

碳纳米管/聚醚砜复合纳滤膜的制备及性能研究

陈可佳, 史宝利*

(东北林业大学化学化工与资源利用学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要:以聚醚砜(PES)为膜材料,羧基化多壁碳纳米管(MWCNT)为添加剂,通过相转化法制备碳纳米管/聚醚砜复合纳滤膜,并将其用于染料去除和花青素的浓缩。考察了不同操作压力、染料浓度和溶液pH条件下膜对染料分离性能的影响。通过改变花青素溶液的温度和pH找到合适的浓缩条件。纯水通量和水接触角测试结果表明,羧基化多壁碳纳米管提高了膜的亲水性,当碳纳米管质量分数为0.04%时,膜的分离性能最佳。

关键词:聚醚砜;多壁碳纳米管;染料;花青素

中图分类号:TQ051.893

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)01-0169-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.01.036

Preparation of carbon nanotubes/polyethersulfone composite nanofiltration membrane and study on its property

CHEN Ke-jia, SHI Bao-li*

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Resource Utilization, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: Carbon nanotube/polyethersulfone composite nano-filtration membranes are prepared through phase inversion method by using polyethersulfone (PES) as membrane material and carboxylated multi-walled carbon nanotubes as additive. The sample is used to remove dyes and concentrate anthocyanin. The membrane's separation performance to dyes is investigated under different operating pressures, dye concentrations and solution pH values. Suitable concentration conditions are found by changing the temperature and pH value of anthocyanin solution. The results from pure water flux and water contact angle measurements show that carboxylated multi-walled carbon nanotubes have improved the hydrophilicity of the membranes. The separation performance of the membrane is the best when the content of carbon nanotubes is 0.04 wt%.

Key words: polyethersulfone; multi-walled carbon nanotube; dyes; anthocyanin

聚醚砜(PES)是一种综合性能优良的聚合物膜材料,具有高机械性能和热稳定性、良好的耐热性能以及易加工性能^[1]。普遍应用于制备纳滤膜、超滤膜、微滤膜和反渗透膜等水处理膜^[2]。但是,PES的疏水性质导致膜通量低,并且由于分子在膜表面或孔上的吸附或沉积而导致严重的污染问题^[3]。因此,有必要对PES膜进行物理或化学改性来提高其亲水性。提高聚合物膜亲水性最常用的方法包括与亲水性聚合物共混或将纳米颗粒添加到铸膜液中;化学改性;通过涂覆或用紫外光聚合和等离子体接枝聚合将具有亲水性的聚合物固定在膜表面^[4]。

近年来,与无机纳米粒子共混制备复合膜的方法由于操作方便和条件温和而备受关注^[3]。在各种纳米材料中,碳纳米管具有良好的电学、力学、热力学等性质而得到广泛地关注。碳纳米管纳滤膜结

合了膜材料和碳纳米管的优良性能,因此在水处理中具有广泛的应用^[5]。将亲水性官能团引入碳纳米管表面,通过化学试剂进行功能化以及将极性基团附着到碳纳米管侧壁上,是目前广泛用于碳纳米管在聚合物基体中的均匀分散以及增强碳纳米管对聚合物粘附的一些方法^[6]。通常,化学试剂和酸处理进行表面改性可提高碳纳米管的均匀分散性^[7-8]。

笔者用聚醚砜(PES)和羧基化的多壁碳纳米管制备了碳纳米管纳滤膜,并将其用于染料溶液的处理。探究了操作压力、染料溶液浓度、染料溶液的pH对纳滤膜分离性能的影响。并用纳滤膜对实验室自制的花青素进行浓缩,通过考察花青素水溶液的温度和pH对膜分离效果的影响,找到最合适的浓缩条件。

收稿日期:2019-03-11;修回日期:2019-11-09

作者简介:陈可佳(1994-),女,硕士研究生,主要从事高分子分离膜研究,ckj1277314474@163.com;史宝利(1975-),男,博士,教授,主要从事高分子膜研究,通讯联系人,shi_baoli@yahoo.com。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

聚醚砜(PES),德国巴斯夫公司生产;聚乙烯吡咯烷酮 K10(PVP), 螯裸化学试剂公司生产; *N*-甲基吡咯烷酮(NMP), 分析纯, 天津科密欧化学试剂公司生产; 羧基化碳纳米管, 实验室自制; 酸性铬蓝 k、结晶紫、酸性橙 7, 天津光复化学试剂公司生产。花青素, 实验室自制。

721G 型紫外可见分光光度计, 上海仪电分析仪器有限公司生产; 自制 Zeta 电位测量仪; 自制膜测试装置; DSC100 型接触角测量仪, KRUSS 公司生产; KQ5200DE 型数控超声清洗器, 昆山市超声仪器有限公司生产; THS-1015 型精密型超级恒温槽, 宁波天恒仪器厂生产。

1.2 膜的制备

以聚醚砜(PES)为膜材料, *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、聚乙二醇 400(PEG400)和羧基化多壁碳纳米管为添加剂。将不同质量的羧基化多壁碳纳米管分散在适量的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中, 制备 MWCNT 溶液并超声处理 60 min 以获得足够的分散体, 将干燥的聚醚砜(PES)和添加剂按一定质量比溶解于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中, 制备 PES 质量分数为 28% 的铸膜液。将铸膜液密封在烧杯中并置于 50℃ 烘箱中脱气, 待脱气完全后, 将铸膜液刮涂于 PET 无纺布上, 刮刀间距为 150 μm, 在室温下, 控制挥发时间为 30 s, 立即放入凝固浴中, 24 h 更换 3 次水浴。

1.3 截留率和通量的计算

采用错流过滤法进行通量和截留率的测定。测试膜片的面积为 7.065 cm²。首先, 将纳滤膜进行预压处理, 调整压力为 0.3 MPa, 预压 30 min; 之后调整测试压力为 0.2 MPa 进行测试。每种膜片和测试物质至少测量 3 次取平均值。计算出通量(J)和截留率(R):

$$J = V / (S \Delta T) \quad (1)$$

式中: J 为渗透通量, L/(m²·h); V 为渗透液的体积, L; S 为膜的有效面积, m²; ΔT 为渗透时间, h。

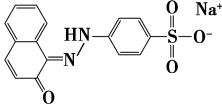
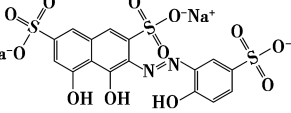
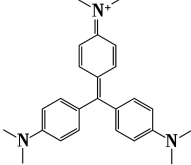
$$R = (1 - C_p / C_f) \times 100\% \quad (2)$$

式中: R 为截留率, %; C_p 为渗透液的质量浓度, mg/L; C_f 为原液的质量浓度, mg/L。

染料水溶液的质量浓度为 50 mg/L, 用 NaOH 和 HCl 调节溶液的 pH 分别为 3、5、9 和 11。3 种染料的化学结构及性质如表 1 所示。花青素水溶液质

量浓度为 0.1 g/L, 用 NaOH 和 HCl 调节溶液的 pH 分别为 1、3、5 和 6。

表 1 3 种染料的结构和性质

| 名称 | 结构 | 分子质量 | 电荷 |
|--------|---|--------|----|
| 酸性橙 7 |  | 350.32 | - |
| 酸性铬蓝 K |  | 586.40 | - |
| 结晶紫 |  | 407.98 | + |

2 结果与讨论

2.1 表征分析

2.1.1 Zeta 电位分析

纳滤膜在不同的 pH 溶液中表现出不同的表面电荷特性, 从而影响纳滤膜的性能。MWCNT/PES 膜在不同 pH 下的电位值如图 1 所示。由图 1 可以看出, 当 pH 为 3~11 时, MWCNT/PES 膜具有负电荷性质, pH 的变化对膜的 Zeta 电位值影响较大。当溶液的 pH 为 7 时, 膜表面的 Zeta 电位最小, 膜表面 Zeta 电位的绝对值最高, 表明此 pH 下膜表面负电荷最多。

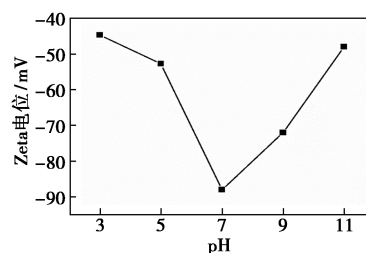


图 1 MWCNT/PES 膜在不同 pH 下的电位值

2.1.2 膜表面亲水性分析

通过水接触角测试表征了 MWCNT/PES 膜表面的亲水性, 结果如表 2 所示。

表 2 不同 MWCNT 质量分数下复合纳滤膜的水接触角

| MWCNT 质量分数/% | 0 | 0.02 | 0.04 | 0.08 | 0.15 |
|--------------|--------|----------|--------|--------|----------|
| 接触角/° | 70±1.3 | 63.5±0.9 | 60±1.8 | 58±1.5 | 57.8±0.6 |

由表2中可以看出,随着共混膜中MWCNT质量分数的增加,共混膜的接触角逐渐减小。水接触角越小亲水性越好。原始PES膜的水接触角最高为 $(70 \pm 1.3)^\circ$ 。质量分数为0.15%的MWCNT的PES膜具有较低的水接触角 $(57.8 \pm 0.6)^\circ$,表明膜的亲水性随着MWCNT质量分数的增加而增强。这可由亲水性MWCNT在相转化过程中自发迁移到膜/水界面以降低界面能的事实来解释^[9-10]。

2.2 膜的性能测试

2.2.1 纯水通量的测试

碳纳米管的质量分数与纯水通量的关系如表3所示。

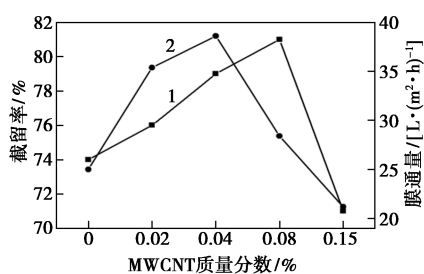
表3 不同质量分数的MWCNT下复合纳滤膜的纯水通量

| MWCNT质量分数/% | 0 | 0.02 | 0.04 | 0.08 | 0.15 |
|---------------------------------------|----|------|------|------|------|
| Flux/[$L \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}$] | 25 | 45 | 62 | 26 | 21 |

从表3中可以看出,纯水通量随着碳纳米管质量分数的增加而增加,但在质量分数为0.04%之后,随着碳纳米管质量分数的增加纯水通量降低,这是由于碳纳米管团聚形成更致密的结构导致堵塞孔径降低通量^[11-12]。由于羧基化碳纳米管具有亲水基团,亲水基团提高了亲水性,亲水性的增加也导致水通量的增加。此外,MWCNT的管状结构可以在膜结构中形成许多小孔以增加水的渗透性^[13]。

2.2.2 MWCNT/PES膜对染料的分性能

碳纳米管的质量分数对酸性铬蓝K染料的截留率和通量的影响如图2所示。



1—截留率;2—渗透通量

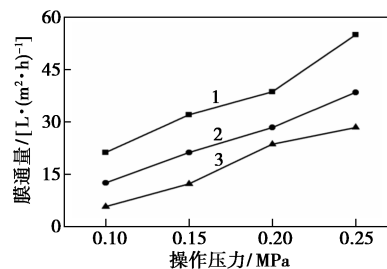
图2 MWCNT/PES膜对酸性铬蓝K的分离性能

由图2中可以看出,随着碳纳米管质量分数的增加,截留率和通量均有所增加。截留率在碳纳米管质量分数为0.08%时达到最大值81%,通量在0.04%时达到最大值 $38.6 L/(m^2 \cdot h)$,继续增加碳纳米管质量分数通量减小,这与碳纳米管的团聚有关系。综合实验结果选取0.04%碳纳米管为最佳质量分数。

2.3 操作条件对染料分离性能的影响

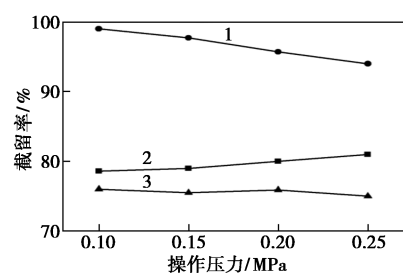
2.3.1 操作压力影响

采用50 mg/L的染料溶液进行实验,探讨操作压力对膜分离性能的影响。不同操作压力下,3种染料的通量和截留率分别如图3、图4所示。由图3可以看出,随着操作压力的增加,纳滤膜对所有染料的通量也随之增加,通量与压力呈线性关系。并且在相同的操作压力下,染料通量的大小顺序为:酸性铬蓝K>酸性橙7>结晶紫。与更高质量的染料相比,低分子质量的染料将优先下沉到膜孔中,因此低分子质量的染料具有更低的水通量。染料分子在膜表面积聚或者进入到膜孔中,减少了水的流动,导致水通量的减少^[14]。结晶紫为正电荷的染料,由于静电力相互作用导致负电荷的纳滤膜对结晶紫染料的吸附作用强,阻塞孔径减小了水通量。



1—酸性铬蓝 K;2—酸性橙 7;3—结晶紫

图3 操作压力对染料通量的影响



1—结晶紫;2—酸性铬蓝 K;3—酸性橙 7

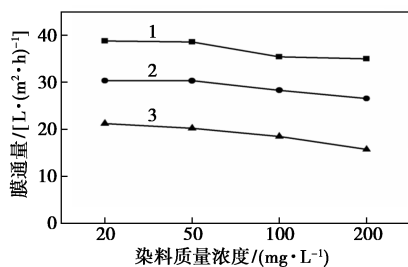
图4 操作压力对染料截留率的影响

压力对酸性铬蓝K和酸性橙7染料的截留率影响不大,对结晶紫的截留率稍有影响,纳滤膜对结晶紫的截留率随着操作压力的增加逐渐减小,由图4可以看出,截留率大小顺序为结晶紫>酸性铬蓝K>酸性橙7。这种结果可以归因于尺寸筛分和道南排斥效应的影响。对于负电荷的染料酸性铬蓝K分子质量大于酸性橙7,染料分子质量越大,分子体积越大,更容易被截留。由于静电排斥作用对正电荷染料结晶紫的截留率要高。

2.3.2 浓度的影响

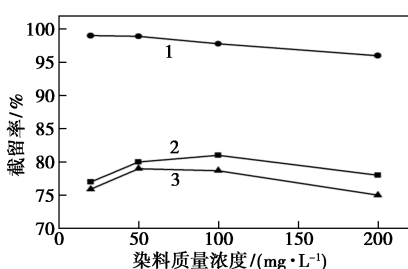
0.2 MPa下染料质量浓度对染料分离性能的影响

响分别如图 5 和图 6 所示。



1—酸性铬兰 K; 2—酸性橙 7; 3—结晶紫

图 5 染料质量浓度对膜通量的影响



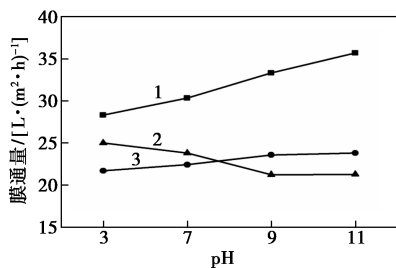
1—结晶紫; 2—酸性铬蓝 K; 3—酸性橙 7

图 6 染料质量浓度对膜截留率的影响

一般来说,渗透压随着溶液质量浓度的增加而升高,导致水通量降低。从图 6 中可以看出,随着染料质量浓度的增加,3 种染料的通量均减小,原因是膜污染和高质量浓度下染料的渗透压增加,导致膜表面上的染料积累,阻塞孔道造成通量变小^[15]。由图 5 可以看出,染料质量浓度对酸性铬蓝 K 和酸性橙 7 染料的截留率影响不大,结晶紫的截留率随着染料质量浓度的增加而减小。

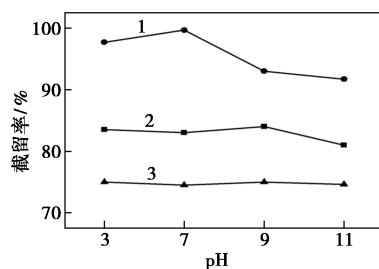
2.3.3 pH 的影响

酸/碱溶液可以改变膜的表面电荷性质,影响染料分子的构象和电离,从而影响膜的分离性能。因此,染料废水处理过程中应考虑溶液 pH 的变化^[16]。pH 对染料截留率和染料通量的影响分别如图 7、图 8 所示。



1—酸性铬兰 K; 2—结晶紫; 3—酸性橙 7

图 7 pH 对染料通量的影响



1—结晶紫; 2—酸性铬蓝 K; 3—酸性橙 7

图 8 pH 对染料截留率的影响

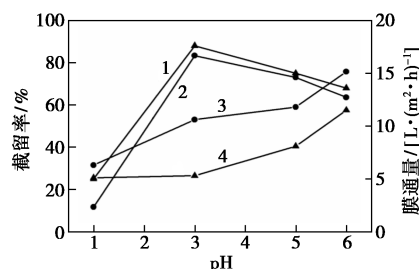
在前面的 Zeta 电位测试中,随着 pH 增加,膜表面的负电荷不断增加,在 pH 为 7 时达到最大值。由图 7 可以看出, pH=3 时结晶紫具有较高的通量,此时负电荷的膜与带正电的染料分子之间静电相互作用较弱,膜污染和堵塞作用小,因此通量较高。膜与带电分子之间的静电相互作用是决定通量下降的一个重要参数。由图 8 可以看出, pH=7 时,结晶紫具有较高的截留率,静电作用强是导致高截留率的原因。

pH 对阴离子染料分子的截留率影响不大,对通量的影响较为明显。阴离子染料的通量随着 pH 的增加而增加。酸性铬蓝 K 和酸性橙 7 是阴离子染料,其结构上具有磺酸基($-\text{SO}_3^-$)。在低 pH 下,染料分子的 $-\text{SO}_3^-$ 基团被质子化为 $-\text{SO}_3\text{H}$,染料是中性或截面的正电荷分子,这将促进染料在负电荷膜表面上的吸收和积累,会出现严重的膜污染造成通量下降^[14]。反之,随着进料溶液 pH 的增加,磺酸基($-\text{SO}_3^-$)会解离,阴离子染料分子在碱性溶液中的负电荷会增强,染料分子再次带负电荷,使染料分子与膜表面的静电排斥作用增强,从而阻碍膜与染料的吸附,膜污染现象减少,水通量得以提高^[15]。

2.4 MWCNT/PES 纳滤膜对花青素的浓缩

2.4.1 pH 的影响

在 20℃ 下 PES 纳滤膜与 MWCNT/PES 纳滤膜对不同 pH 条件下花青素的分离效果如图 9 所示。



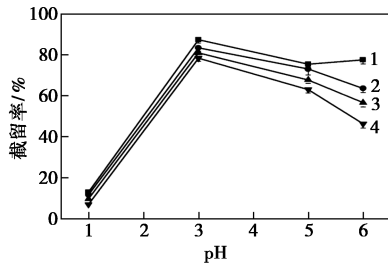
1—PES 膜截留率; 2—MWCNT/PES 膜截留率; 3—MWCNT/PES 膜通量; 4—PES 膜通量

图 9 不同 pH 时 PES 膜与 MWCNT/PES 膜对花青素的分离效果

从图9中可以看出,添加碳纳米管的纳滤膜对花青素的通量要比未添加的高,而截留率要略低一些。

2.4.2 温度的影响

不同pH和温度的条件下,MWCNT/PES对花青素的截留效果如图10所示。

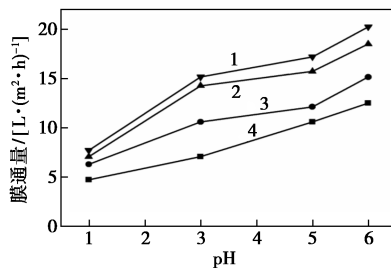


1—10℃;2—20℃;3—30℃;4—40℃

图10 不同pH、不同温度下的截留率

由图10可以看出,在同一pH下,纳滤膜对花青素的截留率随着温度的升高而减小,在温度为10℃时表现出最好的截留效果。同时,在温度不变时,pH的变化对截留率有较大的影响,在pH为3时,纳滤膜对花青素达到最高的截留率为87%;在pH为1时纳滤膜对花青素具有较低截留率,为13%。

不同pH、不同温度的条件下,MWCNT/PES纳滤膜对花青素通量的影响如图11所示。



1—40℃;2—30℃;3—20℃;4—10℃

图11 不同pH、不同温度下的通量

从图11中可以看出,在同一pH下,纳滤膜对花青素的通量随着温度的升高而增加,这是由于温度增加,纳滤膜的孔隙率增加,导致通量增加^[17]。在相同温度下,通量会随着溶液pH的增加而增加。因此,根据pH和温度对聚醚砜纳滤膜分离效果的影响,在温度为20℃、pH为3时,聚醚砜纳滤膜对花青素的分离效果最好。

3 结论

(1)聚醚砜(PES)纳滤膜的亲水性随着羧基化多壁碳纳米管质量分数的增加而增强,水通量也随着羧基化多壁碳纳米管质量分数的增加而提高,因

此,最合适的添加质量分数为0.04%。

(2)操作条件对染料截留行为影响较大,操作压力增加导致染料通量增加,对阴离子染料截留率变化不大,阳离子染料截留率下降;进料质量浓度增大,染料的通量减少,结晶紫染料的截留率有所下降;pH增加阴离子染料的通量增加,阳离子染料通量减少。

(3)pH和温度对花青素的浓缩有较大的影响,温度增加通量增加,但截留率随温度增加而降低。在pH为3、温度为20℃时有较好的浓缩效果。

参考文献

- [1] Vatanpour V, Madaeni S S, Moradian R, *et al.* Novel antibifouling-nanofiltration polyethersulfone membrane fabricated from embedding TiO₂ coated multiwalled carbon nanotubes[J]. *Separation & Purification Technology*, 2012, 90: 69-82.
- [2] 孙俊芬. 聚醚砜超滤膜微结构和性能的研究[D]. 上海: 东华大学, 2002.
- [3] Wu G, Gan S, Cui L, *et al.* Preparation and characterization of PES/TiO₂ composite membranes[J]. *Applied Surface Science*, 2008, 254(21): 7080-7086.
- [4] Vatanpour V, Madaeni S S, Moradian R, *et al.* Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/polyethersulfone nanocomposite[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375(1): 284-294.
- [5] 董应超, 马丽宁, 朱丽, 等. 碳纳米管复合膜的制备及水处理应用研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2016, (6): 1-10.
- [6] Safarpour M, Vatanpour V, Khataee A. Preparation and characterization of graphene oxide/TiO₂ blended PES nanofiltration membrane with improved antifouling and separation performance[J]. *Desalination*, 2016, 393: 65-78.
- [7] Choi J H, Jegal J, Kim W N. Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 284(1): 406-415.
- [8] Yang L, Li M, Zhang Y, *et al.* Synthesis and characterization of polypyrrole nanotubes/multi-walled carbon nanotubes composites with superior electrochemical performance [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2014, 25(2): 1047-1052.
- [9] Celik E, Park H, Choi H, *et al.* Carbon nanotube blended polyethersulfone membranes for fouling control in water treatment[J]. *Water Research*, 2011, 45(1): 274-282.
- [10] Sun M, Su Y, Mu C, *et al.* Improved antifouling property of PES ultrafiltration membranes using additive of silica-PVP nanocomposite [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(2): 790-796.
- [11] Farahbaksh J, Delnavaz M, Vatanpour V. Investigation of raw and oxidized multiwalled carbon nanotubes in fabrication of reverse osmosis polyamide membranes for improvement in desalination and antifouling properties[J]. *Desalination*, 2017, 410(Complete): 1-9.

(下转第179页)

- [6] Yang L, Ren F, Feng Q, *et al.* Effect of Cu doping on the structural and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2018, 47(7): 3996–4002.
- [7] Liu G, Guo Q, Li X, *et al.* Electrochemical properties of spinel compound $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_4$ as cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Rare Metals*, 2010, 29(6): 572–575.
- [8] Ma Y, Wang L, Zuo X, *et al.* Co-precipitation spray-drying synthesis and electrochemical performance of stabilized $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, 22(7): 1963–1969.
- [9] Mao L, Ai L, Li S, *et al.* Improved electrochemical properties of nickel rich $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials by Al_2O_3 coating [C]//AIP Conference Proceedings AIP Publishing, 2018, 1944(1): 020049–020050.
- [10] Penki T R, Nayak P K, Levi E, *et al.* Reaching highly stable specific capacity with integrated $0.6\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.4\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials [J]. *Chem Electro Chem*, 2018, 5(8): 1137–1146.
- [11] Qian Y, Fu Y, Wang X, *et al.* $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ nanorod clusters as cathode material for high energy and high power lithium-ion batteries [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(9): 7038–7044.
- [12] Shi S J, Tu J P, Tang Y Y, *et al.* Enhanced electrochemical performance of LiF-modified $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 225: 338–346.
- [13] Son J T, Cairns E. Structure and electrochemical characterization of $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ cathode for lithium secondary battery [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2007, 24(5): 888–891.
- [14] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [M]//*Materials for Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group*, 2011: 171–179.
- [15] Xiao L, Zhao Y, Yang Y, *et al.* Electrochemical properties of nanocrystalline $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ synthesized by polymer-pyrolysis method [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, 12(6): 687–691.
- [16] Xu Y D, Xiang W, Wu Z G, *et al.* Improving cycling performance and rate capability of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ coating [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 268: 358–365.
- [17] Cheng F, Chen J, Zhou H, *et al.* Structural and electrochemical characterization of $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -treated lithium-rich layered $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ cathodes for lithium-ion batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, 160(10): A1661–A1667.
- [18] Lu Y, Pang M, Shi S, *et al.* Enhanced electrochemical properties of Zr^{4+} -doped $\text{Li}_{1.20}[\text{Mn}_{0.52}\text{Ni}_{0.20}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ cathode material for Lithium-ion battery at elevated temperature [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 2981–2982.
- [19] Molenda M, Bakierska M, Majda D, *et al.* Structural and electrochemical characterization of sulphur-doped lithium manganese spinel cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Solid State Ionics*, 2015, 272: 127–132.
- [20] Sun Z, Xu L, Dong C, *et al.* Enhanced cycling stability of boron-doped lithium-rich layered oxide cathode materials by suppressing transition metal migration [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(7): 3375–3383.
- [21] Jin X, Xu Q, Liu X, *et al.* Improvement in rate capability of lithium-rich cathode material $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ by Mo substitution [J]. *Ionics*, 2016, 22(8): 1369–1376.
- [22] Yu R, Zhang Z, Jamil S, *et al.* Effects of nanofiber architecture and antimony doping on the performance of lithium-rich layered oxides: Enhancing lithium diffusivity and lattice oxygen stability [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(19): 16561–16571.
- [23] Jiao L F, Zhang M, Yuan H T, *et al.* Effect of Cr doping on the structural, electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2-x/2}\text{Mn}_{0.6-x/2}\text{Cr}_x]\text{O}_2$ ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) as cathode materials for lithium secondary batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 167(1): 178–184.
- [24] Kobayashi H, Sakaebe H, Komoto K, *et al.* Structure and physical property changes of de-lithiated spinels for $\text{Li}_{1.02-x}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ after high-temperature storage [J]. *Solid State Ionics*, 2003, 156(3–4): 309–318.
- [25] Lin F, Markus I M, Nordlund D, *et al.* Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries [J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3529–3530.
- [26] Oh P, Oh S M, Li W, *et al.* High-performance heterostructured cathodes for lithium-ion batteries with a Ni-rich layered oxide core and a Li-rich layered oxide shell [J]. *Advanced Science*, 2016, 3(11): 1600184–1600185. ■
-
- (上接第 173 页)
- [12] Zarrabi H, Yekavalangi M E, Vatanpour V, *et al.* Improvement in desalination performance of thin film nanocompositenanofiltration membrane using amine-functionalized multiwalled carbon nanotube [J]. *Desalination*, 2016, 394: 83–90.
- [13] Choi W, Kim S H, Chun B H, *et al.* Enhancement of chlorine resistance in carbon nanotube based nanocomposite reverse osmosis membranes [J]. *Desalination & Water Treatment*, 2010, 15(1–3): 198–204.
- [14] Tao W, Xinping H, Ye L, *et al.* Novel poly (piperazine-amide) (PA) nanofiltration membrane based poly (m-phenyleneisophthalamide) (PMIA) hollow fiber substrate for treatment of dye solutions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 1013–1026.
- [15] Ye W, Lin J, Borrego R, *et al.* Advanced desalination of dye/NaCl mixtures by a loose nanofiltration membrane for digital ink-jet printing [J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 197: 27–35.
- [16] Askari N, Farhadian M, Razmjou A. Simultaneous effects of pH, concentration, pressure on dye removal by a polyamide nanofilter membrane; optimization through response surface methodology [J]. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2018, 10: 223–230.
- [17] 张立卿, 王磊, 王旭东, 等. 膜特性对纳滤膜性能的影响 [J]. *膜科学与技术*, 2009, 29(5): 102–107. ■