

分类号: O631.2

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2210610124

# 安徽工程大学

题 目 壳聚糖基复合纳米纤维膜的制备及离子吸附性能研究

题 目 Preparation and ion adsorption properties of chitosan based composite nanofiber membrane

学生姓名: 于梦云

指导教师: 高建纲 (教授)

专 业: 化学

研究方向: 功能高分子材料合成与应用

论文答辩日期: 2024 年 5 月 29 日

## 安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：于梦云

日期：2024年5月31日

## 安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密口，在 \_\_\_\_ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

学位论文作者签名：于梦云

指导教师签名：[Signature]

日期：2024年5月31日

日期：2024年5月31日

## 壳聚糖基复合纳米纤维膜的制备及离子吸附性能研究

## 摘 要

目前, 有机染料和工业废水产生的重金属离子污染已引起人们的普遍关注, 吸附法因其成本低、操作简便、吸附效率高等优点而被选用。本工作以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为复合骨架, 通过静电纺丝法制备了具有坚固自支撑骨架的壳聚糖 (CS) /PMMA 纳米纤维膜和 CS/PMMA/聚乙烯亚胺 (PEI) 复合纳米纤维膜, 为制备高效吸附剂提供了一种新的简便方法, 在去除废水中的重金属离子方面具有很好的应用潜力, 对上述纳米纤维膜进行了以下研究:

(1) 系统研究 CS/PMMA 纳米纤维膜的形貌特征、化学结构、热稳定性、亲疏水性和力学性能以及对重金属离子 ( $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{Cu(II)}$ 、 $\text{Ni(II)}$ ) 的吸附性能和传质机理。结果表明, 成功制备了直径分布较为均匀的 CS/PMMA 纳米纤维膜 (100-500 nm), 其具有良好的疏水性 ( $100^\circ$  左右)、热稳定性和力学性能 ( $2.3 \pm 0.1 \text{ MPa}$ )。吸附影响因素探究发现, CS/PMMA 纳米纤维膜吸附在初始浓度为  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  表现出良好的重金属离子吸附效果, 吸附  $\text{Cr(VI)}$  离子达到最佳吸附效果时 pH 值为 3、吸附剂质量为 70 mg, 最大吸附量达  $209.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 吸附  $\text{Cu(II)}$  离子最佳吸附效果时 pH 值为 5、吸附剂质量为 90 mg, 最大吸附量达  $51.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 吸附  $\text{Ni(II)}$  离子最佳吸附效果时 pH 值为 4、吸附剂质量为 80 mg, 最大吸附量达  $80.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。通过分析 CS/PMMA 纳米纤维膜的二次离子吸附效果和力学性能发现, 纳米纤维膜的二次吸附效果 ( $\text{Cr(VI)}$   $163.5 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $\text{Ni(II)}$   $78.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 和二次吸附后力学性能 ( $\text{Cr(VI)}$   $1.4 \pm 0.1 \text{ MPa}$ ,  $\text{Ni(II)}$   $0.8 \pm 0.1 \text{ MPa}$ ) 仍然保持较高水平, 表明纳米纤维膜对  $\text{Cr(VI)}$  和  $\text{Ni(II)}$  离子具有良好的可重复利用性。通过傅里叶红外光谱仪 (FT-IR)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和 Zeta 电位测试研

究了吸附机理, 结果表明, CS/PMMA 纳米纤维膜具有丰富的氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 和羟基 ( $-\text{OH}$ ) 活性位点, 能够通过化学络合和静电吸引吸附去除重金属离子 ( $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{Cu(II)}$ 、 $\text{Ni(II)}$ ), 表现出较好的离子吸附效果。其中对  $\text{Cr(VI)}$  离子吸附去除还通过将有毒的六价  $\text{Cr(VI)}$  还原为无毒的三价  $\text{Cr(III)}$ , 因此对  $\text{Cr(VI)}$  离子表现出更好的吸附性能。

(2) 系统研究 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的形貌特征、化学结构、热稳定性、亲疏水性和力学性能以及对重金属离子 ( $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{Ni(II)}$ 、 $\text{Cu(II)}$ ) 的吸附性能和传质机理。结果表明, 成功制备了直径分布较为均匀的 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜 (800-1000 nm), 具有良好的亲水性 ( $14.9 \pm 1.4^\circ$ )、热稳定性和力学性能 ( $2.2 \pm 0.1 \text{ MPa}$ )。吸附影响因素探究发现, CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附在初始浓度为  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  表现出良好的重金属离子吸附效果, 吸附  $\text{Cr(VI)}$  离子达到最佳吸附效果时 pH 值为 3、吸附剂质量为 90 mg, 最大吸附量达  $226.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 吸附  $\text{Cu(II)}$  离子最佳吸附效果时 pH 值为 5、吸附剂质量为 70 mg, 最大吸附量达  $83.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 吸附  $\text{Ni(II)}$  离子最佳吸附效果时 pH 值为 4、吸附剂质量为 80 mg, 最大吸附量达  $64.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。通过分析 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的二次离子吸附效果和力学性能发现, 纳米纤维膜的二次吸附效果 ( $\text{Cr(VI)}$   $194.4 \text{ mg g}^{-1}$ ,  $\text{Ni(II)}$   $59.0 \text{ mg g}^{-1}$ ) 和二次吸附后的力学性能 ( $\text{Cr(VI)}$   $1.4 \pm 0.1 \text{ MPa}$ ,  $\text{Ni(II)}$   $0.7 \pm 0.1 \text{ MPa}$ ) 仍然保持较高水平, 表明纳米纤维膜对  $\text{Cr(VI)}$  和  $\text{Ni(II)}$  离子具有良好的可重复利用性。通过傅里叶红外光谱仪 (FT-IR)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和 Zeta 电位测试研究了吸附机理, 结果表明, CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜由于 PEI 的引入具有更丰富的氨基 ( $-\text{NH}_2$ ), 使之通过化学络合和静电吸引吸附去除重金属离子 ( $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{Cu(II)}$ ) 的吸附效果更好。而对  $\text{Ni(II)}$  离子的吸附去除由于 PEI 的引入, N 1s 光谱向高结

合能方向移动，Zeta 电位的零点电势吸附后向负方向移动的并不明显，因此，CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对 Ni(II) 离子的吸附效果由于其化学络合和静电吸引能力的减弱而有所降低。

**关键词：**静电纺丝，复合纳米纤维膜，重金属离子，吸附法，吸附机理

# PREPARATION AND ION ADSORPTION PROPERTIES OF CS BASED COMPOSITE NANOFIBER MEMBRANES

## ABSTRACT

At present, the pollution of heavy metal ions generated by organic dyes and industrial wastewater has attracted widespread attention. The adsorption method is chosen because of its advantages of low cost, simple operation and high adsorption efficiency. This work used polymethyl methacrylate (PMMA) as a composite skeleton and prepared Chitosan(CS)/PMMA and CS/PMMA/Polyethyleneimine(PEI) composite nanofiber membranes with strong self-supporting skeletons by electrospinning method, this provides a new and convenient method for preparing efficient adsorbents, which has great potential in removing heavy metal ions from wastewater, the following studies were conducted on the above-mentioned nanofiber membranes:

(1) The morphology, chemical structure, thermal stability, hydrophobicity and mechanical properties of CS/PMMA nanofiber membrane were systematically studied, as well as the adsorption and mass transfer mechanism of heavy metal ions (Cr(VI), Cu(II) and Ni(II)). The results show that the CS/PMMA nanofiber membranes with uniform diameter distribution (100-500 nm) have been successfully prepared, which have good hydrophobicity (about 100 %), thermal stability and mechanical properties ( $2.3 \pm 0.1$  MPa). It was found that the CS/PMMA nanofiber membrane exhibited good adsorption of heavy metal ions when the initial adsorption concentration was  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , when the Cr(VI) ion was adsorbed, the pH value was 3, the mass of adsorbent was 70 mg, and the maximum adsorption amount was  $209.0 \text{ mg g}^{-1}$ ; when the Cu(II) ion was

adsorbed, the pH value was 5, the mass of adsorbent was 90 mg, and the maximum adsorption amount was  $51.2 \text{ mg g}^{-1}$ ; when the Ni(II) ion was adsorbed, the pH value was 4, the mass of adsorbent was 80 mg, and the maximum adsorption amount was  $80.8 \text{ mg g}^{-1}$ . It was found that the secondary adsorption effect (Cr(VI)  $163.5 \text{ mg g}^{-1}$ , Ni(II)  $78.0 \text{ mg g}^{-1}$ ) and the mechanical properties after secondary adsorption (Cr(VI)  $1.4 \pm 0.1 \text{ MPa}$ , Ni(II)  $0.8 \pm 0.1 \text{ MPa}$ ) of CS/PMMA nanofiber membrane remained high, indicating that the nanofiber membrane had good reproducibility for Cr(VI) and Ni(II) ions. The adsorption mechanism was studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Zeta potential measurements, the results showed that the CS/PMMA nanofiber membrane had abundant active sites of amino groups ( $-\text{NH}_2$ ) and hydroxyl groups ( $-\text{OH}$ ), and could remove heavy metal ions (Cr(VI), Cu(II) and Ni(II)) through chemical complexation and electrostatic adsorption. The removal of Cr(VI) ions also reduces the toxic hexavalent Cr(VI) to the non-toxic trivalent Cr(III), thus exhibiting better adsorption properties for Cr(VI) ions.

(2) The morphology, chemical structure, thermal stability, hydrophobicity and mechanical properties of CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane were systematically studied, as well as its adsorption and mass transfer mechanism for heavy metal ions (Cr(VI), Cu(II) and Ni(II)). The results show that the CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane with uniform diameter distribution (800-1000 nm) has good hydrophilicity ( $14.9 \pm 1.4 \%$ ), thermal stability and mechanical properties ( $2.2 \pm 0.1 \text{ MPa}$ ). It was found that CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane exhibited good adsorption of heavy metal ions at the initial concentration of  $200 \text{ mg L}^{-1}$ , when the Cr(VI) ion was adsorbed, the pH value is 3, the mass of adsorbent is 90 mg, the maximum adsorption capacity is  $226.5 \text{ mg g}^{-1}$ ; when the Cu(II) ion was adsorbed, the pH value is



5, the mass of adsorbent is 70 mg, and the maximum adsorption capacity is  $83.3 \text{ mg g}^{-1}$ ; when the Ni(II) ion was adsorbed, the pH value is 4, the mass of the adsorbent is 80 mg, and the maximum adsorption capacity is  $64.6 \text{ mg g}^{-1}$ . By analyzing the secondary ion adsorption and mechanical properties of CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane, the secondary adsorption efficiency (Cr(VI)  $194.4 \text{ mg g}^{-1}$ , Ni(II)  $59.0 \text{ mg g}^{-1}$ ) and the mechanical properties (Cr(VI)  $1.4 \pm 0.1 \text{ MPa}$ , Ni(II)  $0.7 \pm 0.1 \text{ MPa}$ ) of the nanofiber membrane remained high, the results show that the nanofiber membrane has good reproducibility for Cr(VI) and Ni(II) ions. The adsorption mechanism was studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Zeta potential measurements, CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane has more abundant amino group ( $-\text{NH}_2$ ) because of the introduction of PEI, which makes it have better adsorption effect to remove heavy metal ions (Cr(VI), Cu(II)) by chemical complexation and electrostatic attraction. However, for Ni(II) removal, the N 1s spectra shift towards higher binding energy due to the introduction of PEI, and the zero-point potential of Zeta potential does not move towards negative direction after adsorption, therefore, the adsorption effect of CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane on Ni(II) ions is reduced due to the weakening of its chemical complexation and electrostatic attraction ability.

Mengyun Yu (Chemistry)

Supervised by Jiangang Gao and Zongrui Zhang

**KEY WORDS:** electrospinning, composite nanofiber membrane, heavy metal ions, adsorption method, adsorption mechanism

## 目录

|                                                         |    |
|---------------------------------------------------------|----|
| 摘要 .....                                                | I  |
| ABSTRACT .....                                          | IV |
| 第 1 章 绪论 .....                                          | 1  |
| 1.1 引言 .....                                            | 1  |
| 1.2 重金属离子污染的去除方法 .....                                  | 2  |
| 1.2.1 膜过滤法 .....                                        | 2  |
| 1.2.2 离子交换法 .....                                       | 2  |
| 1.2.3 光催化还原法 .....                                      | 3  |
| 1.2.4 化学沉淀法 .....                                       | 3  |
| 1.2.5 吸附法 .....                                         | 4  |
| 1.3 静电纺丝纳米纤维膜研究进展 .....                                 | 5  |
| 1.3.1 静电纺丝技术 .....                                      | 5  |
| 1.3.2 静电纺丝纳米纤维膜对重金属离子的吸附研究 .....                        | 6  |
| 1.4 吸附剂材料 .....                                         | 6  |
| 1.4.1 壳聚糖基吸附材料 .....                                    | 6  |
| 1.4.2 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 基吸附材料 .....                       | 7  |
| 1.4.3 聚乙烯亚胺 (PEI) 基吸附材料 .....                           | 7  |
| 1.5 本论文的研究意义与内容 .....                                   | 8  |
| 第 2 章 CS/PMMA 纳米纤维膜的制备及离子吸附性能研究 .....                   | 10 |
| 2.1 引言 .....                                            | 10 |
| 2.2 实验部分 .....                                          | 10 |
| 2.2.1 实验药品与仪器 .....                                     | 10 |
| 2.2.2 CS/PMMA 纳米纤维膜的制备 .....                            | 12 |
| 2.2.3 红外光谱 (FT-IR) 和核磁共振氢谱 ( $^1\text{H}$ NMR) 测试 ..... | 12 |
| 2.2.4 X 射线衍射 (XRD) 测试和静态水接触角 (WCA) 测试 .....             | 12 |
| 2.2.5 DSC 和 TG 测试 .....                                 | 13 |

|                                                                |           |
|----------------------------------------------------------------|-----------|
| 2.2.6 扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色散 X 射线光谱 (EDS) 测试 .....                | 13        |
| 2.2.7 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测试和力学性能测试 .....                          | 13        |
| 2.2.8 X 射线光电子能谱 (XPS) 和 Zetasizer Advance 系列 (Zeta) 电位测试 ..... | 13        |
| 2.2.9 CS/PMMA 纳米纤维膜的吸附性能测试 .....                               | 13        |
| 2.2.10 重金属离子标准溶液的配制 .....                                      | 14        |
| 2.2.11 显色溶液的配制 .....                                           | 14        |
| 2.2.12 重金属离子标准曲线的绘制 .....                                      | 15        |
| 2.2.13 吸附等温线和动力学测试 .....                                       | 16        |
| 2.3 结果与讨论 .....                                                | 17        |
| 2.3.1 CS/PMMA 纳米纤维膜的结构性能分析 .....                               | 17        |
| 2.3.2 CS/PMMA 纳米纤维膜结晶和热性能分析 .....                              | 18        |
| 2.3.3 CS/PMMA 纳米纤维膜热稳定性分析 .....                                | 19        |
| 2.3.4 CS/PMMA 纳米纤维膜的亲疏水性能分析 .....                              | 21        |
| 2.3.5 CS/PMMA 纳米纤维膜的形貌及直径分析 .....                              | 23        |
| 2.3.6 CS/PMMA 纳米纤维膜的吸附性能分析 .....                               | 24        |
| 2.3.7 不同组成 CS/PMMA 纳米纤维膜的吸附效果 .....                            | 26        |
| 2.3.8 CS/PMMA 纳米纤维膜的 EDS、XRF 分析 .....                          | 29        |
| 2.3.9 CS/PMMA 纳米纤维膜对重金属离子的吸附行为及机理分析 .....                      | 32        |
| 2.3.10 CS/PMMA 纳米纤维膜的力学性能分析 .....                              | 38        |
| 2.4 本章小结 .....                                                 | 39        |
| <b>第 3 章 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的制备及离子吸附性能研究</b> .....             | <b>41</b> |
| 3.1 引言 .....                                                   | 41        |
| 3.2 实验部分 .....                                                 | 42        |
| 3.2.1 实验药品与仪器 .....                                            | 42        |
| 3.2.2 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的制备 .....                             | 43        |
| 3.3 结果与讨论 .....                                                | 43        |
| 3.3.1 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的结构性能分析 .....                         | 43        |
| 3.3.2 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的结晶和热性能分析 .....                       | 45        |

|                                                |           |
|------------------------------------------------|-----------|
| 3.3.3 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜热稳定性分析.....           | 46        |
| 3.3.4 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的亲疏水性能分析.....         | 47        |
| 3.3.5 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的形貌及直径分析.....         | 48        |
| 3.3.6 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的吸附性能分析.....          | 49        |
| 3.3.7 不同配比的 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的吸附效果.....      | 52        |
| 3.3.8 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的 EDS、XRF 分析 .....    | 55        |
| 3.3.9 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对重金属离子的吸附行为及机理分析..... | 57        |
| 3.3.10 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的力学性能分析.....         | 63        |
| 3.4 本章小结 .....                                 | 64        |
| <b>第 4 章 总结与展望.....</b>                        | <b>66</b> |
| <b>参考文献 .....</b>                              | <b>68</b> |
| <b>攻读学位期间发表的学术论文目录 .....</b>                   | <b>83</b> |
| <b>致谢 .....</b>                                | <b>84</b> |

# 第 1 章 绪论

## 1.1 引言

随着工业技术快速发展，水污染成为全球普遍关注的重要问题，特别是农药、纺织染料、涂料和皮革工厂等排入到水中的重金属离子污染物引起了人们的广泛关注<sup>[1,2]</sup>，近些年，由工业废水的排放和石油的泄漏带来的重金属离子污染物给水资源带来了巨大的负担（如图 1-1），重金属离子引起的水污染不仅使生态环境失衡，而且对人类的身体健康也有极大的影响<sup>[3]</sup>。因此迫切需要找到解决方案去解决污水中重金属离子污染问题。

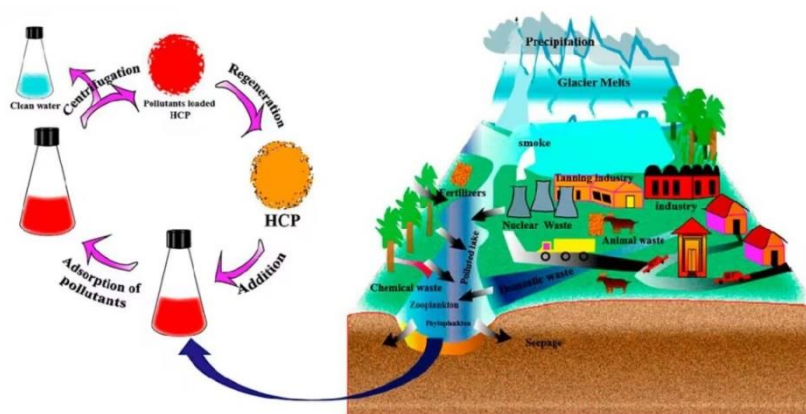


图 1-1 重金属离子污染物的来源图<sup>[4]</sup>

Figure 1-1 Source diagram of heavy metal ion pollutants<sup>[4]</sup>

在水中的各种污染物中，有毒重金属离子  $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{Cu(II)}$ 、 $\text{Ni(II)}$ 、 $\text{Pb(II)}$  等不仅对环境有害，也对人类的身体健康存在严重的危害。作为最常见的重金属离子之一， $\text{Cr(VI)}$  离子具有高毒性、高稳定性、易生物积累和难降解等特点<sup>[5]</sup>，世界卫生组织（WHO）等多个机构规定饮用水中溶解  $\text{Cr(VI)}$  离子的允许限值为  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$ <sup>[6,7]</sup>。 $\text{Cu}$  元素是人体必需的微量营养素，主要存在于人体的组织、肝脏、肌肉和骨骼中，低浓度的  $\text{Cu(II)}$  离子起到抑菌、杀菌和木材防腐剂的作用，但  $\text{Cu(II)}$  离子也是常见的环境毒物和污染物之一，意外摄入过量的  $\text{Cu(II)}$  离子可能会导致人体厌食、恶心和呕吐<sup>[8,9]</sup>，故 WHO 规定饮用水中溶解  $\text{Cu(II)}$  离子的允许限值为  $1.5 \sim 2 \text{ mg L}^{-1}$ <sup>[10]</sup>。地壳中存在镍元素，是植物生长的重要的营养素<sup>[11]</sup>，存在于生态环境（海洋、陆地和大气中）<sup>[12]</sup>、各种作物、动物和食品中<sup>[13]</sup>，但  $\text{Ni(II)}$  离子致癌，会对人体的肺部和肾脏造成严重的损害并会使皮肤变色，伴随眩晕和腹痛等症状

<sup>[12,14]</sup>, WHO 规定饮用水中 Ni(II) 离子的允许限值为  $0.02 \text{ mg L}^{-1}$ <sup>[15]</sup>。因此, 在重金属离子污染物进入生态环境之前, 必须事先对重金属离子污染物进行处理, 使重金属离子含量在允许限值内排放。

## 1.2 重金属离子污染的去除方法

重金属离子对生态环境及人类的身体健康至关重要<sup>[16]</sup>, 其毒性不可忽视, 因此在废水排放到环境之前需要去除其中的重金属离子, 而如何去除重金属离子成为了人们普遍关注的问题。现已发展了许多方法(图 1-2), 如膜过滤<sup>[17,18]</sup>、离子交换<sup>[19]</sup>、光催化还原<sup>[20]</sup>、化学沉淀<sup>[21]</sup>和吸附<sup>[22,23]</sup>等多种重金属离子去除方法。

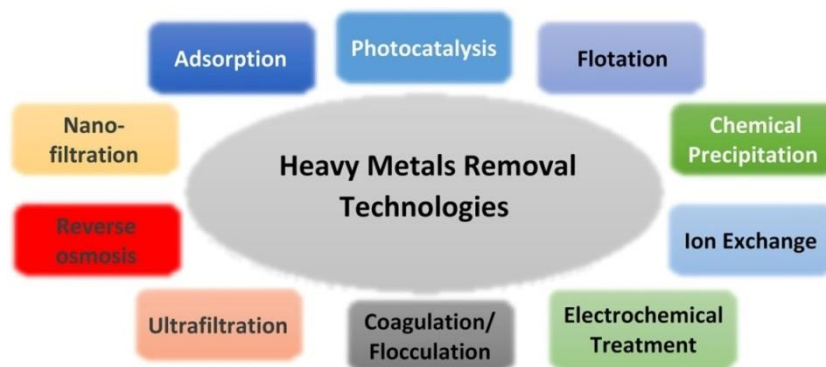


图 1-2 重金属离子去除方法图<sup>[24]</sup>

Figure 1-2 Diagram of heavy metal ion removal methods<sup>[24]</sup>

### 1.2.1 膜过滤法

膜过滤法是通过已知孔径的滤膜去除废水中的微生物(不包括病毒)或固体颗粒物的一种方法。Li 等人<sup>[25]</sup>通过静电纺丝将平均直径为 75 nm 的 CS 纳米纤维纺丝在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)稀松布上, 形成孔径可控的复合纳米纤维膜, 发现  $1 \text{ mg L}^{-1}$  Cr(VI) 离子在穿透时的最大载容量为  $16.5 \text{ mg g}^{-1}$ , 高于利用纳米纤维垫的  $11.0 \text{ mg g}^{-1}$ , 表明该膜具有更好的动态吸附潜力。Wu 课题组<sup>[26]</sup>采用同轴静电纺丝制备了一种环保型纳米纤维膜(CS/聚乙烯吡咯烷酮(PVP)/聚乙烯醇(PVA)), 其直径达 133 nm, 水渗透率达  $4367.02 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ 。

### 1.2.2 离子交换法

离子交换<sup>[27-31]</sup>是一种可逆的化学反应, 其中来自溶液或电解质或熔盐的离子, 被交换为附着在不动且不溶性固体材料上的带类似电荷的离子, 从而保持整体电中

性。Wu 等人<sup>[32]</sup>利用原位填充技术将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米粒子填充在海藻酸钠 (SA) 和羧甲基纤维素 (CMC) 骨架上, 成功制备了一种新型磁性多糖复合水凝胶, 利用离子交换和化学吸附机理, 成功去除了重金属离子  $\text{Mn(II)}$  ( $71.83 \text{ mg g}^{-1}$ )、 $\text{Pb(II)}$  ( $89.49 \text{ mg g}^{-1}$ ) 和  $\text{Cu(II)}$  ( $105.93 \text{ mg g}^{-1}$ )。Xue 课题组<sup>[33]</sup>通过化学改性法合成了一种新型吸附剂 ( $\text{HA-O/Fe}_3\text{O}_4$ ), 吸附重金属离子  $\text{Pb(II)}$  ( $111.10 \text{ mg g}^{-1}$ )、 $\text{Cu(II)}$  ( $76.92 \text{ mg g}^{-1}$ )、 $\text{Cd(II)}$  ( $71.43 \text{ mg g}^{-1}$ ) 和  $\text{Ni(II)}$  ( $33.33 \text{ mg g}^{-1}$ ), 其吸附机理为阳离子交换, 具有良好的可持续性和可重复利用性。

### 1.2.3 光催化还原法

光催化还原法是指在催化剂的存在下利用光使化合物发生还原反应的过程。Arslan 课题组<sup>[34]</sup>利用 leonardite 粉末用于去除  $\text{Cr(VI)}$  离子, 可获得 100% 的完全去除效率, 具有可重复利用性。Mohamed 等人<sup>[35]</sup>通过湿法化学工艺制备了一种新型的介孔  $\text{CuO/ZnO}$  异质结, 在可见光作用下能有效还原  $\text{Hg(II)}$  离子, 还原效率可达 100%, 并且该异质结可重复利用。

### 1.2.4 化学沉淀法

化学沉淀法指化学沉淀剂与重金属离子反应, 变成不溶性固体颗粒<sup>[36]</sup>, 然后, 通过沉淀或过滤等方式将沉淀物从溶液中分离出来, 化学沉淀的具体过程如图 1-3 所示。Chen 等人<sup>[37]</sup>通过罐式实验利用石灰、苏打灰和硫化钠利用化学沉淀方法去除重金属离子 ( $\text{Zn(II)}$ 、 $\text{Cu(II)}$ 、 $\text{Pb(II)}$ ), 三者对  $\text{Zn(II)}$  和  $\text{Cu(II)}$  离子的去除率均可达 99.99%, 而对  $\text{Pb(II)}$  离子的去除率硫化钠为 99.75%、石灰为 76.14% 和苏打灰为 97.78%。Benalia 课题组<sup>[38]</sup>通过罐式实验利用化学沉淀法去除重金属离子 ( $\text{Cu(II)}$  和  $\text{Zn(II)}$ ), 石灰、烧碱、苏打灰的去除效率可达 90% 以上。

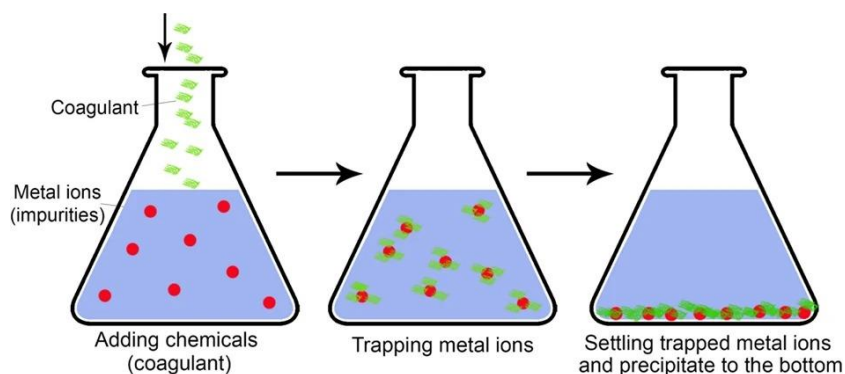


图 1-3 化学沉淀过程的简单示意图<sup>[39]</sup>

Figure 1-3 A simple schematic diagram of the chemical precipitation process<sup>[39]</sup>

## 1.2.5 吸附法

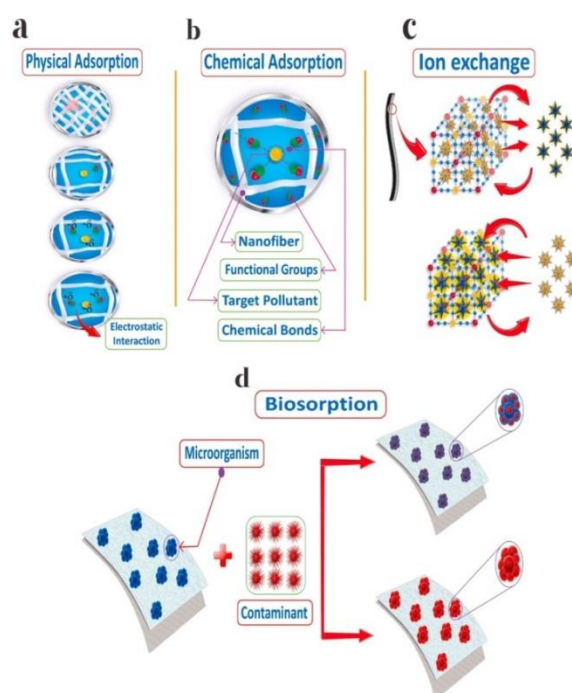


图 1-4 吸附过程的作用力示意图 (a) 物理或静电相互作用, (b) 化学或离子相互作用, (c) 离子交换和 (d) 生物累积或生物吸附<sup>[40]</sup>

Fig 1-4 Schematic diagram demonstrates the driving forces for adsorption process (a) physical or electrostatic interactions, (b) chemical or ionic interactions, (c) ion exchange and (d) bioaccumulation or biosorption<sup>[40]</sup>

吸附法是从工业废水中去除重金属最经济的方法, 当液态溶质 (吸附物) 在某些固体 (吸附剂) 表面上时产生一定的作用力 (图 1-4), 就会发生吸附<sup>[41]</sup>。Wu 等人<sup>[42]</sup>采用静电纺丝制备了 CS/PVP/PVA 纳米纤维膜, 研究了其对 Cu(II) ( $34.79 \text{ mg g}^{-1}$ )、Ni(II) ( $25.24 \text{ mg g}^{-1}$ )、Cd(II) ( $18.07 \text{ mg g}^{-1}$ )、Pb(II) ( $16.05 \text{ mg g}^{-1}$ )、孔雀石绿 (MG) ( $17.86 \text{ mg g}^{-1}$ ) 和亚甲基蓝 (MB) ( $13.27 \text{ mg g}^{-1}$ ) 的吸附量, 该文献启发我们对纳米纤维膜进行多种重金属离子的吸附性能研究。Shi 等课题组<sup>[43]</sup>采用 CMC 和 PVA 为原料、戊二醛为交联剂, 静电纺丝制备了 CMC/PVA 复合纳米纤维膜, 然后进行了吸附实验探究, 发现对 Cu(II)、Cr(VI) 离子的吸附量分别为  $26.34$  和  $28.93 \text{ mg g}^{-1}$ 。该文献中 CMC 具有亲水性、生物相容性和可降解等优点, 是一种天然的高分子材料, 故天然高分子材料对重金属离子吸附起关键性作用。Alharbi 等人<sup>[44]</sup>将聚丙烯腈 (PAN) 与 ZnO 或 TiO 的金属氧化物 (MO) 相结合, 通过静电纺丝覆盖在 CS 层上成功制备了双层纳米纤维膜 (PAN/MO-CS 纳米纤维膜), 研究了其对 Pb(II)、Cd(II) 离子的吸附性能, 该双层金属氧化物纳米颗粒的最



大吸附能力Pb(II) 为  $389 \text{ mg g}^{-1}$ , Cd(II) 为  $461 \text{ mg g}^{-1}$ 。Guo 课题组<sup>[45]</sup>采用静电纺丝法制备了 PAN/PEI 纳米纤维膜, 评估了其对重金属离子 (Pb(II)、Cr(VI) 和 Cu(II)) 的吸附效果分别可达  $262 \text{ mg g}^{-1}$ 、 $325 \text{ mg g}^{-1}$  和  $346 \text{ mg g}^{-1}$ 。研究发现, 引入 CS 和 PEI 能够有效的提高吸附剂的吸附性能, 启发我们可以选用具有优异吸附性能的 CS 和 PEI 进行静电纺丝。

上述方法中吸附法因为具有高吸附能力、低成本、低残留、可重复利用等优点成为从废水中去除重金属离子最广泛和有效的技术<sup>[46-48]</sup>。

### 1.3 静电纺丝纳米纤维膜研究进展

#### 1.3.1 静电纺丝技术

静电纺丝技术是制备纳米纤维膜 (NFM) 一种常见的且简单的方法 (图1-5), 充分体现了该工艺的巨大优势, 例如, 制备简单、成本低、绿色无污染、高效等优势<sup>[49]</sup>。与其他膜制备方法相比, 静电纺丝的材料选择广泛, 易于多功能化, 工艺简单方便, 无需成孔剂<sup>[50]</sup>。

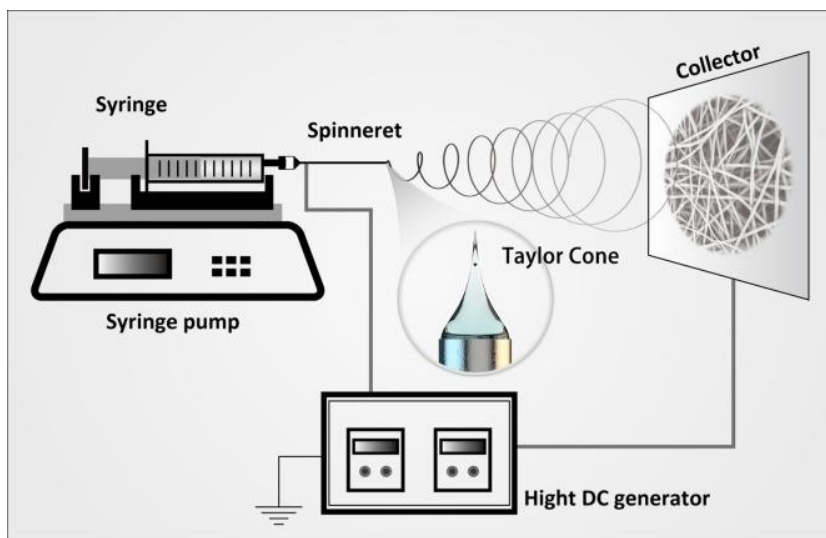


图 1-5 静电纺丝制备纳米纤维膜示意图<sup>[51]</sup>

Figure 1-5 Schematic diagram of nanofiber membrane prepared by electrospinning<sup>[51]</sup>

静电纺丝的影响因素<sup>[3]</sup>包括两方面: 一方面是内在因素 (纺丝液的黏度); 另一方面是纺丝过程中的变量 (接收距离 (TCD)、推注速率、电压、温度和湿度等)。研究发现, 当纺丝液的黏度过低或过高时均无法获得纤维膜, 过低时只能获得珠粒, 无法形成连续的纤维, 过高时会造成针头堵塞, 射流不均匀<sup>[52]</sup>; 推注速率

过大时, 会使液滴来不及形成纤维, 以珠状形态存在<sup>[53]</sup>; 随着电压的增大, 射流形成越快, 纺丝越容易<sup>[54]</sup>; 接收距离过小会导致纺丝液溶剂来不及挥发, 纤维之间发生黏结, 过大会使纤维膜无法聚集在接收器上<sup>[55]</sup>; 温度一方面会影响纤维的成型速率, 另一方面会影响溶液的性能(黏度、导电性和表面张力)<sup>[56]</sup>; 湿度主要影响溶剂的挥发速率, 增大湿度使溶剂挥发速率减慢<sup>[57]</sup>。因此, 要得到更好的纤维形态需调整上述影响因素进行静电纺丝。

### 1.3.2 静电纺丝纳米纤维膜对重金属离子的吸附研究

静电纺丝纳米纤维膜(ENFMs)是利用静电纺丝法制备的纳米纤维膜, 其具有大的比表面积、良好的力学性能、高效的分离效率、简单的制备方法、可以批量生产等优点<sup>[58]</sup>, 近年来已运用到一些吸附分离当中。Zhu 等人<sup>[5]</sup>综述了 ENFMs 吸附废水中重金属离子的研究进展, 探究了有机高分子 ENFMs、有机高分子/无机材料复合 ENFMs 和无机材料 ENFMs 三类 ENFMs 对废水中重金属离子的吸附能力。Deng 课题组<sup>[59]</sup>利用静电纺丝法成功制备了多壁碳纳米管(MWCNT)-PEI/PAN ENFMs, 用于吸附 Pb(II) 和 Cu(II) 离子, 吸附量分别可高达 232.7 和 112.5 mg g<sup>-1</sup>, 表明 MWCNT-PEI/PAN ENFMs 在废水中去除重金属离子表现出高效的吸附能力。

## 1.4 吸附剂材料

### 1.4.1 壳聚糖基吸附材料

壳聚糖是一种天然高分子材料, 来源于世界上第二丰富的天然多糖甲壳素, 具有高度稳定性和难降解性, 在化学和机械改性方面具有无与伦比的能力, 特别是在制备膜吸附剂方面<sup>[60,61]</sup>。然而, 静电纺丝 CS 由于其高氢键、低溶解度、纺丝的条件苛刻和不稳定性, 限制了 CS 吸附剂的进一步发展<sup>[42]</sup>。研究人员为此进行了大量研究。

Huang 等人<sup>[51]</sup>发现添加聚环氧乙烷(PEO)可以提高 CS 的可纺性, 加入极少量(5% 分子量占比)的 PEO 即可获得直径分布均匀的 CS/PEO 纳米纤维膜, 对 Cr(VI) 离子的吸附量为 17 mg g<sup>-1</sup><sup>[62]</sup>。Wu 等人<sup>[63]</sup>研究了 CS 基 ENFMs 的制备、表征和应用, 探究了 CS/PVA 纳米纤维膜对 Cu(II) 离子的吸附能力(90.3 mg g<sup>-1</sup>)。Karim 课题组<sup>[64]</sup>通过静电纺丝技术制备了 CS/PVA 纳米纤维膜, 研究

了其对于  $\text{Pb(II)}$  和  $\text{Cd(II)}$  离子的吸附量最大分别可达  $226.12$  和  $148.79 \text{ mg g}^{-1}$ 。Phan 等人<sup>[65]</sup>将醋酸纤维素 (CA) 在三氟乙酸/乙酸和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中诱导成纤维素 (CL)，然后与 CS 混合后静电纺丝制备 CS/CL 纳米纤维膜，并用于吸附废水中的重金属离子 ( $\text{As(V)}$ 、 $\text{Pb(II)}$ 、 $\text{Cu(II)}$ )，结果发现其对上述离子的吸附量分别可达  $39.4$ 、 $57.3$  和  $112.6 \text{ mg g}^{-1}$ 。

#### 1.4.2 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 基吸附材料

PMMA 来源丰富，具有高机械强度和良好的耐酸性能，广泛应用于污染物的修复。静电纺丝后的 PMMA 性能基本保持不变，纤维状 PMMA 在大多数环境参数下都具有显著的稳定性和力学性能<sup>[66,67]</sup>。

Rocha 等人<sup>[68]</sup>制备了 PMMA/稻壳灰 (PHA)/聚吡咯 (PPy) 复合纳米纤维膜，研究了其对  $\text{Cr(VI)}$  离子的吸附性能为  $360.5 \text{ mg g}^{-1}$ ，证明了该纳米纤维膜具有一定的水修复性能。Mohammadnezhad 课题组<sup>[69]</sup>采用超声辅助方法将 PMMA 掺入氨基官能化的 MCM-41 二氧化硅中，以 3-氨丙基三乙氧基硅烷为偶联剂制备了 APTS-MCM-41/PMMA 纳米复合材料，研究发现其对  $\text{Cd(II)}$  离子的吸附性能可达  $24.75 \text{ mg g}^{-1}$ ，并发现该纳米复合材料相较于纯 PMMA 力学性能更好。这表明 PMMA 可以通过氢键与 CS 发生相互作用，干扰 CS 分子的刚性结合，从而提高纳米纤维膜的机械强度和稳定性。

#### 1.4.3 聚乙烯亚胺 (PEI) 基吸附材料

聚乙烯亚胺 (PEI) 是一种热塑性水溶性高分子材料，具有很强的黏性和吸附性<sup>[59,70]</sup>。具有丰富的活性官能团 (氨基)，因此，PEI 可以通过化学络合或静电吸引的方式吸附重金属离子 ( $-\text{NH}_2$  与重金属离子之间发生强相互作用)，在重金属离子的吸附和分离领域具有广泛的应用<sup>[71]</sup>。然而，PEI 易溶于水，难以从废水处理系统中分离出来，这限制了其实际应用<sup>[72]</sup>，为了克服这一缺点，可以将水溶性 PEI 交联或负载在固体或聚合物基质上，以提供具有优异耐水性的 PEI。

Zhang 课题组<sup>[73]</sup>采用静电纺丝技术制备具有水稳定性的 PVA/PEI 纳米纤维膜，通过分批实验评估其对废水中  $\text{Cr(VI)}$  离子的吸附性能，最大吸附量为  $150 \text{ mg g}^{-1}$ ，探究吸附机理为静电吸引和还原机制。Zhu 等人<sup>[74]</sup>通过在脱木素玉米秸秆上共价交联 PEI，成功制备了一种具有丰富的氨基官能团、各向异性的多孔纤维素基复合吸

附剂 (PEI-PCS), 研究发现制备的 PEI-PCS 对  $\text{Cu(II)}$  离子的吸附能力可达  $85.47 \text{ mg g}^{-1}$ , 并在一定循环次数下可重复利用。Liu 等人<sup>[75]</sup>采用交联技术合成了一种新型 PEI/PAN 共混膜, 该膜以间歇的方式去除水溶液中的  $\text{Cu(II)}$  离子 ( $97.6 \text{ mg g}^{-1}$ ) 和  $\text{Cr(VI)}$  离子 ( $136 \text{ mg g}^{-1}$ ), 在一定循环内具有良好的可重复利用性。Wang 课题组<sup>[76]</sup>报道了一种可再生静电纺丝 PEI/聚氯乙烯 (PVC) 纳米纤维片材吸附剂, 研究发现该吸附剂对  $\text{As(V)}$  离子具有优异的吸附性能 ( $115.79 \text{ mg g}^{-1}$ ) 和可重复利用性。

## 1.5 本论文的研究意义与内容

吸附剂的选择是吸附法吸附重金属离子的关键, 故我们需要研究合适的吸附剂进行吸附重金属离子, 目前已经研究的用于去除水溶液中重金属离子的吸附剂有分子筛、聚合物和生物吸附剂、活性炭等<sup>[77,78]</sup>。CS 来源于世界上第二丰富的天然多糖甲壳素, 具有高稳定性和难降解性, 有丰富的活性吸附位点氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 和羟基 ( $-\text{OH}$ ), PEI 是一种热塑性水溶性大分子, 具有丰富的吸附官能团氨基 ( $-\text{NH}_2$ ), 故两者在制备膜吸附剂方面引起了人们的普遍关注<sup>[79,80]</sup>。然而, CS 由于其存在氢键和溶解度低等缺点, 使静电纺丝 CS 的条件比较苛刻, PEI 由于易溶于水, 难以从废水中分离, 限制了两者的进一步发展<sup>[81]</sup>, 故基于具有丰富官能团的 CS 和 PEI 作为重金属离子的吸附位点, 引入聚合物基质制备稳定的复合纳米纤维膜, 对于提高吸附剂的吸附效果至关重要。PMMA 具有良好的机械强度和耐酸性, 作为聚合物基质静电纺丝后可有效提高复合纳米纤维膜的机械性能和耐水性。

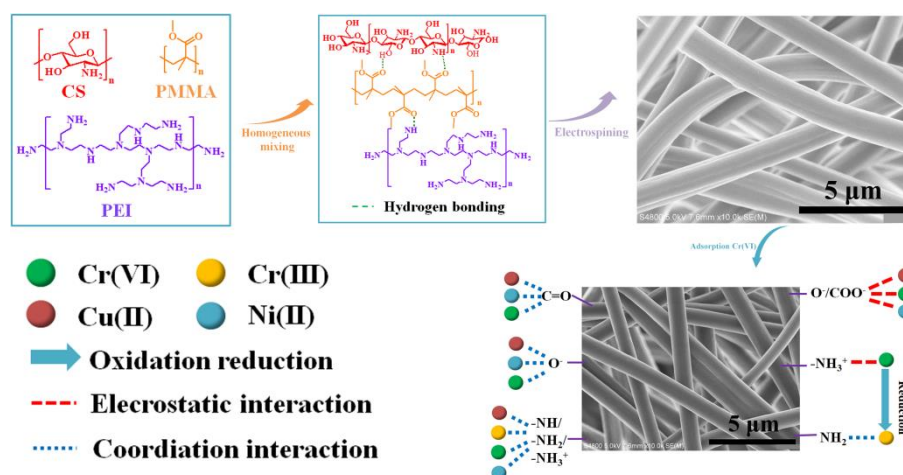


图 1-6 复合纳米纤维膜吸附机理图

Figure 1-6 Composite nanofiber membrane adsorption mechanism diagram

因此本研究以 PMMA 为复合骨架，通过静电纺丝制备了具有坚固自支撑骨架的 CS/PMMA 纳米纤维膜和 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜，利用傅里叶红外光谱仪 (FT-IR)、核磁共振波谱仪 ( $^1\text{H}$  NMR)、X 射线衍射仪 (XRD)、同步热分析仪 (TG-DSC)、光学接触角测量仪 (CA) 和扫描电子显微镜 (SEM) 对纳米纤维膜进行分子结构、热稳定性、亲疏水性和形貌等研究。此外，采用吸附测试、能量色散 X 射线光谱 (EDS)、X 射线荧光光谱 (XRF)、X 射线光电子能谱 (XPS) 和 Zeta 电位分析仪研究了纳米纤维膜对重金属离子 ( $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{Cu(II)}$ 、 $\text{Ni(II)}$ ) 的吸附性能和机理 (图 1-6)。同时，测试了纳米纤维膜吸附前后的热稳定性和力学性能，以评价其对重金属离子 ( $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{Ni(II)}$ 、 $\text{Cu(II)}$ ) 的吸附稳定性和可重复利用性，研究结果为废水中重金属离子去除的应用前景提供了很好的理论和实践依据。

## 第 2 章 CS/PMMA 纳米纤维膜的制备及离子吸附性能研究

### 2.1 引言

随着工业和技术的快速发展，水污染成为全球普遍关注的问题。特别是农药、纺织染色、涂料及皮革厂等引入到水中的重金属离子污染物引起了人们的普遍关注<sup>[1,2]</sup>。重金属离子浓度过高时会给生态环境及人类健康带来许多危害，因此，迫切需要重视如何从各种废水中去除重金属离子，以满足严格的排放标准。现已发展了膜过滤<sup>[17,18]</sup>、离子交换<sup>[19]</sup>、光催化还原<sup>[20]</sup>、化学沉淀<sup>[21]</sup>和吸附<sup>[22,23]</sup>等多种重金属离子去除方法。吸附法因其高吸附能力、低成本、低残留、可重复利用等优点成为从废水中去除重金属离子最广泛和有效的技术<sup>[46-48]</sup>。近年来，CS 基膜已被广泛用于研究分离和吸附废水中的重金属离子，目前 CS 基膜主要通过溶剂浇铸或化学交联的策略构建<sup>[82]</sup>，但这两种方法通常无法精确控制膜的孔径、孔隙率、粗糙度和厚度等，从而限制了 CS 基膜的分离精度，因此，开发一种灵活多样的策略来合成具有优异重金属分离性能的 CS 基膜是非常必要的。与其他膜制备方法相比，静电纺丝技术的材料选择广泛，易于多功能化，工艺简单方便，无需成孔剂即可制备纤维膜<sup>[50]</sup>。但静电纺丝 CS 的条件比较苛刻，因此需要引入聚合物基质材料（PMMA），以提高其纳米纤维膜的机械强度。

本工作中选择 PMMA 为复合骨架，CS 为原料，通过静电纺丝制备了不同组成的 CS/PMMA 纳米纤维膜。对不同组成的 CS/PMMA 纳米纤维膜的结构性能、热稳定性能、亲疏水性和形貌与直径分布进行表征研究。并对纳米纤维膜对重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)）的吸附性能和吸附机理进行了系统的研究。同时，测定了纳米纤维膜重金属离子吸附前后的热稳定性和力学性能，对重金属离子的吸附稳定性和可重复利用性进行了评估，研究结果为 CS/PMMA 纳米纤维膜作为吸附剂从废水中去除重金属离子方面的应用提供了良好的理论和应用基础。

### 2.2 实验部分

#### 2.2.1 实验药品与仪器

实验中所采用的主要药品与仪器见表 2-1 和 2-2。

表 2-1 主要实验药品

Table 2-1 Main experimental drugs

| 药品名称        | 纯度                | 生产厂家            |
|-------------|-------------------|-----------------|
| 壳聚糖         | 脱乙酰度 90%          | 上海泰坦科技股份有限公司    |
| 聚甲基丙烯酸甲酯    | $M_w \sim 350000$ | 实验室自制           |
| 甲基丙烯酸甲酯     | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 乙酸（冰醋酸）     | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 重铬酸钾        | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 二苯氨基脲       | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 硫酸          | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 磷酸          | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 无水硫酸铜       | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 乙二醇四乙酸二钠，二水 | AR                | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 柠檬酸铵        | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 氯化铵         | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 氨水（氢氧化铵）    | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 可溶性淀粉       | AR                | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 三水合二乙基二硫代氨基 | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 甲酸钠（铜试剂）    | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 六水合硫酸镍      | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 过硫酸铵        | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 丁二酮肟        | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 乙醇（无水乙醇）    | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 盐酸          | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 氢氧化钠（片状）    | AR                | 国药集团化学试剂有限公司    |

表 2-2 主要实验仪器

Table 2-2 Main experimental instruments

| 仪器名称           | 仪器型号              | 生产厂家           |
|----------------|-------------------|----------------|
| 电热恒温鼓风干燥器      | DHG-9036A         | 上海精宏实验设备有限公司   |
| 集热式恒温磁力搅拌器     | DF-101s           | 河南予华仪器有限公司     |
| 电子天平           | FA2004B           | 芜湖科标仪器设备有限公司   |
| 实验室纯水系统        | Smart-Q15         | 上海和泰仪器有限公司     |
| 超声波清洗机         | YM-040S           | 深圳市方奥微电子有限公司   |
| 静电纺丝机          | HZ-02             | 青岛诺康环保科技有限公司   |
| 扫描电子显微镜        | S-4800            | 日本日立公司         |
| X射线衍射仪         | XRD-6100          | 日本岛津公司         |
| X射线光电子能谱仪      | Escalab 250XI     | 美国赛默飞世尔科技公司    |
| X射线荧光光谱仪       | PANalytical Axios | 美国阿美特克有限公司     |
| TG-DSC同步热分析仪   | STA 449 F1        | 德国耐驰仪器制造有限公司   |
| 光学接触角测量仪       | SL250             | 美国科诺工业有限公司     |
| 傅里叶红外光谱仪       | Nicolet iS20      | 美国赛默飞世尔科技公司    |
|                | Bruker AV 500M    | 澳大利亚GBC科学仪器公司  |
| 电子万能拉伸试验机      | AI-7000-SU1       | 广东GOTECH公司     |
| 双光束紫外分光可见分光光度计 | TU-1950           | 北京普析通用仪器有限责任公司 |
| Zeta电位分析仪      | ZSU3200           | 马尔文帕纳科仪器有限公司   |

## 2.2.2 CS/PMMA 纳米纤维膜的制备

采用静电纺丝技术制备 CS/PMMA 纳米纤维膜，称取适量的 PMMA 加入 10 mL 80% 的乙酸溶液中，35 °C 水浴加热待完全溶解后，再称取 0.3 g CS 粉末加入 PMMA 溶液中继续水浴加热至 CS 完全溶解（大约 4 h 左右），制得澄清的淡黄色溶液，以此配制如表 2-3 所示的不同组成的纺丝溶液。用注射器抽取纺丝液放在注射泵上进行静电纺丝，调整纺丝条件为：电压 18.90 kV、接收距离 15 cm、推注速率 2.0 mL h<sup>-1</sup>。同时，配制 PMMA 乙酸溶液，进行静电纺丝制备 PMMA 纤维膜作对照组。

表 2-3 纺丝溶液的组成

Table 2-3 The compositions of the spinning solutions

| 样品序号 | CS 质量(g) | PMMA 浓度(g·mL <sup>-1</sup> ) |
|------|----------|------------------------------|
| 1    | 0.0      | 0.2                          |
| 2    | 0.3      | 0.026                        |
| 3    | 0.3      | 0.028                        |
| 4    | 0.3      | 0.030                        |
| 5    | 0.3      | 0.033                        |
| 6    | 0.3      | 0.037                        |

## 2.2.3 红外光谱（FT-IR）和核磁共振氢谱（<sup>1</sup>H NMR）测试

为测定 CS/PMMA 纳米纤维膜的化学结构性能，采用傅里叶红外光谱仪（美国赛默飞世尔 Nicolet iS20）进行测试，在室温条件下，将样品与 KBr 粉末混合压片，测量波长范围为 650-4000 cm<sup>-1</sup>，采用 Bruker AV 500M 核磁共振波谱仪进行测试，分别以氘代氯仿（CDCl<sub>3</sub>）和四甲基硅烷（TMS）作溶剂和测试内标测量原料及纳米纤维膜吸附重金属离子前后的红外与核磁图谱。

## 2.2.4 X 射线衍射（XRD）测试和静态水接触角（WCA）测试

为测定 CS/PMMA 纳米纤维膜的结晶性能，采用 X 射线衍射仪（日本岛津 XRD-6100）进行测试，选择扫描速度为 4 °/min，扫描范围 2θ = 5 ~ 50°对原料及纳米纤维膜进行 XRD 测试。为测定 CS/PMMA 纳米纤维膜的亲疏水性能，利用光学接触角仪（美国科诺 SL250）对 PMMA 膜、CS/PMMA 膜及不同组成的 CS/PMMA 纳米纤维膜进行接触角测试：随机选择一张膜，从上面剪切 3 块 2×5 cm 的块状样品，然后在每块样品上选择五个不同的位置（边缘、中间）进行测试，并计算五组测试



分别在 0 s、5 s 和 10 s 时的接触角平均值及标准偏差。

### 2.2.5 DSC 和 TG 测试

为测定 CS/PMMA 纳米纤维膜的热性能, 采用 TG-DSC 同步热分析仪 (德国耐驰 STA 449 F1) 进行测试表征, 在  $N_2$  气氛下, TG 测试的条件: 样品从室温升至  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 保温 5 min, 继续升温至  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  (升温速率  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ); DSC 测试条件: 从  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  降至  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  后升温至  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  等温 3 min 后降至  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )。

### 2.2.6 扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色散 X 射线光谱 (EDS) 测试

为测定 CS/PMMA 纳米纤维膜的形貌及吸附前后元素含量, 采用日立 S-4800 场发射扫描电子显微镜进行扫描电镜测试和 X 射线能谱测试, 样品需要喷金处理, 在 5 kV 的加速电压下测试, 然后用 Image J 软件测量 200 根纤维直径。

### 2.2.7 X 射线荧光光谱仪 (XRF) 测试和力学性能测试

为对 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附重金属离子前后的元素含量进行分析, 采用 X 射线荧光光谱仪 (XRF, PANalytical Axios) 对纳米纤维膜吸附重金属离子前后的元素进行定量分析。利用力学测定仪对 CS/PMMA 纳米纤维膜的拉伸强度进行测试, 将每种纤维膜裁剪成  $2\times 5\text{ cm}$  的矩形, 每个样品准备 5 个待用, 首先测量纳米纤维膜的厚度, 夹具距离调整为 10 mm, 打开电脑软件后, 设置拉伸速率为  $6\text{ mm}/\text{min}$ , 输入所需数值, 固定好样品, 测量拉伸应力和应变。

### 2.2.8 X 射线光电子能谱 (XPS) 和 Zetasizer Advance 系列 (Zeta) 电位测试

为对 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附重金属离子前后的元素、官能团和典型化学键进行分析, 利用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo K-Alpha, Escalab 250XI, USA) 进行测试, 以 Mg Ka ( $1253.6\text{ eV}$ ) 为 X 射线激发源, 在  $1\text{ eV}$  分辨率下从 0 到  $1100\text{ eV}$  的测量光谱。并用 Zeta 电位分析仪 (ZSU3200) 测量吸附重金属离子前后的 Zeta 电位。

### 2.2.9 CS/PMMA 纳米纤维膜的吸附性能测试

称取一定质量的纳米纤维膜样品, 放置在一定体积、pH 值和浓度的重金属离子

溶液中，进行静态吸附，每隔一定的时间取样利用紫外-可见分光光度计测定特定波长下的吸光度，直至吸附达到平衡后停止测试。

纳米纤维膜对重金属离子的吸附效果可用去除率Removal 和吸附量  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) 表示，计算公式如 2-1、2-2 所示：

$$\text{Removal} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad 2-1$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad 2-2$$

式中：  $C_0$ ,  $C_e$  — 重金属离子溶液的初始浓度和平衡时浓度， $\text{mg L}^{-1}$ ；

$q_e$  — 平衡时吸附量， $\text{mg g}^{-1}$ ；

$m$  — 吸附剂的质量，g；

$V$  — 重金属离子溶液的体积，mL。

#### 2.2.10 重金属离子标准溶液的配制

首先配制重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)）的标准贮备溶液，称取 2.829 g 预先干燥好的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、2.51 g  $\text{CuSO}_4$  和 4.48 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  分别溶于水中，分别移入 1000 mL 容量瓶中加水定容，得到重金属离子贮备液备用（ $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ）。然后吸取 5 mL 贮备液移至 100 mL 容量瓶中加水定容配制重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)）的标准溶液（ $50 \text{ mg L}^{-1}$ ）。

#### 2.2.11 显色溶液的配制

1:1 硫酸溶液：将浓硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）缓慢滴加到同体积的水中，边加边搅拌，待冷却至室温后利用；1:1 磷酸溶液：将磷酸（ $\text{H}_3\text{PO}_4$ ）与同体积水混匀。

二苯氨基脲溶液：称取 1.0 g 二苯氨基脲（ $\text{C}_{13}\text{N}_{14}\text{N}_4\text{O}$ ），用 250 mL 的丙酮（ $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ）溶液溶解后，移至 500 mL 容量瓶中加水稀释至刻度线摇匀，于棕色瓶中低温保存。

EDTA-柠檬酸铵溶液：称取 10 g 乙二胺四乙酸二钠盐（EDTA），20 g 柠檬酸铵，加入适量的水溶解后移至 500 mL 容量瓶中定容。

氨-氯化铵缓冲溶液：将 70 g 氯化铵加入适量水中溶解，加氨水 48 mL，移至 1000 mL 容量瓶中定容。

淀粉溶液：称取可溶性淀粉 0.5 g，于适量水中煮沸 2 min，冷却至室温后，移入 100 mL 容量瓶定容，现配现用。

三水合二乙基二硫代氨基甲酸钠溶液：称取 1.0 g 铜试剂用适量的去离子水溶解，转移至 500 mL 容量瓶中定容，放入棕色试剂瓶中保存。

1.25 mol L<sup>-1</sup> 氢氧化钠溶液：称取 25 g 氢氧化钠（片状），溶于适量的去离子水中，移至 500 mL 容量瓶中定容。

0.14 mol L<sup>-1</sup> 过硫酸铵溶液：称取 16.0 g 过硫酸铵（(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>），用适量的去离子水溶解，移至 500 mL 容量瓶中用去离子水定容。

0.05 mol L<sup>-1</sup> 丁二酮肟溶液：称取丁二酮肟（二甲基乙二醛肟）2.9 g，用适量的无水乙醇溶解后缓慢倒入 500 mL 容量瓶中加无水乙醇定容，低温保存。

#### 2.2.12 重金属离子标准曲线的绘制

取 6 支 50 mL 的容量瓶，分别加入 0.00、0.40、1.00、2.00、4.00、6.00 mL Cr(VI) 离子标准溶液（50 mg L<sup>-1</sup>），加去离子水稀释至刻度线，再加入 1:1 硫酸和磷酸（各 0.50 mL），二苯氨基脲溶液（2.00 mL）摇匀，用紫外-可见分光光度计在 540 nm 波长处测定吸光度值并绘制标准曲线（图 2-1a）。在 6 支 50 mL 容量瓶中分别加入 0.00、0.40、1.00、2.00、4.00、6.00 mL Cu(II) 离子标准溶液（50 mg L<sup>-1</sup>），逐次加入 EDTA-柠檬酸铵溶液（5 mL），氨-氯化铵缓冲溶液（5 mL），铜试剂（5 mL）和淀粉溶液（1 mL），加去离子水定容，于波长 450 nm 处测定吸光度值并绘制标准曲线（图 2-1b）。于 6 支 100 mL 容量瓶中分别加入 0.00、0.80、2.00、4.00、8.00、12.00 mL Ni(II) 离子标准溶液（50 mg L<sup>-1</sup>），依次加入氢氧化钠（30 mL 1.25 mol L<sup>-1</sup>），过硫酸铵（10 mL 0.14 mol L<sup>-1</sup>）和丁二酮肟溶液（10 mL 0.05 mol L<sup>-1</sup>），用去离子水定容，于波长 460 nm 处测定吸光度值并绘制标准曲线（图 2-1c）。其中，吸附 Cr(VI) 离子的 R<sup>2</sup> 值为 0.9995、吸附 Cu(II) 离子的 R<sup>2</sup> 值为 0.9997、吸附 Ni(II) 离子的 R<sup>2</sup> 值为 0.9993，三条标准曲线的 R<sup>2</sup> 值均大于 0.999，结果的可靠性较强。

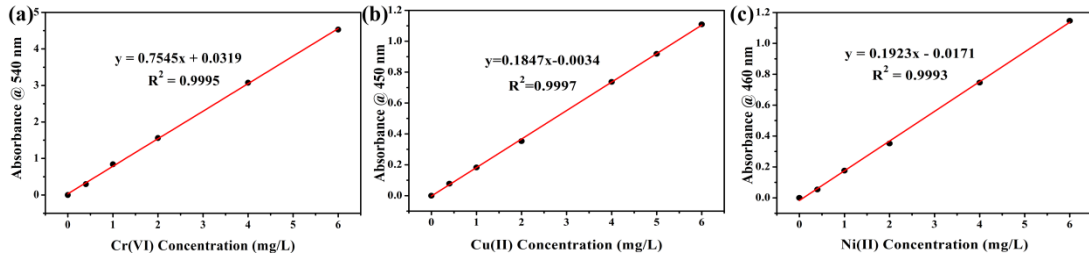


图 2-1 重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)）的标准曲线

Fig 2-1 Heavy metal ion (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)) standard curve

### 2.2.13 吸附等温线和动力学测试

吸附等温线能够有效地描述纳米纤维膜与重金属离子之间的吸附机理，利用吸附等温线对不同重金属离子浓度下的平衡吸附量进行非线性拟合，通常采用 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合数据。而吸附动力学指的是纳米纤维膜和重金属离子之间的相互作用，是对反应时间与吸附量之间进行非线性拟合，采用准一阶动力学（pseudo-first-order）模型和准二阶动力学（pseudo-second-order）模型对纳米纤维膜的吸附过程进行拟合，阐明纳米纤维膜与重金属离子之间的关系，确定该吸附行为符合的吸附动力学模型，采用动力学方程进行表述。

Langmuir 方程如公式 2-3 所示：

$$q_e = K_L q_c C_e / (1 + C_e) \quad 2-3$$

Freundlich 方程如公式 2-4 所示：

$$q_e = K_F C_e^{-n} \quad 2-4$$

式中： $C_e$  — 吸附平衡时的浓度， $\text{mg L}^{-1}$ ；

$q_e$  — 平衡吸附量， $\text{mg g}^{-1}$ ；

$K_L$  — Langmuir 吸附常数；

$K_F$ ,  $n$  — Freundlich 吸附常数。

准一阶动力学方程如公式 2-5 所示：

$$q_t = q_c (1 - e^{-(K_1 t)}) \quad 2-5$$

准二阶动力学方程如公式 2-6 所示：

$$q_t = (q_e^2 K_2 t) / (1 + q_e K_2 t) \quad 2-6$$

式中： $K_1$  和  $K_2$  — 平衡吸附速率， $\text{min}^{-1}$ 。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 CS/PMMA 纳米纤维膜的结构性能分析

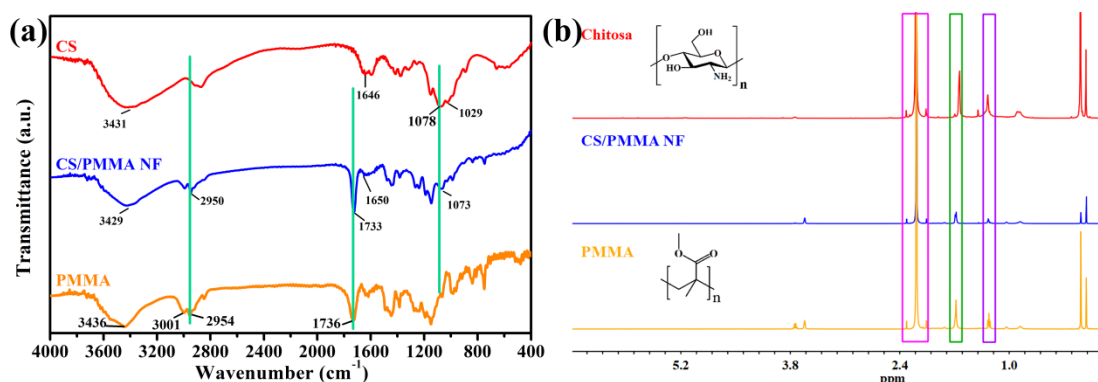


图 2-2 CS、PMMA 纤维膜和 CS/PMMA 纳米纤维膜的 (a) FT-IR 光谱和 (b)  $^1\text{H}$  NMR 图谱

Figure 2-2 (a) FT-IR spectra and (b)  $^1\text{H}$  NMR spectra of CS, PMMA fiber membranes and the CS/PMMA nanofiber membranes

分析 CS/PMMA 纳米纤维膜的 FT-IR 光谱和  $^1\text{H}$  NMR 图谱（图 2-2），CS 在  $3464\text{--}3402\text{ cm}^{-1}$  处的宽峰对应的是 O-H 键和 N-H 键的拉伸振动峰，在  $1646\text{ cm}^{-1}$  处的峰值归因于伯胺基中 N-H 的弯曲振动， $1078\text{ cm}^{-1}$  和  $1029\text{ cm}^{-1}$  处的峰值与 CS 中  $\beta\text{-1-4}$ -糖苷键的 C-O 拉伸振动有关<sup>[83]</sup>，核磁氢谱中 CS 的特征吸收峰的化学位移在 1.27 ppm、1.63 ppm 和 2.19 ppm<sup>[84]</sup>。PMMA 纤维膜在  $1736\text{ cm}^{-1}$  处的峰值是酯基中典型的 C=O 拉伸振动峰，烷基中 C-H 的拉伸振动峰对应于  $3001\text{ cm}^{-1}$  和  $2954\text{ cm}^{-1}$  处的峰<sup>[85]</sup>，1.26 ppm、1.68 ppm 和 2.19 ppm 是 PMMA 骨架中  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$  和  $-\text{OCH}_3$  质子的化学位移<sup>[86]</sup>。CS/PMMA 纳米纤维膜的红外和核磁图谱中几乎具有 CS 和 PMMA 的所有关键特征峰，只是某些峰的位置和强度发生了一定的变化。例如，CS/PMMA 纳米纤维膜酯基 C=O 拉伸振动对应的峰值从  $1736\text{ cm}^{-1}$  移到  $1733\text{ cm}^{-1}$ ，与 O-H 和 N-H 相关的  $3464\text{--}3402\text{ cm}^{-1}$  处的宽峰也向较低的波数移动，且宽峰的强度明显减弱，同时，由 N-H 弯曲振动引起的峰值强度也减弱了。以上变化表明，CS/PMMA 纳米纤维膜中 CS 与 PMMA 之间存在氢键等弱相互作用，这可能是渗透性反应。

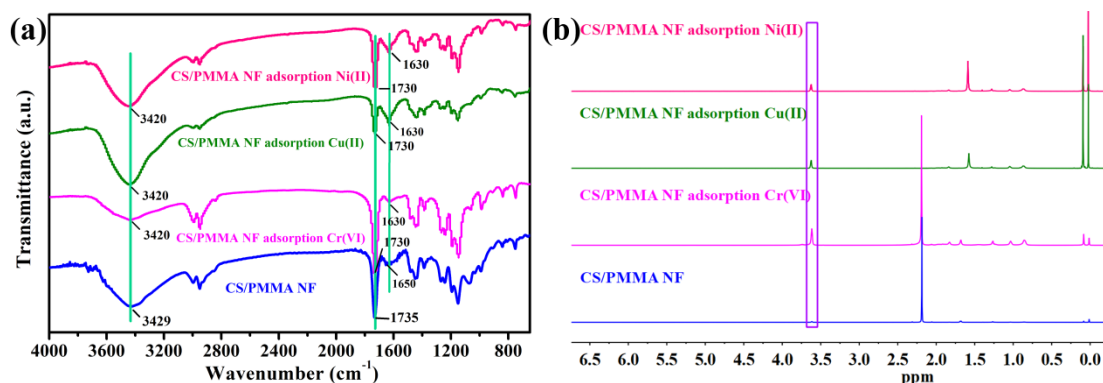


图 2-3 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附重金属离子前后的 (a) FT-IR 波谱和 (b)  $^1\text{H}$  NMR 波谱  
Figure 2-3 (a) FT-IR spectra and (b)  $^1\text{H}$  NMR spectra of CS/PMMA nanofiber membrane before and after adsorption of heavy metal ions

另分析了 CS/PMMA 纳米纤维膜重金属离子 ( $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{Cu(II)}$ 、 $\text{Ni(II)}$ ) 吸附前后的谱图变化 (图 2-3), 发现吸附  $\text{Cr(VI)}$  离子后羟基和氨基 ( $3464\text{--}3402\text{ cm}^{-1}$ ) 的拉伸振动峰及氨基 ( $1650\text{ cm}^{-1}$ ) 的弯曲振动峰明显减弱, 核磁图谱中化学位移在  $3.68\text{ ppm}$  处发现新的吸收峰, 归因于 CS 的  $-\text{NH}_2$  基团与酸性染料的  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  基团在水介质中结合,  $\text{Cr(VI)}$  离子与羟基和氨基发生络合反应形成  $\text{Cr(OH)}_3$  基团, 该结果表明纳米纤维膜能够通过化学吸附 (络合) 的方式很好地吸附  $\text{Cr(VI)}$  离子; 吸附  $\text{Cu(II)}$  离子后 O-H, N-H 的拉伸振动峰从  $3429\text{ cm}^{-1}$  移动到  $3420\text{ cm}^{-1}$ <sup>[87,88]</sup>,  $1650\text{ cm}^{-1}$  处 N-H 的弯曲振动峰吸附后向低波数移动和核磁谱图中化学位移在  $3.68\text{ ppm}$  处发现新的吸收峰, 这是氨基与  $\text{Cu(II)}$  离子在水介质中结合的结果<sup>[89]</sup>, 上述结果表明, CS/PMMA 纳米纤维膜为吸附  $\text{Cu(II)}$  离子提供了羟基和氨基吸附位点, 与  $\text{Cu(II)}$  离子发生化学络合进行吸附。吸附  $\text{Ni(II)}$  离子后,  $3429\text{ cm}^{-1}$  处的峰 (N-H 和 O-H 的拉伸振动) 显著移动<sup>[90,91]</sup>, 峰的强度显著降低和核磁谱图中化学位移在  $3.68\text{ ppm}$  处发现新的吸收峰, 表明金属离子可能与吸附剂上的氧或氮原子发生协同作用。根据文献, N 和 O 都含有孤电子对, 它们可以共享以捕获金属离子<sup>[92,93]</sup>。因此, 可以合理地假设 CS/PMMA 纳米纤维膜的主要吸附位点包含氮原子和氧原子,  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$  和其他含有 O 和 N 的基团参与了吸附。

### 2.3.2 CS/PMMA 纳米纤维膜结晶和热性能分析

分析 CS/PMMA 纳米纤维膜的结晶和热性能, 如 XRD 谱图 (图 2-4a) 所示, PMMA 纤维膜在  $2\theta = 13.9^\circ$  附近有一个宽的特征峰<sup>[94]</sup>, 而 CS 在  $2\theta = 19.9^\circ$

附近有一个特征峰<sup>[95]</sup>，CS/PMMA 纳米纤维膜在  $2\theta = 14.8^\circ$  和  $22.8^\circ$  处有两个特征峰，其相较于单纯 CS 粉末和 PMMA 纤维膜，两个吸收峰均向高角度移动，表明纳米纤维膜中 CS 与 PMMA 发生相互作用，使其结晶度降低。根据材料的 DSC 曲线所示（图 2-4b），CS 在  $67.7^\circ\text{C}$  处出现吸热峰<sup>[96]</sup>，表明水分损失，PMMA 纤维膜的玻璃化温度（ $T_g$ ） $129.9^\circ\text{C}$ <sup>[97]</sup>，CS/PMMA 纳米纤维膜的玻璃化温度（ $T_g$ ）为  $52.9^\circ\text{C}$ ，CS/PMMA 纳米纤维膜的玻璃化温度明显降低，与材料的结晶性能相呼应，表明纳米纤维膜在制备过程中，CS 与 PMMA 之间确实发生了相互作用。

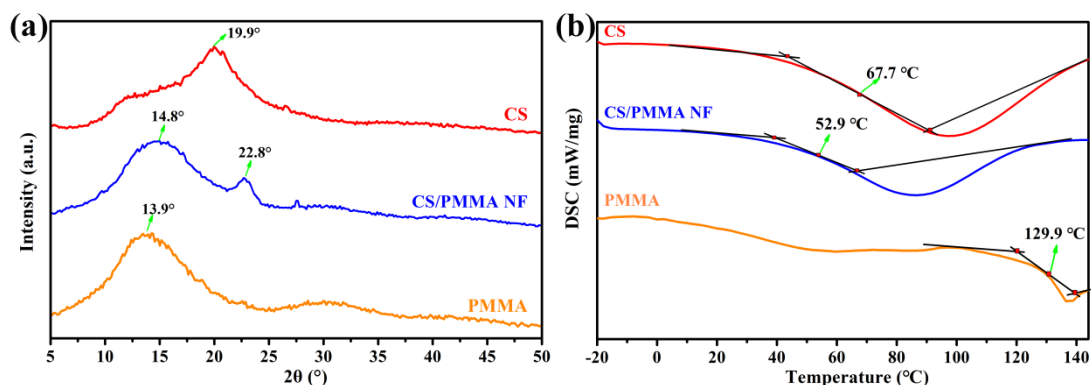


图 2-4 CS、PMMA 纤维膜和 CS/PMMA 纳米纤维膜的 (a) XRD 光谱和 (b) DSC 光谱

Figure 2-4 (a) XRD, and (b) DSC spectra of CS, PMMA fiber membranes, and CS/PMMA nanofiber membranes

### 2.3.3 CS/PMMA 纳米纤维膜热稳定性分析

分析 CS、PMMA 纤维膜、CS/PMMA 纳米纤维膜的热稳定性能（图 2-5a）（图 2-5c），CS 粉末第一阶段的质量损失（2.02%）是由于水分的蒸发，第二阶段从  $300^\circ\text{C}$  开始的质量损失（55.54%）源于壳聚糖环部分的分解<sup>[98]</sup>。PMMA 纤维膜在  $200^\circ\text{C}$  时开始分解，最终质量损失超过 98%，表明 PMMA 纤维膜在  $200^\circ\text{C}$  以下时具有良好的热稳定性<sup>[99]</sup>。CS/PMMA 纳米纤维膜的 TG 曲线介于纯 PMMA 纤维膜与 CS 之间，分别在  $253^\circ\text{C}$  和  $368^\circ\text{C}$  下有两个分解温度，第一阶段质量损失（18.79%）可能主要是 CS 的分解，第二阶段质量损失（56.35%）则可能是由于 PMMA 的分解，CS/PMMA 纳米纤维膜吸附前在  $250^\circ\text{C}$  以下表现出良好的热稳定性，这对于去除废水中的重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)）的应用是足够的。

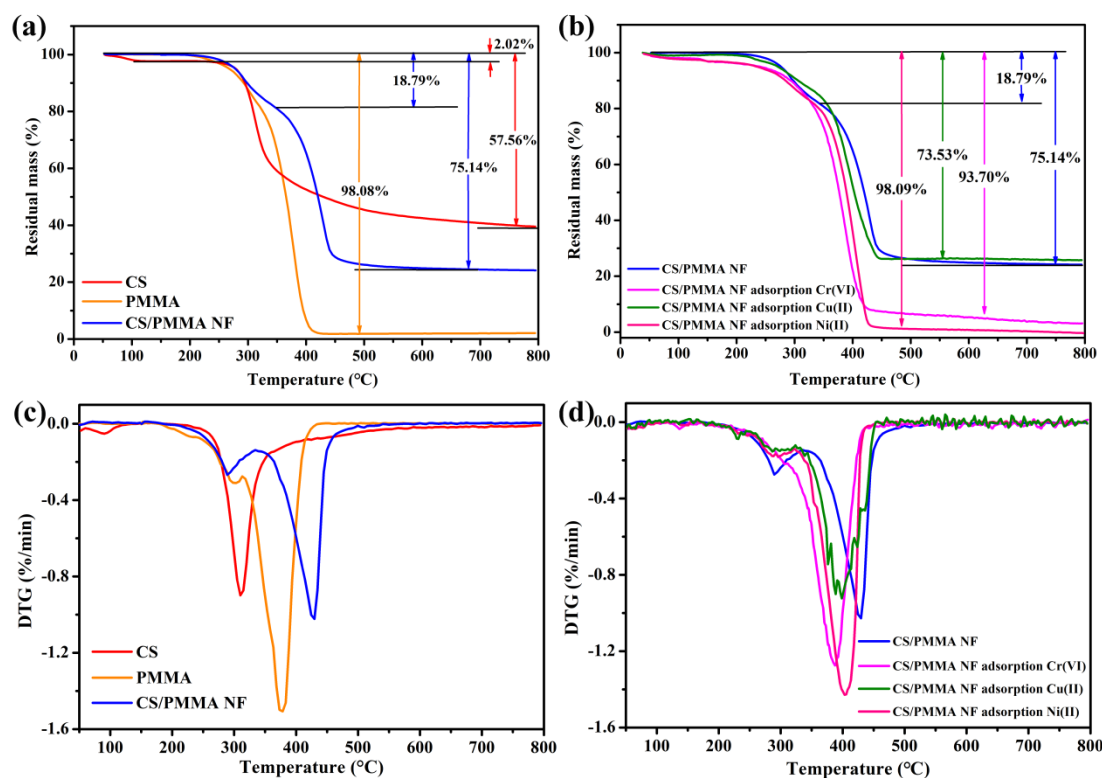


图 2-5 CS、PMMA 纤维膜和 CS/PMMA 纳米纤维膜 (a) TG 和 (c) DTG 光谱、CS/PMMA 纳米纤维膜吸附重金属离子前后的 (b) TG 和 (d) DTG 光谱

Figure 2-5 (a) TG and (c) DTG spectra of CS, PMMA fiber membrane and CS/PMMA nanofiber membrane, (b) TG and (d) DTG spectra of CS/PMMA nanofiber membrane before and after adsorption of heavy metal ions

材料的热稳定性在吸附重金属离子 (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)) 的应用中具有重要意义, 对 CS/PMMA 纳米纤维膜重金属离子 (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)) 吸附前后的热稳定性进行了测试 (图 2-5b) (图 2-5d), 从 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Cr(VI) 离子后的 TG 曲线来看, 除了第一阶段材料中水分的蒸发产生少量的质量损失, 只有在 268 °C 下有一个分解温度, 当温度接近 600 °C 时, 质量损失可达到 93.70%, 且没有出现其他阶段的质量损失, 相对于吸附前的纳米纤维膜, 其升温后质量损失较为迅速, 在 268 °C 下的损失可能是由于 Cr(VI) 离子与 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附剂的化学键络合造成的, 表明纳米纤维膜吸附重金属离子, 主要通过其主链上官能团活性位点与金属离子产生络合的化学键方式进行吸附的。CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Cu(II) 离子后的 TG 曲线, 除水分解得质量损失外, 在 210 °C 后进行另一部分的分解, 其质量损失为 73.57%。从 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Ni(II) 离子后的 TG 曲线, 除第一阶段水蒸发而产生的质量损失外, 在 200 °C 后开始进一步的分解, 产生的质量损失为 98.09%。CS/PMMA 纳米



纤维膜吸附重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)）后在 200 °C 以下均为水蒸发而产生的质量损失且质量损失较低，因而，TG 结果有力地证实了 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)）前后在 200 °C 以下均表现出良好的热稳定性<sup>[100]</sup>。

### 2.3.4 CS/PMMA 纳米纤维膜的亲疏水性能分析

测定了 PMMA 薄膜，CS/PMMA 薄膜以及不同组成的 CS/PMMA 纳米纤维膜在 0、5、10 s 时水接触角的变化，以确定 PMMA 含量对 CS/PMMA 纳米纤维膜亲疏水性的影响（图 2-6、2-7）。纯 PMMA 薄膜接触角为  $73.7 \pm 2.6^\circ$ ，表现出亲水性，而 CS/PMMA 薄膜亲水性有所降低，接触角增大到  $85.2 \pm 3.4^\circ$ ，如表 2-2 所示，CS/PMMA 纳米纤维膜的接触角一般在  $100^\circ$  左右，表明 CS/PMMA 纳米纤维膜具有稳定的疏水性能。其中当 PMMA 含量增大到  $0.037 \text{ g mL}^{-1}$  时，纳米纤维膜的接触角可达  $123.6 \pm 9.3^\circ$ ，结合 SEM 图分析可知，由于该浓度下纳米纤维膜直径增大到约 810 nm，液滴很难在纳米纤维膜间隙扩散，因而该浓度纳米纤维膜显示出更高的疏水性。分析 5 s 和 10 s 时接触角数据发现，纳米纤维膜的接触角仅有细微变化，表明 CS/PMMA 纳米纤维膜疏水稳定性良好。

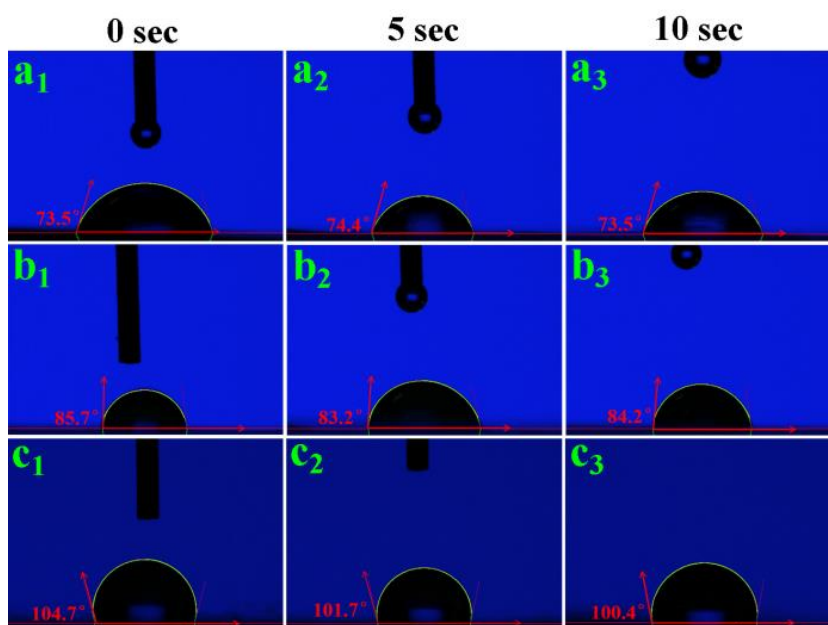


图 2-6 (a) PMMA 薄膜、(b) CS/PMMA 薄膜和 (c) CS/PMMA 纳米纤维膜在 0、5 和 10 s 时的水接触角

Figure 2-6 The water contact angle of (a) PMMA film, (b) CS/PMMA film and (c) CS/PMMA nanofiber membranes at 0, 5 and 10 s

表 2-4 0、5、10 s 时 PMMA 薄膜、CS/PMMA 薄膜和不同组成的 CS/PMMA 纳米纤维膜的水接触角

Table 2-4 The water contact angle of PMMA film, CS/PMMA film and different composition CS/PMMA nanofiber membranes at 0, 5 and 10 s

| 样品                                       | 0s                    | 5s                    | 10s                   |
|------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| PMMA film                                | $73.7 \pm 2.6^\circ$  | $74.0 \pm 1.8^\circ$  | $73.7 \pm 1.5^\circ$  |
| CS/PMMA film                             | $85.2 \pm 3.4^\circ$  | $83.7 \pm 4.3^\circ$  | $82.8 \pm 4.0^\circ$  |
| CS/PMMA ( $0.026 \text{ g mL}^{-1}$ ) NF | $94.0 \pm 1.9^\circ$  | $95.6 \pm 2.8^\circ$  | $99.4 \pm 4.1^\circ$  |
| CS/PMMA ( $0.028 \text{ g mL}^{-1}$ ) NF | $104.1 \pm 5.7^\circ$ | $101.5 \pm 5.8^\circ$ | $102.5 \pm 5.3^\circ$ |
| CS/PMMA ( $0.030 \text{ g mL}^{-1}$ ) NF | $101.2 \pm 5.4^\circ$ | $99.9 \pm 4.3^\circ$  | $98.6 \pm 4.3^\circ$  |
| CS/PMMA ( $0.033 \text{ g mL}^{-1}$ ) NF | $100.5 \pm 5.3^\circ$ | $98.7 \pm 6.4^\circ$  | $99.3 \pm 6.8^\circ$  |
| CS/PMMA ( $0.037 \text{ g mL}^{-1}$ ) NF | $119.6 \pm 4.3^\circ$ | $120.8 \pm 5.0^\circ$ | $119.1 \pm 4.6^\circ$ |

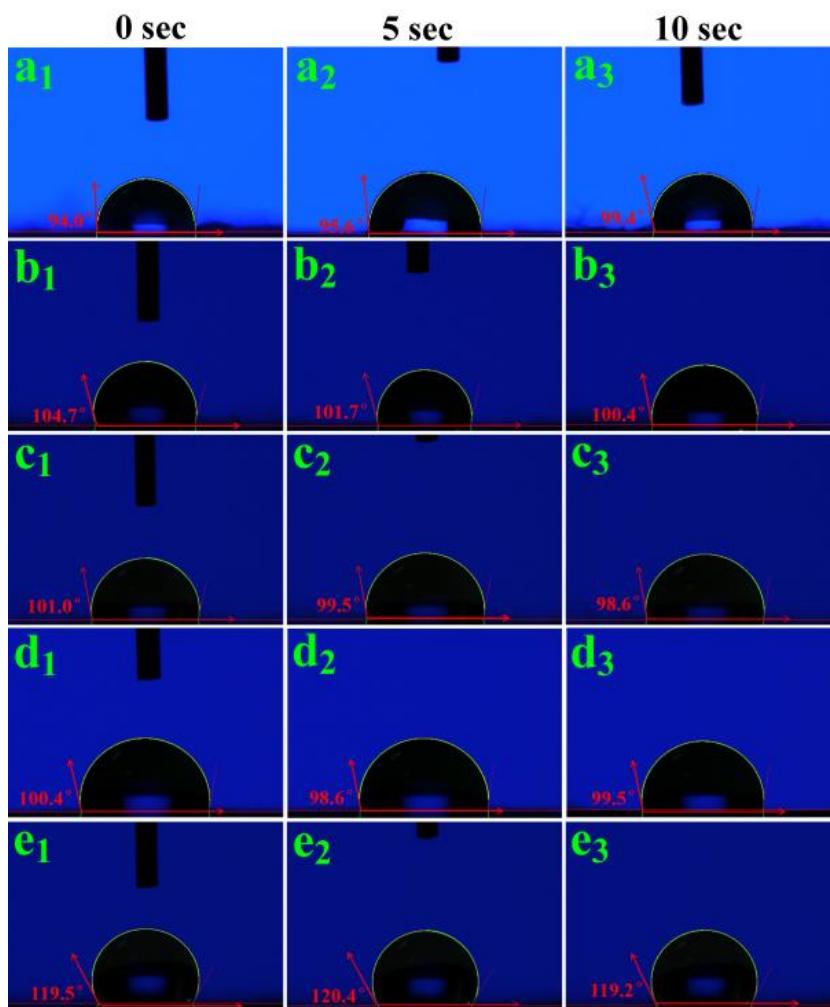


图 2-7 不同组成的 CS/PMMA 纳米纤维膜的水接触角 (a) PMMA= $0.026 \text{ g mL}^{-1}$ , (b) PMMA= $0.028 \text{ g mL}^{-1}$ , (c) PMMA= $0.030 \text{ g mL}^{-1}$ , (d) PMMA= $0.033 \text{ g mL}^{-1}$ 和 (e) PMMA= $0.037 \text{ g mL}^{-1}$  0, 5 and 10 s 时

Figure 2-7 The water contact angle of different composition CS/PMMA nanofiber membranes (a) PMMA= $0.026 \text{ g mL}^{-1}$ , (b) PMMA= $0.028 \text{ g mL}^{-1}$ , (c) PMMA= $0.030 \text{ g mL}^{-1}$ , (d) PMMA= $0.033 \text{ g mL}^{-1}$  and (e) PMMA= $0.037 \text{ g mL}^{-1}$  at 0, 5 and 10 s

## 2.3.5 CS/PMMA 纳米纤维膜的形貌及直径分析

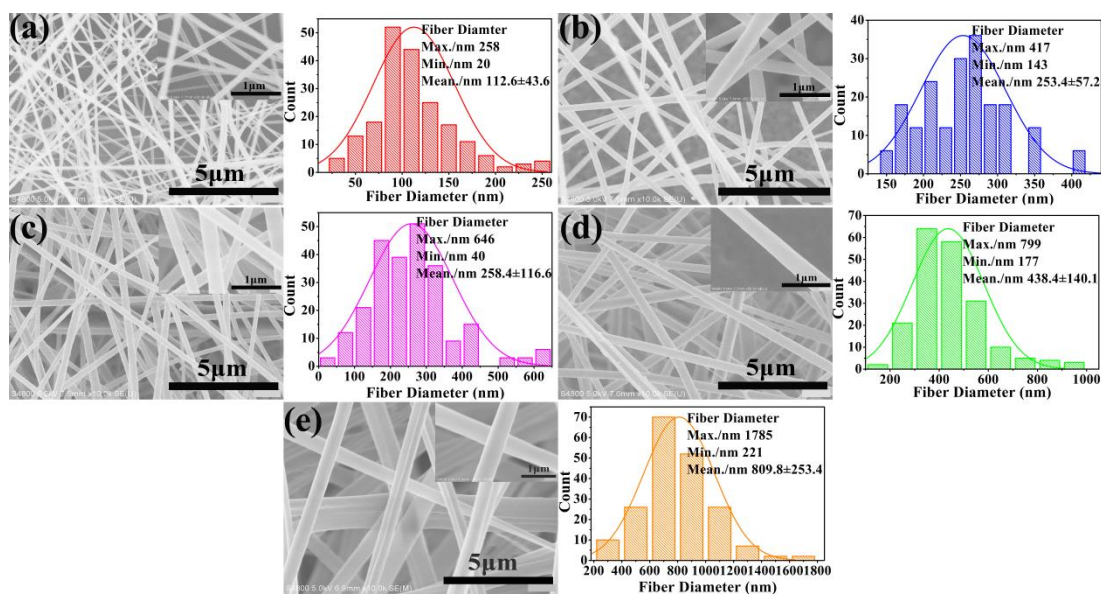


图 2-8 不同组成的 CS/PMMA 纳米纤维膜的形貌及直径分布图 (a)  $0.026 \text{ g mL}^{-1}$ , (b)  $0.028 \text{ g mL}^{-1}$ , (c)  $0.030 \text{ g mL}^{-1}$ , (d)  $0.033 \text{ g mL}^{-1}$  and (e)  $0.037 \text{ g mL}^{-1}$

Figure 2-8 The SEM morphology and size distribution of different composition CS/PMMA nanofiber membranes (a)  $0.026 \text{ g mL}^{-1}$ , (b)  $0.028 \text{ g mL}^{-1}$ , (c)  $0.030 \text{ g mL}^{-1}$ , (d)  $0.033 \text{ g mL}^{-1}$  and (e)  $0.037 \text{ g mL}^{-1}$

图 2-8 为不同组成的 CS/PMMA 纳米纤维膜的 SEM 及直径分布图, 观察到纳米纤维膜直径分布较为均匀, 表面光滑。如表 2-5 所示, CS/PMMA 纳米纤维膜随着 PMMA 浓度的增加, 平均直径也随之增大, 当 PMMA 含量增大到  $0.037 \text{ g mL}^{-1}$  时, 纳米纤维膜平均直径可达  $809.8 \pm 253.4 \text{ nm}$ 。随着体系中 PMMA 含量的增加, 纺丝液的浓度也不断增大, 在纺丝电压和推注速率不变的情况下, 所制备的纳米纤维膜直径也随之增大。而为了获得直径较小的纳米纤维膜, 应选择低浓度的聚合物溶液<sup>[101]</sup>, 但通常聚合物溶液黏度足够高时, 才能成功静电纺丝。根据本实验结果发现, 控制纺丝液中 PMMA 浓度在  $0.026 \sim 0.033 \text{ g mL}^{-1}$  之间, 能够获得直径在  $100\text{-}500 \text{ nm}$  之间, 且分布较为均匀的 CS/PMMA 纳米纤维膜。

表 2-5 不同组成的 CS/PMMA 纳米纤维膜的直径

Table 2-5 The diameters of different composition CS/PMMA nanofiber membranes

| 样品序号 | PMMA 浓度( $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ) | 纤维直径(nm)          |
|------|--------------------------------------------|-------------------|
| 1    | 0.026                                      | $112.6 \pm 43.6$  |
| 2    | 0.028                                      | $253.4 \pm 57.2$  |
| 3    | 0.030                                      | $258.4 \pm 116.6$ |
| 4    | 0.033                                      | $438.4 \pm 140.1$ |
| 5    | 0.037                                      | $809.8 \pm 253.4$ |

### 2.3.6 CS/PMMA 纳米纤维膜的吸附性能分析

#### 2.3.6.1 初始离子浓度的影响

不同初始浓度的重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)）溶液用贮备液（ $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ）进行稀释。实验步骤如下：在室温下称取 6 份  $0.09 \text{ g}$  的纳米纤维膜置于盛有  $100 \text{ mL}$  不同浓度溶液（ $20 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $50 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $75 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $100 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $150 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $200 \text{ mg L}^{-1}$ ）的具塞比色管中静置。每隔一定的时间在特定波长下测其吸光度值，直到吸光度不再变化。根据图 2-9 所示，随着初始浓度的增加，CS/PMMA 纳米纤维膜对重金属离子的吸附量增加<sup>[102]</sup>。CS/PMMA 纳米纤维膜吸附初始浓度为  $200 \text{ mg L}^{-1}$  的离子溶液时的吸附量最大，而当离子浓度达到一定量时，由于吸附剂质量和吸附位点有限，吸附量则会停止变化<sup>[103]</sup>。

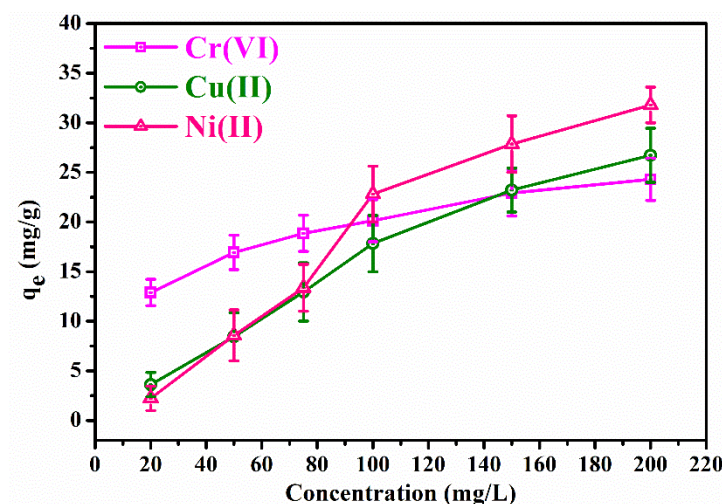


图 2-9 CS/PMMA 纳米纤维膜的在不同初始离子浓度下的吸附量

Figure 2-9 Adsorption capacity of CS/PMMA nanofiber membrane at different initial ion concentrations

#### 2.3.6.2 pH 值的影响

本实验根据其初始离子浓度的影响，将重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)）贮备液稀释至  $200 \text{ mg L}^{-1}$ ，然后测定溶液 pH 对吸附量的影响，吸附溶液的 pH 值可能会影响重金属离子在纳米纤维膜表面的吸附和沉淀<sup>[104,105]</sup>。溶液 pH 值利用 HCl 和 NaOH（ $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ）进行调节。吸附步骤如下：称取 5 份质量为  $0.09 \text{ g}$  的纳米纤维膜将其放置在装有  $\text{pH}=2.0 \sim 6.0$  的离子溶液（ $100 \text{ mL}$ 、 $200 \text{ mg L}^{-1}$ ）的具塞比色管中静置吸附，每隔一定的时间在特定波长下测其吸光度



值，直到吸光度不再发生变化。

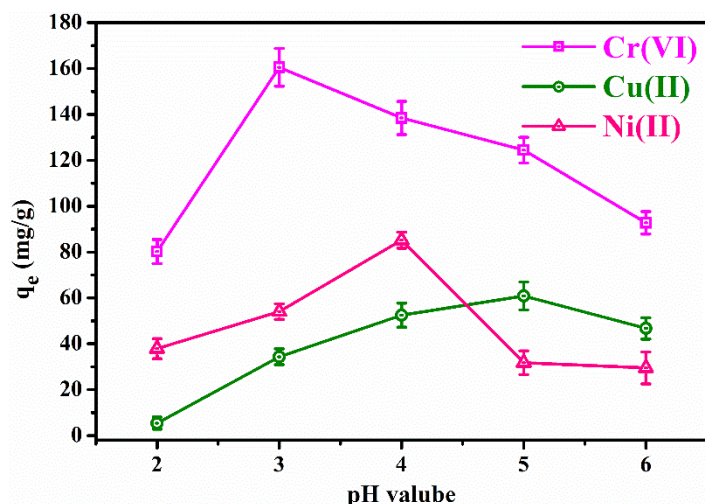


图 2-10 CS/PMMA 纳米纤维膜的不同 pH 值下的吸附量

Figure 2-10 Adsorption capacity of CS/PMMA nanofiber membrane at different pH values

图 2-10 为 CS/PMMA 纳米纤维膜在不同 pH 溶液中的吸附曲线，对于 Cr(VI) 离子的吸附 pH 值从 2.0 增加到 3.0 时其吸附能力增强，但随着 pH 值的增加吸附量下降，这一结果表明，其吸附能力受化学络合和静电吸引的共同作用，其中化学络合起主导作用<sup>[106,107]</sup>，而纳米纤维膜在强酸条件下对 Cr(VI) 离子溶液的吸附能力较弱，该情况的主要原因是，在强酸条件下，吸附剂上的  $-NH_2$  被质子化程度增多，使一部分吸附位点被占据，最终结果使吸附能力降低，当 Cr(VI) 离子溶液的 pH 增大时，游离的氨基 ( $-NH_2$ ) 数量增多，使吸附能力增加。对于 Cu(II) 离子的吸附 pH 从 2.0 增加到 5.0 时其吸附能力增强，这可能是由于随着 pH 值的增加，吸附剂上官能团氨基 ( $-NH_2$ ) 的质子化程度减弱，对 Cu(II) 离子的螯合能力增强，但从 5.0 到 6.0 时，其吸附能力降低，这可能由于当 pH 增大到一定程度时，会形成  $Cu(OH)_2$  的结果<sup>[108]</sup>。对于 Ni(II) 离子的吸附在低 pH 值下，CS/PMMA 纳米纤维膜上的官能团被质子化，因此 CS/PMMA 纳米纤维膜与金属离子之间发生静电排斥，导致两者之间不能产生化学键进行吸附，随着溶液 pH 的增加，纳米纤维膜上氨基 ( $-NH_2$ ) 的质子化程度减弱，即 CS/PMMA 纳米纤维膜与金属离子之间的静电排斥作用减弱，因此，金属离子可以很容易地进入化学络合的活性位点，使吸附能力增强，而在较大的 pH 值下吸附能力降低的主要原因可能是，高 pH 值下吸附剂表面电荷发生变化及产生镍离子沉淀（如氢氧化物）<sup>[109]</sup>。

### 2.3.6.3 吸附剂质量的影响

根据以上研究, 选取最佳初始浓度 ( $200 \text{ mg L}^{-1}$ ) 和 pH 值 (Cr(VI) 离子的 pH 为 3、Cu(II) 离子的 pH 值为 5、Ni(II) 离子的 pH 值为 4), 进一步分析比较吸附剂质量对吸附的影响<sup>[110]</sup>。实验步骤如下: 称取 6 份不同质量的纳米纤维膜 (60 mg、70 mg、80 mg、90 mg、100 mg、110 mg) 置于装有 100 mL  $200 \text{ mg L}^{-1}$  离子溶液的具塞比色管中静置吸附, 每隔一定的时间在特定波长下测其吸光度值, 直至吸光度不在发生变化。图 2-11 显示, CS/PMMA 纳米纤维膜对离子的吸附量随着吸附剂质量的增加均是先增加后降低, 对于 Cr(VI) 离子, 当吸附剂质量为 70 mg 时的吸附量最大, 为  $163.6 \text{ mg g}^{-1}$ , 对于 Cu(II) 离子, 当吸附剂质量为 90 mg 时的吸附量最大, 为  $46.7 \text{ mg g}^{-1}$ , 对于 Ni(II) 离子, 当吸附剂质量为 80 mg 时的吸附量最大, 为  $105.5 \text{ mg g}^{-1}$ 。这可能是由于所有活性位点在较低剂量下完全暴露, 而只有少部分活性位点在较高剂量下暴露<sup>[111,112]</sup>, 因此, 较高的吸附剂用量可能会导致部分活性位点的聚集, 从而减小了吸附剂的总表面积, 导致吸附量减少<sup>[113-115]</sup>。

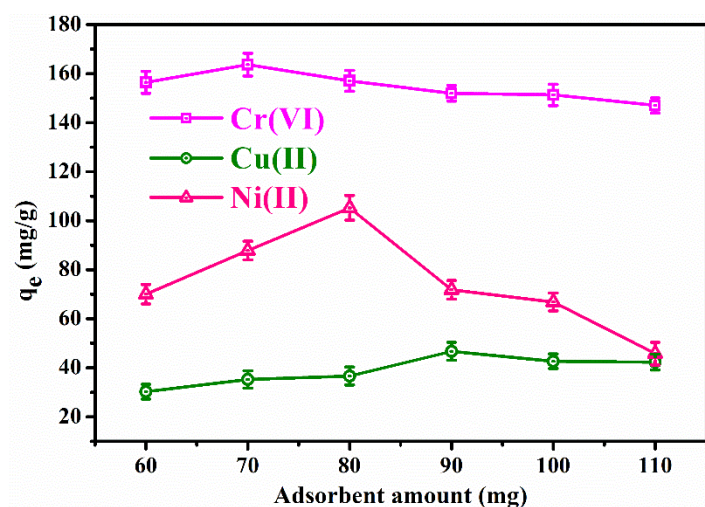


图 2-11 CS/PMMA 纳米纤维膜的在不同吸附剂质量下的吸附量

Figure 2-11 Adsorption capacity of CS/PMMA nanofiber membrane at different adsorbent amount

### 2.3.7 不同组成 CS/PMMA 纳米纤维膜的吸附效果

#### 2.3.7.1 不同组成 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cr(VI) 离子的吸附效果

根据上述影响因素的探究, 选择初始 Cr(VI) 离子浓度为  $200 \text{ mg L}^{-1}$ 、pH=3、吸附剂质量为 70 mg, 探究不同组成 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cr(VI) 离子吸附量

的影响。图 2-12a 显示了 CS 粉末、PMMA 纤维膜和 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cr(VI) 离子的去除率和吸附量，其中 CS 粉末因为具有大量的氨基和羟基，故在 2 小时内就能够快速吸附 Cr(VI) 离子，吸附量可达  $80 \text{ mg g}^{-1}$ ，PMMA 纤维膜对 Cr(VI) 离子几乎没有吸附效果，CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cr(VI) 离子的去除率和吸附量随着时间的推移而增加，10 h 内进行快速吸附，吸附量达到  $180 \text{ mg g}^{-1}$  之后吸附速率减慢，40 h 后吸附达到饱和，吸附量最大达到  $190 \text{ mg g}^{-1}$ 。吸附速率在最初的 10 h 内很快，这可能是由于纳米纤维膜在吸附最开始时具有丰富的氨基和羟基官能团，而且这些活性吸附位点均未被占据，很容易与溶液中的 Cr(VI) 离子进行络合，因此，对 Cr(VI) 离子的吸附能力快速增加。10 h 后吸附速度减慢，可能是纳米纤维膜表面的吸附活性位点逐渐被 Cr(VI) 离子占据，能够有效吸附离子的活性位点逐渐减少且溶液中离子浓度逐渐降低，后面的吸附主要是由于纳米纤维膜对 Cr(VI) 离子进行物理吸附。

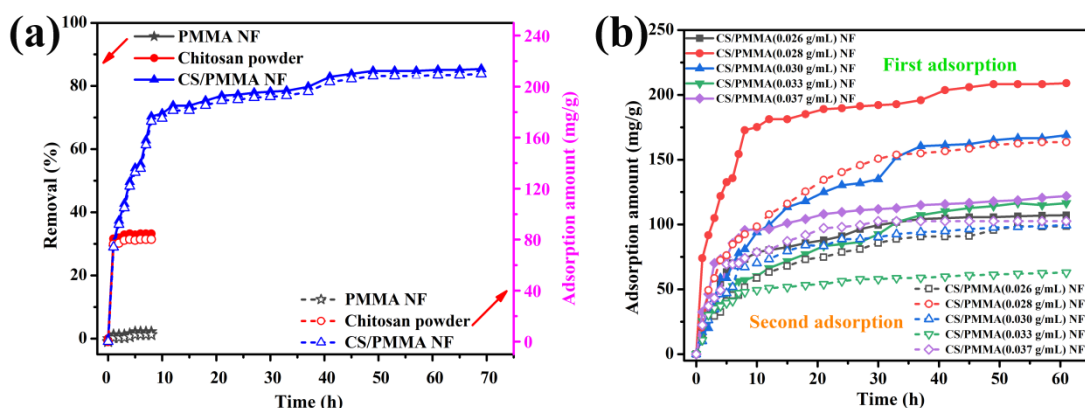


图 2-12 (a) CS、PMMA 纤维膜和 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cr(VI) 离子的去除率和吸附量，  
(b) 不同组成的 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cr(VI) 离子的吸附量

Figure 2-12 (a) The removal rate and adsorption capacity of Cr(VI) ions by CS, PMMA fibrous membrane, and CS/PMMA nanofiber membranes, (b) The adsorption capacity of CS/PMMA nanofiber membranes with different composition for Cr(VI) ions

图 2-12b 为不同组成的 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cr(VI) 离子吸附量，分析发现 CS/PMMA 纳米纤维膜的吸附曲线都是先快速上升，后缓慢上升，最后趋向于水平。其中 CS/PMMA (PMMA= $0.028 \text{ g mL}^{-1}$ ) 纳米纤维膜的吸附效果最好，吸附量最高达到  $209.0 \text{ mg g}^{-1}$ ，去除率达 84.7%，约是 CS 粉末 (33.2%) 的 2.6 倍。作为重金属离子的吸附剂，从材料的吸附效率及成本效益考虑，吸附剂的可重复利用性能对吸附也极为重要。本实验所制备不同组成的 CS/PMMA 纳米纤维膜的二次吸附性能如图 2-12b 所示，对比同一浓度 CS/PMMA 纳米纤维膜的一次吸

附，二次吸附的吸附量有一定的降低，例如，其中 CS/PMMA (PMMA=0.028 g mL<sup>-1</sup>) 纳米纤维膜一次吸附的吸附量达 209.0 mg g<sup>-1</sup>，而二次吸附的吸附量达 163.5 mg g<sup>-1</sup>，二次吸附后的吸附量降低的幅度不大，吸附能力没有显著下降，表现出较高的吸附能力和稳定性，表明可重复利用率较好。

### 2.3.7.2 不同组成 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cu(II) 离子的吸附效果

根据上述影响因素的探究，选择初始 Cu(II) 离子浓度为 200 mg L<sup>-1</sup>、pH=5、吸附剂质量为 90 mg，探究不同组成 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cu(II) 离子吸附效果的影响。图 2-13a 为 CS 粉末、PMMA 纤维膜和 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cu(II) 离子吸附的去除率和吸附量，其中 CS 粉末因为具有大量的氨基和羟基，在 2 小时内能够快速吸附 Cu(II) 离子，吸附量可达 33.1 mg g<sup>-1</sup>，PMMA 纤维膜对 Cu(II) 离子吸附效果较弱，而 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cu(II) 离子的去除率和吸附量随着时间的推移而增加，5 h 内迅速达到饱和，吸附位点迅速被 Cu(II) 离子占据。

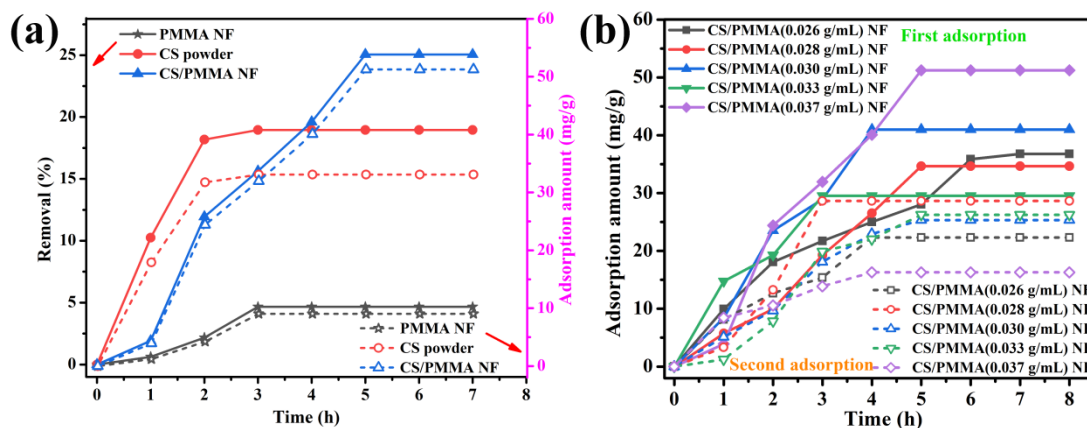


图 2-13 (a) CS、PMMA 纤维膜和 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cu(II) 离子的去除率和吸附量，  
(b) 不同组成的 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cu(II) 离子的吸附量

Figure 2-13 (a) The removal rate and adsorption capacity of Cu(II) ions by CS, PMMA fibrous membrane, and CS/PMMA nanofiber membranes, (b) The adsorption capacity of CS/PMMA nanofiber membranes with different composition for Cu(II) ions

图 2-13b 为不同组成的 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cu(II) 离子的吸附量，分析发现 CS/PMMA 纳米纤维膜的吸附曲线都是先迅速上升，后趋向于水平。其中 CS/PMMA (PMMA=0.037 g mL<sup>-1</sup>) 纳米纤维膜的吸附效果最好，吸附量最高可达 51.2 mg g<sup>-1</sup>，约是 CS 粉末 (33.1 mg g<sup>-1</sup>) 的 1.5 倍，但其二次吸附的吸附量降低至 16.3 mg g<sup>-1</sup>，这表明 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Cu(II) 离子的可重复利用率不佳。



## 2.3.7.3 不同组成 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Ni(II) 离子的吸附效果

根据上述影响因素的探究, 选择初始 Ni(II) 离子浓度为  $200 \text{ mg L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=4$ 、吸附剂质量为  $80 \text{ mg}$ , 探究不同组成 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Ni(II) 离子吸附效果的影响。图 2-14a 为 CS 粉末、PMMA 纤维膜和 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Ni(II) 离子吸附的去除率和吸附量, 其中 CS 粉末因为具有大量的氨基和羟基, 在  $80 \text{ min}$  内能够快速吸附 Ni(II) 离子, 吸附量可达  $55.0 \text{ mg g}^{-1}$ , PMMA 纤维膜对 Ni(II) 离子吸附性能较弱。而 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Ni(II) 离子的去除率和吸附量随时间的推移而增加,  $40 \text{ min}$  内吸附速率较大,  $120 \text{ min}$  内吸附速率有一定的降低,  $120 \text{ min}$  后吸附达到饱和, 吸附量最大为  $80.8 \text{ mg g}^{-1}$ 。

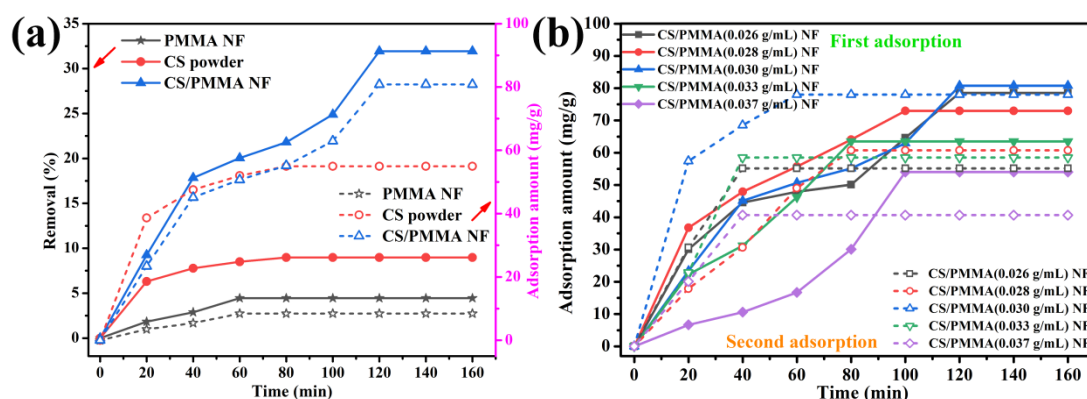


图 2-14 (a) CS、PMMA 纤维膜和 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Ni(II) 离子的去除率和吸附量, (b) 不同组成的 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Ni(II) 离子的吸附量

Figure 2-14 (a) The removal rate and adsorption capacity of Ni(II) ions by CS, PMMA fibrous membrane, and CS/PMMA nanofiber membranes, (b) The adsorption capacity of CS/PMMA nanofiber membranes with different composition for Ni(II) ions

图 2-14b 为不同组成的 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Ni(II) 离子的吸附量, 分析发现 CS/PMMA 纳米纤维膜的吸附曲线基本上是先迅速上升, 后缓慢上升, 最后趋向于水平。其中 CS/PMMA (PMMA= $0.030 \text{ g mL}^{-1}$ ) 纳米纤维膜的吸附效果最好, 吸附量最高达到  $80.8 \text{ mg g}^{-1}$ , 约是 CS 粉末 ( $55.0 \text{ mg g}^{-1}$ ) 的 1.5 倍, 二次吸附的吸附量降低至  $78.0 \text{ mg g}^{-1}$ , 但降低的幅度不大, 这表明 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Ni(II) 离子有一定的可重复利用性。

## 2.3.8 CS/PMMA 纳米纤维膜的 EDS、XRF 分析

通过能量色散 X 射线能谱显微分析 (EDS) 来研究纤维膜吸附前后元素的变化, 图 2-15 所示为 CS/PMMA 纳米纤维膜的 SEM/EDS 同步分析图像。从图中可

可以看出，纳米纤维膜吸附前含有较多的 N 和 O 元素，表明纳米纤维膜表面富含氨基和羟基官能团活性位点，纳米纤维膜吸附后检测出 Cr、Cu 和 Ni 元素，但 N 元素仅在吸附 Ni(II) 离子后测得，表明纳米纤维膜成功吸附了 Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II) 离子，纳米纤维膜表面上的活性官能团与重金属离子发生络合反应，氨基基团几乎不再游离在纳米纤维膜表面，因而纳米纤维膜表面 EDS 几乎测不出微量的 N 元素。此外，根据纤维膜吸附前后的 SEM 形貌图分析可知，经过吸附后仅有吸附 Ni(II) 离子后的纳米纤维膜发生黏结，可能是接触溶液后纳米纤维膜变硬，但纳米纤维膜仍保持完整，这为纳米纤维膜的循环利用提供了可能性。

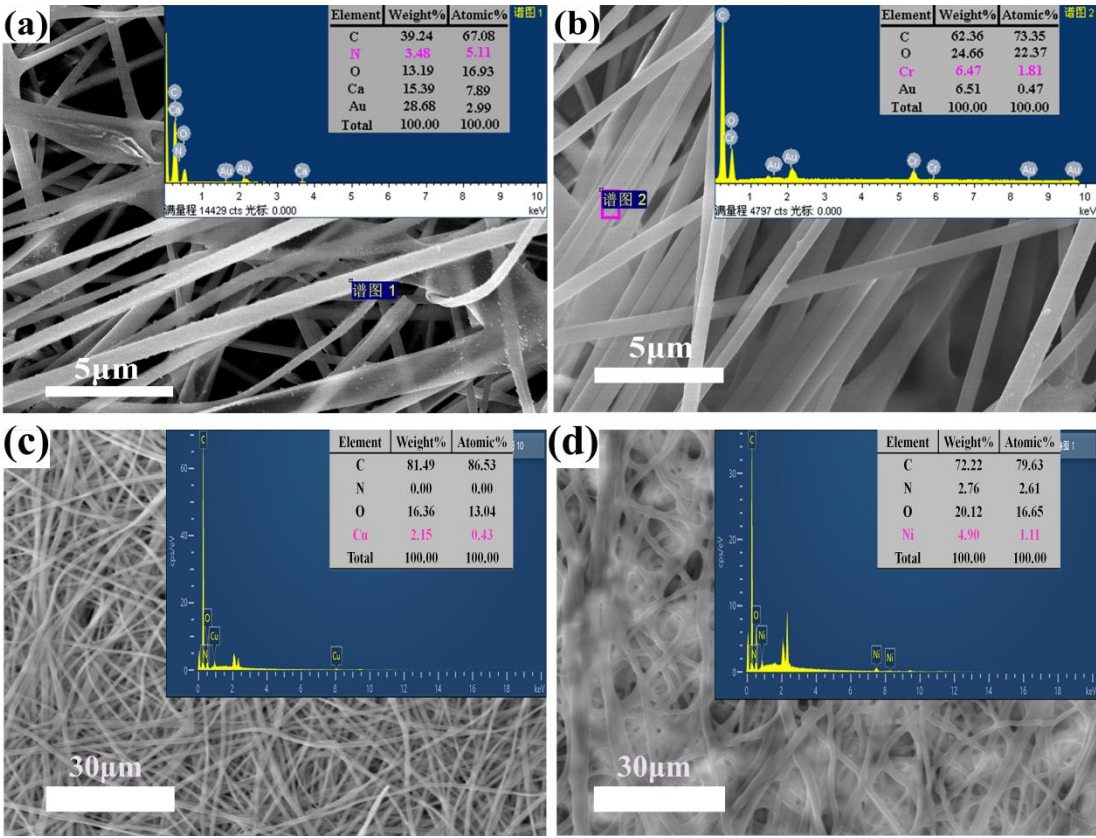


图 2-15 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)）前后的EDS  
Figure 2-15 EDS of CS/PMMA nanofiber membrane before and after adsorption of heavy metal  
ion(Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II))

X 射线荧光（XRF）是一种很有前途的分析重金属污染样品的检测工具，最适合用于检测每个原子中含有大量电子的重金属样品。可以同时测定多种重金属，并且可以对元素进行定量分析<sup>[116]</sup>。本实验根据 XRF 在测定重金属元素方面的优势，对 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附前、一次和二次吸附后进行 XRF 测试。

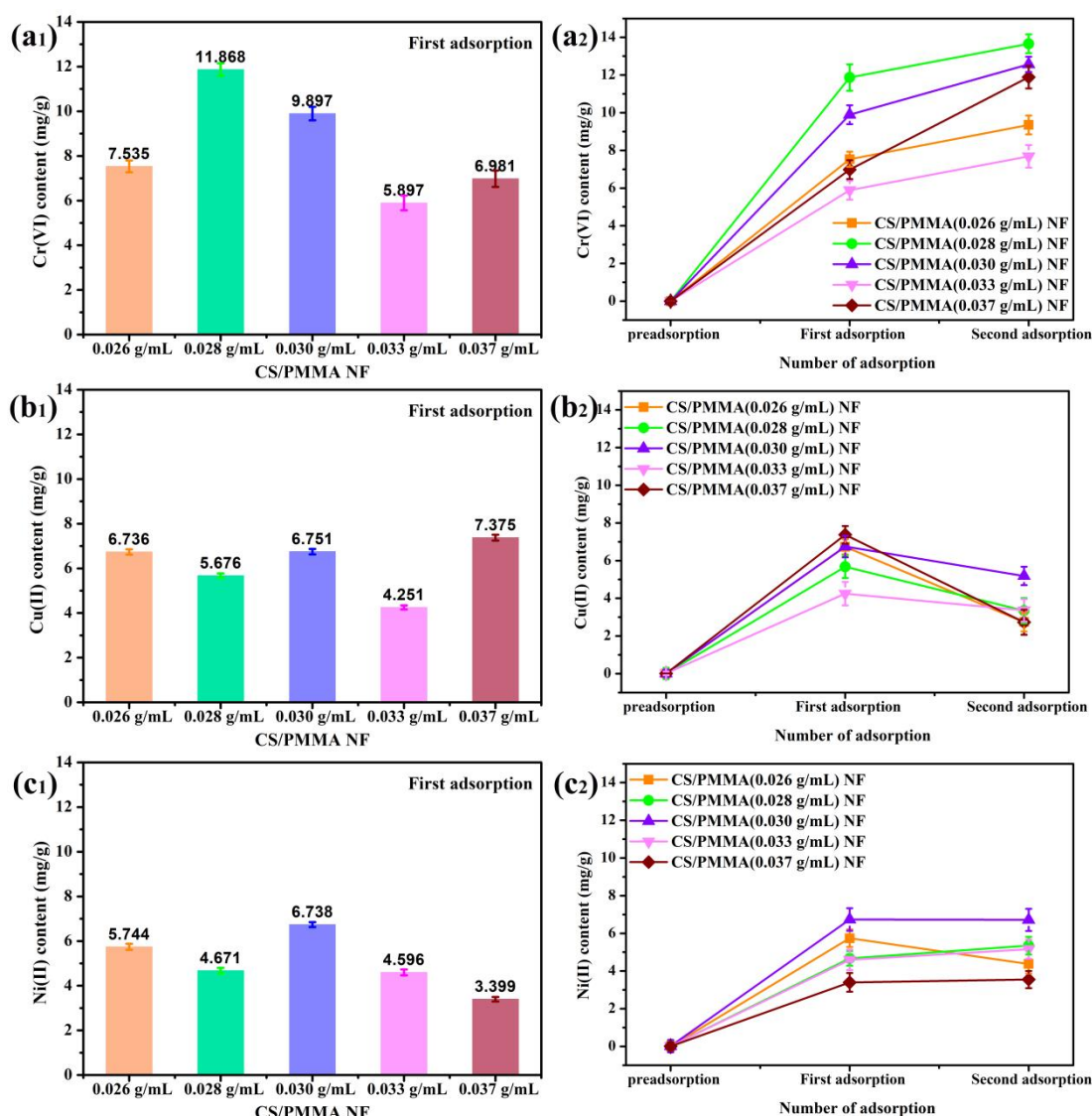


图 2-16 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附重金属离子 (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)) 前后的 XRF

Figure 2-16 XRF of CS/PMMA nanofiber membrane before and after adsorption of heavy metal ion(Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II))

结果如图 2-16 所示, CS/PMMA 纳米纤维膜吸附前的样品未检测到重金属离子的存在, 而一次和二次吸附后均检测到重金属离子。根据实验结果进行初步的定量分析, 发现一次吸附后其重金属离子含量及不同组成纳米纤维膜的吸附量变化趋势与吸附测试结果相对应。此外, 二次吸附 Cr(VI) 离子后每组样品的吸附量均高于一次吸附的吸附量, 发现该结果与吸附实验的结果有所不同。可能的原因是, XRF 测试是利用适当的能量光子的 X 射线来量化样品中的元素含量, 因此无需对样品进行溶解, 就可对纳米纤维膜进行测试, 故二次吸附后测试的吸附量增加, 也有部分原因可能是由于 Cr(VI) 离子与官能团吸附位点的结合比较稳定使一次吸附后无法彻底清洗或 Cr(VI) 离子被吸附到纳米纤维膜孔隙中而无法排出。该

结果从侧面证实了, CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Cr(VI) 离子, 既有官能团活性位点的化学吸附, 又有物理吸附; 而二次吸附 Cu(II) 离子后的吸附量下降, 进一步论证了 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cu(II) 离子的可重复利用效果较差; 二次吸附后 Ni(II) 离子含量有一部分的升高可能是由于在一次吸附后清洗地不够彻底, 有部分离子结合稳定很难去除, 进而导致二次吸附后 Ni(II) 离子含量相较于一次吸附后 Ni(II) 离子含量有一些升高。

### 2.3.9 CS/PMMA 纳米纤维膜对重金属离子的吸附行为及机理分析

#### 2.3.9.1 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Cr(VI) 离子的模型拟合

利用吸附等温线和吸附动力学进行吸附行为的探究, 对实验数据进行非线性拟合<sup>[117]</sup>。图 2-17a 显示了 Langmuir 等温吸附模型中的相关系数  $R^2$  (0.9551) 低于 Freundlich 等温吸附模型中  $R^2$  (0.9981), 并且由 Freundlich 等温吸附模型拟合得到的最大吸附量 ( $25.5 \text{ mg g}^{-1}$ ) 与实验数据所得 ( $24.3 \text{ mg g}^{-1}$ ) 更接近, 这表明 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cr(VI) 离子的吸附数据可以很好地用 Freundlich 等温吸附模型拟合。针对时间与吸附量的关系进行吸附动力学探究 (图 2-17b), 结果显示准二阶动力学的  $R^2$  (0.9919) 更接近 1, 且拟合得到的数据与实验所得数据更接近。由上述结果表明, 该吸附过程以化学吸附为主物理吸附为辅。

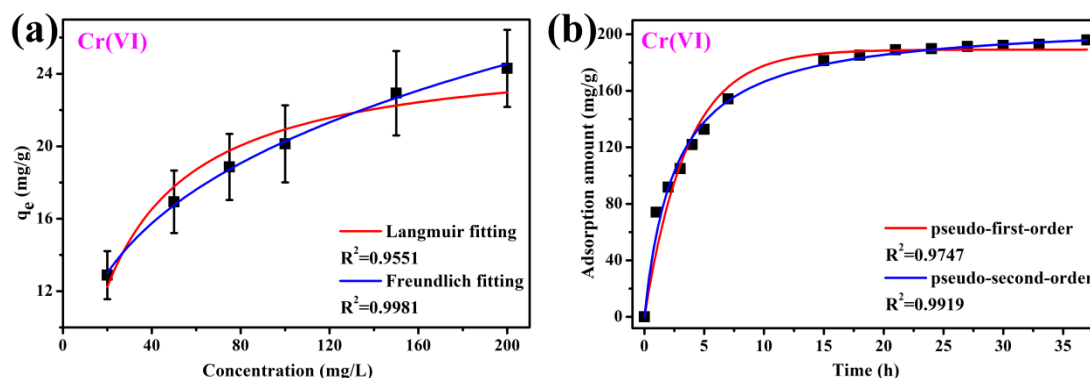


图 2-17 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Cr(VI) 离子的 (a) 吸附等温线和 (b) 吸附动力学曲线  
Figure 2-17 (a) Adsorption isotherms and (b) adsorption kinetics curves of Cr(VI) ions adsorbed on CS/PMMA nanofiber membranes

#### 2.3.9.2 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Cu(II) 离子的模型拟合

图 2-18 显示了 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cu(II) 离子的吸附符合 Langmuir 等温吸附线和准二阶动力学曲线, 因为 Langmuir 等温吸附模型和准二阶动力学曲线



中的相关系数  $R^2$  值更接近于 1，且拟合得到的吸附量与实验所得的吸附量更接近，根据以上结果表明，CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cu(II) 离子的吸附过程是吸附位点分布均一的单层、化学吸附。

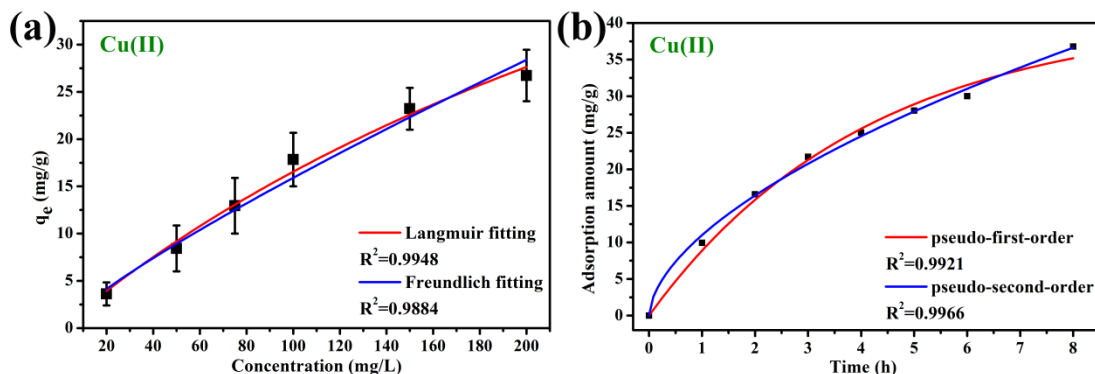


图 2-18 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Cu(II) 离子的 (a) 吸附等温线和 (b) 吸附动力学曲线

Figure 2-18 (a) Adsorption isotherms and (b) adsorption kinetics curves of Cu(II) ions adsorbed on CS/PMMA nanofiber membranes

### 2.3.9.3 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Ni(II) 离子的模型拟合

图 2-19 显示 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Ni(II) 离子的吸附由 Langmuir 等温吸附模型和准二阶动力学曲线拟合的效果更好，这是由于 Langmuir 吸附等温模型和准二阶动力学曲线中的相关系数  $R^2$  值更接近于 1，拟合得到的吸附量与实验所得的吸附量更接近，以上结果表明，CS/PMMA 纳米纤维膜的吸附过程是吸附位点的分布均一的单层吸附、吸附机制为化学吸附。

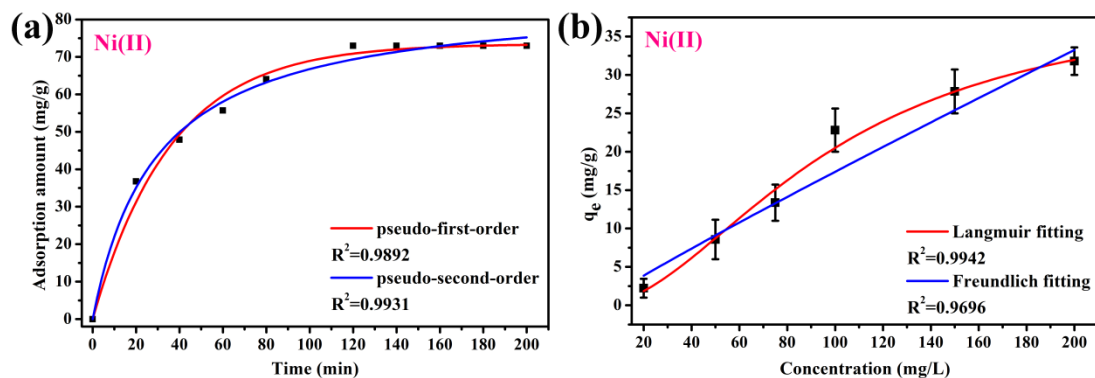


图 2-19 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Ni(II) 离子的 (a) 吸附等温线和 (b) 吸附动力学曲线

Figure 2-19 (a) Adsorption isotherms and (b) adsorption kinetics curves of Ni(II) ions adsorbed on CS/PMMA nanofiber membranes

### 2.3.9.4 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Cr(VI) 离子的 XPS 分析

为了研究 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Cr(VI) 离子前后，其材料表面结构官能

团是否发生变化,以探究其吸附机理,选择 CS/PMMA (PMMA=0.028 g mL<sup>-1</sup>) 纳米纤维膜 Cr(VI) 离子吸附前后样品进行 XPS 测试。图 2-20 所示为 XPS 全谱、N、O 和 Cr 的放大图谱,分析可知,纳米纤维膜吸附离子前检测到在 284.8、399.8 和 532.8 eV 处出现结合能峰值,分别对应的是 C、N 和 O 元素的结合能峰,表明纳米纤维膜中 CS 和 PMMA 的官能团分布较为均匀。纳米纤维膜吸附 Cr(VI) 离子后的 XPS 光谱上出现了 Cr 元素,表明 Cr(VI) 离子被成功吸附在 CS/PMMA 纳米纤维膜上。进一步分析 Cr 2p 光谱,图 2-20b 观察到 586.3 和 576.9 eV 附近的两个能带,分别归属于 Cr 2p<sub>1/2</sub> 和 Cr 2p<sub>3/2</sub> 的结合能峰值,结果表明,CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Cr(VI) 离子后表面存在 Cr(VI) 和 Cr(III),Cr(VI) 部分被还原为 Cr(III)。根据这两种离子的积分面积计算 Cr(III) 和 Cr(VI) 的含量,发现约 78.1% 的 Cr(VI) 被还原成 Cr(III)<sup>[118]</sup>。

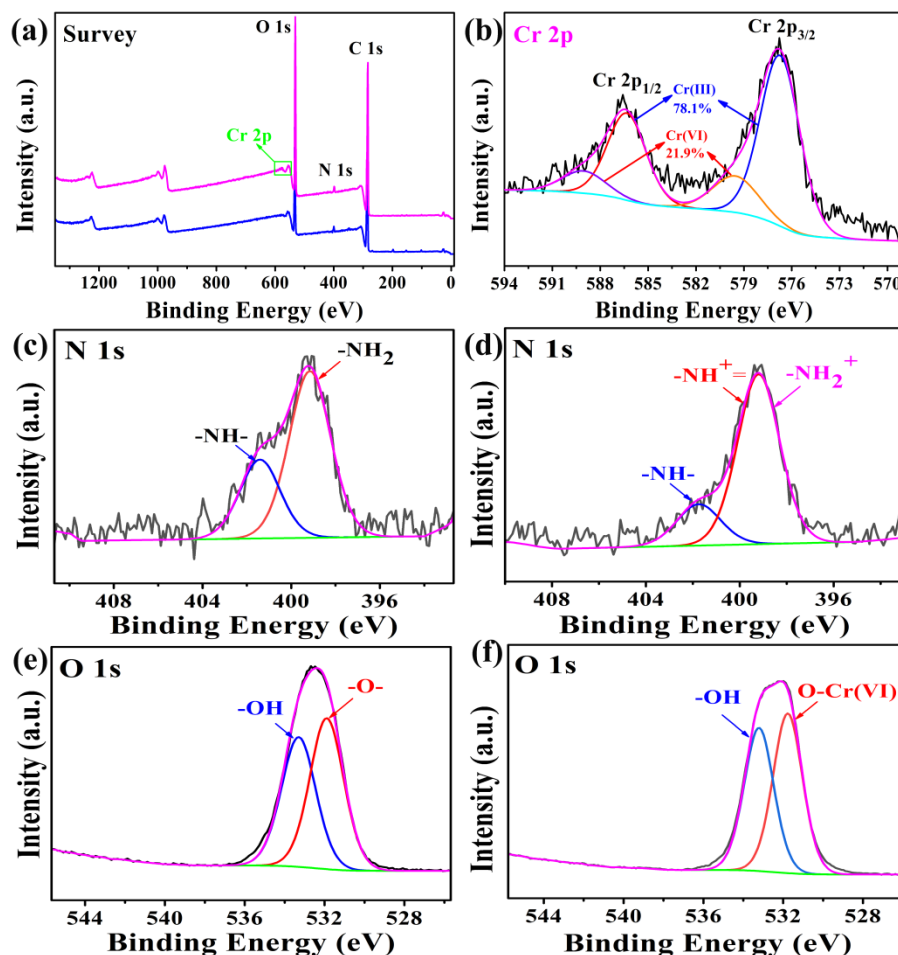


图 2-20 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Cr(VI) 离子前后的XPS曲线

Figure 2-20 XPS curves of CS/PMMA nanofiber membrane before and after adsorption of Cr(VI)

ions

进一步分析图 2-20 吸附前后 N 1s 谱和 O 1s 谱，N 谱吸附前在 401.5 和 399.2 eV 处的峰（图 2-20c），分别对应伯胺（ $-\text{NH}_2$ ）和仲胺（ $-\text{NH}-$ ）键的峰，然而，吸附 Cr(VI) 离子后的峰偏移到较高的位置（401.8 和 399.4 eV）（图 2-20d），对应出现了  $-\text{NH}_2^+$  和  $-\text{NH}^+=$  峰，表明 CS/PMMA 纳米纤维膜在酸性条件下具有正电荷，对  $\text{HCrO}_4^-$  具有静电吸附作用，且 Cr(VI) 离子与含氮基团之间发生了反应<sup>[119]</sup>。 $-\text{NH}^+=$  基团具有还原能力，在吸附过程中，与溶液中带负电荷的  $\text{HCrO}_4^-$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  通过静电吸引发生电子转移，此外，Cr(VI) 离子吸附后羟基形成 O-Cr(VI) 络合体系（图 2-20f）<sup>[120]</sup>，说明羟基是氧化还原反应中的电子供体。据此可以推断，CS/PMMA 纳米纤维膜在吸附 Cr(VI) 离子的过程中，其表面的  $-\text{OH}$  和  $-\text{NH}_2$  都可以与 Cr(VI) 离子发生反应，将 Cr(VI) 部分还原为 Cr(III) 离子，并且这些官能团可以很好地固定 Cr(VI) 离子，从而很好地去除废水中有毒的 Cr(VI) 离子，这些结果与 FT-IR 特征峰和核磁氢谱特征峰相一致。

#### 2.3.9.5 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Cu(II) 离子的 XPS 分析

通过 XPS 测试探究了 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Cu(II) 离子前后的表面官能团变化及其吸附机理。图 2-21 所示为 XPS 全光谱和各元素放大光谱。吸附 Cu(II) 离子后，XPS 光谱（图 2-21b）分别在 952.9 和 933.0 eV 附近显示了两个新的能带，属于 Cu 2p<sub>1/2</sub> 和 Cu 2p<sub>3/2</sub> 的结合能，这表明 Cu(II) 离子被成功吸附。此外，图 2-21b 显示 Cu 元素特征峰可以拟合为四个峰：932.8、934.8、952.7 和 954.7 eV。在 932.8 和 952.7 eV 处的主峰属于 Cu(I)，而在 934.8 和 954.7 eV 处强度较高的另外两个峰归属于 Cu(II)，Cu(I) 峰的存在与具有氮配体的四个电子供体 Cu(I) 配合物有关<sup>[121]</sup>，表明 Cu(II) 与氮和氧配体结合形成配位螯合物<sup>[122]</sup>。

吸附前 N 1s 光谱如图 2-21c 所示，在 401.4 和 399.2 eV 处显示两个 N 1s 峰，对应伯胺（ $-\text{NH}_2$ ）和 N-C 键峰。CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Cu(II) 离子后（图 2-21d），两个峰移动到更高的位置（401.6 和 399.7 eV），证实含氮官能团与 Cu(II) 的反应降低了它们的电荷密度<sup>[123]</sup>，表明含氮官能团和 Cu(II) 离子之间共享的电子对占据了原本属于 N 原子的孤对电子<sup>[124]</sup>。此外，吸附 Cu(II) 离子后形成 O-Cu(II) 络合体系（图 2-21f），说明羟基是氧化还原反应中的电子供体。据此可以推断，CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Cu(II) 的过程中，纳米纤维膜表面的  $-\text{OH}$  和  $-\text{NH}_2$  可以与 Cu(II) 离子结合，这些官能团可以很好地固定 Cu(II) 离子，从而很好

地去除污水中的  $\text{Cu(II)}$  离子，这些结果与 FT-IR 特征峰和核磁氢谱特征峰相一致。

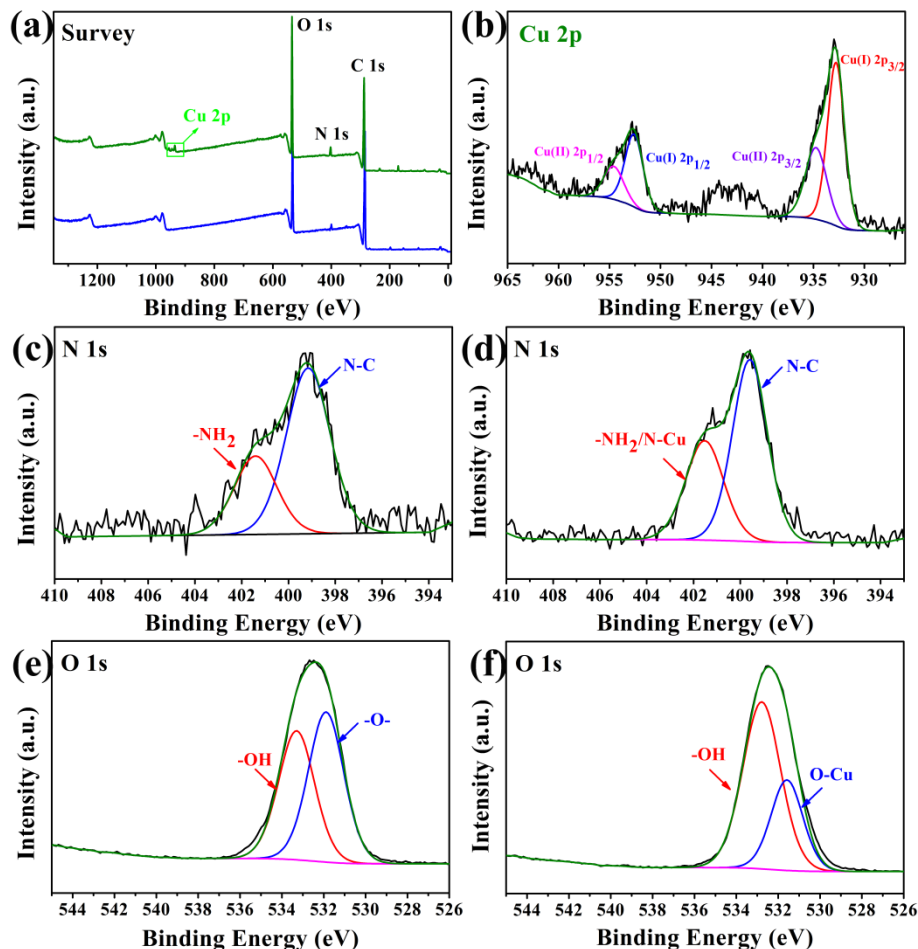


图 2-21 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附  $\text{Cu(II)}$  离子前后的 XPS 曲线

Figure 2-21 XPS curves of CS/PMMA nanofiber membrane before and after adsorption of  $\text{Cu(II)}$  ions

### 2.3.9.6 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 $\text{Ni(II)}$ 离子的 XPS 分析

图 2-22 所示为吸附  $\text{Ni(II)}$  离子前后的 XPS 全光谱和各元素放大光谱。图 2-22a 所示，吸附后在 857.3 eV 处出现了 Ni 元素峰，这说明 CS/PMMA 纳米纤维膜成功吸附了  $\text{Ni(II)}$  离子。图 2-22b 所示，Ni 元素拟合成四个峰：876.1、873.3、862.1 和 856.4 eV，分别对应于  $\text{Ni } 2p_{1/2}$ 、 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 。在 N 1s 光谱中，399.38 eV 处的峰面积变少，表明氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 及其他含氮基团在吸附过程中发挥了一定的作用，然而，在吸附  $\text{Ni(II)}$  离子后的 O 1s 光谱中，531.9 eV 处的峰面积减小，并且峰向低结合能方向移动，表明重金属离子与氧原子之间存在相互作用<sup>[42]</sup>。进一步证明了这些含有 O 和 N 的基团参与了吸附。



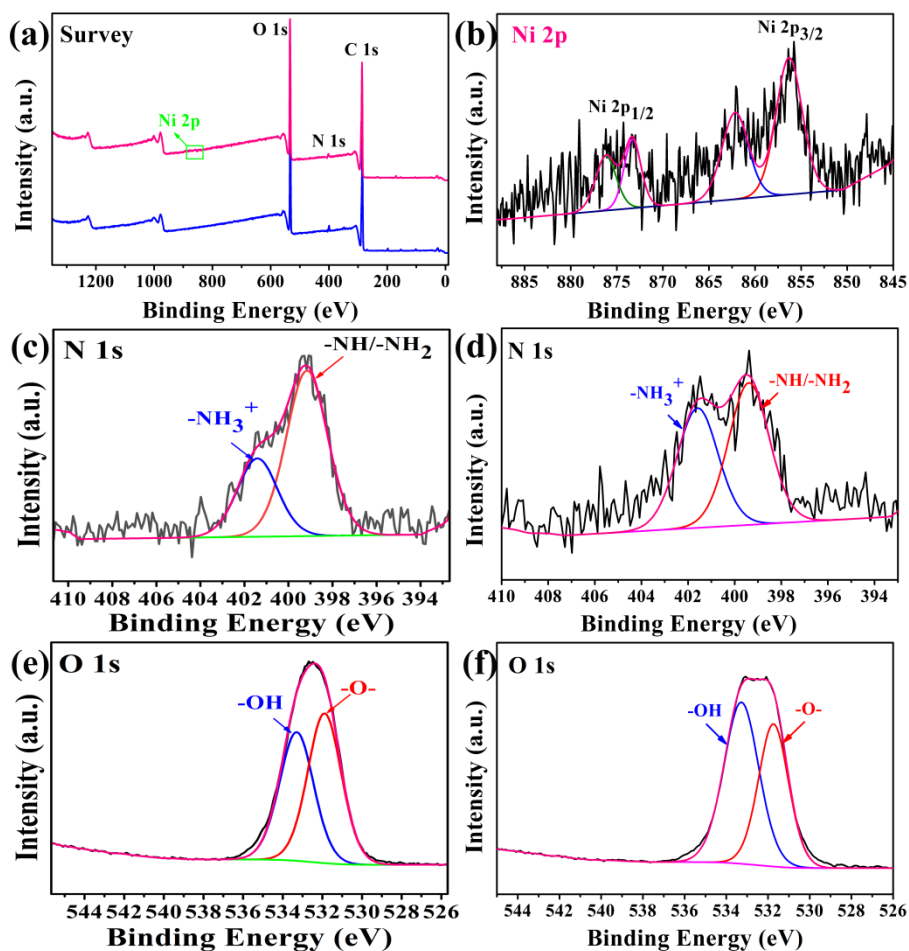


图 2-22 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附 Ni(II) 离子前后的XPS曲线

Figure 2-22 XPS curves of CS/PMMA nanofiber membrane before and after adsorption of Ni(II) ions

### 2.3.9.7 CS/PMMA 纳米纤维膜的 Zeta 电位分析

此外，测试了 CS/PMMA 纳米纤维膜重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)）吸附前后  $\zeta$  电位，以研究吸附机制。如图 2-23 所示，CS/PMMA 纳米纤维膜吸附前的零电荷点为 8.47 mV，吸附 Cr(VI) 离子后  $\zeta$  电位向负方向移动降至 -3.24 mV，吸附 Cu(II) 离子后  $\zeta$  电位向负方向移动降至 -1.59 mV，吸附 Ni(II) 离子后  $\zeta$  电位向正方向移动升至 17.48 mV<sup>[125]</sup>，这可能是由于纳米纤维膜中的羟基（-OH）在酸性条件下带负电，重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)）与纳米纤维膜之间可以通过静电吸引和氢键等相互作用吸附在纳米纤维膜表面<sup>[123]</sup>。

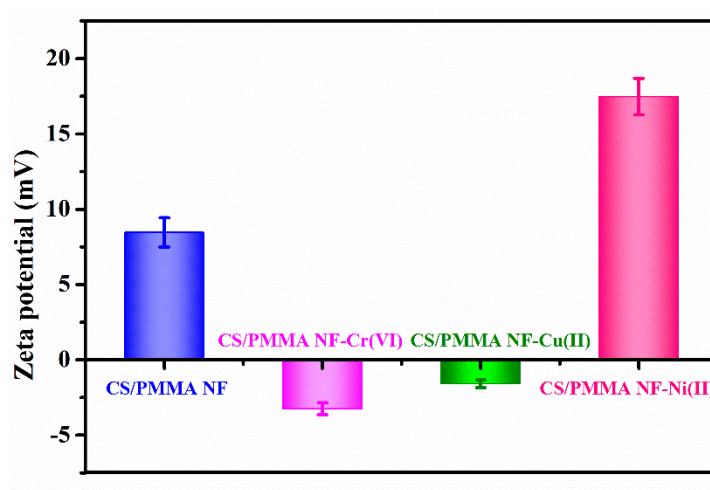


图 2-23 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)）前后的Zeta电位

Figure 2-23 Zeta potential of CS/PMMA nanofiber membrane before and after adsorption of heavy metal ion(Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II))

### 2.3.10 CS/PMMA 纳米纤维膜的力学性能分析

众所周知，用作废水吸附剂的静电纺丝纳米纤维膜的机械性能极大地影响了纤维膜在实际应用中的利用和回收<sup>[107,126]</sup>。因此，CS/PMMA 纳米纤维膜的机械性能可以通过其典型的应力-应变曲线和相应的拉伸性能进行表示，如图 2-24 所示。可以清楚地知道，吸附重金属离子前的拉伸强度分别为  $2.8 \pm 0.1$  MPa、 $2.0 \pm 0.1$  MPa 和  $2.3 \pm 0.1$  MPa，因为吸附重金属离子的纤维膜不是一张，故拉伸强度有一定的不同，而 CS/PMMA 纳米纤维膜在第一次和第二次吸附 Cr(VI) 离子后的拉伸强度分别为  $2.0 \pm 0.1$  和  $1.4 \pm 0.1$  MPa（图 2-24b）；在第一次和第二次吸附 Cu(II) 离子后的拉伸强度分别为  $1.4 \pm 0.1$  和  $0.5 \pm 0.1$  MPa（图 2-24c）；在第一次和第二次吸附 Ni(II) 离子后的拉伸强度分别为  $1.9 \pm 0.1$  和  $0.8 \pm 0.1$  MPa（图 2-24d）。这些结果表明，膜样品在废水吸附和分离系统中受到了一些负面影响，认为膜的水解和降解导致膜样品的力学性能下降，此外，CS/PMMA 纳米纤维膜的拉伸延展性吸附 Cr(VI) 和 Ni(II) 离子后仍满足可继续利用的水平，说明 CS/PMMA 纳米纤维膜在一定条件下具有循环稳定性，而吸附 Cu(II) 离子后拉伸强度较低，这表明 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cu(II) 离子的循环稳定性较低。

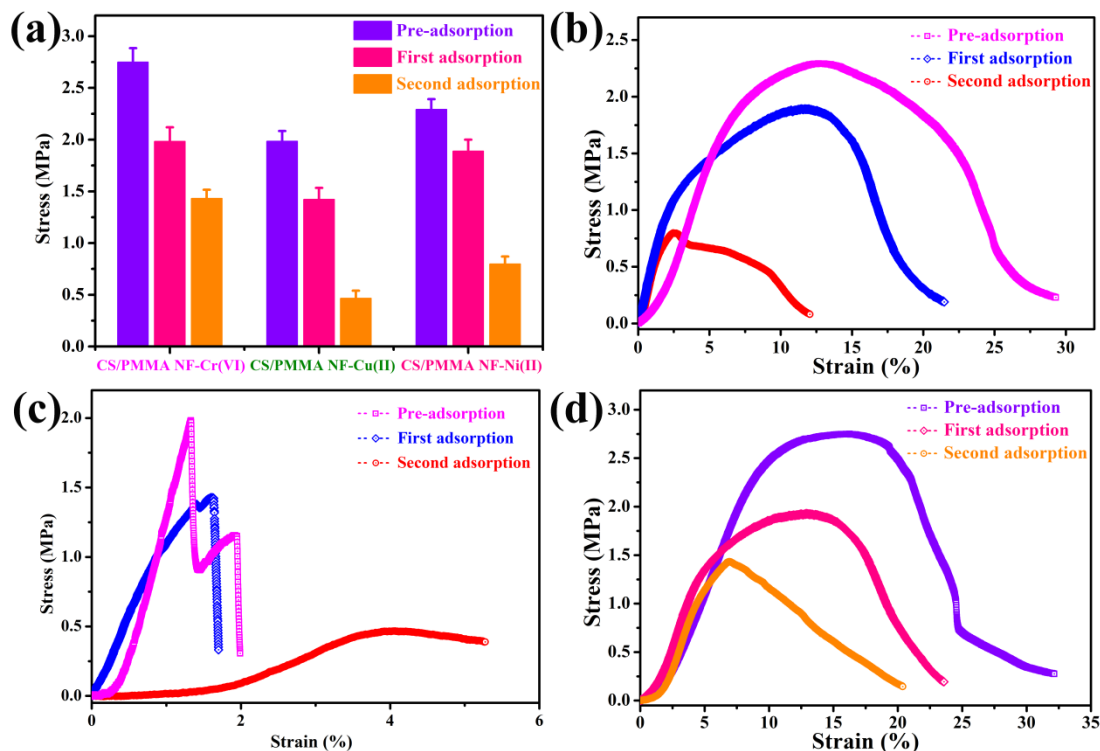


图 2-24 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附重金属离子的 (a) 拉伸曲线, (b) 吸附 Cr(VI) 离子, (c) 吸附 Cu(II) 离子和 (d) 吸附 Ni(II) 离子的应变-应力曲线

Figure 2-24 (a) Tensile curves of CS/PMMA nanofiber membrane for adsorption of heavy metal ions, (b) Cr(VI) ion adsorption, (c) Cu(II) ion adsorption and (d) Ni(II) ion adsorption of Strain-stress curves

## 2.4 本章小结

本研究采用静电纺丝技术成功制备了 CS/PMMA 纳米纤维膜, 并对重金属离子 (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)) 的吸附性能和传质机理进行了系统性研究。结果表明, CS/PMMA 纳米纤维膜的直径在 100-500 nm, 分布较为均匀。此外, 在 CS/PMMA 纳米纤维膜中发现了大量的氨基和羟基, 可以提供丰富的多功能吸附位点。此外, CS/PMMA 纳米纤维膜具有稳定的疏水性和良好的热稳定性, 可用于 200 ℃ 以下的吸附和再利用。

CS/PMMA 纳米纤维膜对 Cr(VI) 离子的吸附量最大可达到  $209.0 \text{ mg g}^{-1}$ , 二次吸附的吸附能力最大也可达  $163.5 \text{ mg g}^{-1}$ , 具有良好的吸附性能和可重复利用性, 第一次吸附和第二次吸附后的拉伸强度分别约为  $2.0 \pm 0.1$  和  $1.4 \pm 0.1$  MPa, 表明在严苛条件下可以保持循环稳定性, 吸附机理表明, 带负电荷的

$\text{HCrO}_4^-$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  与纳米纤维膜表面的氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 和羟基 ( $-\text{OH}$ ) 反应且吸附的  $\text{Cr(VI)}$  部分还原为  $\text{Cr(III)}$ 。CS/PMMA 纳米纤维膜吸附  $\text{Cu(II)}$  离子的吸附量最大可达  $51.2 \text{ mg g}^{-1}$ , 二次吸附的吸附能力最大可达  $16.3 \text{ mg g}^{-1}$ , 具有良好的吸附性能, 但可重复利用性较差, 第一次吸附和第二次吸附后的拉伸强度分别约为  $1.4 \pm 0.1$  和  $0.5 \pm 0.1 \text{ MPa}$ , 表明循环稳定性较弱, 吸附机理表明, 纳米纤维膜表面的氨基 ( $-\text{NH}_2$ ) 和羟基 ( $-\text{OH}$ ) 可以通过化学络合和静电吸引作用与  $\text{Cu(II)}$  离子结合。CS/PMMA 纳米纤维膜吸附  $\text{Ni(II)}$  离子的吸附量最大可达  $80.8 \text{ mg g}^{-1}$ , 二次吸附的吸附能力最大也可达  $78.0 \text{ mg g}^{-1}$ , 具有良好的吸附性能和可重复利用性, 第一次吸附和第二次吸附后的拉伸强度分别约为  $1.9 \pm 0.1$  和  $0.8 \pm 0.1 \text{ MPa}$ , 表明在严苛条件下可以保持循环稳定性, 吸附机理表明, 纳米纤维膜表面上的含 N 和 O 基团均参与了吸附反应, 且与  $\text{Ni(II)}$  离子存在静电吸引作用。

本工作针对如何去除废水中的重金属离子开展了研究, 利用静电纺丝技术制备了一种可重复利用的 CS/PMMA 纳米纤维膜, 对重金属离子表现出高效的吸附性能, 在环境生态学领域具有潜在的应用和广阔的前景。

## 第 3 章 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的制备及离子吸附性能研究

### 3.1 引言

目前水污染已经成为全球关注的紧迫问题<sup>[1,2]</sup>。其中重金属离子污染物由于其毒性,引起了人们的广泛关注<sup>[127-129]</sup>。铬离子作为最常见的重金属离子之一,具有剧毒、稳定、易生物累积且难以降解等缺点<sup>[5]</sup>,世界卫生组织(WHO)规定饮用水中溶解 Cr(VI) 离子的允许限值为  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$ <sup>[6,7]</sup>。铜离子作为常见的环境毒物和污染物之一,意外过量摄入 Cu(II) 可能导致人体厌食、恶心和呕吐,故世界卫生组织规定,饮用水中 Cu(II) 离子的允许限值为  $1.5 \sim 2 \text{ mg L}^{-1}$ <sup>[10]</sup>。Ni(II) 离子具有致癌作用,会对肺部和肾脏造成严重损害并伴有皮肤变色、眩晕和腹痛等症状<sup>[12,14]</sup>,世界卫生组织(WHO)规定,饮用水中 Ni(II) 离子的最大允许限值为  $0.02 \text{ mg L}^{-1}$ <sup>[15]</sup>。因此,迫切需要重视从各种废水中去除重金属离子,以满足严格的排放标准。现已发展了膜过滤<sup>[17,18]</sup>、离子交换<sup>[19]</sup>、光催化还原<sup>[20]</sup>、化学沉淀<sup>[21]</sup>和吸附<sup>[22,23]</sup>等多种重金属离子去除方法。吸附法因其高吸附能力、低成本、低残留、可重复利用等优点成为从废水中去除重金属离子最广泛和有效的技术<sup>[46-48]</sup>。

吸附剂的选择是吸附法有效去除重金属离子的关键。聚乙烯亚胺(PEI)是一种热塑性水溶性大分子,含有大量活性基团氨基,具有很强的黏性和吸附性能<sup>[59,70]</sup>。因此,PEI 中的  $-\text{NH}_2$  通过络合或静电机制与金属离子表现出很强的相互作用,在重金属离子的吸附和分离领域具有广泛的应用<sup>[71]</sup>。然而,PEI 可溶于水,难以从处理系统中分离出来,这限制了其实际应用<sup>[72]</sup>。为了克服这一缺点,可以将水溶性 PEI 交联或负载在固体或聚合物基质上,以提供具有优异耐水性的 PEI。

以稳定的 PMMA 为聚合物基体,CS 和 PEI 为原料,采用静电纺丝法制备了 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜。利用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱( $^1\text{H}$  NMR)、TG-DSC 同步分析仪、光学接触角仪(CA)、X 射线荧光光谱(XRF)、扫描电子显微镜/能量色散 X 射线光谱(SEM/EDS)和 X 射线光电子能谱(XPS)对 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜进行了表征。此外,系统研究了复合纳米纤维膜对重金属离子的吸附性能和传质机理。同时,测试了 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的吸附行为和力学性能,以评价其对重金属离子

的吸附稳定性和可重复利用性。研究结果为废水中重金属离子的去除提供了很有前景的理论和实践依据。

3.2 实验部分

3.2.1 实验药品与仪器

实验中所采用的主要药品与仪器见表 3-1 和 3-2。

表3-1 主要实验药品

| Table 3-1 Main experimental drugs |                        |                 |
|-----------------------------------|------------------------|-----------------|
| 药品名称                              | 纯度                     | 生产厂家            |
| 壳聚糖                               | 脱乙酰度 90%               | 上海泰坦科技股份有限公司    |
| 聚甲基丙烯酸甲酯                          | M <sub>w</sub> ~350000 | 实验室自制           |
| 甲基丙烯酸甲酯                           | AR                     | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 聚乙烯亚胺                             | M <sub>w</sub> ~10000  | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 乙酸（冰醋酸）                           | AR                     | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 重铬酸钾                              | AR                     | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 二苯氨基脒                             | AR                     | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 硫酸                                | AR                     | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 磷酸                                | AR                     | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 无水硫酸铜                             | AR                     | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 乙二醇四乙酸二钠，二水                       | AR                     | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 柠檬酸铵                              | AR                     | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 氯化铵                               | AR                     | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 氨水（氢氧化铵）                          | AR                     | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 可溶性淀粉                             | AR                     | 上海阿拉丁生化科技股份有限公司 |
| 三水合二乙基二硫代氨基                       | AR                     | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 甲酸钠（铜试剂）                          |                        |                 |
| 六水合硫酸镍                            | AR                     | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 过硫酸铵                              | AR                     | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 丁二酮肟                              | AR                     | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 乙醇（无水乙醇）                          | AR                     | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 盐酸                                | AR                     | 国药集团化学试剂有限公司    |
| 氢氧化钠（片状）                          | AR                     | 国药集团化学试剂有限公司    |

表3-2 主要实验仪器

| Table 3-2 Main experimental instruments |           |              |
|-----------------------------------------|-----------|--------------|
| 仪器名称                                    | 仪器型号      | 生产厂家         |
| 电热恒温鼓风干燥器                               | DHG-9036A | 上海精宏实验设备有限公司 |
| 集热式恒温磁力搅拌器                              | DF-101s   | 河南予华仪器有限公司   |
| 电子天平                                    | FA2004B   | 芜湖科标仪器设备有限公司 |
| 实验室纯水系统                                 | Smart-Q15 | 上海和泰仪器有限公司   |
| 超声波清洗机                                  | YM-040S   | 深圳市方奥微电子有限公司 |
| 静电纺丝机                                   | HZ-02     | 青岛诺康环保科技有限公司 |
| 扫描电子显微镜                                 | S-4800    | 日本日立公司       |

续表 3-2

| 仪器名称           | 仪器型号              | 生产厂家               |
|----------------|-------------------|--------------------|
| X射线衍射仪         | XRD-6100          | 日本岛津公司             |
| X-射线光电子能谱      | Escalab 250XI     | 美国Thermo Science公司 |
| X-射线荧光光谱仪      | PANalytical Axios | 美国阿美特克有限公司         |
| TG-DSC分析仪      | STA 449 F1        | 德国耐驰仪器制造有限公司       |
| 光学接触角仪         | SL250             | 美国科诺工业有限公司         |
| 傅里叶红外光谱仪       | Nicolet iS20      | 美国赛默飞世尔科技公司        |
| 核磁共振波谱仪        | Bruker AV 500M    | 澳大利亚GBC科学仪器公司      |
| 电子万能拉伸试验机      | AI-7000-SU1       | 广东GOTECH公司         |
| 双光束紫外分光可见分光光度计 | TU-1950           | 北京普析通用仪器有限责任公司     |
| Zeta电位分析仪      | ZSU3200           | 马尔文帕纳科仪器有限公司       |

3.2.2 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的制备

采用静电纺丝技术制备 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜，在室温条件下，称取适量的 PEI 和上述最佳浓度下的 PMMA 质量溶于 80% 乙酸水溶液中，待完全溶解后，再称取 0.3 g CS 粉末溶解于溶液中，制得澄清的黄色溶液，以此配制如表 3-3 所示不同 PMMA、PEI 配比的溶液。用注射器抽取纺丝液放在注射泵上，进行静电纺丝，调整纺丝条件为：电压 18.90 kV、接收距离 15 cm、推注速率 2.0 mL h<sup>-1</sup>。

表 3-3 纺丝溶液的组成

Table 3-3 The compositions of the spinning solutions

| 样品序号 | CS 质量(g) | PMMA 浓度(g·mL <sup>-1</sup> ) | PEI 浓度(g·mL <sup>-1</sup> ) | PMMA:PEI(c:c) |
|------|----------|------------------------------|-----------------------------|---------------|
| 1    | 0.3      | 0.056                        | 0.014                       | 4:1           |
| 2    | 0.3      | 0.056                        | 0.013                       | 9:2           |
| 3    | 0.3      | 0.056                        | 0.011                       | 5:1           |

3.3 结果与讨论

3.3.1 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的结构性能分析

CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的化学结构性能通过 FT-IR 和 <sup>1</sup>H NMR 光谱测定（图 3-1）。如图 3-1a 所示，CS 的特征官能团有 -OH 和 N-H 拉伸振动（3464-3402 cm<sup>-1</sup>）、N-H 弯曲振动（1646 cm<sup>-1</sup>）和 β-1,4-糖苷键的壳聚糖 C-O 拉伸振动（1080 和 1029 cm<sup>-1</sup>）。PMMA 纤维膜在 1736 cm<sup>-1</sup> 处的峰值为酯基中典型的 C=O 拉伸振动峰，在 3001 cm<sup>-1</sup> 和 2954 cm<sup>-1</sup> 处的峰是烷基中 C-H 的拉伸振动峰。此外，PEI 红外图谱的 -CH 不对称拉伸振动和平面内弯曲振动峰（2950 和



1290  $\text{cm}^{-1}$ ),  $-\text{NH}_2$  和 C-N 拉伸振动峰 (3500-3000 和 1060  $\text{cm}^{-1}$ ) 以及 R- $\text{NH}_2$  平面内振动和 R-NH 拉伸振动 (1600 和 1460  $\text{cm}^{-1}$ ) [130]。 $^1\text{H}$  NMR 光谱中 CS 的特征化学位移在 1.27 ppm、1.63 ppm 和 2.19 ppm 处, 而 PEI 伯胺和仲胺的氢对应的化学位移显示在 2.4 和 2.7 ppm 之间[86], 1.26 ppm、1.68 ppm 和 2.19 ppm 处的化学位移分别对应于 PMMA 骨架的  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$  和  $-\text{OCH}_3$  质子 (图 3-1b)。图 3-1 显示了 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的光谱具有所有原料 (CS、PEI 和 PMMA) 的主要特征峰和化学位移, 只是位置和强度有少量变化且由于在制备过程中引入了丰富的  $-\text{NH}_2$  基团, 使 N-H 拉伸振动峰值 (3440  $\text{cm}^{-1}$ ) 强度增强且出现了  $-\text{NH}_2$  的化学位移 (3.2 ppm~3.6 ppm), 上述变化表明, 在复合纳米纤维膜制备过程中, CS、PEI 和 PMMA 之间存在较弱的相互作用, 如氢键[131]。

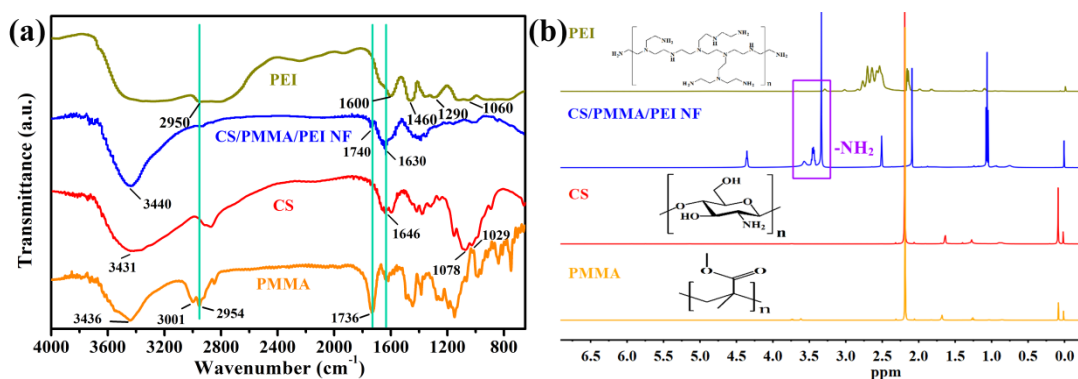


图 3-1 CS、PMMA 纤维膜、PEI 和 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的 (a) FT-IR 光谱和 (b)  $^1\text{H}$  NMR 图谱

Figure 3-1 (a) FT-IR spectra and (b)  $^1\text{H}$  NMR spectra of CS, PMMA fiber membranes, PEI and the CS/PMMA/PEI composite nanofiber membranes

此外, 还分析了 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜在重金属离子 ( $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{Cu(II)}$ 、 $\text{Ni(II)}$ ) 吸附前后的结构变化 (图 3-2)。发现吸附  $\text{Cr(VI)}$  离子后 3440 和 1630  $\text{cm}^{-1}$  (N-H 拉伸振动) 处的峰强度降低, 表明 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜通过低化学键将金属离子吸附在氨基位点上[132], 此外, 由于  $-\text{NH}_2$  基团与酸性染料  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  基团在水介质中的结合, 3.45 ppm 处的化学位移强度增加, 上述结果表明, CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜为吸附  $\text{Cr(VI)}$  离子提供了羟基和氨基吸附位点, 与  $\text{Cr(VI)}$  离子发生化学络合。吸附  $\text{Cu(II)}$  离子后  $-\text{OH}$ , N-H 的拉伸振动峰从 3440  $\text{cm}^{-1}$  移动到 3430  $\text{cm}^{-1}$ , 这是含氧或氮官能团与  $\text{Cu(II)}$  离子反应后电子密度增加的结果, 1630  $\text{cm}^{-1}$  处 N-H 的弯曲振动峰吸附后向低波数移动和 3.3-3.6 ppm 处氨基的特征化学位移部分消失[133], 这可能是由于氨基与  $\text{Cu(II)}$  离子在水

介质中结合的结果，上述结果表明，CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜为吸附 Cu(II) 离子提供了羟基和氨基吸附位点，与 Cu(II) 离子发生化学络合相互作用。而吸附 Ni(II) 离子后  $3340\text{ cm}^{-1}$  处的峰（N-H 和 O-H 的拉伸振动）显著移动，峰的强度显著降低，表明金属离子可能与复合纳米纤维膜上的氧或氮原子有协同作用，根据文献，N 和 O 都含有孤电子对，它们可以共享以捕获金属离子，因此，可以合理地假设 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的主要吸附位点包含氮原子和氧原子，因此， $\text{-NH}_2$ 、 $\text{-OH}$  和其他含有 O 和 N 的基团可能参与了吸附<sup>[134]</sup>。

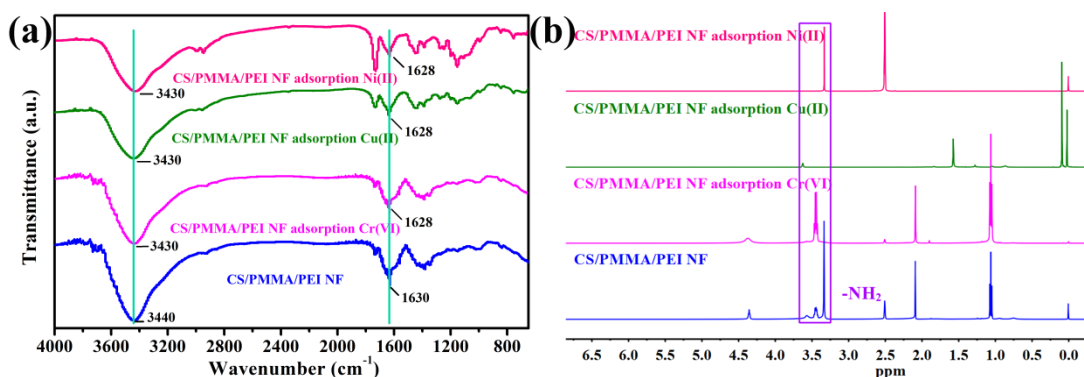


图 3-2 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附重金属离子前后的 (a) FTIR 光谱和 (b)  $^1\text{H-NMR}$  波谱

Figure 3-2 (a) FTIR spectra and (b)  $^1\text{H-NMR}$  spectra of CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane before and after adsorption of heavy metal ions

### 3.3.2 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的结晶和热性能分析

图 3-3 显示了 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的 XRD 光谱和 DSC 曲线。CS、PEI 和 PMMA 纤维膜的 XRD 光谱分别在  $2\theta = 19.9^\circ$ 、 $20.2^\circ$ <sup>[135]</sup>和  $13.9^\circ$ 附近显示出较宽的粗衍射峰（图 3-3a），表明它们具有一定的结晶性能，与原料相比，CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜仅在  $2\theta = 13.5^\circ$ 附近显示出宽的特征峰，这表明在复合纳米纤维膜中 CS、PEI 和 PMMA 之间存在弱相互作用<sup>[136]</sup>。CS、PEI 和 PMMA 纤维膜的吸热峰分别出现在  $70.6^\circ\text{C}$ 、 $62.7^\circ\text{C}$ <sup>[137]</sup>和  $129.9^\circ\text{C}$ 的 DSC 曲线中（图 3-3b），而 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的玻璃化转变温度（ $T_g$ ）为  $64.5^\circ\text{C}$ ，结果表明，CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的  $T_g$  显著降低，这与结晶性能一致，并证实了 CS、PEI 和 PMMA 材料发生了相互作用。

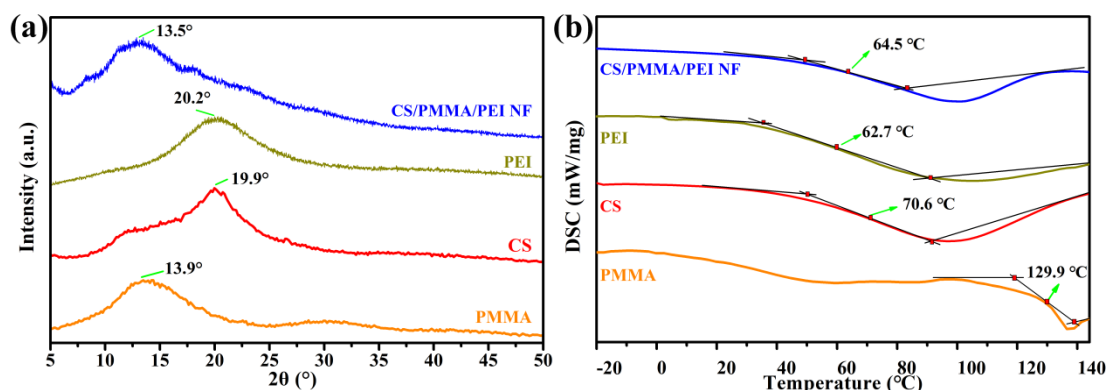


图 3-3 CS、PMMA 纤维膜、PEI 和 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的 (a) XRD 光谱和 (b) DSC 曲线

Figure 3-3 (a) XRD and (b) DSC spectra of CS, PMMA fiber membranes, PEI and CS/PMMA/PEI composite nanofiber membranes

### 3.3.3 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜热稳定性分析

CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的热稳定性如图 3-4 所示的 TG 曲线表征。CS 粉末第一阶段质量损失 (2.02%) 是水的蒸发, 而从 300 °C 开始的第二阶段质量损耗 (55.54%) 是由于 CS 环的分解。PMMA 纤维膜在 250 °C 开始分解, 最终质量损失超过 98%, 此外, 当温度从 234 °C 增加到 430 °C 时, PEI 聚合物骨架发生降解, 最终质量损失达到 99.96%<sup>[138]</sup>。CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜表现出三个分解阶段: 第一阶段为 CS 的质量损失 (11.20%)、第二阶段为 PEI 的质量损失 (24.99%) 和第三阶段为 PMMA 的质量损失 (48.58%), 复合纳米纤维膜在 200 °C 以下表现出良好的热稳定性, 这对于去除废水中的重金属离子 (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)) 的应用是足够的。此外, 除了少量的水蒸发质量损失外, 吸附重金属离子 (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)) 后的 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜仅显示出约 270 °C 的分解温度, 其余没有任何阶段的质量损失 (图 3-4)。当温度接近 450 °C 时, 吸附 Cr(VI) 离子的质量损失达 97.90%, 吸附 Cu(II) 离子的质量损失达 84.92%, 吸附 Ni(II) 离子的质量损失达 80.41%。270 °C 下的质量损失是由重金属离子 (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)) 与复合纳米纤维膜之间的化学键引起的, 这表明 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对重金属离子的吸附主要通过主链官能团活性位点与金属离子之间的络合反应。因此, CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜在吸附前后的热稳定性表明, 它们可以用于 200 °C 以下的吸附和再生。

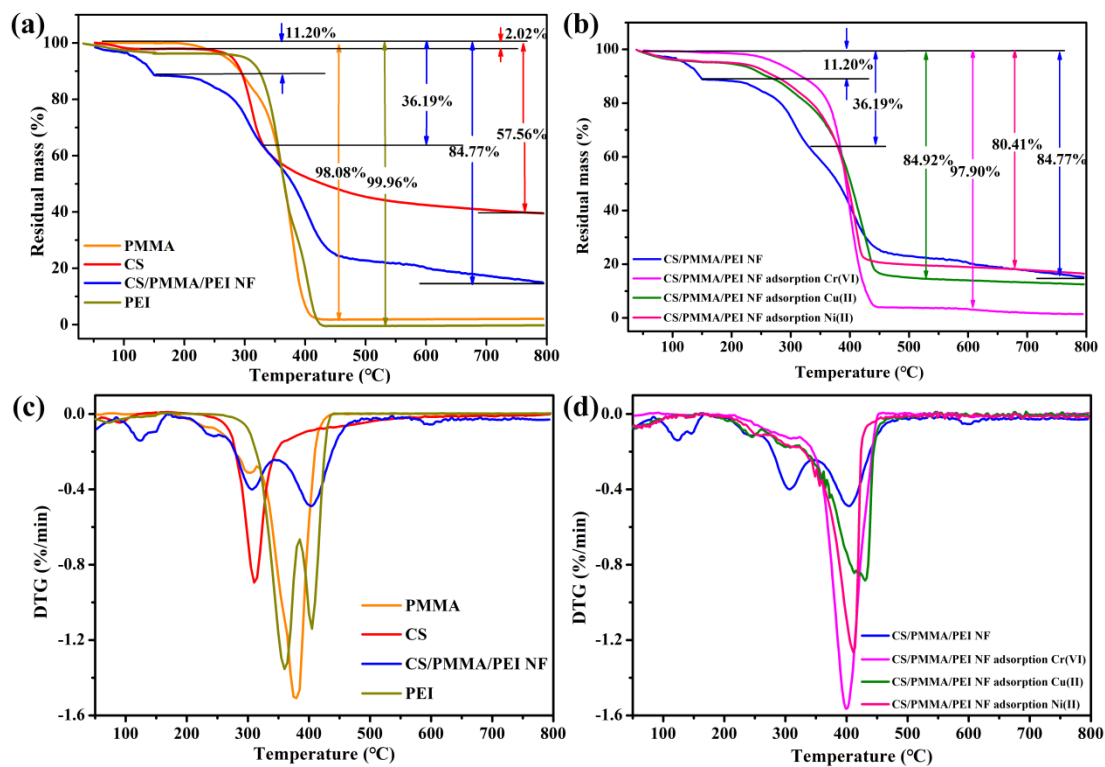


图 3-4 CS、PMMA 纤维膜、PEI和 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜 (a) TG 和 (c) DTG 光谱、CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附重金属离子前后的 (b) TG 和 (d) DTG 光谱  
Figure 3-4 (a) TG and (c) DTG spectra of CS, PMMA fiber membrane, PEI and CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane, (b) TG and (d) DTG spectra of CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane before and after adsorption of heavy metal ions

3.3.4 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的亲疏水性能分析

表 3-4 材料0、5 和 10 s 时的水接触角

| Table 3-4 Water contact angles of materials at 0, 5, and 10 seconds |              |              |              |
|---------------------------------------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| 样品                                                                  | 0 s          | 5 s          | 10 s         |
| PMMA NF                                                             | 74.4 ± 0.6 ° | 73.5 ± 0.8 ° | 73.4 ± 1.4 ° |
| PEI film                                                            | 63.2 ± 3.8 ° | 50.3 ± 3.7 ° | 48.5 ± 4.2 ° |
| CS/PMMA/PEI film                                                    | 43.7 ± 2.2 ° | 40.2 ± 1.5 ° | 33.1 ± 1.3 ° |
| CS/PMMA/PEI NF                                                      | 14.9 ± 1.4 ° | 0.0 ± 0.0 °  | 0.0 ± 0.0 °  |

测量了 PMMA 纤维膜、PEI 薄膜、CS/PMMA/PEI 薄膜和 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜在 0、5 和 10 s 时的水接触角变化，以研究其亲疏水性（图 3-5）。如表 3-4 所示，PMMA 纤维膜显示出亲水性，接触角为  $73.5 \pm 0.8^\circ$ ，此外，由于引入了具有优异亲水性的 PEI<sup>[139]</sup> ( $65.2 \pm 3.8^\circ$ )，CS/PMMA/PEI 薄膜接触角降为  $43.5 \pm 2.2^\circ$ ，CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的接触角降至  $14.9 \pm 1.4^\circ$ ，而液滴在

与复合纳米纤维膜接触 5 秒和 10 秒时完全扩散到 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜上。因此, CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜表现出更好的亲水性。

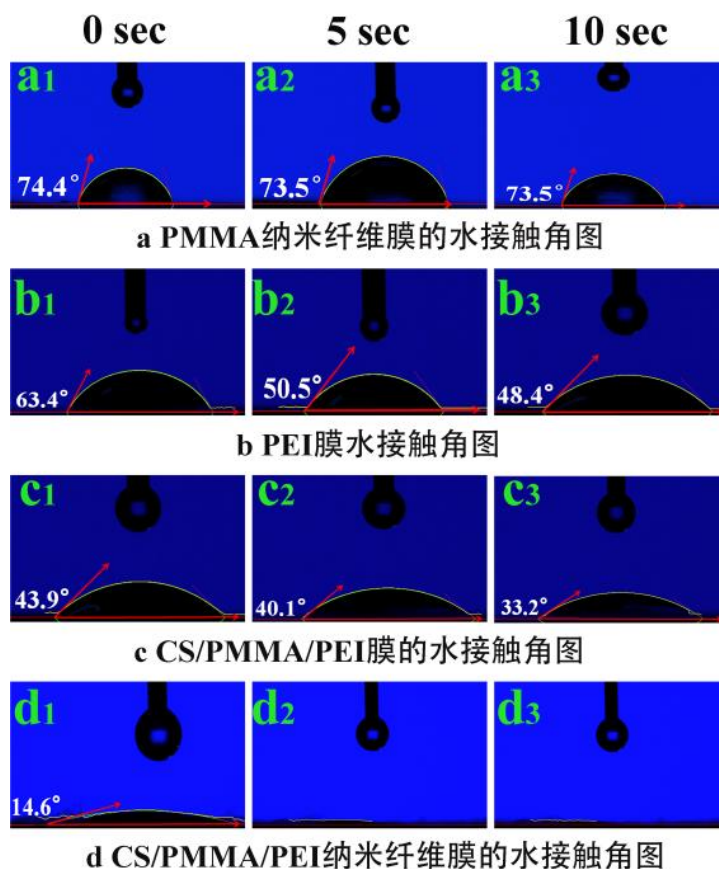


图 3-5 (a) PMMA 纤维膜、(b) PEI 薄膜、(c) CS/PMMA/PEI 薄膜和 (d) CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜在 0、5 和 10 s 时的水接触角

Figure 3-5 Water contact angles of (a) PMMA fiber membrane, (b) PEI film, (c) CS/PMMA/PEI film, and (d) CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane at 0, 5, and 10 seconds

### 3.3.5 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的形貌及直径分析

图 3-6 显示了 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的扫描电镜和直径分布图, 观察到直径分布均匀、表面光滑的复合纳米纤维膜。研究了 PMMA、PEI 配比对复合纳米纤维膜直径的影响, 随着纺丝液体系中 PMMA、PEI 配比从 5:1 减小到 9:2 (增大 PEI 含量), 复合纳米纤维膜平均直径从 996.2 nm 增大到 1039.4 nm。这是因为纺丝液中 CS 和 PMMA 量保持不变的情况下, 减小 PMMA、PEI 配比即增大了纺丝液的黏度, 在相同纺丝电压和推注速率下, 黏度越高复合纳米纤维膜直径越大。而当 PMMA、PEI 配比为 4:1 时, 其复合纳米纤维膜的直径反而最小 (856.2 nm), 这可能是纺丝溶液中足够量的 PEI 与 CS 和 PMMA 发生了交联作



用降低了黏度，因而复合纳米纤维膜直径减小。实验结果表明，可通过调控 PMMA、PEI 配比获得纳米纤维膜直径约为 900 nm 且分布相对均匀的复合纳米纤维膜。

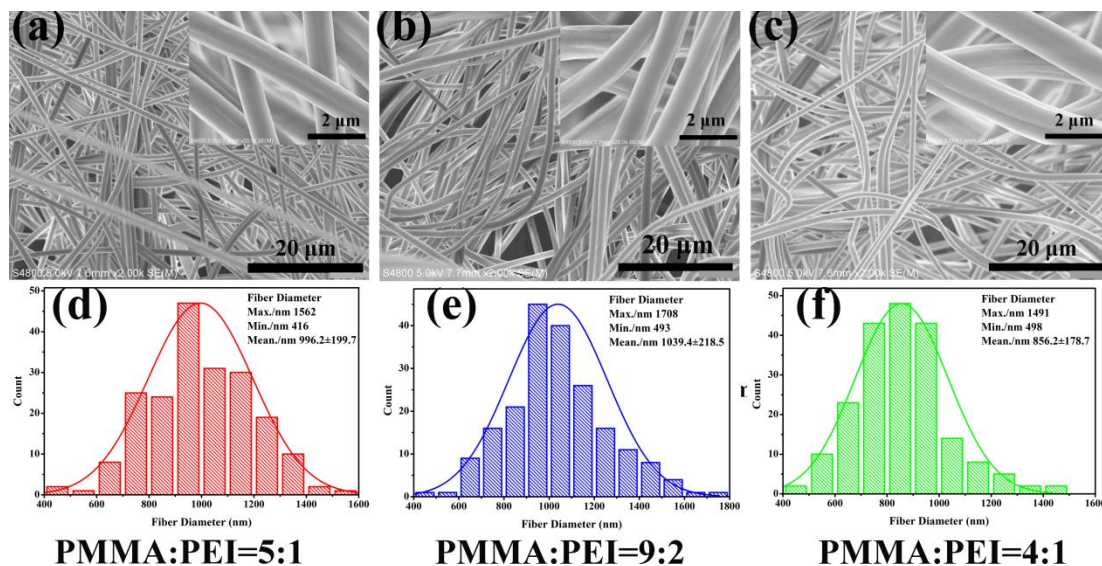


图 3-6 不同 PMMA、PEI 配比的 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的 (a-c) SEM 形貌和 (d-f) 直径分布图

Figure 3-6 (a-c) SEM morphology and (d-f) diameter distribution of CS/PMMA/PEI composite nanofiber membranes with different ratios of PMMA and PEI

### 3.3.6 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的吸附性能分析

#### 3.3.6.1 初始离子浓度的影响

复合纳米纤维膜的吸附效果会随着重金属离子 (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)) 初始浓度的变化而不同。如图 3-7 所示，CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的吸附量随着离子浓度的增加而增加<sup>[140]</sup>。当初始重金属离子 (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)) 浓度达到  $200 \text{ mg L}^{-1}$  时，吸附量最大，Cr(VI) 离子的最大吸附量为 ( $95.3 \text{ mg g}^{-1}$ )，Cu(II) 离子的最大吸附量为 ( $61.2 \text{ mg g}^{-1}$ )，Ni(II) 离子的最大吸附量为 ( $60.2 \text{ mg g}^{-1}$ )，主要原因是重金属离子 (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)) 在低浓度下，CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的表面官能团未被全部包覆，一旦重金属离子 (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)) 浓度增加到一定值后，CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的吸附达到最大值，其表面的吸附活性位点被完全占据。

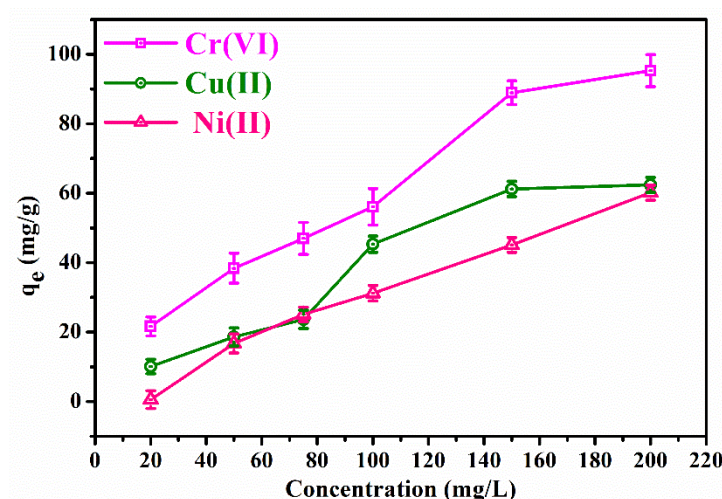


图 3-7 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜在不同初始离子浓度下的吸附量

Figure 3-7 Adsorption capacity of CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane at different initial ion concentrations

### 3.3.6.2 pH 值的影响

对于 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附剂，吸附溶液的 pH 值可能会影响重金属离子在膜表面的吸附和沉淀<sup>[104,105]</sup>。因此，通过改变溶液的 pH 值（pH=2 ~ 6）进行了一系列吸附实验，实验结果如图 3-8 所示。CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)）的吸附量随 pH 值的增加先增加后降低。CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Cr(VI) 离子当 pH=3 时达到了最大吸附量为  $226.5 \text{ mg g}^{-1}$ ，CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜在 pH=3 时表现出最高的吸附性能，归因于 CS、PEI 分子中的强质子化和在低 pH 值下复合纳米纤维膜上的官能团带正电与带负电的  $\text{HCrO}_4^-$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  之间的强静电吸引，相反，当 pH>3 时，吸附量减少，表明吸附过程受 pH 值的影响。CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Cu(II) 离子当 pH=5 时表现出最高的吸附性能为  $65.9 \text{ mg g}^{-1}$ ，这归因于在较低 pH 下，氨基的质子化程度越高， $-\text{NH}_3^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  之间的静电排斥就越强，而随着溶液 pH>5 时，水解的影响变得不可忽略，导致吸附能力下降<sup>[141]</sup>。CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Ni(II) 离子时 pH=5 时表现出最高的吸附性能为  $67.4 \text{ mg g}^{-1}$ ，这归因于在低 pH 值下，CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜上官能团被质子化，因此与金属离子之间发生静电排斥，导致两者之间无法形成化学键，随着溶液 pH 的增加，氨基的质子化作用减弱，CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜与金属离子之间的静电排斥作用减弱，因此，金属离子可以很容易地进入化学络合活性位点，使吸附量增大，而在较高的 pH 值下吸附量降低，导致这一结果的主



要原因可能是在高 pH 下产生镍离子沉淀（如氢氧化物）和吸附剂表面电荷的变化<sup>[142-145]</sup>。

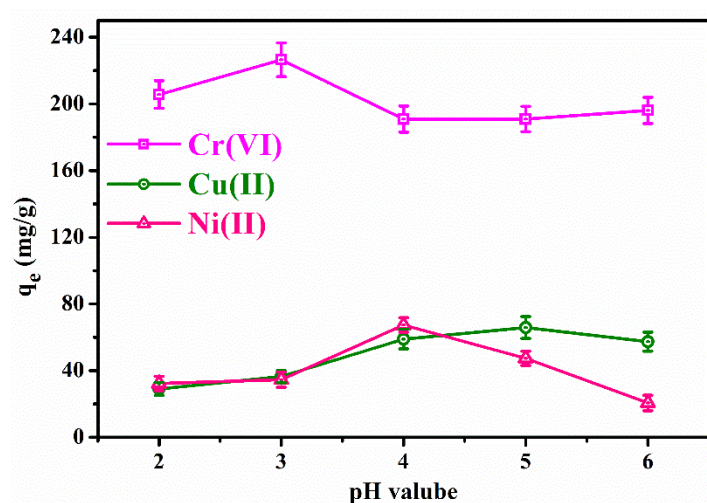


图 3-8 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的在不同 pH 值下的吸附量

Figure 3-8 Adsorption capacity of CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane at different pH values

### 3.3.6.3 吸附剂质量的影响

图 3-9 是 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜在不同吸附剂质量下对重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)）吸附量的影响，随着吸附剂质量的增加吸附量先增加后降低<sup>[87]</sup>。

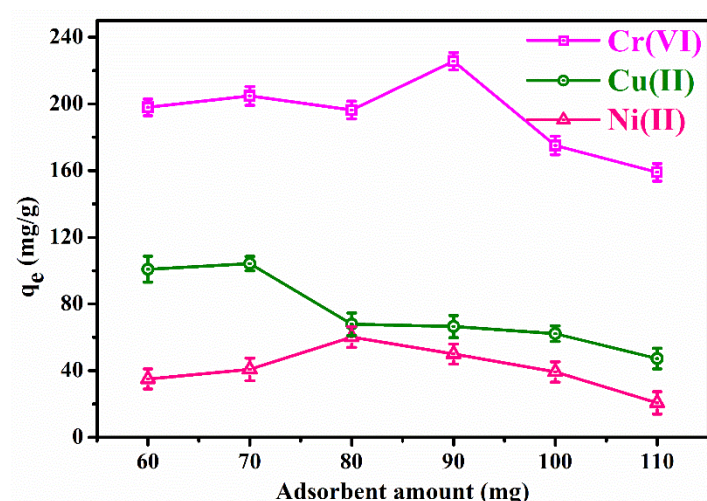


图 3-9 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的在不同吸附剂质量下的吸附量

Figure 3-9 Adsorption capacity of CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane at different adsorbent amount

CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对 Cr(VI) 离子的吸附，当吸附剂质量为 90

mg 时的吸附量最大为  $225.6 \text{ mg g}^{-1}$ ，CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对  $\text{Cu(II)}$  离子的吸附，当吸附剂质量为  $70 \text{ mg}$  时的吸附量最大为  $104.2 \text{ mg g}^{-1}$ ，CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对  $\text{Ni(II)}$  离子的吸附，当吸附剂质量为  $80 \text{ mg}$  时的吸附量最大为  $60.2 \text{ mg g}^{-1}$ 。这是由于根据公式吸附剂质量与吸附量成反比，故吸附剂质量应越小越好，但当吸附剂质量低于一定量时，复合纳米纤维膜上的官能团会在很短的时间内被重金属离子（ $\text{Cr(VI)}$ 、 $\text{Cu(II)}$ 、 $\text{Ni(II)}$ ）占据达到饱和，进而无法继续吸附，吸附量降低。

### 3.3.7 不同配比的 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的吸附效果

#### 3.3.7.1 不同配比的 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对 $\text{Cr(VI)}$ 离子的吸附效果

图 3-10a 显示了 CS 粉末、PMMA 纤维膜和 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对  $\text{Cr(VI)}$  离子的吸附量。PMMA 纤维膜对  $\text{Cr(VI)}$  离子几乎没有吸附作用，PEI 由于为凝胶状测量其吸附效果不好操作，而 CS 粉末对  $\text{Cr(VI)}$  离子的吸附量约  $80 \text{ mg g}^{-1}$ ，这是由于其主链中含有丰富的氨基和羟基。

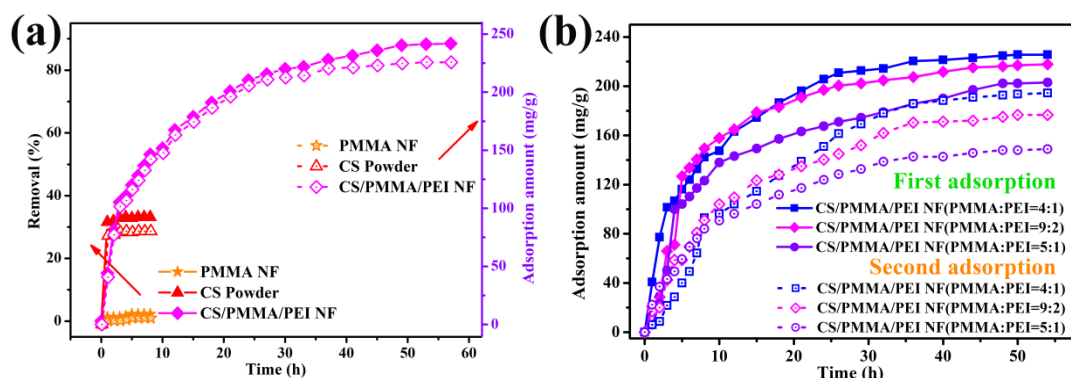


图 3-10 (a) CS、PMMA 纤维膜和 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对  $\text{Cr(VI)}$  离子的去除率和吸附量；(b) 不同 PMMA、PEI 配比的 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对  $\text{Cr(VI)}$  离子的吸附量

Figure 3-10 (a) The removal rate and adsorption capacity of  $\text{Cr(VI)}$  ions by CS, PMMA fiber membrane, and CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane; (b) The adsorption capacity of  $\text{Cr(VI)}$  ions on CS/PMMA/PEI composite nanofiber membranes with different ratios of PMMA and PEI

CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的去除率和吸附量在最初的 15 h 迅速增加，然后在约 40 h 内吸附速率减慢并缓慢达到饱和，最大吸附量为  $226.5 \text{ mg g}^{-1}$ 。吸附速率的快速增加可能是由于 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜表面含有丰富的氨

基和羟基官能团，并且这些活性吸附位点是空的，易于与溶液中的  $\text{Cr(VI)}$  离子络合。15 h 后，表面活性位点逐渐被  $\text{Cr(VI)}$  离子占据，使吸附位点和溶液中  $\text{Cr(VI)}$  离子浓度逐渐降低，随后吸附速率减慢，吸附主要由 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的降解引起。作为重金属离子吸附剂，考虑到其吸附效率和成本效益，其回收性能对于有效吸附同样重要，比较相同配比的复合纳米纤维膜的一次和二次吸附效果（图 3-10b），二次吸附的吸附量在一定程度上有所降低。CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜（PMMA:PEI=4:1）的一次吸附量最大为  $226.5 \text{ mg g}^{-1}$ ，二次吸附量也达到  $194.4 \text{ mg g}^{-1}$ ，吸附量减少的并不明显，这表明 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜具有优异的吸附性能和可重复利用性。

### 3.3.7.2 不同配比的 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对 $\text{Cu(II)}$ 离子的吸附效果

图 3-11a 所示，为原料及 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附  $\text{Cu(II)}$  离子的吸附量，可以观察到 PMMA 纤维膜对  $\text{Cu(II)}$  离子的吸附效果不佳，CS 粉末对  $\text{Cu(II)}$  离子的吸附效果为在 2 h 内迅速增加，后缓慢增加到 4 h 后达到饱和，吸附量最大为  $33.1 \text{ mg g}^{-1}$ 。

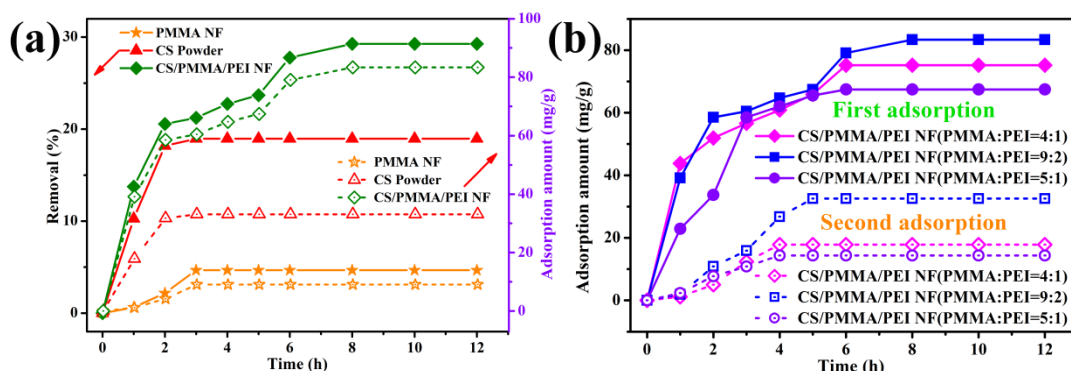


图 3-11 (a) CS、PMMA 纤维膜和 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对  $\text{Cu(II)}$  离子的去除率和吸附量；(b) 不同 PMMA、PEI 配比的 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对  $\text{Cu(II)}$  离子的吸附量

Figure 3-11 (a) The removal rate and adsorption capacity of  $\text{Cu(II)}$  ions by CS, PMMA fiber membrane, and CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane; (b) The adsorption capacity of  $\text{Cu(II)}$  ions on CS/PMMA/PEI composite nanofiber membranes with different ratios of PMMA and PEI

对于不同 PMMA、PEI 配比的 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对  $\text{Cu(II)}$  离子的吸附能力（图 3-11b）均是先迅速增强后速率减慢最终达到饱和，其中当 PMMA:PEI=4:1 时，其吸附量最大为  $83.3 \text{ mg g}^{-1}$ ，而二次吸附的吸附量降低至

32.5 mg g<sup>-1</sup>，则表明可重复利用率不佳。

### 3.3.7.3 不同配比的 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对 Ni(II) 离子的吸附效果

图 3-12a 所示，为原料及 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Ni(II) 离子的去除率和吸附量，可以观察到 PMMA 纤维膜对 Ni(II) 离子的吸附效果不佳，CS 粉末对 Ni(II) 离子的吸附效果为在 20 min 内迅速增加，后缓慢增加到 80 min 后达到饱和，吸附量最大为 55.0 mg g<sup>-1</sup>，而 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对 Ni(II) 离子的吸附效果为 80 min 内迅速增加达到饱和吸附量最大为 64.6 mg g<sup>-1</sup>，约为壳聚糖粉末的 1.2 倍。

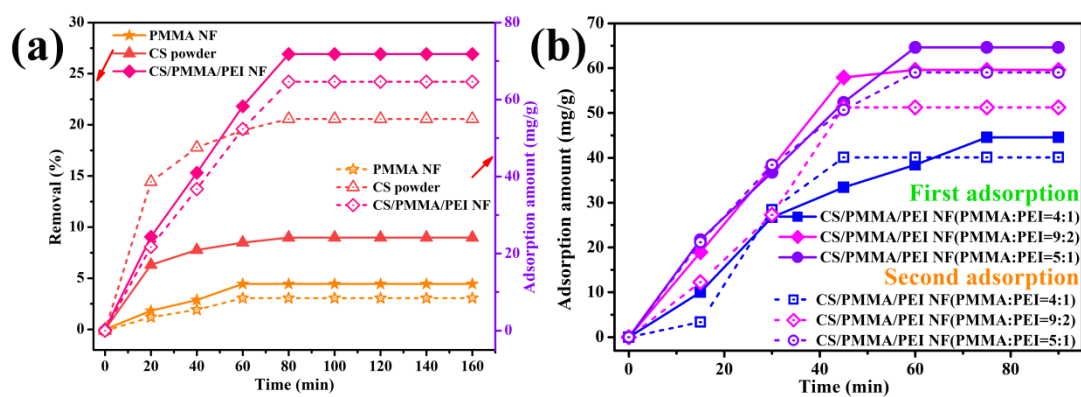


图 3-12 (a) 壳聚糖、PMMA 纤维膜和 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对 Ni(II) 离子的去除率和吸附量；(b) 不同 PMMA、PEI 配比的 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对 Ni(II) 离子的吸附量

Figure 3-12 (a) The removal rate and adsorption capacity of Ni(II) ions by chitosan, PMMA fiber membrane, and CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane; (b) The adsorption capacity of Ni(II) ions on CS/PMMA/PEI composite nanofiber membranes with different ratios of PMMA and PEI

对于不同 PMMA、PEI 配比的 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对 Cu(II) 离子的吸附能力（图 3-12b），其中当 PMMA:PEI=5:1 时，其吸附量最大可达 64.6 mg g<sup>-1</sup>，即 PEI 含量越小时吸附量越大，这说明 PEI 的加入可能抑制了 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对 Ni(II) 离子的吸附，正如 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对 Ni(II) 离子的吸附量小于 CS/PMMA 纳米纤维膜对 Ni(II) 离子的吸附量，这可能的原因是 PEI 中氨基的真正发挥作用的很少，绝大多数仍以 -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> 存在，这对应于 XRS 中吸附 Ni(II) 离子前后 N 谱的变化 -NH/-NH<sub>2</sub> 吸附后向高结合能处移动且 Zeta 电位向负方向的移动并不明显，而二次吸附的吸附量降低至 59.0 mg g<sup>-1</sup>，则表明 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对 Ni(II) 离子具有一定的可重复利



用性能。

3.3.8 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的 EDS、XRF 分析

通过能量色散 X 射线能谱显微分析 (EDS) 来研究复合纳米纤维膜吸附前后元素的变化, 图 3-13 所示为 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的 SEM/EDS 同步分析图像。从图中可以看出, 复合纳米纤维膜吸附前含有较多的 N 和 O 元素, 表明复合纳米纤维膜表面富含氨基和羟基官能团活性位点, 复合纳米纤维膜吸附后检测出 Cr、Cu、Ni 元素, 表明复合纳米纤维膜成功吸附了 Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II) 离子, 复合纳米纤维膜表面的氨基和羟基与重金属离子发生了化学络合。

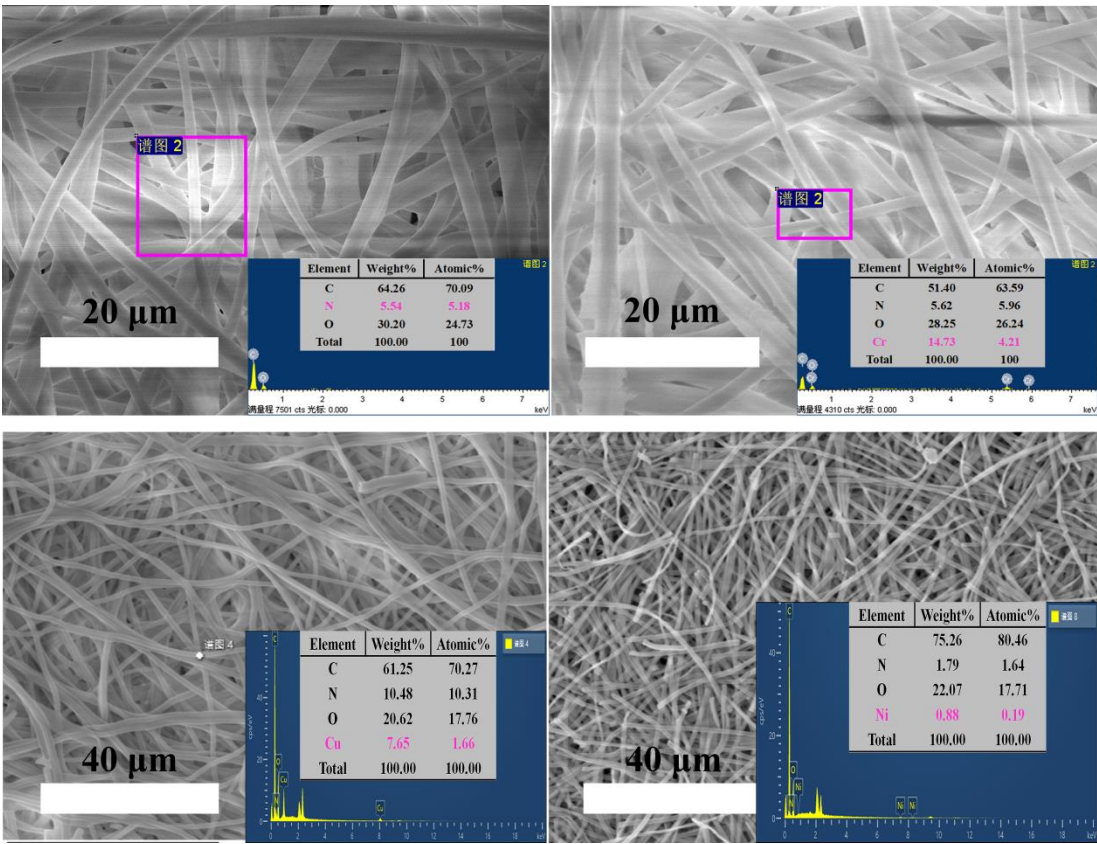


图 3-13 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附重金属离子 (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)) 前后的 EDS 曲线

Figure 3-13 EDS curves of CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane before and after adsorption of heavy metal ion (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II))

此外, 根据复合纳米纤维膜吸附前后的 SEM 形貌图分析可知, 经过吸附后复合纳米纤维膜的形貌只有部分纤维断裂, 但仍然保持复合纳米纤维膜状, 这为复合纳米纤维膜的循环利用提供一定的可能性。

基于 XRF 检测的优势，如定量和定性分析多种重金属元素，用 XRF 测试了 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附前、第一次和第二次吸附后的重金属离子含量（图 3-14）与吸附结果相同。

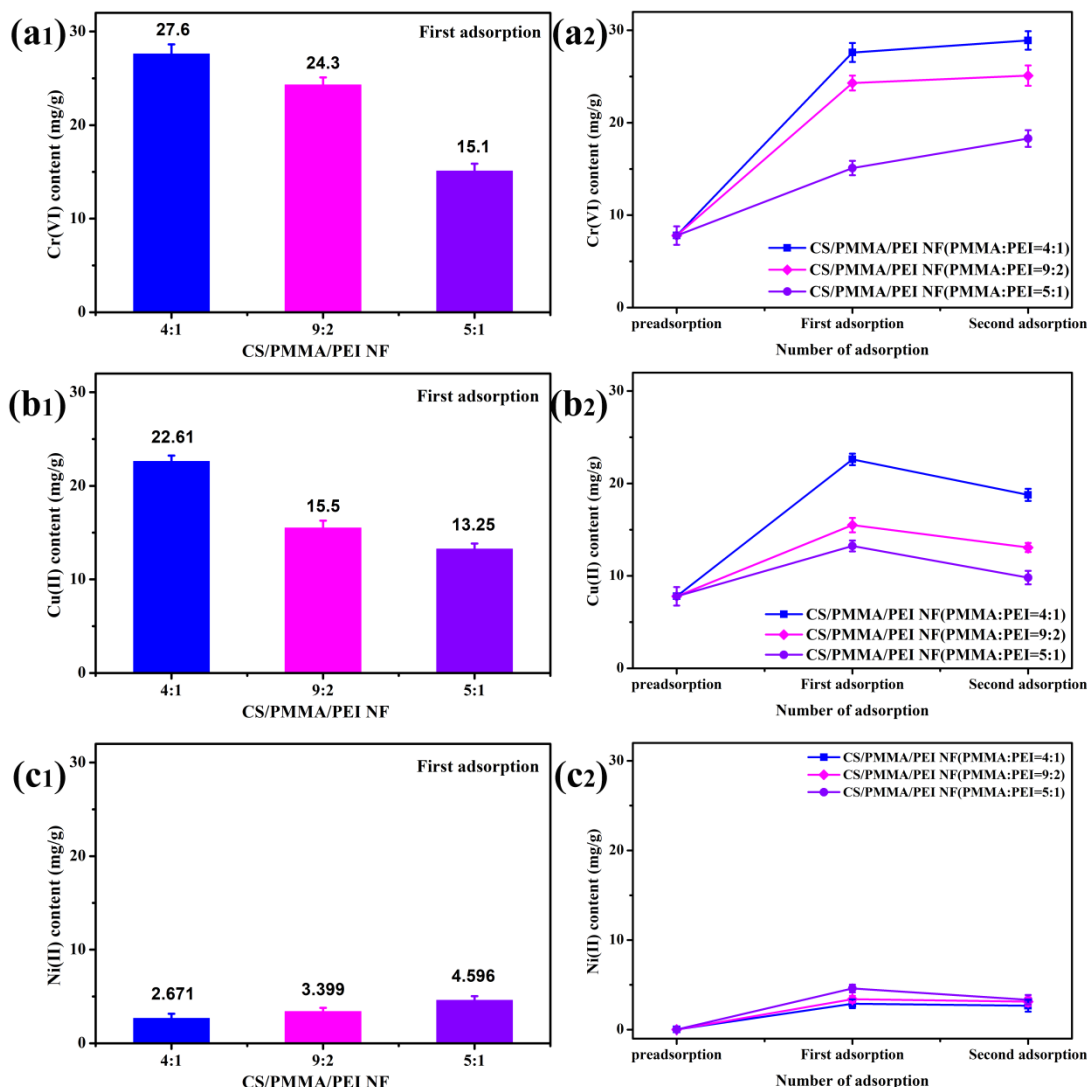


图 3-14 不同 PMMA、PEI 配比的 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)）前后的 XRF

Figure 3-14 XRF of CS/PMMA/PEI composite nanofiber membranes with different ratios of PMMA and PEI before and after adsorption of heavy metal ion(Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II))

此外，第二次吸附 Cr(VI) 离子后各组的吸附量均高于第一次吸附，这与吸附实验结果不同，可能的原因是官能团吸附位点与 Cr(VI) 离子结合后，复合纳米纤维膜孔隙中的 Cr(VI) 离子不能排出，因此第二次吸附表现出更高的离子含量，结果证实，CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜通过官能团活性位点对 Cr(VI) 离子进行化学吸附。第二次吸附 Cu(II) 离子后各组的吸附容量均低于第一次吸附，这进一

步论证了  $\text{Cu(II)}$  离子的可重复利用效果较差；第二次吸附  $\text{Ni(II)}$  离子后各组的吸附量下降且下降的幅度不大，这说明 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附  $\text{Ni(II)}$  离子的可重复利用效果较好。

### 3.3.9 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对重金属离子的吸附行为及机理分析

#### 3.3.9.1 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 $\text{Cr(VI)}$ 离子的模型拟合

图 3-15a 显示了 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对  $\text{Cr(VI)}$  离子的吸附数据可以很好地用 Freundlich 吸附等温模型拟合，因为由 Langmuir 吸附等温模型得出的相关系数  $R^2$  (0.9899) 低于 0.99，而由 Freundlich 吸附等温模型得出的相关系数  $R^2$  (0.9917) 的值大于 0.99，更靠近 1，这表明，该吸附过程存在物理吸附。对时间和吸附量的关系进行吸附动力学拟合（图 3-15b），结果显示，其更接近准二阶动力学模型，其相关系数  $R^2$  比 0.99 大且拟合得到的  $q_e$  与实验值更接近。由上述结果表明，CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对  $\text{Cr(VI)}$  离子的吸附机制为物理吸附与化学吸附并存。

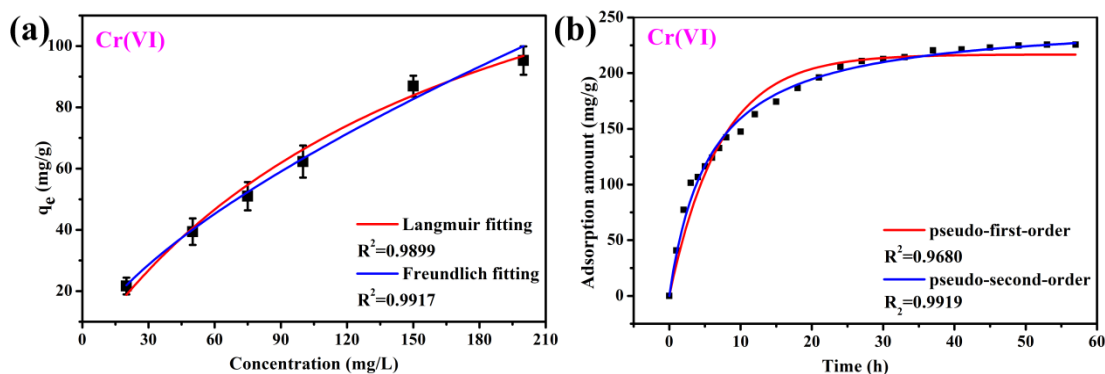


图 3-15 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附  $\text{Cr(VI)}$  离子的 (a) 吸附等温线和 (b) 吸附动力学曲线

Figure 3-15 (a) Adsorption isotherms and (b) adsorption kinetics curves of  $\text{Cr(VI)}$  ions adsorbed on CS/PMMA/PEI composite nanofiber membranes

#### 3.3.9.2 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 $\text{Cu(II)}$ 离子的模型拟合

图 3-16 显示了 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对  $\text{Cu(II)}$  离子的吸附用 Langmuir 等温吸附模型和准二阶动力学曲线拟合的效果更好，因为 Langmuir 吸附等温模型 ( $R^2=0.9910$ ) 和准二阶动力学曲线 ( $R^2=0.9913$ ) 中的相关系数  $R^2$  值更接近于 1，且由二者拟合得到的吸附量数据更接近实验所得的吸附量，由上述



的结果表明, CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的吸附过程是单层吸附、吸附位点的分布均一的化学吸附。

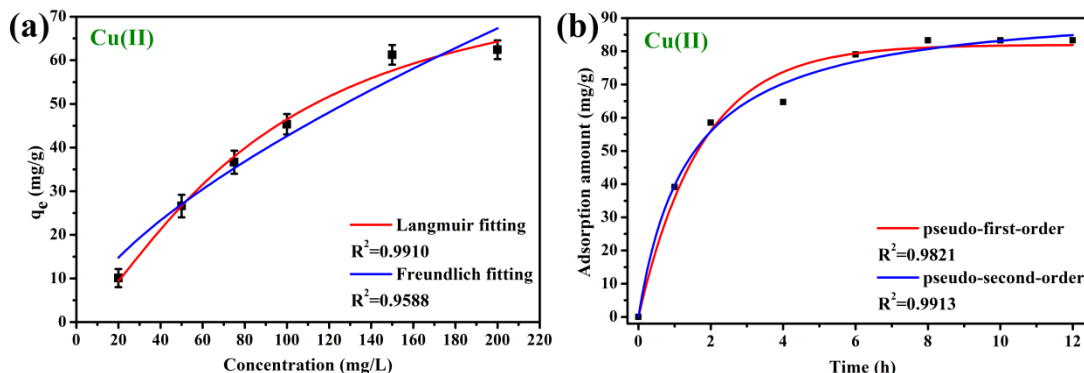


图 3-16 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Cu(II) 离子的 (a) 吸附等温线和 (b) 吸附动力学曲线

Figure 3-16 (a) Adsorption isotherms and (b) adsorption kinetics curves of Cu(II) ions adsorbed on CS/PMMA/PEI composite nanofiber membranes

### 3.3.9.3 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Ni(II) 离子的模型拟合

图 3-17 显示了 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对 Ni(II) 离子的吸附更符合 Freundlich 等温吸附模型和准一阶动力学曲线, 因为 Freundlich 吸附等温模型 (0.9982) 和准一阶动力学曲线 (0.9941) 中的  $R^2$  值更接近于 1, 拟合得到的吸附量更接近于实验所得的吸附量, 上述结果表明, CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜对 Ni(II) 的吸附机制以物理吸附为主。

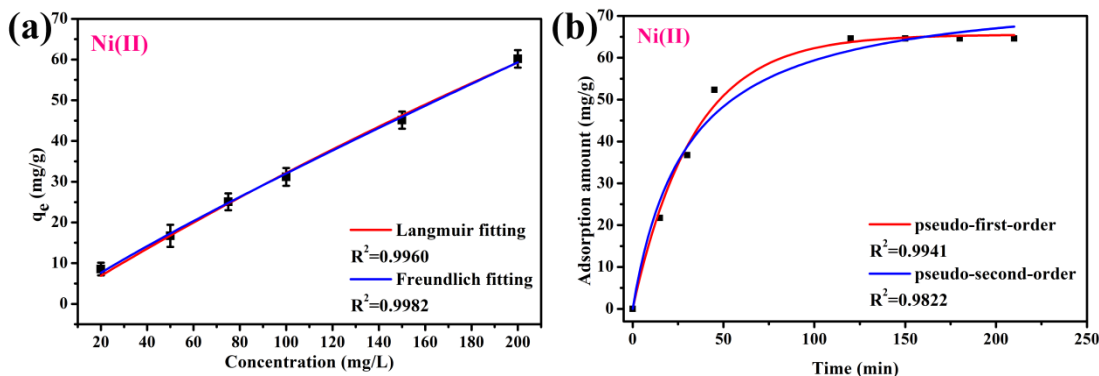


图 3-17 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Ni(II) 离子的 (a) 吸附等温线和 (b) 吸附动力学曲线

Figure 3-17 (a) Adsorption isotherms and (b) adsorption kinetics curves of Ni(II) ions adsorbed on CS/PMMA/PEI composite nanofiber membranes

## 3.3.9.4 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Cr(VI) 离子的 XPS 分析

用 XPS 测试了吸附 Cr(VI) 离子前后的 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的表面官能团变化及其吸附机理。图 3-18 显示了 XPS 全光谱和 Cr 元素放大光谱。可以看出, 在吸附前的光谱 (图3-18a) 上, 在 284.8、399.8 和 532.8 eV 处检测到的结合能峰分别对应于 C、N 和 O 元素, 表明 CS, PEI 和 PMMA 上的元素均匀分布在 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜中。吸附 Cr(VI) 离子后, XPS 光谱 (图 3-18b) 分别在 586.1 和 576.3 eV 附近显示两个新的能带, 属于 Cr 2p<sub>1/2</sub> 和 Cr 2p<sub>3/2</sub> 的结合能, 这表明 Cr(VI) 离子被成功吸附。此外, 图 3-18b 显示元素 Cr 特征峰可以拟合为四个峰: 577.9、588.4、576.3 和 586.1 eV。在 576.3 和 586.1 eV 处的主峰属于 Cr(III)<sup>[146-148]</sup>, 而在 577.9 和 588.4 eV 处强度较高的另外两个峰归属于 Cr(VI), 根据积分面积计算吸附后约有 80.5% 的 Cr(VI) 被还原为 Cr(III)<sup>[149]</sup>。

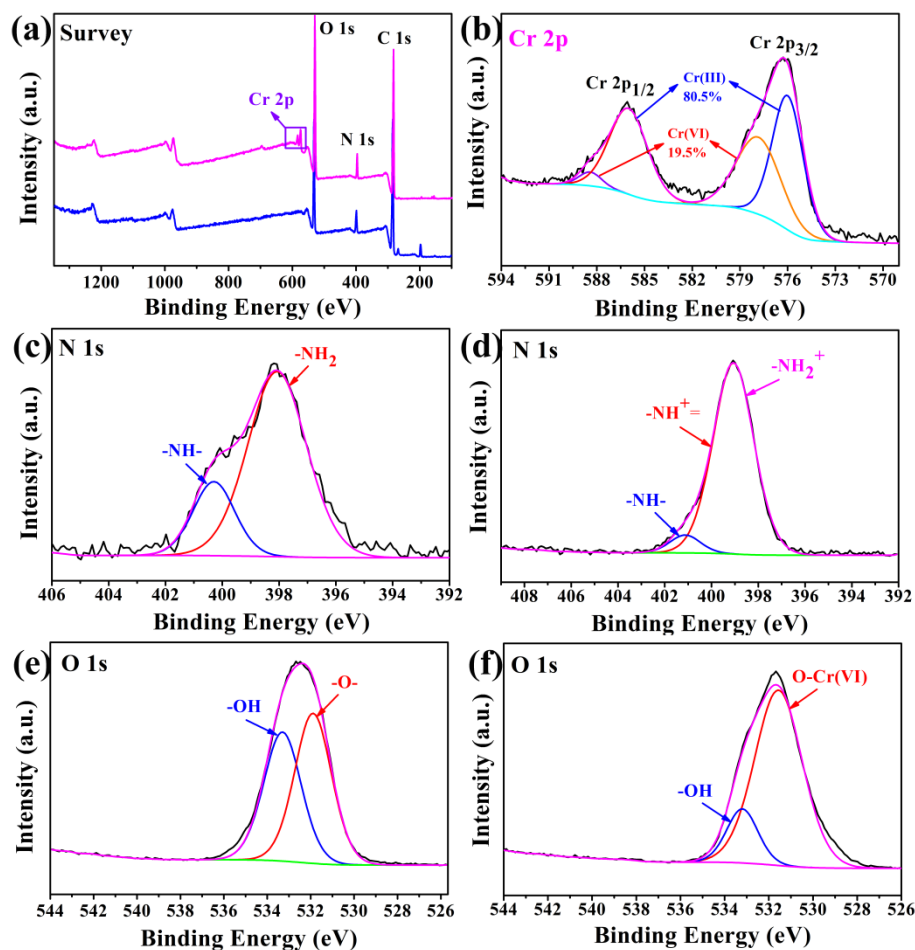


图 3-18 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Cr(VI) 离子前后的XPS曲线

Figure 3-18 XPS curves of CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane before and after adsorption of Cr(VI) ions

进一步分析图 3-18 吸附前后 N 1s 谱和 O 1s 谱，图 3-18c 吸附前在 400.3 和 398.1 eV 处的两个 N 1s 峰，分别归因于伯胺 ( $-\text{NH}_2$ ) 和  $-\text{NH}-$  键的峰，然而，吸附 Cr(VI) 离子后峰偏移到的位置 (401.2 和 399.1 eV) (图 3-18d)，对应出现了  $-\text{NH}_2^+$  峰和  $-\text{NH}^+=$  峰，表明 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜在酸性条件下氨基带正电荷，对  $\text{HCrO}_4^-$  具有静电吸附作用，且 Cr(VI) 离子和氮基团之间发生了反应。 $-\text{NH}^+=$  基团具有还原能力，在吸附过程中，与溶液中带负电荷的  $\text{HCrO}_4^-$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  通过静电吸引发生电子转移。此外，Cr(VI) 离子吸附后形成 O-Cr(VI) 络合体系(图 3-18f)，说明羟基是氧化还原反应中的电子供体。据此可以推断，CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Cr(VI) 离子的过程中，复合纳米纤维膜表面的  $-\text{OH}$  和  $-\text{NH}_2$  基团可以与 Cr(VI) 离子结合，这些官能团可以很好地固定 Cr(VI)，并将 Cr(VI) 部分还原为阳离子 Cr(III)，从而很好地去除污水中的 Cr(VI) 离子，这些结果与 FT-IR 特征峰和核磁氢谱峰结果相一致。

### 3.3.9.5 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Cu(II) 离子的 XPS 分析

通过 XPS 测试探究了 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Cu(II) 离子前后的表面官能团变化及其吸附机理。图 3-19 所示为 XPS 全光谱和各元素放大光谱。可以看出，吸附前的光谱 (图 3-19a) 上，在 286.1、399.1 和 531.2 eV 处检测到的结合能峰分别对应于 C、N 和 O 元素的峰，表明 CS、PEI 和 PMMA 上的元素均匀分布在 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜中。吸附 Cu(II) 离子后，XPS 光谱 (图 3-19b) 分别在 951.5 和 932.0 eV 附近显示了两个新的能带，属于 Cu  $2p_{1/2}$  和 Cu  $2p_{3/2}$  的结合能，这表明 Cu(II) 离子被成功吸附。此外，Cu 元素特征峰可以拟合为四个峰：931.7、933.5、951.6 和 953.6 eV。其中在 931.7 和 951.6 eV 处的主峰属于 Cu(I)，而在 933.5 和 953.6 eV 处强度较高的另外两个峰归属于 Cu(II)，Cu(I) 峰的存在与具有氮配体的四个电子供体 Cu(I) 配合物有关，表明 Cu(II) 与氮和氧配体结合形成配位螯合物。

吸附前 N 1s 光谱如图 3-19c 所示，在 400.3 和 398.1 eV 处显示两个 N 1s 峰，分别为伯胺 ( $-\text{NH}_2$ ) 和 N-C 键峰，图 3-19d 所示复合纳米纤维膜吸附 Cu(II) 离子后，这两个峰移动到更高的位置 (400.5 和 398.7 eV) <sup>[108]</sup>，证实含氮官能团与 Cu(II) 的反应降低了它们的电荷密度，表明 N 和 Cu(II) 之间共享的电子对键占据了原本属于 N 原子的孤对电子<sup>[89]</sup>。此外，吸附 Cu(II) 后形成 O-Cu(II) 络合体系

(图 3-19f)<sup>[150]</sup>, 说明羟基是氧化还原反应中的电子供体<sup>[151]</sup>。据此可以推断, CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Cu(II) 离子的过程中, 复合纳米纤维膜表面的 -OH 和 -NH<sub>2</sub> 基团可以与 Cu(II) 离子结合, 从而很好的去除废水中的 Cu(II) 离子, 这些结果与红外和核磁的结果相一致。

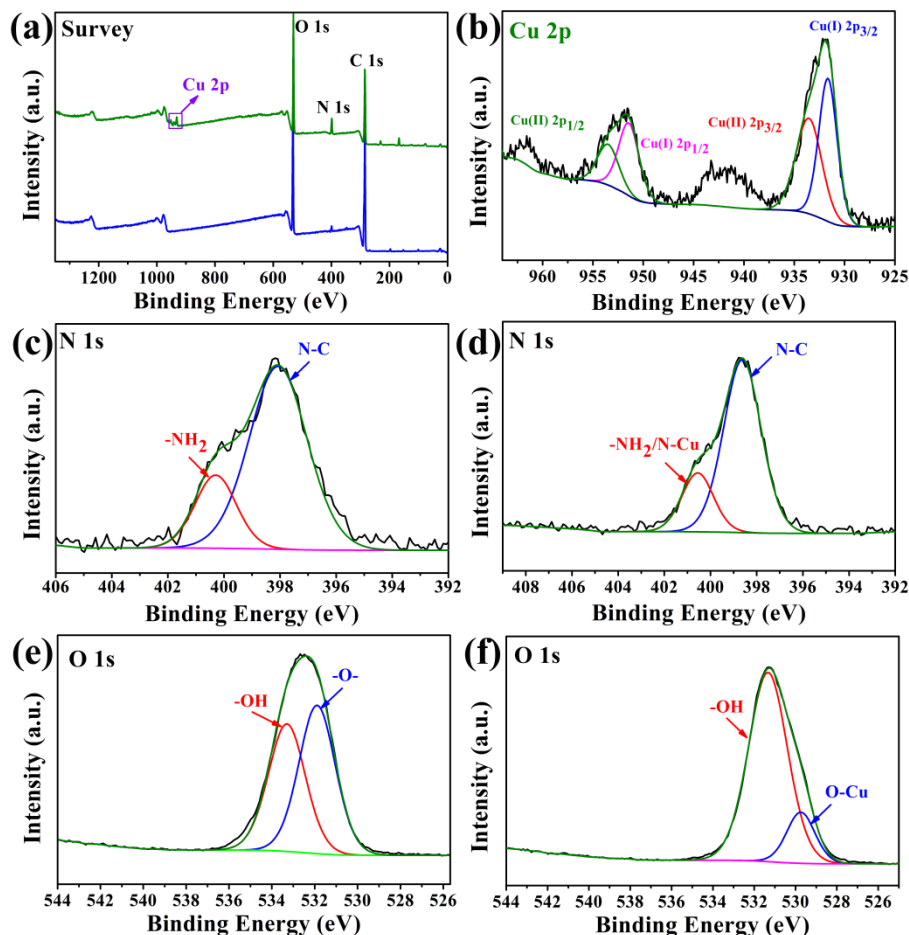


图 3-19 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Cu(II) 离子前后的XPS曲线

Figure 3-19 XPS curves of CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane before and after adsorption of Cu(II) ions

### 3.3.9.6 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Ni(II) 离子的 XPS 分析

图 3-20 所示为吸附 Ni(II) 离子前后的 XPS 全光谱和各元素放大光谱。图 3-20a 所示, 吸附后在 855.2 eV 处出现了 Ni 元素峰, 这说明 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜成功吸附了 Ni(II) 离子。图 3-20b 所示, Ni(II) 拟合成四个峰: 878.1、872.2、859.8 和 854.3 eV, 分别对应于 Ni 2p<sub>1/2</sub>、Ni 2p<sub>3/2</sub>。在 N 1s 光谱中, 398.1 eV 处的峰面积变少, 向高结合能方向移动, 表明一部分 -NH<sub>2</sub> 和其他含氮基团参与了吸附过程<sup>[152]</sup>。然而, 在吸附 Ni(II) 离子后的 O 1s 光谱中, 529.6 eV 处的峰

面积减小, 并且峰向低结合能方向移动, 表明重金属离子与氧原子之间存在相互作用。进一步证明了含有 O 的基团参与了吸附<sup>[153]</sup>。

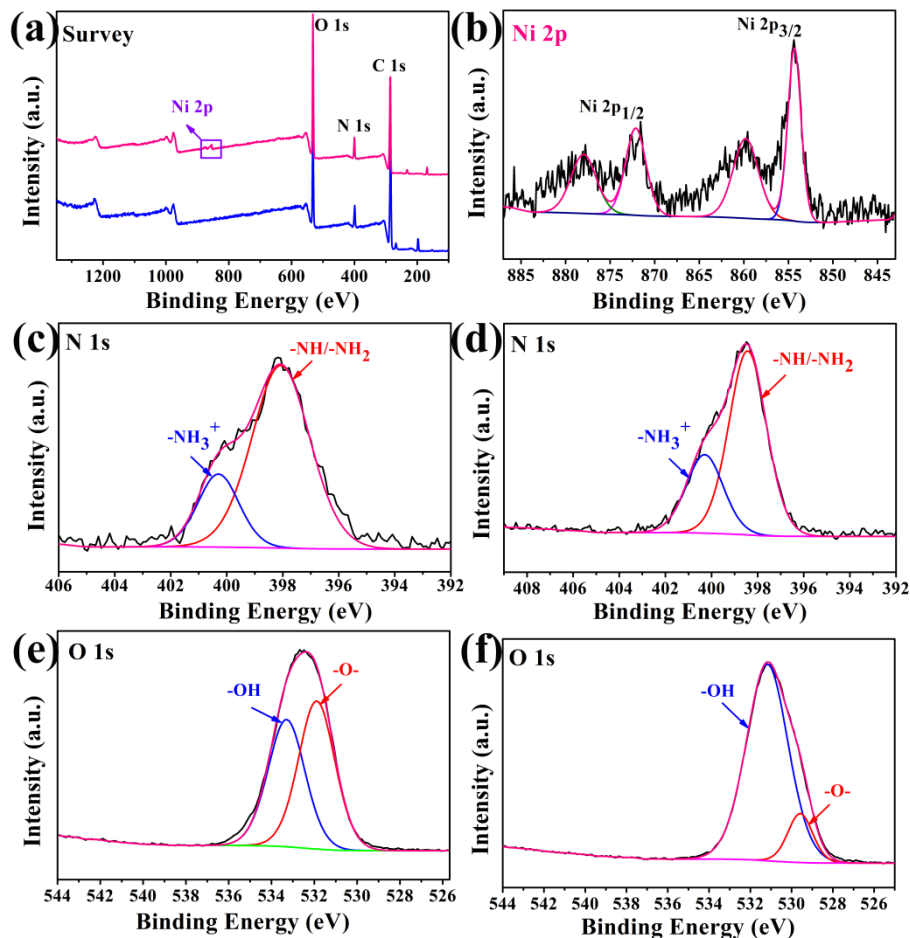


图 3-20 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Ni(II) 离子前后的XPS曲线

Figure 3-20 XPS curves of CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane before and after adsorption of Ni(II) ions

### 3.3.9.7 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的 Zeta 电位分析

此外, 测试了CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附重金属离子 (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)) 前后  $\zeta$  电位, 以研究复合纳米纤维膜的吸附机制 (图 3-21)。CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附前的零电荷点为 12.27 mV, 而吸附重金属离子 (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)) 后  $\zeta$  电位向负方向移动, 吸附 Cr(VI) 离子后  $\zeta$  电位降至 3.56 mV, 吸附 Cu(II) 离子后  $\zeta$  电位降至 1.38 mV, 吸附 Ni(II) 离子后  $\zeta$  电位降至 11.37 mV, 这可能是由于复合纳米纤维膜中的官能团在酸性条件下带负电, 表明重金属离子 (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)) 与复合纳米纤维膜之间通过静电吸引和氢键等相互作用吸附在复合纤维膜表面<sup>[154]</sup>, 而吸附 Ni(II) 离子的 Zeta 电

位降低的并不明显，说明复合纳米纤维膜对 Ni(II) 离子的静电吸引能力较弱。

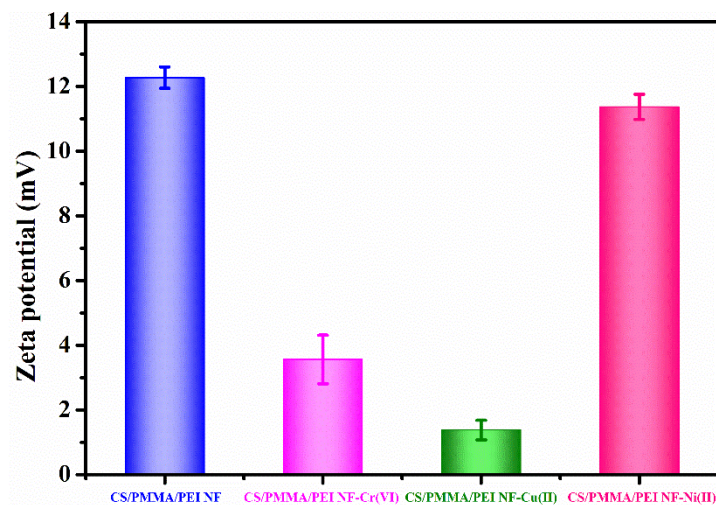


图 3-21 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)）前后的 Zeta 电位

Figure 3-21 Zeta potential of CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane before and after adsorption of heavy metal ion (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II))

### 3.3.10 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的力学性能分析

对 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜通过其典型的应力-应变曲线和相应的拉伸性能进行了研究（图 3-22）。可以清楚地看到，吸附重金属离子前的拉伸强度为  $2.2 \pm 0.1$  MPa，而 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜在第一次和第二次吸附 Cr(VI) 离子后的拉伸强度分别为  $1.9 \pm 0.1$  和  $1.4 \pm 0.1$  MPa（图 3-22b）；在第一次和第二次吸附 Cu(II) 离子后的拉伸强度分别为  $0.8 \pm 0.1$  和  $0.4 \pm 0.1$  MPa（图 3-22c）；在第一次和第二次吸附 Ni(II) 离子后的拉伸强度分别为  $1.6 \pm 0.1$  和  $0.7 \pm 0.1$  MPa（图 3-22d）。这些结果表明，膜样品在废水吸附和分离系统中受到了一些负面影响，认为膜的水解和降解导致膜样品的力学性能下降，此外，CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的拉伸延展性吸附 Cr(VI) 和 Ni(II) 离子后仍保持在较高水平，说明 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜在一定条件下具有循环稳定性，而吸附 Cu(II) 离子后拉伸强度较低，这表明 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Cu(II) 的循环稳定性较差。



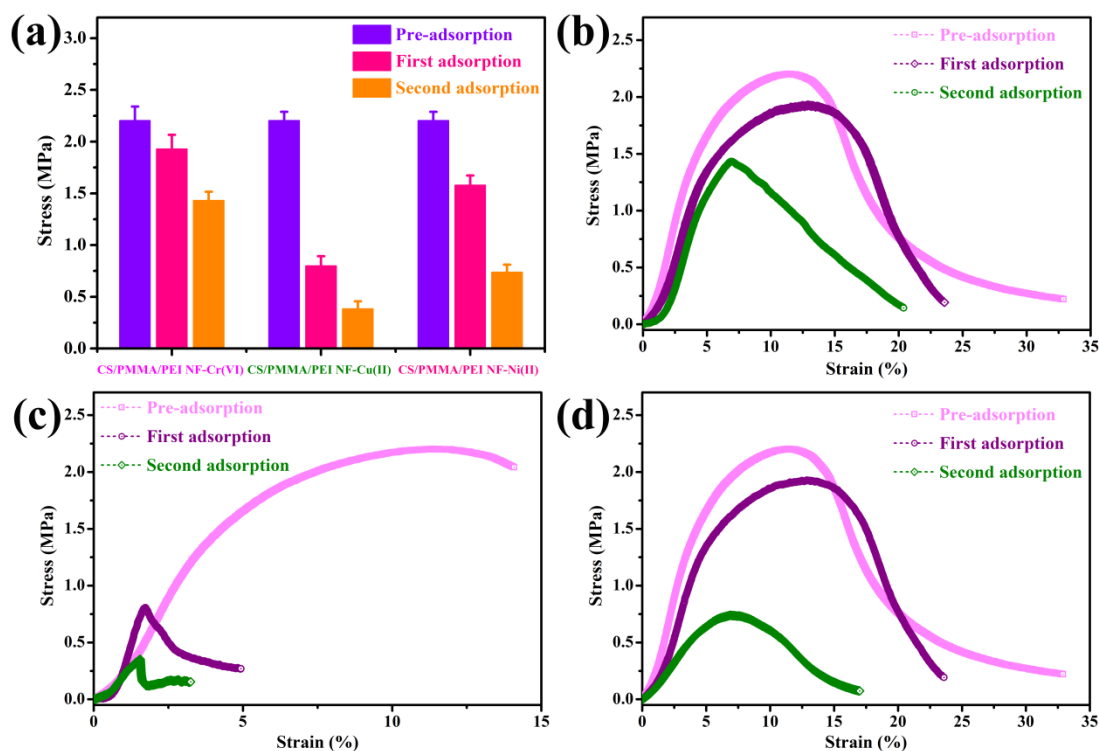


图 3-22 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附重金属离子的 (a) 拉伸曲线, (b) 吸附 Cr(VI) 离子, (c) 吸附 Cu(II) 离子和 (d) 吸附 Ni(II) 离子的应变-应力曲线

Figure 3-22 (a) Tensile curves of CS/PMMA/PEI composite nanofiber membrane for adsorption of heavy metal ions, (b) Cr(VI) ion adsorption, (c) Cu(II) ion adsorption and (d) Ni(II) ion adsorption of Strain-stress curves

### 3.4 本章小结

本研究采用静电纺丝技术成功制备了 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜, 并对重金属离子 (Cr(VI)、Cu(II)、Ni(II)) 的吸附性能和传质机理进行了方法学研究。结果表明, CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜的直径在 800-1000 nm, 分布较为均匀。此外, 在 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜中发现了丰富的氨基和羟基, 可以提供更多的多功能吸附位点, 具有很好的润湿性和良好的热稳定性, 可用于 200 ℃ 以下的吸附和再利用。

CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Cr(VI) 离子的吸附量最大可达 226.5 mg g<sup>-1</sup>, 二次吸附的吸附能力最大也可达 194.4 mg g<sup>-1</sup>, 具有良好的吸附性能和可重复利用性, 第一次吸附和第二次吸附后的拉伸强度分别约为 1.9 ± 0.1 和 1.4 ± 0.1 MPa, 表明在严苛条件下可以保持循环稳定性, 吸附机理表明, 带负电荷的 HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> 与纳米纤维膜表面的氨基 (-NH<sub>2</sub>) 和羟基 (-OH) 反应且吸附

的Cr(VI)部分还原为Cr(III)。CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Cu(II) 离子的吸附量最大可达  $83.3 \text{ mg g}^{-1}$ ，二次吸附的吸附能力最大可达  $32.5 \text{ mg g}^{-1}$ ，具有良好的吸附性能，但可重复利用性较差，第一次吸附和第二次吸附后的拉伸强度分别约为  $0.8 \pm 0.1$  和  $0.4 \pm 0.1 \text{ MPa}$ ，表明循环稳定性较弱，吸附机理表明，纳米纤维膜表面的氨基（ $-\text{NH}_2$ ）和羟基（ $-\text{OH}$ ）可以通过化学络合和静电吸引作用与 Cu(II) 离子结合。CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附 Ni(II) 离子的吸附量最大可达  $64.6 \text{ mg g}^{-1}$ ，二次吸附的吸附能力最大也可达  $59.0 \text{ mg g}^{-1}$ ，具有良好的吸附性能和可重复利用性，第一次吸附和第二次吸附后的拉伸强度分别约为  $1.6 \pm 0.1$  和  $0.7 \pm 0.1 \text{ MPa}$ ，表明在严苛条件下可以保持循环稳定性，复合纳米纤维膜表面上的含 N 和 O 基团均参与了吸附反应，且与 Ni(II) 离子存在静电吸引作用。由于 PEI 的引入，使复合纳米纤维膜具有更丰富的氨基，使其与重金属离子（Cr(VI)、Cu(II)）的化学络合和静电吸引能力增强，从而吸附效果更好，而吸附 Ni(II) 离子由于吸附后 N 1s 光谱向高结合能方向移动，Zeta 电位的零点电势吸附后向负方向移动的并不明显，故其化学络合和静电吸引能力减弱，从而吸附效果降低。

本工作为了进一步提高对重金属离子的吸附性能，引入了具有丰富氨基的 PEI 制备了 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜，使 Cr(VI)、Cu(II)离子的吸附量有显著的提高，为重金属离子的吸附提供了一种新型、高效的吸附剂。

## 第 4 章 总结与展望

由于重金属离子的污染引起人们的普遍关注，而吸附剂的选择有待进一步发展，使在废水处理中重金属离子的含量达到可以排放的标准。本论文设计将壳聚糖（CS）和聚乙烯亚胺（PEI）引入聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）基质中，采用静电纺丝技术成功制备了纳米纤维膜，研究的主要结论如下：

（1）调整 PMMA 含量利用静电纺丝技术成功制备了不同组成的 CS/PMMA 纳米纤维膜。根据 SEM 和其他的性能表征，表明了 CS/PMMA 纳米纤维膜直径在 100-500 nm，分布较为均匀，具有稳定的疏水性和 200 °C 以下良好的热稳定性。根据其吸附测试结果得到吸附 Cr(VI) 离子的最大吸附量为 209.0 mg g<sup>-1</sup>，二次吸附的最大吸附量可达 163.5 mg g<sup>-1</sup>，且拉伸强度在吸附后仍保持较高水平，表明其对 Cr(VI) 离子具有良好的吸附性能和可重复利用性；吸附 Cu(II) 离子的最大吸附量为 51.2 mg g<sup>-1</sup>，二次吸附的最大吸附量为 16.3 mg g<sup>-1</sup>，二次吸附后拉伸强度较低，表明其对 Cu(II) 离子的可重复利用性较差；吸附 Ni(II) 离子的最大吸附量为 80.8 mg g<sup>-1</sup>，二次吸附的最大吸附量为 78.0 mg g<sup>-1</sup>，且拉伸强度在吸附后仍保持较高水平，表明其对 Ni(II) 离子具有良好的吸附性能和可重复利用性。通过对吸附前后纳米纤维膜的结构性能、XPS 测试和 Zeta 电位测试分析得到 CS/PMMA 纳米纤维膜吸附重金属离子的机理为：化学络合和静电吸引，其中 Cr(VI) 离子还可通过还原反应进行吸附，因此对 Cr(VI) 离子的吸附效果更好。

（2）调整 PEI 含量成功制备了不同 PMMA、PEI 配比的 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜。根据 SEM 和其他的性能表征，表明了 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜直径在 800-1000 nm 左右，分布较为均匀，具有很好的润湿性和 200 °C 以下良好的热稳定性。根据其吸附测试结果得到吸附 Cr(VI) 离子的最大吸附量为 226.5 mg g<sup>-1</sup>，二次吸附的最大吸附量可达 194.4 mg g<sup>-1</sup>，且拉伸强度在吸附后仍保持较高水平，表明其对 Cr(VI) 离子具有良好的吸附性能和可重复利用性；吸附 Cu(II) 离子的最大吸附量为 83.3 mg g<sup>-1</sup>，二次吸附的最大吸附量为 32.5 mg g<sup>-1</sup>，二次吸附后拉伸强度较低，表明其对 Cu(II) 离子的可重复利用性较差；吸附 Ni(II) 离子的最大吸附量为 64.6 mg g<sup>-1</sup>，二次吸附的最大吸附量为 59.0 mg g<sup>-1</sup>，且拉伸强度在吸附后仍保持较高水平，表明其对 Ni(II) 离子具有良好的吸附性能和可重复利用性。通过对吸附前后纳米纤维膜的结构性能、XPS 测试和 Zeta 电位测试分析得

到 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜吸附重金属离子的机理为：化学络合和静电吸引，除此之外，其吸附 Cr(VI) 离子的机理还存在还原反应。并且由于 PEI 的引入，使复合纳米纤维膜表面上的氨基增多，因此其对 Cr(VI) 和 Cu(II) 离子的吸附效果增强，但对 Ni(II) 离子的吸附效果由于 PEI 的引入，其化学络合和静电吸引能力减弱而降低。

上述工作以 PMMA 为复合骨架，通过简单的静电纺丝方法制备了具有坚固自支撑骨架的 CS/PMMA 纳米纤维膜和 CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜，其吸附性能对比如表 4-1 所示，结果表明为制备高效吸附剂提供了一种新的简便方法，在去除废水中的重金属离子方面具有很好的应用潜力。

表 4-1 两种纳米纤维膜的性能对比  
Table 4-1 Comparison of the properties of the two nanofiber membranes

| 性能   |        |         | CS/PMMA 纳米纤维膜            | CS/PMMA/PEI 复合纳米纤维膜      |
|------|--------|---------|--------------------------|--------------------------|
| 粒径分布 |        |         | 200-500 nm               | 800-1000 nm              |
| 亲疏水性 |        |         | 疏水性                      | 亲水性                      |
| 吸附性能 | Cr(VI) | 初始浓度    | 200 mg·L <sup>-1</sup>   | 200 mg·L <sup>-1</sup>   |
|      |        | pH      | 3                        | 3                        |
|      |        | 吸附剂质量   | 70                       | 90                       |
|      |        | 一次最大吸附量 | 209.0 mg·g <sup>-1</sup> | 226.5 mg·g <sup>-1</sup> |
|      |        | 二次最大吸附量 | 163.5 mg·g <sup>-1</sup> | 194.4 mg·g <sup>-1</sup> |
|      |        | 可重复利用性  | 较好                       | 较好                       |
|      |        | 吸附机理    | 还原反应、络合反应、静电吸附           | 还原反应、络合反应、静电吸附           |
|      | Cu(II) | 初始浓度    | 200 mg·L <sup>-1</sup>   | 200 mg·L <sup>-1</sup>   |
|      |        | pH      | 5                        | 5                        |
|      |        | 吸附剂质量   | 90                       | 70                       |
|      |        | 一次最大吸附量 | 51.2 mg·g <sup>-1</sup>  | 83.3 mg·g <sup>-1</sup>  |
|      |        | 二次最大吸附量 | 16.3 mg·g <sup>-1</sup>  | 32.5 mg·g <sup>-1</sup>  |
|      |        | 可重复利用性  | 不佳                       | 不佳                       |
|      |        | 吸附机理    | 络合反应、静电吸附                | 络合反应、静电吸附                |
|      | Ni(II) | 初始浓度    | 200 mg·L <sup>-1</sup>   | 200 mg·L <sup>-1</sup>   |
|      |        | pH      | 4                        | 4                        |
|      |        | 吸附剂质量   | 80                       | 80                       |
|      |        | 一次最大吸附量 | 80.8 mg·g <sup>-1</sup>  | 64.6 mg·g <sup>-1</sup>  |
|      |        | 二次最大吸附量 | 78.0 mg·g <sup>-1</sup>  | 59.0 mg·g <sup>-1</sup>  |
|      |        | 可重复利用性  | 较好                       | 较好                       |
|      |        | 吸附机理    | 络合反应、静电吸附                | 络合反应、静电吸附                |
| 模型拟合 | Cr(VI) | 等温线     | Freundlich 吸附等温线         | Freundlich 吸附等温线         |
|      |        | 动力学     | 准二阶动力学模型                 | 准二阶动力学模型                 |
|      | Cu(II) | 等温线     | Langmuir 吸附等温线           | Langmuir 吸附等温线           |
|      |        | 动力学     | 准二阶动力学模型                 | 准二阶动力学模型                 |
|      | Ni(II) | 等温线     | Langmuir 吸附等温线           | Freundlich 吸附等温线         |
|      |        | 动力学     | 准二阶动力学模型                 | 准一阶动力学模型                 |
| 拉伸强度 |        |         | 2.293±0.098 MPa          | 2.204±0.084 MPa          |

## 参考文献

- [1] Yuan B, An Q, Xiao Z, etc. Polyethyleneimine-integrated composite sorbents for emerging pollutants remediation in water: Cross-linking strategy and tailored affinity[J]. Resources Chemicals and Materials, 2023, 2(3): 231-244.
- [2] Xu X, Zhang M, Lv H, etc. Electrospun polyacrylonitrile-based lace nanostructures and their Cu(II) adsorption[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 288: 120643.
- [3] Cui J, Li F, Wang Y, etc. Electrospun nanofiber membranes for wastewater treatment applications[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 250: 117116.
- [4] Waheed A, Baig N, Ullah N, etc. Removal of hazardous dyes, toxic metal ions and organic pollutants from wastewater by using porous hyper-cross-linked polymeric materials: A review of recent advances[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 287: 112360.
- [5] Zhu F, Zheng Y M, Zhang B G, etc. A critical review on the electrospun nanofibrous membranes for the adsorption of heavy metals in water treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 401: 123608.
- [6] Huang Z J, Li H, Luo J Y, etc. Few-Shot Learning-Based, Long-Term Stable, Sensitive Chemosensor for On-Site Colorimetric Detection of Cr(VI)[J]. Analytical Chemistry, 2023, 95(14): 6156-6162.
- [7] Li J, Lei L, Liu Z, etc. Sodium alginate/polyethyleneimine/polydopamine@cellulose nanofiber composite aerogel as a novel adsorbent for Cr(VI) and dyes removal[J]. Polymer Engineering & Science, 2023, 63(10): 3492-3506.
- [8] Haider S, Park S-Y, Lee S-H. Preparation, swelling and electro-mechanochemical behaviors of a gelatin–chitosan blend membrane[J]. Soft Matter, 2008, 4(3): 485-492.
- [9] Vu D, Li Z, Zhang H, etc. Adsorption of Cu(II) from aqueous solution by anatase mesoporous TiO<sub>2</sub> nanofibers prepared via electrospinning[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2012, 367(1): 429-435.
- [10] Khalil M M H, Shahat A, Radwan A, etc. Colorimetric determination of Cu(II) ions in biological samples using metal-organic framework as scaffold[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 233: 272-280.
- [11] Ali I, Alharbi O M L, Tkachev A, etc. Water treatment by new-generation

- graphene materials: hope for bright future[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(8): 7315-7329.
- [12] Akhtar N, Iqbal J, Iqbal M. Removal and recovery of nickel(II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 108(1-2): 85-94.
- [13] Kadirvelu K, Thamaraiselvi K, Namasivayam C. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith[J]. Separation and Purification Technology, 2001, 24(3): 497-505.
- [14] Arain S S, Kazi T G, Arain J B, etc. Determination of nickel in blood and serum samples of oropharyngeal cancer patients consumed smokeless tobacco products by cloud point extraction coupled with flame atomic absorption spectrometry[J]. Environmental Science Pollution Research, 2014, 21: 12017-12027.
- [15] Javad Sajjadi Shourije S M, Dehghan P, Bahrololoom M E, etc. Using fish scales as a new biosorbent for adsorption of nickel and copper ions from wastewater and investigating the effects of electric and magnetic fields on the adsorption process[J]. Chemosphere, 2023, 317: 137829.
- [16] Mitra S, Chakraborty A J, Tareq A M, etc. Impact of heavy metals on the environment and human health: Novel therapeutic insights to counter the toxicity[J]. Journal of King Saud University-Science, 2022, 34(3): 101865.
- [17] Park Y-G, Nam S-N, Jang M, etc. Boron nitride-based nanomaterials as adsorbents in water: A review[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 288: 120637.
- [18] Hezarjaribi M, Bakeri G, Sillanpaa M, etc. Novel adsorptive PVC nanofibrous/thiol-functionalized TNT composite UF membranes for effective dynamic removal of heavy metal ions[J]. Journal of Environmental Management, 2021, 284: 111996.
- [19] Zhang H, Larson S, Ballard J, etc. Strontium and Cesium Adsorption on Exopolysaccharide-Modified Clay Minerals[J]. ACS Earth and Space Chemistry, 2023, 7(4): 936-946.
- [20] Im J K, Sohn E J, Kim S, etc. Review of MXene-based nanocomposites for photocatalysis[J]. Chemosphere, 2021, 270: 129478.
- [21] Lacson C F Z, Lu M-C, Huang Y-H. Chemical precipitation at extreme fluoride concentration and potential recovery of  $\text{CaF}_2$  particles by fluidized-bed



- homogenous crystallization process[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 415: 128917.
- [22] Egbosiuba T C, Abdulkareem A S, Kovo A S, etc. Adsorption of Cr(VI), Ni(II), Fe(II) and Cd(II) ions by KIAgNPs decorated MWCNTs in a batch and fixed bed process[J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 75.
- [23] Wei Y, Chen W, Liu C, etc. Facial synthesis of adsorbent from hemicelluloses for Cr(VI) adsorption[J]. Molecules, 2021, 26(5): 1443.
- [24] Saleh T A, Mustaqeem M, Khaled M. Water treatment technologies in removing heavy metal ions from wastewater: A review[J]. Environmental Nanotechnology, Monitoring Management, 2022, 17: 100617.
- [25] Li L, Li Y, Yang C. Chemical filtration of Cr(VI) with electrospun chitosan nanofiber membranes[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 140: 299-307.
- [26] Wu S, Shi W, Li K, etc. Chitosan-based hollow nanofiber membranes with polyvinylpyrrolidone and polyvinyl alcohol for efficient removal and filtration of organic dyes and heavy metals[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 239: 124264.
- [27] Adhoum N, Monser L, Bellakhal N, etc. Treatment of electroplating wastewater containing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  and Cr(VI) by electrocoagulation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 112(3): 207-213.
- [28] Dharnaik A S, Ghosh P K. Hexavalent chromium [Cr(VI)] removal by the electrochemical ion-exchange process[J]. Environmental Technology & Innovation, 2014, 35(18): 2272-2279.
- [29] Elwakeel K Z. Removal of Cr(VI) from alkaline aqueous solutions using chemically modified magnetic chitosan resins[J]. Desalination, 2010, 250(1): 105-112.
- [30] Li J, Bai J, Huang K, etc. Removal of trivalent chromium in the complex state of trivalent chromium passivation wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236: 59-65.
- [31] Rengaraj S, Yeon K-H, Moon S-H. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 87(1-3): 273-287.
- [32] Wu S, Guo J, Wang Y, etc. Facile preparation of magnetic sodium alginate/carboxymethyl cellulose composite hydrogel for removal of heavy metal ions from aqueous solution[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56:

- 13096-13107.
- [33] Xue S, Xiao Y, Wang G, etc. Adsorption of heavy metals in water by modifying  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles with oxidized humic acid[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 616.
  - [34] Arslan H, Eskikaya O, Bilici Z, etc. Comparison of Cr(VI) adsorption and photocatalytic reduction efficiency using leonardite powder[J]. Chemosphere, 2022, 300: 134492.
  - [35] Mohamed R M, Ismail A A. Photocatalytic reduction and removal of mercury ions over mesoporous CuO/ZnO S-scheme heterojunction photocatalyst[J]. Ceramics International, 2021, 47(7): 9659-9667.
  - [36] Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review[J]. Journal of Environmental Management, 2011, 92(3): 407-418.
  - [37] Chen Q, Yao Y, Li X, etc. Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates[J]. Journal of Water Process Engineering, 2018, 26: 289-300.
  - [38] Benalia M C, Youcef L, Bouaziz M G, etc. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater by Chemical Precipitation: Mechanisms and Sludge Characterization[J]. Arabian Journal for Science and Engineering, 2021, 47(5): 5587-5599.
  - [39] Qasem N A, Mohammed R H, Lawal D U. Removal of heavy metal ions from wastewater: A comprehensive and critical review[J]. Npj Clean Water, 2021, 4(1): 1-15.
  - [40] El-Aswar E I, Ramadan H, Elkik H, etc. A comprehensive review on preparation, functionalization and recent applications of nanofiber membranes in wastewater treatment[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 301: 113908.
  - [41] Velusamy S, Roy A, Sundaram S, etc. A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment[J]. The Chemical Record, 2021, 21(7): 1570-1610.
  - [42] Wu S, Li K, Shi W, etc. Preparation and performance evaluation of chitosan/polyvinylpyrrolidone/polyvinyl alcohol electrospun nanofiber membrane for heavy metal ions and organic pollutants removal[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 210: 76-84.
  - [43] Shi W, Cai J, Yang Y, etc. Electrospun Carboxymethyl Cellulose/Polyvinyl Alcohol Nanofiber Membranes for Enhanced Metal Ion Removal[J].

- Sustainability, 2023, 15(14): 11331.
- [44] Alharbi H F, Haddad M Y, Aijaz M O, etc. Electrospun bilayer PAN/chitosan nanofiber membranes incorporated with metal oxide nanoparticles for heavy metal ion adsorption[J]. Coatings, 2020, 10(3): 285.
- [45] Guo W, Guo R, Pei H, etc. PAN/PEI nanofiber membrane for effective removal of heavy metal ions and oil–water separation[J]. Journal of Polymers the Environment, 2022, 30(11): 4835-4847.
- [46] Si J, Deng Y, Gong C, etc. Preparation and characterization of deacetylated cellulose acetate/thermoplastic polyurethane nanofiber membranes modified with graphene oxide for methylene blue and Cr(VI) adsorption[J]. Polymer Engineering & Science, 2023, 63(11): 3891-3905.
- [47] Brandes R, Brouillette F, Chabot B. Phosphorylated cellulose/electrospun chitosan nanofibers media for removal of heavy metals from aqueous solutions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, 138(11): 50021.
- [48] Sahoo S K, Panigrahi G K, Sahoo J K, etc. Electrospun magnetic polyacrylonitrile-GO hybrid nanofibers for removing Cr(VI) from water[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 326: 115364.
- [49] Li Y, Zhu J, Cheng H, etc. Developments of advanced electrospinning techniques: A critical review[J]. Advanced Materials Technologies, 2021, 6(11): 2100410.
- [50] Wu S, Li K, Shi W, etc. Chitosan/polyvinylpyrrolidone/polyvinyl alcohol/carbon nanotubes dual layers nanofibrous membrane constructed by electrospinning-electrospray for water purification[J]. Carbohydrate Polymers, 2022, 294: 119756.
- [51] Huang Y, Miao Y E, Liu T. Electrospun fibrous membranes for efficient heavy metal removal[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(19): 40864.
- [52] Guo Y, Wang X, Shen Y, etc. Research progress, models and simulation of electrospinning technology: A review[J]. Journal of Materials Science, 2022, 57: 1-47.
- [53] Uhljar L É, Ambrus R J P. Electrospinning of potential medical devices (wound dressings, tissue engineering scaffolds, face masks) and their regulatory approach[J]. Pharmaceutics, 2023, 15(2): 417.
- [54] Jin Y, Gao Q, Xie C, etc. Fabrication of heterogeneous scaffolds using melt electrospinning writing: Design and optimization[J]. Materials & Design, 2020,

- 185: 108274.
- [55] Sun Y, Cheng S, Lu W, etc. Electrospun fibers and their application in drug controlled release, biological dressings, tissue repair, and enzyme immobilization[J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2019, 9(44): 25712-25729.
  - [56] Subrahmanya T, Arshad A B, Lin P T, etc. A review of recent progress in polymeric electrospun nanofiber membranes in addressing safe water global issues[J]. Royal Society of Chemistry Advances, 2021, 11(16): 9638-9663.
  - [57] Coelho S C, Estevinho B N, Rocha F. Encapsulation in food industry with emerging electrohydrodynamic techniques: Electrospinning and electrospraying—A review[J]. Food Chemistry, 2021, 339: 127850.
  - [58] Deng Y, Lu T, Cui J, etc. Bio-based electrospun nanofiber as building blocks for a novel eco-friendly air filtration membrane: A review[J]. Separation Purification Technology, 2021, 277 : 119623.
  - [59] Deng S, Liu X, Liao J, etc. PEI modified multiwalled carbon nanotube as a novel additive in PAN nanofiber membrane for enhanced removal of heavy metal ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 375: 122086.
  - [60] Ma L, Shi X, Zhang X, etc. Electrospun Cellulose Acetate—Polycaprolactone/Chitosan Core–Shell Nanofibers for the Removal of Cr(VI)[J]. Physica Status Solidi (A), 2019, 216(22): 1900379.
  - [61] Xing X, Alharbi N S, Ren X, etc. A comprehensive review on emerging natural and tailored materials for chromium-contaminated water treatment and environmental remediation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(2): 107325.
  - [62] Desai K, Kit K, Li J, etc. Morphological and Surface Properties of Electrospun ChitosanNanofibers[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(3): 1000-1006.
  - [63] Wu R X, Zheng G F, Li W W, etc. Electrospun chitosan nanofiber membrane for adsorption of Cu(II) from aqueous solution: Fabrication, characterization and performance[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2018, 18(8): 5624-5635.
  - [64] Karim M R, Aijaz M O, Alharth N H, etc. Composite nanofibers membranes of poly(vinyl alcohol)/chitosan for selective lead(II) and cadmium(II) ions removal from wastewater[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 169: 479-486.

- [65] Phan D N, Lee H, Huang B, etc. Fabrication of electrospun chitosan/cellulose nanofibers having adsorption property with enhanced mechanical property[J]. Cellulose, 2018, 26(3): 1781-1793.
- [66] Asare K, Hasan M F, Shahbazi A, etc. A comparative study of porous and hollow carbon nanofibrous structures from electrospinning for supercapacitor electrode material development[J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 26: 101386.
- [67] Jafarpour M, Aghdam A S, Koşar A, etc. Electrospinning of ternary composite of PMMA-PEG-SiO<sub>2</sub> nanoparticles: Comprehensive process optimization and electrospun properties[J]. Materials Today Communications, 2021, 29: 102865.
- [68] Rocha H D d, Reis E S, Ratkovski G P, etc. Use of PMMA/(rice husk ash)/polypyrrole membranes for the removal of dyes and heavy metal ions[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2020, 110: 8-20.
- [69] Mohammadnezhad G, Abad S, Soltani R, etc. Study on thermal, mechanical and adsorption properties of amine-functionalized MCM-41/PMMA and MCM-41/PS nanocomposites prepared by ultrasonic irradiation[J]. Ultrason Sonochem, 2017, 39: 765-773.
- [70] Fan K, Zhang T, Xiao S, etc. Preparation and adsorption performance of functionalization cellulose-based composite aerogel[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2022, 211: 1-14.
- [71] Yang H-R, Li S-S, Shan X-C, etc. Hollow polyethyleneimine/carboxymethyl cellulose beads with abundant and accessible sorption sites for ultra-efficient chromium(VI) and phosphate removal[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 278: 119607.
- [72] Xie Q, Zou Y, Wang Y, etc. Mechanically robust sodium alginate/cellulose nanofibers/polyethyleneimine composite aerogel for effective removal of hexavalent chromium and anionic dyes[J]. Polymer Engineering & Science, 2022, 62(6): 1927-1940.
- [73] Zhang S, Shi Q, Korfiatis G, etc. Chromate removal by electrospun PVA/PEI nanofibers: Adsorption, reduction, and effects of co-existing ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 387: 124179.
- [74] Zhu C, Wang W, Wu Z, etc. Preparation of cellulose-based porous adsorption materials derived from corn straw for wastewater purification[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 233: 123595.
- [75] Liu M, Zhang X, Han R, etc. Crosslinked polyethylenimine/polyacrylonitrile

- pblend membrane for multifunctional adsorption of heavy metals and endocrine disrupting chemicals in solution[J].
- Journal of Molecular Liquids*
- , 2022, 365: 120124.
- [76] Wang Z, Kang S B, Yun H J, etc. Efficient removal of arsenate from water using electrospun polyethylenimine/polyvinyl chloride nanofiber sheets[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2023, 184: 105514.
- [77] Peng W, Xie Z, Cheng G, etc. Amino-functionalized adsorbent prepared by means of Cu(II) imprinted method and its selective removal of copper from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 294: 9-16.
- [78] Cao J, Li D, Liang W, etc. Glutaraldehyde cross-linked chitosan nanofibers: preparation, characterization and application in adsorption of Cu(II)[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16(3): 2922-2928.
- [79] Ma L, Shi X, Zhang X, etc. Electrospun cellulose acetate–polycaprolactone/chitosan core–shell nanofibers for the removal of Cr(VI)[J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2019, 216(22): 1900379.
- [80] Thomas M S, Pillai P K, Faria M, etc. Polylactic acid/nano chitosan composite fibers and their morphological, physical characterization for the removal of cadmium(II) from water[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(34): 48993.
- [81] Shariful M I, Sepehr T, Mehrali M, etc. Adsorption capability of heavy metals by chitosan/poly (ethylene oxide)/activated carbon electrospun nanofibrous membrane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(7): 45851.
- [82] Salehi E, Khajavian M, Sahebamee N, etc. Advances in nanocomposite and nanostructured chitosan membrane adsorbents for environmental remediation: A review[J]. *Desalination*, 2022, 527: 115565.
- [83] Rui L, Xie M, Hu B, etc. Enhanced solubility and antioxidant activity of chlorogenic acid-chitosan conjugates due to the conjugation of chitosan with chlorogenic acid[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 170: 206-216.
- [84] Reis B, Gerlach N, Steinbach C, etc. A Complementary and Revised View on the N-Acylation of Chitosan with Hexanoyl Chloride[J]. *Marine Drugs*, 2021, 19(7): 385.
- [85] Godiya C B, Gabrielli S, Materazzi S, etc. Depolymerization of waste poly(methyl methacrylate) scraps and purification of depolymerized products[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 231: 1012-1020.

- [86] Xu Z, Wan X, Zhang W, etc. Synthesis of biodegradable polycationic methoxy poly(ethylene glycol)–polyethylenimine–chitosan and its potential as gene carrier[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78(1): 46-53.
- [87] Su H, Qiu W, Deng T, etc. Fabrication of physically multi-crosslinked sodium alginate/carboxylated-chitosan/montmorillonite-base aerogel modified by polyethyleneimine for the efficient adsorption of organic dye and Cu(II) contaminants[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125321.
- [88] Xu X, Ouyang X-k, Yang L-Y. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using crosslinked carboxylated chitosan/carboxylated nanocellulose hydrogel beads[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 322: 114523.
- [89] Xiong Z, Zheng H, Hu Y, etc. Selective adsorption of Congo red and Cu(II) from complex wastewater by core-shell structured magnetic carbon@zeolitic imidazolate frameworks-8 nanocomposites[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 277: 119053.
- [90] Ibrahim M, Osman O, Mahmoud A A. Spectroscopic analyses of cellulose and chitosan: FTIR and modeling approach[J]. Journal of Computational and Theoretical Nanoscience, 2011, 8(1): 117-123.
- [91] Manzoor K, Ahmad M, Ahmad S, etc. Synthesis, Characterization, Kinetics, and Thermodynamics of EDTA-Modified Chitosan-Carboxymethyl Cellulose as Cu(II) Ion Adsorbent[J]. ACS Omega, 2019, 4(17): 17425-17437.
- [92] Ünlü N, Ersoz M. Adsorption characteristics of heavy metal ions onto a low cost biopolymeric sorbent from aqueous solutions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(2): 272-280.
- [93] Cao C Y, Qu J, Yan W S, etc. Low-cost synthesis of flowerlike  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanostructures for heavy metal ion removal: adsorption property and mechanism[J]. Langmuir, 2012, 28(9): 4573-4579.
- [94] Yihun F A, Ifuku S, Saimoto H, etc. Highly transparent and flexible surface modified chitin nanofibers reinforced poly (methyl methacrylate) nanocomposites: Mechanical, thermal and optical studies[J]. Polymer, 2020, 197: 122497.
- [95] Tan W, Dong F, Zhang J, etc. Physical and Antioxidant Properties of Edible Chitosan Ascorbate Films[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(9): 2530-2539.
- [96] Melo M N, Pereira F M, Rocha M A, etc. Immobilization and characterization of



- horseradish peroxidase into chitosan and chitosan/PEG nanoparticles: A comparative study[J]. *Process Biochemistry*, 2020, 98: 160-171.
- [97] Zulfikar M A, Mohammad A W, Kadhum A A, etc. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate)/SiO<sub>2</sub> hybrid membrane[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 452-453: 422-426.
- [98] Tan W, Dong F, Zhang J, etc. Physical and antioxidant properties of edible chitosan ascorbate films[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2019, 67(9): 2530-2539.
- [99] Hammani S, Barhoum A, Bechelany M. Fabrication of PMMA/ZnO nanocomposite: effect of high nanoparticles loading on the optical and thermal properties[J]. *Journal of Materials Science*, 2018, 53: 1911-1921.
- [100] Zhang X, Wang B, Wu N, etc. Flexible and thermal-stable SiZrOC nanofiber membranes with low thermal conductivity at high-temperature[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2020, 40(5): 1877-1885.
- [101] Maftoonazad N, Shahamirian M, John D, etc. Development and evaluation of antibacterial electrospun pea protein isolate-polyvinyl alcohol nanocomposite mats incorporated with cinnamaldehyde[J]. *Materials Science Engineering: C*, 2019, 94: 393-402.
- [102] Soliman N K, Moustafa A. Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review[J]. *Journal of Materials Research Technology*, 2020, 9(5): 10235-10253.
- [103] Alinnor I. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash[J]. *Fuel*, 2007, 86(5-6): 853-857.
- [104] Madhusudan P, Lee C, Kim J-O. Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanorods and its potential for fast phosphate recovery and adsorption of chromium(VI) ions from contaminated wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 326: 124691.
- [105] Yan Y, An Q, Xiao Z, etc. Flexible core-shell/bead-like alginate@PEI with exceptional adsorption capacity, recycling performance toward batch and column sorption of Cr(VI)[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 313: 475-486.
- [106] Yin X, Zhang Z, Ma H, etc. Ultra-fine electrospun nanofibrous membranes for multicomponent wastewater treatment: Filtration and adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 242: 116794.

- [107] Deng Y-f, Zhang N, Huang T, etc. Constructing tubular/porous structures toward highly efficient oil/water separation in electrospun stereocomplex polylactide fibers via coaxial electrospinning technology[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 573: 151619.
- [108] Wang Q, Li L, Kong L, etc. Compressible amino-modified carboxymethyl chitosan aerogel for efficient Cu(II) adsorption from wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 293: 121146.
- [109] Keshtkar Z, Tamjidi S, Vaferi B. Intensifying nickel(II) uptake from wastewater using the synthesized  $\gamma$ -alumina: An experimental investigation of the effect of nano-adsorbent properties and operating conditions[J]. *Environmental Technology & Innovation*, 2021, 22: 101439.
- [110] Alghamdi A A, Al-Odayni A-B, Saeed W S, etc. Efficient adsorption of lead(II) from aqueous phase solutions using polypyrrole-based activated carbon[J]. *Materials & Design*, 2019, 12(12): 2020.
- [111] Li Y, Du Q, Wang X, etc. Removal of lead from aqueous solution by activated carbon prepared from *Enteromorpha prolifera* by zinc chloride activation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183(1-3): 583-589.
- [112] Abdi M M, Kassim A, Mahmud H E, etc. Physical, optical, and electrical properties of a new conducting polymer[J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44: 3682-3686.
- [113] Mohammadi S Z, Karimi M A, Afzali D, etc. Removal of Pb(II) from aqueous solutions using activated carbon from Sea-buckthorn stones by chemical activation[J]. *Desalination*, 2010, 262(1-3): 86-93.
- [114] Huang Y, Li S, Chen J, etc. Adsorption of Pb(II) on mesoporous activated carbons fabricated from water hyacinth using  $H_3PO_4$  activation: adsorption capacity, kinetic and isotherm studies[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 293: 160-168.
- [115] Depci T, Kul A R, Önal Y. Competitive adsorption of lead and zinc from aqueous solution on activated carbon prepared from Van apple pulp: Study in single-and multi-solute systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200: 224-236.
- [116] Margu í E, Queralt I, de Almeida E. X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends[J]. *Chemosphere*, 2022, 303: 135006.

- [117] Mustapha S, Shuaib D, Ndamitso M, etc. Adsorption isotherm, kinetic and thermodynamic studies for the removal of Pb(II), Cd(II), Zn(II) and Cu(II) ions from aqueous solutions using Albizia lebbeck pods[J]. Applied water science, 2019, 9: 1-11.
- [118] Zhu K, Chen L, Alharbi N S, etc. Interconnected hierarchical nickel-carbon hybrids assembled by porous nanosheets for Cr(VI) reduction with formic acid[J]. Journal of Colloid Interface Science, 2022, 606: 213-222.
- [119] Guo R, Guo W, Pei H, etc. Polypyrrole deposited electrospun PAN/PEI nanofiber membrane designed for high efficient adsorption of chromium ions(VI) in aqueous solution[J]. Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 2021, 627: 127183.
- [120] Xu B, Wang X, Huang Y, etc. Electrospinning preparation of PAN/TiO<sub>2</sub>/PANI hybrid fiber membrane with highly selective adsorption and photocatalytic regeneration properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 399: 125749.
- [121] Xiong Z, Zheng H, Hu Y, etc. Selective adsorption of Congo red and Cu(II) from complex wastewater by core-shell structured magnetic carbon@zeolitic imidazolate frameworks-8 nanocomposites[J]. Separation Purification Technology, 2021, 277: 119053.
- [122] Tan W, Dong F, Zhang J, etc. Physical and antioxidant properties of edible chitosan ascorbate films[J]. Journal of Agricultural Food Chemistry, 2019, 67(9): 2530-2539.
- [123] Xie R, Zhu Y, Liu J, etc. The flotation behavior and adsorption mechanism of a new cationic collector on the separation of spodumene from feldspar and quartz[J]. Separation Purification Technology, 2021, 264: 118445.
- [124] Adil S, Kim J-O. Enhanced adsorption performance of a Cu/Ni-MXene composite for phosphate recovery and removal of Cr(VI) from aqueous solutions[J]. Separation Purification Technology, 2023, 326: 124725.
- [125] He C, Xie F. Adsorption behavior of manganese dioxide towards heavy metal ions: surface zeta potential effect[J]. Water Air and Soil Pollution, 2018, 229: 1-13.
- [126] Yin X, Zhang Z, Ma H, etc. Ultra-fine electrospun nanofibrous membranes for multicomponent wastewater treatment: Filtration and adsorption[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 242: 116794.
- [127] Li K, Zhang Z, Guo Z, etc. Construction of carboxymethyl chitosan@sodium

- oxide alginate aerogel for efficient adsorption of malachite green[J]. *Polymer Engineering Science*, 2023, 63(10): 3443-3458.
- [128] Xing X, Ren X, Alharbi N S, etc. Efficient adsorption and reduction of Cr(VI) from aqueous solution by Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) supported Fe/Ni bimetallic nanoparticles[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2023, 629: 744-754.
- [129] Zhang W, Che X, Pei D, etc. Biofibrous nanomaterials for extracting strategic metal ions from water[J]. *Exploration*, 2022, 2(4): 20220050.
- [130] Liao S Y, Li G, Wang X Y, etc. Metallized Skeleton of Polymer Foam Based on Metal-Organic Decomposition for High-Performance EMI Shielding[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(2): 3302-3314.
- [131] Mohammed Y A Y A, Abdel-Mohsen A M, Zhang Q-J, etc. Facile synthesis of ZIF-8 incorporated electrospun PAN/PEI nanofibrous composite membrane for efficient Cr(VI) adsorption from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 141972.
- [132] Liang P, Liu S, Li M, etc. Effective adsorption and removal of Cr(VI) from wastewater using magnetic composites prepared by synergistic effect of polypyrrole and covalent organic frameworks[J]. *Separation Purification Technology*, 2024, 336: 126222.
- [133] Li M-f, Liu Y-g, Liu S-b, etc. Cu(II)-influenced adsorption of ciprofloxacin from aqueous solutions by magnetic graphene oxide/nitrilotriacetic acid nanocomposite: competition and enhancement mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 319: 219-228.
- [134] Sun P, Zhang W, Zou B, etc. Preparation of EDTA-modified magnetic attapulgite chitosan gel bead adsorbent for the removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II)[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 182: 1138-1149.
- [135] Saraswathi M, Rana D, Nagendran A, etc. Custom-made PEI/exfoliated-MoS<sub>2</sub> nanocomposite ultrafiltration membranes for separation of bovine serum albumin and humic acid[J]. *Materials Science & Engineering C*, 2018, 83: 108-114.
- [136] Yang D, Li L, Chen B, etc. Functionalized chitosan electrospun nanofiber membranes for heavy-metal removal[J]. *Polymer*, 2019, 163: 74-85.
- [137] Kakuda H, Okada T, Otsuka M, etc. Multivariate analysis of DSC–XRD

- p simultaneous measurement data: A study of multistage crystalline structure changes in a linear poly (ethylene imine) thin film[J].
- Analytical Bioanalytical Chemistry*
- , 2009, 393: 367-376.
- [138] Wang X, Fang Y, Yan X, etc. Highly conductive polymer electrolytes based on PAN-PEI nanofiber membranes with in situ gelated liquid electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *Polymer*, 2021, 230: 124038.
- [139] Zeng X, Lin J, Cai W, etc. Fabrication of superhydrophilic PVDF membranes by one-step modification with eco-friendly phytic acid and polyethyleneimine complex for oil-in-water emulsions separation[J]. *Chemosphere*, 2021, 264: 128395.
- [140] Kamari A, Yusoff S N M, Abdullah F, etc. Biosorptive removal of Cu(II), Ni(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions using coconut dregs residue: Adsorption and characterisation studies[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(4): 1912-1919.
- [141] Tang C, Brodie P, Brunsting M, etc. Carboxylated cellulose cryogel beads via a one-step ester crosslinking of maleic anhydride for copper ions removal[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2020, 242: 116397.
- [142] Tirtom V N, Dinçer A, Becerik S, etc. Comparative adsorption of Ni(II) and Cd(II) ions on epichlorohydrin crosslinked chitosan–clay composite beads in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 197: 379-386.
- [143] Bhattacharyya K G, Gupta S S. Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution[J]. *Separation Purification Technology*, 2006, 50(3): 388-397.
- [144] Sağ Y, Aktay Y. Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopus arrhizus*[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2002, 12(2): 143-153.
- [145] Paulino A T, Guilherme M R, Reis A V, etc. Capacity of adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> from aqueous solutions by chitosan produced from silkworm chrysalides in different degrees of deacetylation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147(1-2): 139-147.
- [146] Biesinger M C, Payne B P, Grosvenor A P, etc. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7): 2717-2730.
- [147] Moriceau P, Grzybowska B, Gengembre L, etc. Oxidative dehydrogenation of

- isobutane on Cr–Ce–O oxide: II. Physical characterizations and determination of the chromium active species[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 199(1): 73-82.
- [148] Zhang Y-J, Ou J-L, Duan Z-K, etc. Adsorption of Cr(VI) on bamboo bark-based activated carbon in the absence and presence of humic acid[J]. *Colloids Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 2015, 481: 108-116.
- [149] Chen Y, An D, Sun S, etc. Reduction and removal of chromium(VI) in water by powdered activated carbon[J]. *Materials & Design*, 2018, 11(2): 269.
- [150] Liu Y, Ke Y, Shang Q, etc. Fabrication of multifunctional biomass-based aerogel with 3D hierarchical porous structure from waste reed for the synergetic adsorption of dyes and heavy metal ions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138934.
- [151] Ding C, Cheng W, Wang X, etc. Competitive sorption of Pb(II), Cu(II) and Ni(II) on carbonaceous nanofibers: a spectroscopic and modeling approach[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 313: 253-261.
- [152] Sun S, Yang Z, Cao J, etc. Copper-doped ZIF-8 with high adsorption performance for removal of tetracycline from aqueous solution[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2020, 285: 121219.
- [153] Gong J, Liu T, Wang X, etc. Efficient removal of heavy metal ions from aqueous systems with the assembly of anisotropic layered double hydroxide nanocrystals@carbon nanosphere[J]. *Environmental Science Technology*, 2011, 45(14): 6181-6187.
- [154] Tran V A, Vu K B, Vo T-T T, etc. Experimental and computational investigation on interaction mechanism of Rhodamine B adsorption and photodegradation by zeolite imidazole frameworks-8[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 538: 148065.

## 攻读学位期间发表的学术论文目录

- [1] 于梦云, 张宗瑞, 高建纲\*. 壳聚糖基纤维膜制备及离子吸附性能研究. 安徽工程大学学报, (已录用).
- [2] Yu M.Y, Gao J.G\* and Zhang Z.Z\*, Electrospun chitosan/polymethylmethacrylate nanofiber membranes integrated with polyethyleneimine for enhanced removal of chromium(VI) ions. Journal of Applied Polymer Science. **(2024, Revision Submitted)**
- [3] Yu M.Y, Gao J.G\* and Zhang Z.Z\*. Electrospinning fabrication of chitosan/PMMA nanofiber membranes for heavy metal adsorption. The 12th Global Conference on Materials Science and Engineering. **(2023, have participated)**



## 致谢

眨眼间，三年的研究生生活即将结束，在这篇论文完稿之际，我要感谢一下我的导师、同学和亲友，谢谢你们的支持与鼓励。

首先，我要感谢一下我的导师高建纲老师和张宗瑞老师，感谢高建纲老师对我研究生期间的帮助，为我的学习以及生活方面给予了非常大的帮助，帮助我解决生活及学习上的困难。感谢张宗瑞老师从进入实验室时的谈心，开展实验时满足我的任何需求，遇见问题时帮助我想办法解决，修改学术论文时的尽心尽责，让我三年的研究生生活充实而美好。

然后，感谢我的同学，感谢室友和我分享做实验时的趣事以及遇见问题时怎么解决，包容我的缺点，感谢同门在我遇到困难时会协助我的工作以及一同探讨去解决问题。

最后，感谢我的家人，父母的理解与支持，是我前行的动力，减轻了我的心理压力。

再次对关心、鼓励、支持我的导师、同学和亲友表示由衷的感谢。

于梦云

2024年4月20日