



国家出版基金项目

“十二五”国家重点出版物出版规划项目

中国战略性新兴产业——新材料

高性能分离膜材料

中国材料研究学会组织编写

丛书主编◎黄伯云

编 著◎徐志康 万灵书 等

中国铁道出版社
CHINA RAILWAY PUBLISHING HOUSE



国家出版基金项目

“十二五”国家重点出版物出版规划项目

中国战略性新兴产业——新材料

高性能分离膜材料

中国材料研究学会组织编写

丛书主编 黄伯云

丛书副主编 韩雅芳

编 著 徐志康 万灵书 等

中国铁道出版社
CHINA RAILWAY PUBLISHING HOUSE

内 容 简 介

“中国战略性新兴产业——新材料”丛书是中国材料研究学会组织编写的，被新闻出版广电总局批准为“十二五”国家重点出版物出版规划项目，并获2016年度国家出版基金资助。丛书共16分册，涵盖了新型功能材料、高性能结构材料、高性能纤维复合材料等16种重点发展的材料。本分册为《高性能分离膜材料》。

本书在重新梳理分离膜材料制备与结构调控的基础上，重点论述正渗透与反渗透膜、仿生修饰膜、均孔膜、渗透汽化膜、油水分离膜、纳滤膜、锂离子电池隔膜以及燃料电池膜等一系列仍在不断发展中的高性能分离膜材料，论述它们的基本原理、制备方法、结构与性能的关系以及应用现状等，并展望其未来发展前景。

本书可供新材料科研院所、高等院校、新材料产业界、政府相关部门、新材料中介咨询机构等领域的人员参考，尤其适合从事膜科学与技术的研究人员与工程技术人员、分离膜材料与工程应用领域人员参考，也可作为普通高等院校材料类专业教材。

图书在版编目(CIP)数据

中国战略性新兴产业. 新材料. 高性能分离膜材料/
徐志康等编著. —北京: 中国铁道出版社, 2017. 12
ISBN 978-7-113-23963-3

I. ①中… II. ①徐… III. ①新兴产业-产业发展-研究-中国②高性能化-分离膜-产业发展-研究-中国
IV. ①F121.3②F426.7

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 269649 号

书 名: 中国战略性新兴产业——新材料
 高性能分离膜材料
作 者: 徐志康 万灵书 等 编著

策 划: 李小军
责任编辑: 李小军
编辑助理: 初 祎
封面设计: **MX** DESIGN
 STUDIO
责任校对: 张玉华
责任印制: 郭向伟

读者热线: (010) 63550836

出版发行: 中国铁道出版社 (100054, 北京市西城区右安门西街 8 号)
网 址: <http://www.tdpress.com/51eds/>
印 刷: 中煤(北京)印务有限公司
版 次: 2017 年 12 月第 1 版 2017 年 12 月第 1 次印刷
开 本: 787 mm×1 092 mm 1/16 印张: 25 字数: 542 千
书 号: ISBN 978-7-113-23963-3
定 价: 118.00 元

版权所有 侵权必究

凡购买铁道版图书，如有印制质量问题，请与本社教材图书营销部联系调换。电话：(010) 63550836
打击盗版举报电话：(010) 51873659

“中国战略性新兴产业——新材料”丛书

编委会

- 主任：**黄伯云（中国工程院院士、中国材料研究学会名誉理事长）
- 副主任：**韩雅芳（教授、中国材料研究学会副理事长兼秘书长）
田京芬（中国铁道出版社社长、全国新闻出版行业领军人才）
- 编委：**李元元（中国工程院院士、中国材料研究学会理事长）
魏炳波（中国科学院院士、中国材料研究学会副理事长）
周 玉（中国工程院院士、中国材料研究学会副理事长）
谢建新（中国工程院院士、中国材料研究学会常务副理事长）
郑有焯（中国科学院院士、南京大学教授）
李 卫（中国工程院院士、北京钢铁研究总院教授级高级工程师）
潘复生（中国工程院院士、中国材料研究学会副理事长）
姚 燕（教授、中国材料研究学会副理事长）
罗宏杰（教授、中国材料研究学会副理事长）
韩高荣（教授、中国材料研究学会副理事长）
唐见茂（教授、中国材料研究学会常务理事、咨询专家）
张新明（教授、俄罗斯工程院院士、俄罗斯宇航科学院院士）
朱美芳（教授、中国材料研究学会常务理事）
张增志（教授、中国材料研究学会常务理事兼副秘书长）
武 英（教授、中国材料研究学会常务理事兼副秘书长）
赵永庆（教授、中国材料研究学会理事）
李贺军（教授、中国材料研究学会理事）
杨桂生（教授、中国材料研究学会理事）
吴晓东（清华大学材料学院副研究员）

吴 玲(教授、国家新材料行业生产力中心主任)

尚成嘉(北京科技大学教授、中国材料研究学会理事)

徐志康(浙江大学教授)

杨 辉(浙江大学教授)

姜希猛(深圳清华大学研究院研究员)

赵 静(中国铁道出版社总编办主任)

责任编辑: 唐见茂

丛书主编: 黄伯云

丛书副主编: 韩雅芳

序

新材料是高技术和现代产业的基础和先导,对培育和发展战略性新兴产业、国家重大工程项目的建设以及可持续发展都具有重要的支撑和保证作用。在我国政府大力支持下,我国新材料在产业规模、技术进步、创新能力、应用水平等方面均取得了重大进展,自主的产业体系初步形成,具备了良好的发展基础。同时,从全球高新技术和新兴产业的发展前景看,新材料的基础地位和先导作用也越来越重要。

“中国战略性新兴产业——新材料”丛书是为贯彻落实国务院 2010 年颁布的《关于加快培育和发展战略性新兴产业的决定》(国发〔2010〕32 号)而组织编著出版的。在国发〔2010〕32 号文中,新材料被列为我国七种重点发展的产业之一,其总体目标定位是:“大力发展稀土功能材料、高性能膜材料、特种玻璃、功能陶瓷、半导体照明材料等新型功能材料。积极发展高品质特殊钢、新型合金材料、工程塑料等先进结构材料。提升碳纤维、芳纶、超高分子量聚乙烯纤维等高性能纤维及其复合材料发展水平。开展纳米、超导、智能等共性基础材料研究。”本丛书由中国材料研究学会负责组织编著、中国铁道出版社出版,并成功入选“‘十二五’国家重点出版物出版规划项目”,获得 2016 年度国家出版基金资助。这是论述我国新材料发展战略的第一部系统性科技系列著作,代表了当代新材料发展的主流,对推动我国战略性新兴产业和可持续发展都具有重要的现实意义和深远的指导意义。

本丛书从发展国家战略性新兴产业的高度出发,重点选择了国发〔2013〕32 号文件鼓励的高性能结构材料、特种功能材料和高性能纤维及其复合材料,全面系统地阐述了发展这些重点新材料的产业背景及战略意义,系统地论述了这些新材料的理论基础和应用技术、我国取得的最新研究成果、应用方向及发展前景,针对性地提出了我国发展这些新材料的主要方向和任务,分析了存在的主要问题,提出了相应的对策和建议,是我国近年来在新材料领域内具有领先水平的科技著作丛

书。丛书最大的特点是体现了一个“新”字：介绍和论述了我国材料领域取得的最研究成果、开发的最先进材料品种和最新制造技术，所著内容代表当代全球新材料发展方向和主流。丛书既具有较高的学术性和技术先进性，同时对我国新材料产业发展也具有重要的参考价值。

中国材料研究学会是全国一级学术团体，具有资源、信息和人才的综合优势，多年来在促进材料科学进步、开展国内外学术交流、承接政府职能转移、提供新材料产业发展决策咨询、开展社会化服务等方面做了大量的、卓有成效的工作，为推动我国新材料发展发挥了重要作用。参加本丛书编著的作者都是我国从事相关材料研究和开发的一流的科研单位和院校、一流的专家学者，拥有数十年的科研、教学和产业开发经验，并取得了国内领先的科研成果，创作态度严谨，从而保障了本套丛书的内容质量。

本丛书的编著和出版是近年来我国材料研究领域具有足够影响的一件大事。我们希望，本丛书的出版能对我国新材料技术和产业发展产生较大的助推作用，也热切希望广大材料科技人员、产业精英、决策机构积极投身到发展我国新材料研发的行列中来，为推动我国新材料产业又好又快的发展做出更大贡献！

中国材料研究学会名誉理事长

中国工程院院士



2016年6月

前 言

“中国战略性新兴产业——新材料”丛书是中国材料研究学会组织编写的,被新闻出版广电总局批准为“十二五”国家重点出版物出版规划项目并获 2016 年度国家出版基金资助。

根据国务院《关于加快培育和发展战略性新兴产业的决定》,新材料被列为我国战略性新兴产业之一。本丛书定位为:从战略性新兴产业的高度,着重论述该类新材料在国民经济和国防建设重大工程和项目中的地位 and 作用、技术基础、最新研究成果、应用领域及发展前景。其特点在于体现一个“新”字,即在遵守国家有关保密规定的前提下论述当代新材料的最先进的工艺和最重要的性能。它代表当代全球新材料发展主流,对实现可持续发展具有重要的现实意义和深远的指导意义。丛书共 16 分册,涵盖了新型功能材料、高性能结构材料、高性能纤维复合材料等 16 种重点发展的材料。本分册为《高性能分离膜材料》。

膜分离技术是一类高效的分离技术,与传统的分离技术相比,膜分离具有效率高、能耗低、所需空间小、过程简单、易放大与自控、操作方便、不污染环境、便于与其他技术集成等突出优点。膜分离技术的核心是高性能分离膜材料。自 20 世纪 60 年代以来,分离膜材料与膜分离技术的研究得到了世界各国的高度重视,成为实现经济可持续发展战略的重要组成部分。尤其是在当今世界能源长期短缺、水资源日益匮乏、环境污染越发严重、人类健康叠遇挑战的情况下,高性能分离膜材料在新能源电池、清洁生产、气体分离、海水淡化、污水处理、饮用水净化、医疗健康等一系列领域得到了广泛的应用与长足发展。与此相对应,有关分离膜材料与膜分离技术的著作与书籍日益增多。笔者有幸十年前曾参与《高分子膜材料》(化学工业出版社)一书的编著,对微滤、超滤、气体分离等已得到广泛应用的高分子分离膜材料进行了较为全面的介绍,还着重阐述了高分子分离膜材料的一些共性问题及其研究进展,包括高分子分离膜材料制备的常用方法和技术、高分子分离膜材料制备过程中的多层次结构控制及其热力学与动力学研究、高分子分离膜材料的表面修饰与改性、膜分离传质过程与机理等。十年来,社会经济可持续发展的强大需求和科学技术自身的不断发展,使得分离膜材料和膜分离技术也日新月异。面向 21 世纪,一些传

统的分离膜材料实现了功能化与高性能化,一系列新的分离膜材料也逐步成为本领域关注的热点。本书旨在重新梳理高性能分离膜材料制备与结构调控的基础上,重点论述正渗透与反渗透膜、纳滤膜、渗透汽化膜、仿生修饰膜、均孔膜、油水分离膜、锂离子电池隔膜及燃料电池膜等一系列仍在不断发展中的分离膜材料,论述它们的基本原理、制备方法、结构与性能的关系及应用现状等,并展望其未来发展前景。本书适合作为从事膜科学与技术的研究人员和工程技术人员参考。

本书第1章由朱利平、徐志康编著,第2章由吴青芸、徐志康编著,第3章由胡梦欣、杨浩程、徐志康编著,第4章由欧洋、万灵书、徐志康编著,第5章由安全福编著,第6章由杨浩程、徐志康编著,第7章由计艳丽、安全福、徐志康编著,第8章由张宏、朱宝库编著,第9章由张宏伟、朱宝库编著。全书由徐志康、万灵书、朱利平统稿定稿。

在本书编著过程中,得到了国家自然科学基金委(50933006)和浙江省自然科学基金委(LZ15E030001)的大力支持,“浙江省吸附分离材料与应用技术重点实验室”和“膜与水处理技术教育部工程研究中心”的研究生对本书的完成做了大量的工作,在此一并表示感谢!

编著者
2017年5月

目 录

第 1 章 高性能膜材料制备与结构调控	1
1.1 膜的概念及分类	1
1.1.1 膜的概念	1
1.1.2 膜的分类	1
1.2 膜用聚合物	2
1.2.1 膜用聚合物种类	2
1.2.2 膜用聚合物的选择	3
1.3 聚合物膜材料的制备方法	3
1.3.1 非溶剂致相分离法(NIPS 法)	4
1.3.2 热致相分离法(TIPS 法)	7
1.3.3 自组装-相转化复合法(SNIPS 法)	10
1.3.4 其他相转化制膜方法	13
1.3.5 其他制膜方法	13
1.4 高分子膜材料的改性	16
1.4.1 两亲聚合物共混改性方法	16
1.4.2 两亲聚合物共混与表面反应相结合改性方法	19
1.4.3 中空纤维膜增强改性方法	22
1.5 膜材料制备与结构调控发展现状及趋势	24
参考文献	24
第 2 章 正/反渗透膜	29
2.1 正/反渗透的基本原理	29
2.1.1 渗透现象	29
2.1.2 反渗过程	31
2.1.3 正渗过程	32
2.2 正/反渗透膜材料与膜形态	35
2.2.1 膜材料	35
2.2.2 膜形态	40
2.3 正/反渗透膜的性能优化	45
2.3.1 浓差极化现象	46

2.3.2	浓差极化的控制与膜设计	51
2.3.3	膜污染现象	53
2.3.4	抗污染正/反渗透膜	54
2.4	正/反渗透膜的应用	60
2.4.1	海水淡化	60
2.4.2	污水处理	61
2.4.3	盐差发电	61
2.5	正/反渗透膜发展趋势	62
	参考文献	63
第3章	仿生修饰膜	70
3.1	糖基化膜材料	70
3.1.1	糖基化方法	71
3.1.2	糖基化膜材料的应用	81
3.1.3	糖基化膜材料的发展前景	92
3.2	多巴胺仿生修饰膜	93
3.2.1	多巴胺氧化-组装行为及其黏附机理	93
3.2.2	聚合物膜材料的多巴胺表面沉积改性	96
3.2.3	基于多巴胺涂层的二次功能化修饰	99
3.2.4	未来展望	101
3.3	仿生矿化膜	102
3.3.1	仿生矿化的概念与原理	102
3.3.2	仿生矿化膜的类型	102
3.3.3	常见的仿生矿化膜	103
3.3.4	仿生矿化膜的优势与存在的问题	105
3.4	仿生修饰膜发展现状及趋势	106
	参考文献	107
第4章	均孔膜	119
4.1	概述	119
4.1.1	几种均孔膜的优劣势	119
4.1.2	均孔膜的制备	119
4.2	径迹蚀刻膜	121
4.2.1	径迹蚀刻过程及孔形貌调控	121
4.2.2	纳米孔道的改性及其应用	125
4.3	光刻技术	127
4.3.1	传统光刻技术	127

4.3.2 软刻技术	128
4.4 呼吸图法	130
4.4.1 呼吸图法简介	130
4.4.2 冰面制备贯通型蜂窝膜	132
4.4.3 其他制备方法	134
4.5 牺牲模板法	134
4.5.1 胶体晶体法	135
4.5.2 乳液模板法	137
4.5.3 生物模板法	138
4.6 自组装膜	140
4.6.1 嵌段共聚物微相分离	140
4.6.2 粒子、超分子及凝胶自组装	144
4.7 碳纳米管和石墨烯膜	148
4.7.1 碳纳米管膜	149
4.7.2 石墨烯膜	152
4.8 均孔膜发展现状及趋势	157
参考文献	157
第5章 新型渗透汽化膜材料	177
5.1 渗透汽化原理及分离体系	177
5.1.1 渗透汽化原理	177
5.1.2 渗透汽化分离体系	179
5.2 渗透汽化分离膜材料的选择	179
5.2.1 一般原则	179
5.2.2 极性相似和溶剂化原则	180
5.2.3 溶度参数原则	180
5.2.4 亲水疏水原则	181
5.3 有机溶剂脱水膜材料	181
5.3.1 天然高分子类	181
5.3.2 合成高分子类	184
5.3.3 聚电解质络合物类	188
5.3.4 有机-无机杂化膜材料	197
5.4 水中脱除有机物膜材料	200
5.4.1 含硅聚合物	201
5.4.2 含氟类聚合物	204
5.4.3 其他类	205

5.5 有机物-有机物分离膜材料	206
5.5.1 含硅聚合物	206
5.5.2 聚酰胺和聚酰亚胺	206
5.5.3 聚氨酯	208
5.5.4 天然高分子	209
5.5.5 其他	209
参考文献	215
第6章 油水分离膜	231
6.1 含油废水与油水分离	231
6.2 膜法油水分离的基本原理	232
6.2.1 分离膜材料的表面浸润性	232
6.2.2 破乳现象	238
6.2.3 油水分离过程中的膜污染	241
6.2.4 油水分离膜的仿生设计	241
6.3 常见的油水分离膜	243
6.3.1 聚合物基分离膜	243
6.3.2 陶瓷膜	249
6.3.3 有机-无机复合膜	250
6.3.4 基于筛网结构的油水分离材料	251
6.3.5 非传统油水分离膜	253
6.4 特殊类型油水分离膜	256
6.4.1 催化功能油水分离膜	256
6.4.2 刺激响应型油水分离膜	257
6.4.3 双亲性油水分离膜	258
6.4.4 非对称浸润型油水分离膜	259
6.5 油水分离膜发展现状及趋势	259
参考文献	261
第7章 纳滤膜	266
7.1 概述	266
7.1.1 纳滤技术的发展	266
7.1.2 纳滤膜的特点及其分离机理	268
7.2 纳滤膜的种类及其制备方法	269
7.2.1 有机高分子纳滤膜	269
7.2.2 聚酰胺纳滤膜	273
7.2.3 纳米杂化纳滤膜	279

7.2.4	新型“离子对”结构聚电解质纳滤膜	285
7.2.5	新型有机高分子纳滤膜	291
7.2.6	新型无机纳滤膜	295
7.3	纳滤膜的应用	297
7.3.1	无机盐的分离	297
7.3.2	有机物和无机盐的分离	298
7.3.3	有机物的分离	299
7.4	纳滤膜发展现状及趋势	300
	参考文献	301
第 8 章	锂离子电池隔膜	318
8.1	二次电池与隔膜材料简介	318
8.2	锂离子电池工作原理及隔膜的作用	319
8.3	聚烯烃隔膜材料的制备	321
8.4	聚烯烃隔膜的改性	323
8.4.1	表面聚合物涂层改性	323
8.4.2	表面无机涂层改性	326
8.4.3	表面接枝改性	327
8.4.4	聚烯烃隔膜的共混改性	328
8.5	无纺布隔膜	330
8.6	聚合物电解质隔膜	334
8.6.1	全固态聚合物电解质隔膜	335
8.6.2	凝胶聚合物电解质隔膜	341
8.6.3	多孔型聚合物电解质隔膜	341
	参考文献	344
第 9 章	燃料电池膜	354
9.1	燃料电池简介	354
9.2	全氟质子交换膜及其改性	355
9.2.1	Nafion 的结构模型和质子传导机理	355
9.2.2	简单物理及化学处理的全氟质子交换膜	357
9.2.3	多孔材料增强的全氟质子交换膜	359
9.2.4	无机粒子掺杂的全氟质子交换膜	360
9.3	部分含氟质子交换膜	365
9.4	非氟质子交换膜	369
9.4.1	改性商品芳香聚合物膜	369
9.4.2	新型磺化芳香聚合物膜	370

9.4.3 聚膦腈基质子交换膜	374
9.4.4 聚苯并咪唑/磷酸掺杂膜	375
9.5 阴离子交换膜	376
参考文献	380

第1章 高性能膜材料制备与结构调控

膜技术被广泛应用于水处理、食品饮料纯化、制药工程、医疗过滤、空气净化、工业分离、锂电池/燃料电池隔膜等领域。膜材料是膜技术的核心,近代高分子科学的发展为膜技术提供了众多性能优良的制膜原料,目前绝大多数膜技术都基于有机高分子膜。膜材料的选择与制备不仅要考虑膜的渗透性、选择性、机械强度、抗污染性能等特征,还要考虑材料的可加工性、化学/热稳定性、制膜成本、环境友好程度等因素。近年来,以提高传统分离膜材料渗透性、选择性、抗污染、机械强度等性能为特征的高性能化,成为膜技术领域新的发展趋势。如何通过制膜原材料的设计和制膜方法的优化,对膜材料的多层次微结构进行调控,低成本地实现膜材料的高性能化,是膜技术进一步推广应用中亟待解决的关键问题之一。

1.1 膜的概念及分类

1.1.1 膜的概念

从宏观意义上来看,膜可以被定义为两相之间的一个不连续界面或区间,该区间三维量度中的一度的尺寸显著小于其余两度的尺寸。膜有两个明显的特征:其一,膜充当两相的界面,分别与两侧的流体相接触;其二,膜具有选择透过性,这是膜与膜过程的固有特性。当膜将两相分隔时,借助某种推动力[主要为浓度差(Δc)、压力差(Δp)、温度差(ΔT)或电位差(ΔE)等],其中一相的某种组分能够选择性地透过膜而进入另一相,从而实现膜对双组分或多组分体系的分离、纯化和富集等功能^[1]。膜分离过程示意图如图 1-1 所示。

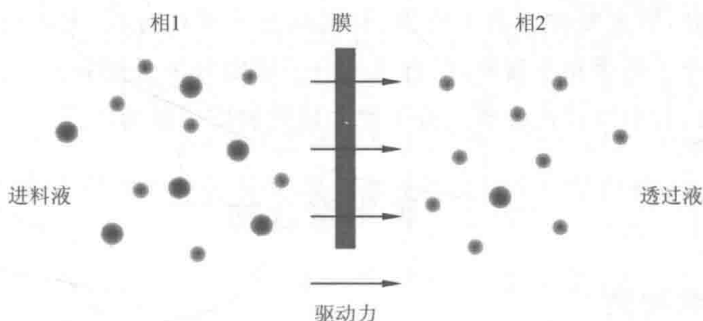


图 1-1 膜分离过程示意图

1.1.2 膜的分类

膜的种类繁多,形态结构与功能多样。膜的状态可为固相、液相甚至气相;膜可以是天然

存在的(天然膜)或合成的(合成膜);膜的结构可为均质或非均质结构;膜传递过程可为主动或被动传递;膜可以呈现电中性,也可呈荷电状态等。膜的分类方式有很多,主要有以下五种:

(1)按照被分离物质的状态分,膜可分为气体分离膜、液体分离膜、固体分离膜、固液分离膜、气液分离膜、气固分离膜等。

(2)按照材料的外形分,膜可分为平板膜、管式膜和中空纤维膜等。

(3)按照膜的形态结构分,膜可分为对称膜和非对称膜,其中对称膜包括柱状孔膜、多孔膜和致密膜,非对称膜主要为带有致密选择层的多孔膜或复合膜,对称膜和非对称膜的截面结构如图 1-2 所示。

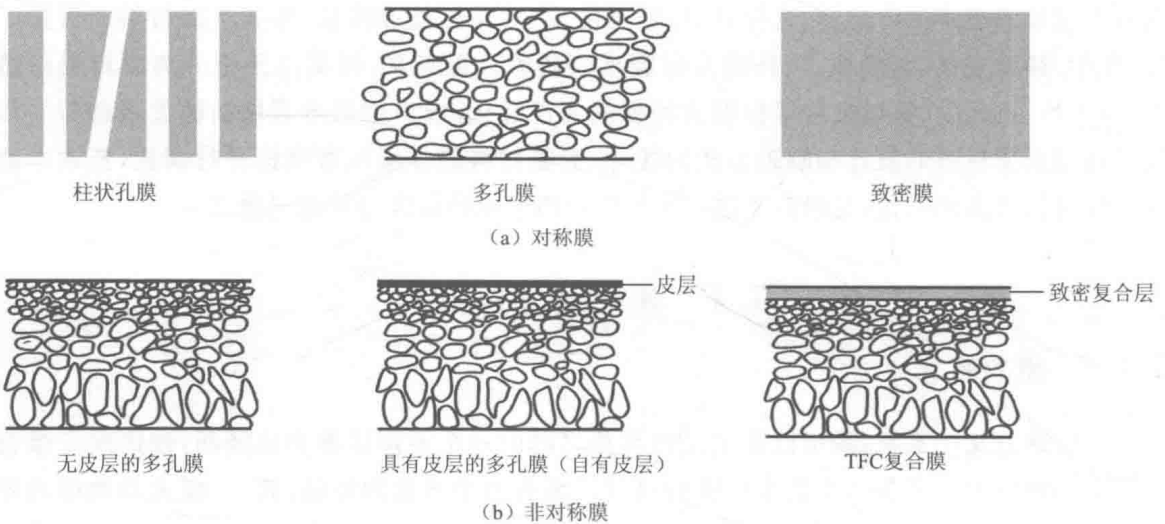


图 1-2 对称膜和非对称膜的截面结构示意图

(4)依照膜的分离原理和应用范畴分,膜可分为微滤膜、超滤膜、纳滤膜、反渗透膜、渗透汽化膜、电渗析膜、透析膜、电池隔膜等,这是目前最为普遍的分类方法。

(5)按照膜材料分,膜主要被分为无机膜、有机高分子膜和有机-无机杂化复合膜。无机膜主要包括陶瓷膜、分子筛膜和金属膜;而有机高分子膜则分为天然高分子膜、改性天然高分子膜和合成高分子膜,其中以有机合成高分子膜的研究和应用最为广泛。

1.2 膜用聚合物

1.2.1 膜用聚合物种类

在膜用聚合物材料中,制膜聚合物的性质直接影响膜的物化稳定性和渗透分离性能,不同膜分离过程对膜材料有不同的要求。例如,反渗透膜材料应该是亲水的;气体分离膜的通量与聚合物膜材料的自由体积和内聚能的比值有直接关系;膜蒸馏要求膜材料是疏水性好的;超滤过程中膜的污染取决于膜材料与被分离介质之间的相互作用;血液透析膜应该具有良好