

文章编号: 1007-8827(2011)05-0321-07

基于碳纳米管的纳滤膜研究进展

赵斌, 张磊, 王现英, 杨俊和, 唐志红,
杨光智, 邱汉迅, 何星

(上海理工大学材料科学与工程学院, 上海 200093)

摘要: 碳纳米管具有原子级光滑的内表面及纳米尺寸的孔道结构,应用于纳滤膜有望获得极高的输运速率和选择性。在综合分析几种典型碳纳米管纳滤膜(巴基纸纳滤膜、无序碳纳米管/聚合物混合滤膜和垂直排列碳纳米管复合滤膜)的制备、过滤性能及优缺点的基础上,提出垂直排列碳纳米管复合滤膜有利于充分发挥碳纳米管自身的优势,代表了该领域未来的发展方向。

关键词: 碳纳米管;垂直排列;纳滤膜;制备

中图分类号: TB 383

文献标识码: A

1 前言

纳滤膜通常是指透过物尺寸小于 10 nm 的滤膜,介于反渗透膜和超滤膜之间。其应用范围包括饮用水生产、废水处理、气体分离、药物分离、食品加工、病毒过滤等,涉及能源、资源、生物医药、环境治理等多个领域,主要通过溶解-扩散或者电效应来达到选择性输运的目的^[1]。目前常用的纳滤膜多为聚乙烯醇、醋酸纤维素等聚合物复合膜,这些聚合物滤膜不仅化学和机械稳定性差,使用温度范围窄,而且渗透率低,选择性不佳,从而限制了纳滤膜的广泛应用^[2]。因此,进一步开发新型的、具有高选择性和渗透率的纳滤膜,对于降低成本、提高能源利用率等都有十分重要的意义。

当滤膜孔道尺寸小到纳米范围时,流体在其中的输运行为已不能用传统的流体力学模型进行描述。理论和实验研究表明,流体在纳米孔道中的流动速度比预想的要高得多^[3]。纳米尺度的中空管状碳纳米结构,为研究纳米孔道中流体的流动行为提供了理想的实验平台。碳纳米管是由碳原子构成的石墨片卷曲而成的一维中空管状结构,这种结构上的特殊性和独特的物理化学性能,使得碳纳米管自从发现以来就备受关注。然而,过去的大多数研究主要集中在碳纳米管的电学、光学和机械性能研

究上,而碳纳米管在分子输运方面的应用则是近几年刚刚兴起的一个热点。

碳纳米管的憎水性及原子级光滑的内表面,可大大减小流体通过时的吸附力及摩擦力^[4]。实验研究证实,水分子在碳纳米管内孔的输运速度与在水孔蛋白生物膜通道中相当^[5]。分子动力学模拟结果表明,流体在碳纳米管中的传输为“受约”传输,这种约束可使流体自由能降低高达 40%,从而使流体在碳纳米管内径中的传输速度提高 $10^4 \sim 10^6$ 倍^[6]。另外,碳纳米管直径可以通过化学气相沉积(CVD)生长中催化剂颗粒尺寸的控制,在纳米尺度内连续调节^[7];且碳纳米管还具有良好的机械性能、化学稳定性、高长径比和高的比表面积。所有这些特征,使得碳纳米管在纳滤膜应用方面具有独一无二的优势,因此引起了人们的极大兴趣。

新型的、基于碳纳米管的纳滤膜,除具备极快的传输性能外,还可通过化学改性获得极高的化学选择性^[8-9],从而可望在生物医药、军事、及食品工业领域获得应用,实现微生物、纳米颗粒或生物大分子的分离等。

到目前为止,利用碳纳米管制备纳滤膜结构的研究主要集中在两方面:一种是基于无序碳纳米管的纳滤膜,如巴基纸滤膜和无序碳纳米管/聚合物混

收稿日期:2011-07-09; 修回日期:2011-10-02

基金项目:国家自然科学基金(51072118,50730003,50901086,50973063),国家重点基础研究发展计划(2010CB234609),上海市青年科技启明星计划(10QA1405000),上海市曙光计划(09SG46),上海市科委资助项目(10231201103),上海高校选拔培养优秀青年教师科研专项基金(slg10032),宁波市自然科学基金(2009A610008)。

通讯作者:杨俊和,教授,博导。E-mail: jhyang@usst.edu.cn

作者简介:赵斌(1975-)男,山西霍州人,博士,教授,主要从事碳纳米管阵列制备及应用研究。

Tel: +86-21-55271686, E-mail: zhaobin@usst.edu.cn

合滤膜;另外一种是基于垂直排列碳纳米管的纳滤膜。这两种滤膜的不同之处主要在于碳纳米管的排列方式。在无序碳纳米管纳滤膜中,碳纳米管以无序的方式混乱排列形成密排的网孔式空间结构,以碳纳米管之间的间隙为过滤通道;或是将碳纳米管混入聚合物滤膜中,以开孔碳纳米管为过滤通道。而在垂直排列碳纳米管的纳滤膜中,垂直于基片定向生长的碳纳米管成为基础架构,管间隙填充有聚合物或陶瓷基体材料,碳纳米管内孔则形成过滤通道。本文将围绕这两种类型的纳滤膜结构,述评几种典型滤膜的制备方法及其优缺点。

2 巴基纸纳滤膜

巴基纸(Bucky-paper),又称为碳纳米管纸,是

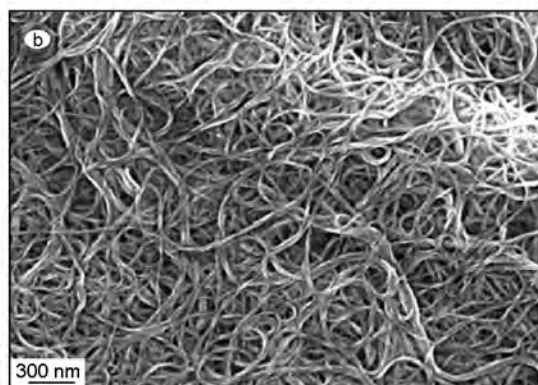
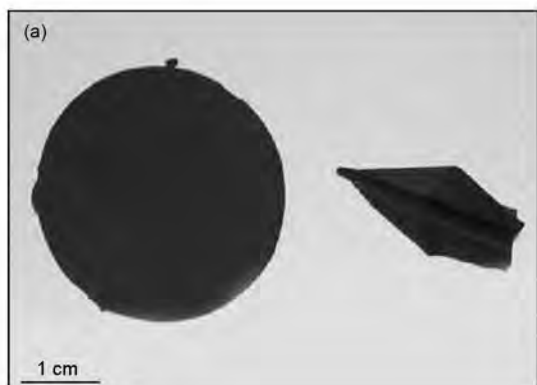


图 1 抽滤法制备的巴基纸纳滤膜的 SEM 照片^[10]

Fig. 1 SEM images of buckypaper membrane prepared by filtration^[10]

控制巴基纸的孔结构,是实现巴基纸滤膜实际应用的首要条件。Smajda 等^[17]发现,多壁碳纳米管巴基纸的孔径与溶剂类型、溶液浓度和超声处理时间无关。通过球磨处理改变碳纳米管长度,可以实现巴基纸孔隙率和孔径的有效调控^[13]。而利用水力针刺法则可实现不同厚度和形貌巴基纸滤膜的可控制备^[18]。

Cooper 等^[19]最早研究了巴基纸滤膜的气体渗透性能。他们首先将强酸纯化处理后的碳纳米管分散于重蒸馏水溶液中,然后使用硝酸纤维素滤膜过滤,干燥后制得巴基纸纳滤膜。进而研究了纳滤膜对 O₂、N₂ 和 Ar 的渗透率,发现气体扩散行为并不遵循典型的输运模型;气体通过巴基纸滤膜的渗透速率随压力的升高而快速增大。随后,Viswanathan 等^[20]研究了多壁碳纳米管(MWCNT)巴基纸滤膜对空气中超细微粒的过滤效果。他们发现,覆盖有巴基纸滤膜的纤维素过滤器,对空气中超细微粒

碳纳米管在范德华力的作用下相互缠绕形成的一种自支持薄膜^[10]。巴基纸的常规制备方法有抽滤法、旋涂法和滚压法,其中抽滤法应用最为广泛^[11]。到目前为止,人们已成功制备出由不同类型碳纳米管所形成的巴基纸^[10,12-13],并对巴基纸的力学、电学和热学性能进行了广泛研究^[14-16]。

图 1(b)所示为抽滤法所制备碳纳米管纸的扫描电子显微镜(SEM)照片,可以看出碳纳米管排列混乱,并相互缠绕在一起。利用碳纳米管间的范德华力形成的巴基纸,不仅具有很高的机械强度,而且具有良好的韧性,制备出的纳米纸甚至可折叠成纸飞机,如图 1(a)所示。

(50 nm ~ 500 nm)的过滤效率高于 99%,达到 HEPA 高效过滤膜的标准。Smajda 等^[17]测得 O₂、N₂、H₂ 等六种常规气体通过多壁碳纳米管巴基纸滤膜的有效扩散系数为 $3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \sim 12 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,并且与气体的动力学直径相关。近来,Brady-Esetvez 等^[21]证实单壁碳纳米管巴基纸滤膜可以有效去除大肠杆菌和 MS2 噬菌体病毒。另外,人们还利用巴基纸纳滤膜的导电性和高孔隙率,将其成功应用于低盐度水的电容性去离子装置中^[22]。

然而,巴基纸滤膜仅以碳纳米管间的孔隙为过滤通道,不能充分发挥碳纳米管的优点。此外,碳纳米管生长过程中往往会混入金属催化剂等杂质,所以在制备巴基纸滤膜前需要使用强酸进行纯化处理,而这一过程往往会对碳纳米管结构造成损伤;同时,纯化处理过程也会引起碳纳米管的化学改性,而使得碳纳米管的性质有所改变^[23-24]。另外,巴基纸滤膜还存在机械强度低、脆性高、难于从基板剥离等

缺点,从而使其应用领域受到很大限制。

3 无序碳纳米管/聚合物混合滤膜

除了巴基纸纳滤膜,通过向聚合物中添加随机取向的碳纳米管所制备出的碳纳米管/聚合物混合滤膜,是另外一种典型的无序碳纳米管纳滤膜。

聚合物滤膜在工业生产中已经得到广泛应用,但是其性能仍存在许多不足。如在气体分离方面,聚合物滤膜的渗透率和选择性平衡存在理论上限^[25]。而仅仅通过改变聚合物的化学结构很难提高滤膜的性能。因此,人们以前多采用添加沸石或者分子筛的方法对聚合物滤膜进行改进处理^[26-27]。

Marand 等^[28]最早将碳纳米管添加到聚合物中,以改善聚合物滤膜的性能。他们首先将聚酰亚胺硅氧烷溶于四氢呋喃(THF),然后将纯化处理后的单壁碳纳米管以不同比例加入,混合均匀后经缓慢干燥,从而获得聚合物混合滤膜。测量结果表明, O_2 、 N_2 和 CH_4 的扩散系数随着聚合物中开口碳纳米管加入量的增多而增大,说明碳纳米管的添加可以有效提高聚合物滤膜的渗透速率。随后,他们又将烷基胺功能化的单壁碳纳米管(SWCNTs)以不同比例加入聚砜(PSF),从而制备出了碳纳米管分散均匀的PSF混合滤膜,如图2所示。他们进而研究了He、 O_2 、 N_2 、 CH_4 等气体通过滤膜的渗透率,发现所有气体的扩散系数都随着碳纳米管的加入而增高,说明混合滤膜中存在具有高扩散率的碳纳米管通道^[29]。

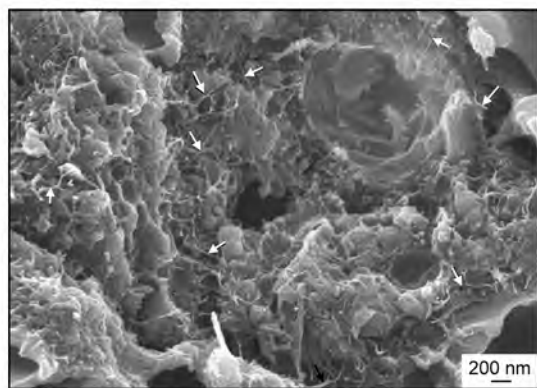


图2 单壁碳纳米管(质量分数10%)/聚砜混合滤膜的截面SEM照片,箭头指向表示聚合物基体中的单壁碳纳米管^[28]

Fig. 2 Cross-sectional SEM images of 10% mass fraction SWCNT/PSF mixed membranes.

Arrow indicates SWNTs in polymer matrix^[28]

Cong 等^[30]将碳纳米管加入溴化聚“2,6-二苯

基-1,4-苯醚”制得聚合物混合滤膜;研究发现,单壁与多壁碳纳米管的加入均可有效提高 CO_2 气体的渗透速率,但对 CO_2/N_2 的选择性影响不大。随后,Weng 等^[31]将强酸处理后的多壁碳纳米管置入质量分数15%的聚酰亚胺(PBNPI)溶液中,搅拌混合均匀后涂抹在玻璃表面制得混合滤膜;他们发现含质量分数15%碳纳米管的滤膜对 H_2/CH_4 气体具有良好的选择性。Tseng 等^[32]将多壁碳纳米管与聚酰亚胺混合,并通过炭化制备出炭/碳纳米管混合滤膜。测量发现,该滤膜对 CO_2/N_2 的分离因子比纯碳滤膜提高了2~4个数量级。Ismail 等^[33]将功能化的多壁碳纳米管与聚酰亚胺(PI)混合,采用相转化法制备了碳纳米管/PI混合滤膜;发现与PI滤膜相比,碳纳米管/PI混合滤膜可获得极高的 CO_2/CH_4 气体选择性。

除了气体过滤和分离,Nechifor 等^[34]还尝试将碳纳米管/聚砜混合滤膜应用于血液透析,发现碳纳米管的添加可显著提高滤膜对 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 等重金属离子的截留率。

尽管无序碳纳米管/聚合物复合滤膜制备方法相对简单,但是该滤膜也存在一些明显的缺陷。由于碳纳米管在滤膜中呈无序排列,添加的大多数碳纳米管起不到过滤通道的作用,因而不能充分发挥碳纳米管内孔超高输运速率的优势。另外,碳纳米管在聚合物滤膜中的分散性问题,仍然是决定纳滤膜性能的一个主要因素。

4 垂直排列碳纳米管复合滤膜

垂直排列碳纳米管复合滤膜,是以垂直定向排列的碳纳米管为基础,通过填充碳纳米管间隙实现以碳纳米管内孔作为过滤通道的纳滤膜。与无序碳纳米管纳滤膜相比,该类型的纳滤膜有利于发挥碳纳米管在滤膜应用方面的优势,如高输运速率、高选择性以及直径可以在纳米尺度连续调节等。

图3所示为典型的垂直排列碳纳米管复合滤膜的制备过程示意图^[1]。首先,通过CVD方法在单晶硅片或石英片上生长垂直排列的碳纳米管阵列;然后以气密性材料填充碳纳米管间隙,从而形成连续的复合薄膜;最后,将薄膜从基片剥离,对碳纳米管两端开口从而获得纳滤膜。以上制备过程是一项非常有挑战性的工作。首先,在CVD生长中,需要通过生长条件的控制获得类似“竹林”但无“结节”的碳纳米管阵列结构;其次,在不破坏碳纳米管定向

排列的基础上填充管间的空隙,使流体只从其内孔通过;最后,将复合薄膜从基片剥离,通过一系列刻蚀和离子研磨工艺将封闭的碳纳米管顶端开孔,并去除金属催化剂颗粒,从而形成自支持的纳滤膜样品。

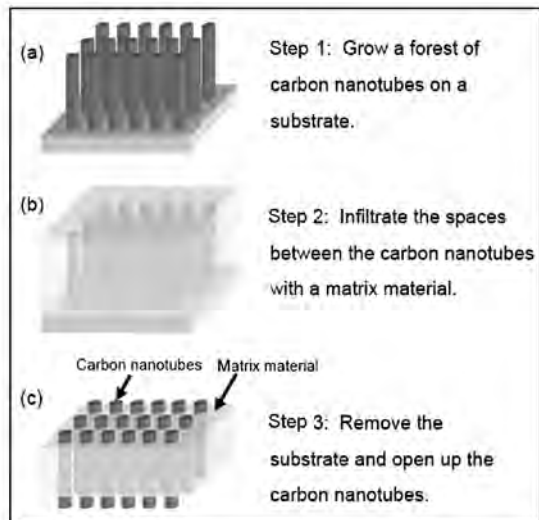


图 3 垂直排列碳纳米管复合滤膜的制备过程示意图^[1]

Fig. 3 Schematic showing fabrication approach of membranes based on vertically-aligned carbon nanotubes^[1]

正因为制备工艺难度大,因此尽管早在 1998 年人们就提出了垂直排列多壁碳纳米管阵列的生长方法^[35],但直到 2004 年 Hinds 等^[36]才首次以垂直排列的多壁碳纳米管为基础,制备出碳纳米管纳滤膜。他们采用旋涂法在多壁碳纳米管间隙填入质量分数 50% 的聚苯乙烯(PS)甲苯溶液,干燥后通过 HF 溶液浸泡将样品从基片剥离。随后,使用 H₂O 等离子体增强氧化法对碳纳米管进行刻蚀开孔,从而制备出垂直排列碳纳米管/PS 纳滤膜。图 4(a)为 CVD 法生长多壁碳纳米管阵列的 SEM 形貌照片,可以看出碳纳米管垂直于基片整齐排列。图 4(b)为从基片剥离后滤膜样品的截面形貌照片,显然,聚苯乙烯的填充使得碳纳米管的定向排列受到一定程度的影响,但基本上仍然保持与基片垂直。此外,他们还对滤膜进行了 N₂ 及盐离子的输运试验,从微观角度证实流体从碳纳米管内孔输送。紧接着,美国劳伦斯利弗莫国家实验室的 Bakajin 课题组^[37]采用低压 CVD 法,在多壁碳纳米管阵列间隙填充氮化硅,并通过反应离子刻蚀及其他多种复杂工艺,制备出无针孔的碳纳米管复合滤膜。随后,Hinds 等^[38]利用上述制备的多壁碳纳米管/PS 复合纳滤膜,进一步测量了水、乙醇和己烷等的输运性能。他们发现,与

传统流体力学的预测结果相比,分子通过垂直排列碳纳米管/PS 纳滤膜的输运速率高出 4-5 个数量级。垂直排列多壁碳纳米管滤膜的成功制备,虽然在理念和技术上都是一大突破,但是由于多壁碳纳米管的孔径较大,因此限制了对小分子的化学选择性。

2006 年, Bakajin 课题组^[39]又取得了具有里程碑的进展。他们以直径小于 2 nm 的双壁碳纳米管阵列为基础,通过 CVD 法填充氮化硅成功制备出小孔径的碳纳米管纳滤膜。实验证明,气体分子在该纳滤膜中的输运速度比传统努森(Knudsen)扩散模型预测的提高近 1 个数量级;水分子在该滤膜中的输运速度比连续流体力学模型预测值提高 3 个数量级。与聚碳酸酯滤膜相比,虽然该纳滤膜孔径尺寸小得多,但气体、液体在其内的渗透能力却提高了几个数量级。该研究的成功显示了垂直排列碳纳米管纳滤膜诱人的应用前景。

与 Hinds 等^[36]的填充方法相比,CVD 技术由于避免了液相溶液的使用,因此在填充过程中可以避免对碳纳米管定向排列的影响,从而实现更好的无针孔填充。然而, Bakajin 等^[39]使用的氮化硅材料具有极高的脆性,在后续加工和纳滤膜测试过程中容易开裂而引起滤膜的失效,因此有必要探索其他基体材料的气相填充技术。近来, Miserendino 等^[40]通过 CVD 法在多壁碳纳米管间隙填充聚对二甲苯,并通过 O₂ 等离子体刻蚀暴露碳纳米管制备了纳米电极,显示出 CVD 技术在碳纳米管阵列间隙填充聚合物材料的可能性。另外,聚对二甲苯材料本身具有良好的化学稳定性和生物相容性,且易实现狭小孔隙的无针孔填充,因此是一种非常有潜力的纳滤膜基体材料。

Marand 等^[41]于 2007 年提出一种新的制备垂直排列碳纳米管复合滤膜的工艺路线。他们首先将胺功能化的碳纳米管分散于 THF 溶液中,然后使用孔隙 0.2 μm 的聚四氟乙烯(PTFE)滤膜过滤该溶液,从而得到具有一定排列程度的碳纳米管;之后,采用旋涂法将稀的聚砜(PSF)溶液填入碳纳米管间隙从而获得复合滤膜。气体过滤测试结果表明,该方法制备的纳滤膜与基于 CVD 生长垂直排列碳纳米管的复合滤膜相比,具有同样的高气体输运性能。这一方法的优点在于工艺路线较为简单,容易实现大面积滤膜的制备;然而,该方法所制备的纳滤膜中,定向排列碳纳米管的排列程度和密度还有待提高,仍然需要后续研究加以改进。

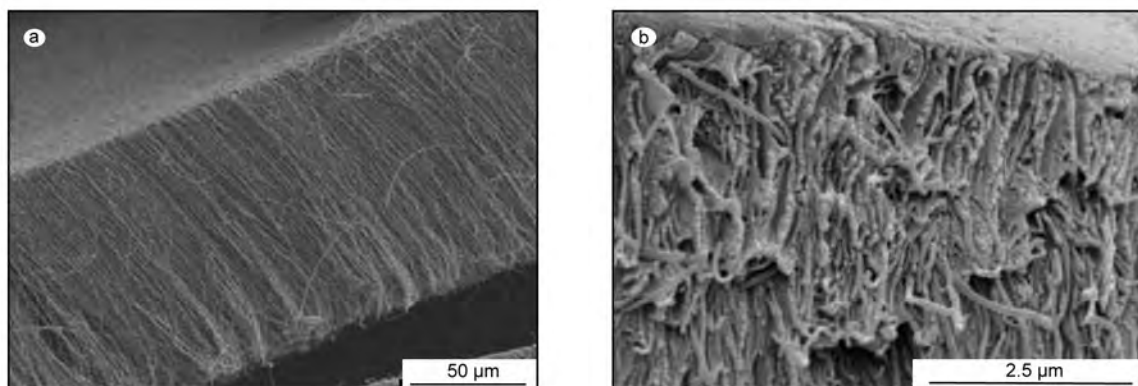


图4 SEM照片:(a)CVD法所制多壁碳纳米管阵列;(b)聚苯乙烯填充碳纳米管阵列后所得样品^[36]

Fig. 4 SEM images of (a) vertically-aligned carbon nanotube arrays grown by CVD; (b) carbon nanotube arrays filled by polystyrene^[36]

近来, Yu 等^[42]针对垂直排列碳纳米管/聚合物复合滤膜孔隙率低、渗透效率不高的缺点,提出以致密化的、垂直排列碳纳米管薄膜作为纳滤膜。他们先通过 CVD 法生长高度为几百微米的碳纳米管阵列,并从基片剥离获得自支持的薄膜;然后,利用正己烷溶液的表面张力拉近碳纳米管间的距离,从而获得致密化的碳纳米管阵列。测试结果表明,与垂直排列碳纳米管/聚合物复合滤膜相比, N₂ 在致密化的碳纳米管纳滤膜中的渗透率高出 4 个数量级,并且气体通过该滤膜的输运行为并不遵循努森扩散模型。致密化垂直碳纳米管滤膜的提出,为提高纳滤膜的渗透效率提供了新的思路。然而,由于流体同时从碳纳米管间隙和内孔通过,因此该类型滤膜在气体分子选择性方面有一定欠缺。另外, Yu 等所采用的碳纳米管致密化方法可控性不佳,所得滤膜样品的性能具有较大的不确定性,也需要进一步改进。

除了制备工艺,人们还尝试采用不同的方法改善垂直排列碳纳米管复合滤膜的选择性。Bakajin 等^[43]发现,碳纳米管滤膜孔道入口处的负电荷基团可实现水溶液中不同盐离子的选择性输运,在静电力的作用下负电荷基团对负离子的最大截留率高达 98%。Hinds 等^[44]将重金属离子嫁接到碳纳米管端部,然后通过纳滤膜施加偏压的方法实现了对溶液中阳离子的选择性过滤。另外,通过对碳纳米管滤膜施加电压,碳纳米管端部可从不带电和超疏水状态转变为带电和亲水状态^[45]。这种流体与碳纳米管物理化学作用的改性,使得可控排液和流速与流动方向的控制成为可能。通过碳纳米管端部功能化以及电荷状态的改变,提高碳纳米管复合膜的选择性,将为该类型纳滤膜在生物仿生、药物释放、水

处理、化学传感及其他领域的实际应用奠定基础。

5 结束语

碳纳米管的憎水性及原子级光滑的内表面,可以大大减小流体通过时的吸附力和摩擦力;另外,碳纳米管的孔径可以在纳米尺度连续调节,有利于实现纳滤膜孔径的精确控制。因此,以碳纳米管内孔为输运通道的纳滤膜,有望同时获得高渗透速率和高选择性。

在几种典型的碳纳米管纳滤膜中,基于无序碳纳米管的滤膜不能充分发挥碳纳米管的优势,因此具有较大的局限性。而基于垂直排列碳纳米管的纳滤膜,是以碳纳米管内孔作为主要输运通道,有利于充分发挥碳纳米管高输运速率的优点。

先填充垂直碳纳米管阵列间隙,再对碳纳米管两端刻蚀开孔的工艺,是目前制备垂直排列碳纳米管复合滤膜的主要技术路线。其中,采用 CVD 方法在碳纳米管间隙填充聚合物(如聚对二甲苯)的技术,不仅可以克服陶瓷基体材料高脆性的缺点,而且不会对碳纳米管的定向排列产生影响,是一种较理想的纳滤膜基体材料制备方法。另外,近年来还出现了采用过滤碳纳米管结合聚合物填充制备滤膜的技术路线,以及将致密化垂直碳纳米管阵列用作纳滤膜的技术思路。这些也是了碳纳米管纳滤膜制备技术的可能发展方向。而通过碳纳米管端部功能化及电荷状态改变进一步提高纳滤膜的选择性,则为碳纳米管复合纳滤膜的实际应用奠定了基础。

参考文献

- [1] Sears K, Dumeé L, Schutz J, et al. Recent developments in carbon nanotube membranes for water purification and gas separation

- [J]. *Materials*, 2010, 3: 127-149.
- [2] Freeman B D. Basis of permeability/selectivity trade-off relations in polymeric separation membranes [J]. *Macromolecules*, 1999, 32: 375-380.
- [3] Whitby M, Quirke N. Fluid flow in carbon nanotubes and nanopipes [J]. *Nature Nanotechnol*, 2007, 2: 87-94.
- [4] Lopez-Lorente A I, Simonet B M, Valcarcel M. The potential of carbon nanotube membranes for analytical separations [J]. *Anal Chem*, 2010, 82: 5399-5407.
- [5] Majumder M, Chopra N, Andrews R, et al. Nanoscale hydrodynamics - Enhanced flow in carbon nanotubes [J]. *Nature*, 2005, 438, 44-44.
- [6] Hummer J, Rasaiah J C, Noworyta J P. Water conduction through the hydrophobic channel of a carbon nanotube [J]. *Nature*, 2001, 414: 188-190.
- [7] Zhao B, Futaba D N, Yasuda S, et al. Exploring advantages of diverse carbon nanotube forests with tailored structures synthesized by supergrowth from engineered catalysts [J]. *ACS Nano*, 2009, 3: 108-114.
- [8] Majumder M, Chopra N, Hinds B J. Effect of tip functionalization on transport through vertically oriented carbon nanotube membranes [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 9062-9070.
- [9] Nednour P, Chopra N, Gavalas V, et al. Reversible biochemical switching of ionic transport through aligned carbon nanotube membranes [J]. *Chem Mater*, 2005, 17: 3595-3599.
- [10] Endo M, Muramatsu H, Hayashi T, et al. Buckypaper from coaxial nanotubes [J]. *Nature*, 2005, 433: 476-476.
- [11] 崔同湘, 吕瑞涛, 黄正宏, 等. 碳纳米管纸的制备研究进展 [J]. *材料导报*, 2010, 24: 13-17.
(CUI Tong-xiang, LU Rui-tao, HUANG Zheng-hong, et al. Research Progress in Preparation of Buckypaper [J]. *Materials Rev*, 2010, 24: 13-17.)
- [12] Kulesza S, Szroeder P, Patyk J K, et al. High-temperature electrical transport properties of buckypapers composed of doped single-walled carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2006, 44: 2178-2183.
- [13] Kukovec A, Smajda R, Konya Z, et al. Controlling the pore diameter distribution of multi-wall carbon nanotube buckypapers [J]. *Carbon*, 2007, 45: 1696-1698.
- [14] Zhang X, Sreekumar T V, Liu T, et al. Properties and structure of nitric acid oxidized single walled carbon nanotube films [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 16435-16440.
- [15] Xu G, Zhang Q, Zhou W, et al. The feasibility of producing MWCNT paper and strong MWCNT film from VACNT array [J]. *Appl Phys A: Mater Sci Process*, 2008, 92: 531-539.
- [16] Park J G, Li S, Fan X, et al. The high current-carrying capacity of various carbon nanotube-based buckypapers [J]. *Nanotechnology*, 2008, 19: 185710-1-185710-7.
- [17] Smajda R, Kukovec A, Konya Z, et al. Structure and gas permeability of multi-wall carbon nanotube buckypapers [J]. *Carbon*, 2007, 45: 1176-1184.
- [18] Zhang X. Hydroentangling: A novel approach to high-speed fabrication of carbon nanotube membranes [J]. *Adv Mater*, 2008, 20: 4140-4144.
- [19] Cooper S M, Chuang H F, Cinke M, et al. Gas permeability of a buckypaper membrane [J]. *Nano Lett*, 2003, 3: 189-192.
- [20] Viswanathan G, Kane D B, Lipowicz P J. High efficiency fine particulate filtration using carbon nanotube coatings [J]. *Adv Mater*, 2004, 16: 2045-2049.
- [21] Brady-Esetvez A S, Kang S, Elimelech M. A Single-walled-carbon-nanotube filter for removal of viral and bacterial pathogens [J]. *Small*, 2008, 4: 481-484.
- [22] Wang X, Li M, Chen R, et al. Electrosorption of ions from aqueous solutions with carbon nanotubes and nanofibers composite film electrodes [J]. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 053127-1-053127-3.
- [23] Xu Y Q, Peng H, Hauge R H, et al. Controlled multistep purification of single-walled carbon nanotubes [J]. *Nano Lett*, 2005, 5: 163-168.
- [24] Ziegler K J, Gu Z, Peng H, et al. Controlled oxidative cutting of single-walled carbon nanotubes [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 1541-1547.
- [25] Koros W J, Mahajan R. Factors controlling successful formation of mixed-matrix gas separation materials [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2000, 39: 2692-2696.
- [26] Tantekin-Ersolmaz S B, Atalay-Oral C, Tather M, et al. Effect of zeolite particle size on the performance of polymer-zeolite mixed matrix membranes [J]. *J Membr Sci*, 2000, 175: 285-288.
- [27] Das M, Perry J D, Koros W J. Gas-transport-property performance of hybrid carbon molecular sieve-polymer materials [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 9310-9321.
- [28] Kim S, Pechar T W, Marand E. Poly(imide siloxane) and carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation [J]. *Desalination*, 2006, 192: 330-339.
- [29] Kim S, Chen L, Johnson J K, et al. Polysulfone and functionalized carbon nanotube mixed matrix membranes for gas separation: Theory and experiment [J]. *J Membr Sci*, 2007, 294: 147-158.
- [30] Cong H L, Zhang J M, Radosz M, et al. Carbon nanotube composite membranes of brominated poly(2,6-diphenyl-1,4-phenylene oxide) for gas separation [J]. *J Membr Sci*, 2007, 294: 178-185.
- [31] Weng T H, Tseng H H, Wey M Y. Preparation and characterization of multi-walled carbon nanotube/PBNPI nanocomposite membrane for H₂/CH₄ separation [J]. *Int J Hydrog Energ*, 2009, 34: 8707-8715.
- [32] Tseng H H, Kumar I A, Weng T H, et al. Preparation and characterization of carbon molecular sieve membranes for gas separation—the effect of incorporated multi-wall carbon nanotubes [J]. *Desalination*, 2009, 240: 40-45.
- [33] Sanip S M, Ismail A F, Goh P S, et al. Gas separation properties of functionalized carbon nanotubes mixed matrix membranes [J]. *Sep Purif Technol*, 2011, 78: 208-213.

- [34] Nechifor G, Voicu S I, Nechifor A C, et al. Nanostructured hybrid membrane polysulfone-carbon nanotubes for hemodialysis [J]. *Desalination*, 2009, 241: 342-348.
- [35] Ren Z F, Huang Z P, Wu J W, et al. Synthesis of large arrays of well-aligned carbon nanotubes on glass [J]. *Science*, 1998, 282: 1105-1107.
- [36] Hinds B J, Chopra N, Rantell T, et al. Aligned multiwalled carbon nanotube membranes [J]. *Science*, 2004, 303: 62-65.
- [37] Holt J K, Noy A, Huser T, et al. Fabrication of a carbon nanotube-embedded silicon nitride membrane for studies of nanometer-scale mass transport [J]. *Nano letters*, 2004, 4: 2245-2250.
- [38] Majumder M, Chopra N, Andrews R, et al. Nanoscale hydrodynamics: enhanced flow in carbon nanotubes [J]. *Nature*, 2005, 438: 44-44.
- [39] Holt J K, Park H G, Wang Y M, et al. Fast mass transport through sub-2nm carbon nanotubes [J]. *Science*, 2006, 312: 1034-1037.
- [40] Miserendino S, Yoo J, Cassell A, et al. Electrochemical characterization of parylene-embedded carbon nanotube nanoelectrode arrays [J]. *Nanotechnology*, 2006, 17: S23-S28.
- [41] Kim S, Jinschek J R, Chen H B, et al. Scalable fabrication of carbon nanotube/polymer nanocomposite membranes for high flux gas transport [J]. *Nano Letters*, 2007, 7: 2806-2811.
- [42] Yu M, Funke H H, Falconer J L, et al. High density, vertically-aligned carbon nanotube membranes [J]. *Nano Lett*, 2009, 9: 225-229.
- [43] Fornasiero F, Park H G, Holt J K, et al. Ion exclusion by sub-2-nm carbon nanotube pores [J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2008, 105: 17250-17255.
- [44] Majumder M, Zhan X, Andrews R, et al. Voltage gated carbon nanotube membranes [J]. *Langmuir*, 2007, 23: 8624-8631.
- [45] Wang Z, Ci L, Chen L, et al. Polarity-dependent electrochemically controlled transport of water through carbon nanotube membranes [J]. *Nano Letters*, 2007, 7: 697-702.

Research progress in nanofiltration membrane based on carbon nanotubes

ZHAO Bin, ZHANG Lei, WANG Xian-ying, YANG Jun-he, TANG Zhi-hong,
YANG Guang-zhi, QIU Han-xun, HE Xing

(School of Materials Science and Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) possess atomically smooth inner surface and nanoscale pores, which lead to extremely high permeability and selectivity as nanofiltration membranes. In this review, preparation methods, permeation properties, merits and limitations of several typical membranes based on CNTs are introduced, such as buckypaper membranes, random distributed CNT/polymer composite membranes, and vertically-aligned CNT/polymer composite membranes. It is suggested that nanofiltration membranes based on vertically-aligned CNTs may be promising since they could make a full use of the characteristics of CNTs.

Key words: Carbon nanotubes; Vertically-aligned; Nanofiltration membrane; Preparation

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (51072118, 50730003, 50901086, 50973063), the 973 program (2010CB234609), Shanghai Rising Star Program (10QA1405000), Shanghai Shuguang project (09SG46), Project of Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (10231201103), Science Foundation for the Excellent Youth Scholars of Shanghai Municipal Education Commission (slg10032), Ningbo Natural Science Foundation (2009A610008).

Corresponding author: YANG Jun-he, Professor. E-mail: jhyang@usst.edu.cn

Author introduction: ZHAO bin (1975-), male, Professor, engaged in growth and application of CNT arrays. E-mail: zhaobin@usst.edu.cn