94.0%和 90.0%。该膜的致密结构同样提升了对  $LiCl$  (35.5%)和  $NaCl$  (37.2%)的截留率。

混合电荷膜展现出显著增强的分离性能。PEI/PIP-PA 膜对  $MgCl_2$ 、 $MgSO_4$  和  $Na_2SO_4$  的截留率均超过 96.0%,与 PIP-PA 膜相比,其荷正电 PEI-PA 底层有效提升了对  $MgCl_2$  和  $MgSO_4$  的截留效果,但也导致对  $LiCl$  和  $NaCl$  的截留率升高(分别为 51.2%和 56.8%)。PIP/PEI-PA 膜对  $MgCl_2$  和  $MgSO_4$  的截留率分别为 96.4%和 95.9%,但对  $Na_2SO_4$  的截留率降至 89.8%。同时,尤为重要,该膜对  $LiCl$  和  $NaCl$  的截留率维持在较低水平(分别为 37.7%和 38.1%),表明其独特的电荷结构能更好地平衡二价离子截留与一价离子渗透。

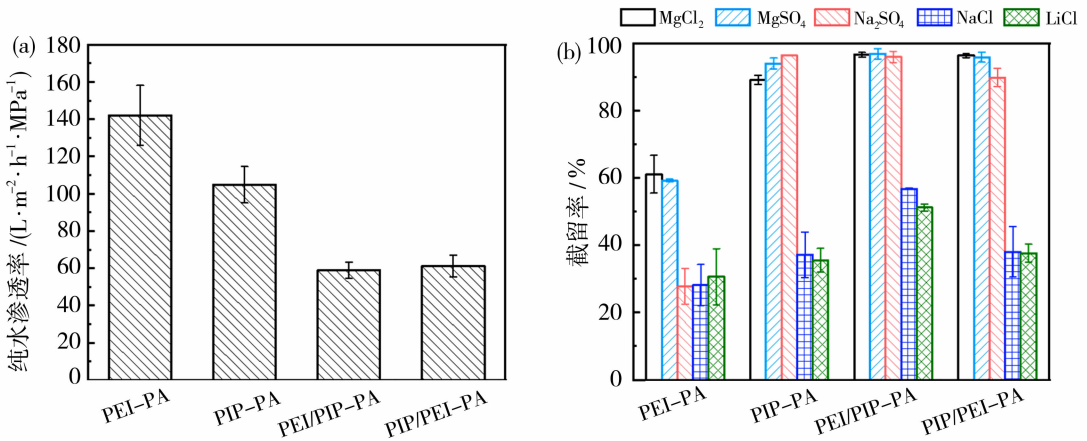


图 9 纳滤膜的分离性能:纯水渗透率(a)和不同盐的截留率(b)

Fig. 9 The separation performance of the prepared nanofiltration membranes: pure water permeance (a) and rejections for different single salt (b)

进一步选取对  $MgCl_2$  截留率较高的 PIP-PA、PIP/PEI-PA 和 PEI/PIP-PA 膜,评估其在  $MgCl_2/LiCl$  混合溶液( $Mg^{2+}/Li^+$  质量比为 20)中的锂镁分离性能(图 10)。结果显示,两种混合电荷膜对  $Mg^{2+}$  的截留率均显著高于 PIP-PA 膜,其中 PEI/PIP-PA 膜对  $Mg^{2+}$  的截留率高达 97.8%,PIP/PEI-PA 膜高达 96.6%。三种膜对  $Li^+$  均呈现负截留现象,此为维持电中性, $Li^+$  伴随  $Cl^-$  优先渗透所致<sup>[28-29]</sup>。PEI/PIP-PA 膜因底层正电排斥, $Li^+$  负截留较高(-30.4%),而 PIP/PEI-PA 膜对  $Li^+$  的负截留率与 PIP-PA 膜相当(约-40.0%),表明其电荷结构更有效地促进了  $Li^+$  的跨膜传输。在  $Li^+/Mg^{2+}$  选择性方面,PEI/PIP-PA 和 PIP/PEI-PA 膜的选择性分别为 59.7 和 41.1,均显著优于 PIP-PA 膜(9.2),凸显了混合电荷结构在锂镁分离中的显著优势。其中,PEI/PIP-PA 膜因对

$Mg^{2+}$  的截留率最高,具有最优的  $Li^+/Mg^{2+}$  选择性,适用于提升锂产品纯度;而 PIP/PEI-PA 膜在促进  $Li^+$  渗透方面表现更佳,有利于提高锂回收率。

综合上述结果,混合电荷纳滤膜通过其独特的非对称电荷和结构,实现了对锂镁离子的高选择性分离,推测分离机理如图 11 所示。在 PEI/PIP-PA 膜中,致密且荷负电的 PIP-PA 表层通过尺寸筛分效应,对  $Mg^{2+}$  和  $Li^+$  产生初步截留。随后,离子在渗透过程中需穿越荷正电的 PEI-PA 底层,此时,静电作用成为主导:底层正电性对二价  $Mg^{2+}$  产生强烈的静电排斥,实现近乎完全截留;而对  $Li^+$ ,尽管受到一定程度静电排斥,其凭借较小的水合半径与较弱的价态效应仍可实现部分透过,但通量受到限制。在 PIP/PEI-PA 膜中,表层富含氨基的 PEI-PA 层通过其局部正电性(或弱正电性)增强对  $Mg^{2+}$  的静电排斥,同时致密 PIP-PA 底层对  $Mg^{2+}$

产生尺寸筛分,二者协同实现  $Mg^{2+}$  高效截留;此外,荷负电 PIP-PA 底层通过道南效应优先吸引  $Li^+$ ,显著降低其跨膜传输能垒,从而极大促进  $Li^+$

渗透。上述多重机制的协同,使 PIP/PEI-PA 膜能够在实现  $Mg^{2+}$  高截留率的同时,保证了  $Li^+$  的极高渗透率。

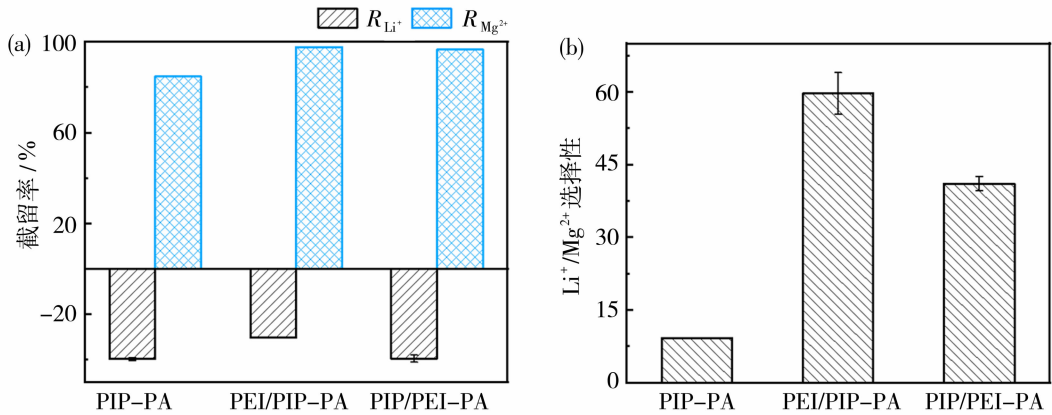


图 10 纳滤膜的分离性能:对  $Li^+$  和  $Mg^{2+}$  的截留率(a)和  $Li^+/Mg^{2+}$  选择性(b)

Fig. 10 The separation performance of the prepared nanofiltration membranes: rejections for  $Li^+$  and  $Mg^{2+}$  (a) and  $Li^+/Mg^{2+}$  selectivity (b)

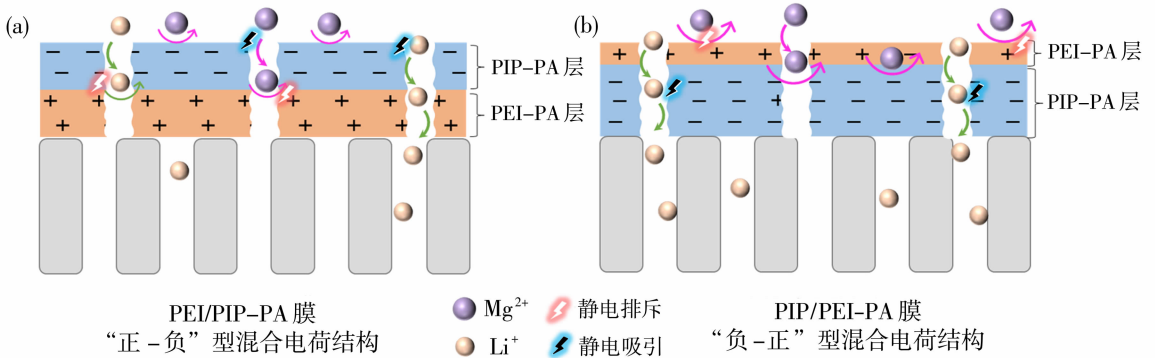


图 11 混合电荷纳滤膜的分离机理:PEI/PIP-PA 膜(a)和 PIP/PEI-PA 膜(b)

Fig. 11 The separation mechanism of mix-charged nanofiltration membranes: PEI/PIP-PA membrane (a) and PIP/PEI-PA membrane (b)

将本研究所制备的两种混合电荷膜与文献报道的纳滤膜进行性能对比(表 2)。文献中单电荷纳滤膜普遍具有较高水通量,但其  $Li^+/Mg^{2+}$  选择性通常较低。相比之下,混合电荷膜在选择性方面表现出明显优势。本研究制备的 PEI/PIP-PA 与 PIP/PEI-PA 膜不仅  $Li^+/Mg^{2+}$  选择性优于多数已报道的膜材料,同时保持了较高的水通量,展现出优异的综合性能。

### 2.5 混合电荷纳滤膜的稳定性

为评估混合电荷纳滤膜的长期运行稳定性,本研究选取综合性能较优的 PIP/PEI-PA 膜进行系统测试。如图 12(a)所示,当跨膜压力从 0.3 MPa 增加至 0.7 MPa 时,膜通量由 12.1 L/( $m^2 \cdot h$ ) 线

性上升至 34.1 L/( $m^2 \cdot h$ ),而  $MgCl_2$  截留率始终稳定在 96.2%左右,表明该膜具备优异的机械强度与耐压稳定性。在连续 48 h 的长期运行测试中[图 12(b)],膜通量稳定在 22 L/( $m^2 \cdot h$ ) 左右, $MgCl_2$  截留率仍保持在 96.2%,进一步证实该混合电荷纳滤膜在长时间运行具备可靠的分离性能与结构耐久性,为其在高镁锂比盐湖卤水提锂的实际应用提供了重要保障。

### 2.6 混合电荷纳滤膜的锂镁分离应用

为系统评价 PIP/PEI-PA 膜在盐湖提锂中的应用潜力,首先考察了其在不同  $Mg^{2+}/Li^+$  质量比下的分离性能(图 13)。结果表明,当原料液中  $Mg^{2+}/Li^+$  质量比从 20 增至 60 时,该膜对  $Mg^{2+}$  的

表2 纳滤膜的锂镁分离性能比较

Table 2 Nanofiltration membrane performance for  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  separation

膜材料	电荷性质	$\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 质量比	渗透率/ $(\text{L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1})$	$S_{\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}}$	参考文献
PEI-PA/EDTA	正电荷	24	60	9.2	[30]
DL/PDA@PEI	正电荷	30	42	5.1	[31]
PIP-PA/PEI	正电荷	150	85	12.4	[32]
PEI@g-C <sub>3</sub> N <sub>5</sub> -PA	正电荷	20	97.7	18.2	[33]
PIP@CE-PA	负电荷	30	50	30	[34]
PEI@15C5@GO-PA	负电荷	20	40	16.6	[35]
DA-PA/PVAm	负电荷	50	154	30	[36]
PIP@NH <sub>2</sub> -B15C5-PA	负电荷	100	82.6	32.2	[37]
CNC-COOH/PEI-PA	混合电荷	30	41.7	12.2	[38]
PIP-PA/TMA	混合电荷	20	50	33.4	[39]
PIP@PEI-PA	混合电荷	20	160	24	[19]
PIP/PEI-PA	混合电荷	20	61.2	41.1	本工作
PEI/PIP-PA	混合电荷	20	58.9	59.7	本工作

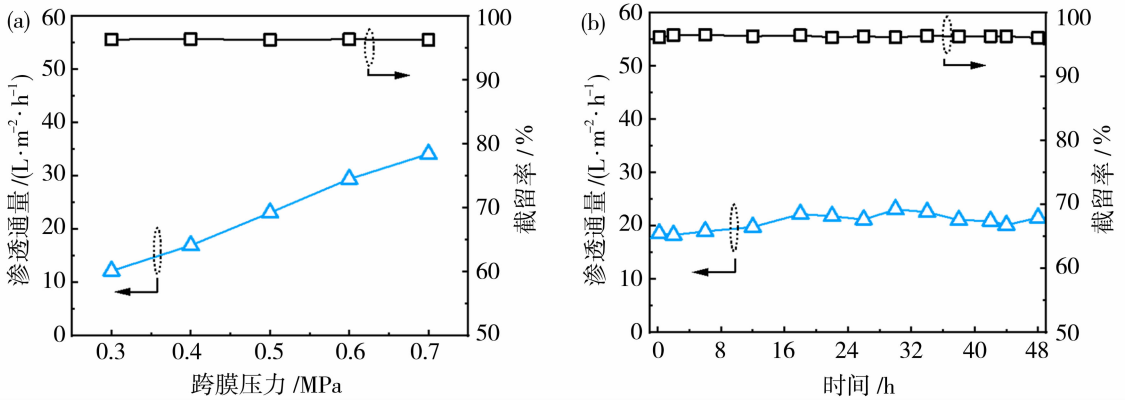


图12 不同操作参数对 PIP/PEI-PA 膜渗透通量和  $\text{MgCl}_2$  截留率的影响:跨膜压力(a)和操作时间(b)  
Fig. 12 The permeation flux and  $\text{MgCl}_2$  rejection of PIP/PEI-PA nanofiltration membranes vary with different operating parameters; transmembrane pressure (a) and operating time (b)

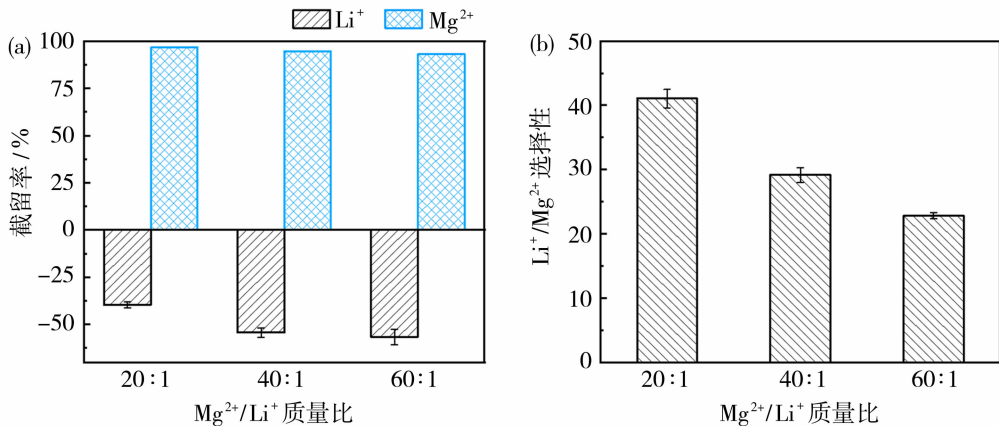


图13 不同  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  质量比下纳滤膜的分离性能: $\text{Li}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的截留率(a)和  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  选择性(b)  
Fig. 13 The separation performance of the prepared nanofiltration membranes under different  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  mass ratios: rejections for  $\text{Li}^+$  and  $\text{Mg}^{2+}$  (a) and  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  selectivity (b)

截留率始终稳定在 93% 以上,而对  $\text{Li}^+$  则持续呈现显著的负截留,且负截留从  $-40.0\%$  进一步降至  $-56.7\%$ 。当  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  质量比为 60 时, $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  选择性依然维持在较高水平(22.8),充分证明了该膜在宽泛进水条件下具备高效的锂镁分离能力。

基于上述结果,进一步采用  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  质量比为 63 的  $\text{MgCl}_2/\text{LiCl}$  混合溶液模拟典型高镁锂比盐湖卤水,并构建二级纳滤工艺进行分离实验(流程示意图见图 14)。一级纳滤主要用于初步分离

$\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Li}^+$ ,其中  $\text{Mg}^{2+}$  被膜有效截留,而  $\text{Li}^+$  则优先透过。一级纳滤渗透液作为二级纳滤进料,进一步去除残余  $\text{Mg}^{2+}$ ,以提高  $\text{Li}^+$  产品纯度。分离结果显示(图 15),经一级纳滤处理后,渗透液中  $\text{Mg}^{2+}$  质量浓度降为 24.2 mg/L, $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  质量比显著降至 2.2;在二级纳滤处理后,渗透液中  $\text{Mg}^{2+}$  质量浓度进一步降低至 2.0 mg/L,体系总体  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  质量比最终降至 0.28。该结果表明,经过两级 PIP/PEI-PA 膜处理,卤水中的锂得到了高效纯化,展现出突出的工业化应用前景。

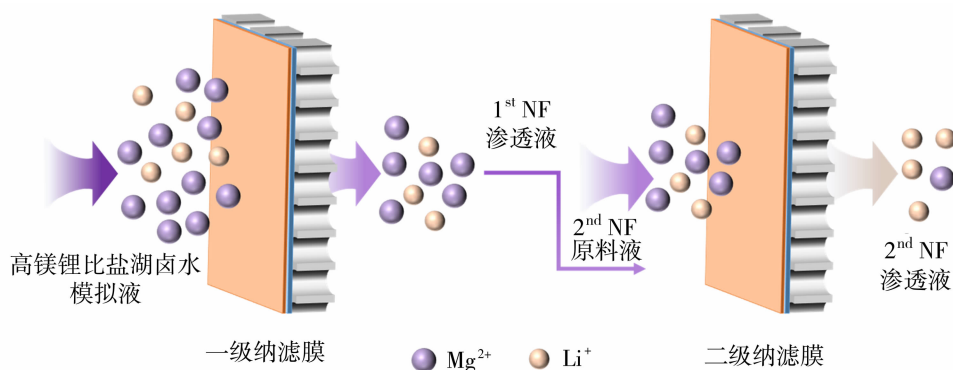


图 14 处理盐湖卤水模拟液的二级纳滤工艺示意图

Fig. 14 Schematic illustration of the two-stage NF process for the treatment of simulated salt-lake brine

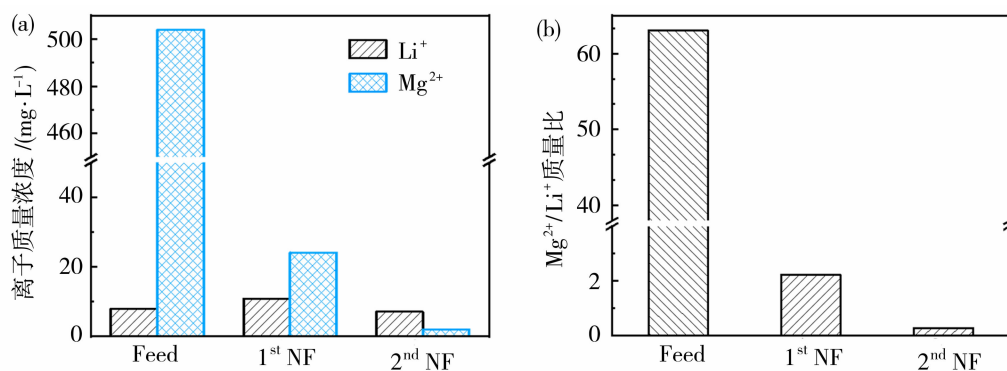


图 15 二级纳滤过程中  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Li}^+$  含量变化: $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Li}^+$  浓度(a)和  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  质量比(b)

Fig. 15 The changes of ion contents of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Li}^+$  during two-stage NF process: concentration of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Li}^+$  (a) and  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  mass ratio (b)

### 3 结论

本研究通过顺序界面聚合策略,成功构建了具有非对称电荷分布的混合电荷纳滤膜(PEI/PIP-PA 和 PIP/PEI-PA)。系统表征证实该方法可有效调控膜表面化学组成、微观结构及电荷空间分布。分离性能研究表明,混合电荷结构可协同提升膜对二价盐的截留能力与锂镁分离选择性。相较于单电

荷 PIP-PA 膜( $\text{MgCl}_2$  截留率 90.0%),两种混合电荷膜对  $\text{MgCl}_2$  截留率均超过 96.0%,且表现出优异的  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  选择性(PEI/PIP-PA: 59.7; PIP/PEI-PA: 41.1)。其中,PIP/PEI-PA 膜依据独特的电荷结构,展现出更强的  $\text{Li}^+$  渗透性,更适用于锂的高效回收。该膜在长期运行中表现出良好的结构稳定性与分离稳定性,经二级纳滤工艺处理,可将高镁锂比盐湖卤水模拟液( $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  质量比为 63)中的

Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> 质量比显著降至 0.28。本研究表明,通过精确设计电荷分布可定制纳滤膜的分离功能,为面向盐湖提锂的高性能纳滤膜开发提供了新策略。

### 参考文献:

- [1] Flexer V, Baspineiro C F, Galli C I. Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing [J]. *Sci Total Environ*, 2018, 639: 1188-1204.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] Peng H, Liu X, Su Y, *et al.* Advanced lithium extraction membranes derived from tagged-modification of polyamide networks[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202312795.
- [5] Wang R, He R, He T, *et al.* Performance metrics for nanofiltration-based selective separation for resource extraction and recovery[J]. *Nature Water*, 2022, 1(3): 291-300.
- [6] Sajna M, Elmakki T, Zavahir S, *et al.* Enhanced lithium separation from brines using nanofiltration (NF) technology: A review [J]. *Desalination*, 2024, 592: 118148.
- [7] Xu R, Kang Y, Zhang W, *et al.* Two-dimensional MXene membranes with biomimetic sub-nanochannels for enhanced cation sieving[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 4907.
- [8] Li J, Shi Y, Qi C, *et al.* Charging metal-organic framework membranes by incorporating crown ethers to capture cations for ion sieving[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(40): e202309918.
- [9] Jiang L, Lyu Y, Huang A, *et al.* Mixed-phase WO<sub>3</sub> cocatalysts on hierarchical Si-based photocathode for efficient photoelectrochemical Li extraction[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62(24): e202304079.
- [10] Lu X L, Elimelech M. Fabrication of desalination membranes by interfacial polymerization: history, current efforts, and future directions[J]. *Chem Soc Rev*, 2021, 50(11): 6290-6307.
- [11] Luo J, Wan Y. Mix-charged nanofiltration membrane: Engineering charge spatial distribution for highly selective separation [J]. *Chem Eng J*, 2023, 464: 142689.
- [12] Bolisetty S, Peydayesh M, Mezzenga R. Sustainable technologies for water purification from heavy metals: review and analysis[J]. *Chem Soc Rev*, 2019, 48(2): 463-487.
- [13] Trivedi J S, Bhalani D V, Bhadu G R, *et al.* Multifunctional amines enable the formation of polyamide nanofilm composite ultrafiltration and nanofiltration membranes with modulated charge and performance[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(41): 20242-20253.
- [14] Wang K P, Wang X M, Januszewski B, *et al.* Tailored design of nanofiltration membranes for water treatment based on synthesis-property-performance relationships[J]. *Chem Soc Rev*, 2022, 51(2): 672-719.
- [15] Wang E, Liu S, Liu L, *et al.* Positively charged thin-film composite hollow fiber nanofiltration membrane via interfacial polymerization and branch polyethyleneimine modification for Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> separation[J]. *J Membr Sci Lett*, 2023, 3(2): 100061.
- [16] Peng H, Yu K, Liu X, *et al.* Quaternization-spiro design of chlorine-resistant and high-permeance lithium separation membranes [J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 5483.
- [17] Cheng X, Zhang Y, Shao S, *et al.* Highly permeable positively charged nanofiltration membranes with multilayer structures for multiple heavy metal removals [J]. *Desalination*, 2023, 548: 116266.
- [18] 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.
- [19] Qi T, Chen X, Lu T, *et al.* Enhancing ion separation efficiency: Janus charged nanofiltration membrane fabricated via polyethyleneimine-manipulated interfacial polymerization[J]. *J Membr Sci*, 2024, 706: 122930.
- [20] Chong J Y, Wang R. From micro to nano: Polyamide thin film on microfiltration ceramic tubular membranes for nanofiltration[J]. *J Membr Sci*, 2019, 587: 117161.
- [21] Dou P, Liu L, Sun Q, *et al.* Turing membranes regulated by intermolecular hydrogen bonding for molecular sieving [J]. *ACS Nano*, 2025, 19(24): 22442-22453.
- [22] Wu H, Zhao H, Lin Y, *et al.* Positively-charged PEI/TMC nanofiltration membrane prepared by adding a diamino-silane coupling agent for Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation [J]. *J Membr Sci*, 2023, 672: 121468.
- [23] 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]. *J Membr Sci*, 2024, 693: 122351.
- [24] Wang M, Dong W, Guo Y, *et al.* Positively charged nanofiltration membranes mediated by a facile polyethyleneimine-Noria interlayer deposition strategy [J]. *Desalination*, 2021, 513: 114836.
- [25] Huang F, Lu J, Xiang X, *et al.* Dual-functional polyethyleneimine engineered interfacial polymerization for ultra-high flux reverse osmosis membranes with moderate salt rejection[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 368: 132926.
- [26] Ahmad N A, Goh P S, Wong K C, *et al.* Accelerated spraying-assisted layer by layer assembly of polyethyleneimine/titania nanosheet on thin film composite membrane for reverse osmosis desalination [J]. *Desalination*, 2022, 529: 115645.
- [27] Li M, Li J, Hao T, *et al.* Tailoring the pore size distribution of nanofiltration membranes via surfactants with different alkyl chain lengths: Towards efficient molecular separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2024, 339: 126494.
- [28] 李 燕, 赵有璟, 李志录, 等. 聚酰胺纳滤膜表面羧基密度调控及其抗污染性能[J]. *膜科学与技术*, 2024, 44(4): 48-57.
- [29] Li H, Wang Y, Li T, *et al.* Nanofiltration membrane with crown ether as exclusive  $Li^+$  transport channels achieving efficient extraction of lithium from salt lake brine[J]. *Chem Eng J*, 2022, 438: 135658.
- [30] Li W, Shi C, Zhou A, *et al.* A positively charged composite nanofiltration membrane modified by EDTA for  $LiCl/MgCl_2$  separation[J]. *Sep Purif Technol*, 2017, 186: 233-242.
- [31] Ashraf M A, Wang J, Wu B, *et al.* Enhancement in  $Li^+/Mg^{2+}$  separation from salt lake brine with PDA-PEI composite nanofiltration membrane [J]. *J Appl Polym Sci*, 2020, 137(47): e49549.
- [32] Lu D, Ma T, Lin S, *et al.* Constructing a selective blocked-nanolayer on nanofiltration membrane via surface-charge inversion for promoting  $Li^+$  permselectivity over  $Mg^{2+}$  [J]. *J Membr Sci*, 2021, 635: 119504.
- [33] Wang W, Wang J, Yan Y, *et al.* Structure and positive charge regulation in nanofiltration membrane by novel nanomaterial  $g-C_3N_5$  for efficient  $Li^+/Mg^{2+}$  separation[J]. *J Membr Sci*, 2024, 707: 122984.
- [34] Qi T, Wei X, Chen X, *et al.* Enhanced polyamide nanofiltration membranes via a dual-reinforcement strategy for efficient  $Li^+/Mg^{2+}$  separation [J]. *J Membr Sci*, 2025, 736: 124662.
- [35] Zheng L, Song X, Liu J, *et al.* Crown ether regulated nanocomposite membrane with lithium channels for highly selective  $Li^+/Mg^{2+}$  separation [J]. *Desalination*, 2024, 592: 118121.
- [36] Dong J, Wang Y, Dong L, *et al.* Regulating structure of nanofiltration membrane via bi-directional interfacial polymerization for enhanced  $Li^+/Mg^{2+}$  separation[J]. *J Water Process Eng*, 2025, 69: 106759.
- [37] Jiang C, Bai S, Li J, *et al.* Crown ether-functionalized nanofiltration membranes with high ions selectivity for  $Li^+/Mg^{2+}$  separation[J]. *J Membr Sci*, 2025, 714: 123372.
- [38] Guo C, Li N, Qian X, *et al.* Ultra-thin double Janus nanofiltration membrane for separation of  $Li^+$  and  $Mg^{2+}$ : “Drag” effect from carboxyl-containing negative interlayer [J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 230: 115567.
- [39] Hu D, Pan S, Chen Y, *et al.* Janus charged nanofiltration membranes modified with amino polymer brush for enhanced  $Mg^{2+}/Li^+$  separation [J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 361: 131339.

## Study on the $Li^+/Mg^{2+}$ separation performance of mix-charged nanofiltration membranes

QI Ting, WEI Xiaona, ZHONG Jing

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** With the rapid growth of lithium-based energy demand, the efficient separation of lithium and magnesium in salt lake brines with high  $Mg^{2+}/Li^+$  ratios has attracted significant attention. Nanofiltration

(下转第 44 页)

- with orderly aligned glycine molecules for efficient proton conduction [J]. *J Membr Sci*, 2023, 672: 121433.
- [21] Feng X F, Yu Z X, Long R X. Polydopamine intimate contacted two-dimensional/two-dimensional ultrathin nylon basement membrane supported RGO/PDA/MXene composite material for oil-water separation and dye removal [J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 247: 116945.
- [22] 闫志昆. 层状膜 CO<sub>2</sub> 传递通道可控构建与离子传递机制研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2017.
- [23] Li S H, Zhang K M, Liu C L, *et al.* Nanohybrid Pebax/PEGDA-GPTMS membrane with semi-interpenetrating network structure for enhanced CO<sub>2</sub> separations[J]. *J Membr Sci*, 2023, 674:121516.
- [24] Jia Y Y, Shi F, Li H Y, *et al.* Facile ionization of the nanochannels of lamellar membranes for stable ionic liquid immobilization and efficient CO<sub>2</sub> separation[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(9):14379-14389.
- [25] 张皓玥, 王萌萌, 张祥坤. 蛭石/丁腈橡胶复合材料的制备及其性能研究[J]. *塔里木大学学报*, 2025, 37(2): 23-30.

## Preparation of PEG-modified vermiculite membrane for CO<sub>2</sub> separation

ZHOU Hui, LI Hongying, LI Yifan

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Lamellar membranes have attracted much attention due to their unique interlaminar channels and mass transfer properties. In this study, vermiculite (Vr) was used as the main material, and its interlaminar channels and CO<sub>2</sub> separation performance were controlled by intercalation or grafting polyethylene glycol (PEG). The vermiculite membranes with covalently grafted PEG were found to show better permeability and mechanical stability than those with physically intercalated PEG. The optimal membrane exhibited a CO<sub>2</sub> permeation flux of 1 489 GPU and a CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity of 23.6 at 25 °C, 0.2 MPa under dry conditions.

**Key words:** CO<sub>2</sub> capture; vermiculite; lamellar membrane; transport channel; polyethylene glycol

(上接第 25 页)

membranes, leveraging size exclusion and Donnan exclusion effects, have emerged as a promising approach for Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation. However, conventional single-charged nanofiltration membranes generally exhibit low selectivity for Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation. In this study, mix-charged nanofiltration membranes with asymmetric charge distribution (PEI/PIP-PA and PIP/PEI-PA) were successfully constructed via sequential interfacial polymerization. The results demonstrated that the mix-charged structure synergistically enhanced Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation performance. Both mix-charged membranes achieved MgCl<sub>2</sub> rejection exceeding 96.0%, with Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> selectivity values of 59.7 for PEI/PIP-PA and 41.1 for PIP/PEI-PA, significantly superior to that of the single-charged PIP-PA membrane (9.2). Notably, the PIP/PEI-PA membrane exhibited excellent Li<sup>+</sup> permeability and maintained stable performance during long-term operation. Through a two-stage nanofiltration process, the Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> mass ratio in the simulated high Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> ratio brine (Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> mass ratio 63) was significantly reduced to 0.28, demonstrating strong application potential. This study provides a new strategy for developing high-performance nanofiltration membranes for Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation.

**Key words:** mix-charged membrane; Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> separation; nanofiltration membrane; polyamide; interfacial polymerization