

特约专栏

静电纺纳米纤维材料在膜分离领域的应用研究进展

李 雄, 王雪芬

(东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620)

摘 要:近年来,由静电纺丝技术制备的纳米纤维多孔膜,因具有纤维细度细、表面积大、孔隙率高形态特点,以及兼具良好的机械强度、低密度和易功能化而在过滤基膜分离领域的应用研究倍受各国研究者的关注。现有高分子材质微滤膜多采用溶液相转化法,然而用该方法所制备的微滤膜孔隙率较低,并且所形成的微孔部分为闭孔结构;而静电纺纳米纤维多孔膜的孔隙率高且为相互贯通的开孔结构,能够显著改善流通性,是非常好的微孔滤膜。综述了近几年来纳米纤维作为过滤材质以及过滤用支撑材质在膜分离技术领域的研究成果,主要从纳米纤维微孔滤膜以及纳米纤维复合滤膜用于水净化及脱盐淡化等几个方面进行概述,并对纳米纤维基滤膜的应用研究前景进行了展望。

关键词:静电纺丝; 纳米纤维; 膜分离; 水净化

中图分类号: TB324 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2014)08-0475-09

Progress on the Research of Electrospun Nanofibers for Membrane Separation Applications

LI Xiong, WANG Xuefen

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,
Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Nanofibrous mats, mainly fabricated by electrospinning technique, have gained substantial attention in the field of filtration-based membrane separation technology due to their unique morphology properties including small fiber diameter, high surface-to-volume ratio, high porosity, good mechanical properties, light weight, accessible functionalization, etc. As compared to the larger thickness, relatively lower porosity and disconnected microporous structures of polymer phase inversion membranes, the electrospun nanofibrous scaffolds exhibit high porosity and fully interconnected porous structures resulting in the remarkable improvement of permeability. In this paper, we summarize recent research progress in the field of membrane separation technology based on nanofibrous substrate filtration medium, and highlight the application of water purification and seawater desalination from nanofibrous microfiltration membrane and thin film nanofibrous composite (TFNC) filtration membrane. The future outlook of nanofibrous filtration membrane is also discussed.

Key words: electrospinning; nanofiber; membrane separation; water purification

1 前 言

随着人口的增长,日益突出的能源需求和水资源短缺及环境污染带来的水环境恶化,已成为当今经济发展面临的难题。膜分离技术作为一门新型的高分离、浓缩、提纯及净化技术,已在海水淡化、工业废水处理、

环境污染治理等领域得到广泛应用,为解决我国缺水危机、污水排放、提高饮用水质等方面发挥着主要作用,因此,开发新型和高效节能的水过滤膜已成为材料领域的一项重任^[1-4]。现有高分子材质分离膜多采用溶液相转化法,然而由该方法所制备的分离膜一般厚度较大,孔隙率较小并且所形成的微孔为闭孔结构。另一方面,以膜两侧的压力差为驱动力,根据膜表面孔径大小实现对原液的净化、分离和浓缩的目的,膜表面的微孔结构容易引起污染并堵塞而降低通量,这是制膜技术所需要攻克的两个难关。总的来看,未来水过滤膜技术的主要问题可以归纳为:①开发低成本、无环境污染和高度耐久性的新型材料;②改善膜结构,使其具有定向的水通道以满足低能耗,进一步提高水通量和截留率^[1,3,5-6]。

收稿日期: 2014-03-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51273042, 21174028);
新世纪优秀人才支持计划

第一作者: 李 雄,男,1987年生,在读博士生

通信作者: 王雪芬,女,1971年生,研究员,博士生导师,

Email: wangxf@dhru.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2014.08.04

静电纺丝^[7-8]是当前制备纳米纤维等超细纤维材料最主要的工艺技术。其主要特点是静电纺纤维比传统的纺丝纤维细得多,直径一般在数十纳米到几微米,所形成的无纺布是一种具有纳米微孔且孔隙相互贯通的多孔材料,孔隙率可高达 80% 左右,并且孔隙可通过调节电纺工艺参数而有效调控。因静电纺丝纳米纤维无纺布具有纤维细度细、表面积大、孔隙率高形态特点,并具有较高的机械强度和轻质轻量,是非常好的过滤材质及过滤支撑材质,因此,静电纺纳米纤维在分离膜领域倍受各国研究者的关注^[9-15]。众所周知,我们通常采用选择性和渗透通量来评价分离膜的性能。选择性亦即膜对特定物质的选择通透性,常用截留率来表征,主要由分离膜的表面特性所决定;渗透通量是指特定物质穿透分离膜的速度。而分离膜的结构与形态特点,如孔隙率、孔径及其分布、润湿性、跨膜压力以及厚度等,对这两个评价因素起着决定性的作用。纳米纤维膜的结构可控性和易功能化不仅能够实现优异的分离效果,更能适用于膜分离技术的诸多领域,如空气过滤、微滤、膜蒸馏、复合超/纳滤膜、反渗透等等。

2 纳米纤维微孔滤膜

2.1 微滤膜

微滤技术是去除水溶液体系中的微粒状物质,在一定压力驱动下的筛分过滤过程,这在饮用水净化及污水处理中具有重要的应用意义,可以实现对微米级悬浮固体颗粒如絮状物、细菌等的高效分离。而静电纺纳米纤维

膜因其可控的孔径及孔径分布,可望取代传统的商用微滤膜。一般来说,纳米纤维无纺布直接用作过滤介质可有效滤除直径大于 300 nm 的颗粒^[14]。这主要是由于层状纳米纤维无纺布的孔径分布与纤维直径和孔隙率存在着一定的相互关系,即平均孔径约为纤维平均直径的 3 ± 1 倍,最大孔径约为纤维平均直径的 10 ± 2 倍^[3]。因此,通过精细调控静电纺丝工艺参数,改变纳米纤维的平均直径,可满足各类微滤膜所需的孔径及孔径分布。其高孔隙率的结构特征显著提高了水通量,明显优于传统的相转化法微滤膜^[13]。Kaur 等人^[16]对比了静电纺纳米纤维无纺布与同种材料的传统商业微滤膜的过滤性能,发现在同等压力下其水通量比传统商业膜高出好几倍。

Gopal 等人^[12,17]探讨了聚砜(PSU)、聚偏氟乙烯(PVDF)纳米纤维膜对聚苯乙烯(PS)微球的过滤性能,通过改变静电纺丝工艺参数调节膜的孔径,并在固定的孔径下比较对不同尺寸 PS 微球的分离效果。随着 PS 微球尺寸的减小,纳米纤维膜的滤除效果逐渐减弱,由滤网变为深层过滤。当 PS 微球的尺寸与膜的平均孔径相当时,膜污染将成为最严重的问题。图 1^[12]展示了孔径为 $4.0 \sim 10.6 \mu\text{m}$ 的 PVDF 纳米纤维膜对不同尺寸的 PS 微球的滤除效果,说明其可适用于超滤、纳滤以及反渗透的预滤器。Aussawasathien 等人^[18]制备的静电纺尼龙 6 纳米纤维膜和 Liu 等人^[19]制备的戊二醛交联聚乙醇(PVA)纳米纤维膜同样兼具优异的微滤过滤性能。

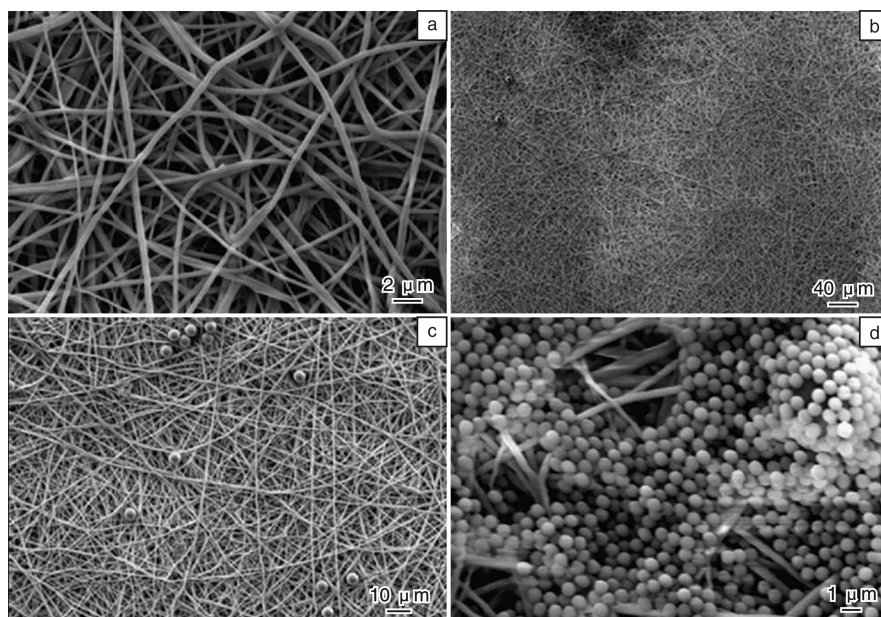


图 1 PVDF 纳米纤维膜过滤不同尺寸 PS 微球的场发射扫描电镜照片^[12]: (a) 过滤前, (b) 10 μm , (c) 5 μm 和 (d) 1 μm
Fig. 1 FESEM micrographs of PVDF nano-membrane used in separating PS micro-ball with various sizes^[12]: (a) before separation, (b) 10 μm , (c) 5 μm , and (d) 1 μm

水净化技术是我们日常生活中饮用水不可或缺的保障,水净化可以去除水中带有的沙、有机质的悬浮微粒、寄生虫、篮氏贾第鞭毛虫、隐孢子虫、细菌、藻类、病毒及真菌等等。一般而言,大多数水生细菌的尺寸在 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上,而纳米纤维膜可控的精细结构使其有望成为新型商用水净化用微滤膜。Stony Brook 大学的 Chu 和 Hsiao 课题组^[20]在这方面做了一系列研究工作,例如将聚丙烯腈(PAN)电纺在聚酯(PET)无纺布上,得到厚度为 $200 \pm 10\ \mu\text{m}$ 、平均纤维直径为 $100 \pm 20\ \text{nm}$ 、最大孔径为 $0.62 \pm 0.03\ \mu\text{m}$ 以及平均孔径为 $0.22 \pm 0.01\ \mu\text{m}$ 的 PAN/PET 复合纳米纤维膜,该膜能够高效过滤分离大肠杆菌悬浮液,并呈现比同孔径的商用微滤膜(Model GSWP, Millipore)更高的渗透通量。图 2^[20]展示了 PAN/PET 复合纳米纤维微滤膜过滤大肠杆菌悬浮液后的 SEM 照片。他们还采用二乙烯基、三乙烯基单体^[21]或超细纤维素纳米晶须^[3,22-23]($\sim 5\ \text{nm}$)表面改性 PAN 纳米纤维膜,得到的功能化 PAN/PET 复合纳米纤维微滤膜,不仅能够高效滤除大肠杆菌,对一些病毒

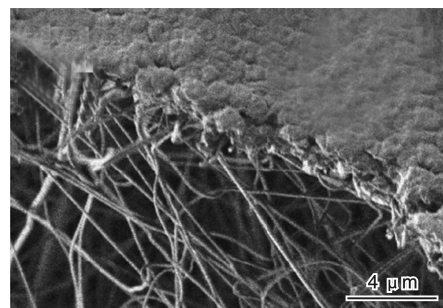


图 2 PAN/PET 电纺纳米纤维膜过滤大肠杆菌悬浮液后断面的 SEM 照片^[20]

Fig. 2 SEM image of cross-section of electrospun PAN/PET nano-membrane after filtering suspending fluid with colon bacillus^[20]

(如噬菌体)和重金属离子(如 Cr、Pb 离子),同样能够实现高效吸附分离。图 3 为超细纤维素纳米晶须改性 PAN 纳米纤维膜的结构示意图^[22],从图中可以看出交联的纳米结构网络改善了膜整体的机械性能,同时为膜表面带来荷负电的特性。图 4 是加入纳米晶须的电纺纳米纤维支架示意图^[22]。

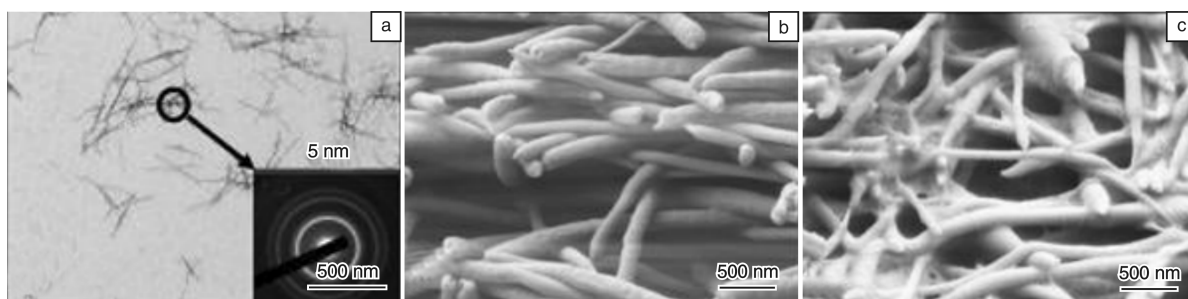


图 3 超细纤维素纳米晶须改性 PAN 纳米纤维膜的结构示意图: (a) 纤维素纳米晶须的 TEM 照片(插图为电子衍射图), (b) 未改性及 (c) 改性 PAN 纳米纤维膜的 SEM 照片^[22]

Fig. 3 Structural micrographs of PAN nanofibrous membrane modified by ultra-fine cellulose nanowhiskers: (a) TEM image of cellulose nanowhiskers (The inset shows the electron diffraction pattern), (b) SEM images of un-modified, and (c) modified PAN electrospun nanofibrous membrane^[22]

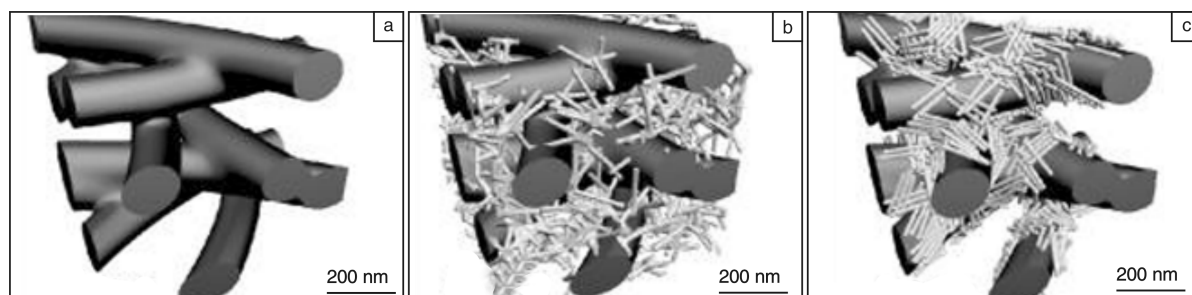


图 4 纳米晶须改性的电纺 PAN 纳米纤维支架示意图: (a) 未掺入纳米晶须的 PAN 纳米纤维支架, (b) 掺入纳米晶须形成蓬松交联网络, (c) 纳米晶须收缩后形成的纤维束^[22]

Fig. 4 Schematic diagram of electrospun PAN nanofibrous scaffold modified by nanowhiskers: (a) PAN nanofibrous scaffold before nanowhiskers infusing, (b) infused nanowhiskers forming loose cross-linked mesh, and (c) nanowhiskers collapsed onto the scaffold, forming fiber bundles^[22]

Veleirinho 等人^[24]制备出具有良好机械性能的聚对苯二甲酸乙二酯纳米纤维材料,并将其作为膜应用到苹果汁净化处理中,发现该材料具有良好的流通性,处理时间比传统的过滤处理快近 20 倍。综上所述,各项水净化的研究工作表明,静电纺丝纳米纤维膜作为微滤用多孔膜是非常有潜力的。

2.2 膜蒸馏

膜蒸馏是一种热驱动条件下采用高疏水微孔膜,并以膜两侧蒸汽压差为传质动力的膜分离过程。当不同温度的水溶液被疏水微孔膜分隔开时,由于膜的疏水性和表面张力的作用,两侧的水溶液均不能透过膜孔进入另一侧,但由于热溶液与膜界面的水蒸汽压高于冷侧,水蒸汽就会透过膜孔从暖侧进入冷侧而冷凝,这与常规蒸馏中的蒸发、传质、冷凝过程十分相似,所以称之为膜蒸馏^[25-26]。膜蒸馏技术用膜多为相转化法平板膜和中空纤维膜,相比于成熟的反渗透技术,低水通量和膜孔易润湿是膜蒸馏过程中的两大弊端^[27-28],这也是导致膜蒸馏没有被大规模工业化应用的主要原因。

采用静电纺丝技术制备具有超大表面积体积比、高孔隙率、相互贯通的开孔结构以及膜厚度可控的纳米纤维多孔膜,可改善膜蒸馏用膜低水通量的缺陷;而结合自然界中超疏水表面的生物结构特性,采用低表面能疏水材料对静电纺丝纳米纤维进行物理化学修饰和构造表面粗糙度,可达到超疏水的表面特征,从而避免膜蒸馏长时间运作过程中易产生的膜孔润湿的现象。静电纺纳米纤维多孔膜应用于膜蒸馏最早于 2008 年由 Feng 等人^[29]提出,他们将静电纺制得的 PVDF 纳米纤维膜首次应用于气隙膜蒸馏,对浓度为 1%, 3%, 6% (质量分数)的 NaCl 溶液进行气隙膜蒸馏脱盐处理,得到的水达到了可饮用的级别。在温差为 60 °C, 流量为 0.1 GPM 的条件下,获得最大水通量为 11 ~ 12 kg · m⁻² · h⁻¹, 截留效果高达 98.7% ~ 99.9%。此后,很多研究者^[30-39]开始将各类改性的 PVDF 纳米纤维膜应用于膜蒸馏脱盐,获取的脱盐效率渐趋可观。然而,可电纺的疏水材料很有限,近年来的研究热点也大都围绕在 PVDF 材质,仅 Nunes 等人^[40]通过自制芳香族氟化聚唑后电纺成膜用于膜蒸馏,以及 Zhou 等人^[41]通过烧结 PVA/PTFE (聚四氟乙烯)纳米纤维前驱体制备 PTFE 电纺膜用于真空膜蒸馏脱盐。因此,如何拓宽膜蒸馏用电纺膜材料的来源是目前膜蒸馏领域亟待解决的问题。最近, Li 等人^[42]制备了一种具有新型双重仿生多级结构的 PS 超疏水纳米纤维多孔膜,应用于直接接触膜蒸馏脱盐(如图 5 所示)。在温差为 50 °C 的条件下,对 35 g/L 的 NaCl 溶液进行脱盐,在保证高脱盐率的前提下,渗透通量达

到了 51 ± 4.5 kg · m⁻² · h⁻¹。

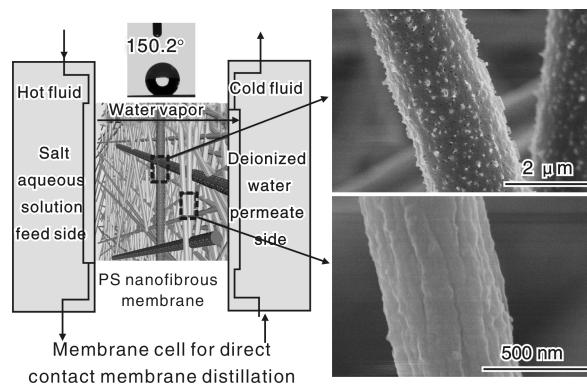


图 5 双重仿生 PS 超疏水纳米纤维多孔膜用于直接接触膜蒸馏^[42]

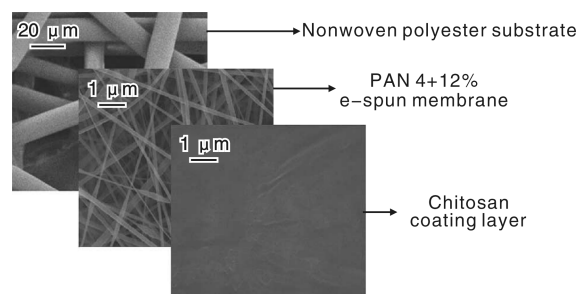
Fig. 5 Dual-biomimetic superhydrophobic electrospun PS nanofibrous membranes for direct contact membrane distillation^[42]

3 纳米纤维基复合滤膜

3.1 复合滤膜的传统制备方法

复合膜是近年来开发的一种新型分离膜,它是由很薄且致密的功能阻隔层与微孔支撑层复合而成。通常是先制备多孔支撑膜,然后再在其表面形成一层非常薄的致密阻隔层。其中支撑层是通过相转化法制得的不对称多孔膜,这种膜孔隙率较低,而且孔与孔之间多是闭孔结构,这也将直接导致过滤时水通量低的缺陷,而如果采用高孔隙率的电纺膜为多孔基膜,则这种纳米纤维基复合滤膜的水通量将得到显著提高。阻隔层可选用不同的材质改变膜表层的亲合性,因而可有效地提高膜的分离效率和抗污染性,其制备方法主要有表面涂覆、界面聚合、层层自组装等。

聚乙烯醇(PVA)^[43]和壳聚糖(CS)^[44-45]因其良好的亲水性和抗污染性能,经交联改性后常被用作功能涂层材料。而自然界中的一些多糖类物质(如纤维素、甲壳素)经离子液体再生处理可形成超细的纳米纤维(~5 nm),同样可作为纳米纤维基复合滤膜功能阻隔层的材料来源^[46-47]。Wang 等人^[48]首次制备了由静电纺丝纳米纤维多孔膜和功能涂层组成的新型膜分离材料—超薄纳米纤维基复合滤膜(Thin Film Nanofibrous Composite Filtration Membrane),并成功用于油水乳液废水过滤体系,与传统的商用复合纳滤膜(如 NF45、NF270)相比较,在保证高截留率的前提下,水渗透通量从 30 L/m² · h 可提高至 340 L/m² · h, 提高 10 倍之多。图 6 展示了基于 PAN 纳米纤维膜涂覆 CS 涂层的 CS/PAN/PET 复合超滤膜^[44]。另在交联 PVA^[48-50]或 PEG^[51]的功能涂层里,掺杂氧化改性多壁碳纳米管

图6 复合超滤膜各层的SEM照片^[44]Fig.6 SEM images of each layer in the three-tier composite membrane for ultrafiltration^[44]

(MWCNTs)或超细纤维素纳米纤维(CNs), 掺杂的涂层在界面处可形成定向的水通道, 从而进一步提高过滤水通量。图7是各类功能阻隔层掺杂MWCNTs复合膜的SEM照片, 可以清晰地辨别出复合膜的各层次结构。此外, Ritcharoen等人^[52]采用壳聚糖/海藻酸钠、壳聚糖/聚苯乙烯磺酸钠作为组装的聚电解质对在醋酸纤维素纳米纤维多孔基膜表面通过层层组装制备复合纳滤膜, 但由于组装层数较多, 组装效率较低。

3.2 纳米纤维基复合滤膜制备新技术

纳米纤维多孔基膜的高孔隙率和相互贯通的开孔结构, 在显著改善流通性的同时, 造成在制备复合膜的过

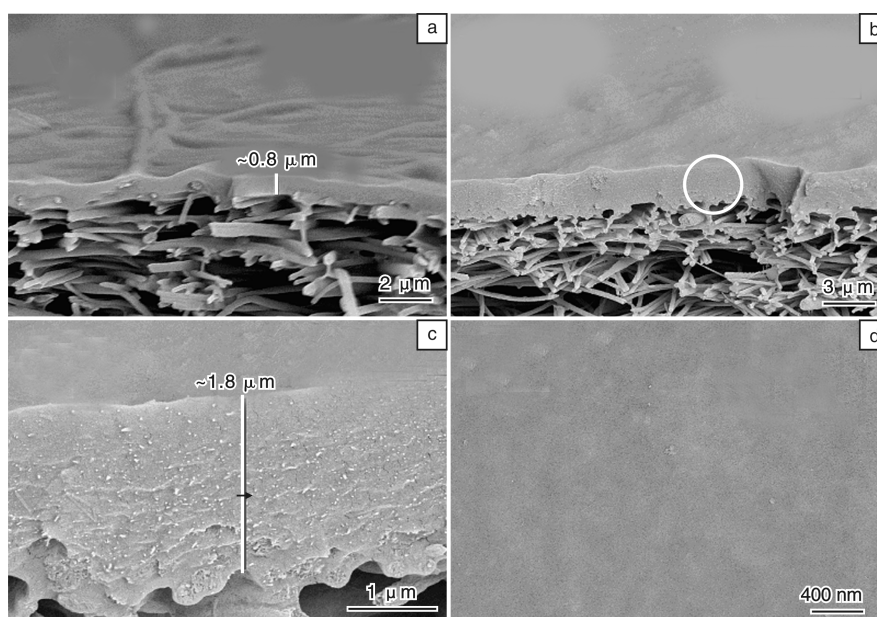


图7 在功能阻隔层中掺杂MWCNT的复合膜断面的SEM照片: (a) Pebax涂覆PVA纳米纤维膜, (b) 10% MWCNT/PVA(质量分数)凝胶复合体系涂覆PVA纳米纤维膜, (c) 功能涂层的局部放大图, (d) 10% MWCNT/PVA凝胶复合体系涂覆PVA纳米纤维膜的表面^[48]

Fig.7 SEM images of cross-section of composite membranes; (a) electrospun PVA coated with pure Pebax, (b) electrospun PVA coated with 10% MWCNT/PVA hydrogel nanocomposite, (c) magnified image of area circled in figure b, and (d) surface of electrospun PVA coated with 10% MWCNT/PVA hydrogel nanocomposite^[48]

程中存在表面涂覆的铸膜液容易下渗和涂层厚度控制困难两大技术问题, 严重阻碍了纳米纤维基复合滤膜规模化的工业应用。Tang等人^[53]采用紫外光固化的方法制备亲水凝胶涂层作为功能阻隔层来降低铸膜液下渗进入多孔基膜的量。Yoon等人^[54]和Ma等人^[55]采用铸膜液的凝固浴浸泡纳米纤维多孔基膜来降低铸膜液下渗。

最近, Wang等人在表面功能阻隔层制备技术方面取得了较大突破, 提出了纳米纤维垂溶法制备复合滤膜的新技术, 即将表面功能膜材料采用静电纺丝法沉积在纳米纤维多孔基膜表面, 然后将表面功能层垂

溶成膜获得表面超薄阻隔层的方法。例如将表面功能膜材料PVA采用静电纺丝或静电喷雾技术沉积在PAN纳米纤维多孔基膜表面, 得到PVA/PAN双层膜, 然后采用溶剂水蒸气对PVA层进行熏蒸垂溶或采用非溶剂丙酮与溶剂水的混合溶剂进行溶液垂溶, PVA功能层则溶融形成致密的PVA膜。一方面避免了传统的表面涂覆方法在制备复合滤膜时存在的铸膜液下渗问题, 同时可方便地通过调控PVA的沉积时间, 来控制最终所获得的PVA功能选择层的厚度。图8和图9分别是溶剂熏蒸垂溶^[56]和混合溶剂溶液垂溶^[57]制备超薄PVA/PAN纳米纤维基复合滤膜的示意图。此外,

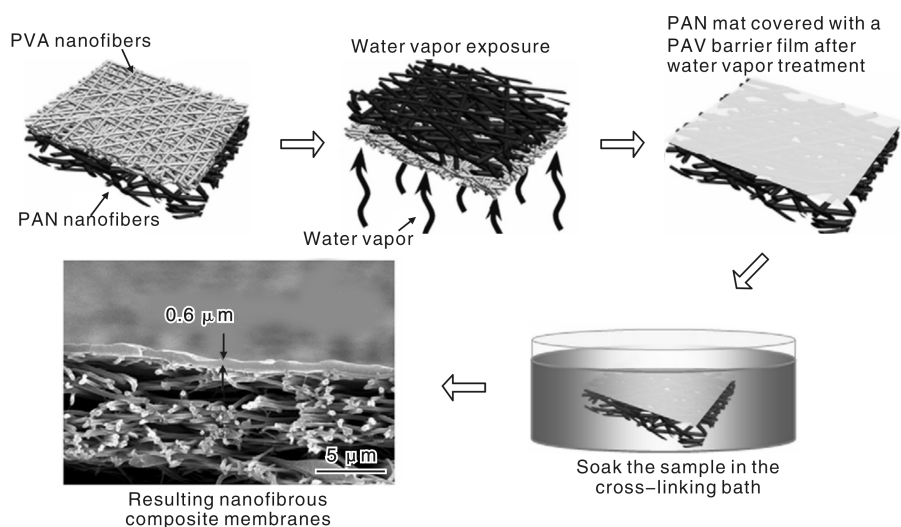


图 8 溶剂熏蒸垂溶制备超薄 PVA/PAN 纳米纤维基复合滤膜的示意图^[56]

Fig. 8 Schematic diagram of the fabrication process for thin film nanofibrous composite membranes based on PAN electrospun nanofibrous substrate and cross-linked PVA barrier layer^[56]

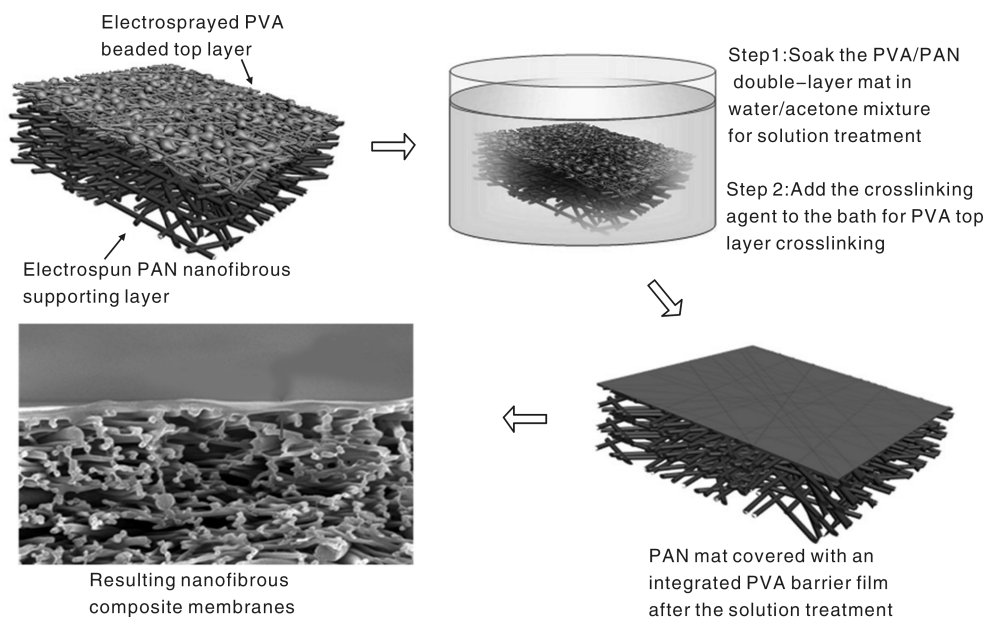


图 9 混合溶剂溶液垂溶制备超薄 PVA/PAN 纳米纤维基复合滤膜的示意图^[57]

Fig. 9 Schematic diagram of the fabrication process for thin film composite membranes based on PAN nanofibrous substrate and cross-linked PVA barrier layer^[57]

PVA 掺杂氧化改性多壁碳纳米管 (MWCNTs)^[58] 得到的功能阻隔层, 因其自由体积的增加可显著提高复合滤膜的过滤水通量。PVA/PAN 及 PVA-MWCNTs/PAN 复合滤膜在低操作压力下可对油水乳液进行高效分离。并且该纳米纤维垂溶技术具有普适性, 同样适用于其它的功能聚合物膜材料, 可操作性和可控性强, 且可方便实现制备过程的连续化, 具有规模化工业应用前景。

界面聚合是一类制备超薄功能阻隔层简易而有效的方法, 例如哌嗪 (PIP) 与均苯三甲酰氯 (TMC) 可通过界面聚合反应制备聚酰胺 (PA) 功能阻隔层。基于纳米纤维多孔膜的 PA 复合纳滤膜在对二价盐离子的过滤性能测试中呈现出比传统复合纳滤膜和商用纳滤膜 (如 NF90、NF270) 更优的脱盐性能^[59-61]。图 10 是界面聚合法制备的 PA/PVDF 复合膜的表面及断面的 SEM 照片^[62]。

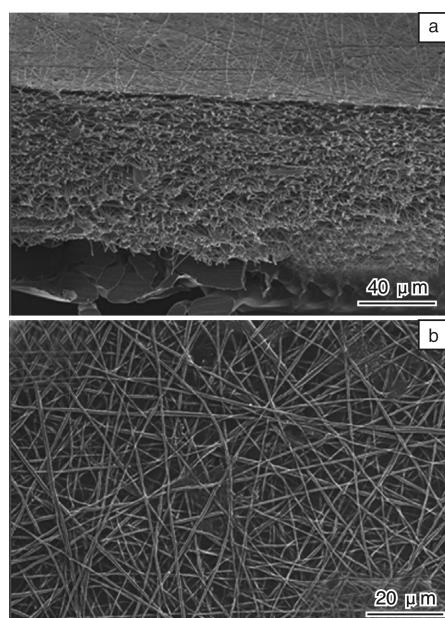


图10 界面聚合法制备的PA/PVDF复合膜的SEM照片:

(a)断面, (b)表面^[62]

Fig. 10 SEM micrographs of the composite membrane fabricated by interface condensating process: (a) the cross-section and (b) the surface^[62]

4 结 语

相比于传统的过滤介质, 纳米纤维基滤膜在膜分离技术领域呈现出诸多优势, 但仍然面临许多需要解决的问题, 包括高质量纳米纤维和纳米纤维基复合材料的规模化制备, 适合静电纺丝材料的选取, 功能化所需的物理化学手段以及精细的制备方法的完善和改进。近年来, 如何获取纳米纤维精细结构的研究有大量的报道, 如更小的纤维直径、多孔纳米纤维、粘连纤维以及纳米纤维表面改性等。值得注意的是, 制备具有各种特性的多功能纳米纤维, 如核壳纳米纤维、双组份/多组份纳米纤维、多级结构粗糙化纳米纤维等, 有望在过滤应用方面发挥特殊作用。通过化学接枝、等离子体处理等表面改性方法定制设计纳米纤维膜的表面特性, 有望获取更高性能的分离用膜。

功能化静电纺纳米纤维膜在过滤、净化中的应用, 基于在科技领域的重要性, 在未来必将得到进一步深入的研究。由于静电纺丝技术固有的多功能性, 催生了性能优异的纳米纤维非织造布, 这是传统过滤、净化介质性能的一项重要技术进步。基于纳米纤维多孔膜的高通量和高选择性分离膜的制备及相关规律的研究, 将对膜分离技术带来质的变化, 对膜科学与技术的发展具有重要意义。

参考文献 References

- [1] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, *et al.* Science and Technology for Water Purification in the Coming Decades [J]. *Nature*, 2008(452): 301–310.
- [2] Montgomery M A, Elimelech M. Water and Sanitation in Developing Countries: Including Health in the Equation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007(41): 17–24.
- [3] Ma H, Burger C, Hsiao B S, *et al.* Ultra-Fine Cellulose Nanofibers: New Nano-Scale Materials for Water Purification [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011(21): 7 507–7 510.
- [4] Xu Youyi(徐又一), Xu Zhikang(徐志康). *Polymer Membrane Materials(高分子膜材料)* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [5] Sirkar K K. Membrane Separation Technologies: Current Developments [J]. *Chemical Engineering Communications*, 1997(157): 145–184.
- [6] Ulbricht M. Advanced Functional Polymer Membranes [J]. *Polymer*, 2006(47): 2 217–2 262.
- [7] Reneker D H, Chun I. Nanometre Diameter Dibres of Polymer, Produced by Electrospinning [J]. *Nanotechnology*, 1996(7): 216–223.
- [8] Li D, Xia Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel [J]. *Advanced Materials*, 2004(16): 1 151–1 170.
- [9] Yoon K, Hsiao B S, Chu B. Functional Nanofibers for Environmental Applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008(18): 5 326–5 334.
- [10] Thavasi V, Singh G, Ramakrishna S. Electrospun Nanofibers in Energy and Environmental Applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2008(1): 205–221.
- [11] Ramakrishna S, Fujihara K, Teo W E, *et al.* Electrospun Nanofibers: Solving Global Issues [J]. *Materials Today*, 2006(9): 40–50.
- [12] Gopal R, Kaur S, Ma Z, *et al.* Electrospun Nanofibrous Filtration Membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006(281): 581–586.
- [13] Barhate R, Loong C K, Ramakrishna S. Preparation and Characterization of Nanofibrous Filtering Media [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006(283): 209–218.
- [14] Barhate R, Ramakrishna S. Nanofibrous Filtering Media: Filtration Problems and Solutions from Tiny Materials [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007(296): 1–8.
- [15] Kaur S, Gopal R, Ng W J, *et al.* Next-Generation Fibrous Media for Water Treatment [J]. *MRS Bulletin*, 2008(33): 21–26.
- [16] Kaur S, Ma Z, Gopal R, *et al.* Plasma-Induced Graft Copolymerization of Poly (Methacrylic Acid) on Electrospun Poly (Vinylidene Fluoride) Nanofiber Membrane [J]. *Langmuir*, 2007

- (23): 13 085 – 13 092.
- [17] Gopal R, Kaur S, Feng C Y, *et al.* Electrospun Nanofibrous Polysulfone Membranes as Pre-Filters: Particulate Removal[J]. *Journal of Membrane Science*, 2007(289): 210 – 219.
- [18] Aussawasathien D, Teerawattananon C, Vongachariya A. Separation of Micron to Sub-Micron Particles from Water: Electrospun Nylon-6 Nanofibrous Membranes as Pre-Filters[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008(315): 11 – 19.
- [19] Liu Y, Wang R, Ma H, *et al.* High-Flux Microfiltration Filters Based on Electrospun Polyvinylalcohol Nanofibrous Membranes[J]. *Polymer*, 2013(54): 548 – 556.
- [20] Wang R, Liu Y, Li B, *et al.* Electrospun Nanofibrous Membranes for High Flux Microfiltration[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012(392): 167 – 174.
- [21] Ma H, Hsiao B S, Chu B. Functionalized Electrospun Nanofibrous Microfiltration Membranes for Removal of Bacteria and Viruses[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014(452): 446 – 452.
- [22] Ma H, Burger C, Hsiao B S, *et al.* Nanofibrous Microfiltration Membrane Based on Cellulose Nanowhiskers[J]. *Biomacromolecules*, 2011(13): 180 – 186.
- [23] Wang R, Guan S, Sato A, *et al.* Nanofibrous Microfiltration Membranes Capable of Removing Bacteria, Viruses and Heavy Metal Ions[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013(446): 376 – 382.
- [24] Veleirinho B, Lopes-da-Silva J. Application of Electrospun Poly(Ethylene Terephthalate) Nanofiber Mat to Apple Juice Clarification[J]. *Process Biochemistry*, 2009(44): 353 – 356.
- [25] Wu Yonglie(吴庸烈). 膜蒸馏——一种新型膜分离技术[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学)*, 1986(3): 1 – 5.
- [26] Wu Yonglie(吴庸烈). 膜蒸馏技术及其应用进展[J]. *Membrane Science and Technology(膜科学与技术)*, 2003(23): 67 – 79.
- [27] Lawson K W, Lloyd D R. Membrane Distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 1997(124): 1 – 25.
- [28] El-Bourawi M S, Ding Z, Ma R, *et al.* A Framework for Better Understanding Membrane Distillation Separation Process[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006(285): 4 – 29.
- [29] Feng C, Khulbe K C, Matsuura I, *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 – 6.
- [30] Prince J A, Singh G, Rana D, *et al.* Preparation and Characterization of Highly Hydrophobic Poly(Vinylidene Fluoride)-Clay Nanocomposite Nanofiber Membranes (PVDF-Clay NNMs) for Desalination Using Direct Contact Membrane Distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012(397 – 398): 80 – 86.
- [31] Su C I, Shih J H, Huang M S, *et al.* A Study of Hydrophobic Electrospun Membrane Applied in Seawater Desalination by Membrane Distillation[J]. *Fibers and Polymers*, 2012(13): 698 – 702.
- [32] Essalhi M, Khayet M. Self-Sustained Webs of Polyvinylidene Fluoride Electrospun Nanofibers at Different Electrospinning Times; 2. Theoretical Analysis, Polarization Effects and Thermal Efficiency [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013(433): 180 – 191.
- [33] Essalhi M, Khayet M. Self-Sustained Webs of Polyvinylidene Fluoride Electrospun Nanofibers at Different Electrospinning Times; 1. Desalination by Direct Contact Membrane Distillation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2013(433): 167 – 179.
- [34] Lalia B S, Guillen-Burrieza E, Arafat H A, *et al.* Fabrication and Characterization of Polyvinylidene fluoride-co-Hexafluoropropylene (PVDF-HFP) Electrospun Membranes for Direct Contact Membrane Distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013(428): 104 – 115.
- [35] Liao Y, Wang R, Fane A G. Engineering Superhydrophobic Surface on Poly(Vinylidene Fluoride) Nanofiber Membranes for Direct Contact Membrane Distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013(440): 77 – 87.
- [36] Liao Y, Wang R, Tian M, *et al.* Fabrication of Polyvinylidene Fluoride (PVDF) Nanofiber Membranes by Electrospinning for Direct Contact Membrane Distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013(425): 30 – 39.
- [37] Essalhi M, Khayet M. Self-Sustained Webs of Polyvinylidene Fluoride Electrospun Nano-Fibers: Effects of Polymer Concentration and Desalination by Direct Contact Membrane Distillation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2014(454): 133 – 143.
- [38] Lalia B S, Guillen E, Arafat H A, *et al.* Nanocrystalline Cellulose Reinforced PVDF-HFP Membranes for Membrane Distillation Application [J]. *Desalination*, 2014(332): 134 – 141.
- [39] Tijting L D, Choi J S, Lee S, *et al.* Recent Progress of Membrane Distillation Using Electrospun Nanofibrous Membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014(453): 435 – 462.
- [40] Maab H, Francis L, Al-Saadi A, *et al.* Synthesis and Fabrication of Nanostructured Hydrophobic Polyazole Membranes for Low-Energy Water Recovery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012(423 – 424): 11 – 19.
- [41] Zhou T, Yao Y, Xiang R, *et al.* Formation and Characterization of Polytetrafluoroethylene Nanofiber Membranes for Vacuum Membrane Distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014(453): 402 – 408.
- [42] Li X, Wang C, Yang Y, *et al.* Dual-Biomimetic Superhydrophobic Electrospun Polystyrene Nanofibrous Membranes for

- Membrane Distillation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014(6): 2 423 – 2 430.
- [43] Wang X, Fang D, Yoon K, *et al.* High Performance Ultrafiltration Composite Membranes Based on Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogel Coating on Crosslinked Nanofibrous Poly (Vinyl Alcohol) Scaffold[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006(278): 261 – 268.
- [44] Yoon K, Kim K, Wang X, *et al.* High Flux Ultrafiltration Membranes Based on Electrospun Nanofibrous PAN Scaffolds and Chitosan Coating[J]. *Polymer*, 2006(47): 2 434 – 2 441.
- [45] 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): 209 – 217.
- [46] Ma H, Burger C, Hsiao B S, *et al.* Ultrafine Polysaccharide Nanofibrous Membranes for Water Purification[J]. *Biomacromolecules*, 2011(12): 970 – 976.
- [47] Ma H, Hsiao B S, Chu B. Thin-Film Nanofibrous Composite Membranes Containing Cellulose or Chitin Barrier Layers Fabricated by Ionic Liquids[J]. *Polymer*, 2011(52): 2 594 – 2 599.
- [48] Wang X, Chen X, Yoon K, *et al.* High Flux Filtration Medium Based on Nanofibrous Substrate With Hydrophilic Nanocomposite Coating[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005(39): 7 684 – 7 691.
- [49] Ma H, Burger C, Hsiao B S, *et al.* Highly Permeable Polymer Membranes Containing Directed Channels for Water Purification[J]. *ACS Macro Letters*, 2012(1): 723 – 726.
- [50] Ma H, Yoon K, Rong L, *et al.* Thin-Film Nanofibrous Composite Ultrafiltration Membranes Based on Polyvinyl Alcohol Barrier Layer Containing Directional Water Channels[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010(49): 11 978 – 11 984.
- [51] Wang Z, Ma H, Hsiao B S, *et al.* Nanofibrous Ultrafiltration Membranes Containing Cross-Linked Poly (Ethylene Glycol) and Cellulose Nanofiber Composite Barrier Layer[J]. *Polymer*, 2014(55): 366 – 372.
- [52] Ritcharoen W, Supaphol P, Pavasant P. Development of Polyelectrolyte Multilayer-Coated Electrospun Cellulose Acetate Fiber Mat as Composite Membranes[J]. *European Polymer Journal*, 2008(44): 3 963 – 3 968.
- [53] Tang Z, Wei J, Yung L, *et al.* UV-Cured Poly (Vinyl Alcohol) Ultrafiltration Nanofibrous Membrane Based on Electrospun Nanofiber Scaffolds[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009(328): 1 – 5.
- [54] Yoon K, Hsiao B S, Chu B. High Flux Ultrafiltration Nanofibrous Membranes Based on Polyacrylonitrile Electrospun Scaffolds and Crosslinked Polyvinyl Alcohol Coating[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009(338): 145 – 152.
- [55] Ma H, Yoon K, Rong L, *et al.* High-Flux Thin-Film Nanofibrous Composite Ultrafiltration Membranes Containing Cellulose Barrier Layer[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010(20): 4 692 – 4 704.
- [56] Wang X F, Zhang K, Yang Y, *et al.* Development of Hydrophilic Barrier Layer on Nanofibrous Substrate as Composite Membrane Via a Facile Route[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010(356): 110 – 116.
- [57] You H, Yang Y, Li X, *et al.* Low Pressure High Flux Thin Film Nanofibrous Composite Membranes Prepared by Electrospinning Technique Combined with Solution Treatment[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012(394): 241 – 247.
- [58] You H, Li X, Yang Y, *et al.* High Flux Low Pressure Thin Film Nanocomposite Ultrafiltration Membranes Based on Nanofibrous Substrates[J]. *Separation and Purification Technology*, 2013(108): 143 – 151.
- [59] Yoon K, Hsiao B S, Chu B. High Flux Nanofiltration Membranes Based on Interfacially Polymerized Polyamide Barrier Layer on Polyacrylonitrile Nanofibrous Scaffolds[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009(326): 484 – 492.
- [60] Yung L, Ma H, Wang X, *et al.* Fabrication of Thin-Film Nanofibrous Composite Membranes by Interfacial Polymerization Using Ionic Liquids as Additives[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010(365): 52 – 58.
- [61] Kaur S, Sundarrajan S, Rana D, *et al.* Influence of Electrospun Fiber Size On the Separation Efficiency of Thin Film Nanofiltration Composite Membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012(392): 101 – 111.
- [62] Zhang H, Zheng J, Zhao Z, *et al.* Role of Wettability in Interfacial Polymerization Based on PVDF Electrospun Nanofibrous Scaffolds[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013(442): 124 – 130.