

# 聚醚砜/聚磺酰胺管式纳滤复合膜的制备条件优化及耐氯性能研究

刘恩华<sup>1\*</sup>, 刘 杉<sup>1</sup>, 魏 飞<sup>2</sup>

(1. 天津工业大学, 中空纤维膜材料与膜过程省部级共建国家重点实验室, 天津 300387;  
2. 天津海普尔膜科技有限公司, 天津 300304)

**摘要:**为了获得具有优异脱盐性和高耐氯性的管式纳滤复合膜,以 PET 无纺布和 HOP (PP+PE) 无纺布为支撑层的聚醚砜超滤膜为基膜,通过界面聚合技术制备聚醚砜/聚磺酰胺管式纳滤复合膜 (PES/PSA);研究了水相和有机相各组分浓度对于 PES/PSA 复合膜脱盐性能的影响以及在不同次氯酸钠 (NaClO) 浓度和时间下 PES/PSA 复合膜的耐氯性能。通过 FT-IR、SEM 对 PES/PSA 复合膜的物理、化学结构进行了表征,结果表明,当水相中哌嗪 (PIP) 质量分数为 0.8%、4-二甲氨基吡啶 (DMAP) 质量分数为 0.015%、十二烷基硫酸钠 (SDS) 质量分数为 0.01% 及有机相中均苯三磺酰氯 (TSC) 质量分数为 0.05%、丙酮质量分数为 3% 时,制备的 PES/PSA 复合膜具有长期稳定的高脱盐性能;PES/PSA 复合膜在 pH=5.0、1 000 mg/L 活性氯处理 24 h 以及 pH=5.0、不同质量浓度活性氯处理 2 h 的条件下,脱盐性能依然保持稳定,具有优异的耐氯性。

**关键词:**聚醚砜;聚磺酰胺;管式纳滤;耐氯性;脱盐

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)02-0176-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.031

## Optimization of preparation conditions for polyethersulfone/polysulfonamide tubular nanofiltration composite membrane and study on membrane's chlorine resistance

LIU En-hua<sup>1\*</sup>, LIU Shan<sup>1</sup>, WEI Fei<sup>2</sup>

(1.State Key Laboratory of Hollow Fiber Membrane Materials and Membrane Process, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2.Tianjin Hipure Membrane Technology Co., Ltd., Tianjin 300304, China)

**Abstract:**In order to obtain a tubular nanofiltration composite membrane with excellent desalination performance and high chlorine resistance,a polyethersulfone ultrafiltration membrane supported by PET non-woven fabrics and HOP (PP+PE) non-woven fabrics is taken as the base membrane to make a polyethersulfone/polysulfonamide (PES/PSA) tubular nanofiltration membrane through interface polymerization technology.The influences of the concentrations of every component in aqueous and organic phases on the desalination performance of PES/PSA composite membrane are studied,and the chlorine resistance of PES/PSA composite membrane is evaluated under different sodium hypochlorite (NaClO) concentrations and time changes.The physical and chemical structure of PES/PSA composite membrane are characterized by means of FT-IR and SEM.The obtained results indicate that PES/PSA composite membrane with long-term stable high desalination performance can be prepared under the conditions that the mass fractions of piperazine,4-dimethylaminopyridine and sodium dodecyl sulfate in aqueous phase are 0.8 wt%, 0.015 wt%, and 0.01 wt%, respectively and the mass fractions of triphenylsulfonyl chloride and acetone in organic phase are 0.05 wt% and 3 wt%, respectively.PES/PSA composite membrane remains stable desalination performance when it has worked for 24 h under a pH of 5.0 and 1 000 mg·L<sup>-1</sup> of active chlorine,or when it has operated for 2 h under a pH of 5.0 and different mass concentrations of active chlorine,presenting an excellent chlorine resistance.

**Key words:**polyethersulfone; polysulfonamide; tubular nanofiltration; chlorine resistance; desalination

随着世界人口的不断攀升及工业化程度不断提升,水资源的污染和短缺愈演愈烈,人们的用水安全成为越来越多国家开始关注的问题。提高水处理效率和开发低成本且高效的水处理技术迫在眉睫。压力驱动型膜法水处理被全球公认为可持续水管理系统的重要组成部分。除了先进的膜材料与模块设计外,膜工艺的优化也日益成为工程研究人员关注的焦点。最终的目标是进一步提高膜工艺的效率,朝

着可持续、低成本及环境友好型的应用方向发展<sup>[1-2]</sup>。纳滤膜是一种基于反渗透分离工艺的膜分离技术,理想的纳滤膜应具有高透水性和高溶质截留率,但通常纳滤膜的透水性和溶质脱除率之间有一个权衡效应。在纳滤工艺中,通常采用游离氯对实际进料液进行预处理,消除或降解其中的可溶性有机物,不可避免的是残余的游离氯很容易攻击纳滤膜活性层的 N—H 键,发生不可逆 Orton 重排,造

收稿日期:2024-04-01;修回日期:2024-12-10

基金项目:天津市科技计划项目(16PTGCCX00070)

作者简介:刘恩华(1973-),男,博士,副研究员,研究方向为管式纳滤膜的制备及应用,通讯联系人,2679880797@qq.com。

成纳滤膜严重的降解,最终导致膜失效<sup>[3]</sup>。从材料的角度来看,化学稳定的膜对于膜分离工艺的可持续应用至关重要,因为其保证了更长的膜寿命并降低了膜更换的成本<sup>[4]</sup>。聚醚砜材料的链结构具有出色的耐氯性能<sup>[5]</sup>。聚磺酰胺是一种存在磺酰基和苯基以及离域作用而具有高热稳定性和化学稳定性的优良膜材料<sup>[6]</sup>。而选用哌嗪作为水相单体与均苯三磺酰胺聚合而成的聚哌嗪磺酰胺结构只有链末端才会出现 N—H 键<sup>[3]</sup>。基于此,笔者选用均苯三磺酰氯为有机相单体、哌嗪作为水相单体,利用界面聚合技术在基膜表面复合聚磺酰胺纳滤分离层,并开展纳滤膜最佳制备条件的优化、形貌观察及复合膜耐氯性能测试。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品和仪器

PES(截留分子质量 20 000)管式超滤基膜,天津海普尔膜科技有限公司生产;无水哌嗪(PIP),天津光复科技发展有限公司生产;均苯三磺酰氯(TSC),湖北云镁科技有限公司生产;十二烷基硫酸钠(SDS)、四氯化碳(CCl<sub>4</sub>)、无水硫酸镁(MgSO<sub>4</sub>)、氢氧化钠(NaOH)、浓硫酸(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;4-二甲氨基吡啶(DMAP),上海阿拉丁试剂有限公司生产;实验用水为实验室自产去离子水。

电子分析天平,天津德安特传感技术有限公司生产;DDS-11A 电导率仪,上海雷磁仪器有限公司生产;PHS-3C pH 计,上海仪电分析仪器有限公司生产;Gemini SEM 500 场发射扫描电镜,英国卡尔蔡司公司生产;FLS-11B 吹风机(风速为 8 m/s),日本佛兰仕公司生产;HHB 11-420 电热恒温烘箱,天津市实验电炉有限公司生产;Nicolet iS50 傅里叶变换红外光谱仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司生产。管式纳滤复合膜脱盐性能评价装置,实验室自制,如图 1 所示。

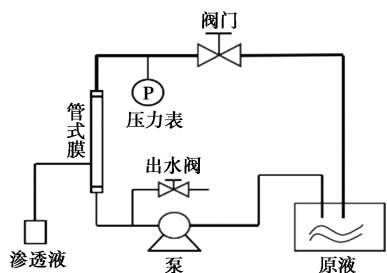


图 1 复合膜脱盐性能评价装置

### 1.2 PES/PSA 复合膜的制备

在去离子水中加入适量的无水哌嗪(PIP)、十二烷基硫酸钠(SDS)和 4-二甲氨基吡啶(DMAP)后超声一段时间,待完全溶解后制得水相;按一定比例配制正己烷/四氯化碳混合溶液作为溶剂,加入适量均苯三磺酰氯(TSC)和助溶剂丙酮,超声溶解后制得有机相。水相和有机相中各组分浓度依次设置浓度梯度配制而成。从纯水中取出直径 8 mm、长度 30 cm 的 PES 管式超滤基膜,在风机下吹风一定时间后,将 PES 基膜垂直浸入盛有水相的长筒中,经一段时间后取出,吹风,待膜表面无残留水相液滴,放入盛有有机相的长筒中进行界面聚合反应,基膜上附着的哌嗪单体会扩散到水相-有机相的界面处发生缩合反应,反应后取出晾干一段时间,放入去离子水中备用。界面聚合反应过程示意图如图 2 所示。

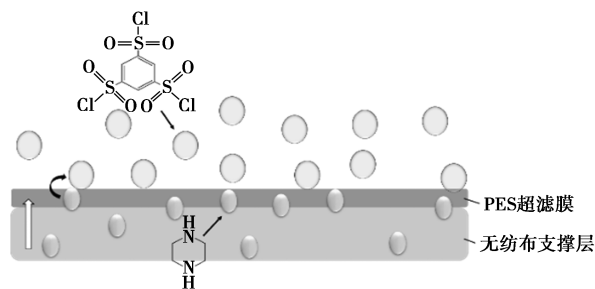


图 2 有机相中的界面聚合反应示意图

### 1.3 PES/PSA 复合膜的脱盐性能测试

#### 1.3.1 复合膜的截留率与通量测试

用制备的 PES/PSA 管式纳滤复合膜在膜分离性能评价装置上对 2 000 mg/L 的 MgSO<sub>4</sub> 水溶液进行脱盐测试,测试压力为 0.4 MPa,运行 16 h,稳压运行 20 min,记录 1 min 内透过管式纳滤复合膜的渗透液体积。计算得到复合膜通量  $F$  [L/(m<sup>2</sup>·h<sup>-1</sup>)]:

$$F = \Delta V / At \quad (1)$$

式中: $\Delta V$  为单位时间内通过复合膜的渗透液体积, L;  $A$  为复合膜的有效膜面积, m<sup>2</sup>;  $t$  为料液透过膜的时间, h。利用电导率仪测量透过液与料液原液的电导率,并计算膜脱盐率  $R$  (%):

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

式中: $C_p$  和  $C_f$  分别为透过液和硫酸镁料液原液的电导率值,  $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

#### 1.3.2 PES/PSA 复合膜的长期稳定性测试

PES/PSA 纳滤复合膜在分离试验中应具有优异的脱盐稳定性。PES/PSA 复合膜在 2 000 mg/L MgSO<sub>4</sub> 溶液、运行压力为 0.4 MPa 的条件下持续运

行 16 h, 观察 PES/PSA 复合膜运行的稳定性。

#### 1.4 PES/PSA 复合膜的物理化学结构表征

##### 1.4.1 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

傅里叶变换红外光谱是一种检测样品结构中包  
含的化学键、化学基团的测试方法。利用 Nicolet  
iS50 型号的红外光谱仪对 PES 基膜和 PES/PSA 复  
合膜进行表征分析。

##### 1.4.2 PSA 复合膜表面与断面形貌分析

利用高分辨率扫描电子显微镜对 PES 基膜和  
PSA 纳滤膜样品表面微区形貌结构、断面形貌进行  
观察分析。将 PES 基膜和 PES/PSA 复合膜剪成小  
块, 贴在粘有导电胶的样品台上, 烘干, 喷金处理后  
表征。

#### 1.5 PES/PSA 复合膜的耐氯性能

##### 1.5.1 氯处理时间对 PES/PSA 复合膜分离性能的影响

配制 1 000 mg/L 次氯酸钠溶液, 调节溶液 pH  
至 5.0, 将制备的 2 种无纺布支撑体的复合膜浸泡  
24 h, 观察复合膜的脱盐性能随时间的变化。

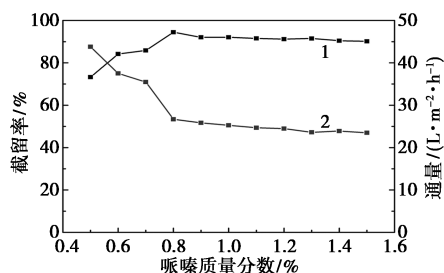
##### 1.5.2 氯处理浓度对 PES/PSA 复合膜分离性能的影响

分别配制 500、1 000、1 500、2 000、2 500、3 000  
mg/L 的次氯酸钠溶液, 调节 pH 至 5.0, 将制备的 2  
种无纺布支撑体的复合膜在各浓度活性氯下浸泡  
2 h, 取出洗净后放入纯水中浸泡 3 h 去除残留氯,  
之后测试复合膜的脱盐性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水相中各组分质量分数对 PES/PSA 复合膜脱盐性能的影响

哌嗪为脂肪族二胺, 分子链较短, 相较于芳香族  
二胺, 形成的聚合物大分子主链柔性增加, 拥有更高  
的水通量<sup>[7-8]</sup>。哌嗪的质量分数对复合膜分离性能  
的影响如图 3 所示。从图 3 中可以看出, PIP 的质

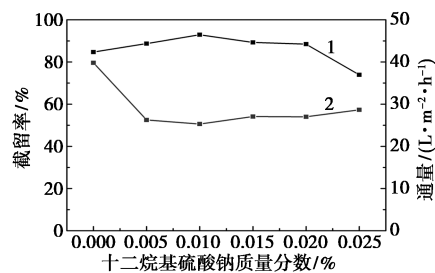


1—对截留率的影响; 2—对通量的影响

图 3 PIP 质量分数对 PES/PSA 复合膜脱盐性能的影响

量分数过低时, 复合膜的截留率低、通量高; 随着  
PIP 质量分数的增加, 界面聚合反应程度不断加深,  
形成 PSA 纳滤膜逐渐致密, 在 PIP 质量分数为  
0.8% 时截留率最高, 而后质量分数继续增大, 反应  
过程加剧, 均苯三磺酰氯上的磺酰氯基团反应过度,  
难以有足够的磺酰氯基团水解产生负电荷, 纳滤膜  
的静电排斥效应因此减弱, 截留率略有下降, 通量因  
纳滤层更加致密而下降。因此, 水相中的 PIP 最佳  
质量分数为 0.8%。

十二烷基硫酸钠是一种常见且价格较低的阴离  
子表面活性剂<sup>[9]</sup>。在工业生产中生产效率极为重  
要, 在水相中加入 SDS 后, SDS 会沉积在 PES 基膜  
表面, 使水相单体更均匀地在基膜上分布, 促进界面  
聚合反应, 降低水油界面表面张力, 加快反应时间,  
形成分离性能优异的纳滤膜<sup>[10]</sup>。SDS 质量分数与  
复合膜分离性能的关系如图 4 所示。从图 4 中可以  
看出, 在不加入 SDS 时, 纳滤膜复合效果较差, 复  
合膜截留率较低; 随着 SDS 质量分数的增加, 截留率  
上升, 通量维持在 25~27 L/(m<sup>2</sup>·h), SDS 质量分数  
为 0.01% 时效果最佳, 当 SDS 质量分数继续增加,  
会促使基膜表面的水相单体分布更多, 界面聚合反  
应会产生更多低聚物, 影响 PSA 交联聚合物的形  
成, 降低纳滤膜致密性, 因此截留率下降, 通量上升。  
因此, SDS 的最佳质量分数为 0.01%

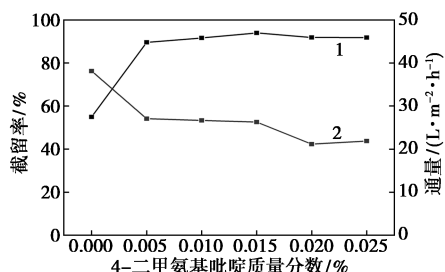


1—对截留率的影响; 2—对通量的影响

图 4 SDS 质量分数对 PES/PSA 复合膜脱盐性能的影响

4-二甲氨基吡啶(DMAP)是一种有效的相转移  
催化剂, 也是一种亲和酰化催化剂, 能明显促进界面  
聚合反应。4-二甲氨基吡啶(DMAP)质量分数与复  
合膜分离性能的关系如图 5 所示。由图 5 中可以  
看出, 在无 DMAP 加入时, 界面聚合反应速率较低,  
聚磺酰胺纳滤膜成膜缓慢, 导致复合膜的脱盐性能较  
差。加入反应催化剂 DMAP 后, DMAP 上给电子的  
二甲氨基会与吡啶发生共振, 活化了氮原子反应,  
整个界面聚合反应得到高效催化, 生成了完整致密  
的纳滤膜, 复合膜的脱盐性能得到大幅提高<sup>[11]</sup>。当

加入过多的 DMAP 时,界面聚合反应过度进行,纳滤膜层表面荷电效应受到影响,降低了 PES/PSA 复合膜的截留率。因此,DMAP 的最佳质量分数为 0.015%。

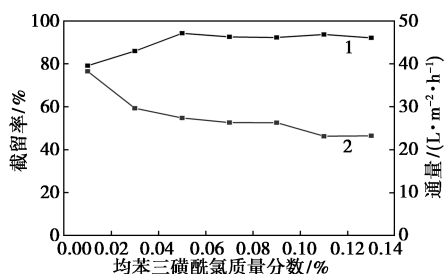


1—对截留率的影响;2—对通量的影响

图 5 DMAP 质量分数对 PES/PSA 复合膜脱盐性能的影响

## 2.2 有机相中各组分质量分数对 PES/PSA 复合膜脱盐性能的影响

TSC 质量分数对 PES/PSA 复合膜脱盐性能的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出,TSC 质量分数较低时,界面聚合反应中的有机相单体浓度明显不足,制备的纳滤膜疏松,随着 TSC 质量分数的增加,界面聚合中有机相单体浓度逐渐增大,反应程度加深,复合膜截留率上升,通量下降。TSC 质量分数进一步提高,不会对界面聚合反应有较大的影响,因为成型后的纳滤膜随着反应的进行逐渐致密,后续的 TSC 单体被已成型的聚磺酰胺纳滤层阻隔,无法进一步与 PIP 反应,故截留率没有太大变化。因此,TSC 的最佳质量分数为 0.05%。

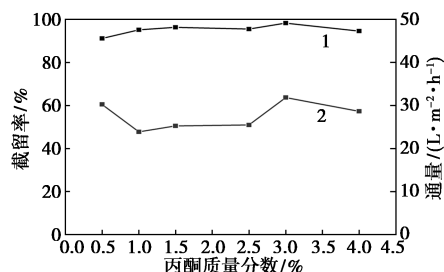


1—对截留率的影响;2—对通量的影响

图 6 TSC 质量分数对 PES/PSA 复合膜脱盐性能的影响

由于 TSC 单体在有机相中的溶解度依然有限,导致界面聚合的反应速率较慢,故选用丙酮作为共溶剂添加至有机相中,丙酮既可以增溶 TSC 单体,又可以在界面聚合的两相界面中形成共溶区,促进界面聚合反应,加快反应速率。丙酮质量分数对复合膜分离性能的影响如图 7 所示。从图 7 中可以看

出,在丙酮质量分数较低时,界面聚合形成的两相共溶界面较窄,促进两相单体反应速率的效果有限,当丙酮质量分数提高后,两相在界面处形成适宜宽度的共溶区<sup>[12-13]</sup>,哌嗪向有机相的扩散速度增加,使纳滤膜更加致密,因此,丙酮的最佳质量分数为 3%。

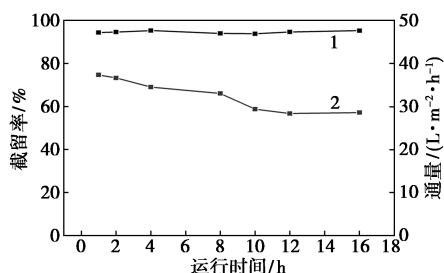


1—对截留率的影响;2—对通量的影响

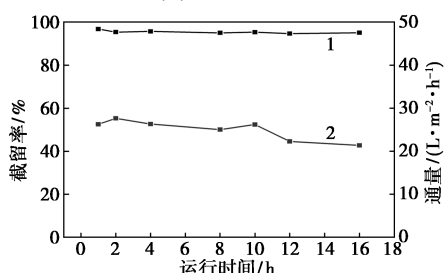
图 7 丙酮质量分数对 PES/PSA 复合膜脱盐性能的影响

## 2.3 PES/PSA 复合膜稳定脱盐性能测试

选用无水硫酸镁溶液作为测试溶液,在最佳条件下制备出的 2 种 PES/PSA 管式纳滤复合膜在 2 000 mg/L 硫酸镁溶液中持续运行 16 h,观察其脱盐性能的变化。运行时间与复合膜脱盐性能的关系如图 8 所示。在持续运行 16 h 后,2 种复合膜对于硫酸镁的截留率维持在 92% 以上,渗透液通量略有下降,这是因为复合膜由无纺布、超滤基膜和纳滤膜组成,在一定压力下运行一段时间后,膜层间逐渐压实以及浓差极化现象引起的膜表面溶质浓度增加、渗透压增加,导致通量下降<sup>[14]</sup>。由于 2 种无纺布的



(a) PET 支撑层



(b) HOP 支撑层

1—对截留率的影响;2—对通量的影响

图 8 运行时间分别对 PET 支撑层和 HOP 支撑层的 PES/PSA 复合膜分离性能的影响

亲水性差异, PET 无纺布比 HOP 无纺布拥有更强的亲水性, 因此 PET 支撑层的纳滤膜有更高的渗透通量。

### 2.4 PES/PSA 复合膜红外光谱分析

PSA 纳滤复合膜和 PES 超滤基膜的傅里叶红外光谱图如图 9 所示。从图 9 中可以看出, 由于 2 种样品化学结构有一定的相似, 部分波段峰位置重合, 在 945、1 097  $\text{cm}^{-1}$  处为 S—N 键的拉伸振动特征峰, 说明磺酰胺结构已经形成。在 1 304  $\text{cm}^{-1}$  附近是 O=S=O 基团的对称拉伸振动, PES 基膜中的 O=S=O 基团与纳滤膜在此波段上峰重合<sup>[15]</sup>。

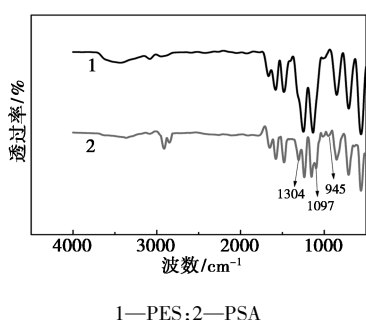
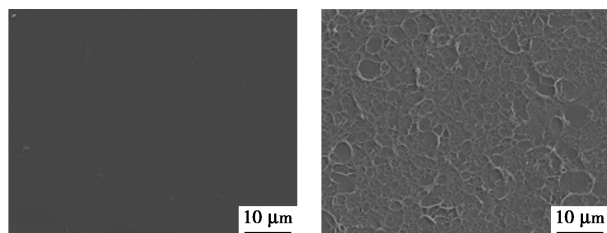


图 9 复合膜的红外谱图

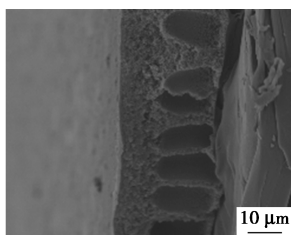
### 2.5 PES/PSA 复合膜表面形貌与断面结构分析

PES 基膜和 PES/PSA 复合膜的表面及断面扫描电镜图如图 10 所示。由图 10(a)、图 10(b) 中可以看出, PES 基膜表面较为光滑, 表面上形成的网状结构为聚磺酰胺纳滤膜, 形成的纳滤膜相对均匀致密。膜表面形成的条状物为结节, 是由于基膜孔径较小、孔隙率高, 界面聚合反应会在孔洞处形成聚合物堆积, 因此会形成明显的结节<sup>[16]</sup>。从图 10(c) 可



(a) PES 基膜表面

(b) PSA 纳滤膜表面



(c) 复合膜断面

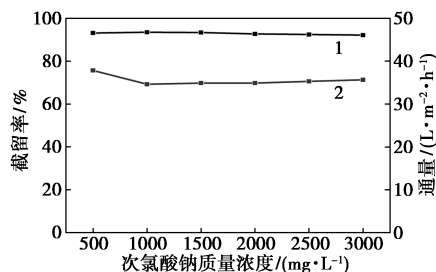
图 10 PES 基膜和 PES/PSA 复合膜表面、断面 SEM 图

以明显看出, 在超滤膜的指状孔上覆盖着一层较为均匀的纳滤膜。

### 2.6 PES/PSA 复合膜的耐氯性能测试

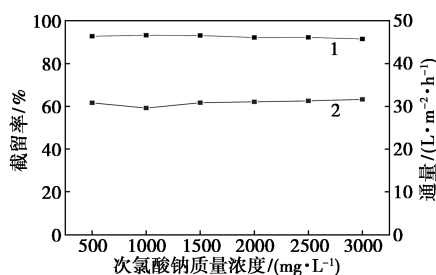
#### 2.6.1 氯处理质量浓度对 PES/PSA 复合膜分离性能的影响

不同 NaClO 质量浓度对 2 种复合膜性能的影响如图 11、图 12 所示。由图 11、图 12 可知, 在 pH=5.0、500~3 000 mg/L 的 NaClO 溶液中浸泡 2 h 后, 2 种纳滤复合膜的脱盐性能依然保持稳定, 截留率维持在 93% 左右。原因是由于磺酰胺中的 N 原子上没有 H, 活性氯无法对磺酰胺结构造成破坏<sup>[17-18]</sup>。NaClO 质量浓度在 500~1 000 mg/L 时, 通量略有下降, 这是由于氧化作用对整个聚合物网络起到了“收缩效应”所导致的<sup>[19]</sup>。



1—对截留率的影响; 2—对通量的影响

图 11 NaClO 质量浓度对 PET 支撑层的复合膜性能的影响



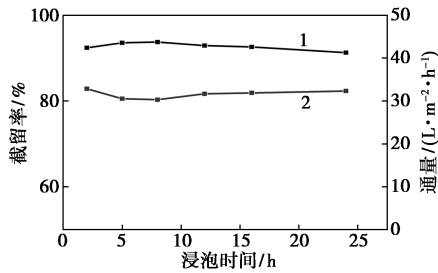
1—对截留率的影响; 2—对通量的影响

图 12 NaClO 质量浓度对 HOP 支撑层的复合膜性能的影响

#### 2.6.2 氯处理时间对 PES/PSA 复合膜分离性能的影响

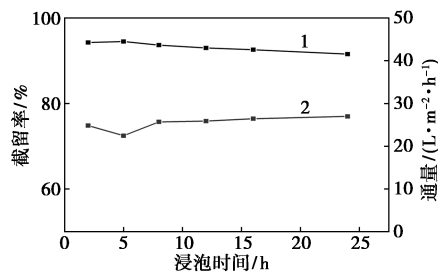
2 种复合膜脱盐性能随活性氯处理时间的变化关系如图 13、图 14 所示。从图 13、图 14 中可以看出, 2 种复合膜在 pH=5.0、1 000 mg/L NaClO 溶液中浸泡了 24 h 后, 脱盐性能保持稳定, 支撑层的不同对于截留率几乎没有影响, 但由于 2 种支撑层材质的亲水性不同, 导致复合膜脱盐过程中的渗透通量略有差异, PET 支撑层比 HOP 支撑层的复合膜的

测试通量高  $5 \sim 10 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。在活性氯处理过程中,磺酰胺键不会因为氯化而降解,但是长时间的氧化作用使聚合物链间的氢键遭到一定程度的破坏<sup>[20]</sup>,增大了聚合物链的灵活性,复合膜的膜孔在一定程度上被扩大,从而使复合膜脱盐性能略微下降<sup>[21]</sup>。



1—对截留率的影响;2—对通量的影响

图 13 NaClO 溶液处理时间对 PET 支撑层的复合膜性能的影响



1—对截留率的影响;2—对通量的影响

图 14 NaClO 溶液处理时间对 HOP 支撑层的复合膜性能的影响

### 3 结论

选用耐化学性较好的 PES 管式超滤膜为基膜、哌嗪和均苯三磺酰氯为反应单体,通过界面聚合技术合成了化学稳定性强的聚磺酰胺纳滤膜,制备出了 PES/PSA 管式纳滤复合膜,对水相、有机相中各组分浓度对于脱盐性能的影响和复合膜的耐氯性能进行了分析。

(1) 当水相中哌嗪(PIP)质量分数为 0.8%、4-二甲氨基吡啶(DMAP)质量分数为 0.015%及十二烷基硫酸钠(SDS)质量分数为 0.01%时,有机相中均苯三磺酰氯(TSC)质量分数为 0.05%和丙酮质量分数为 3%时,制备的 PES/PSA 管式纳滤复合膜具有最佳的脱盐性能和渗透通量,并具有长期稳定的脱盐性能。

(2) 制备的 PES/PSA 复合膜由于聚磺酰胺纳

滤层结构中只有链末端存在 N—H,整体结构难以被活性氯氧化降解,具有优异的耐氯性。

### 参考文献

- [1] 房平,崔舒榕,赵敏,等.凝胶浴温度对浸没沉淀相转化法制备 GO/PVA/PAA/PVDF 共混膜结构和性能的影响[J].当代化工,2022,51(9):2089-2092.
- [2] Lalia B S, Kochkodan V, Hashaikh R, et al. A review on membrane fabrication: Structure, properties and performance relationship[J]. Desalination, 2013, 326: 77-95.
- [3] Li D, Lu H, Yan X, et al. Preparation of chlorine resistant thin-film-composite reverse-osmosis polyamide membranes with tri-acyl chloride containing thioether units[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(8): e53518.
- [4] Goh P S, Wong K C, Wong T W, et al. Surface-tailoring chlorine resistant materials and strategies for polyamide thin film composite reverse osmosis membranes[J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2022, 16: 564-591.
- [5] Park H B, Freeman B D, Zhang Z B, et al. Highly chlorine-tolerant polymers for desalination[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2008, 47(32): 6019-6024.
- [6] Eslami A B, Peyravi M, Jahanshahi M, et al. Polysulfonamide coating layer polymerized by 1,3-disulfonyl chloride and polyethyleneimine to achieve acid resistant TFC membranes[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2020, 155: 172-179.
- [7] 魏菊,张守海,武春瑞等.单体结构对聚酰胺类复合膜分离性能的影响[J].高分子学报,2006,(2):298-302.
- [8] Saxena M, Bhattacharya A. Innate connection between salts on preparation and separation performance of Thin-film Poly (piperazine) composite membrane[J]. Materials and Manufacturing Processes, 2022, 37(15): 1756-1765.
- [9] Ji J, Mehta M. Mathematical model for the formation of thin-film composite hollow fiber and tubular membranes by interfacial polymerization[J]. Journal of Membrane Science, 2001, 192(1/2): 41-54.
- [10] Bai L, Wang M, Yang H, et al. A nanofiltration membrane fabricated on a surfactant activated substrate with improved separation performance and acid resistance[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(32): 14381-14391.
- [11] Zhang R, Yu S, Shi W, et al. A novel polyesteramide thin film composite nanofiltration membrane prepared by interfacial polymerization of serinol and trimesoyl chloride (TMC) catalyzed by 4 dimethylaminopyridine (DMAP)[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 542: 68-80.
- [12] Hailemariam R H, Choi J S, Getachew B A, et al. Fabrication and characterization of high-performance acetone-assisted polyamide thin-film composite membranes for fluoridated saline water treatment[J]. Desalination, 2022, 538: 115922.

(下转第 187 页)

作为导电颗粒增强复合微囊导电性,微囊经碳化后形成的碳层提高了微囊的导电性并形成了稳定的 SEI 膜,可逆容量、循环寿命和倍率性能都得到了显著的提高。优化后的  $\text{SiO}_x/\text{G}@ \text{C} 1$  具有 898.93 mAh/g 的可逆容量,在 1.0 C 的倍率下循环 500 圈后容量保持率为 99.95%,倍率测试中在 2.0 C 倍率下仍保持有 39.33% 的容量,电流恢复到 0.1 C 时容量保持率增加到 94.84%。此外,在 Pickering 乳液上的油相扩散方法工艺简单、技术适用性强,为先进硅基 LIB 阳极的结构设计和工业化提供了新的方法。

### 参考文献

- [1] Goriparti S, Miele E, DE Aangelis F, *et al.* Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 257: 421–443.
- [2] Xia M, Yi-Ran L, Xiong X, *et al.* Enhancing the electrochemical performance of micron-scale  $\text{SiO}@ \text{C}/\text{CNTs}$  anode via adding piezoelectric material  $\text{BaTiO}_3$  for high-power lithium ion battery [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 800: 116–124.
- [3] Liang B, Liu Y, Xu Y. Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 267: 469–490.
- [4] Ko M, Oh P, Chae S, *et al.* Considering critical factors of Li-rich cathode and Si anode materials for practical Li-ion cell applications [J]. *Small*, 2015, 11(33): 4058–4073.
- [5] Ryu J, Hong D, Lee H W, *et al.* Practical considerations of Si-based anodes for lithium-ion battery applications [J]. *Nano Research*, 2017, 10(12): 3970–4002.
- [6] Liu W R, Yen Y C, Wu H C, *et al.* Nano-porous  $\text{SiO}/\text{carbon}$  composite anode for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39(9): 1643–1649.
- [7] Zhou M, Gordin M L, Chen S, *et al.* Enhanced performance of  $\text{SiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  composite as an anode for rechargeable Li-ion batteries [J]. *Electrochemistry Communications*, 2013, 28: 79–82.
- [8] Wu Z L, Ji S B, Liu L K, *et al.* High-performance  $\text{SiO}/\text{C}$  as anode materials for lithium-ion batteries using commercial  $\text{SiO}$  and glucose as raw materials [J]. *Rare Metals*, 2021, 40(5): 1110–1117.
- [9] Huang J, Li Z, Liu F, *et al.* Preparation of micron-sized silicon monoxide ( $\text{SiO}_x$ )@ carbon nanotube (CNT)/polymethyl methacrylate (PMMA) composite capsules as Li-ion battery anodes via a novel pickering emulsion template method [J]. *Powder Technology*, 2023, 430: 118911.
- [10] Farivar F, Lay Yap P, Karunakaran R U, *et al.* Thermogravimetric analysis (TGA) of graphene materials; Effect of particle size of graphene, graphene oxide and graphite on thermal parameters [J]. *C*, 2021, 7(2): 41.
- [11] Zeng S Z, Zeng X, Tu W, *et al.* Facile and tailored synthesis of ultra-high-surface-area clews of carbon nanobelts for high-rate lithium-sulfur batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(44): 23209–23220.
- [12] Tian M, Liao Y, Wang R. Engineering a superwetting thin film nanofibrous composite membrane with excellent antifouling and self-cleaning properties to separate surfactant-stabilized oil-in-water emulsions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 596: 117721.
- [13] Ge J, Tang Q, Shen H, *et al.* Low-temperature fabrication of porous  $\text{SiO}$  with carbon shell for high-stability lithium ion battery [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(8): 12507–12516.
- [14] Hu G, Zhong K, Yu R, *et al.* Enveloping  $\text{SiO}_x$  in N-doped carbon for durable lithium storage via an eco-friendly solvent-free approach [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(26): 13285–13291.
- [15] 廖雅贇, 周峰, 张颖曦, 等. 锂离子电池快充石墨负极材料研究进展 [J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(1): 130–142.
- [16] Peng M, Qiu Y, Zhang M, *et al.* Improved electrochemical performance of  $\text{SiO}$ -based anode by N, P binary doped carbon coating [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 507: 145060.
- [17] Zhong J, Wang T, Wang L, *et al.* A silicon monoxide lithium-ion battery anode with ultrahigh areal capacity [J]. *Nano-Micro Letters*, 2022, 14(1): 50.
- [18] Zeng S Z, Niu Y, Zou J, *et al.* Green and scalable preparation of disproportionated  $\text{SiO}$  anode materials with cocoon-like buffer layer [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 466: 228234. ■
- [13] De Guzman M R, Ang M B M Y, Yeh Y L, *et al.* Improved pervaporation efficiency of thin-film composite polyamide membranes fabricated through acetone-assisted interfacial polymerization [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2021, 165: 375–385.
- [14] Zhou Z, Wang Q, Qin Y, *et al.* Internal concentration polarization in the polyamide active layer of thin-film composite membranes [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(14): 5999–6007.
- [15] Hoseinpour H, Peyravi M, Nozad A, *et al.* Static and dynamic assessments of polysulfonamide and poly (amide-sulfonamide) acid-stable membranes [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016, 67: 453–466.
- [16] 衣刚, 陈亦力, 李锁定等. 基膜对纳滤与反渗透复合膜的影响 [J]. *水处理技术*, 2022, 48(12): 1–5, 12.
- [17] Verbeke R, Gomez V, Vankelecom I F J. Chlorine-resistance of reverse osmosis (RO) polyamide membranes [J]. *Progress in Polymer Science*, 2017, 72: 1–15.
- [18] Zhao Y, Dai L, Zhang Q, *et al.* Chlorine-resistant sulfochlorinated and sulfonated polysulfone for reverse osmosis membranes by coating method [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 541: 434–443.
- [19] Glater J, Hong S, Elimelech M. The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane [J]. *Desalination*, 1994, 95(3): 325–345.
- [20] Wang J, Li S L, Guan Y, *et al.* Novel RO membranes fabricated by grafting sulfonamide group: Improving water permeability, fouling resistance and chlorine resistant performance [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 641: 119919.
- [21] 张家恒, 刘逸, 李俊俊, 等. 1 种复合纳滤膜的性能及其耐氯性研究 [J]. *水处理技术*, 2018, 44(12): 76–80. ■

(上接第 181 页)