

超临界法制备 PVDF-HFP-PEO 共混聚合物电解质及其性能研究

薄 扩,李志义,魏 炜,董 超,刘凤霞,刘志军*
(大连理工大学流体与粉体工程研究设计所,辽宁 大连 116024)

摘要:针对单一聚合物电解质在室温条件下离子电导率低、电解质与电极界面稳定性差的问题,采用超临界 CO₂ 相分离法制备掺杂适当比例聚氧化乙烯(PEO)的聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)基电解质,并通过共混改性得到多孔 PVDF-HFP-PEO 聚合物薄膜。结果表明,该聚合物薄膜具有较高孔隙率与吸液率,热分解温度超过 380℃,热稳定性较好;吸附电解液后,该电解质离子电导率为 5.13 mS/cm。组装成 Li//PVDF-HFP-PEO 电解质//LiFePO₄ 扣式电池后,1 C 倍率循环下正极首圈放电容量达到 128.5 mAh/g,循环 70 圈后,正极放电容量剩余 122.8 mAh/g。

关键词:聚合物电解质;超临界法;PVDF-HFP-PEO;高离子电导率;高安全性

中图分类号:TM911

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)12-0229-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.12.041

Preparation of PVDF-HFP-PEO blending polymer electrolyte by supercritical method and study on its properties

BO Kuo, LI Zhi-yi, WEI Wei, DONG Chao, LIU Feng-xia, LIU Zhi-jun*

(R&D Institute of Fluid and Powder Engineering, School of Chemical Engineering,
Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Single-polymer based electrolyte has the problems such as low ionic conductivity and poor stability of interface between electrolyte and electrode at room temperature. Polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene (PVDF-HFP) based electrolyte doped with an appropriate proportion of polyethylene oxide (PEO) is prepared through supercritical CO₂ phase separation method, and blended and modified into porous PVDF-HFP-PEO polymer film. It is verified that this polymer film has high porosity and liquid absorption, and its thermal decomposition temperature exceeds 380℃ and it also exhibits a good thermal stability. After adsorbing the electrolyte solution, the ionic conductivity of the electrolyte is 5.13 mS·cm⁻¹. Li//PVDF-HFP-PEO electrolyte//LiFePO₄ button battery is assembled, and the first cycle discharge capacity of the positive electrode under 1C rate reaches 128.5 m·Ah·g⁻¹. The discharge capacity of the positive electrode remains 122.8 m·Ah·g⁻¹ after 70 cycles.

Key words: polymer electrolyte; supercritical method; PVDF-HFP-PEO; high ionic conductivity; high security

近年来,具有高能量密度、体积小和环境友好等优点的锂电池(LIB)备受关注^[1]。锂电池广泛应用于各种电子产品以及混合动力车中^[2-3],这也让人们看好电池的应用前景^[4]。

目前,商业用最多的锂电池还是以液态的电解液为主,电池在使用过程中有泄漏与爆炸隐患^[5-8]。随着聚合物电解质研究的不断深入,二次电池的安全性能和室温电导率有了明显的提高。聚合物凝胶电解质(GPE)是由多孔聚合物膜吸附液态有机电解液后形成,同时具备了固态聚合物的强度和液体电解液/电极的优异界面相容性^[9-14]。多孔聚合物膜在吸附电解液时会溶胀,变成介于固态和液态之

间的物质形态,同样其性能也介于固液之间,因其特殊的形态结构,凝胶电解质具有液体的流动扩散性和固体的内聚特性^[15]。这种电解质的最大优势在于不会造成电池内部短路和电解液漏出。

传统凝胶电解质包括聚氧化乙烯(Polyethylene oxide, PEO)、聚甲基丙烯酸甲酯(Polymethyl methacrylate, PMMA)、聚丙烯腈(Polyacrylonitrile, PAN)和聚偏二氟乙烯(Polyvinylidene difluoride, PVDF)和聚偏氟乙烯-六氟丙烯[Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), P(VDF-HFP)]等;新型可降解生物基凝胶电解质包括纤维素凝胶电解质、纤维素衍生物凝胶电解质和大豆分离蛋白(soybean

收稿日期:2021-12-20;修回日期:2022-10-15

作者简介:薄扩(1994-),男,硕士研究生,研究方向为锂电池聚合物电解质,790050210@qq.com;刘志军(1969-),男,博士,教授,研究方向为化工与环境流体特殊流动技术与装备,通讯联系人,liuzj@dlut.edu.cn。

protein isolate, SPI) 凝胶电解质^[16]。不同电解质各有优缺点, PEO 是最早研究的一种聚合物基质, 可加工性好、对锂负极稳定性好、促进锂盐的解离, 其导电性主要是由非晶区的链段运动带来的, 但在室温下结晶度较高, 以 PEO 为基质的 GPE 的离子电导率较低。PMMA 在室温下属于非结晶状态, 对金属锂负极相容性较好、离子电导率高, 但 PMMA 基聚合物膜的机械性能较差, 限制了其在固态锂电池中的应用。

PAN 是一种具有极佳物理化学性能的非晶态聚合物, 广泛应用于制造纤维, 其成膜性能良好且电化学稳定窗口较宽, 以 PAN 为基质制备的 GPE 的电化学性能及机械强度接近应用要求, 但 PAN 体系负极界面的不稳定性严重影响了 LIB 的使用寿命, 限制了其应用^[17]。PVDF 基凝胶电解质拥有良好的机械强度、电化学稳定性和较高的介电常数, 可以促进锂盐的电离, 提高载流子浓度^[18]。但 PVDF 的锂离子电导率较低。柔性 PVDF-HFP 聚合物机械性能较差, 但是其电化学窗口宽和吸液率较高^[19], 离子电导率随电解液吸收量的增加而增大^[20], 保证了较高的离子电导率。

因此, 笔者采用超临界二氧化碳 (ScCO_2) 相分离法制备了凝胶电解质薄膜。首先选用 PVDF-HFP 作为基底电解质, 探索了添加 PEO 的最佳质量分数, 并系统研究 PVDF-HFP-PEO 的电化学性能。

1 实验方法

1.1 实验装置

ScCO_2 制膜实验装置如图 1 所示。 CO_2 经压缩机的增压后进入到反应釜中, 最高操作压力为 30 MPa。加压之前需要先进行预热, 使釜内温度达到实验温度。水浴温度由温控仪控制, 保证实验过程中温度维持恒定不变。

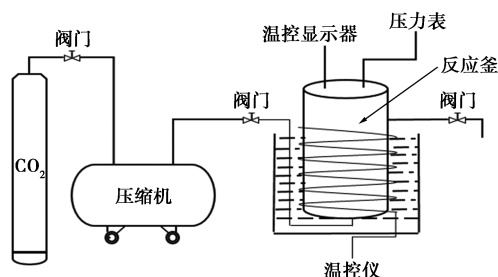


图 1 ScCO_2 制备膜的装置图

1.2 实验药品

聚偏氟乙烯-六氟丙烯 (PVDF-HFP), Sigma-

Aldrich 公司生产; 聚氧化乙烯 (PEO) 粉末, 平均分子量 (M_v) 为 600 000, aladdin 公司生产; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 分析纯, aladdin 公司生产; 电解液 ($\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}$), 广东烛光新能源科技有限公司生产; *N*-甲基吡咯烷酮, aladdin 公司生产; PVDF 粉末, 广东烛光新能源科技有限公司生产; 磷酸铁锂 (LiFePO_4), 台湾立凯公司生产; Super P 粉末, 广东烛光新能源科技有限公司生产。

1.3 样品的制备

将 PVDF-HFP 溶于 DMF 中, 添加质量分数为 15% 的 PEO (相对于 PVDF-HFP), 加热搅拌 8 h, 使聚合物 PVDF-HFP 与聚合物 PEO 充分溶解, 得到黏稠液体, 静置去除溶液中的气泡。

温控仪显示达到实验温度时, 将适量铸膜液用刮刀涂覆在洁净的玻璃板上, 然后快速将其放入高压反应釜中, 以减少有机溶剂的挥发, 并保证反应釜的密封。开启 CO_2 气瓶, 打开压缩机, 调到工作压力, 加压到实验压力 23 MPa, 保压 2 h。之后缓慢泄压, 充当反溶剂的 ScCO_2 与有机溶剂快速交换诱导相分离, 从而得到多孔膜, 制备 PVDF-HFP-PEO 多孔膜的实验条件如表 1 所示。

表 1 ScCO_2 技术制备多孔膜工艺参数

样品编号	实验压力/MPa	实验温度/°C	PVDF-HFP 质量分数/%	DMF 质量分数/%	PEO 质量分数/%
P5	23	35	15	85	5
P10	23	35	15	85	10
P15	23	35	15	85	15
P20	23	35	15	85	20
P25	23	35	15	85	25

多孔膜放入电解液中活化处理, 使电解质充分吸附在多孔膜中。活化过程在充满氩气的手套箱中进行, 水氧质量分数 $\leq 0.01 \mu\text{g/g}$ 。

1.4 电极的制备与扣式电池的组装

将 LiFePO_4 、PVDF、导电炭 (Super P) 按质量比 8:1:1 进行配比, 溶于 NMP 中, 均匀搅拌 8 h, 用刮刀涂覆在铝箔上, 刮刀厚度为 100 μm , 之后放入真空干燥箱中干燥 24 h, 冲成 14 mm 的极片称重后放入手套箱中备用。扣式电池采用 CR2032 电池壳进行装配。

1.5 结构表征与性能测试

利用超高分辨率场发射扫描电镜 SEM (JSM-

7900F,日本电子株式会社生产)对样品形貌进行表征;利用热重分析仪(Q500,美国TA仪器生产)对膜热稳定性进行表征,在氮气氛围下进行,从室温到800℃,升温速率为10℃/min;利用X射线衍射仪(D8 Advance,布鲁克公司生产)测聚合物膜的结晶度,衍射角为5~50°,速度为4°/min。电化学工作站,美国Gamry电化学仪器公司生产;手套箱,伊特克斯惰性气体系统(北京)有限公司生产。

通过正丁醇浸泡法测量膜的孔隙率。首先用薄膜测厚仪测膜的厚度,测5个数据取平均值作为膜的厚度,之后浸泡于正丁醇4h,取出后夹在2块滤纸上,轻轻挤压,去除表面液体,快速称重。孔隙率计算式为:

$$P = (\Delta M / \rho V_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: P 为孔隙率; ΔM 为浸泡前后的质量差; ρ 为正丁醇密度; V_0 为膜吸附正丁醇前的体积。

将聚合物称重后放入电解液中吸附,充分吸收电解液后,在手套箱中放于滤纸上去除表面电解液,称重。吸液率计算式为:

$$E_u = [(M_2 - M_1) / M_1] \times 100\% \quad (2)$$

式中: E_u 为吸液率; M_1 、 M_2 分别为吸液前后膜的质量。

将聚合物膜组装成不锈钢//聚合物电解质//不锈钢的阻塞电池,用电化学工作站测电解质膜的阻抗谱图,频率范围为1 Hz~1 MHz,计算离子电导率:

$$\sigma = d / (R \times S) \quad (3)$$

式中: σ 为离子电导率; d 是膜的厚度; R 为电解质本体电阻; S 为膜的面积。

2 结果与讨论

2.1 PEO 质量分数对 PVDF-HFP-PEO 膜的性质影响

研究不同质量分数 PEO 对聚合物膜的影响。实验中 ScCO_2 充当一种反溶剂,在与有机溶剂的快速交换过程中发生了液-液分离而得到了多孔结构,如图2所示。

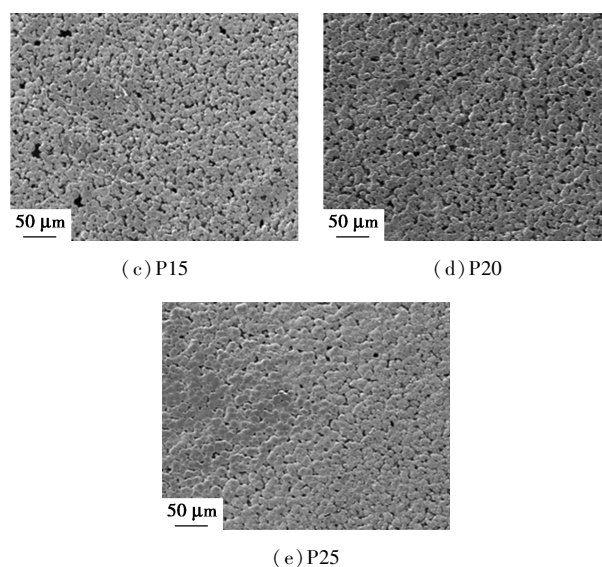
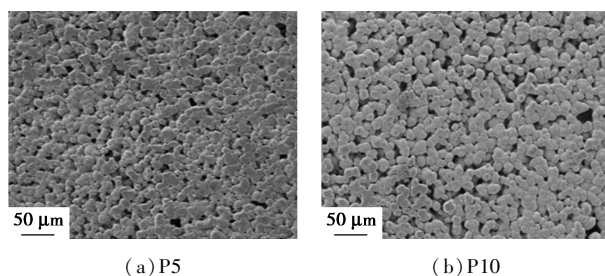


图2 PEO与PVDF-HFP共混成膜放大150倍的SEM图

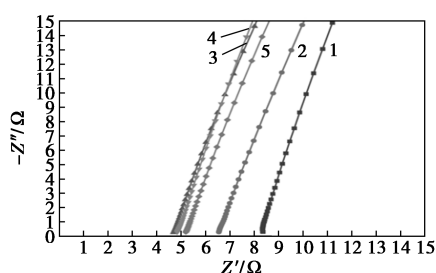
从图2可以看出,PVDF-HFP-PEO电解质膜的微观结构都是网络状,而PVDF-HFP是小球聚集样的分子链。由图2(a)~图2(b)中可以看出,添加聚合物PEO改性后,由于PEO是一种亲水聚合物,在超临界相分离过程中加速了贫富聚合物相的分离,表现在形貌结构上是孔径的减小与孔密度的增加。由图2(d)中可以看出,继续增大PEO的质量分数,聚合物分子聚集区域变大,孔的数量不增反降。由图2(e)中可以看出,PEO为25%时,聚合物膜部分区域完全结晶,表面光滑,微孔很少出现在此部分区域。当PEO质量分数达到一定比例时,会表现出高结晶性,从而抑制孔的形成。

聚合物电解质膜的孔隙率越大,吸液率越高,离子电导率就越大^[21]。不同质量分数PEO制备成的电解质膜的孔隙率、吸液率和离子电导率如表2所示。由表2中可以看出,吸液率随着孔隙率的增大而增大,离子电导率与吸液率的变化一致。PEO质量分数为15%时,吸液率为460.11%,离子电导率高达5.13 mS/cm。

表2 PEO质量分数对电解质的影响

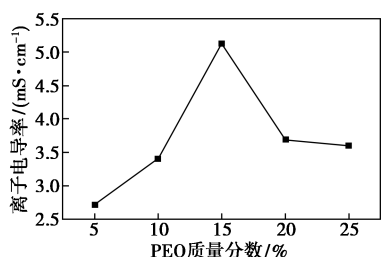
样品编号	孔隙率/%	吸液率/%	离子电导率/(mS·cm ⁻¹)
P5	65.71	384.67	2.72
P10	72.43	413.97	3.40
P15	75.65	460.11	5.13
P20	67.65	334.60	3.69
P25	63.28	275.21	3.60

不同质量分数电解质的阻抗图谱如图 3(a) 所示。不锈钢电极/电解质之间的电势差远大于锂电极/电解质之间的电势,因此在阻抗图谱测试过程中, Li^+ 无法沉积到不锈钢表面,所以电化学阻抗图谱中是斜线,半圆图形阻抗图谱不会出现在测试的曲线图谱中。从图 3(a) 中可以看出,电解质本体电阻是随着 PEO 质量分数的增大呈现一种先减小后增大的规律。离子电导率随 PEO 质量分数的变化情况如图 3(b) 所示。由图 3(b) 中可以看出,在 PEO 质量分数为 15% 时,其离子电导率达到了最大。



1—0%; 2—10%; 3—15%; 4—20%; 5—25%

(a) EIS 曲线

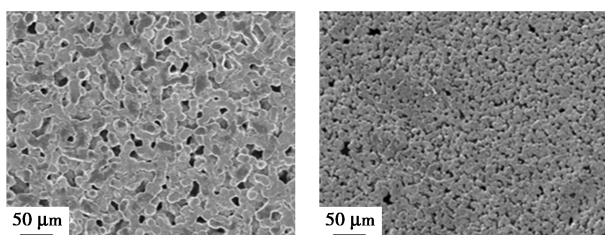


(b) 离子电导率曲线

图 3 PVDF-HFP-PEO 电解质在不同 PEO 质量分数下的 EIS 曲线和离子电导率曲线

2.2 PVDF-HFP 与 PVDF-HFP-PEO 电解质的性质

聚合物共混改性对膜形貌的影响如图 4 所示。由图 4 中可以看出, P0 为改性前 PVDF-HFP 多孔膜。添加 PEO 后, 聚合物膜的孔数增多、孔径变小。这是由于 PEO 是一种亲水聚合物, 超临界相分离过



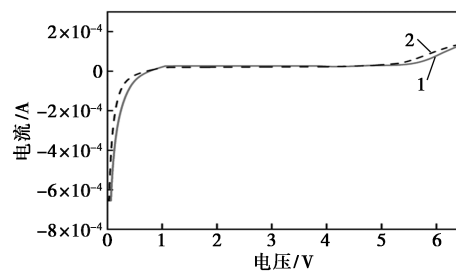
(a) P0

(b) P15

图 4 聚合物多孔膜的 SEM 图

程会使有机溶剂与聚合物的液-液相分离加速, 孔会在加速相分离过程中固化成型。

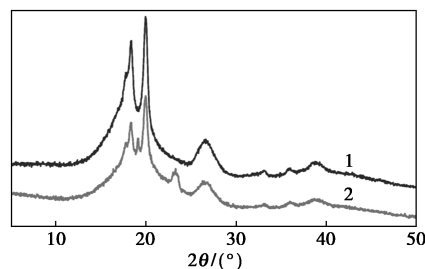
采用线性扫描伏安法(LSV)测量电解质的电化学窗口, 测试电池结构为不锈钢/电解质/Li, 测试范围为 0~6.5 V, 电解质电化学稳定性测试曲线如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 电解质 PVDF-HFP 的电化学窗口为 5 V。添加 PEO 后, 电化学窗口为 5.1 V, 表明这 2 种电解质分别在 5 V 和 5.1 V 处开始分解。锂电池工作电压范围一般在 3~4.2 V 之间, 所以聚合物电解质可满足锂电工作要求。



1—PVDF-HFP-PEO; 2—PVDF-HFP

图 5 PVDF-HFP 与 PVDF-HFP-PEO 电解质 LSV 曲线图

聚合物电解质的离子迁移一方面受到吸液率影响, 电解液占比较大则离子在液态充满的孔通道中移动速率快; 另一方面, 锂离子的迁移主要是在聚合物的非晶区, 因此聚合物电解质的结晶度越低, 其离子电导率就越高^[21]。PVDF-HFP 与 PVDF-HFP-PEO 电解质的 X 射线衍射谱图如图 6 所示。由图 6 中可以看出, PVDF-HFP 的特征衍射峰在 2θ 为 18.19、20、26.4° 和 39.89° 处, 添加 PEO 后在 2θ 为 19° 和 23.5° 处出现 PEO 的特征衍射峰。共混聚合物 PVDF-HFP-PEO 电解质的 XRD 特征峰峰高降低、峰宽变窄, 说明其结晶度相较 PVDF-HFP 降低, 能够展现出更高的离子电导率。



1—PVDF-HFP; 2—PVDF-HFP-PEO

图 6 PVDF-HFP 与 PVDF-HFP-PEO 电解质 XRD 谱图

PVDF-HFP 与改性后的 PVDF-HFP-PEO 电解

质的热重曲线如图 7 所示。由图 7 中可以看出,在升温到 437.12℃ 时, PVDF-HFP 开始分解; PVDF-HFP-PEO 电解质在 380.48℃ 就开始分解,这是因为 PEO 的热分解温度较低,所以 PVDF-HFP-PEO 的第 1 个分解平台为 PEO 分解,第 2 个平台为 PVDF-HFP 的热分解。锂电池工作环境温度通常低于 100℃,而改性前后电解质膜的分解温度都大于 300℃,可满足锂电池的工作要求。

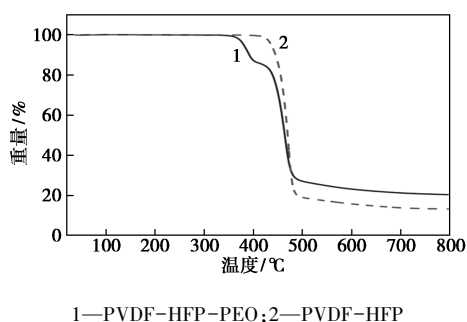
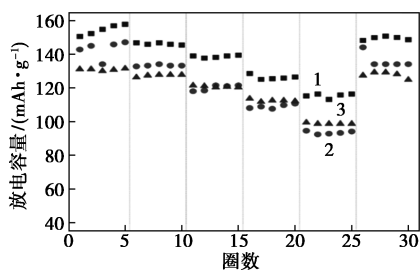


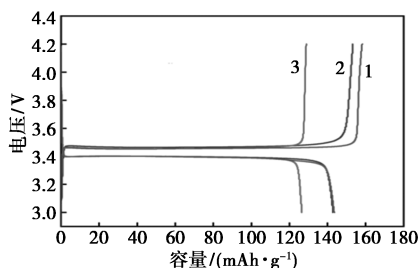
图 7 PVDF-HFP 与 PVDF-HFP-PEO 电解质 TGA 曲线

2.3 电池的性能

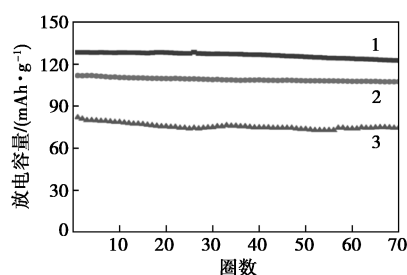
将 PVDF-HFP-PEO 电解质组装成 Li//PVDF-HFP-PEO 电解质//LiFePO₄ 扣式电池并进行测试。不同组装电池的比容量、首圈充放电曲线及循环性能曲线如图 8 所示。由图 8(a)中可以看出,装好的电池在 0.1、0.2、0.5、1 C 和 2 C 倍率下循环,正极放电容量分别为 157.8、146.8、139、128.6 mAh/g 和 115.2 mAh/g。再在 0.1 C 倍率下循环,其放电容量仍可以保持在 148.2 mAh/g;由图 8(b)中可以看



(a) 不同倍率下的比容量



(b) 首圈充放电曲线



(c) 1 C 倍率下的循环性能曲线

1—PVDF-HFP-PEO;2—PVDF-HFP;3—PP 商业隔膜

图 8 不同组装电池的比容量、首圈充放电曲线及循环性能曲线

出, PVDF-HFP-PEO 组成的电池的首圈充放电库伦效率为 90.7%;由图 8(c)中可以看出,1 C 倍率下循环 70 圈后,电池容量还能保持 122.8 mAh/g。

3 结论

通过超临界相分离法成功制备 PVDF-HFP-PEO 电解质膜,研究了添加不同质量分数的 PEO 对电解质膜的导电率的影响,结果发现 PEO 质量分数为 15% 时导电率最高。共混 PEO 改性后的聚合物膜具有更高的吸液率,结晶度下降。该电解质的离子电导率在室温下为 5.13 mS/cm,电化学窗口略有增宽。基于该电解质的电池,0.1 C 倍率下首圈放电容量为 157.8 mAh/g,库伦效率为 90.7%;1 C 倍率循环 70 圈后,容量还能够保持在 122.8 mAh/g。通过添加聚合物 PEO 改性后的电解质,电化学性能相较商业用的隔膜有了很大提升,而且安全性能更优异,可满足电池的安全与高效使用。

参考文献

- [1] Lu L G, Han X B, Li J Q, *et al.* A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 226: 272-288.
- [2] Larcher D, Tarascon J M. Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage [J]. *Nature Chemistry*, 2015, 7 (1): 19-29.
- [3] Shen Z Z, Lang S Y, Shi Y, *et al.* Revealing the surface effect of the soluble catalyst on oxygen reduction/evolution in Li-O₂ batteries [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141 (17): 6900-6905.
- [4] Goodenough J B, Gao H C. A perspective on the Li-ion battery [J]. *Science China-Chemistry*, 2019, 62: 1555-1556.
- [5] 李栋, 郑育英, 南皓雄, 等. 高安全、高比能固态锂硫电池电解质 [J]. *化学进展*, 2020, 32 (7): 1003-1014.

- [6] 石凯, 安德成, 贺艳兵, 等. 基于聚合物电解质固态锂硫电池的研究进展和发展趋势[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(3): 479-492.
- [7] 张旭, 王志, 王旭, 等. 锂离子动力电池电解液的热稳定性[J]. 化工进展, 2016, 35(4): 1140-1143.
- [8] 李景坤, 廖小珍, 马紫峰. LiFePO₄ 正极材料制备过程研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(8): 1508-1512.
- [9] Tsao C H, Lin Y T, Hsu S Y, *et al.* Crosslinked solidified gel electrolytes via in-situ polymerization featuring high ionic conductivity and stable lithium deposition for long-term durability lithium battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 361: 137076.
- [10] Wang Q J, Song W L, Fan L Z, *et al.* Facile fabrication of polyacrylonitrile/alumina composite membranes based on triethylene glycol diacetate-2-propenoic acid butyl ester gel polymer electrolytes for high-voltage lithium-ion batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 486: 21-28.
- [11] Gao H, Huang Y, Zhang Z, *et al.* Li_{6.7}La₃Zr_{1.7}Ta_{0.15}Nb_{0.15}O₁₂ enhanced UV-cured poly(ethylene oxide)-based composite gel polymer electrolytes for lithium metal batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 360: 137014.
- [12] Li X T, Han X Q, Zhang H R, *et al.* Frontier orbital energy-customized ionomer-based polymer electrolyte for high-voltage lithium metal batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(46): 51374-51386.
- [13] Zhang H R, Zhang J J, Ma J, *et al.* Polymer electrolytes for high energy density ternary cathode material-based lithium batteries[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2019, 2(1): 128-148.
- [14] Wang S Q, Wei C, Ding W W, *et al.* High-voltage sulfolane plasticized UV-curable gel polymer electrolyte[J]. *Polymers*, 2019, 11: 1306.
- [15] 高媛. 锂离子电池凝胶聚合物电解质的研究进展[J]. 科技创新导报, 2017, 14(6): 82-83, 85.
- [16] 袁鸽, 王梦琨, 等. 锂离子电池凝胶电解质研究进展[J]. 新能源进展, 2020, 8(4): 331-338.
- [17] Wang X L, Hao X J, Xia Y, *et al.* A polyacrylonitrile (PAN)-based double-layer multifunctional gel polymer electrolyte for lithium-sulfur batteries[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 582: 37-47.
- [18] Jie J, Liu Y L, Cong L N, *et al.* High-performance PVDF-HFP based gel polymer electrolyte with a safe solvent in Li metal polymer battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 40: 80-88.
- [19] Stephan A M. Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(1): 21-42.
- [20] 薛景元, 侯博, 莫岩, 等. PVDF-HFP 基凝胶电解质用于 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 三元正极锂离子电池[J]. 材料导报 B, 2017, 31(6): 6-10.
- [21] 康树森, 杨程响, 等. 旋涂法制备 PEO-PAN-PMMA 三组分共混凝胶聚合物电解质[J]. 化学学报, 2020, 78: 1441-1447. ■

(上接第 228 页)

微藻, 同时实现废水处理和 CO₂ 捕集。微藻具有生长速度快、光合速率强、固碳成本低的优点, 以 PTA 废水为介质进行微藻固碳, 可以同时解决碳减排、水资源再利用和废水处理等多个目标。本研究采用的是圆柱型光生物反应器, 证明利用 PTA 废水为介质实现微藻捕集 CO₂ 技术的可行性。不同类型的反应器的光面积不同, 对废水处理效率和生物质生产率影响很大, 因此在工艺放大时需要考虑到微藻反应器的形态, 开展高效光生物反应器的研究, 进一步提高微藻对光的利用效率, 更有利于微藻的对废水有机物的去除与 CO₂ 捕集效率。

参考文献

- [1] Lu L, Guest J S, Peters C A, *et al.* Wastewater treatment for carbon capture and utilization[J]. *Nature Sustainability*, 2018, (1): 750-758.
- [2] Mannina G, Reboucas T F, Cosenza A, *et al.* A plant-wide wastewater treatment plant model for carbon and energy footprint: Model application and scenario analysis[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 217: 244-256.
- [3] 廖莎, 薛冬, 李晓姝, 等. 微藻固碳技术基础及其生物质应用研究进展[J]. 当代化工, 2020, 49(6): 1175-1179+1183.
- [4] 胡小夫, 王凯亮, 沈建永, 等. 基于生物固碳技术的 CO₂ 资源化利用研究进展[J]. 华电技术, 2021, 43(6): 79-85.
- [5] 马咸莹, 摆倩文, 丁功涛. 不同氮源对栅藻和小球藻生长及固碳的影响[J]. 现代化工, 2021, 41(12): 140-145.
- [6] 章真, 刘晓军, 陈夏, 等. 微藻生物技术在碳中和的应用与展望[J]. 中国生物工程杂志, 2022, 42(Z1): 160-173.
- [7] 李伟, 康少锋. 微藻固碳技术研究现状及发展思路[J]. 生物产业技术, 2011, (6): 22-27.
- [8] Kleerebezem R, Pol L W H, Lettinga G. Anaerobic biodegradability of phthalic acid isomers and related compounds[J]. *Biodegradation*, 1999, 10: 63-73.
- [9] 崔晓明. 精对苯二甲酸生产废水处理技术进展[J]. 聚酯工业, 2014, 27(1): 1-5.
- [10] 马佳威, 雷玲, 钱枝茂, 等. 精制对苯二甲酸生产废水处理及回用技术探讨[J]. 能源化工, 2015, 36(6): 37-41.
- [11] Dulce María Arias, Enrica Uggetti, María Jesús García_Galán. Cultivation and selection of cyanobacteria in a closed photobioreactor used for secondary effluent and digestate treatment[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 587-588: 157-167. ■