有机-无机纳米复合渗透汽化脱水膜研究进展

王 杰[1,2] 李梅生[2] 周守勇[2] 赵宜江[2*] 钟 璟[1]

(1.常州大学石油化工学院,常州 213164;2.淮阴师范学院化学化工学院,
江苏省低维材料化学重点建设实验室,江苏省区域现代农业与环境保护协同创新中心,淮安 223300)

摘 要 高分子渗透汽化脱水膜一般采用具有刚性链且能与水形成离子-偶极作用或氢键的强亲水性高分子材料,存在渗透性和选择性互为制约的关系,即"Trade-off"效应。将无机纳米材料引入到聚合物中制备有机-无机渗透汽化复合膜是解决这一效应的有效途径之一。综述了碳纳米材料、纳米氧化物颗粒、纳米分子筛等在复合渗透汽化脱水膜领域的应用研究进展。这些纳米材料的填充,有助于提高复合膜的机械稳定性、亲水性、渗透选择性及渗透通量等。此外,对于高分子基体,要制得反"Trade-off"效应的渗透汽化有机-无机复合脱水膜,提出了填充剂需尽量满足对水分子具有选择性透过等 4 个条件。

关键词 纳米复合膜,纳米材料,渗透汽化

Progress on organic-inorganic nanocomposite membrane for pervaporation dehydration

Wang Jie[1,2] Li Meisheng[2] Zhou Shouyong[2] Zhao Yijiang[2] Zhong Jing[1]

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164;
2.School of Chemistry and Chemical Engineering, Huaiyin Normal University, Key Lab for Chemistry of Low-Dimensional Materials of Jiangsu Province, Jiangsu Collaborative Innovation Center of Regional Modern Agriculture & Environmental Protection, Huaian 223300)

Abstract Polymeric pervaporation membranes for dehydration were generally fabricated by strong hydrophilic polymer materials, which has a rigid chain and can form ion-dipole interaction or hydrogen bond. However, they are the mutual restraint relationship of permeability and selectivity between each other, which is named "Trade-off" effect. Inorganic nanomaterials were introduced into polymers to prepare organic-inorganic pervaporation nanocomposite membranes, which is one of the effective ways to solve this problem. The researches of nanocomposite pervaporation membranes for dehydration involving nanoparticles such as carbon nanoparticles, nano-oxide particles, nano-molecular sieve particles, etc. were summarized. The filling of these nanomaterials helped to improve the mechanical stability, hydrophilicity, selectivity and permeation flux of composite membranes significantly. In addition, four required conditions were proposed for the fillers to prepare the organic-inorganic nanocomposite pervaporation membranes with anti-"Trade-off" effect.

Key words nanocomposite membrane, nanometer material, pervaporation

膜技术可在温和、低成本条件下实现物质分子水平的分离,已成为当代解决人类面临的能源、水资源、环境等领域重大问题的共性技术,受到各国政府高度重视[1]。高性能膜材料是膜技术的核心,《中国制造 2025》路线图明确高性能分离膜是关键战略材料的发展重点。其中,渗透汽化膜是近年膜技术与科学研究中最活跃的领域之一,在分离液体混合物,尤其在痕量、微量物质的移除,近、共沸物质的分离等方面具有独特优势。渗透汽化有机物脱水又是渗透汽化技术最主要的应用领域,20 世纪 90 年代,清华大学在我国首次实现了聚乙烯醇(PVA)渗透汽化脱水膜的工业化应用。目前,已在我国建立了 50

基金项目:国家自然科学基金(21406082、21476094);江苏省自然科学基金(BK20171268);淮安市科技支撑项目(HAG201609);江苏省高校"青蓝工程"资助项目

作者简介:王杰(1991-),男,硕士研究生,主要从事分离膜的制备及其应用。

联 系 人:赵宜江(1968-),男,博士,教授。

多套高分子膜渗透汽化脱水工业化装置,其中,渗透汽化乙醇脱水技术与传统的恒沸精馏脱水技术相比,节能 60%以上,为我国节能和传统工业技术改造做出了贡献[2]。

高分子膜是渗透汽化膜分离过程的主要膜材料,渗透汽化脱水膜材料一般采用具有刚性链且能与水形成离子-偶极作用或氢键的强亲水性高分子材料,如 PVA、壳聚糖(CS)、海藻酸钠(SA)、聚丙烯酸(PAA)、聚酰亚胺(PI)、乙酸纤维素(CA)等。其中,分子链中含有大量侧羟基的 PVA 是亲水性高分子渗透汽化膜材料的典型代表,因其具有高亲水性、良好的耐热和耐化学性、抗有机物污染和良好的成膜性,且价格低廉,是最常见、最早用于渗透汽化脱水膜分离层的材料。高分子膜作为分离膜的应用前景取决于其可能的生产能力和得到产物的纯度,这意味着传递较快组分的渗透性和选择性都应该尽可能的大。但是,大多数高分子膜都存在渗透性和选择性互为制约的关系,简单膜材料的更换往往导致随着组分渗透性的增加而选择性降低,反之亦然,即通常所指的"Trade-off"效应。高分子膜"Trade-off"效应已经成为高分子膜在渗透汽化分离过程应用的主要障碍[3-4]。

为了克服渗透汽化高分子膜的"Trade-off"效应,解决目前制约膜技术发展的"上限平衡"问题,研究者们提出了有机-无机纳米复合膜的思路[5]。有机-无机纳米复合膜是在高分子网络基体中引入 0 维、1 维、2 维或它们组合的纳米级无机质点,兼具有机高分子材料、无机材料、纳米材料的优点,从结构上属于整体复合,可改善膜的网络结构,从而增强其力学性能,提高其热稳定性和耐溶剂性;同时,无机质点的引入可调控高分子链网络孔、聚集孔与自由体积孔穴的大小和分布,调节亲-疏水平衡,控制膜溶胀,有利于提高渗透汽化膜的渗透性和选择性。为此,基于纳米材料的独特性质,将其引入高分子膜所制得的纳米复合渗透汽化膜将是解决高分子膜"Trade-off"效应的有效途径,同时也可节约新膜研发所需的时间与成本。近年来,研究者们在制备有机-无机纳米复合渗透汽化脱水膜方面做了大量的工作,笔者对碳纳米材料、纳米颗粒、分子筛等在纳米复合膜上的应用进展进行了综述。

1　碳纳米材料改性膜

1.1　富勒烯及改性富勒烯膜

富勒烯(Fullerene)是一种碳的同素异形体,内部存在大量的功能性空位,对其进行改性后填充到高分子材料中,可以有效提高膜的性能。Penkova 等[6]将改性的富勒烯 $C_{60}(OH)_{22-24}$ 与马来酸进行交联,制备 PVA 渗透汽化复合膜。结果表明,随着 $C_{60}(OH)_{22-24}$ 的加入,PVA 膜与填充的 $C_{60}(OH)_{22-24}$ 之间的相互作用增强,明显增加膜的亲水性能;膜的选择性较纯 PVA 膜有很大的提高,纯膜的渗透通量为 200g/(m^2·h)左右,复合膜的渗透通量则达到了 800g/(m^2·h)左右。

Penkova 等[7]将聚酰胺(PA)和富勒烯(C_{60})进行共混,制备不同 C_{60} 添加量渗透汽化复合膜。结果表明,C_{60} 中的微孔可以作为传输水分子的通道,使膜的渗透通量和选择性显著提高;膜 PA+5%(wt,质量分数,下同)C_{60} 在 90%的甲醇水溶液分离体系中,选择性高达 600,较纯 PA 膜提高了 3 倍;复合膜的水接触角也从 79.7°降为 76.8°。

1.2　碳纳米管改性膜

碳纳米管(CNT)是一种具有特殊结构的一维量子材料。施国忠等[8]通过溶液共混法制备羧基化多壁碳纳米管/壳聚糖(MWCNT-COOH/CS)杂化膜。结果表明,膜的通量随 MWCNT-COOH 填充量的增加而增大;膜最大的渗透通量达到了 326 g/(m^2·h),分离因子为 580,最小的分离因子为 559。Shirazi 等[9]使用 CVD 技术改性 CNT,制备不同 CNT 添加量的 PVA 复合膜。结果表明,纯 PVA 膜和添加 2% CNT 的复合膜,选择性分别为 119 和 1794;CNT 的加入,显著调节了复合膜的网状结构,增加了 CNT 复合膜的亲水性。

Yeang 等[10]制备了 PVA-MWCNT/CS 纳米复合膜。结果表明,分离 95%丙酮水溶液,PVA-MWCNT/CS 膜的渗透通量和分离因子分别为 8g/(m^2·h)和 1505.9;拥有 3 层薄膜层的 CS/PVA-MWCNT/聚偏氟乙烯(PVDF)膜的渗透通量和分离因子分别为 89g/(m^2·h)和 1450.5。Panahian 等[11]运用 T-CVD 技术改性 CNT,制备 PVA 脱水膜。结果表明,30℃、分离 90%乙醇水溶液,PVA/CNT(S1M3)、PVA/CNT(S2M4)和 PVA/TiO_2-CNT(S3M4)杂化膜通量和选择性分别为 471 g/(m^2·h)和 78、395g/(m^2·h)和 662 以及 388 g/(m^2·h)和 805。Falath 等[12]研究结果表明 MWCNT 加入到 PVA 中,可以有效提高膜的机械强度和渗透性能,同时膜的抗溶胀性也显著提高。

1.3　石墨烯与氧化石墨烯改性膜

石墨烯(Graphene,GO)是一种由碳原子构成

的单层片状结构的新二维材料[13-14]。Tang 等[15]运用压滤方式自组装制备了自立式 GO 薄膜用于乙醇脱水。结果表明,在 24℃、85%乙醇/水体系下,膜的渗透通量最佳为 3640g/(m²·h),选择性为 227。Tsou 等[16]采用 3 种自组装技术在改性聚丙烯腈(mPAN)超滤膜上沉积了一层厚度分别为 231、384 和 447nm 的 GO 分离层。将 GO/mPAN 复合膜用于 1-丁醇混合物渗透汽化脱水,结果表明,在 30℃条件下,渗透侧水的含量达到了 99.6%,渗透通量为 2540g/(m²·h);该膜在 70℃条件下,依然具有很好的渗透性能,渗透侧水的含量达到了 99.5%,渗透通量为 4340g/(m²·h)。

Zhao 等[17]采用层层自组装制备多层渗透汽化膜。结果表明,当明胶(GE)/GO 双层组装数达到 10.5 时,$(GE/GO)_{10.5}$/H-PAN 复合膜在 80℃、分离 90%乙醇水溶液的通量为 1737g/(m²·h),分离因子为 333;分离 80%乙醇水溶液,膜的渗透通量为 2275g/(m²·h),且渗透侧水的含量为 98.7%。Chen 等[18]采用真空压滤的方式在阳极氧化铝(AAO)微滤膜上制备 600nm 厚的 GO 分离层。结果发现,GO 的加入增加膜的亲水性。在 50℃、分离 90%的正丁醇水溶液的通量为 3100g/(m²·h),分离因子为 230,运行 1800min 后,膜的稳定性仍然良好。Dai 等[19]制备 Ag 改性 GO(Ag-GO)与 PVA 掺杂的纳米复合膜。当 Ag-GO 添加量为 15%时,分离因子由纯膜的 10 上升到 35;当 Ag-GO 添加量为 20%时,通量由 700g/(m²·h)升高到 1600g/(m²·h)。

2 纳米氧化物颗粒改性膜

在化工领域,尤其是对于新兴发展起来的渗透汽化膜领域,为了优化膜的结构,改善膜的渗透性能,纳米 SiO_2、纳米 TiO_2 等纳米氧化物被越来越多的国内外学者添加到膜中,制备渗透汽化脱水膜。

2.1 纳米 SiO_2 改性膜

将纳米 SiO_2 添加到高分子膜材料中,可增加高分子复合膜的孔隙率,从而提高膜的渗透通量。Liu 等[20]研究了纳米级 SiO_2 填充对 PVA/PAN 复合膜分离性能的影响。结果表明,60℃时,膜对甲醇含量 98%的水溶液的分离因子为 1458,比纯膜几乎高出 10 倍,渗透通量也提高到 325g/(m²·h);在 70℃、分离 70%乙醇水溶液时,膜的分离因子为 12,通量高达 7097g/(m²·h),比纯膜提高 14 倍。张玲等[21]制备出 PVA 膜上下包覆纳米 SiO_2 的丙烯酸/丙烯腈(AA/AN)的优先透水的共聚膜。结果表明,添加 0.15%的纳米 SiO_2 复合膜,在 65℃、分离 98%甲醇水溶液,分离因子可达 1534,通量为 583g/(m²·h);与不添加 SiO_2 的膜相比,分离因子提高了 8 倍。

Wang 等[22]采用溶胶-凝胶、550℃热氧化的方法制备了钴掺杂硅(Co-SiO_2)渗透汽化膜。结果表明,75℃、分离 90%的乙醇水溶液,膜的渗透通量达到了 1100g/(m²·h),分离因子为 2530;膜在 70℃、94%的乙醇水溶液体系下,运行 1500min 后,膜的水渗透通量维持在 1100g/(m²·h)。Wang 等[23]研究了添加胶质的 SiO_2 纳米颗粒的 T-type 分子筛膜。结果表明,该膜可以在 105℃条件下,持续运行 30～35h,膜的渗透性能不变;在 75℃、分离 90%乙醇水溶液,水的渗透通量稳定在 1220g/(m²·h),分离因子为 2040。

2.2 纳米 TiO_2 改性膜

纳米 TiO_2 的胶状形态可以有效增加其与有机膜之间的相互作用。Sairam 等[24]成功制备出了 PVA-TiO_2 混合基质膜。结果表明,在 30℃、90%异丙醇(IPA)水溶液分离体系下,PVA-TiO_2-1 和 PVA-TiO_2-聚苯胺(PANI)-1 膜的通量分别为 22.1g/(m²·h)和 25g/(m²·h),分离因子都是无限大。Gestel 等[25]研究了 ZrO_2 和 TiO_2 作为膜的分离层的渗透汽化膜。结果表明,分离 95% IPA 水溶液,在 70℃下,分离因子高达 300;只用 ZrO_2 作为分离层的膜,同样测试条件下分离乙醇水溶液,分离因子在 150 左右。

Yang 等[26]采用溶胶-凝胶原位交联方法制备 CS 纳米复合膜。复合膜之间的相互作用力很强,拥有氢键和钛酸键。添加 6% TiO_2 的 CS/TiO_2 纳米复合膜,分离 90%的乙醇水溶液,渗透通量和分离因子分别为 340g/(m²·h)和 196。温馨等[27]采用 PAN 中空纤维超滤膜作为支撑底膜,经戊二醛(GA)表面交联的 PVA 作为渗透汽化层,纳米 TiO_2 或 Al_2O_3 填充的全氟磺酸树脂(PFSA)作为催化层,制备出催化与渗透汽化双功能复合膜。结果表明,其渗透通量可达到 179g/(m²·h),分离因子为 95。

2.3 纳米氧化铁(Fe_3O_4)改性膜

Zhao 等[28]采用 PAA 原位交联、嫁接改性 Fe_3O_4,制备出超薄的 SA 纳米复合膜。结果表明,当添加 8%的 PAA-Fe_3O_4 纳米颗粒时,膜具有最佳的分离性能。对于 77℃、90%的乙醇水溶液,膜的渗透通量为 1634g/(m²·h),分离因子为 1044。

Olukman 等[29]使用 TDVP 的方法制备了

PVA 与 Fe_3O_4 共混的渗透汽化复合膜。结果表明,在 30～50℃范围内,膜的渗透通量和分离因子的变化范围分别为 15～91g/(m^2·h)和 29.1～14000;Fe_3O_4 的加入明显增加了膜的透水性能。Olukman 等[30]将 AN 和甲基丙烯酸-2-羟基乙酯(HEMA)通过紫外线(UV)嫁接到 PVA 上,Fe_3O_4 在反应液中原位合成,制备了 PVA-g-AN/HEMA-Fe_3O_4 纳米复合渗透汽化膜。结果表明,温度在 30～50℃、分离 80%丙酮水溶液,渗透通量为 200 g/(m^2·h),分离因子为 120;接触角从纯膜的 180°降到了 20°左右。Gao 等[31]将 Fe_3O_4 修饰的 MWCNT 添加到 SA 基质中,制备出 SA-Fe_3O_4@CNT 渗透汽化杂化膜。结果表明,添加 2%的 Fe_3O_4@CNT 填充剂,在 76℃、分离 90%乙醇水溶液,渗透通量和分离因子分别高达 2211g/(m^2·h)和 1870。

3　分子筛改性膜

分子筛是具有立方晶格的硅铝酸盐化合物,其骨架的最基本结构单元为 TO_4 四面体(T 为中心原子)。目前,添加分子筛制备复合膜的研究主要是利用分子筛的筛分作用[32-33]。Sato 等[34]在多孔的 α-Al_2O_3 上制备层压丝光/ZSM-5 杂化沸石渗透汽化膜。结果表明,在 75℃、分离 50% IPA 水溶液,通量为 6400g/(m^2·h),分离因子为 1800;在 80℃、分离 50%醋酸水溶液,渗透通量为 5600g/(m^2·h),分离因子为 150。Zhou 等[35]制备了分子筛-T 膜。结果表明,在 75℃下、该膜分离水/IPA 的最好的渗透通量和分离因子分别为 2500g/(m^2·h)和 13000;并且该膜还具有耐热和耐酸(pH＝3)性能。Shao 等[36]利用非对称 α-Al_2O_3 作为支撑体,在其上负载亲水性材料 NaA,制备了高通量的分子筛膜。结果表明,在 75℃、分离 90%乙醇水溶液,渗透通量高达 1110g/(m^2·h),分离因子 10000 以上,并且膜的稳定性很好。

Wang 等[37]制备负载 MCM-41@ZIF-8 纳米颗粒的聚二甲基硅氧烷(PDMS)杂化膜。结果表明,对于 95%乙醇水溶液,通量达到 2201g/(m^2·h),分离因子为 10.4。Premakshi 等[38]使用 NaY 改性、交联 CS,制备渗透汽化分子筛膜。结果表明,当添加 40% NaY 时候,膜具有最佳的渗透性能。分离 90% IPA 水溶液,通量为 113.7g/(m^2·h),选择性高达 11241,渗透总通量和水渗透通量重叠,脱水效果很明显。

4　其他纳米改性膜

除了上面介绍的纳米膜之外,还有许多纳米单体颗粒、以及对纳米单体颗粒进行改性复合的纳米材料,如沸石、乙酰丙酮铁(Ⅲ)(FeAc)等,当它们填充到渗透汽化膜里面时,也具有很多优异的渗透性能,并且改善了膜的孔道结构与分布。

Veerapur 等[39]用 GA 交联沸石填充,制备 PVA 复合膜分离 1,4-二氧杂环己烷水溶液。结果表明,当沸石填充量为 15%时,分离因子为 1689,而普通的 PVA 交联膜的分离因子只有 59。当水分别为 10% 和 30% 时,两者的渗透通量分别为 309 g/(m^2·h)和 247g/(m^2·h),并且随着温度的升高渗透通量升高而分离因子下降。

Salehian 等[40]采用受热不稳定的乙酰丙酮铁(Ⅲ)(FeAc),在高温淬火下交联在 PA 上,制备可以调节原位微孔隙大小和分布的新型膜。结果表明,添加 20%的 FeAc,400℃热处理的膜的渗透通量为 51.37g/(m^2·h),水/异丙醇的分子选择性可以达到 4746;与纯 PA 膜相比,改性膜的分子选择性提高了 100 倍左右。

5　结语与展望

纳米复合膜有助于解决传统高分子膜存在的"上限平衡"等问题,实现低能耗、环境友好的膜分离技术。不同无机纳米颗粒的引入可以有效的改善膜的网络结构,使纳米复合膜在机械强度、热稳定性、溶胀、渗透性能等方面得到了不同程度的提升。但是,纳米复合膜的发展目前还处于初级阶段,有两个关键的问题亟待解决,即纳米材料的高成本和纳米复合膜生产的规模化。

对于高分子基体,要制得反"Trade-off"效应的渗透汽化有机-无机杂化脱水膜,填充剂需尽量满足以下条件:(1)对水分子具有选择性透过的多孔材料;(2)具有优秀的稳定性和机械性能;(3)由于 PVA 是水溶性的,所以在水中应该具有良好的分散性;(4)表面具有能与 PVA 高分子链中侧羟基(OH)形成氢键或共价键的功能基团,如羟基、羧基、酰氯等。条件 4 是关键,不但可以起到调节无机粒子分散性(条件 3)以及有机-无机界面形态和孔穴的作用,而且可起到适度交联(替代交联剂)作用。

参考文献

[1]　徐南平,高从堦,金万勤.中国膜科学技术的创新进展[J].中国

工程科学,2014,16(12):4-9.

[2] Jurgen G,Jurgen L,Antje J,et al.A modified UNIFAC(Dortmund) model.3.Revision and extension[J].Industrial & Engineering Chemistry Research,1998,37(12):4876-4882.

[3] Freeman B D.Basis of permeability/selectivity trade-off relations in polymeric gas separation membrane[J].Macromolecules,1999,32(2):375-380.

[4] 彭福兵.反 Trade-off 效应的有机-无机杂化渗透蒸发膜的研究[D].天津:天津大学,2005.

[5] 王熙大,王志宁,高从锴.纳米复合膜在膜分离领域的研究进展[J].应用化学,2014,31(2):123-132.

[6] Penkova A V,Acquah S F A,Dmitrenko M E,et al.Transport properties of crosslinked fullerenol-PVA membranes[J].Carbon,2014,76(76):446-450.

[7] Penkova A V,Polotskaya G A,Toikka A M,et al.Structure and pervaporation properties of poly(phenylene-iso-phtalamide) membranes modified by fullerene C_{60}[J].Macromolecular Materials and Engineering,2009,294(6/7):432-440.

[8] 施国忠,吴礼光,邱实,等.壳聚糖/碳纳米管杂化膜的制备及其乙醇/水体系的渗透汽化分离[J].膜科学与技术,2011,31(4):54-59.

[9] Shirazi Y,Tofighy M A,Mohammadi T.Synthesis and characterization of carbon nanotubes/poly vinyl alcohol nanocomposite membranes for dehydration of isopropanol[J].Journal of Membrane Science,2011,378(1/2):551-561.

[10] Yeang Q W,Zein S H S,Sulong A B,et al.Comparison of the pervaporation performance of various types of carbon nanotube-based nanocomposites in the dehydration of acetone[J].Separation and Purification Technology,2013,107(4):252-263.

[11] Panahian S,Raisi A,Aroujalian A.Multilayer mixed matrix membranes containing modified-MWCNTs for dehydration of alcohol by pervaporation process[J].Desalination,2015,355:45-55.

[12] Falath W,Sabir A,Jacob K I.Highly improved reverse osmosis performance of novel PVA/DGEBA cross-linked membranes by incorporation of Pluronic F-127 and MWCNTs for water desalination[J].Desalination,2016,397:53-66.

[13] Geim A K,Novoselov K S.The rise of graphene[J].Nature Materials,2007,6(3):183-191.

[14] Katsnelson M I,Novoselov K S,Geim A K.Chiral tunnelling and the klein paradox in graphene[J].Nature Physics,2006,2(9):620-625.

[15] Tang Y P,Paulc D P,Chung T S.Free-standing graphene oxide thin films assembled by a pressurized ultrafiltration method for dehydration of ethanol[J].Journal of Membrane Science,2014,458(9):199-208.

[16] Tsou C H,An Q F,Lo S C,et al.Effect of microstructure of graphene oxide fabricated through different self-assembly techniques on 1-butanol dehydration[J].Journal of Membrane Science,2015,477(1):93-100.

[17] Zhao J,Zhu Y W,Pan F S,et al.Fabricating graphene oxide-based ultrathin hybrid membrane for pervaporation dehydration via layer-by-layer self-assembly driven by multiple interactions[J].Journal of Membrane Science,2015,487(1):162-172.

[18] Chen X F,Liu G P,Zhang H Y,et al.Fabrication of graphene oxide composite membranes and their application for pervaporation dehydration of butanol[J].Chinese Journal of Chemical Engineering,2015,23(7):1102-1109.

[19] Dai S Q,Jiang Y Y,Wang T,et al.Enhanced performance of polyimide hybrid membranes for benzene separation by incorporating three-dimensional silver-graphene oxide[J].Journal of Colloid and Interface Science,2016,478:145-154.

[20] Liu X H,Sun Y,Deng X H.Studies on the pervaporation membrane of permeation water from methanol/water mixture[J].Journal of Membrane Science,2008,325(1):192-198.

[21] 张玲,孙元,邓新华,等.分离甲醇水溶液复合渗透汽化膜的制备与研究[J].天津工业大学学报,2010,29(2):1-4.

[22] Wang J H,Tsuru T.Cobalt-doped silica membranes for pervaporation dehydration of ethanol/water solutions[J].Journal of Membrane Science,2011,369(1):13-19.

[23] Wang X R,Yang Z Z,Yu C L,et al.Preparation of T-type zeolite membranes using a dip-coating seeding suspension containing colloidal SiO_2[J].Microporous and Mesoporous Materials,2014,197(10):17-25.

[24] Sairam M,Patil M B,Veerapur R S,et al.Novel dense poly(vinyl alcohol)-TiO_2 mixed matrix membranes for pervaporation separation of water-isopropanol mixtures at 30℃[J].Journal of Membrane Science,2006,281(1/2):95-102.

[25] Gestel T V,Sebold D,Kruidhof H,et al.ZrO_2 and TiO_2 membranes for nanofiltration and pervaporation:Part 2.Development of ZrO_2 and TiO_2 toplayers for pervaporation[J].Journal of Membrane Science,2008,318(1/2):413-421.

[26] Yang D,Li J,Jiang Z Y.Chitosan/ TiO_2 nanocomposite pervaporation membranes for ethanol dehydration[J].Chemical Engineering Science,2009,64(13):3130-3137.

[27] 温馨,马晓华,许振良,等.具有催化与渗透汽化双功能的纳米 TiO_2 和 Al_2O_3 填充复合膜性能[J].膜科学与技术,2012,32(3):1-5.

[28] Zhao C H,Jiang Z Y,Zhao J,et al.High pervaporation dehydration performance of the composite membrane with an ultrathin alginate/poly(acrylic acid)-Fe_3O_4 active layer[J].Industrial and Engineering Chemistry Research,2014,53(4):1606-1616.

[29] Olukman M,Sanlı O,Solak E K.Synthesis of magnetite in poly(vinyl alcohol) matrix and its use in separation of acetone/water mixtures via pervaporation,vapor permeation with and without temperature difference methods[J].Vacuum,2015,120:107-115.

[30] Olukman M,Şanlı O.A novel in situ synthesized magnetite containing acrylonitrile and 2-hydroxyethyl methacrylate grafted poly(vinyl alcohol) nanocomposite membranes for pervaporation separation of acetone/water mixtures[J].Chemical Engineering and Processing:Process Intensification,

2015,98:60-70.

[31] Gao B X,Jiang Z Y,Zhao C H,et al.Enhanced pervaporative performance of hybrid membranes containing Fe_3O_4@CNT nanofillers[J].Journal of Membrane Science,2015,492(2):230-241.

[32] 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.

[33] Jeong B H,Hoek E M V,Yan Y S,et al.Interfacial polymerization of thin film nanocomposites:a new concept for reverse osmosis membranes[J].Journal of Membrane Science,2007,294(1/2):1-7.

[34] Sato K,Sugimoto K,Kyotani T,et al.Laminated mordenite/ZSM-5 hybrid membranes by one-step synthesis:Preparation,membrane microstructure and pervaporation performance[J].Microporous and Mesoporous Materials,2012,160:85-96.

[35] Zhou R F,Hu L L,Zhang Y J,et al.Synthesis of oriented zeolite T membranes from clear solutions and their pervaporation properties[J].Microporous and Mesoporous Materials,2013,174:81-89.

[36] Shao J,Zhan Z Y,Li J G,et al.Zeolite NaA membranes supported on alumina hollow fibers:Effect of support resistances on pervaporation performance[J].Journal of Membrane Science,2014,451(1):10-17.

[37] Wang N X,Shi G X,Jing Gao,et al.MCM-41@ZIF-8/PDMS hybrid membranes with micro- and nanoscaled hierarchical structure for alcohol permselective pervaporation[J].Separation and Purification Technology,2015,153:146-155.

[38] Premakshi H G,Ramesh K,Kariduraganavar M Y.Modification of crosslinked chitosan membrane using NaY zeolite for pervaporation separation of water-isopropanol mixtures[J].Chemical Engineering Research and Design,2015,94(3):32-43.

[39] Veerapur R S,Patil M B,Gucasi K B,et al.Poly(vinyl alcohol)-zeolite T mixed matrix composite membranes for pervaporation separation of water+1,4-dioxane mixtures[J].Separation Purification and Technology,2008,58(3):377-385.

[40] Salehian P,Chua M L,Askari M,et al.In situ regulation of micro-pore to design high performance polyimide membranes for pervaporation dehydration of isopropanol[J].Journal of Membrane Science,2015,493(1):299-310.

收稿日期:2016-10-31

修稿日期:2016-12-22

(上接第 7 页)

[13] Cheng Z Y,Tan G P,Qiu Y F,et al.High performance electrochemical capacitors based on MnO_2/activated-carbon-paper[J].Journal of Materials Chemistry C,2015(24):6166-6171.

[14] Kim M,Hwang Y,Min K,et al.Introduction of MnO_2 nanoneedles to activated carbon to fabricate high-performance electrodes as electrochemical supercapacitors[J].Electrochimica Acta,2013,113(4):322-331.

[15] Li Q,Lu X F,Xu H,et al.Carbon/MnO_2 double-walled nanotube arrays with fast ion and electron transmission for high-performance supercapacitors[J].ACS Appl Mater Interfaces,2014,6(4):2726-2733.

[16] Zhang H,Cao G,Wang Z,et al.Growth of manganese oxide nanoflowers on vertically-aligned carbon nanotube arrays for high-rate electrochemical capacitive energy storage[J].Nano Letters,2008,8(9):2664-2668.

[17] Wu M S,Guo Z S,Jow J J.Highly regulated electrodeposition of needle-like manganese oxide nanofibers on carbon fiber fabric for electrochemical capacitors[J].The Journal of Physical Chemistry C,2012,114(49):21861-21867.

[18] Luo Y,Jiang J,Zhou W,et al.Self-assembly of well-ordered whisker-like manganese oxide arrays on carbon fiber paper and its application as electrode material for supercapacitors[J].Journal of Materials Chemistry,2012,22(17):8634-8640.

[19] Bordjiba T,Bélanger D.Direct redox deposition of manganese oxide on multiscaled carbon nanotube/microfiber carbon electrode for electrochemical capacitor[J].Journal of The Electrochemical Society,2009,156(5):A378-A384.

[20] Ye K H,Liu Z Q,Xu C W,et al.MnO_2/reduced graphene oxide composite as high-performance electrode for flexible supercapacitors[J].Inorganic Chemistry Communications,2013,30(1):1-4.

[21] Li Z,Mi Y,Liu X,et al.Flexible graphene/MnO_2 composite papers for supercapacitor electrodes[J].Journal of Materials Chemistry,2011,21(38):14706-14711.

[22] Dong X,Wang X,Wang J,et al.Synthesis of a MnO_2-graphene foam hybrid with controlled MnO_2 particle shape and its use as a supercapacitor electrode[J].Carbon,2012,50(13):4865-4870.

[23] He Y,Chen W,Li X,et al.Freestanding three-dimensional graphene/MnO_2 composite networks as ultralight and flexible supercapacitor electrodes[J].ACS Nano,2013,7(1):174-182.

[24] Kim M,Hwang Y,Kim J.Fabrication of graphene-carbon nanotube papers decorated with manganese oxide nanoneedles on the graphene sheets for supercapacitors[J].Physical Chemistry Chemical Physics,2014,16(1):351-361.

[25] Cheng Y,Lu S,Zhang H,et al.Synergistic effects from graphene and carbon nanotubes enable flexible and robust electrodes for high-performance supercapacitors[J].Nano Letters,2012,12(8):4206-4211.

收稿日期:2016-10-28

修稿日期:2017-11-15