

# 导电材料在膜分离领域中的应用

李洪懿<sup>1</sup>, 陈可可<sup>1</sup>, 翟丁<sup>1</sup>, 周勇<sup>2</sup>, 高从培<sup>1,2</sup>

1. 杭州水处理技术研究开发中心有限公司, 杭州 310012

2. 浙江工业大学海洋学院, 杭州 310014

**摘要** 膜分离技术是20世纪60年代迅速崛起的一门分离新技术。导电材料多应用于特殊分离,但现在开始应用于传统分离中。导电聚合物的发现,使导电材料在制备分离膜方面获得迅速发展。导电聚合物复合膜具有导电聚合物的特性,又具有绝缘聚合物膜的柔韧性及易加工性。本文综述导电材料制备分离膜的方法、分离膜性能的改进及应用的研究进展。

**关键词** 导电材料;分离膜;石墨烯;聚苯胺

**中图分类号** TQ 028.8

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.14.002

## Applications of conductive materials in membrane separation industry

LI Hongyi<sup>1</sup>, CHEN Keke<sup>1</sup>, ZHAI Ding<sup>1</sup>, ZHOU Yong<sup>2</sup>, GAO Congjie<sup>1,2</sup>

1. Hangzhou Water Treatment Technology Development Center, Hangzhou 310012, China

2. Ocean College, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China

**Abstract** The membrane separation technology developed rapidly in the 1960s, as a new separation technology. The conductive materials are not only used in the special separation, but also in the traditional separation. Since the discovery of conducting polymers, the use of conductive materials in the preparation of the separation membrane began to develop quickly. The conductive polymer composite membrane not only has the characteristics of conductive polymers, but also has the flexibility and processability of the insulating polymer membranes. This paper reviews the use of conductive materials in the preparation of the separation membrane, the improvement and the applications of the separation membrane prepared by conductive materials.

**Keywords** conductive materials; separation membrane; graphene; polyaniline

与传统分离方法相比,膜分离技术具有操作简单、高效节能、分离效果好等优点,被认为是最有发展前途的高新技术之一,已被广泛应用于化工、环保、纺织、石油、食品、医药、生物技术、能源工程等众多行业。传统聚合物分离膜使用惰性材料,一些特性完全固定,对环境的变化不能产生响应,这会造成浓度极化、堵塞等原因,从而导致膜的选择性、流量等下降。现在导电材料不仅能应用于特殊分离中(如蛋白质分离)<sup>[1]</sup>,也能应用于传统分离中(如气体分离膜)<sup>[2]</sup>。

20世纪40年代,为分离铀同位素而发明了金属镍膜,但由于其热稳定性较差未能工业应用。然而无极导电材料在分离膜上的应用发展缓慢。直到发现掺杂聚乙炔呈现金属

态及导电性<sup>[3,4]</sup>,这种导电聚合物的掺杂和脱掺杂具有可逆性,使其能够成为智能材料<sup>[5]</sup>,因此产生了电活性聚合物分离膜,它能够根据环境或外部刺激从而调整自身特性。现在很多研究将导电聚合物作为膜材料,尤其是利用导电聚合物和多孔基体材料制得的透过性复合导电膜,这类导电复合分离膜克服了导电聚合物延展性差和不易加工成膜的缺点,成功将导电聚合物应用到分离膜领域中<sup>[6]</sup>。导电聚合物复合膜具有导电聚合物的特性,又具有绝缘聚合物膜的柔韧性及易加工性,在膜分离领域中具有深远的应用价值。本文介绍无机导电材料和导电聚合物在分离膜中的应用研究进展。

收稿日期:2015-05-01;修回日期:2015-05-30

基金项目:国家高技术研究发展计划(863计划)项目(2012AA03A608)

作者简介:李洪懿,硕士研究生,研究方向为膜与膜分离过程,电子邮箱:flyflycom@126.com;周勇(通信作者),教授级高级工程师,研究方向为膜与膜分离过程,电子信箱:zhouyong771014@163.com

引用格式:李洪懿,陈可可,翟丁,等.导电材料在膜分离领域中的应用[J].科技导报,2015,33(14):18-23.

## 1 无机导电材料

### 1.1 金属材料

金属分离膜的基材为金属,膜材为金属或金属氧化物,一般可分为致密金属膜和多孔金属膜。Pd膜为致密金属膜,利用其分子间距只能通过 $H_2$ 分子,用于 $H_2$ 的分离净化。而多孔金属膜对物质分离是利用粉末颗粒间的孔隙。20世纪90年代出现了不锈钢膜,主要用来进行液-固分离、气-固分离、固-固分离,但仅停留在微滤的范围<sup>[7,8]</sup>,现已实现了商品化,但金属膜发展缓慢。

纳米银长期以来被认为是具有很强抑制和杀菌效果的材料,还具有一定的抗微生物活性<sup>[9,10]</sup>。纳米银粒子常用来提高分离膜的性能和抗污染性<sup>[11]</sup>。纳米银作为添加剂制备的分离膜,不仅抗污能力有很大提高,在分离性能上也有一定影响。Lin等<sup>[12]</sup>将氧化锆纳米粒子混入油相溶液(TMC)中,通过界面聚合法与水相溶液(MPD)反应制备了反渗透纳米复合膜,该复合膜不仅有好的抗污染性,同时保证了脱盐率基本保持不变,并提高了复合膜的水通量。Le等<sup>[13]</sup>在MPD和TMC中添加了纳米银粒子,通过界面聚合法制备了纳米银粒子-聚酰胺杂化复合纳滤膜,纳米银粒子的加入对复合膜的性能产生了一定影响,复合膜的通量有略微下降,脱盐率提高到97%。

由于纳米银在分离膜制备中起到了良好的作用,越来越受到重视。Mollahosseini等<sup>[14]</sup>研究了不同尺寸的纳米银粒子对聚砜超滤膜的影响,实验采用了不同含量的30 nm和70 nm的纳米银,发现含有30 nm的银粒子的聚砜超滤膜亲水性更好,性能也最好。Sile-Yukse等<sup>[15]</sup>研究了纳米银在不同聚合物成膜中的位置对抗污染性的影响,纳米银会在聚砜膜和聚砜膜的表面和皮层上,但是在醋酸纤维素膜中只在皮层下面或者底部。 $Ag^+$ 的扩散性决定膜的抗污染性,而 $Ag^+$ 在膜中的位置决定它的扩散性,研究表明纳米银在聚砜膜中有更好的抗污染性。

### 1.2 碳材料

碳材料由于具有良好的机械性质、热力学性质及气体阻隔性质等,也常被作为杂化膜的掺杂材料。目前,可与聚合物杂化形成杂化材料的碳纳米导电材料主要是碳纳米管和石墨烯。石墨烯是多种碳材料的基本构成单元(图1)<sup>[16]</sup>,是一种平面网状的大分子。石墨烯是组成其他碳材料同素异形体的基本结构,碳纳米管可以通过石墨烯卷曲获得。

#### 1.2.1 碳纳米管

碳纳米管作为分离材料,对气体的吸附和分离也具有高通量和高选择性,尤其是对小分子气体( $H_2$ 和 $CH_4$ ),其性能相比同样孔径的其他分离材料高出几倍<sup>[17,18]</sup>。Kim等<sup>[19]</sup>制备了单壁碳纳米管(SWNT)/聚(酰亚胺-硅氧烷)复合膜,并研究了其气体传输性质。当末端封闭的单壁碳纳米管(SWNT)含量增加,复合膜的渗透性下降;而当末端开放的SWNT含量增加,复合膜渗透性升高。

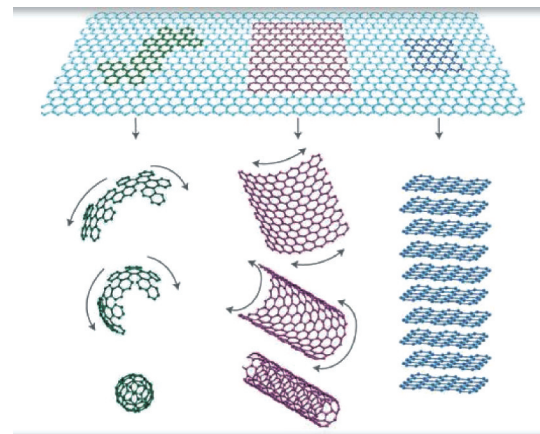


图1 石墨烯与其他碳材料的转变关系

Fig. 1 Illustration of relationship between graphene and other carbon materials

实验表明SWNT的加入,使聚合物膜中形成高效的传输通道。Ismail等<sup>[20]</sup>以3-氨基丙基三乙氧基硅烷修饰的多壁碳纳米管(MWNT)为分散相,聚醚砜树脂(PES)为聚合物基体制备了混合基质膜,并研究了其气体分离性能。当MWNT添加量为质量分数0.5%时,其分散良好而且紧密结合聚合物基体,当添加的质量分数提高到1%和2%后MWNT会出现一定量的团聚。MWNT质量分数为0.5%时,混合基质膜的 $CO_2/CH_4$ 和 $O_2/N_2$ 分离系数最高,但气体的渗透系数随MWNT质量分数提高而增加。

碳纳米管在液体分离膜中同样起到良好作用。Li等<sup>[21]</sup>认为,碳纳米管的孔径、水分子与管壁间的相互作用及碳纳米管的螺旋性,都会对水分子的传递性能和动力学行为产生影响,同时证明了水分子在碳纳米管中与在主流体中运动的差异性。Corry等<sup>[22]</sup>成功将碳纳米管制成反渗透膜,与其他一些半透膜进行比较。通过调整碳纳米管在膜内的排布、选择合适的管径,使制备的碳纳米管反渗透膜具有了反“trade-off”的分离性能。Choi等<sup>[23]</sup>在聚乙烯醇中混入碳纳米管制成渗透汽化膜,并用来分离乙醇质量分数为90%的水溶液。由实验结果看出,当混合膜中碳纳米管含量不断增加,渗透汽化的总通量会随之增加,但选择性有所下降。

一些研究证实,碳纳米管可以抑制细菌或其他微生物的生长。Narayan等<sup>[24]</sup>采用激光切除法制备得到的碳纳米管复合膜可以抑制两种细菌的生长。但也不是任何加入了碳纳米管的膜都具有抗菌的性能,这与制膜的方法和条件相关。Brunet等<sup>[25]</sup>制备的碳纳米管/聚砜共混超滤膜就没有抗菌性能,这是因为共混法制膜会使碳纳米管被高分子基质包裹在里面,导致其对微生物失去抗菌性。

#### 1.2.2 石墨烯

目前研究大多关注石墨烯纳米杂化物的磁场性质和电学性质<sup>[26,27]</sup>,在膜分离领域的应用相对较少。相比 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 和 $ZrO_2$ 等纳米粒子,氧化石墨烯纳米材料具有更大的优势。

氧化石墨烯表面具有大量的官能团,可以和聚合物进行反应形成功能化的纳米杂化物,同时其表面具有大量亲水性基团,所以在水溶液中分散性非常好,是最有可能形成分子级别分散的化学物质<sup>[28]</sup>,不容易发生团聚及沉淀,可以形成更均匀的杂化膜。

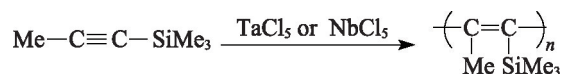
Nair等<sup>[29]</sup>发现,氧化石墨烯膜能够完全阻挡气体分子(如He、H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>和Ar)通过,而水分子能顺利地通过由非氧化区-石墨烯区构成的孔道,穿过氧化石墨烯薄膜,实验在2300 Pa的压力下,薄膜的通量为10<sup>-6</sup> L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·Pa<sup>-1</sup>。Raidongia等<sup>[30]</sup>和Sun等<sup>[31]</sup>发现,离子可以选择性地通过湿润的氧化石墨烯膜,离子扩散的孔道主要是通过层与层之间的空隙。Qiu等<sup>[32]</sup>制备氧化石墨烯分离膜,应用于压力驱使下的液相分离,分离纳米级染料分子和纳米颗粒在水溶液中。实验表明,在90℃条件下,分离膜的水通量达到了4.1×10<sup>-4</sup> L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·Pa<sup>-1</sup>,能够完全拦截直径为3 nm的纳米金和纳米铀颗粒,通过控制氧化石墨烯薄片的褶皱结构,能够轻易地调节其分离通道的孔径,引起分离性能的变化。Wang等<sup>[33]</sup>制备的氧化石墨烯/聚电解质纳米杂化多层复合膜用于染料的脱除,乙醇/水体系的渗透汽化分离及一价和二价离子的分离,均有较好的分离效果。表明纳米杂化膜可被用于不同的分离领域,纳米杂化膜的应用范围更大,但是由于成本较高限制了实际生产。

## 2 导电高分子材料

### 2.1 聚乙炔

聚乙炔是最早发现的导电聚合物,这一发现促进了有机高分子材料的进一步发展。但是由于聚乙炔的加工性能和稳定性差,限制了其实际的应用。所以更多的是取代聚炔类聚合物应用于膜分离领域。

研究者一直认为,所有聚合物中气体渗透系数最高的是聚二甲基硅氧烷,但Masuda等<sup>[34,35]</sup>制备了聚[1-(三甲基硅基)-1-丙炔](PTMSP):



PTMSP具有极高的气体渗透系数,氧气渗透系数 $P_{O_2}=4\times 10^8\sim 9\times 10^8$  Pa,是聚二甲基硅氧烷的近十倍。PTMSP的发现推动了取代聚炔作为分离膜材料的合成及研究工作。Teraguchi等<sup>[36]</sup>对聚[1-(三甲基硅基)苯基-2-苯乙炔](PTMSDPA)进行去硅化反应,制备了不溶于有机溶剂的聚二苯基乙炔分离膜。分离膜拥有良好的耐溶剂性能,提高了膜材料的稳定性。通常不溶性聚合物分离膜都是通过聚合物交联反应制备,去硅化反应在制备不溶性聚炔膜的方面提供了新的方法。

由于CO<sub>2</sub>分子较大,扩散系数较小且极性较强,与聚合物中的极性基团有一定的亲和性,因此含有羟基等极性基团的分离膜对于CO<sub>2</sub>具有较高的溶解性和一定的溶解选择性。Shida等<sup>[37]</sup>制备了含有羟基的聚二苯基乙炔,CO<sub>2</sub>渗透系数 $P_{CO_2}$ 为1.1×10<sup>-3</sup>Pa,  $P_{CO_2}/P_{CH_4}$ 和 $P_{CO_2}/P_{N_2}$ 分别为47.8和45.8,分离性能

优越,表明该聚合物是良好的CO<sub>2</sub>的分离膜材料。Sakaguchi等<sup>[38]</sup>制备的聚二苯基乙炔,它的每一重复单元的磺化度为0.5~1.5。磺化后聚合物溶于甲醇和DMF等极性有机溶剂中,而不溶于氯仿和四氢呋喃等有机溶剂。其聚合物均质膜的 $P_{CO_2}/P_{N_2}$ 超过31,对CO<sub>2</sub>具有较好的分离性能。

### 2.2 聚吡咯

聚吡咯(PPy)复合膜的生物选择性与相容性都非常好<sup>[39]</sup>,可应用于生物分离等。基材与PPy复合成膜,通过控制膜孔径的大小来实现对生物分子的选择透过。

Gulsen等<sup>[40]</sup>通过原位聚合和溶剂蒸发制备了PPy和一种聚碳酸酯(PC)的混合基质膜。研究结果表明,PPy和PC间兼容性好,复合膜比纯PC膜增强了气体选择性。复合膜具有PPy良好的气体传递性,同时具有PC优异的力学性能,PPy和PC形成的结构和类型决定了复合膜的形态。Hacarlioglu等<sup>[41]</sup>分别采用电化学方法和化学方法合成的PPy与另一种PC形成混合基质膜。采用电化学方法合成的PPy制备的分离膜具有更好的渗透性能,而采用化学方法合成PPy与PC有更好的兼容性可以得到更规矩的复合结构。

Tishchenko等<sup>[42,43]</sup>将聚乙烯膜中分别混入PPy和聚苯胺(PANI),与纯聚苯乙烯(PS)膜相比,分离的亲水性更好,对电解质溶液的渗透能力也大大提高。研究还发现,因PPy、PANI在PS膜中的含量不同,分离膜对电解质溶液的渗透能力的提高程度也不同,该复合膜将在低分子量物质(氨基酸、小肽等)分离中有很好的应用前景。Gohil等<sup>[44]</sup>用吡咯在强氧化剂下在膜表面聚合得到聚吡咯进而对离子交换膜进行改性,改善了膜对1-2型和1-1型电解质溶液的分离效果。Shao等<sup>[45]</sup>以0.5 mol·L<sup>-1</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>和质量分数为5.0%的吡咯在水解的聚丙烯腈(PAN)支撑膜上反应,制得PPy/PAN-H复合耐溶剂纳滤膜,用来过滤有机溶液。对染料Rose Bengal有很高的截留及良好的通量,表现出聚吡咯在有机分离上的优异性能。

### 2.3 聚苯醚

聚苯醚(PPO)是一类性能优异的制膜材料,具有较高的玻璃化转变温度、优良的耐化学腐蚀性、良好的成膜及力学性能等<sup>[46]</sup>。

Itta等<sup>[47]</sup>将高性能的分子筛与热稳定性高的PPO和热稳定性不好的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)制备成膜,渗透结果表明,小分子气体(H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>)的传递机制是由分子筛决定的,并且PPO和PVP的浓度和热解温度都在膜结构中扮演着重要的角色。Sridhar等<sup>[48]</sup>通过氯磺酸磺化PPO和多酸(HAP)物理改性融合PPO,发现并不影响膜的热稳定性和机械性能,磺化后的SPPO膜具有更好的CO<sub>2</sub>的选择性。

Gao等<sup>[49]</sup>制备了溴化聚苯醚(BPPO),并加入到N-甲基吡咯烷酮(NMP)中通过相转换得到荷正电荷的超滤膜,研究了不同蒸发时间和相对湿度对膜性能和形态的影响。Wu等<sup>[50]</sup>将多壁碳纳米管(MWNT)加入到BPPO超滤膜中,获得更好的亲水性、水通量、化学稳定性和优异的分性性能。Chenar

等<sup>[51]</sup>应用阳基环型聚酰亚胺和聚苯醚中空纤维膜在CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>的两级膜系统分离中。当2个阶段全部使用聚酰亚胺膜时,CH<sub>4</sub>的损失最小;当2个阶段全部使用聚苯醚膜时,所需膜面积最小。因此可以使用更少的膜PI-PPO系统降低CH<sub>4</sub>损失,提高产品质量。

#### 2.4 聚芳硫醚

最简单的聚芳硫醚是聚苯硫醚(PPS),由于PPS有许多优异的性能,在20世纪70年代已经应用于分离膜领域。王丽华等<sup>[52]</sup>以PPS为原料通过熔融纺丝的方法制得中空纤维微孔膜,实验发现拉伸的倍数和温度调控是微孔大小的关键因素,拉伸对PPS的结晶度和力学性能都有很大的影响。

聚芳硫醚砜(PASS)是一种高性能的膜材料<sup>[53]</sup>,其制备出的分离膜具有更好的抗污染、抗腐蚀及耐高温性能。王孝军等<sup>[54,55]</sup>用PASS制备了分离膜,所制备的PASS分离膜均具有指状孔结构,分析表明可能是延迟分相导致了这种结构的形成,所以在成膜后对孔结构的保护处理十分必要。另外,随着沉淀能力的减弱,分离膜表面的致密程度下降并形成孔结构。在铸膜液中加入添加剂聚乙二醇(PEG)可以提高分离膜的透过性。刘岁林等<sup>[56]</sup>以自制聚芳硫醚酮酰胺(PASKA)为膜材料,NMP作为溶剂,采用相转化法制备了分离膜,发现PASKA具有优异的成膜性能。

#### 2.5 聚苯胺

聚苯胺(PANI)最早在膜分离领域上开始应用是因为其具有优良的气体分离选择性,而引起了气体分离膜领域研究者的关注。PANI具有独特的掺杂和脱掺杂性质,为分离膜的选择透过性能提供了新的契机。2000年后,在液体分离膜领域中PANI也成了研究热点。

Hasbullah等<sup>[57]</sup>制备了PANI中空纤维膜,实验发现PANI掺杂程度对于分离膜的选择性能来说是一个重要因素。当聚苯胺的质量掺杂程度从13%增加到38%时,对于CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>和O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>膜的选择性能分别提高了20%和43%。但是PANI致密膜掺杂过程对于气体的渗透分离性能的提高仍然有限,同时PANI较低的气体渗透性能也是需要解决的问题。Gupta等<sup>[58]</sup>制备了以PANI为皮层,聚偏氟乙烯(PVDF)作支撑层的复合薄膜,实验在0.2×10<sup>5</sup>~1×10<sup>5</sup> Pa的压力下,复合薄膜的CO<sub>2</sub>渗透速率为1×10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h·Pa)左右,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>为40。此外,制备共混PANI膜也是获得具有较高气体选择性能和渗透性能的分膜的新途径。Chatzidaki等<sup>[59]</sup>制备了PANI-聚酰亚胺中空纤维膜,与纯的聚酰亚胺膜相比,它的渗透速率提高了60~600倍,并且在CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>体系中,分离因子也有所提高。Zhao等<sup>[60]</sup>制备了PANI-聚乙烯胺(PVAm)膜,通过加入不同形貌的PANI纳米颗粒对PVAm膜进行改性,提高了膜的CO<sub>2</sub>渗透性能和选择性能。含有质量分数17%PANI纳米片的PANI-PVAm/PS膜,其CO<sub>2</sub>渗透速率提高了852%,CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>提高了137%;含有质量分数17%网状PANI纳米纤维的PANI-PVAm/PS膜,其渗透速率提高535%,分离因子提高

101%;含有质量分数17%PANI纳米纤维的PANI-PVAm/PS膜,其渗透速率提高了608%,分离因子提高了72%。

PANI可良好地应用于液体分离膜的制备中,Fan等<sup>[61,62]</sup>将PANI纳米纤维用过滤法沉积在聚砜(PSf)超滤膜表面,使得复合膜的亲水性能增强,提高了膜的通量和抗污染性能。后又将PANI纳米纤维与膜材料共混得到PANI/PSf米复合膜,PANI纳米纤维的添加改善了膜结构,提高了超滤膜通量、抗污染性能和热稳定性。Zhao等<sup>[63]</sup>采用浸没沉淀相转化法制备PSf/PVP复合膜和PSf/PANI纳米复合膜,研究发现PVP的添加降低了复合膜的拉伸强度,而PANI纳米纤维的添加提高了复合膜的拉伸强度。PVP在膜使用中的流失问题导致PSf/PVP膜亲水性的不可逆下降,使得PSf/PVP复合膜的抗污染性能较PSf/PANI纳米复合膜差。Loh等<sup>[64]</sup>将PANI应用到耐溶剂纳滤膜中,首先将本征态PANI溶解到NMP中,再添加4-甲基哌啶抑制凝胶的形成,均匀搅拌并滴加马来酸掺杂后铺展在聚酯层上成膜,然后浸入到1,4-对二氯苯的丙酮/正己烷的溶液或戊二醛的丙酮溶液中交联,制得性能稳定的PANI纳滤膜,对丙酮、甲醇和四氢呋喃等溶剂具有良好的耐受性能。Sairam等<sup>[65]</sup>采用相转化和热交联的方法制备的PANI耐溶剂纳滤膜,对甲醇溶液的截留有很好的提升。

### 3 结论

导电材料通常包括无机导电材料和导电聚合物,经过导电材料改性后的膜通常渗透性和选择性都有所改善。无机导电材料制备分离膜发展缓慢,直到碳纳米管和石墨烯的出现提供了新的契机。导电聚合物则可以作为膜材料,使其在膜分离领域中应用更为广泛。导电材料作为一种既高效又简单的改性方法越来越受到关注,但是导电材料在膜方面的应用仍处于起步阶段,若能制备出更加高性能的导电改性材料膜,必将拓宽其在膜方面的应用。

#### 参考文献(References)

- [1] Zhou C O, Too G G, Wallace A M, et al. Protein transport and separation using polypyrrole coated, platinised polyvinylidene fluoride membranes[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2000, 45(3): 217-226.
- [2] Burgmayer P, Murray R W. An ion gate membrane: electrochemical control of ion permeability through a membrane with an embedded electrode[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, 104(22): 6139-6140.
- [3] Shirakawa H, Louis E J, MacDiarmid A G, et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>n</sub>[J]. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 1977(16): 578-580.
- [4] Chiang C K, Fincher Jr C R, Park Y W, et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene[J]. *Physical Review Letters*, 1977, 39(17): 1098.
- [5] 张福强, 王立新. 本征导电聚合物的智能性[J]. *功能高分子学报*, 1996, 9(3): 461-467.  
Zhang Fuqiang, Wang Lixin. Intelligent of intrinsic conducting polymers [J]. *Journal of Functional Polymers*, 1996, 9(3): 461-467.

- [6] Price W E, Too C O, Wallace G G, et al. Development of membrane systems based on conducting polymers[J]. *Synthetic Metals*, 1999, 102(1): 1338-1341.
- [7] 文命清, 随贤栋. 金属膜的研究进展[J]. *材料导报*, 2002, 16(1): 25-27. Wen Mingqing, Sui Xiandong. Progress in research on metal membrane [J]. *Materials Review*, 2002, 16(1): 25-27.
- [8] Li Z Y, Maeda H, Kusakabe K, et al. Preparation of palladium-silver alloy membranes for hydrogen separation by the spray pyrolysis method [J]. *Journal of Membrane Science*, 1993, 78(3): 247-254.
- [9] Xu X, Yang Q, Wang Y, et al. Biodegradable electrospun poly (L-lactide) fibers containing antibacterial silver nanoparticles[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42(9): 2081-2087.
- [10] Cho K H, Park J E, Osaka T, et al. The study of antimicrobial activity and preservative effects of nanosilveringredient[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 51(5): 956-960.
- [11] Kang G, Cao Y. Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review[J]. *Water Research*, 2012, 46(3): 584-600.
- [12] Lind M L, Jeong B H, Subramani A, et al. Effect of mobile cation on zeolite-polyamide thin film nanocomposite membranes[J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24(5): 1624-1631.
- [13] Lee S Y, Kim H J, Patel R, et al. Silver nanoparticles immobilized on thin film composite polyamide membrane: Characterization, nanofiltration, antifouling properties[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2007, 18(7): 562-568.
- [14] Mollahosseini A, Rahimpour A, Jahamshahi M, et al. The effect of silver nanoparticle size on performance and antibacterality of polysulfone ultrafiltration membrane[J]. *Desalination*, 2012, 306: 41-50.
- [15] Sile-Yuksel M, Tas B, Koseoglu-Imer D Y, et al. Effect of silver nanoparticle (AgNP) location in nanocomposite membrane matrix fabricated with different polymer type on antibacterial mechanism[J]. *Desalination*, 2014, 347: 120-130.
- [16] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 250-254.
- [17] Sokhan V P, Nicholson D, Quirke N. Transport properties of nitrogen in single walled carbon nanotubes[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 120(8): 3855-3863.
- [18] Matranga C, Bockrath B, Chopra N, et al. Raman spectroscopic investigation of gas interactions with an aligned multiwalled carbon nanotube membrane[J]. *Langmuir*, 2006, 22(3): 1235-1240.
- [19] Kim S, Pechar T W, Marand E. Poly (imide siloxane) and carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation[J]. *Desalination*, 2006, 192(1): 330-339.
- [20] Ismail A F, Rahim N H, Mustafa A, et al. Gas separation performance of polyethersulfone/multi-walled carbon nanotubes mixed matrix membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2011, 80(1): 20-31.
- [21] Liu Y, Wang Q, Zhang L, et al. Dynamics and density profile of water in nanotubes as one-dimensional fluid[J]. *Langmuir*, 2005, 21(25): 12025-12030.
- [22] Corry B. Designing carbon nanotube membranes for efficient water desalination[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008, 112(5): 1427-1434.
- [23] Choi J H, Jegal J, Kim W N. Modification of performances of various membranes using MWNTs as a modifier[C]//*Macromolecular Symposia*. WILEY-VCH Verlag, 2007, 249(1): 610-617.
- [24] Narayan R J, Berry C J, Brigmon R L. Structural and biological properties of carbon nanotube composite films[J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2005, 123(2): 123-129.
- [25] Brunet L, Lyon D Y, Zodrow K, et al. Properties of membranes containing semi-dispersed carbon nanotubes[J]. *Environmental Engineering Science*, 2008, 25(4): 565-576.
- [26] Park J S, Cho S M, Kim W J, et al. Fabrication of graphene thin films based on layer-by-layer self-assembly of functionalized graphenenanosheets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(2): 360-368.
- [27] Chen D, Wang X, Liu T, et al. Electrically conductive poly (vinyl alcohol) hybrid films containing graphene and layered double hydroxide fabricated via layer-by-layer self-assembly[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(7): 2005-2011.
- [28] Liang J, Huang Y, Zhang L, et al. Molecular-level dispersion of graphene into poly (vinyl alcohol) and effective reinforcement of their nanocomposites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(14): 2297-2302.
- [29] Nair R R, Wu H A, Jayaram P N, et al. Unimpeded permeation of water through helium-leak-tight graphene-based membranes[J]. *Science*, 2012, 335(6067): 442-444.
- [30] Raidongia K, Huang J. Nanofluidic ion transport through reconstructed layered materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(40): 16528-16531.
- [31] Sun P, Zhu M, Wang K, et al. Selective ion penetration of graphene oxide membranes[J]. *ACS Nano*, 2012, 7(1): 428-437.
- [32] Qiu L, Zhang X, Yang W, et al. Controllable corrugation of chemically converted graphene sheets in water and potential application for nanofiltration[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(20): 5810-5812.
- [33] Wang N, Ji S, Zhang G, et al. Self-assembly of graphene oxide and polyelectrolyte complex nanohybrid membranes for nanofiltration and pervaporation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 213: 318-329.
- [34] Masuda T, Isobe E, Higashimura T, et al. Poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne]: A new high polymer synthesized with transition-metal catalysts and characterized by extremely high gas permeability[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1983, 105(25): 7473-7474.
- [35] Masuda T, Isobe E, Higashimura T. Polymerization of 1-(trimethylsilyl)-1-propyne by halides of niobium (V) and tantalum (V) and polymer properties[J]. *Macromolecules*, 1985, 18(5): 841-845.
- [36] Teraguchi M, Masuda T. Poly (diphenylacetylene) membranes with high gas permeability and remarkable chiral memory[J]. *Macromolecules*, 2002, 35(4): 1149-1151.
- [37] Shida Y, Sakaguchi T, Shiotsuki M, et al. Synthesis and properties of poly (diphenylacetylenes) having hydroxyl groups[J]. *Macromolecules*, 2005, 38(10): 4096-4102.
- [38] Sakaguchi T, Kameoka K, Hashimoto T. Synthesis of PEG-functionalized poly(diphenylacetylene)s and their gas permeation properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, 113(6): 3504-3509.
- [39] Yang X, Too C O, Sparrow L, et al. Polypyrrole-heparin system for the separation of fibrinogen[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2002, 53(1): 53-62.
- [40] Gulsen D, Hacarloglu P, Toppare L, et al. Effect of preparation parameters on the performance of conductive composite gas separation membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 182(1): 29-39.
- [41] Hacarlioglu P, Toppare L, Yilmaz L. Polycarbonate-polypyrrole mixed matrix gas separation membranes[J]. *Journal of Membrane Science*,

- 2003, 225(1): 51-62.
- [42] Tishchenko G, Rosova E, Elyashevich G K, et al. Porosity of microporous polyethylene membranes modified with polypyrrole and their diffusion permeability to low-molecular weight substances[J]. Chemical Engineering Journal, 2000, 79(3): 211-217.
- [43] Tishchenko G A, Dybal J, Stejskal J, et al. Electrical resistance and diffusion permeability of microporous polyethylene membranes modified with polypyrrole and polyaniline in solutions of electrolytes [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 196(2): 279-287.
- [44] Gohil G S, Binsu V V, Shahi V K. Preparation and characterization of mono-valent ion selective polypyrrole composite ion-exchange membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 280(1): 210-218.
- [45] Shao L, Cheng X, Wang Z, et al. Tuning the performance of polypyrrole-based solvent-resistant composite nanofiltration membranes by optimizing polymerization conditions and incorporating graphene oxide [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 452: 82-89.
- [46] 何伟. 聚苯醚合成与改性应用前景广阔[J]. 中国石油和化工, 2003 (7): 67-69.  
He Wei. Application prosperous of synthesis and modification of polyphenyleneether[J]. China Petroleum and Chemical Industries, 2003 (7): 67-69.
- [47] Itta A K, Tseng H H, Wey M Y. Fabrication and characterization of PPO/PVP blend carbon molecular sieve membranes for H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 372(1): 387-395.
- [48] Sridhar S, Smitha B, Ramakrishna M, et al. Modified poly (phenylene oxide) membranes for the separation of carbon dioxide from methane [J]. Journal of Membrane Science, 2006, 280(1): 202-209.
- [49] Gao L, Tang B, Wu P. An experimental investigation of evaporation time and the relative humidity on a novel positively charged ultrafiltration membrane via dry-wet phase inversion[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 326(1): 168-177.
- [50] Wu H, Tang B, Wu P. Novel ultrafiltration membranes prepared from a multi-walled carbonnanotubes/polymer composite[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 362(1): 374-383.
- [51] Chenar M P, Soltanieh M, Matsuura T, et al. Application of Cardo-type polyimide (PI) and polyphenylene oxide (P<sub>2</sub>PO) hollow fiber membranes in two-stage membrane systems for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 324(1): 85-94.
- [52] 王丽华. 聚苯硫醚中空纤维微滤膜的研究(II)——拉伸工艺对中空纤维结构与性能的影响[J]. 纺织学报, 2004, 25(1): 25-27.  
Wang Lihua. A study of PPS hollow fibrous microfiltration membranes (II)——The effect on structure and property of PPS hollow fibers in drawing process[J]. Journal of Textile Research, 2004, 25(1): 25-27.
- [53] 王华东, 杨杰, 龙盛如, 等. 高性能结构材料聚苯硫醚磺[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(3): 54-57.  
Wang Huadong, Yang Jie, Long Shengru, et al. Study on the high performance polymers polyphenylenesulfide sulfone[J]. Polymeric Materials Science & Engineering, 2003, 19(3): 54-57.
- [54] 王孝军, 黄恒梅, 于清泉, 等. 聚芳硫醚磺分离膜的制备——相图及微观结构[J]. 四川大学学报: 工程科学版, 2008(5): 99-105.  
Wang Xiaojun, Huang Hengmei, Yu Qingquan, et al. The preparation of PASS membrane: Phase diagram and morphology[J]. Journal of Sichuan University: Engineering Science Edition, 2008(5): 99-105.
- [55] 王孝军, 于清泉, 黄恒梅, 等. 聚芳硫醚磺分离膜的制备——制膜条件对分离性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(10): 140-143.  
Wang Xiaojun, Yu Qingquan, Huang Hengmei, et al. The preparation of PASS membrane—Permeability and separation property[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(10): 140-143.
- [56] 刘岁林, 张刚, 刘静, 等. 聚芳硫醚酮酰胺分离膜的制备和表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(2): 145-147.  
Liu Suilin, Zhang Gang, Liu Jing, et al. Preparation and characterization of polyarylenesulfide ketoneamide separation membrane[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(2): 145-147.
- [57] Hasbullah H, Kumbharkar S, Ismail A F, et al. Preparation of polyaniline asymmetric hollow fiber membranes and investigation towards gas separation performance[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 366 (1): 116-124.
- [58] Gupta Y, Hellgardt K, Wakeman R.J. Enhanced permeability of polyaniline based nano-membranes for gas separation[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 282(1): 60-70.
- [59] Chatzidaki E K, Favvas E P, Papageorgiou S K, et al. New polyimide-polyaniline hollow fibers: Synthesis, characterization and behavior in gas separation[J]. European Polymer Journal, 2007, 43(12): 5010-5016.
- [60] Zhao J, Wang Z, Wang J, et al. High-performance membranes comprising polyaniline nanoparticles incorporated into polyvinylamine matrix for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 403: 203-215.
- [61] Fan Z, Wang Z, Sun N, et al. Performance improvement of polysulfone ultrafiltration membrane by blending with polyaniline nanofibers[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320(1): 363-371.
- [62] Fan Z, Wang Z, Duan M, et al. Preparation and characterization of polyaniline/polysulfonenanocomposite ultrafiltration membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 310(1): 402-408.
- [63] Zhao S, Wang Z, Wei X, et al. Comparison study of the effect of PVP and PANI nanofibers additives on membrane formation mechanism, structure and performance[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 385: 110-122.
- [64] Loh X X, Sairam M, Bismarck A, et al. Crosslinked integrally skinned asymmetric polyaniline membranes for use in organic solvents[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 326(2): 635-642.
- [65] Sairam M, Loh X X, Li K, et al. Nanoporous asymmetric polyaniline films for filtration of organic solvents[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 330(1): 166-174.

(责任编辑 陈广仁)

### 《科技导报》“卷首语”栏目征稿

“卷首语”栏目每期邀请一位中国科学院院士和中国工程院院士就重大科技现象、事件,以及学科发展趋势、科学研究热点和前沿问题等,撰文发表个人的见解、意见和评论。本栏目欢迎院士投稿,每篇文章约2000字,同时请提供作者学术简历、工作照和签名电子文档。投稿邮箱:kjdbbjb@cast.org.cn。