

综述与专论

聚偏氟乙烯膜的应用研究进展

程文才 张庆印*

(天津工业大学环境与化学工程学院,天津 300387)

摘 要 聚偏氟乙烯(PVDF)膜由于具有良好的热稳定性和优秀的化学性能被广泛应用于化学研究和工业生产。综述了 PVDF 膜的应用,包括水处理、膜蒸馏、气体分离、污染物去除、生物乙醇回收、锂离子电池隔膜以及复合材料膜的制备等,概述了 PVDF 膜在水处理过滤膜和膜接触器的应用进展。指出了 PVDF 膜未来的发展趋势。

关键词 聚偏氟乙烯,应用,水处理,膜蒸馏

Advance in applied research on PVDF membrane

Cheng Wencai Zhang Qingyin

(School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjing 300387)

Abstract PVDF membranes have been widely applied to chemical research and industrial process because of its high thermal stability and excellent chemical resistance. The applications of PVDF membranes include water treatment, membrane distillation, gas separation, pollutants removal, bioethanol recovery, separator for lithium ion battery, support for preparing composite membranes, etc. were systematically summarized. The Membranes of water processing and membrane contactor of PVDF membrane in application were reviewed. Finally, The future development trend of PVDF membrane was described.

Key words PVDF, application, water treatment, membrane distillation

膜分离技术已逐渐成为一种流行的分离技术,在工业生产中具有操作简单、无相变及化学添加剂、局部模块可放大、能耗相对较低等优势,已广泛应用于水处理、气体净化、食品加工、制药工业和环境保护等多个领域。膜材料的化学性质和结构直接影响分离效率。目前,有机聚合物膜主导了现有的膜市场,如聚砜(PSF)、聚醚砜(PES)、聚丙烯腈(PAN)、聚酰胺、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚四氟乙烯(PTFE)等。PVDF 是最常用的膜材料之一,因其良好的综合性能在膜分离领域具有广阔应用前景^[1]。

1 PVDF 膜简介

PVDF 是具有 $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)$ 重复单元的半结晶聚合物,具有高机械强度、良好耐化学性和热稳定性以及优异的耐老化性,且在制备平板、中空纤维或管状膜时显示出良好的加工性能。PVDF 膜可以通过非溶剂致相分离(NIPS)、热致相分离(TIPS)、蒸

汽致相分离(VIPS)、溶液浇铸、电纺等方法制得^[1]。

2 PVDF 膜的应用

2.1 水处理过滤膜

水处理是 PVDF 膜的一个主要应用领域,关于 PVDF 膜在微滤(MF)、超滤(UF)、膜-生物反应器(MBR)等水处理过程中的制备、表征及应用的报道很多,且近年来一些膜制造商还开发了多种用于水净化的 PVDF 膜产品。

2.1.1 微滤(MF)

通常, MF 膜可分离约 $0.05 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 的颗粒,是去除细菌的典型方法,也是除去悬浮固体以降低水浊度的有效方式。Xiao 等^[2]利用反渗透技术证明了 PVDF 中空纤维微滤膜用于城市污水处理的可行性,并且通过 TIPS 方法制备的 PVDF 微滤膜显示出良好的机械强度。经过该系统处理的水具有稳定的质量和较低的浑浊度,在 15min 内泥沙密度

基金项目:国家自然科学基金项目(21476172)

作者简介:程文才(1991-),男,硕士研究生,主要从事 PVDF 应用以及改性研究。

联系人:张庆印(1977-),男,副教授,主要研究方向为化工热力学和分子模拟。

指数和化学需氧量(COD)就达到反渗透供给水的质量要求。而且,膜渗透性可以通过在低浓度氯回流处理下恢复。Park 等建立了一套 PVDF 商业平板膜处理废水的体系^[3],不过,在他们的研究中,建议进行预处理过程(即混凝沉淀和臭氧氧化)以提高渗透通量。

2.1.2 超滤(UF)

UF 膜的孔径范围为 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$,常用于从水和其他溶液中除去病毒、乳化脂油、金属氧化物、胶体、蛋白质以及其他大分子量材料。Morão 等^[4]用截留分子量(MWCO)为 100KD 的商业 PVDF 超滤膜处理甲基-金霉素的发酵液;Kumar 等^[5]分别用二甲基乙酰胺和乙二醇作溶剂和溶质添加剂研究了 PVDF 中空纤维超滤膜的制备和表征,并测试了 PVDF 膜的 MWCO;Yi 等^[6]使用纳米 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 对 PVDF 超滤膜进行改性,并用于处理油/水乳浊液。由于增强了亲水性,改性后的 PVDF 超滤膜在相同的操作条件下表现出更好的防污性能;Li 等^[7]开发了一种具有选择性的新型 PVDF 超滤膜,将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)交联在 PVDF 中空纤维微滤膜表面及孔中以吸引更多的硫代甜菜碱单体,随后接枝聚合,在膜表面形成的聚合物层具有环境敏感性,适用于蛋白质分离。此外,Zhao 等^[8]在静电纺丝纳米纤维 PVDF 支架上交联壳聚糖制备高通量超滤膜,在牛血清白蛋白(BSA)过滤测试中表现出良好的膜通量、高排斥效率 and 低结垢倾向。

2.1.3 膜-生物反应器(MBR)

MBR 将传统生物废水处理与膜分离结合,用二次沉淀代替传统的活性污泥处理^[9],所使用膜的类型根据在处理过程中接触污染物的尺寸而定。MBR 中使用的膜基本上都是典型的超滤或微滤膜。如 Badani 等^[10]利用 MBR 技术将商业 PVDF 超滤膜用于处理印染废水,结果表现出比其他生物处理方法更加优异的性能。Gao 等^[11]对比了 MBR 与人造膜在蛋白质含量为 30%(wt,质量分数)污水中的膜污染情况,发现涂覆有聚醚酰亚胺的 PVDF 膜表现出更好的防污性能。

2.2 膜接触器及相关过程

膜接触过程是一个广义的膜过程,主要优点是膜的堆砌密度高,可提供极大的膜面积使接触的两相之间进行传质。由于 PVDF 膜具有高疏水性,已被广泛用于研究膜接触过程,包括膜蒸馏、酸性气体吸收和汽提以及从水中除去污染物[如硼、挥发性有机化合物(VOCs)、氨等]。

2.2.1 膜蒸馏

膜蒸馏是海水及微咸水脱盐的一种分离方法,目前在工业中尚未完全实施。但是它被看作一种很有前景的技术,已应用于一些特殊领域,如高浓度盐水脱盐、利用太阳能和废热源膜蒸馏等。在膜蒸馏过程中,多孔膜必须是疏水的,仅允许蒸汽分子通过且在极限温度下膜应具有良好的热稳定性和低热导率,以防止蒸汽通过膜时的热损失。PVDF 膜是目前膜蒸馏研究中常见材料,使用 PVDF 膜进行膜蒸馏的文献报道总结见表 1。

蒸馏性能除了操作条件,与 PVDF 膜的特性如孔径、孔隙率密切相关。虽然大孔径和高孔隙率有利于水渗透通量,但将增加膜润湿的风险。通常合适的孔径和孔隙率分别约为 $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 和 50%~80%。此外,由于膜内部和表面中的大孔径和高孔隙率,轴向和径向的刚性拉伸方面通常具有弱的性能,导致膜在蒸馏过程中,随着操作温度的升高,其机械性能进一步降低。Peng 等^[12]开发出一种管状多孔 PVDF 中空纤维膜,其刚度和弹性得到显著提高,由其所制造膜的蒸汽通量和盐阻挡率都表现出优异的稳定性。

2.2.2 酸性气体吸收

从气流中除去酸性气体是工业操作中的一个基本过程,常规方法是使用醇胺和碱性溶液作为吸收剂,在吸收塔内进行吸收,但是该方法有一些缺点,如溢流、鼓泡、夹带和沟流现象以及吸收塔空间占用大和操作成本高等。膜接触器可以降低塔的尺寸、高度、重量及数量成本,并且由于液体和气体流是独立的,使得接触面积不受流速干扰。迄今为止,大多文献报道的是关于使用 PVDF 膜吸收酸性气体。然而,PVDF 膜吸收酸性气体时的膜润湿是不容忽略的问题,因为膜润湿导致传质阻力增加,从而导致吸收效率降低,而这也是所有膜接触器所面临的问题。此外大多数研究都在低压条件下进行的。Marzouk 等^[13]使用 PTFE 中空纤维膜接触器从加压的 CO_2/CH_4 4 气体混合物中分离出 CO_2 。PVDF 膜在加压条件下因其机械强度较低可能导致膜孔被压实,所以 PVDF 膜应用于高压膜接触器的可行性仍需要进一步研究。

2.2.3 硼的去除

反渗透膜技术在过去近 40 年中取得高速发展,如今更是新型海水淡化领域的领先技术^[14]。尽管反渗透技术对盐有很好的选择性,但是对硼的效果却不佳。对于大部分反渗透脱盐工厂来说,海水中

表 1 PVDF 膜在膜蒸馏脱盐研究中的应用实例

PVDF 膜	制备方法	膜特性	操作条件	渗透通量/ [kg•(m ² •h) ⁻¹]	参考 文献
平板 PVDF:LiCl:DMAc=8:3:89 (wt,质量比,下同)	NIPS	无支撑膜	平均孔径/ μm :0.33 厚度/ μm :35~45 孔隙率/%:82 $T_f/^{\circ}\text{C}$:80 $T_p/^{\circ}\text{C}$:20 进料流速:4cm ³ /s	9.71	[15]
平板(M4)	NIPS	聚酯无纺布为载体的复合膜	平均孔径/ μm :0.22 厚度/ μm :212.67 \pm 1.4 孔隙率/%:54.937 \pm 0.9 膜面积:(长 9cm \times 宽 8.3cm) $T_f/^{\circ}\text{C}$:80.5 $T_p/^{\circ}\text{C}$:20 进料流速:70L/h	47.6	[16]
中空纤维 PVDF/NMP/EG=12:80:8	NIPS	超薄表层和多孔支撑层的非对称结构膜	平均孔径/ μm :0.16 孔隙率/%:73.8 膜面积:(长 15cm \times 宽 10cm) $T_f/^{\circ}\text{C}$:79.3 $T_p/^{\circ}\text{C}$:17.5 进料流速:1.6L/min	41.5	[17]
中空纤维(B 纤维)	NIPS	高孔隙率和无大孔隙的 PVDF 膜	平均孔径/ μm :0.08 孔隙率/%:65 壁厚/ μm :50 $T_f/^{\circ}\text{C}$:80 $T_p/^{\circ}\text{C}$:16~18 进料流速:2.8L/min	67	[18]
中空纤维 外层 PVDF/NMP/粘土=12.1/84.3/3.6 内层 PVDF/PAN/NMP/粘土=8.24/3.53/82.35/5.88	NIPS	双层亲、疏水结构膜	外层厚度/ μm :50 内层厚度/ μm :330 平均孔径/ μm :0.41 孔隙率/%:80 $T_f/^{\circ}\text{C}$:90 $T_p/^{\circ}\text{C}$:16.5 进料流速:2L/min	55	[19]
中空纤维(DLM-0)	NIPS	双层疏水亲水结构	平均孔径/ μm :0.47 孔隙率/%:75.42 \pm 0.04 $T_f/^{\circ}\text{C}$:80 \pm 0.5 $T_p/^{\circ}\text{C}$:17 \pm 0.5 进料流速:1.4L/min	83.407 \pm 3.66	[20]
平板	VIPS 与 钴浇铸 共混	表面强疏水性膜	平均孔径/ μm :0.49 厚度/ μm :82 孔隙率/%:78 膜面积:(长 6cm \times 宽 4.4cm) $T_f/^{\circ}\text{C}$:73 $T_p/^{\circ}\text{C}$:25 进料流速:54L/h	18.9	[21]
平板	静电 纺丝	纳米纤维膜	熔体温度/ $^{\circ}\text{C}$:153 $T_f/^{\circ}\text{C}$:82 $T_p/^{\circ}\text{C}$:22 进料流速:0.35L/min	10.2	[22]

注:表中所列各类型 PVDF 膜内各物质比例均为含量比。

硼的去除是一个需要解决的问题。Hou 等^[23]开发了一种由 PVDF 膜接触器去除硼的新方法。研究中用 PVDF 中空纤维平板膜处理含有 12.7mg/L 硼的天然地下水和含有 4.65mg/L 硼的天然海水样品,结果显示硼的含量保持在 20 $\mu\text{g/L}$ 以下,并且 PVDF 膜在长期测试(250~300h)中显示出很好的稳定性,这表明了 PVDF 膜应用于海水和地下水除硼是可行的。

2.2.4 去除水中污染物

VOCs 被认为是主要环境污染物之一,对人、植物和动物有着显著毒性。膜接触器是从水中去除 VOCs 的有效方法,Wu 等^[24]用 NIPS 法制备出具

有不对称结构的 PVDF 中空纤维膜,并用于去除水中的甲基氯仿(TCA)。结果表明,在最佳操作条件下,TCA 可实现高达 97% 的去除率。Feng 等^[25]采用静电纺丝 PVDF 纳米纤维膜从水中去氯仿,结果发现,室温下所有传质系数都达到 $2\times 10^{-5}\text{ m/s}$,比中空纤维膜汽提体系得到的最大值还要大,这是由于静电纺丝平板膜的下边界层电阻比中空纤维膜低的原因所导致的。除此之外,Tan 等^[26]用不对称结构和良好疏水性的 PVDF 中空纤维膜通过相转化法从水中去除氨。结果表明,用乙醇进行后处理可改善 PVDF 膜的疏水性和有效表面孔隙,有利于氨的去除。

2.3 回收生物燃料

近年来不断增加的能源危机推动了可再生能源替代化石燃料技术的发展,生物燃料如生物乙醇代表了最成功的可再生能源,并受到世界很多国家的关注。近来,渗透汽化被认为是一种从发酵液中分离回收乙醇的可行方法^[27]。到目前为止,最成功的案例是使用聚二甲基硅氧烷(PDMS)作为原材料制成的膜,在溶液扩散模型中达到回收乙醇的目的^[28],而 PVDF 膜在这个过程中大多充当 PDMS 的载体。

2.4 复合膜制备

除了分离应用以外,PVDF 膜还可作为支架或载体以制备复合膜。目前,大多数聚酰胺复合薄膜(TFC)都以 PSF 为载体制备,因为其相对高的亲水性,适合于聚酰胺在水溶液中的界面聚合。但是,PSF 的机械强度较低且对一些有机物例如芳族烃、酮、醚和酯的耐受性差,限制了所制备复合膜的应用领域。Kim 等^[29]对 PVDF 进行等离子体处理达到亲水化改性及界面聚合得到聚酰胺 TFC 膜,以证明用 PVDF 微滤膜制备聚酰胺 TFC 膜的可行性,结果表明,使用氧气/甲烷(体积比 1:1)气体混合物等离子体处理后,PVDF 膜表面的亲水性得到显著提高,制备的膜不仅比 PSF 作为载体时的纯水渗透性更高,还显示出更高的阻盐性能,因此 PVDF 膜作支架或载体制备复合膜或许具有广阔的应用前。

2.5 锂离子電池隔膜

锂离子电池被认为是未来最有潜力的大型电源和储能装置,電池隔膜是一个关键部件,放置在正负电极之间,以防止电短路,同时允许带点离子的快速传输。锂离子电池对隔膜的要求包括良好的化学和热稳定性、低厚度、适当的孔隙率和孔径以及良好的机械强度。PVDF 膜是一种可作锂离子电池隔膜的材料。Ji 等^[30]通过 TIPS 方法制备微孔 PVDF 膜,并研究其作为锂离子电池隔膜的可行性。结果表明,具有均匀海绵状微观结构的 PVDF 膜表现出较高的弹性系数和应力,电解质表现出良好的电化学稳定性。此外,Ma 等^[31]和 Li 等^[32]分别通过共混和表面接枝开发了用于锂离子电池的 PVDF/PMMA 微孔膜。

2.6 其他应用

除了上述应用之外,PVDF 膜也已应用于一些其他领域。如 Tzanetakis 等^[33]通过接枝氯甲基苯乙烯并用三甲胺胺基化处理制备了 PVDF 阴离子交换膜。与商业阴离子交换膜相比,其表现出高选

择性、低电阻和良好的机械稳定性,但是电流效率较低。此外,PVDF 膜还有一个很有趣的应用,那就是通过静电纺丝技术将 PVDF 膜置于纸文物的表面,可以保护其不受环境影响而被损坏。

3 结语

PVDF 膜已广泛应用于一般分离的水处理中,例如城市废水的再利用,反渗透前的盐水预处理以及发酵液的分离等,已经开发了用于 MF、UF 和 MBR 过程的各种 PVDF 膜。在水处理应用中 PVDF 膜的主要问题是由于其疏水性而易于结垢,这可以通过合适的亲水化处理来改善。亲水改性包括物理和化学方法,它们都能有效地改善 PVDF 膜的表面性质,提供更好的防污性能。

除水处理外,PVDF 膜的另一个重要应用领域是膜接触过程,包括膜蒸馏、酸性气体吸收、从水中去除污染物等。而在膜接触过程中,膜润湿是一个不能忽视的问题,对传质非常不利,因此合理的疏水化改性尤其重要。近年来,已有研究者通过静电纺丝制备超疏水性 PVDF 纳米纤维膜,并且取得一些研究成果。此外,通过 NIPS 或 TIPS 法对现有的 PVDF 膜进行表面疏水化改性也是制备超疏水性 PVDF 膜的有效方式。然而大多数的文献报道仍局限于学术研究中,对 PVDF 膜进行工业应用研究是今后的一个努力方向。

参考文献

- [1] Liu F, Hashim N A, Liu Y, et al. Progress in the production and modification of PVDF membranes[J]. Fuel & Energy Abstracts, 2011, 375(1): 1-27.
- [2] Xiao Y, Liu X D, Wang D X, et al. Feasibility of using an innovative PVDF MF membrane prior to RO for reuse of a secondary municipal effluent[J]. Desalination, 2013, 311(5): 16-23.
- [3] Park C, Hong S W, Tai H C, et al. Performance evaluation of pretreatment processes in integrated membrane system for wastewater reuse[J]. Desalination, 2010, 250(2): 673-676.
- [4] Morão A, Brites Alves A M, Cardoso J P. Ultrafiltration of demethylchlortetracycline industrial fermentation broths[J]. Separation and Purification Technology, 2001 (22/23): 459-466.
- [5] Kumar M, Srivastava R K. Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride hollow fiber membranes for ultrafiltration[J]. Polymer, 2002, 43: 3879-3890.
- [6] Yi X S, Yu S L, Shi W X, et al. The influence of important factors on ultrafiltration of oil/water emulsion using PVDF membrane modified by nano-sized TiO₂/Al₂O₃[J]. Desalina-

- tion, 2011, 281(1): 179-184.
- [7] Li Q, Bi Q Y, Lin H H, et al. A novel ultrafiltration (UF) membrane with controllable selectivity for protein separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 427(1): 155-167.
- [8] Zhao Z, Zheng J, Wang M, et al. High performance ultrafiltration membrane based on modified chitosan coating and electrospun nanofibrous PVDF scaffolds [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 394-395: 209-217.
- [9] Asatekin A, Menniti A, Kang S, et al. Antifouling nanofiltration membranes for membrane bioreactors from self-assembling graft copolymers [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 285(1/2): 81-89.
- [10] Badani Z, Ait Amar H, Si Salah A, et al. Treatment of textile wastewater by membrane bioreactor and reuse [J]. *Desalination*, 2005, 185(1): 411-417.
- [11] Gao D W, Zhang T, Tang C Y Y, et al. Membrane fouling in an anaerobic membrane bioreactor: differences in relative abundance of bacterial species in the membrane foulant layer and in suspension [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 364(1/2): 331-338.
- [12] Peng W, Chung T S. Design and fabrication of lotus-root-like multi-bore hollow fiber membrane for direct contact membrane distillation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 421-422(3): 361-374.
- [13] Marzouk S A M, Al Marzouqi M H, El Naas M H, et al. Removal of carbon dioxide from pressurized CO₂-CH₄ gas mixture using hollow fiber membrane contactors [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 351(1/2): 21-27.
- [14] Greenlee L F, Lawler D F, Freeman B D, et al. Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges [J]. *Water Research*, 2009, 43(9): 2317-2348.
- [15] Tomaszewska M. Preparation and properties of flat-sheet membranes from poly(vinylidene fluoride) for membrane distillation [J]. *Desalination*, 1996, 104(1/2): 1-11.
- [16] Hou D, Dai G, Wang J, et al. Preparation and characterization of PVDF/nonwoven fabric flat-sheet composite membranes for desalination through direct contact membrane distillation [J]. *Separation & Purification Technology*, 2012, 101(1): 1-10.
- [17] Kai Y W, Chung T S, Gryta M. Hydrophobic PVDF hollow fiber membranes with narrow pore size distribution and ultra-thin skin for the fresh water production through membrane distillation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(9): 2587-2594.
- [18] Bonyadi S, Chung T S. Highly porous and macrovoid-free PVDF hollow fiber membranes for membrane distillation by a solvent-dope solution co-extrusion approach [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 331(1/2): 66-74.
- [19] Bonyadi S, Tai S C. Flux enhancement in membrane distillation by fabrication of dual layer hydrophilic-hydrophobic hollow fiber membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 306(1): 134-146.
- [20] Edwie F, Teoh M M, Chung T S. Effects of additives on dual-layer hydrophobic-hydrophilic PVDF hollow fiber membranes for membrane distillation and continuous performance [J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 68(1): 567-578.
- [21] Fan H, Peng Y. Application of PVDF membranes in desalination and comparison of the VMD and DCMD processes [J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 79(37): 94-102.
- [22] Feng C, Khulbe K C, Matsuura T, et al. Production of drinking water from saline water by air-gap membrane distillation using polyvinylidene fluoride nanofiber membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 311(1/2): 1-6.
- [23] Hou D, Wang J, Sun X, et al. Boron removal from aqueous solution by direct contact membrane distillation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1-3): 613-619.
- [24] Wu B, Tan X, Li K, et al. Removal of 1, 1, 1-trichloroethane from water using a polyvinylidene fluoride hollow fiber membrane module: vacuum membrane distillation operation [J]. *Separation & Purification Technology*, 2006, 52(2): 301-309.
- [25] Feng C, Khulbe K C, Tabe S. Volatile organic compound removal by membrane gas stripping using electro-spun nanofiber membrane [J]. *Desalination*, 2012, 287(3): 98-102.
- [26] Tan X, Tan S P, Teo W K, et al. Polyvinylidene fluoride (PVDF) hollow fibre membranes for ammonia removal from water [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 271(1/2): 59-68.
- [27] Shao P, Huang R Y M. Polymeric membrane pervaporation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, 87(2): 162-179.
- [28] Sukitpaneevit P, Chung T S. PVDF/nanosilica dual-layer hollow fibers with enhanced selectivity and flux as novel membranes for ethanol recovery [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(2): 978-993.
- [29] Kim E S, Kim Y J, Yu Q, et al. Preparation and characterization of polyamide thin-film composite (TFC) membranes on plasma-modified polyvinylidene fluoride (PVDF) [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 344(1/2): 71-81.
- [30] Ji G L, Zhu B K, Cui Z Y, et al. PVDF porous matrix with controlled microstructure prepared by TIPS process as polymer electrolyte for lithium ion battery [J]. *Polymer*, 2007, 48(21): 6415-6425.
- [31] Ma T, Cui Z, Wu Y, et al. Preparation of PVDF based blend microporous membranes for lithium ion batteries by thermally induced phase separation: I. Effect of PMMA on the membrane formation process and the properties [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 444(10): 213-222.
- [32] Li Z, Wei J, Feng S, et al. PVDF/PMMA brushes membrane for lithium-ion rechargeable batteries prepared via preirradiation grafting technique [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2008, 46(7): 751-758.
- [33] Tzanetakis N, Varcoe J R, Slade R C T, et al. Radiation-grafted PVDF anion exchange membrane for salt splitting [J]. *Desalination*, 2005, 174(3): 257-265.

收稿日期: 2016-12-01

修稿日期: 2017-02-16