

特约专栏

有机-无机杂化静电纺纳米纤维水净化膜

殷 星, 王 璇, 马洪洋

(北京化工大学材料科学与工程学院 有机-无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 当前, 工业制造过程中产生的含有有机污染物和有毒金属离子的工业废水对环境的污染越来越严重。而且金属离子和有机物在水中不能自发降解, 这对人类的生命健康构成巨大的威胁。与此同时, 针对水体净化和污染物去除的研究也已经取得了丰硕的成果。静电纺丝纳米纤维由于其可调控的纤维直径、高孔隙率以及高比表面积在水净化领域具有独特优势, 引起了广泛的研究兴趣。综述了有机-无机杂化静电纺丝纳米纤维膜材料近年来在污染物吸附、抗菌、光催化及超疏水等水净化领域的应用研究进展, 阐明了各种有机-无机杂化纳米纤维膜对污水净化的优势和效果等, 并对其在未来水净化方面的发展趋势进行了展望。

关键词: 有机-无机杂化; 静电纺丝; 纳米纤维; 吸附; 抗菌; 光催化; 超疏水

中图分类号: TQ340.64; TQ051.893 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2019)05-0457-07

Organic-Inorganic Hybrid Electrospun Nanofibrous Membranes for Water Purification

YIN Xing, WANG Xuan, MA Hongyang

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Contamination of water by organic pollutants, bacteria, and toxic metal ions generated from industrial processes is an urgent concern which must be addressed. These organic pollutants and metal ions cannot be digested, naturally. As a result, a great deal of research work in the removal of toxic pollutants from contaminated water has been carried out and some promising results have been achieved. Electrospun nanofibers, especially organic-inorganic hybrid nanofibers, have a unique advantage in water purification due to their adjustable fiber diameter, high porosity, high specific area, and high functionalizability, which raises researchers' extensive interests. Here, we review the progress of organic-inorganic hybrid nanofibrous membranes in terms of pollutant adsorption, bacterial removal, and photo-degradation for water purification. The advantages and efficiencies of various organic-inorganic hybrid nanofibrous membranes were demonstrated and elucidated, systematically. Future prospects in the developing trends of such membranes for wastewater treatment have been explored.

Key words: organic-inorganic hybrid; electrospun; nanofibers; adsorption; antibacterial; photocatalysis; superhydrophobicity

1 前 言

21 世纪, 由于人口的进一步增长以及环境污染的进一步恶化, 世界将面临日益严重的水资源缺乏问题^[1], 传统的水净化膜材料和技术已经不能满足需求。近年来,

随着人们对纳米材料的深入研究, 纳米纤维材料也越来越受到研究者们的重视, 成为目前纳米材料研究领域的热点之一, 同时也为水净化膜技术的发展提供了契机。纳米纤维严格意义上是指纤维直径小于 100 nm 的超细纤维。近几十年来, 静电纺丝由于制备过程简单、成本低、纺丝工艺可控, 成为有效制备纳米纤维材料的主要方法之一^[2]。静电纺丝纳米纤维膜的结构如图 1 所示, 它具有纤维直径小(0.1~1.0 μm)、孔隙率高($\geq 80\%$)、比表面积大、柔韧性好、纤维表面易于功能化、分离性能较好、可循环再生等优异性能^[3-5], 在水净化膜方面具有良好的应用。

收稿日期: 2018-10-07 修回日期: 2018-12-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51673011)

第一作者: 殷 星, 女, 1993 年生, 硕士研究生

通讯作者: 马洪洋, 男, 1975 年生, 教授, 博士生导师,

Email: mahy@mail.buct.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2019.05.06

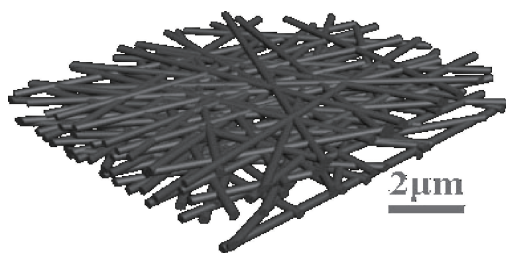
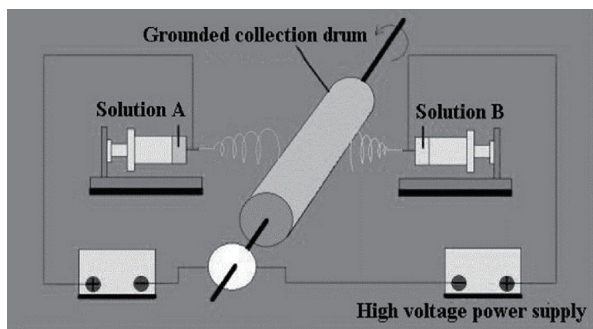


图 1 静电纺丝纳米纤维膜结构示意图

Fig. 1 Structural schematic diagram of electrospun nanofibrous membranes

基本的静电纺丝装置包括 3 个部分：高压电源、喷头以及接收装置，图 2 为双喷头静电纺丝装置示意图^[9]。静电纺丝技术就是将聚合物溶液自纺丝头喷出，通过在高压电场中拉伸、溶剂挥发，纺成具有纳米尺寸直径的纤维膜。然而，制备的纯聚合物材料的纳米纤维膜本身存在强度和韧性较差的特点，而且不具备功能化因子，这些因素大大限制了其应用范围^[6-8]。为了提高纳米纤维膜的性质，拓展聚合物纳米纤维膜的应用领域，研究者们尝试将不同的无机功能材料和聚合物进行复合杂化，制备出一种有机-无机杂化纳米纤维膜，使得这种杂化纳米纤维膜兼具有机聚合物良好的柔顺性、可塑性和无机材料良好的热稳定性、化学稳定性和高强度等，从而在很大程度上弥补了单一聚合物静电纺丝纳米纤维膜在结构和性能上的缺陷。到目前为止，很多研究者已经将无机纳米材料（如 Al_2O_3 、 Ag 、 TiO_2 、 SiO_2 、 GO ）等应用于静电纺丝中，成功制备出具有各种功能的有机-无机杂化纳米纤维。

图 2 双喷头静电纺丝装置示意图^[9]Fig. 2 Schematic diagram of a double-nozzle electrospinning device^[9]

通常，获得静电纺有机-无机杂化纳米纤维的方法可分为原位法和非原位法，但制备的一般步骤都是先制备出有机-无机杂化纳米材料的纺丝液，再通过静电纺丝技术制成纳米纤维。原位法和非原位法的不同在于，原位法是通过机械作用将无机纳米颗粒直接分散在聚合物溶液中，而非原位法中的无机纳米颗粒是通过化学、热、光等分解后才在聚合物基质内部形成^[10]。本文针对静电

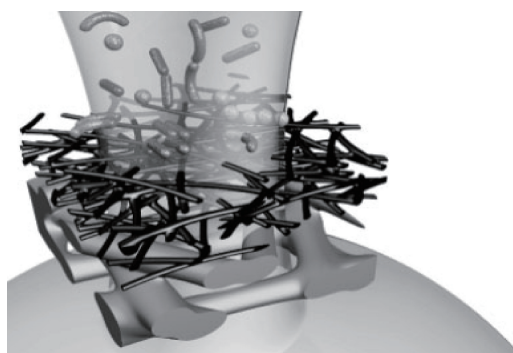
纺有机-无机杂化纳米纤维在水净化领域发挥的作用展开详细的阐述。

2 有机-无机杂化纳米纤维膜的水净化功能

2.1 吸附

水中有机和有毒污染物的增加，对环境 and 人类健康构成巨大威胁。水中污染物包括有机染料，如刚果红、亚甲基蓝、孔雀石绿等；重金属离子，如 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cr(III) 以及 Cr(VI) 等；微生物，如大肠杆菌、金黄色葡萄球菌等。近年来，针对以上污染物去除的水净化技术发展迅速^[11, 12]。

吸附被认为是最经济有效的水净化方法，与其它方法相比，吸附法的工艺简单、可操作性强，一般不会产生二次污染物。另外，吸附过程往往具有可逆性，因此，吸附剂可通过适当的解吸附过程以实现其循环使用的目的。纳米纤维对水中污染物的吸附主要分为物理吸附和化学吸附。其中，物理吸附主要是通过静电作用，将污染物吸附到纤维表面；而化学吸附主要是依靠纤维表面的功能基团对污染物产生螯合作用进行吸附。目前，已经研究了各种多孔材料作为吸附剂，如多孔碳^[13, 14]、中孔 SiO_2 ^[15, 16] 以及其它分层多孔材料^[17, 18]。如图 3 所示，Ma 等^[19]利用静电纺纳米纤维的高孔隙率、高水通量、高功能化的特性，将其与吸附剂进行纳米复合，在提高对大肠杆菌及病毒吸附效率的同时，节省能量消耗，使其更适用于吸附应用。更重要的是，相比传统的颗粒或粉末状吸附剂，膜吸附剂易回收，这不仅降低了吸附剂的损失，而且避免了二次污染^[20]。

图 3 静电纺纳米纤维膜吸附细菌及病毒示意图^[19]Fig. 3 Schematic diagram of electrospun nanofibrous membranes for adsorption of bacteria and viruses^[19]

研究人员由此设计了不同类型的静电纺纳米纤维，包括无机纳米纤维、有机纳米纤维和具有不同结构的有机-无机杂化纳米纤维。其中，有机-无机杂化纳米纤维吸附剂，结合了两组分的优点，可通过共混或后改性的方式将无机组分引入纳米纤维中^[21]。在大多数情况

下,有机组分只是作为载体,赋予吸附剂一定的机械强度,使它们满足实际应用的要求,而吸附效率则主要依靠的是无机组分。各种有机-无机杂化纳米纤维膜对水中污染物的吸附如表1所示^[22-37]。

表1 有机-无机杂化纳米纤维膜对水中污染物的吸附^[22-37]

Table 1 Adsorption of contaminants in water by organic-inorganic hybrid nanofibrous membranes^[22-37]

Adsorbents	Applications	Adsorption capacities (mg/g)	Ref.
Amine/Zn/PAN	Cr(VI)	23.3	[22]
Chitosan/MWCNT/Fe ₃ O ₄		360.1	[25]
Hal/Fe ₃ O ₄ /PEO/chitosan		67.0	[29]
Chitosan/PVA/zeolite		8.8	[32]
Chitosan/GO		310.4	[33]
b-PEI/PAN/Fe ₃ O ₄		684.9	[35]
PCL/clay	Cd(II)	26.6	[23]
PVA/clay		12.1	
PVA/zeolite		838.7	
PVA/GO		44.8	
PCL/clay	Pb(II)	29.7	[23]
PVA/clay		14.9	
PVA/silica		27.0	
Chitosan/GO		461.3	
PCL/clay	Cu(II)	22.8	[23]
PVA/clay		14.8	
PVA/ZnO		162.5	
Chitosan/GO		423.8	
PVA/GO	Cr(III)	32.6	[37]
PCL/clay		24.6	
PVA/clay	Ni(II)	15.6	[23]
PVA/zeolite		342.8	
FeO/PAN	U(VI)	94.4	[27]
Chitosan/PVA/zeolite		1.8	
PAA/silica	La(III)	232.6	[30]
	Eu(III)	268.8	
	Tb(III)	250.0	
Chitosan/PVA/zeolite	Fe(III)	6.1	[32]
Amine/Zn/PAN	Congo Red	25.7	[22]
FeO/PAN		52.1	
Chitosan/PVA/zeolite	Methyl Orange	153.0	[31]
PEO/PLLA/Fe ₃ O ₄	Malachite Green	1.7	[34]
PVA/SiO ₂	Basic Red 46	102.4	[36]
	Basic Blue 41	90.1	

众所周知,金属氧化物本身具有良好的物理、化学性质,并且表现出对阴、阳离子的高吸附性,因此,在制备有机-无机杂化纳米纤维吸附膜时,常使用金属氧化物作为无机组分来提高吸附性能^[38]。磁性的Fe₃O₄纳米粒子由于其优异的磁响应性、相对大的比表面积和易于改性的表面,被成功地应用于水溶液中的各种金属离子的吸附^[39-41]。Zheng等^[42]通过后改性制备了Fe₃O₄/聚丙烯杂化纳米纤维膜,用以除去水溶液中的四环素(典型的抗生素),并且有望在饮用水和废水处理中去除微生物。Li等^[29]通过静电纺丝法将埃洛石(Hal)纳米管和Fe₃O₄纳米颗粒固定在聚环氧乙烷/壳聚糖(PEO/chitosan)复合纳米纤维上,成功用于除去水溶液中的Cr(VI)、Cd(II)、Cu(II)、Pb(II)等重金属离子。Zhao等^[35]通过静电纺丝技术和一步水热反应设计制备了支化聚乙烯胺(b-PEI)官能化的Fe₃O₄/聚丙烯(PAN)杂化纳米纤维膜。实验结果表明,官能化的PAN不仅能充当无机Fe₃O₄颗粒的载体,而且还有助于提高吸附能力,使得b-PEI-Fe/PAN对Cr(VI)具有很高的吸附能力(>98%)和良好的再循环使用性能。

除上述Fe₃O₄纳米粒子以外,Fe₂O₃、Al₂O₃、TiO₂等金属氧化物都可以与聚合物杂化制备吸附膜,并用于水净化处理过程。

此外,一些非金属氧化物也同样具有此种吸附功能。如,Zhou等^[24]采用静电纺丝技术制备了脲基官能化的聚乙烯醇/二氧化硅(PVA/silica)杂化纳米纤维膜,然后使用Langmuir等温模型对Pb²⁺的吸附过程进行模拟,得到最大吸附量为27.0 mg/g,且经过5次再生循环实验,其仍能达到91.9%的吸附效率。Tan等^[37]将不同比例的氧化石墨烯(GO)悬浮液与亲水性聚乙烯醇(PVA)溶液充分混合得到纺丝溶液,经静电纺丝得到PVA/GO杂化纳米纤维膜,并研究了PVA/GO杂化纳米纤维膜对重金属离子Cu²⁺和Cd²⁺的吸附效果。结果表明,GO能均匀地分散在PVA中形成均匀的PVA/GO纳米纤维,并且能快速高效地去除水溶液中的Cu²⁺和Cd²⁺,循环使用8次仍能保持很高的吸附效率,即Cu²⁺为84.5%,Cd²⁺为86.2%。有研究^[23]证明粘土也是一种很好的去除金属离子的无机吸附剂。将聚合物与粘土充分混合、超声后,经静电纺丝获得聚合物/粘土杂化纳米纤维,该杂化纳米纤维可以成功吸附水溶液中的金属离子Cd²⁺、Cr³⁺、Cu²⁺以及Pb²⁺,吸附容量最高分别达到26.6、24.6、22.8和29.7 mg/g。

此外,氢氧化镁(Mg(OH)₂)溶胶也常用于去除重金属离子,例如Cu²⁺、Ni²⁺和Cr(III)等^[43]。研究表明,Mg(OH)₂也可去除水中的六价铬离子。然而,选择合适的纳米纤维膜作为Mg(OH)₂的载体至关重要。Jia等^[44]

将聚酰胺-6(PA-6)纳米纤维浸入 MgSO_4 水溶液中, 加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 40°C 水浴加热 $1\sim 5\text{ h}$, 最后在 60°C 的真空干燥箱中干燥 2 h , 得到一种“花状”结构的 PA-6/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 杂化纳米纤维膜。结果显示该杂化纳米纤维膜不仅具有较高的比表面积, 而且对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 表现出优异的吸附性能, 其吸附能力最高可达 296.4 mg/g , 并且具有稳定的回收率。

2.2 抗菌作用

水源微生物污染是威胁人类身体健康的主要因素之一。每年都有成百上千万的人因为饮用受污染又未净化的水而生病甚至死亡。目前对水消毒的方法主要有: 氯消毒、二氧化氯消毒、臭氧消毒和紫外线消毒等, 这些消毒方法往往会产生消毒副产物, 在某种程度上也会对人体健康产生影响。因此, 采用新型的抗菌材料并将其应用于水净化过程中是非常有必要的。

纳米银是最常使用也是最早研究的抗菌剂。在使用抗菌膜材料的过程中, 由于微生物的细胞膜常带有负电荷, 从银纳米颗粒表面释放的 Ag^+ 能依靠库仑引力牢固地吸附在细菌细胞膜上, 然后与蛋白质结合改变细菌膜壁结构, 最终将细菌杀死^[45]。由于纳米银具有较大的比表面积, 在膜中可以持续地提供 Ag^+ , 抑制细菌生长, 从而达到杀菌的效果^[46]。

Zhang 等^[47]首先在液相中合成银纳米颗粒 (AgNPs), 然后将其均匀地分散在 PVA 溶液中, 室温下电纺混合溶液后, 得到 AgNPs/PVA 杂化纳米纤维膜。在紫外光的照射下, 发现纯的 PVA 纳米纤维膜对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌没有抗菌性; 而随着纳米纤维膜中 AgNPs 含量的增加, 抗菌性却显著提高。这主要是因为 AgNPs/PVA 杂化膜浸入水溶液后, 会逐步释放出 Ag^+ 或 AgNPs , 从而杀死微生物^[48]。Shalaby 等^[49]将 AgNO_3 与 PAN 溶液混合, 然后通过静电纺丝技术得到了纤维直径约为 170 nm 的 AgNPs/PAN 杂化纳米纤维膜。在抗菌实验中, AgNPs/PAN 杂化膜对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌具有相似的抗菌效果, 并且这种抗菌效果在紫外光照射的条件下得以加强。

Zn^{2+} 也是众所周知的抗菌剂与抗氧化剂。它通常通过附着在细菌细胞上, 然后穿透细菌细胞膜, 破坏细胞, 损伤 DNA、抑制蛋白质, 从而使细菌细胞死亡^[50]。Chauhan 等^[22]将 ZnSO_4 与 PAN 溶液混合后, 加入硫酸胍盐, 制得胺基功能化的 Zn/PAN , 静电纺这种混合溶液制备出 Zn/PAN 杂化纳米纤维膜。通过研究其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌性, 发现与 PAN 相比, 功能化的 Zn/PAN 杂化纳米纤维膜具有更优异的抗菌活性。这主要是因为 Zn^{2+} 与基团胺的存在: Zn^{2+} 是一种强抗菌剂和抗氧化剂, 可造成细胞破坏, 从而将细菌细胞杀死;

胺官能团也具有一定的抗菌活性^[51]。因此, 制备的 Zn/PAN 杂化纳米纤维膜能有效地用于水净化过程以去除生物污染。

2.3 光催化

工业废水常含有大量含苯环、偶氮类等有毒污染物, 这些污染物不仅难以生物降解, 而且严重危害人类身体健康。纳米结构的半导体金属氧化物, 如 TiO_2 、 ZnO 等, 在紫外光照射下简单激活, 就能降解不同种的有机污染物。至此, 光催化技术作为一种新的净化水技术受到广泛关注^[52]。但在光催化剂的实际使用中, 特别是在水处理的应用中, 大多使用的是催化剂的悬浮体系, 这种方法虽然操作简单、光降解效率高, 但是纳米级光催化剂颗粒极为细小, 分散在降解液中难以分离和回收, 还会造成二次污染, 这些问题限制了光催化产业的发展。而负载型催化剂可以很好地解决分离回收的问题。将光催化剂固定在载体上, 不仅可以防止催化剂的流失、提高催化效率, 还便于分离和回收。其中, 光催化纳米纤维由于其比表面积和孔隙率相对较高, 因此具有更高的催化活性和分离回收率, 备受研究者们的青睐。

TiO_2 是一种最常用的催化活性高、成本低、无毒、化学性质稳定的光催化材料, 能将有机物完全转化成 CO_2 、 H_2O 等无机小分子。1976 年, 首次有文献^[53]报道了将光催化技术应用在水环境处理方面。与其它负载 TiO_2 的方法如溶胶-凝胶法、气相沉积法、液相沉积法相比, 静电纺丝制备催化剂载体方法简单、易于操作、成本低, 所制备的纤维具有高孔隙率、大比表面积等特点, 能够有效地增大与反应物的接触面积, 利于光催化反应的进行。将柔性的 PVA 与光催化剂 TiO_2 混合, 可以制备出 PVA/TiO_2 杂化纳米纤维膜^[54]。实验结果表明, TiO_2 纳米粒子能很好地分散在 PVA 纳米纤维中, 在降解甲基橙的实验中表现出很好的光催化性能。Zhang 等^[55]采用静电纺丝技术和溶剂热处理的方法成功制备了 2,9,16,23-四硝基酞菁锌 (TNZnPc)/ TiO_2 有机-无机杂化纳米纤维膜。研究表明, 在可见光照射下, 相比纯的 TiO_2 纳米纤维, $\text{TNZnPc}/\text{TiO}_2$ 杂化纳米纤维膜催化降解罗丹明 (RDB) 的效率更高, 100 min 内就可以达到 89% 。

纳米 ZnO 也是一种很好的 n 型半导体光催化剂, 带隙宽、激发能高, 被广泛应用于变阻器、传感器及光催化等领域。将不同比例的 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 加入到聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 溶液中搅拌均匀得到一种绿黄色透明混合溶液, 然后电纺, 最后高温煅烧 3 h 得到一种 $\text{NiO}/\text{ZnO}/\text{PVP}$ 杂化纳米纤维^[56]。在测试杂化膜光催化性能的实验中发现, 在最优条件——照射时间 180 min 、pH 值 7.0 、光催化剂用量 1000 mg/L 、RDB 和

亚甲基蓝(MB)溶液的初始浓度为 3.0 mg/L 时, RDB 和 MB 光催化降解率分别为 99.4% 和 98.4%。

2.4 超疏水

在过去 60 年, 反渗透膜脱盐是海水淡化的主要技术^[57, 58], 但其耗能较大、污染物浓缩富集、易结垢、膜易堵塞。膜蒸馏(MD)是另一种高效盐-水分离技术, 它以超疏水的微孔膜作为分离介质, 膜两侧的蒸汽压差为驱动力。膜材料的超疏水性能阻止液体进入膜孔, 允许盐水中的水分以蒸汽的形式扩散通过膜孔, 从而实现二者的分离。Wang 课题组^[59]制备了一种超疏水的 SiO₂/PVDF 杂化纳米纤维膜。将含不同尺寸 SiO₂(40, 167 及 210 nm)的 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)胶体悬浮液分别与 PVDF 的 DMF 溶液按 1:2 的质量比混合, 并通过静电纺丝得到超疏水的 SiO₂/PVDF 有机-无机杂化纳米纤维膜。在膜蒸馏实验中, 使用 60 °C 的质量分数为 3.5% 的 NaCl 水溶液作为进料, 连续操作 24 h。结果显示所收集的渗透液电导率与去离子水的电导率相同, 即截留率近于 100%; 同时, 该杂化膜的最大渗透通量达到 41.1 kg/(m²·h)。因此, SiO₂/PVDF 有机-无机杂化纳米纤维膜有望在海水淡化过程中替代反渗透膜。

另一方面, 研究者们制备了各种用于含油废水处理的材料, 其中多孔纤维膜是比较好的吸油或油/水分离材料, 因为它们具有较大的比表面积、渗透性、柔韧性^[60-64]。具有多孔结构的棉和聚酯织物通常用作制备用于油水分离的超疏水和超亲油材料的柔性载体^[65-70]。与纤维直径为几微米的聚合物纺织品相比, 静电纺丝纳米纤维具有更小的直径(通常为几百纳米)、更大的比表面积, 因此具有更高的吸油能力。通常, 可以通过控制纤维的表面几何结构和化学组成来制备具有超疏水性、超亲油性的静电纺丝纳米纤维膜。

Ouyang 等^[71]分别采用静电纺丝法和相转换法制备了一种耐用且可再生的超疏水、超亲油性的聚间苯二甲酰间苯二胺/二氧化硅(PMIA/SiO₂)膜, 将这两种方法制得的 PMIA/SiO₂膜浸泡在甲基三氯硅烷的溶液中, 发现膜表面形成微纳结构的致密超疏水层。在进行油/水分离实验时发现, 静电纺 PMIA/SiO₂膜相比涂覆的 PMIA/SiO₂膜吸油能力更强, 对菜籽油和大豆油的吸附容量分别为其自身质量的 22.3 和 23.8 倍, 而涂覆膜的吸附容量却不到电纺膜的三分之一, 这主要是因为多孔的纳米纤维网络结构增加了膜表面的粗糙度和超疏水性, 从而确保了纤维膜对油的高吸附性。即使在强酸(pH=1)、强碱(pH=13)、海水等含油的溶液中循环 5 次, 静电纺 PMIA/SiO₂膜对菜籽油的吸附效率分别仍能达到 93.4%、94.1% 和 94.5%, 而且膜的形态与结构保持不变; 将静

电纺 PMIA/SiO₂膜暴露在 200 °C 的环境中 72 h 后或者在海水中浸泡 30 d 后发现, 膜对油的分离效率不受影响。静电纺 PMIA/SiO₂杂化膜具有优异的油/水分离能力、可回收性、稳定性和耐用性, 有望成为一种高效清理石油泄漏污染海水的可循环利用材料。

3 结 语

有机-无机杂化纳米纤维膜是一种新型纳米纤维膜, 相比常规纤维膜, 杂化膜的吸附、抗菌、光催化以及超疏水等性能都得到提高, 在水净化方面取得了丰硕的研究成果, 但仍存在如下问题需要进一步探索和改善:

(1) 静电纺丝技术制备的纳米纤维通常都存在力学性能差的问题, 这一方面是因为在电纺时, 射流在电场力作用下拉伸时间非常短, 形成的纤维中大分子链未能得到充分地取向; 另一方面是因为电纺的纤维直径非常小, 而且通常纤维间没有黏连。因此, 纳米纤维膜力学性能增强问题严重制约了其在水净化领域中的广泛应用。

(2) 静电纺丝技术的生产率有待大幅度提高, 以适应工业化生产的需求。目前采用的多喷头连续静电纺丝技术和无喷头静电纺丝技术提供了高效生产的可能性。

(3) 在制备杂化纳米纤维膜的过程中, 会有大量溶剂挥发, 对环境造成很大的污染, 开发本体熔融纺丝、使用环境友好型溶剂以及溶剂的再回收利用成为当前迫切需要解决的问题。目前, 静电纺有机-无机杂化纳米膜还处于研究的初级阶段, 但是所取得的技术理论成果, 定会为静电纺有机-无机杂化膜的产业化开发提供指导意义和应用价值。

参考文献 References

- [1] Ma H, Burger C, Hsiao B S, et al. *Journal of Membrane Science*[J], 2014, 454(6): 272-282.
- [2] Ge J C, Kim J Y, Choi N J, et al. *Fuel*[J], 2019, 237: 236-244.
- [3] Ma H, Hsiao B S, Chu B. *Journal of Membrane Science*[J], 2014, 452(4): 446-452.
- [4] Liu W, Yeh Y C, Lipner J, et al. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*[J], 2011, 27(15): 9088-9093.
- [5] Dai T H, Yu H, Zhang K, et al. *Journal of Applied Polymer Science*[J], 2010, 107(4): 2142-2149.
- [6] Tungprapa S, Jangchud I, Supaphol P. *Polymer*[J], 2007, 48(17): 5030-5041.
- [7] Aussawasathien D, Teerawattananon C, Vongachariya A. *Journal of Membrane Science*[J], 2008, 315(1): 11-19.
- [8] Gopal R, Kaur S, Feng C Y, et al. *Journal of Membrane Science*[J], 2007, 289(1): 210-219.
- [9] Liu X, Ma H, Hsiao B S. *ACS Applied Nano Materials*[J], 2019, DOI: 10.1021/acsanm.9b00565.

- [10] Qiao Z, Shen M, Xiao Y, *et al.* *Coordination Chemistry Reviews*[J], 2018, 372: 31–51.
- [11] Hong J, Wang Y, Pan J, *et al.* *Nanoscale* [J], 2011, 3 (11): 4655–4661.
- [12] Singh S, Barick K C, Bahadur D. *Journal of Hazardous Materials*[J], 2011, 192(3): 1539–1547.
- [13] Worsley M A, Kuntz J D, Cervantes O, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2009, 19(38): 7146–7150.
- [14] Zeng Q, Wu D, Zou C, *et al.* *Chemical Communications*[J], 2010, 46(32): 5927–5929.
- [15] Yu M, Wang H, Zhou X, *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2007, 129(47): 14576–14577.
- [16] Zhuang X, Zhao Q, Wan Y. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 20(22): 4715–4724.
- [17] Gu F N, Wei F, Yang J Y, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2010, 22 (8): 2442–2450.
- [18] Studart A R, Studer J, Xu L, *et al.* *Langmuir*[J], 2011, 27(3): 955–964.
- [19] Ma H, Burger C, Hsiao B S, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21: 7507–7510.
- [20] Miao Y E, Wang R, Chen D. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2012, 4(10): 5353–5359.
- [21] Wu Y N, Zhang B, Li F, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(11): 5089–5097.
- [22] Chauhan D, Afreen S, Mishra S, *et al.* *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*[J], 2017, 55: 50–64.
- [23] Roque-Ruiz J H, Cabrera-Ontiveros E A, Torres-Pérez J, *et al.* *Water Air & Soil Pollution*[J], 2016, 227(8): 286.
- [24] Zhou M, Tang W, Luo P, *et al.* *Water Science & Technology*[J], 2017, 76(9): 2526–2534.
- [25] Beheshti H, Irani M, Hosseini L, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2016, 284: 557–564.
- [26] Rad L R, Momeni A, Ghazani B F, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2014, 256(6): 119–127.
- [27] Hallaji H, Keshitkar A R, Moosavian M A. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*[J], 2015, 46: 109–118.
- [28] Patel S, Hota G. *RSC Advances*[J], 2016, 6(19): 15402–15414.
- [29] Li L, Wang F, Lv Y, *et al.* *Applied Clay Science*[J], 2018, 161: 225–234.
- [30] Wang M, Li X, Hua W, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8: 23995–24007.
- [31] Habiba U, Siddique T A, Lee J J L, *et al.* *Carbohydrate Polymers*[J], 2018, 191: 79–85.
- [32] Habiba U, Afifi A M, Salleh A, *et al.* *Journal of Hazardous Materials* [J], 2017, 322: 182–194.
- [33] Najafabadi H H, Irani M, Rad L R, *et al.* *RSC Advances*[J], 2015, 5: 16532–16539.
- [34] Savva I, Marinica O, Papatryfonos C, *et al.* *RSC Advances*[J], 2015, 5(21): 16484–16496.
- [35] Zhao R, Li X, Li Y, *et al.* *Journal of Colloid & Interface Science*[J], 2017, 505: 1018–1030.
- [36] Almasian A, Fard G C, Maleknia L. *Environmental Progress & Sustainable Energy*[J], 2017, 36(5): 1390–1404.
- [37] Tan P, Wen J, Hu Y, *et al.* *RSC Advances*[J], 2016, 6(83): 79641–79650.
- [38] Hu J S, Zhong L S, Song W G, *et al.* *Advanced Materials*[J], 2010, 20(15): 2977–2982.
- [39] Rostamnia S, Doustkhah E. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*[J], 2015, 386: 111–116.
- [40] Rostamnia S, Zeynizadeh B, Doustkhah E, *et al.* *Catalysis Communications*[J], 2015, 68: 77–83.
- [41] Veerakumar P, Muthuselvan I P, Hung C T, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry*[J], 2016, 4(12): 6772–6782.
- [42] Liu Q, Zheng Y, Zhong L, *et al.* *Journal of Environmental Sciences* [J], 2015, 28(2): 29–36.
- [43] Li Y J, Gao B Y, Wu T, *et al.* *Water Research*[J], 2009, 43(12): 3067–3075.
- [44] Jia B, Wang J, Wu J, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2014, 254(4): 98–105.
- [45] Costa A L, Blosi M, Orrelli S, *et al.* *Current Nanoscience*[J], 2015, 11(1): 41–48.
- [46] Cao X, Tang M, Liu F, *et al.* *Colloids & Surfaces B: Biointerfaces* [J], 2010, 81(2): 555–562.
- [47] Zhang Z, Wu Y, Wang Z, *et al.* *Materials Science & Engineering C* [J], 2016, 69: 462–469.
- [48] Radheshkumar C, Münstedt H. *Reactive & Functional Polymers*[J], 2006, 66(7): 780–788.
- [49] Shalabya T, Hamadb H, Ibrahima E, *et al.* *Ecotoxicology and Environmental Safety*[J], 2018, 162: 354–364.
- [50] Ashfaq M, Verma N, Khan S. *Materials Science & Engineering C* [J], 2016, 59: 938–947.
- [51] Kabara J J, Swieczkowski D M, Conley A J, *et al.* *Antimicrobial Agents & Chemotherapy*[J], 1972, 2(1): 23–28.
- [52] Zhang Z, Shao C, Li X, *et al.* *The Journal of Physical Chemistry C* [J], 2010, 114(17): 7920–7925.
- [53] Carey J H, Lawrence J, Tosine H M. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*[J], 1976, 16(6): 697–701.
- [54] Linh N T B, Lee K H, Lee B T. *Journal of Materials Science* [J], 2011, 46(17): 5615–5620.
- [55] Zhang Q, Zhou S, Fu S F, *et al.* *Nano Brief Reports & Reviews*[J], 2017, 12(10): 1.
- [56] Sabzehmeidani M, Karimi H, Ghaedi M. *Applied Organometallic Chemistry*[J], 2018.
- [57] Consortium T. *Desalination*[J], 2007, 216: 1–76.
- [58] Greenlee L F, Lawler D F, Freeman B D, *et al.* *Water Research*[J], 2009, 43(9): 2317–2348.
- [59] Li X, Yu X, Cheng C, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(39): 21919–21930.

- [60] Chen L, Si Y, Zhu H, *et al.* *Journal of Membrane Science*[J], 2016, 520: 760–768.
- [61] Obaid M, Tolba G M K, Motlak M, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2015, 279: 631–638.
- [62] Ouyang S, Wang T, Jia X, *et al.* *Materials & Design*[J], 2016, 96: 357–363.
- [63] Wang X, Yu J, Sun G, *et al.* *Materials Today*[J], 2016, 19(7): 403–414.
- [64] Xiang Y, Liu F, Xue L. *Journal of Membrane Science*[J], 2015, 476: 321–329.
- [65] Alzatesánchez D M, Smith B J, Alsbaiee A, *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2016, 28: 8340–8346.
- [66] Cortese B, Caschera D, Federici F, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(19): 6781–6789.
- [67] Hoshyargar F, Mahajan M, Anuradha, *et al.* *Chempluschem*[J], 2016, 81(4): 378–383.
- [68] Li K, Zeng X, Li H, *et al.* *Materials Letters*[J], 2014, 120(4): 255–258.
- [69] Makowski T, Kowalczyk D, Fortuniak W, *et al.* *Cellulose*[J], 2014, 21(6): 4659–4670.
- [70] Rather A M, Jana N, Hazarika P, *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(44): 23339–23348.
- [71] Ouyang S, Wang T, Jia X, *et al.* *Materials & Design*[J], 2016, 96: 357–363.

(编辑 吴 锐)