

基于表面处理的富锂锰基正极材料的研究

陈婧妍^{1,2}, 忽小宇^{1,2}, 吕晓霞^{1,2}, 袁宁^{1,2}, 丁建宁^{1,2}, 刘 振^{1,2*}

(1.常州大学材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164;

2.常州大学, 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 江苏 常州 213164)

摘要:为优化富锂锰基正极材料表面结构并提高其能量密度, 对富锂锰基正极材料先后进行低镍化处理和酸蒸汽表面处理。实验结果表明, 经过低镍化和酸蒸汽表面处理的材料首次放电比容量高达 315 mAh/g, 且 0.5 C 下循环 100 次后, 容量保持率约为 81%。低镍化和酸蒸汽表面处理方式能提高材料放电比容量, 并大大改善材料的循环稳定性。

关键词:富锂锰基正极材料; 表面处理; 比容量; 循环稳定性

中图分类号: O614

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)01-0174-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.01.037

Surface treatment of lithium-rich manganese-based cathode materials

CHEN Jing-yan^{1,2}, HU Xiao-yu^{1,2}, LV Xiao-xia^{1,2}, YUAN Ning-yi^{1,2},

DING Jian-ning^{1,2}, LIU Zhen^{1,2*}

(1.School of Materials Science & Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2.Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou 213164, China)

Abstract: To optimize the surface structure of lithium-rich manganese-based cathode materials and improve its energy density, the lithium-rich manganese-based cathode material is firstly treated to reach low-nickel and then its surface is treated by acid vapor. The experimental results show that the first-time discharge specific capacity of st-LLO is as high as 315 mAh·g⁻¹, and its capacity can retain about 81% after 100 cycles at 0.5 C. It is proved that the surface treatments for low-nickel and by acid vapor are favorable to the improvement of discharge specific capacity and cycle stability.

Key words: lithium-rich manganese-based cathode material; surface treatment; specific capacity; cycle stability

锂离子电池作为最具潜力的储能器件之一, 人们对其能量密度提出了更高的要求。富锂锰基正极材料(简称 LLO)作为锂电正极材料之一^[1-10], 因具有较高放电比容量(>250 mAh/g)而具有较好的研究价值。然而, 在循环过程中材料表面易发生结构和组分变化, 使其倍率性能变差, 容量和电压发生衰减^[14-16], 阻碍了其商业化的发展进程。因此, 探究如何稳定材料表面结构并提高材料的能量密度对于实现 LLO 商业化应用尤为重要。

目前, 材料改性研究一般都基于元素表面掺杂、包覆^[17-20]、减小颗粒尺寸^[21-23]及表面浸泡处理等, 而传统的改性方法最终都不能兼顾容量、倍率及循环稳定性等电化学特性。

因此, 笔者提出了一种简便且新颖的方法, 通过低镍化表面处理和酸蒸汽处理, 使材料在表面结构发生进一步变化, 改善材料的循环稳定性, 对提高材料放电比容量、改善倍率等性能具有重要的作用, 也为未来富锂材料的制备和表面改性提供了

新的思路。

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

AL104 型电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海有限公司)生产; BT100-2J 型蠕动泵, 保定兰格恒流泵有限公司生产; CT-3008-5V20mA-164 新威电池测试仪, 深圳市新威尔电子有限公司生产; TM3030Plus SEM 电镜, 日本株式会社日立高新技术那珂事业所生产; PX-LB-A2 型单面双工位手套箱, 深圳市鹏翔运达机械科技有限公司生产; DF-II 磁力搅拌器, 金坛市杰瑞尔电器有限公司生产; SX-12-12 箱式电阻炉, 上海一恒科技有限公司; DHG-9030 真空干燥箱, 上海一恒科技有限公司生产。

一水合硫酸锰(MnSO₄·H₂O)、七水合硫酸钴(CoSO₄·7H₂O)、六水合硫酸镍(NiSO₄·6H₂O)、无水碳酸钠(Na₂CO₃)、碳酸锂(Li₂CO₃)、氨水(NH₃)、草酸(H₂C₂O₄), AR, 国药集团化学试剂有限公司

收稿日期: 2019-03-08; 修回日期: 2019-11-12

作者简介: 陈婧妍(1993-), 女, 硕士研究生, 研究方向为锂离子电池, jingyachen@outlook.com; 刘振(1986-), 男, 博士, 教授, 研究方向为新型储能材料与器件, 通讯联系人, liuzhen@cczu.edu.cn。

生产。

1.2 富锂锰基正极材料的制备及其表面处理

(1) 共沉淀法制备富锂锰基正极材料: 分别配制 2 mol/L 的混合金属盐溶液 [$n(\text{Mn}) : n(\text{Ni}) : n(\text{Co}) = 4 : 1 : 1$] 和 1 mol/L 的碳酸钠溶液。以一定浓度的氨水作为共沉淀反应的底液。反应温度为 60℃, 搅速为 300 r/min, pH 控制在 9~10 之间, 进样时间约 10~12 h, 陈化 12~15 h。而后将产物多次洗涤并于 120℃ 下干燥 10 h。将该前驱体与碳酸锂按一定计量比混合烧结, 500℃ 煅烧 5 h, 升温至 900℃ 煅烧 12 h, 得到富锂锰基正极材料(简称 LLO)作为原始实验材料。

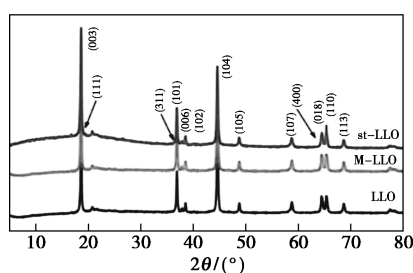
(2) 低镍化表面处理: 保持上述制备方法不变, 在混合金属盐和沉淀剂进样完成率达 95% 时, 向该反应体系中加入 20 mL 氨水, 得到的产物为 M-LLO。

(3) 将 M-LLO 进一步进行表面酸蒸汽处理: 配制 0.1 mol/L 的草酸溶液, 在 80℃ 下对 LLO 进行草酸蒸汽处理, 处理时间为 50 h, 再将处理后的材料进行高温固相烧结, 200℃ 煅烧 5 h。得到产物 st-LLO。

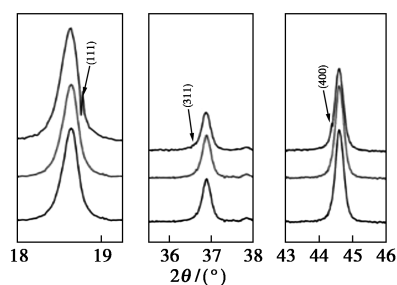
2 实验讨论

2.1 XRD 衍射分析

LLO、M-LLO 及 st-LLO 3 种材料的 XRD 衍射图如图 1 所示。



(a) XRD 谱图



(b) 部分细分图

图 1 LLO、M-LLO、st-LLO 的 XRD 及部分细分图

由图 1(a) 可以看出, 3 种材料的衍射峰都比较

尖锐完好, 基本没有杂峰的存在, 说明结晶性较好。属于 R-3m 空间群的六方晶系 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构。样品衍射图中的 (006)、(102) 及 (018)、(110) 处的衍射峰出现明显分离现象, 表明材料具有高度有序的层状结构。且表面处理后在 20~25° 的衍射峰略有变化, 表明这种处理方式会影响 Li_2MnO_3 组分中 Li^+ 的有序排列。由图 1(b) 可以看出, 改进共沉淀法表面处理方式并没有对材料的结构造成影响, 而表面处理后的材料出现 (111)、(311)、(400) 3 处尖晶石特征峰, 这是因为经过表面处理后, 材料结构中出现纳米级缺陷, 经过高温锂化作用自诱导形成尖晶石, 这相当于一种微观结构的预重排^[24]。

2.2 SEM、EDS 分析

LLO 和 M-LLO 前驱体及 M-LLO 和 st-LLO 的 SEM 图如图 2 所示。

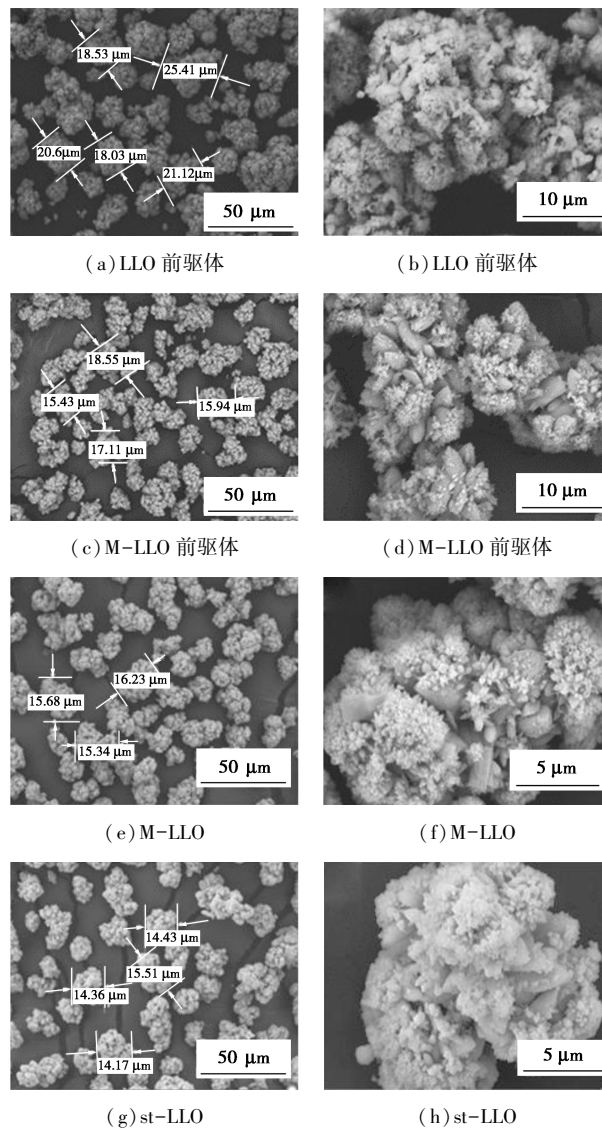


图 2 LLO 前驱体、M-LLO 前驱体、M-LLO 及 st-LLO 的 SEM 图

由图 2(a)~图 2(d) 可以看出,大部分 LLO 前驱体为 18~25 μm 的不规则小颗粒,M-LLO 粒径基本都小于 20 μm。另外,LLO 前驱体颗粒表面有很多较明显的孔隙,边界模糊不清,而 M-LLO 前驱体颗粒的边界很清晰,棱角较为尖锐且看起来更有光泽。这是因为这种表面处理方式是在共沉淀反应后期加入一定量的氨水,此时混合溶液浓度略有增加,增大了颗粒间及颗粒与器壁的摩擦碰撞所致。

由图 2(e)~图 2(h) 可以看出,M-LLO 和 st-LLO 的粒径基本一致。M-LLO 材料表面开始出现更多毛刺状小颗粒,这种形貌增大了材料和电解液的接触面积,有利于电解液向内部渗透,对电荷、离子的传输起到一定的促进作用。而 st-LLO 材料的表面轮廓开始变得模糊,这与酸蒸汽表面处理后的二次烧结锂化作用有关。

2.3 TEM 分析

M-LLO 及 st-LLO 的 TEM 图如图 3 所示。由图 3 可以看出,酸蒸汽法表面处理材料边缘变得略粗糙。观察右下角对应的晶格发现,M-LLO 材料从材料内部到外表面都保持着高度有序的层状结构,而酸蒸汽处理后的材料 st-LLO 以图中虚线部分为界,内部仍保持着层状结构,但外部结构明显发生改变,且没有明显的间隙。说明酸蒸汽处理对材料表面结构会产生影响,而不会对材料内部的层状结构造成影响。

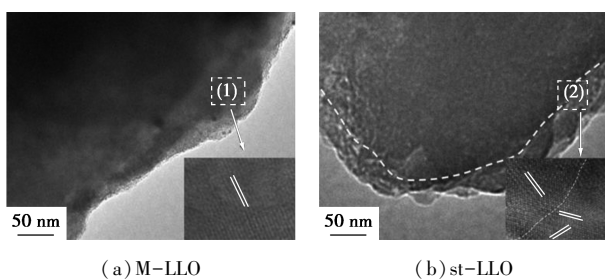
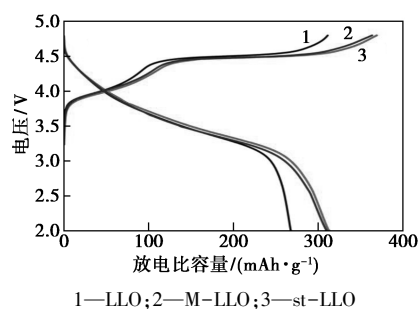


图 3 M-LLO 及 st-LLO 的 TEM 图

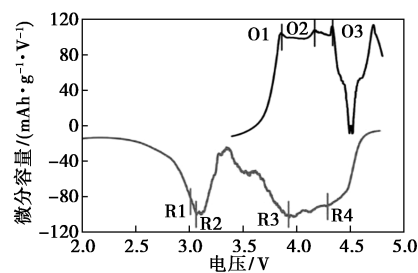
2.4 电化学性能分析

LLO、M-LLO 及 st-LLO 在 0.05 C 倍率下的充放电曲线及 dV/dQ 曲线如图 4 所示。由图 4(a) 可以看出,LLO 和 M-LLO 的首次放电比容量分别为 260 mAh/g 和 320 mAh/g,低镍化表面处理后的容量提高率为 23%。进一步的酸蒸汽处理基本不会影响材料的充放电比容量。由图 4(b)~图 4(d) 的微分容量曲线可以看出,充电过程的 3 个氧化峰 O1 对应 LiMO₂ 中 Ni²⁺ 和 Co³⁺ 的氧化反应,材料在经过

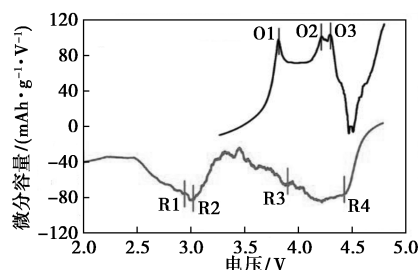
共沉淀改进法及酸蒸汽法 2 种表面处理,氧化峰明显向左偏移,与图 4(a) 中的电压变化趋势相一致;O2、O3 区域分别与材料中 Li₂MnO₃ 组分的活化相关。酸蒸汽处理后,O2 区域峰开始右移并逐渐消失。此外,放电过程出现 4 个还原峰;R4 对应氧离子的还原,共沉淀改进法表面处理方式对该峰基本没有影响,而进一步的酸蒸汽处理后的材料在该处的峰强度明显增大,表明酸蒸汽处理可促进氧离子的还原,这或许对解决富锂材料在循环过程中出现



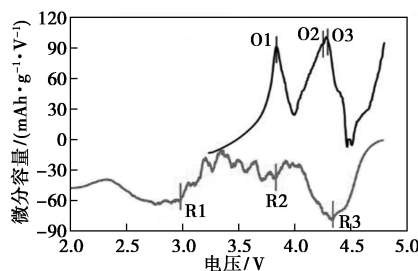
(a) LLO、M-LLO 及 st-LLO 在 0.05 C 下的首次充放电曲线



(b) LLO 的 dV/dQ 曲线



(c) M-LLO 的 dV/dQ 曲线



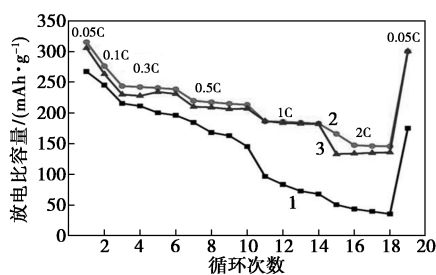
(d) st-LLO 的 dV/dQ 曲线

图 4 LLO、M-LLO 及 st-LLO 的电化学性能

的氧气逸出等问题有很大的帮助;R3 对应 Ni^{4+} 和 Co^{4+} 的还原反应,该峰强度明显减弱,说明先后 2 次表面处理方式可以有效改善镍和钴这 2 种过渡金属向低价态转变,减小过渡金属向晶体内部迁移的速率,一定程度上降低了氧空位或锂空位被占据的可能;R2 及 R1 分别对应层状($\sim 3.0\text{ V}$)和尖晶石材料

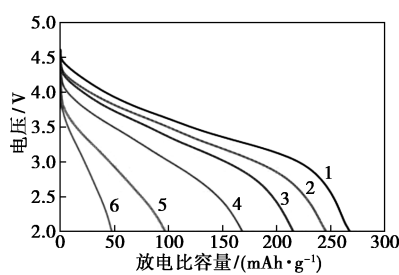
中锰元素的还原,而在 LLO 材料中,R3 峰难以发现,而另 2 种材料中明显出现尖晶石中的 $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{2+}$ 还原峰。这与 XRD 和 TEM 中反映出来的结果相符。

LLO、M-LLO 及 st-LLO 的倍率性能图及放电曲线见图 5。



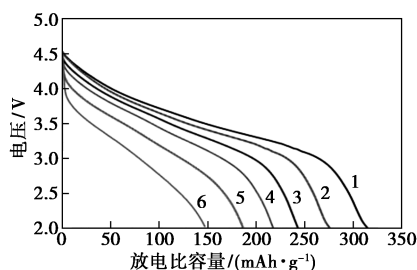
1—LLO;2—M-LLO;3—st-LLO

(a) LLO、M-LLO 及 st-LLO 的倍率性能图



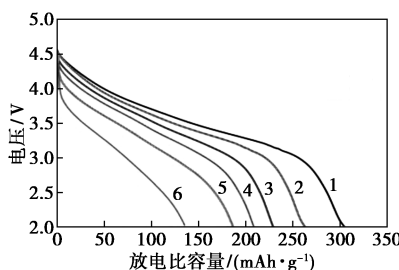
1—0.05 C;2—0.1 C;3—0.3 C;4—0.5 C;5—1 C;6—2 C

(b) LLO 倍率曲线



1—0.05 C;2—0.1 C;3—0.3 C;4—0.5 C;5—1 C;6—2 C

(c) M-LLO 倍率曲线



1—0.05 C;2—0.1 C;3—0.3 C;4—0.5 C;5—1 C;6—2 C

(d) st-LLO 倍率曲线

图 5 LLO、M-LLO 及 st-LLO 的倍率性能图及放电曲线

由图 5(a)可以看出,不同电流密度下,M-LLO 和 st-LLO 的放电比容量均高于 LLO。2 C 电流密度下,M-LLO 和 st-LLO 2 种材料的放电比容量分别为 147 mAh/g 和 135 mAh/g,而 LLO 仅为 35 mAh/g。当倍率从 2 C 恢复到 0.05 C 时,M-LLO 和 st-LLO 的放电比容量仍维持在 300 mAh/g,接近初始容量,而 LLO 的容量损耗率超过 20%。由图 5(b)~图 5(d)可知,LLO 材料随着电流密度的增大,电压衰减较为严重。这是由于 LLO 材料表面镍质量分数较高,在高倍率下加剧镍离子和电解质发生副反应,且由于 Li^+ 和 Ni^{2+} 离子半径相近, Ni^{2+} 在 Li 层中更容易迁移,这对层间 Li^+ 迁移造成不利影响。此外,Ni 元素容易和电解液发生副反应,会在材料表面形成富镍层,阻碍锂离子的脱嵌,使材料倍率性变差^[25-26]。因此,降低表面 Ni^{2+} 的质量分数有利于倍率性能的提高。

3 种材料在 0.5 C 电流密度下的循环曲线及对应充放电曲线如图 6 所示。

从图 6(a)中可以看出,在 0.5 C 倍率下,100 次循环后 LLO 和 M-LLO 的放电比容量分别衰减至 82 mAh/g 和 133 mAh/g,容量保持率分别为 45% 和 57%,两者的容量保持率都不理想,这也是对 M-LLO 材料进一步进行酸蒸汽表面处理来改善其循环性能的重要因素。st-LLO 材料在经过 100 次循环后的放电比容量保持在 190 mAh/g,容量保持率约为 81%。另外,对比图 6(b)~图 6(d)可知,st-LLO 材料在循环过程中的电压衰减情况较 LLO 和 M-LLO 明显改善。

图 7 为 M-LLO 和 st-LLO 的第 2 次和第 85 次 EIS 对比图。

由图 7 可知,第 1 次循环后 2 种材料的界面转移阻抗基本一致。85 次循环后,M-LLO 的转移电荷阻抗显著增加,明显高于 st-LLO 的转移电荷阻抗,说明酸蒸汽法表面处理,材料表面的界面稳定性明显得到了改善。

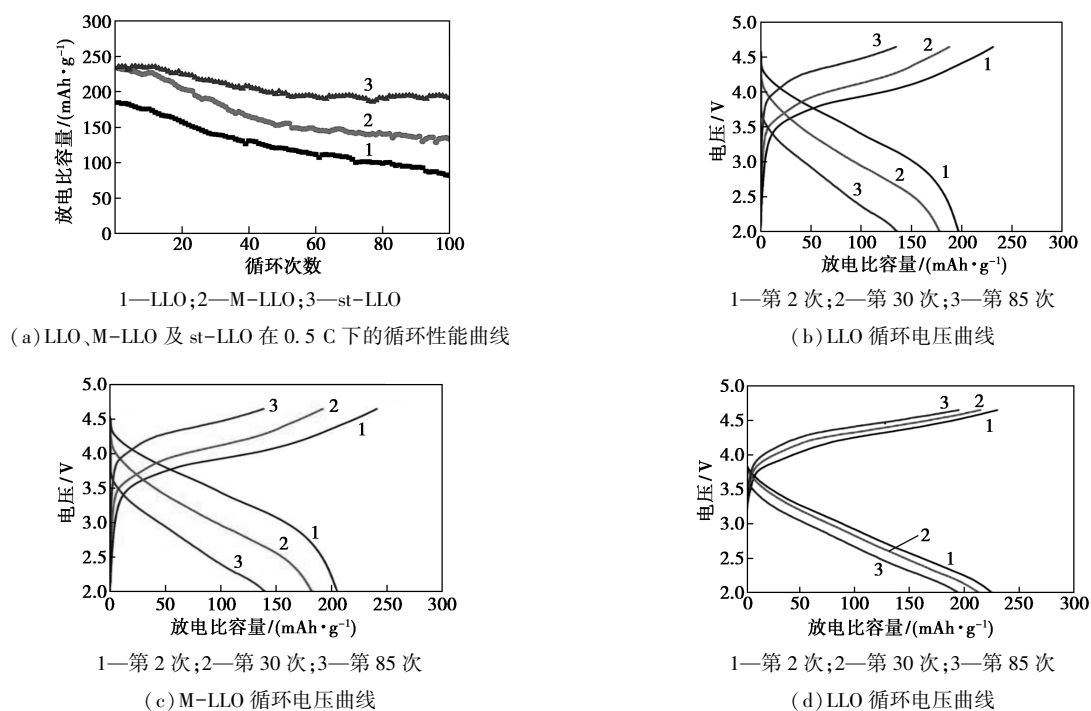


图 6 LLO、M-LLO 及 st-LLO 在 0.5 C 下的循环性能曲线及循环电压衰减曲线

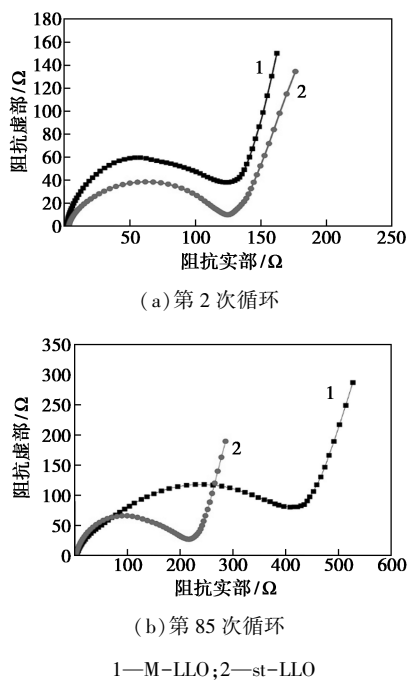


图 7 M-LLO 和 st-LLO 的第 2 次和第 85 次 EIS 对比图

3 结论

运用简便且有效的低镍化表面处理方式降低了其表面的镍质量分数,且之后对材料进行酸蒸汽法表面处理,可进一步稳定材料表面的结构,结果如下:

(1) 低镍化表面处理增加了其与电解液的接触面积,使得活性材料的利用率提高,也就激发材料产生更高的比容量。同时材料表面镍质量分数降低,减少镍和电解液发生副反应对材料电化学性能的影响。

(2) 酸蒸汽表面处理改变了材料表面的结构,且维持材料内部层状结构不变,对材料循环稳定性的改善也有一定的效果。

参考文献

- [1] Chan C K, Peng H, Liu G, *et al.* High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires [J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3 (1): 31-32.
- [2] Chen J M, Cho Y D, Hsiao C L, *et al.* Electrochemical studies on LiCo₂ surface coated with Y₃Al₅O₁₂ for lithium-ion cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189 (1): 279-287.
- [3] Fey G T K, Chang C S, Kumar T P. Synthesis and surface treatment of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2010, 14 (1): 17-18.
- [4] Han L, You C, Wang Q, *et al.* Mechanism of the enhanced electrochemical properties of LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ cathode materials by a pre-sintering process [J]. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018, 54 (1): 49-55.
- [5] Kalaiselvi K, Kalaigan G P. Structure and electrochemical performance of samarium substituted LiNi_{1/3} Mn_{1/3} Co_{1/3} O₂ cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29 (24): 20703-20709.

- [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. ■
- [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. ■

(上接第 173 页)