

分类号：TB34

单位代码：10363

密 级：公 开

学 号：2220420105

题 目 功能化聚丙烯腈复合纤维膜制备及其重金属离子去除性能研究

英文并列

题 目 PREPARATION OF FUNCTIONALIZED
POLYACRYLONITRILE COMPOSITE FIBERS
MEMBRANE AND ITS HEAVY METAL ION REMOVAL
PROPERTIES

学生姓名： 毛 泽

指导教师： 凤 权（教授）

专 业： 纺织科学与工程

研究方向： 先进纤维材料及应用

论文答辩日期： 2025 年 5 月 16 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：毛泽

日期：2025年5月23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 ☐，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：毛泽

指导教师签名：



日期：2025年5月23日

日期：2025年5月23日

功能化聚丙烯腈复合纤维膜制备及其重金属离子去除性能研究

摘 要

近年来,重金属离子废水治理挑战严峻。工业发展和采矿是重金属离子废水的主要来源。多数重金属离子对水生生物及动植物都有严重危害,对人类更是重大危害。因此,亟需构筑多种稳定且去除性能优异的处理重金属离子废水的新型材料。吸附法因成本低、操作简单和高效等优点被多数水处理领域学者所关注。吸附法是通过多孔材料的表面活性位点吸附重金属离子,但多数吸附剂以纳米颗粒形式存在,这可能导致环境的二次污染增加使用成本,并且在极端环境下的稳定性和吸附性能有限。其中富氨基材料(聚合物类如聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PANI)和共价有机框架(COF))表面富含氨基,在较酸或强酸条件下的稳定性及吸附性能优异。PPy 和 PANI 均属于导电聚合物,富含氨基和亚氨基基团,在金属离子吸附方面表现出优良的性能。COF 是由构建单体缩合反应形成共价键而制备,由于物理、化学性质较金属有机框架更稳定可作为出色的吸附剂来使用。但这些富氨基材料由于易团聚难回收,在酸性条件下的稳定性不能发挥等问题难以应用。针对富氨基材料在吸附重金属离子的实际应用中存在的缺陷,本研究通过静电纺丝、原位氧化、原位生长、化学改性和界面聚合等方法构筑负载富氨基材料的功能性复合纤维膜,通过吸附实验探讨多种因素对其吸附重金属离子的效果影响,并通过吸附等温线、吸附热力学、吸附动力学模型分析其对重金属离子的吸附行为及吸附机理。主要包括:

(1) 以静电纺丝得到的聚丙烯腈(PAN)纤维膜为底材,将 PPy 通过原位

氧化固定在 PAN 纤维膜上制备 PAN/PPy 复合纤维膜，通过一系列表征测试对 PAN/PPy 复合纤维膜的理化性质表征证明其成功合成。实验结果表明在吸附实验中对 Cr(VI) 的最佳吸附条件为 pH=2、T=318 K、Cr(VI) 浓度为 100 mg/L，最佳吸附性能可达 91.3 mg/g。PAN/PPy 复合纤维膜对 Cr(VI) 的吸附为单分子层吸附，且属于化学吸附，是非自发的吸热反应，且 PAN/PPy 复合纤维膜对 Cr(VI) 有一定的还原能力，重复使用性能较好。

(2) 通过静电纺丝将 COF 构筑单体（对苯二胺）与 PAN 混合纺丝，再由原位生长将 COF 原位固定在 PAN 纤维膜上制备 PAN/COF 复合纤维膜，并通过一系列表征手段分析其理化性质证明其成功制备。实验结果表明在吸附实验中 PAN/COF 复合纤维膜对 Cr(VI) 的最佳吸附条件为 pH=1、T=318 K、Cr(VI) 浓度为 250 mg/L，最佳吸附性能可达 120.97 mg/g。PAN/COF 复合纤维膜对 Cr(VI) 的吸附为多分子层吸附，且属于化学吸附，是自发的吸热反应，并具有较为优异的 Cr(VI) 还原性能以及可重复使用性能。

(3) 通过化学改性将 PAN 表面氰基改性为偕胺肟基，再通过界面聚合将 PANI 与偕胺肟聚丙烯腈（AOPAN）稳定结合，最终得到了 AOPAN/PANI 复合纤维膜，用于对 Cr(VI) 吸附解毒。研究结果显示，在吸附实验中 AOPAN/PANI 复合纤维膜对 Cr(VI) 的最佳吸附条件为 pH=2、T=318 K、Cr(VI) 浓度为 500 mg/L，最佳吸附性能可达 299.56 mg/g。共存离子对其影响结果为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。AOPAN/PANI 复合纤维膜对 Cr(VI) 的吸附为单分子层吸附，且属于化学吸附，是非自发的放热反应，且 AOPAN/PANI 复合纤维膜对 Cr(VI) 的还原性较强，还原比例可达 50.81%，Cr(VI) 通过静电吸附和还原并螯合与其结合。

关键词：聚丙烯腈，纤维膜，重金属离子，吸附，还原

PREPARATION OF FUNCTIONALIZED POLYACRYLONITRILE COMPOSITE FIBERS MEMBRANE AND ITS HEAVY METAL ION REMOVAL PROPERTIES

ABSTRACT

In recent years, the treatment of heavy metal ion wastewater has faced severe challenges. Industrial development and mining are the main sources of heavy metal ion wastewater. Most heavy metal ions pose serious hazards to aquatic organisms, animals, and plants, and are even more harmful to humans. Therefore, it is urgent to construct a variety of stable and high-performance new materials for treating heavy metal ion wastewater. The adsorption method has attracted the attention of most scholars in the field of water treatment due to its advantages of low cost, simple operation, and high efficiency. The adsorption method uses the surface active sites of porous materials to adsorb heavy metal ions, but most adsorbents exist in the form of nanoparticles, which may increase the cost of use due to secondary pollution of the environment, and have limited stability and adsorption performance in extreme environments. Among them, amino rich materials (polymers such as polypyrrole (PPy), polyaniline (PANI), and covalent organic frameworks (COF))

have surfaces rich in amino groups, and exhibit excellent stability and adsorption performance under acidic or strong acid conditions. PPy and PANI are both conductive polymers rich in amino and imino groups, exhibiting excellent performance in metal ion adsorption. COF is prepared by constructing covalent bonds through monomer condensation reactions, and due to its more stable physical and chemical properties compared to metal organic frameworks, it can be used as an excellent adsorbent. However, these amino rich materials are difficult to apply due to their tendency to aggregate and difficulty in recycling, as well as their inability to exhibit stability under acidic conditions. In response to the shortcomings of rich amino materials in the practical application of adsorbing heavy metal ions, this study constructed functional composite fiber membranes loaded with rich amino materials through methods such as electrospinning, in-situ oxidation, in-situ growth, chemical modification, and interfacial polymerization. Through adsorption experiments, the effects of various factors on the adsorption of heavy metal ions were explored, and the adsorption behavior and mechanism of heavy metal ions were analyzed using various models such as adsorption isotherms, adsorption thermodynamics, and adsorption kinetics. The main content includes:

(1) PAN/PPy composite fiber membrane was prepared by fixing PPy on PAN fiber membrane through in-situ oxidation using electrospun polyacrylonitrile (PAN) fiber membrane as the substrate. The physical and chemical properties of PAN/PPy composite fiber membrane were characterized through a series of characterizations to prove its successful synthesis. The experimental results showed

that the optimal adsorption conditions for Cr(VI) in the adsorption experiment were pH=2, T=318 K, and Cr(VI) concentration of 100 mg/L. The optimal adsorption performance reached 91.3 mg/g. The adsorption of Cr(VI) by PAN/PPy composite fiber membrane is a monolayer adsorption and belongs to chemical adsorption, which is a non spontaneous endothermic reaction. Moreover, PAN/PPy composite fiber membrane has a certain reduction ability for Cr(VI) and good reusability.

(2) The COF monomer (p-phenylenediamine) was mixed with PAN through electrospinning, and then the COF was fixed in situ on the PAN fiber membrane by in-situ growth to prepare PAN/COF composite fiber membrane. The physicochemical properties were analyzed through a series of characterization methods to prove its successful preparation. The experimental results showed that the optimal adsorption conditions for PAN/COF composite fiber membrane on Cr(VI) in the adsorption experiment were pH=1, T=318 K, and Cr(VI) concentration of 250 mg/L. The optimal adsorption performance reached 120.97 mg/g. The adsorption of Cr(VI) by PAN/COF composite fiber membrane is a multi-layer adsorption and belongs to chemical adsorption. It is a spontaneous endothermic reaction and has excellent Cr(VI) reduction performance and reusability.

(3) By chemical modification, the cyanide group on the surface of PAN was modified to an oxime group, and then PANI was stably bound to oxime polyacrylonitrile (AOPAN) through interfacial polymerization, resulting in an AOPAN/PANI composite fiber membrane for Cr(VI) adsorption and detoxification. The research results show that the optimal adsorption conditions for Cr(VI) by

AOPAN/PANI composite fiber membrane in adsorption experiments are pH=2, T=318 K, and Cr(VI) concentration of 500 mg/L. The optimal adsorption performance can reach 299.56 mg/g. The effect of coexisting ions on it is $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$. The adsorption of Cr(VI) by AOPAN/PANI composite fiber membrane is a monolayer adsorption and belongs to chemical adsorption, which is a non spontaneous exothermic reaction. Moreover, AOPAN/PANI composite fiber membrane has strong reducibility to Cr(VI), with a reduction ratio of up to 50.81%. Cr(VI) is bound to it through electrostatic adsorption, reduction, and chelation.

Mao Ze(Textile Science and Engineering)

Supervised by Feng Quan

KEY WORDS: polyacrylonitrile, fiber membranes, heavy metal ions, adsorption, reduction

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT	III
目 录.....	VII
第 1 章 绪论.....	1
1.1 重金属离子污染废水现状及治理方法.....	1
1.1.1 重金属离子污染废水现状.....	1
1.1.2 重金属离子污染废水治理方法.....	1
1.2 吸附法.....	2
1.2.1 纳米吸附材料应用现状.....	3
1.2.2 纳米纤维材料与吸附材料的结合.....	5
1.3 富氨基吸附材料.....	6
1.3.1 聚合物类.....	6
1.3.2 MOF 类.....	6
1.3.3 COF 类.....	7
1.4 本课题主要研究目的与内容.....	8
1.4.1 研究目的.....	8
1.4.2 研究内容.....	8
1.4.3 创新点.....	9
第 2 章 PAN/PPy 复合纤维膜的制备及其吸附性能研究.....	10
2.1 引言.....	10
2.2 实验.....	10
2.2.1 实验药品及仪器.....	10
2.2.2 PAN 纤维膜的制备.....	11
2.2.3 PAN/PPy 复合纤维膜的制备.....	11
2.2.4 PAN/PPy 复合纤维膜的微观形貌表征.....	12
2.2.5 PAN/PPy 复合纤维膜的晶体结构分析.....	12

2.2.6 PAN/PPy 复合纤维膜的化学结构分析	12
2.2.7 PAN/PPy 复合纤维膜的力学性能及亲水性能测试	12
2.2.8 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附性能测试	12
2.2.9 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附等温线分析	12
2.2.10 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附热力学分析	13
2.2.11 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附动力学分析	13
2.2.12 PAN/PPy 复合纤维膜的 Cr(VI)还原能力分析	13
2.2.13 PAN/PPy 复合纤维膜的可重复使用性能	13
2.3 结果与讨论	13
2.3.1 PAN/PPy 复合纤维膜的微观形貌	13
2.3.2 PAN/PPy 复合纤维膜的晶体结构分析	14
2.3.3 PAN/PPy 复合纤维膜的化学结构分析	14
2.3.4 PAN/PPy 复合纤维膜的力学性能和亲水性能分析	15
2.3.5 不同影响因素对 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附性能影响	16
2.3.6 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附等温线分析	16
2.3.7 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附热力学分析	17
2.3.8 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附动力学分析	18
2.3.9 PAN/PPy 复合纤维膜的 Cr(VI)还原性能	19
2.3.10 PAN/PPy 复合纤维膜的重复使用性能	19
2.4 本章小结	20
第 3 章 PAN/COF 复合纤维膜的制备及其吸附性能研究	21
3.1 引言	21
3.2 实验	21
3.2.1 实验药品及仪器	21
3.2.2 PAN/COF 复合纤维膜的制备	22
3.2.3 PAN/COF 复合纤维膜的微观形貌表征	23
3.2.4 PAN/COF 复合纤维膜的晶体结构分析	23
3.2.5 PAN/COF 复合纤维膜的化学结构分析	23
3.2.6 PAN/COF 复合纤维膜的力学性能及亲水性能测试	23

3.2.7 PAN/COF 复合纤维膜的吸附性能	23
3.2.8 PAN/COF 复合纤维膜的吸附等温线分析	23
3.2.9 PAN/COF 复合纤维膜的吸附热力学分析	23
3.2.10 PAN/COF 复合纤维膜的吸附动力学分析	23
3.2.11 PAN/COF 复合纤维膜的 Cr(VI)还原能力分析.....	23
3.2.12 PAN/COF 复合纤维膜的可重复使用性能	23
3.3 结果与讨论	24
3.3.1 PAN/COF 复合纤维膜的微观形貌	24
3.3.2 PAN/COF 复合纤维膜的晶体结构分析	24
3.3.3 PAN/COF 复合纤维膜的化学结构分析	25
3.3.4 PAN/COF 复合纤维膜的力学性能和亲水性能分析	25
3.3.5 不同影响因素对 PAN/COF 复合纤维膜的吸附性能影响	27
3.3.6 PAN /COF 复合纤维膜的吸附等温线分析	27
3.3.7 PAN /COF 复合纤维膜的吸附热力学分析	29
3.3.8 PAN /COF 复合纤维膜的吸附动力学分析	29
3.3.9 PAN /COF 复合纤维膜的 Cr(VI)还原性能分析	30
3.3.10 PAN /COF 复合纤维膜的可重复使用性能	31
3.4 本章小结	31
第 4 章 AOPAN/PANI 复合纤维膜的制备及其吸附性能研究	32
4.1 引言	32
4.2 实验	32
4.2.1 实验药品及仪器	32
4.2.2 AOPAN/PANI 复合纤维膜的制备	33
4.2.3 AOPAN/PANI 复合纤维膜的微观形貌和 EDS 能谱表征	34
4.2.4 AOPAN/PANI 复合纤维膜的晶体结构分析	34
4.2.5 AOPAN/PANI 复合纤维膜的化学结构分析	34
4.2.6 AOPAN/PANI 复合纤维膜的热重分析	34
4.2.7 AOPAN/PANI 复合纤维膜的比表面积及孔径分析	34
4.2.8 AOPAN/PANI 复合纤维膜的 XPS 分析	34

4.2.9 AOPAN/PANI 复合纤维膜的力学性能及亲水性能测试.....	35
4.2.10 AOPAN/PANI 复合纤维膜的吸附性能测试.....	35
4.2.11 AOPAN/PANI 复合纤维膜的吸附等温线分析.....	35
4.2.13 AOPAN/PANI 复合纤维膜的吸附动力学分析.....	35
4.2.14 AOPAN/PANI 复合纤维膜的吸附动力学分析.....	35
4.2.15 AOPAN/PANI 复合纤维膜的共存离子影响.....	35
4.2.16 AOPAN/PANI 复合纤维膜的 Cr(VI)还原性.....	35
4.3 结果与讨论.....	35
4.3.1 AOPAN/PANI 复合纤维膜的微观形貌及 EDS 能谱分析.....	35
4.3.2 AOPAN/PANI 复合纤维膜的晶体结构分析.....	37
4.3.3 AOPAN/PANI 复合纤维膜的化学结构分析.....	38
4.3.4 AOPAN/PANI 复合纤维膜的热重分析.....	38
4.3.5 AOPAN/PANI 复合纤维膜的比表面积及孔径分析.....	39
4.3.6 AOPAN/PANI 复合纤维膜的 XPS 分析.....	39
4.3.7 AOPAN/PANI 复合纤维膜的亲水性及力学性能分析.....	40
4.3.8 AOPAN/PANI 复合纤维膜的吸附性能.....	41
4.3.9 AOPAN/PANI 复合纤维膜的吸附等温线分析.....	43
4.3.10 AOPAN/PANI 复合纤维膜的吸附热力学分析.....	44
4.3.11 AOPAN/PANI 复合纤维膜的吸附动力学分析.....	45
4.3.12 AOPAN/PANI 复合纤维膜的共存离子影响.....	46
4.3.13 AOPAN/PANI 复合纤维膜的 Cr(VI)还原性能及吸附机理.....	46
4.3.14 AOPAN/PANI 复合纤维膜的可重复使用性能.....	48
4.4 本章小结.....	49
第 5 章 结论与展望.....	50
5.1 结论.....	50
5.2 展望.....	51
参考文献.....	52
攻读硕士学位期间取得的科研成果.....	63
致 谢.....	65

第 1 章 绪论

1.1 重金属离子污染废水现状及治理方法

1.1.1 重金属离子污染废水现状

近年来，重金属离子污染废水已成为全球水环境治理的核心挑战之一^[1-2]。由于采矿冶金、电镀印染、新能源电池制造等工业活动的飞速发展^[3]，工业废水的排放在所难免。其排放的废水一般含有铅(Pb)、镉(Cd)、汞(Hg)、铬(Cr)和砷(As)等毒性强、生物富集性高的重金属离子，表 1-1 显示了这几种重金属离子的来源及危害。这些污染物不仅难以通过自然降解消除，还会通过食物链在生物体内累积，对生态系统和人类健康构成严重威胁，如导致慢性中毒、器官损伤甚至致癌^[4-6]。

表 1-1 几种重金属离子的来源及危害

Tab. 1-1 Sources and hazards of several heavy metal ions

重金属离子	来源	危害
Pb	电池制造、含铅油漆（旧建筑）、汽油添加剂（历史残留）、管道材料、工业排放、电子废弃物。	神经系统损伤（尤其儿童发育迟缓）、贫血、肾脏损伤、心血管疾病、生殖系统毒性。
Cd	镍镉电池、电镀工业、合金制造、颜料、磷肥、吸烟、工业废水污染土壤。	肾脏损伤、骨质疏松（“痛痛病”）、肺癌、前列腺癌、免疫系统抑制。
Hg	燃煤发电、金矿开采（汞齐法）、温度计/血压计、牙科汞合金、受污染鱼类（如金枪鱼）。	神经毒性（震颤、记忆丧失）、胎儿脑损伤（水俣病）、免疫抑制、肾脏损伤。
Cr	电镀工业（六价铬）、皮革鞣制、不锈钢生产、工业废水、某些颜料和染料。	六价铬致癌（肺癌）、皮肤溃疡、过敏性皮炎、肝肾损伤、DNA 损伤。
As	受污染地下水（自然或采矿导致）、农药残留、木材防腐剂、燃煤、某些海产品（如贝类）。	皮肤病变（黑变病）、多种癌症（皮肤、肺、膀胱）、心血管疾病、神经损伤。

1.1.2 重金属离子污染废水治理方法

重金属离子污染废水常见的治理方法有化学沉淀法、吸附法、离子交换法、膜分离法、生物法等。

化学沉淀法是通过向废水中加入碱、硫化物、铁盐等化学试剂，使金属离子形成氢氧化物、硫化物等沉淀物，再将其分离达到去除效果。臧日冉等^[7]通过控制硫酸铁的用量及反应环境 pH 对去除工业硫酸锰溶液中的 K^+ 和 Na^+ 进行了研究，在反应温度为 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，当硫酸铁的用量为 $1.2R$ (R 为用量系数) 且 pH 为 2.0 时 K^+ 和 Na^+ 的去除率均超过 98%。化学沉淀法虽操作简单、处理量大但会产生需要二次处理的重金属污泥，且对低浓度的金属离子废水效率低下，并可能产生有毒的副产物。

离子交换法是利用离子交换树脂中的 Na^+ 和 H^+ 等可交换离子与废水中的重金属离子置换。Bandeali 等^[8]制备了新型的智能纳米纤维用于制造阳离子交换膜，并通过氧化还原和沉淀聚合的方法合成了同时具有 pH 和氧化还原响应的纳米凝胶，测试结果表明，其对不同金属盐和 pH 都有高度敏感的响应，且显示出从水中显著去除 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 的能力。离子交换法处理精度高，但树脂易污染，成本高，不适合高浓度废水。

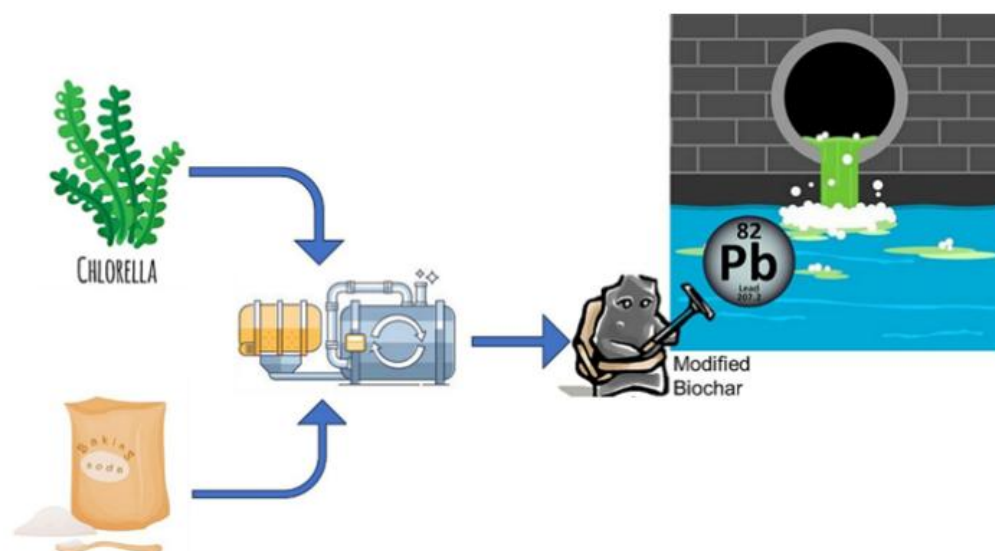
膜分离技术是通过压力驱动或电驱动膜材料截留金属离子。Tang 等^[9]使用温和的一步法将氧化石墨烯 (GO) 与聚多巴胺/聚乙烯亚胺 (DA/PEI) 交联，得到了 GO@DA/PEI 膜，与 GO 膜相比 GO@DA/PEI 膜表现出优异的性能，包括 $326.7\text{ L/m}^2\cdot\text{h}$ 的纯水通量和 Cu^{2+} 的 99.6%、 Pb^{2+} 的 93.5% 和 Zn^{2+} 的 96.6% 的离子截留率，克服了传统的“权衡效应”。但分离膜的成本极高，易污染，需要定期清洗。

生物法是利用微生物、植物等生物吸附剂固定或转化重金属离子。生物法环保、成本低，适合低浓度废水或土壤修复，但处理周期长，受环境影响大。

1.2 吸附法

吸附法利用多孔材料 (活性炭、沸石、生物质、纳米材料等) 的表面活性位点吸附重金属离子^[10]，具有高效、选择性好、成本低，操作简单等优点^[11-13]。诸多学者通过不同的方法制备了各种吸附剂用于重金属离子吸附。

Khalla 等^[14]考察了板栗壳活性炭 (CNS-AC) 在单一和五元金属体系中吸附 $Cd(II)$ 、 $Cr(VI)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Cu(II)$ 和 $Zn(II)$ 的性能，结果表明 CNS-AC 对五元金属溶液中的总体最大吸附容量为 113.22 mg/g ，高于每个单一金属系统的最大吸附容量。Nir 等^[15]使用生蔬菜精炼厂和垃圾填埋场收集的废粘土基吸附剂基于碱熔，并在 Al^{3+} 离子的存在下水热结晶合成介孔沸石 (LTA) 和羟基钠石 (HS)，结果发现 LTA 和 HS 的多孔结构控制着主要含有锌离子的废水中重金属离子的吸收，且 Zn^{2+} 在沸石 HS 平衡吸附发生在 20 min 以内，比在沸石 LTA 上快 6 倍。沸石 LTA 和 HS 对 Zn^{2+} 的最大吸附能力分别为 204 mg/g 和 313 mg/g 。Abou-Hadid 等^[16]使用从埃及 Al-Sharqia 省的一个农场收集的玉米壳 (CS) 作为农业废弃物，制成碳材料作为吸附剂。Rohman 等^[17]通过小球藻 (*pyrenoidosa*) 生物质的快速热解制备了高度多孔的碳酸氢钠改性生物炭用于对 Pb 的吸附，基于 Langmuir 模型的最大吸附容量为 159.07 mg/g ，表明小球藻改性的生物炭符合商业活性炭的标准。

图 1-1 改性小球藻对 Pb 吸附示意图^[17]Fig. 1-1 The schematic diagram of Pb adsorption by modified *Chlorella vulgaris*

1.2.1 纳米吸附材料应用现状

近年来，纳米材料的兴起革新了吸附材料。纳米材料是指其三维空间尺度至少有一维处于纳米量级（1–100 nm）的材料，大致可分为纳米粉末、纳米膜、纳米纤维、纳米块体等。纳米材料通常具有比表面积高、优异的力学性能以及独特的光、电、磁性能。

Nizam 等^[18]通过溶胶–凝胶法合成 MgFe_2O_4 纳米颗粒，并分析了 MgFe_2O_4 纳米颗粒从水溶液中去除 Zn(II) 、 Pb(II) 和 Cr(VI) 离子的吸附特性，吸附实验结果表明 MgFe_2O_4 纳米颗粒对 Zn(II) 离子的吸附性能最好，其次是 Pb(II) 和 Cr(VI) 离子，吸附效率分别为 98%、95% 和 60%，重复使用三个循环吸附效率降低不会超过 10%。Hassan 等^[19]基于 Cs 和纳米材料（ $\text{CaCO}_3\text{-NPs}$ ）的环保纳米复合材料相结合，克服了生物聚合物不稳定、机械性能差和去除率低等问题，吸附数据显示复合材料对 Cd、Cu、Pb、Zn、Cr 和 Ni 的去除率分别为 98.0%、94.8%、99.0%、97.9%、97.4%和 98.3%，最大吸附容量分别为 83.33 mg/g、47.84 mg/g、98.03 mg/g、89.28 mg/g、62.11 mg/g 和 63.69 mg/g。Rahman 等^[20]使用与柠檬酸交联的纳米壳聚糖涂层棉纤维（NCCF）成功地去除了工业废水中的重金属，结果表明，纳米壳聚糖组分通过增加 NCCF 的表面积和孔隙率提高了棉纤维的吸附能力，NCCF 对 Cd^{2+} 的最大 Langmuir 吸附容量为 4.76 mmol/g，对 Pb^{2+} 的最大吸附容量为 6.40 mmol/g，对 Cr^{6+} 的最大吸附容量为 12.50 mmol/g。Wang 等^[21]制备的蛇纹烯纳米片由于其高表面积和丰富的活性位点而表现出有前景的 Cd(II)和 Pb(II)吸附能力，大约是块状蛇纹石粉末的四倍。

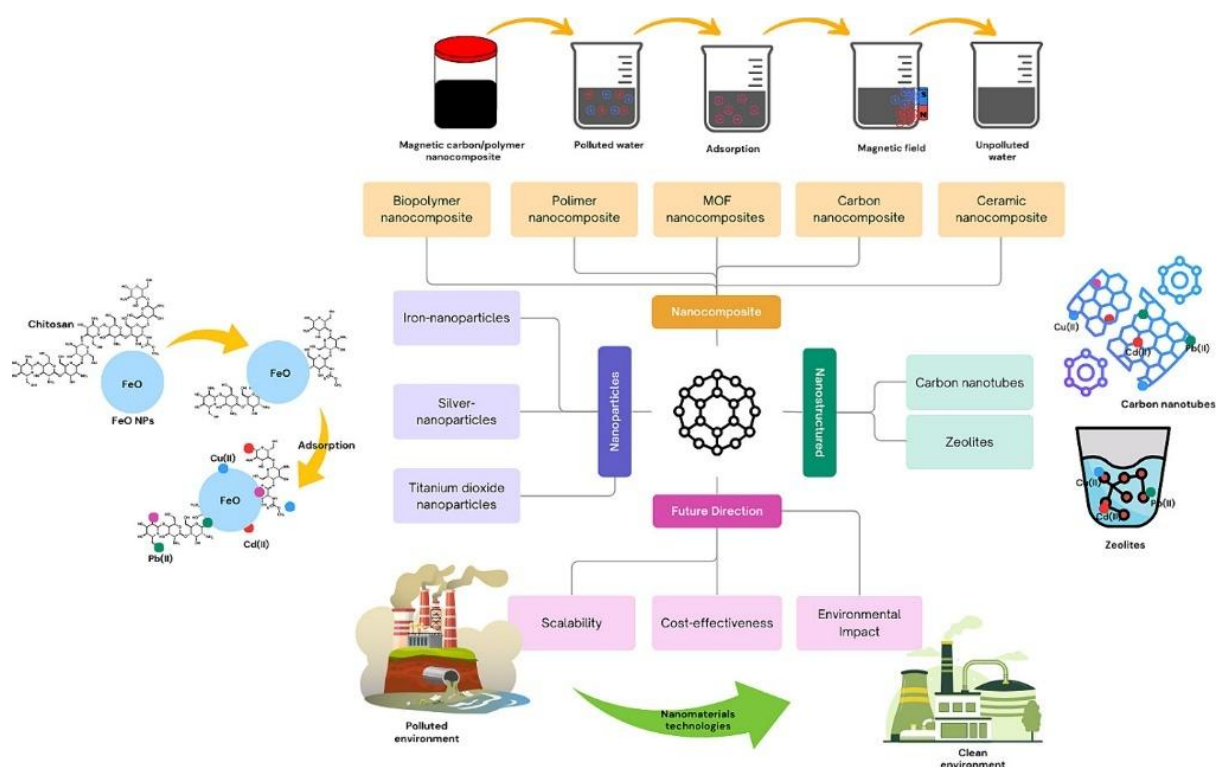
图 1-2 纳米材料在水处理中的应用^[22]

Fig. 1-2 The application of nanomaterials in water treatment

这些纳米材料大多以颗粒状存在及应用，但仍存在一些不足：（1）颗粒状吸附剂存在回收困难，可能造成二次污染^[23]；（2）吸附性能不足；（3）在极端环境下可重复使用性能受限^[24]。

为了解决纳米颗粒回收困难及吸附性能不足的问题，学者们通过氧化还原^[25]、原位生长^[26]和界面聚合等方法^[27]将颗粒状吸附剂固定在同样具有吸附性能的基材上，从而有效提升吸附性能及颗粒吸附剂的稳定。Joshi 等^[28]通过将 PANI 聚合在水果废弃物衍生纤维素（CEL），再经过 NH_4OH 化学处理得到 CEL-PANI-EB 复合材料，用于 Cr(VI) 的吸附和还原，Langmuir 吸附等温线模型的去除容量可达 496 mg/g 。Wang 等^[29]通过在木质素多孔碳纳米片（LPC-700）上原位生长双金属 NiCo-MOF 制备高效吸附双酚 A 的 LPC-700@NiCo-MOF 复合材料。

为了保护在极端环境下吸附剂的可重复使用性能，学者们制备了许多耐酸碱的吸附材料。Zhang 等^[30]通过将 2-羟乙基-2-甲基-2-普罗烯酸酯磷酸酯负载到苯乙烯-二乙烯基苯改性二氧化硅中，采用真空浸渍法制备了一种新型耐酸无机-有机杂化吸附剂，用于高效分离硝酸溶液中的锶(Sr)。Zhang 等^[31]通过将硫供体配体接枝到纤维素上，制备了 2-氨基硫酚（Cell-AP）、2-巯基吡啶（Cell-MP）和 2-巯基苯并噻唑（Cell-MBT）三种新型吸附剂，三种吸附剂对 Pd(II) 均表现出优异的吸附能力，分别达到 $163.3 \pm 2.5 \text{ mg/g}$ (pH 1)、 $92.5 \pm 1.2 \text{ mg/g}$ (pH 1) 和 $27.5 \pm 0.5 \text{ mg/g}$ (pH 2.5)。Hu 等^[32]通过 ZnX_2 与含氮中性配体三（4-(1H-咪唑-1-基)苯基)胺配位构建两个同构体 MOF NCU-3-X (X=Cl, Br) 用于高效吸附 $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ 。

评估了 NCU-3-Br 在极端条件下的吸附性能, 在 3-11 的宽 pH 范围内, 去除效率高达 92.5%。即使在 pH 值为 13 时, NCU-3-Br 仍然可以达到超过 81.2% 的 ReO_4^- 的高去除率。

1.2.2 纳米纤维材料与吸附材料的结合

从广义上纳米纤维定义为直径小于 1000 nm 的纤维, 且具有一定的长径比。静电纺丝以其材料适用范围广泛, 生产高效等优点被广泛应用于生产纳米纤维。纳米纤维由多数可纺高聚物生产, 如聚丙烯腈、聚乳酸、聚乙烯醇和聚偏氟乙烯等。这些可纺高聚物本身的吸附性能有限, 可通过对其进行化学改性、接枝和交联等方法使其带有吸附性能良好的官能团 (如氨基、羟基等) [24]。Wang 等 [33] 通过无针式静电纺丝和化学改性开发了一种可工业化、高通量的聚乙烯亚胺/偕胺肟聚丙烯腈 (PEI/AOPAN) 复合纳米纤维膜用作膜分离材料, 在动态分离过程中, 该膜可以快速有效地去除废水 (100 mg/L) 中的 Cr(VI) 离子, PEI/AOPAN 在 0.08 MPa 的压力条件下具有高达 $1146 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ 的通量和 99.53% 的截留率。

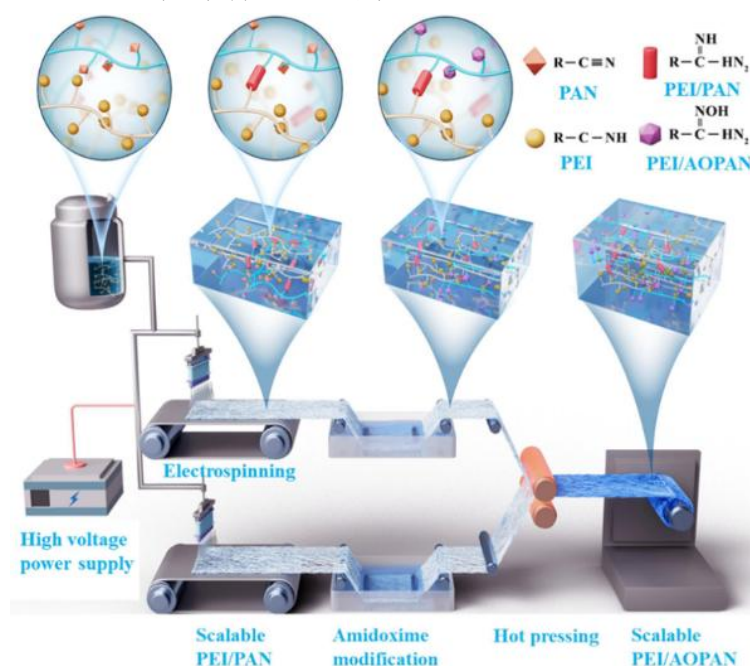


图 1-3 PEI/AOPAN 复合纳米纤维膜的制备流程图 [33]

Fig. 1-3 The preparation process diagram of PEI/AOPAN composite nanofibers membrane

纳米纤维通过相互交织形成纳米纤维膜, 纳米纤维膜具有一定的柔性, 适合各种环境的应用。将纳米纤维材料与其他吸附材料相结合可以弥补原先的纳米纤维吸附性能不足, 并且解决了其他纳米颗粒吸附剂不便回收的限制。王伟等 [34] 通过 GO 对二硫化钼 (MoS_2)-PAN 进行修饰再通过相转化法制备了 GO-MoS_2 -PAN 吸附膜, 对 Cu^{2+} 的最大吸附容量可达 224.28 mg/g, 较未被 GO 修饰的 MoS_2 -PAN 相比提升了 30%。Li 等 [35] 以 PAN、UiO-66- NH_2 和赖氨酸 (Lys) 为原料通过静电纺丝制备了 MOF 纳米纤维膜 UiO-66-Lys/PAN, 其纯水通量可达 $872 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, 对钴离子的截留率为 45.4%, 理论最大吸附容量为 41.4 mg/g。更重要的是结合了其他吸附材料的纳米纤维膜材料回收后可通过煅烧或在溶液中解析提取所吸附的离子, 解析过后可再次使用。

1.3 富氨基吸附材料

富氨基吸附材料是材料表面富含氨基($-\text{NH}_2$)功能团的高效吸附材料,其通过氨基的强配位能力、氢键或静电作用,实现对目标物质的吸附。通常具有较强的吸附能力,可重复使用性优异和兼容性好等优点。常见类型有聚合物类(PANI、PPy 等)、MOF(UiO-66- NH_2 、MIL-100- NH_2 等)和 COF(COF-LZU1、TpPa- NH_2 等)等。富氨基材料由于可调控性和环境兼容性好以及高活性已成为污染治理的明星材料。

1.3.1 聚合物类

PANI、PPy 等富氨基高分子聚合物通常通过单体(苯胺、吡咯单体)与引发剂(过硫酸铵、氯化铁等)氧化聚合形成。PANI、PPy 均属于导电聚合物,且富含氨基和亚氨基基团,在金属离子吸附方面表现出优良的性能。周奉凯等^[36]在废旧织物(WF)表面原位聚合 PPy 制备聚吡咯功能化废旧织物(PPy/WF)并探究了其脱盐性能,结果显示其具有出色的脱盐能力(44.46 mg/g)和脱盐速率($9.81 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)。Li 等^[37]开发了 PPy 改性的茄子(PPy@eggplant)用于太阳能蒸发生产清洁水及去除重金属离子。实验数据表明 PPy@eggplant 气凝胶表现出 $2.05 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 的高蒸发速率和 27.83 mg/g 的 Cr^{6+} 吸附能力。Liang 等^[38]用胺/硫改性的 MXene、原位聚合 PANI 和海藻酸钠(SA)合成新型复合吸附剂(PANI@SA-SNM),PANI@SA-SNM 吸附剂的结构示意图如图 1-4 所示,将其应用于对 Cu(II)和 Hg(II)的吸附测试,吸附剂在 3 至 7 的 pH 范围内表现出卓越的稳定性和适应性,Cu(II)和 Hg(II)的最大吸附容量可达 255.81 mg/g 和 352.76 mg/g 。

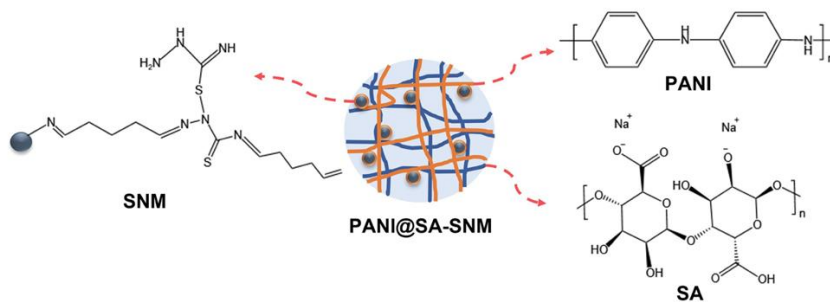


图 1-4 PANI@SA-SNM 吸附剂的结构示意图^[38]

Fig. 1-4 The schematic diagram of PANI@SA-SNM adsorbent structure

1.3.2 MOF 类

MOF 是由有机配体与中心金属配位形成,通过调整合成环境参数可达纳米层面,具有纳米颗粒同样的物理性质。配体不同将导致 MOF 形貌及化学性质的变化,可通过变换配体赋予 MOF 功能基团。纤维膜和 MOF 复合材料的优异吸附性能被多数学者关注^[39],图 1-5 展示了 MOF 固定化技术的发展及在水处理的潜在应用。Yuan 等^[40]开发了一种硫脲(Tu)功能化的 UiO-66-Tu/PAN 新型核壳结构纳米纤维膜用于从模拟放射性废水中分离 Co(II),实验结果表明对 Co(II)截留率和吸附容量分别达到 77.41%和 51.2 mg/g 。Yin 等^[41]通过将 MOF-OH 与 PAN 共混纺丝制备 MOF-OH-PAN 纳米纤维,显示出 33.1 mg/g 的高 Co(II)吸

附容量。

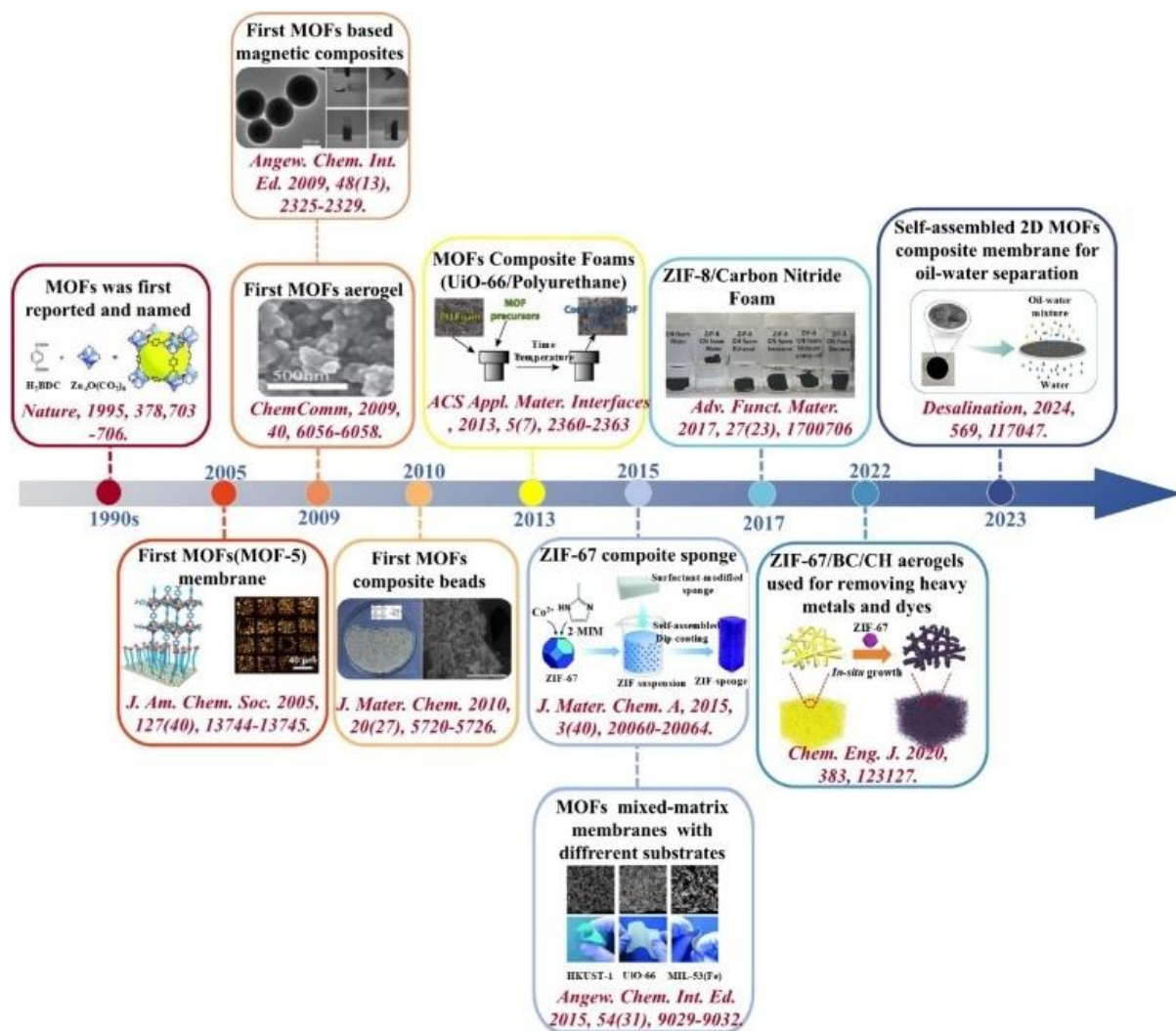
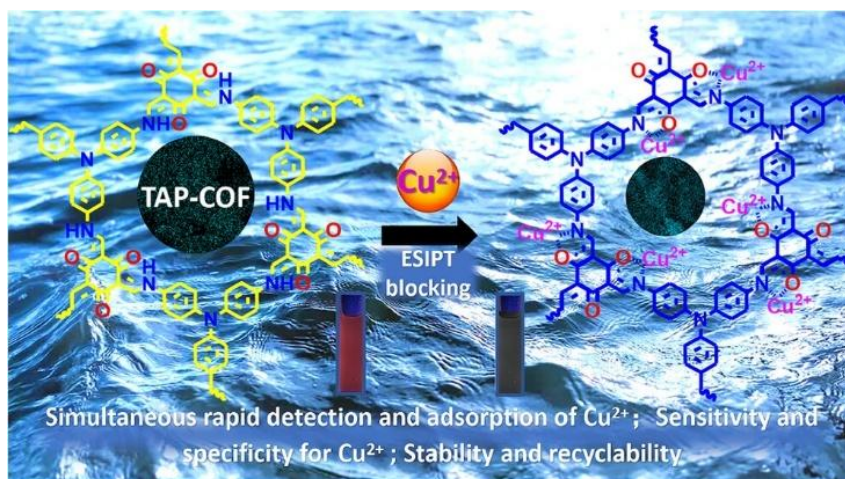


图 1-5 MOF 固定化技术的发展及在水处理的潜在应用^[42]

Fig. 1-5 The development of MOFs immobilization technologies and potential applications for water treatment.

1.3.3 COF 类

COF 首次出现在 2005 年 Cote 等^[43]发表在 *Science* 上的研究, COFs 是在两种构建单体之间通过缩合反应形成共价键制备的, COF 的物理、化学和热稳定性较传统聚合物和 MOF 更强, 适合实际应用^[44]。COF 的独特属性可作为出色的吸附剂, 但同样也有一些缺点, 合成方法复杂且成本高、溶剂多为有毒试剂, 对环境有危害^[45]。Song 等^[46]通过溶剂法成功合成二维锌卟啉共价有机框架 (ZnPor-COF) 用于吸附和光催化去除 Cr(VI), 在 60 min 内对 30 mg/L 的 Cr(VI)去除率高达 99.7%。Zhao 等^[47]以 TAPA 和 TP 为前驱体, 成功合成了一种具有 2D π 共轭堆叠结构的新型基于双功能亚胺的 TAP-COF, 在 pH 为 6 时对 Cu^{2+} 的最大吸附容量为 229.42 mg/g, 图 1-6 展示了 TAP-COF 对 Cu^{2+} 可能的吸附机理。

图 1-6 TAP-COF 对 Cu^{2+} 可能的吸附机理^[47]Fig. 1-6 The possible adsorption mechanism of TAP-COF on Cu^{2+}

1.4 本课题主要研究目的与内容

1.4.1 研究目的

水是人类生存和发展的重要资源，工业发展的进步导致重金属离子对水资源和环境造成危害。多数重金属离子即使低浓度也可对动植物和水生生物造成不可逆的危害，再通过食物链富集威胁到人类。目前大量研究表明吸附法利用多种吸附剂在自然的条件下，将重金属离子吸附提取，达到净化水的目的，具有成本低、操作简单、可重复使用等优点。但多数吸附剂的吸附容量较低，且在极端环境下的重复使用性能有限。富氨基吸附剂通过静电吸附、化学还原整合反应将重金属离子吸附并解毒，降低重金属离子的危害，具有高效、在酸性条件下稳定等优点。而富氨基材料本身大多以纳米颗粒状存在，存在二次利用困难，成本增加等局限。因此，为了解决上述问题，通过多种技术，构建吸附性能优良且稳定的新型吸附材料用于重金属离子的吸附去除成为目前亟需解决的问题。

1.4.2 研究内容

本课题基于 PAN 纤维膜为载体，构筑多种富氨基纤维膜吸附材料。在上述的研究基础上将多种富氨基吸附材料通过原位氧化、共混纺丝、原位生长、化学改性、界面聚合等方法负载在聚丙烯腈纤维膜上，通过多种表征方法分析所制备的复合材料并探究其不同环境下的重金属离子吸附性能。研究内容主要分为以下三部分。

(1) 通过静电纺丝法制备聚丙烯腈纤维膜，将聚吡咯氧化聚合在 PAN 纤维膜上制备 PAN/PPy 复合纤维膜，解决 PAN 纤维膜的吸附性能不足及 PPy 易团聚多数吸附位点受限的问题，通过扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线衍射仪 (XRD) 和红外光谱 (FTIR) 分析 PAN/PPy 复合纤维膜的微观结构、晶体结构及化学结构。使用水接触角和拉伸试验机对 PAN/PPy 复合纤维膜测试评价其亲水性能及力学性能。探究温度、酸碱度和底物浓度对其重金属离子吸附性能的影响。通过吸附等温线、吸附热力学和吸附动力学分析其吸附行为。

(2) 使用静电纺丝法制备 PAN/对苯二胺复合纤维膜，再通过原位生长法将 COF 原位

生长制备 PAN/COF 复合纤维膜，解决 COF 材料的难回收及复合材料在强酸性条件下的稳定性问题，提升吸附性能。通过 SEM、拉伸测试及水接触角测试确定最佳复合比，通过 XRD 和 FTIR 对 PAN/COF 复合纤维膜分析晶体结构及化学结构。使用拉伸试验机和水接触角对 PAN/COF 复合纤维膜测试评价其力学性能及亲水性能。探究温度、酸碱度和底物浓度对其重金属离子吸附性能的影响。通过吸附等温线、吸附热力学和吸附动力学分析其吸附行为。并通过 X 射线光电子能谱仪（XPS）分析对金属离子的还原能力，测试多次重复使用保留的吸附性能评价 PAN/COF 复合纤维膜的可再生性能。

（3）将静电纺丝 PAN 纤维膜化学改性将氰基转化为偕胺肟基改善 PAN 纤维膜的吸附性能获得偕胺肟改性聚丙烯腈（AOPAN）纤维膜，并通过界面聚合将 PANI 与 AOPAN 纤维膜结合构筑 AOPAN/PANI 复合纤维膜，将 PANI 与 AOPAN 更好的结合，进一步提升吸附性能。通过 SEM、XRD、FTIR 和 XPS 表征 AOPAN/PANI 复合纤维膜的微观结构、晶体结构和界面聚合 PANI 前后纤维膜化学结构变化证明其改性成功以及聚苯胺成功复合在偕胺肟改性聚丙烯腈复合纤维膜上，比表面积及孔径分析仪（BET）分析界面聚合 PANI 前后纤维膜比表面积和孔结构的变化，热重（TG）分析 AOPAN/PANI 复合纤维膜的热稳定性，同样使用水接触角和拉伸试验机对 AOPAN/PANI 复合纤维膜测试评价亲水性及力学性能。探究温度、酸碱度和底物浓度以及共存阴阳离子对其重金属离子吸附性能的影响。通过吸附等温线、吸附热力学和吸附动力学分析其吸附行为。并通过吸附前后的 XPS 并分析吸附行为和可能的吸附机理，并分析了 AOPAN/PANI 复合纤维膜的可重复使用性能。

1.4.3 创新点

（1）在 PAN 纤维膜表面采用原位氧化法将 PPy 与 PAN 纤维膜复合，制备 PAN/PPy 复合纤维膜，提升吸附性能。

（2）在 PAN 纺丝中掺杂 Pa 再通过原位生长 COF 制备 PAN/COF 复合纤维膜，提升酸性条件下的吸附性能。

（3）将纺丝后的 PAN 纤维膜化学改性将氰基转化为偕胺肟基，并通过界面聚合将 PANI 与 AOPAN 稳定结合，制备 AOPAN/PANI 复合纤维膜，进一步提升吸附性能。

（4）制备的复合纤维膜具有良好的 Cr(VI)还原性能。

第2章 PAN/PPy 复合纤维膜的制备及其吸附性能研究

2.1 引言

导电聚合物 PPy 因富含氨基、亚氨基等活性基团，能够通过静电作用与络合效应高效捕获重金属离子^[48]。然而，单一 PPy 存在易团聚无法发挥大部分的吸附性能、力学性能差等缺陷，制约了其吸附性能的发挥。近年来，静电纺丝技术制备的纤维膜因其高比表面积、可调控孔隙结构及表面易功能化等优势，在重金属吸附领域展现出巨大潜力^[49]。PAN 作为典型的成纤聚合物，具有优异的机械强度和化学稳定性^[50]，而 PAN 纤维表面无吸附官能团，通过在 PAN 纤维膜上固定 PPy 可改善这些缺点。

本章采用静电纺丝结合原位氧化技术制备 PAN/PPy 复合纤维膜，将 PPy 均匀负载到 PAN 静电纺丝纤维膜上，以暴露更多 PPy 的吸附位点，且让 PAN/PPy 复合纤维膜保留一定的力学性能，并改善亲水性能，通过 SEM、XRD 和 FTIR 对 PAN/PPy 复合纤维膜微观形貌、晶体结构及化学结构进行表征，通过水接触角和拉伸试验评价其亲水性和力学性能，并系统研究了温度、酸碱度和初始 Cr(VI)浓度对 Cr(VI)的吸附性能及吸附行为，同时评价了 PAN/PPy 复合纤维膜的可重复使用性能。

2.2 实验

2.2.1 实验药品及仪器

本章使用的主要药品及仪器分别见表 2-1 和表 2-2。

表 2-1 实验药品

Tab. 2-1 Experimental chemicals

药品名称	化学式	生产厂家
聚丙烯腈(15000 Mw)	$(C_3H_3N)_n$	麦克林化学试剂有限公司
吡咯	C_4H_5N	麦克林化学试剂有限公司
过硫酸铵	$(NH_4)_2S_2O_8$	麦克林化学试剂有限公司
盐酸	HCl	国药集团化学试剂有限公司
N,N-二甲基甲酰胺	C_3H_7NO	麦克林化学试剂有限公司
无水乙醇	C_2H_5OH	麦克林化学试剂有限公司
去离子水	H_2O	实验室自制

未经特别说明，本文所使用的药品均为分析纯

表 2-2 实验仪器

Tab. 2-2 Experimental instruments

实验仪器	型号	生产厂家
静电纺丝机	HZ-11	青岛诺康环保科技有限公司
紫外-可见分光光度计	UV mini-1285	岛津仪器
磁力搅拌器	DF-101S	芜湖标科仪器有限公司
分析天平	BSA124S	芜湖科标仪器设备有限公司
恒温摇床	SPH-200B	芜湖科标仪器设备有限公司
pH 计	雷磁 PHS-3C	上海仪电科学仪器股份有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
X 射线衍射仪	SmartLab SE	日本理学
傅里叶红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津公司
水接触角	SDC-200S	东莞市晟鼎精密仪器有限公司
小型拉伸试验机	PT-1198GTD-C	宝大仪器

2.2.2 PAN 纤维膜的制备

准确称取 1.1 g PAN 溶解在 8.9 g N, N-二甲基甲酰胺(DMF)中制备质量分数为 11 wt% 的 PAN 纺丝液, 抽取至 10 mL 医用注射器, 并将其固定在 HZ-11 型静电纺丝机的计量泵装置上, 将高压静电电源与磨平的针头连接, 设置注射泵推进速率为 0.5 mL/h, 高压静电稳定在 18 kV, 接收滚筒上包裹铝箔纸以便分离 PAN 纤维膜, 实验环境为 30 ± 5 °C, 相对湿度 65%, 连续纺丝 20 h 取下在 40 °C 烘箱中干燥 24 h 得到白色 PAN 纤维膜。

2.2.3 PAN/PPy 复合纤维膜的制备

剪取适量的 PAN 纤维膜备用, 量取 20 μ L 的吡咯单体(Py)与 20 ml 去离子水混合制备 Py 水溶液, 将 PAN 纤维膜浸入 Py 水溶液, 将 0.228 g 过硫酸铵与 20 ml 去离子水制备氧化剂, 将氧化剂缓慢倒入 Py 水溶液后滴入 10 μ L 浓盐酸, 移至恒温摇床中保持 25 °C, 120 r/min, 待反应 4.5 h 后取出, 使用 75%乙醇和去离子水交替洗涤多次至澄清得到黑色的 PAN/PPy 复合纤维膜, PAN/PPy 复合纤维膜的制备流程见图 2-1。

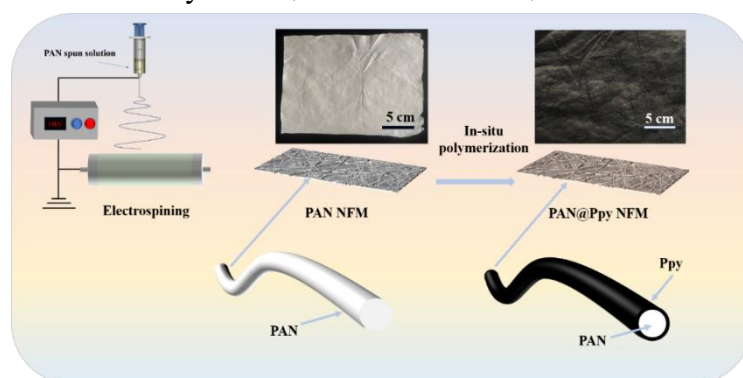


图 2-1 PAN/PPy 复合纤维膜的制备流程图

Fig. 2-1 The scheme of the preparation process of AOPAN/PANI composite fiber membranes

2.2.4 PAN/PPy 复合纤维膜的微观形貌表征

将待测 PAN 纤维膜和 PAN/PPy 复合纤维膜用导电胶与扫描电子显微镜(SEM)样品台粘结,置于喷金仪中在真空条件下对其喷金处理,增强样品导电性以便采用 SEM 观察纤维膜的微观形貌。

2.2.5 PAN/PPy 复合纤维膜的晶体结构分析

采用 X 射线衍射仪分析不同纤维膜的晶体结构,剪取合适大小的 PAN 纤维膜和 PAN/PPy 复合纤维膜固定在样品台上,扫描速度设置 10 °/min,扫描范围为 5 °–90 °。

2.2.6 PAN/PPy 复合纤维膜的化学结构分析

PAN 纤维膜和 PAN/PPy 复合纤维膜的化学结构采用傅里叶红外光谱分析,将待测纤维膜剪碎与溴化钾以 1:100 的比例混合压片,扫描范围 500 cm⁻¹–4000 cm⁻¹。

2.2.7 PAN/PPy 复合纤维膜的力学性能及亲水性能测试

拉伸试验机和水接触角测量仪分别被用来测试 PAN 纤维膜和 PAN/PPy 复合纤维膜的力学性能和亲水性能。在拉伸试验中剪取 10 mm*30 mm 的 PAN 纤维膜和 PAN/PPy 复合纤维膜进行测试,夹持距离设置为 20 mm,拉伸速度为 20 mm/min。亲水性能测试剪取 3 块 5 mm*20 mm 大小的不同纤维膜用双面胶固定在载玻片上,滴液量设置为 2 μL。

2.2.8 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附性能测试

剪取质量相同(20 mg)的 PAN/PPy 复合纤维膜,分别浸入不同浓度(50–100 mg/L)、不同酸碱度(pH=2–8)、不同温度(298 K–318 K)的 Cr(VI)溶液中,在恒温摇床中以 120 r/min 的速率震荡 24 h 后取出,测试吸附后的溶液中残留 Cr(VI)的含量测定纤维膜的吸附性能,同一条件测试三组平行实验,求平均值减小误差。测定吸附量的计算公式为:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \quad (2-1)$$

式中: Q_e 为吸附平衡纤维膜的吸附容量(mg/g); C_0 和 C_e 为初始和吸附平衡后的 Cr(VI)浓度(mg/L), V 为所使用的 Cr(VI)溶液体积(L), m 为所使用的纤维膜质量(g)。

2.2.9 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附等温线分析

吸附等温线显示了平衡吸附量(Q_e)与 Cr(VI)平衡浓度之间的联系,这为吸附过程提供了至关重要的见解。Langmuir 和 Freundlich 等温线模型的线性拟合方程如方程(2-2)和方程(2-3)所示。Langmuir 等温线模型描述了单分子层吸附过程以及吸附剂表面均匀的等效吸附位点。利用 Freundlich 等温模型定义了吸附剂表面的多分子层吸附过程和非均匀吸附位点[51–52]。

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2-2)$$

$$Q_e = K_F C_e^n \quad (2-3)$$

式中: C_e 是吸附平衡时溶液中 Cr(VI)的浓度(mg/L), Q_e 和 Q_m 分别是吸附平衡时的吸附容量和理论最大吸附容量(mg/g)。 K_L 为 Langmuir 吸附等温模型平衡系数(L/mg), K_F 为 Freundlich 吸附等温模型平衡系数[mg⁽¹⁻ⁿ⁾·Lⁿ·g⁻¹], n 为 Freundlich 模型常数。

2.2.10 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附热力学分析

吉布斯方程^[53-54]用于评估 PAN/PPy 复合纤维膜吸附热力学，方程如下：

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (2-4)$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2-5)$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (2-6)$$

式中： K_L 是 Langmuir 吸附等温模型的平衡系数，它与吸附环境的温度有关。 R 是理想气体常数($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)， T 是吸附环境温度(K)。 ΔH 和 ΔS 分别代表吸附过程中的焓变(kJ/mol)和熵变(J/K)。

2.2.11 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附动力学分析

采用拟一级吸附动力学(PFO)和拟二级吸附动力学(PSO)的线性模型拟合实验吸附结果。物理吸附和化学吸附过程分别由 PFO 和 PSO 动力学模型定义。吸附动力学通过测试最优条件下的吸附量通过公式(2-7)和(2-8)拟合分析^[52, 55]：

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - k_1 t \quad (2-7)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (2-8)$$

式中： $Q_e(\text{mg/g})$ 表示纤维膜达到吸附平衡时的吸附量， $Q_t(\text{mg/g})$ 是纤维膜在时间 $t(\text{min})$ 的吸附量。拟一级和拟二级动力学模型的吸附速率系数用 $k_1(\text{min}^{-1})$ 和 $k_2[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$ 表示。

2.2.12 PAN/PPy 复合纤维膜的 Cr(VI)还原能力分析

剪取 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 吸附 Cr(VI)前后的 PAN/PPy 复合纤维膜进行 XPS 分析，以 C 1s 结合能 284.8 eV 为标准碳峰对实验数据校准，通过 Advantage 软件对所得数据进行寻峰和分峰拟合确定 Cr 元素的价态分布情况确定 PAN/PPy 复合纤维膜对 Cr(VI)还原能力。

2.2.13 PAN/PPy 复合纤维膜的可重复使用性能

PAN/PPy 复合纤维膜的可重复使用性能是将在最优条件下使用后的纤维膜通过(0.1 mol/L NaOH)碱洗 2 h 后烘干再重新投入相同条件下的 Cr(VI)溶液测试吸附量与首次使用吸附量的比值得到。

2.3 结果与讨论

2.3.1 PAN/PPy 复合纤维膜的微观形貌

PAN 纤维膜和 PAN/PPy 复合纤维膜的 SEM 图像如图 2-2 所示，其中(a-b)为 PAN 纤维膜，形态良好，直径均匀，且表面光滑。(c-d)为原位生长聚吡咯后的 PAN 纤维，可以明显观察到纤维形态有了一定的改变，纤维由原来的蓬松变为紧致，但纤维直径仍保持均匀，且纤维表面变得粗糙，表面原位生长的颗粒状聚吡咯为造成这一现象的原因。

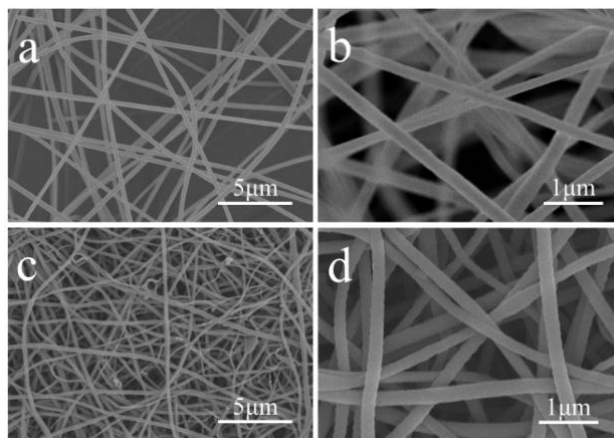


图 2-2 PAN(a-b)纤维膜和 PAN/PPy(c-d)复合纤维膜的 SEM 图像

Fig. 2-2 The SEM images of PAN fiber membranes (a-b) and PAN/PPy composite fiber membranes (c-d)

2.3.2 PAN/PPy 复合纤维膜的晶体结构分析

图 2-3 为 PAN 和 PAN/PPy 纤维膜的 XRD 图谱，可以观察到两种纤维膜均在 $2\theta=17^\circ$ 处出现典型特征宽峰，此特征峰对应 PAN 的(110)晶系^[56]。而在 PAN/PPy 复合纤维膜的 $2\theta=24^\circ$ 处出现额外特征峰，与文献对比后确认为 PPy 的无定形峰，这是由于 PPy 的分子链在平面处距离的散射^[57]。

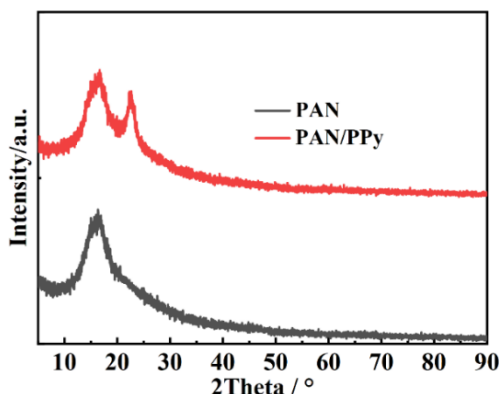


图 2-3 PAN 纤维膜和 PAN/PPy 复合纤维膜的 XRD 图谱

Fig. 2-3 The XRD spectre of PAN fiber membranes and PAN/PPy composite fiber membranes

2.3.3 PAN/PPy 复合纤维膜的化学结构分析

图 2-4 为 PAN 和 PAN/PPy 复合纤维膜的红外光谱图，从图中明显观察到在波长为 2243 cm^{-1} 出现特征峰，这归因于 PAN 分子链上 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动^[58]。在 811 cm^{-1} 和 920 cm^{-1} 出现的特征峰为 C-H 的伸缩振动^[59]， 1487 cm^{-1} 和 1558.4 cm^{-1} 处的特征峰对应 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动^[60]， 1685.7 cm^{-1} 和 1315.4 cm^{-1} 的峰分别代表 $\text{C}=\text{N}$ 和 C-N 的振动^[61]。红外光谱和 XRD 图谱均证实 PPy 负载在 PAN 纤维膜上，表明成功合成 PAN/PPy 复合纤维膜。

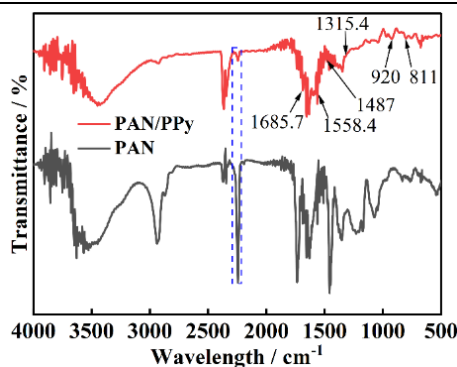


图 2-4 PAN 纤维膜和 PAN/PPy 复合纤维膜的 FTIR 光谱

Fig. 2-4 The FTIR spectrum of PAN fiber membranes and PAN/PPy composite fiber membranes

2.3.4 PAN/PPy 复合纤维膜的力学性能和亲水性能分析

力学性能和亲水性能是评价吸附材料的重要指标。图 2-5 分别显示了 PAN 纤维膜和 PAN/PPy 复合纤维膜的力学性能和亲水性能,从图(a)中可以观察到 PAN 纤维膜和 PAN/PPy 复合纤维膜的应力和应变分别达到 33.1 MPa、55.7%和 4.3 MPa、41.8%, 经原位聚合聚吡咯之后的纤维膜的力学性能受损较大, 原因可能是原位聚合聚吡咯时使用浓盐酸调节溶液 pH, 强酸性导致纤维力学性能受损。但通过其杨氏模量可见 PAN/PPy 复合纤维膜的杨氏模量是 PAN 纤维膜的 5.9 倍, 经原位聚合聚吡咯之后, PAN/PPy 复合纤维膜由柔性向刚性转变。PAN 纤维膜呈现疏水性, 接触角为 132.3° , 原因是 PAN 分子链上具有疏水性基团氰基($-\text{C}\equiv\text{N}$)^[62], 而 PAN/PPy 复合纤维膜呈现亲水性, 接触角为 40.4° , 这是由于聚吡咯分子链上有大量的亲水性基团氨基($-\text{NH}_2$)。优良的亲水性利于 PAN/PPy 复合纤维膜应用于水处理领域。

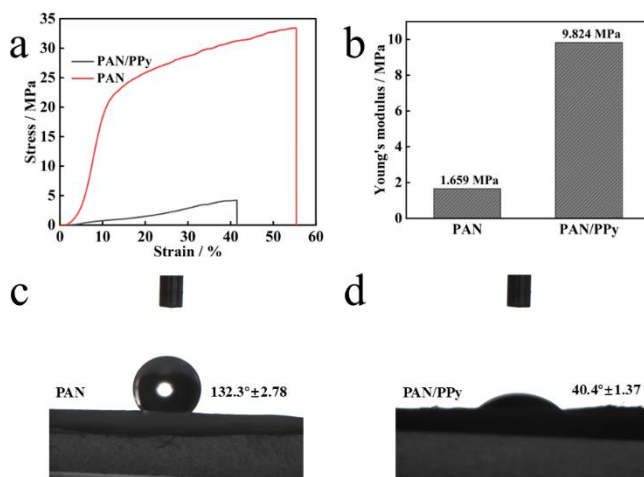


图 2-5 PAN 纤维膜和 PAN/PPy 复合纤维膜的应力-应变曲线(a)和杨氏模量(b), PAN 纤维膜(c)和 PAN/PPy 复合纤维膜(d)的水接触角图片

Fig. 2-5 Stress strain curves (a) and Young's modulus (b) of PAN fibers membrane and PAN/PPy composite fibers membrane, water contact angle images of PAN fibers membrane (c) and PAN/PPy composite fibers membrane (d)

2.3.5 不同影响因素对 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附性能影响

环境的温度、pH 以及污染物浓度均会影响吸附剂的吸附性能，探究了这些影响因素对 PAN/PPy 复合纤维膜的 Cr(VI) 吸附性能影响。图 2-6(a) 为温度对 PAN 和 PAN/PPy 复合纤维膜的 Cr(VI) 吸附性能的影响，复合纤维膜对 Cr(VI) 的吸附量均随温度的增加而增加，且 PAN/PPy 复合纤维膜对 Cr(VI) 的吸附性能总高于 PAN 纤维膜。在实际的重金属离子污染废水中通常含有其他污染物，这些污染物可能会影响溶液的酸碱度，也可能在应用过程中影响吸附剂的吸附位点，选择 2-8 的 pH 值来探讨 pH 对 PAN/PPy 复合纤维膜的 Cr(VI) 吸附性能的影响，如图 2-6(b) 所示，吸附性能随 pH 的增加逐渐减小，这是由于 pH 增加使质子化氨基减少^[63]，从而降低吸附性能。随着温度的升高，PAN/PPy 复合纤维膜的吸附性能在各个 pH 均有相应的增加。在实验中 PAN/PPy 复合纤维膜对 50 mg/L 的 Cr(VI) 溶液达到最佳吸附性能的 pH 和温度分别为 pH=2 和 318 K，最大吸附量达到 62.6 mg/g。

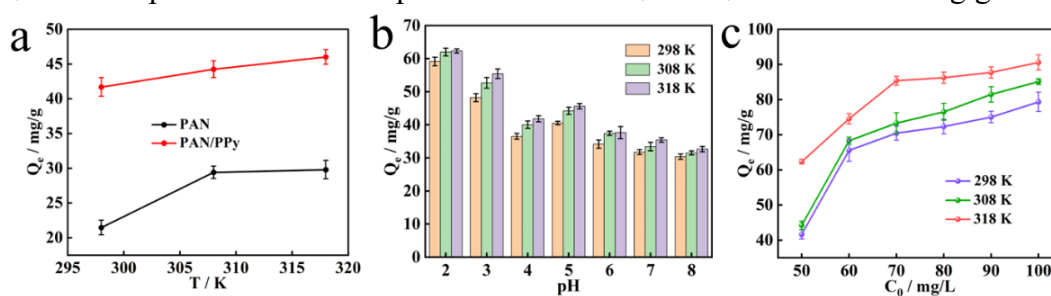


图 2-6 温度对 PAN 纤维膜和 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附性能影响(a)，pH(b)和 Cr(VI)初始浓度(c)对 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附性能影响

Fig. 2-6 The influence of temperature on the adsorption performance of PAN fibers membrane and PAN/PPy composite fibers membrane (a), pH (b) and initial concentration of Cr(VI) (c) on the adsorption performance of PAN/PPy composite fibers membrane

2.3.6 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附等温线分析

吸附等温线为吸附过程提供了重要的见解，揭示了平衡吸附量 Q_e 与 Cr(VI) 初始浓度之间的关系。Langmuir 吸附等温模型定义了吸附剂表面的均匀等效吸附位点和单分子层吸附过程^[64]，Freundlich 吸附等温模型定义了吸附剂表面的非均匀吸附位点和多分子层吸附过程^[65]，在固定质量(20 mg)、pH=2、吸附时间(1440 min)和不同温度条件下，PAN/PPy 复合纤维膜的 Cr(VI) 吸附量与 Cr(VI) 初始浓度(50-100 mg/g)之间的关系如图 2-6(c) 所示，由于 PAN/PPy 复合纤维膜中充足的活性位点，Cr(VI) 吸附在低浓度下快速增加。随着活性位点逐渐被 Cr(VI) 占据，达到动态饱和点。但随着 Cr(VI) 浓度的继续增加，吸附量略有增加，达到平衡。PAN/PPy 复合纤维膜在不同温度下对 Cr(VI) 的平衡吸附量随着初始浓度的增加从 50 mg/L 增加到 100 mg/L，Cr(VI) 的吸附容量逐渐增加，在不同温度和 100 mg/L 的浓度条件下吸附量分别可达 79.0 mg/g(298 K)、85.4 mg/g(308 K)和 91.3 mg/g(318 K)。图 2-7(a-c) 所示为 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型的非线性拟合曲线，在三种温度下 Langmuir 模型的拟合度均高于 Freundlich 模型。Langmuir 和 Freundlich 等温线的线性拟合如图 2-7(d)

和(e)所示, 由线性和非线性方程计算的等温线参数如表 2-3 所示。在吸附等温线拟合中, Langmuir 吸附等温模型的 R^2 值均高于 Freundlich 吸附等温模型。表明 Cr(VI)通过单分子层吸附与 PAN/PPy 复合纤维膜结合。

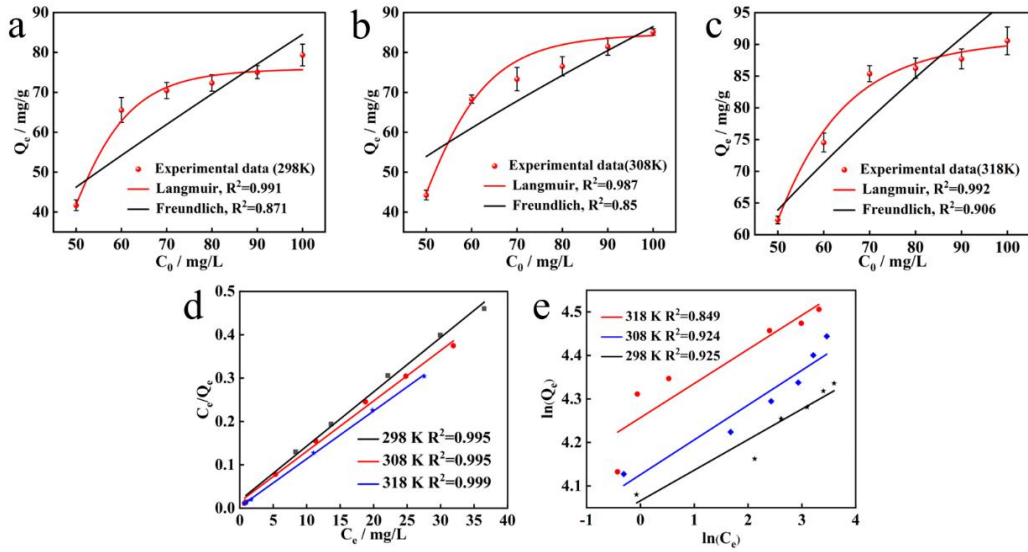


图 2-7 非线性吸附等温线拟合(a-c)和线性吸附等温线拟合(d-e)

Fig. 2-7 Nonlinear adsorption isotherm fitting (a-c) and linear adsorption isotherm fitting (d-e)

表2-3 吸附等温模型参数

Tab. 2-3 Adsorption isotherm model parameters

吸附等温模型	Langmuir	Freundlich
298 K	$Q_m=76.03$ mg/g	$K_F= 58.26$ mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ ·L ⁿ ·g ⁻¹
	$K_L=0.0125$ L/mg	n= 0.0703
	$R^2=0.995$	$R^2= 0.925$
308 K	$Q_m=84.89$ mg/g	$K_F= 61.87$ mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ ·L ⁿ ·g ⁻¹
	$K_L= 0.0118$ L/mg	n= 0.0800
	$R^2=0.995$	$R^2= 0.924$
318 K	$Q_m= 91.31$ mg/g	$K_F= 72.24$ mg ⁽¹⁻ⁿ⁾ ·L ⁿ ·g ⁻¹
	$K_L= 0.0111$ L/mg	n=0.0716
	$R^2= 0.999$	$R^2= 0.849$

2.3.7 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附热力学分析

PAN/PPy 复合纤维膜对 Cr(VI)的吸附等温模型与 Langmuir 模型一致, 因此可以通过实验数据拟合得到 K_L 。可以建立 $1/Q_e$ 和 $1/C_e$ 之间的线性关系如图 2-8(a)所示。表 2-4 所示为热力学相关参数, 根据不同吸附环境温度下的 K_L 数据, 建立了 Van't-Hoff 方程为 $\ln K_L=-0.76485-588.58642/RT$ 如图 2-8(b)所示。 ΔG 的值随着温度的升高而增加, 且均为正, 表明 PAN/PPy 复合纤维膜对 Cr(VI)的吸附过程是一个非自发的热力学过程, 在较高的

温度下吸附效果较好。 ΔH 为正值, K_L 随着温度的升高而降低, 表明 Cr(VI) 的吸附是吸热的。 ΔS 为负, 表明在吸附过程中体系的无序性减少。PAN/PPy 复合纤维膜对 Cr(VI) 的吸附是一种非自发吸热反应。

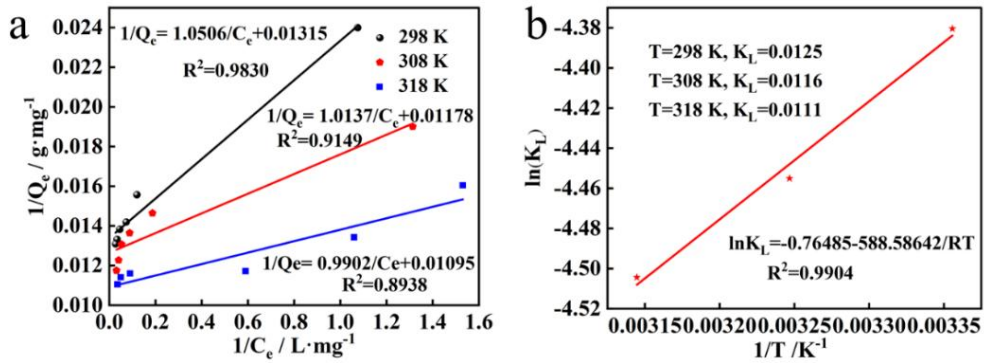


图 2-8 温度与 Langmuir 反应速率常数的关系(a)和热力学模拟(b)

Fig. 2-8 The effect of temperature on Langmuir reaction rate constant (a), thermodynamic simulation (b)

表2-4 吸附热力学参数

Tab. 2-4 Adsorption thermodynamic parameters

温度/K	Q_m /(mg/g)	K_L /(L/mg)	ΔG /(kJ/mol)	ΔH /(kJ/mol)	ΔS /(J/mol)
298 K	1.0506	0.0132	10852.83		
308 K	1.0137	0.0118	11408.04	588.5864	-6.35896
318 K	0.9902	0.0110	11909.02		

2.3.8 PAN/PPy 复合纤维膜的吸附动力学分析

拟一级和拟二级的吸附动力学模型分别定义了物理吸附和化学吸附机制。研究了不同吸附时间(10-1440 min)、初始浓度(50、70、100 mg/L)、温度(298 K)和 pH=2 条件下 PAN/PPy 复合纤维膜对 Cr(VI) 的吸附动力学。拟一级和拟二级动力学模型的线性拟合分别如图 2-9(a) 和图 2-9(b) 所示。表 2-5 为吸附动力学相关参数。图中拟二级模型的 R^2 大于拟一级模型, 表明化学吸附在 PAN/PPy 复合纤维膜对 Cr(VI) 吸附过程中起着重要作用。

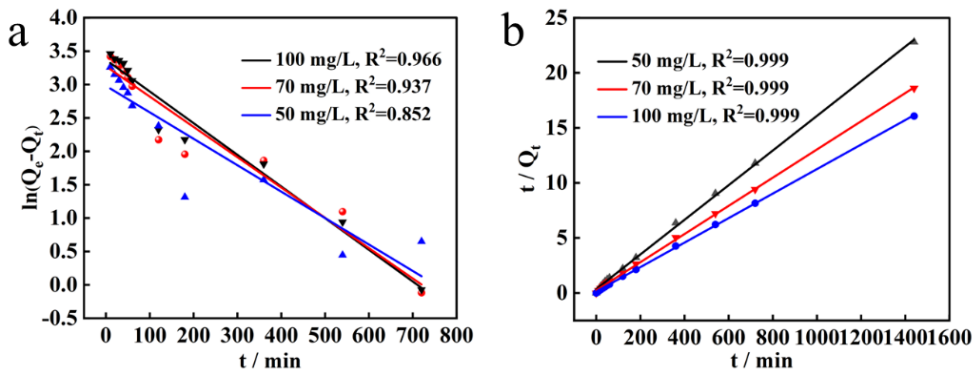


图 2-9 拟一级(a)和拟二级(b)吸附动力学

Fig. 2-9 The pseudo first (a) and pseudo second (b) adsorption kinetics

表2-5 吸附动力学参数

Tab. 2-5 Adsorption kinetic parameter

动力学模型	拟一级	拟二级
50 mg/L	$Q_e=55.47 \text{ mg/g}$	$Q_e=60.20 \text{ mg/g}$
	$k_1=0.00396 \text{ min}^{-1}$	$k_2=0.00396 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$
	$R^2=0.852$	$R^2=0.999$
70 mg/L	$Q_e=69.93 \text{ mg/g}$	$Q_e=74 \text{ mg/g}$
	$k_1=0.00454 \text{ min}^{-1}$	$k_2=0.00396 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$
	$R^2=0.937$	$R^2=0.999$
100 mg/L	$Q_e=82.10 \text{ mg/g}$	$Q_e=114.10 \text{ mg/g}$
	$k_1=0.00474 \text{ min}^{-1}$	$k_2=0.00396 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$
	$R^2=0.966$	$R^2=0.999$

2.3.9 PAN/PPy 复合纤维膜的 Cr(VI)还原性能

为了探究 PAN/PPy 复合纤维膜对 Cr(VI)的还原性能,对吸附 Cr(VI)后的 PAN/PPy 复合纤维膜进行了 XPS 拟合。从图 2-10(a)可以观察到 Cr 元素出现在吸附后的 PAN/PPy 复合纤维膜,证明其表面吸附了 Cr 元素,图 2-10(b)为分峰处理后的 Cr 2p 精细谱,可以观察到在 577 eV 和 586.8 eV 处的峰,分别对应 Cr 2p_{1/2} 和 Cr 2p_{3/2}。而 Cr 2p_{1/2} 和 Cr 2p_{3/2} 又分别被解卷积为 587.1 eV 和 585.8 eV^[66], 577.2 eV 和 576.6 eV^[67]的峰,其中 577.2 eV 和 587.1 eV 对应 Cr(VI), 576.6 eV 和 585.8 eV 对应 Cr(III)。对峰面积进行计算可知其中有 41.3%的 Cr(VI)被还原为 Cr(III),表明 PAN/PPy 复合纤维膜具有较好的 Cr(VI)还原性。

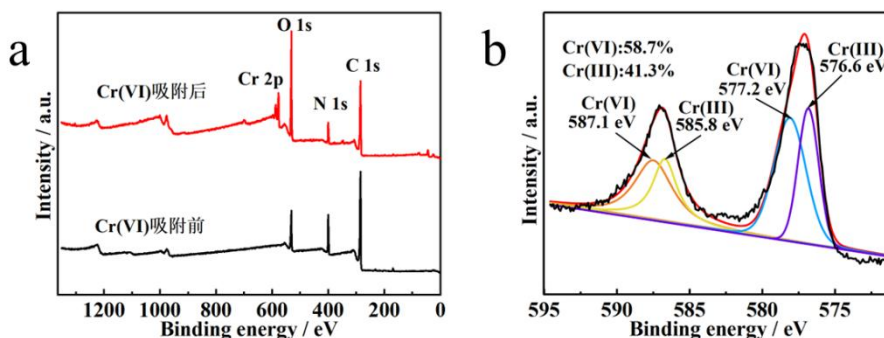


图 2-10 PAN/PPy 复合纤维膜吸附 Cr(VI)前后的 XPS 光谱(a)和 Cr 2p 精细谱(b)

Fig. 2-10 The XPS spectra before and after adsorption of Cr(VI)(a) and Cr 2p fine spectra (b) of PAN/PPy composite fiber membrane

2.3.10 PAN/PPy 复合纤维膜的重复使用性能

吸附剂的可重复使用性能同样是评价吸附剂的重要指标。探究了 PAN/PPy 复合纤维膜对 Cr(VI)的重复使用次数与 Cr(VI)吸附性能的关系,如图 2-11 所示,重复使用五次后对 Cr(VI)吸附性能仍能达到首次使用效果的 60%以上。

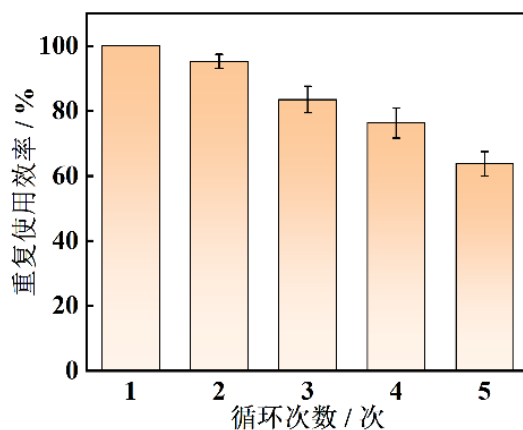


图 2-11 PAN/PPy 复合纤维膜的重复使用性能

Fig. 2-11 The reusable performance of PAN/PPy composite fibers membrane

2.4 本章小结

本文采用静电纺丝和原位氧化的方法制备PAN/PPy复合纤维膜，用于吸附和还原废水中的Cr(VI)，并对其测试了不同影响因素(温度、酸碱性、Cr(VI)浓度和接触时间)与吸附性能的关系，并通过吸附实验数据对其吸附行为进行分析，得到以下主要结论。

(1) 采用静电纺丝与原位氧化的方法制备了PAN/PPy复合纤维膜，并对其进行了微观形貌、晶体和化学结构表征测试，这些分析均表明PPy被成功负载在PAN纤维膜上。

(2) PAN/PPy复合纤维膜的力学性能良好(断裂强力为4.3 MPa、断裂伸长率为41.8%)且亲水性能得到极大改善(水接触角为40.4°)，PAN/PPy复合纤维膜对Cr(VI)的最佳吸附结果条件为pH=2、T=318 K、Cr(VI)浓度为100 mg/L，最佳吸附性能可达91.3 mg/g，重复使用5次仍能达到首次使用效果的60%以上。

(3) 对PAN/PPy复合纤维膜对Cr(VI)的吸附行为进行了研究，吸附等温线符合Langmuir吸附等温模型，表明Cr(VI)与PAN/PPy复合纤维膜单分子层吸附均匀结合，PAN/PPy复合纤维膜对Cr(VI)的吸附是非自发的吸热反应，吸附动力学符合拟二级动力学模型，表明PAN/PPy复合纤维膜对Cr(VI)的吸附属于化学吸附。

(4) PAN/PPy 复合纤维膜对 Cr(VI)具有一定的还原性(41.3%)。

第3章 PAN/COF 复合纤维膜的制备及其吸附性能研究

3.1 引言

聚吡咯由于自身结构问题，吸附性能有限，且结合牢度也有一定的不足。COF 材料因具有高比表面积、可调孔径结构和丰富的表面官能团，近年来在吸附领域展现出巨大潜力^[68]。但其力学性能差、难以规模化制备的缺陷限制了其应用。若将 COF 的高效吸附特性与 PAN 纤维的成型能力相结合，构建新型复合纤维膜材料，有望突破单一材料的性能瓶颈。通过 COF 的环境稳定性以及 PAN 的化学稳定性，有望提升复合纤维膜材料的吸附性能、可重复使用性能及环境稳定性。

本章以 PAN 为基体，通过静电纺丝技术将 COF 结合单体与 PAN 混纺得到前驱体，再结合原位生长法，将多孔 COF 材料生长在纤维表面，制备具有分级多孔结构的 PAN/COF 复合纤维膜。解决 PAN 纤维膜的吸附性能不足，以及在 PAN/PPy 复合纤维膜中的稳定性不足等问题，通过调控 COF 的负载量，探究最佳比例，并通过 SEM、XRD 和 FTIR 对 PAN/COF 复合纤维膜的微观形貌、晶体结构和化学结构进行分析，并通过水接触角和拉伸试验对 PAN/COF 复合纤维膜分析亲水性和力学性能，系统研究不同影响因素（温度、酸碱性和初始浓度）对 PAN/COF 复合纤维膜 Cr(VI)的吸附性能，通过吸附动力学、等温模型和热力学模型评价 PAN/COF 复合纤维膜的吸附行为，XPS 分析 Cr(VI)还原性能，并评价了 PAN/COF 复合纤维膜的循环再生性能。

3.2 实验

3.2.1 实验药品及仪器

本章所使用的主要实验药品和实验仪器如表 3-1 和 3-2 所示。

表 3-1 实验药品

Tab. 3-1 Experimental chemicals

药品名称	化学式	生产厂家
聚丙烯腈(15000 Mw)	$(C_3H_3N)_n$	麦克林化学试剂有限公司
1,4-苯二胺	$C_6H_6N_2$	麦克林化学试剂有限公司
1,3,5-三醛基间苯三酚	$C_9H_6O_6$	麦克林化学试剂有限公司
盐酸	HCl	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠	NaOH	麦克林化学试剂有限公司
N,N-二甲基甲酰胺	C_3H_7NO	麦克林化学试剂有限公司

续表 3-1

药品名称	化学式	生产厂家
无水乙醇	C_2H_5OH	麦克林化学试剂有限公司
去离子水	H_2O	实验室自制

未经特别说明，本文所使用的药品均为分析纯

表 3-2 实验仪器

Tab. 3-2 Experimental instruments

仪器	型号	生产厂家
紫外-可见分光光度计	UV mini-1285	岛津仪器
磁力搅拌器	DF-101S	芜湖标科仪器有限公司
分析天平	BSA124S	芜湖科标仪器设备有限公司
恒温摇床	SPH-200B	芜湖科标仪器设备有限公司
pH 计	雷磁 PHS-3C	上海仪电科学仪器股份有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
X 射线衍射仪	SmartLab SE	日本理学
傅里叶红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津公司
水接触角	SDC-200S	东莞市晟鼎精密仪器有限公司
小型拉伸试验机	PT-1198GTD-C	宝大仪器

3.2.2 PAN/COF 复合纤维膜的制备

首先配置 11 wt% 的 PAN 纺丝液，方法同节 2.2.2。随后分别加入 1 mmol，2 mmol，3 mmol 和 4 mmol 的 1,4-苯二胺(Pa)配成 PAN/Pa-1，PAN/Pa-2，PAN/Pa-3，PAN/Pa-4 纺丝液。其余纺丝条件同节 2.2.2，分别得到 PAN/Pa-1，PAN/Pa-2，PAN/Pa-3，PAN/Pa-4 纤维膜。将所制备的纤维膜剪取相同质量分别浸渍在溶解三醛基间苯三酚（Tp）的无水乙醇中浸渍 30 min 后取出用去离子水清洗得到 PAN/COF-1，PAN/COF-2，PAN/COF-3 和 PAN/COF-4 复合纤维膜，如图 3-1 为 PAN/COF 复合纤维膜的制备流程图。

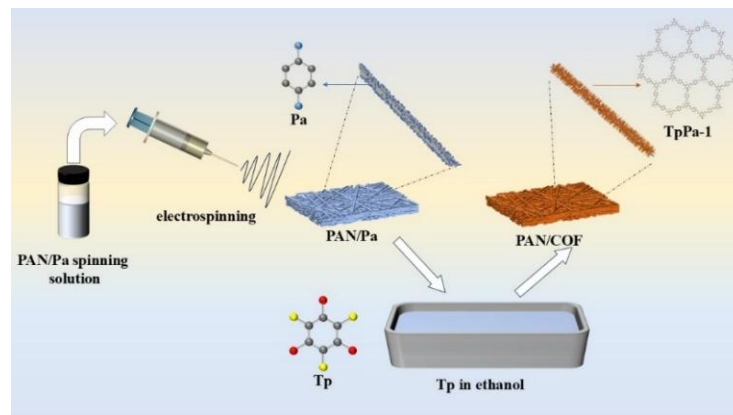


图 3-1 PAN/COF 复合纤维膜的制备流程图

Fig. 3-1 The preparation process diagram of PAN/COF composite fibers membrane

3.2.3 PAN/COF 复合纤维膜的微观形貌表征

将待测 PAN/Pa-n 和 PAN/COF-n 复合纤维膜用导电胶与扫描电子显微镜 (SEM) 样品台粘结, 置于喷金仪中在真空条件下对其喷金处理, 增强样品导电性以便采用 SEM 观察纤维膜的微观形貌。

3.2.4 PAN/COF 复合纤维膜的晶体结构分析

采用 X 射线衍射仪分析不同纤维膜的晶体结构, 将适量 COF 粉末在样品台凹槽中均匀铺平, 剪取合适大小的 PAN 纤维膜、PAN/Pa 和 PAN/COF 复合纤维膜固定在样品台上, 分别测试小角度和广角 XRD 以分析其晶体结构。小角度参数设置为扫描速度设置 $4^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $2^\circ-10^\circ$ 。大角度参数设置为扫描速度设置 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $10^\circ-50^\circ$ 。

3.2.5 PAN/COF 复合纤维膜的化学结构分析

PAN 纤维膜、PAN/Pa 和 PAN/COF 复合纤维膜以及吸附 Cr(VI) 后的 PAN/COF 复合纤维膜的化学结构采用傅里叶红外光谱分析, 将待测纤维膜剪碎与溴化钾以 1:100 的比例混合压片, 扫描范围 $500\text{ cm}^{-1}-4000\text{ cm}^{-1}$ 。

3.2.6 PAN/COF 复合纤维膜的力学性能及亲水性能测试

拉伸试验机和水接触角测量仪分别被用来测试 PAN/Pa-n 和 PAN/COF-n 复合纤维膜的力学性能和亲水性能。在拉伸试验中剪取 $10\text{ mm}\times 30\text{ mm}$ 的 PAN/Pa-n 和 PAN/COF-n 复合纤维膜进行测试, 夹持距离设置为 20 mm , 拉伸速度为 $20\text{ mm}/\text{min}$ 。亲水性能测试剪取 3 块 $5\text{ mm}\times 20\text{ mm}$ 大小的不同纤维膜用双面胶固定在载玻片上, 滴液量设置为 $2\text{ }\mu\text{L}$ 。

3.2.7 PAN/COF 复合纤维膜的吸附性能

剪取质量相同(20 mg)的聚丙烯腈/COF 复合纤维膜, 分别浸入不同浓度($50-250\text{ mg}/\text{L}$)、不同酸碱度($\text{pH}=1-6$)、不同温度($298\text{ K}-318\text{ K}$) 的 Cr(VI) 溶液中, 在恒温摇床中以 $120\text{ r}/\text{min}$ 的速率震荡 24 h 后取出, 测试吸附后的溶液中残留 Cr(VI) 的含量测定纤维膜的吸附性能, 同一条件测试三组平行实验, 求平均值减小误差。测定吸附量的计算公式同节 2.2.8 中的公式(2-1)。

3.2.8 PAN/COF 复合纤维膜的吸附等温线分析

同节 2.2.9, 仅将其中的 PAN/PPy 纤维膜更换为 PAN/COF-3 复合纤维膜。

3.2.9 PAN/COF 复合纤维膜的吸附热力学分析

同节 2.2.10, 仅将其中的 PAN/PPy 纤维膜更换为 PAN/COF-3 复合纤维膜。

3.2.10 PAN/COF 复合纤维膜的吸附动力学分析

同节 2.2.11, 仅将其中的 PAN/PPy 纤维膜更换为 PAN/COF-3 复合纤维膜。

3.2.11 PAN/COF 复合纤维膜的 Cr(VI) 还原能力分析

同节 2.2.12, 仅将其中的 PAN/PPy 纤维膜更换为 PAN/COF-3 复合纤维膜。

3.2.12 PAN/COF 复合纤维膜的可重复使用性能

同节 2.2.13, 仅将其中的 PAN/PPy 纤维膜更换为 PAN/COF-3 复合纤维膜。

3.3 结果与讨论

3.3.1 PAN/COF 复合纤维膜的微观形貌

图 3-2 显示了掺杂了不同摩尔质量 Pa 的 PAN/Pa 复合纤维膜的扫描电子显微镜图像，可以观察到 Pa 的掺杂没有使纺丝产生纺锤体，且每一种 PAN/Pa 纤维直径也都较为均匀，但掺杂量不同导致了纤维直径的变化，纤维直径随掺杂量的增加分布范围越大。

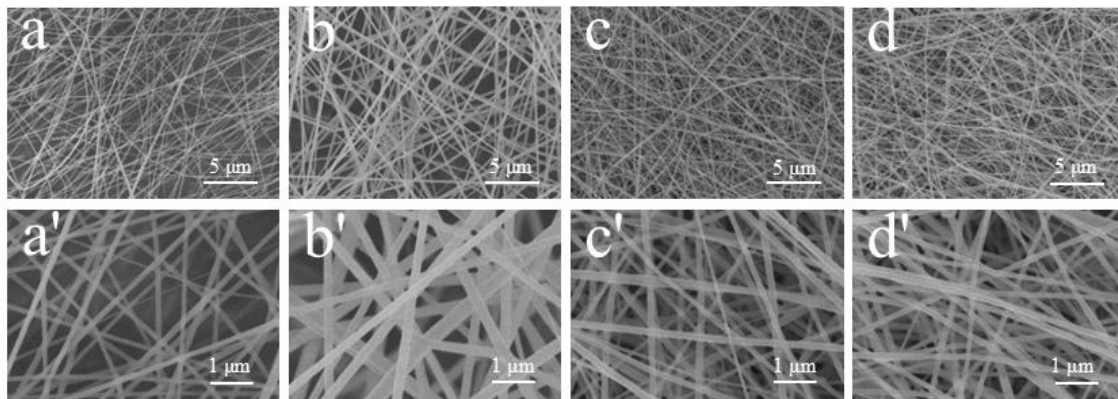


图 3-2 PAN/Pa-n 复合纤维膜的 SEM 图像 n=1(a, a'), n=2(b, b'), n=3(c, c'), n=4(d, d')

Fig. 3-2 The SEM images of PAN/Pa-n composite fiber membranes n=1 (a, a'), n=2 (b, b'), n=3, n=4 (d, d')

图 3-3 是将掺杂不同摩尔质量的 PAN/Pa 复合纤维膜浸渍再溶解了 Tp 的无水乙醇中原位生长 COF 的扫描电子显微镜图像，可以显著观察到在 Pa 的掺杂量为 1-3 mmol 时，纤维上原位生长 COF 的量逐渐增加，在掺杂量为 3 mmol 时 COF 的量最多，但在掺杂量为 4 mmol 时，纤维上原位生长的 COF 量不增反降，可能是 Pa 的掺杂量过高导致纤维中的 Pa 在未生长成 COF 时就已溶解在乙醇中，再与 Tp 反应生成 COF，但并未在纤维上，纤维上少量的 COF 是溶液中 COF 的附着导致。

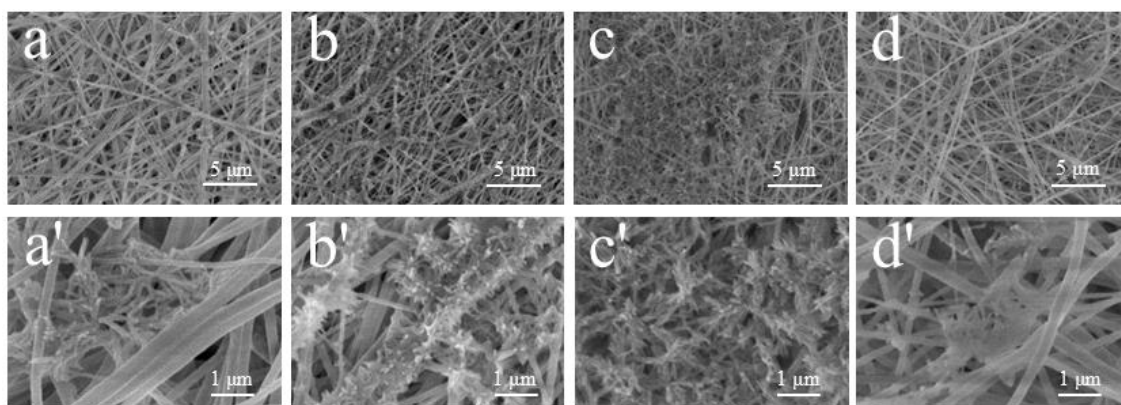


图 3-3 PAN/COF-n 复合纤维膜的 SEM 图像 n=1(a, a'), n=2(b, b'), n=3(c, c'), n=4(d, d')

Fig. 3-3 The SEM images of PAN/COF-n composite fiber membranes n=1 (a, a'), n=2 (b, b'), n=3, n=4 (d, d')

3.3.2 PAN/COF 复合纤维膜的晶体结构分析

对 COF 和 PAN 纤维膜，PAN/Pa 和 PAN/COF 复合纤维膜分别进行了小角度和广角的 XRD 测试，如图 3-4 所示。在图中观察到 $2\theta=4.7^\circ$ 、 8.3° 、 9.6° 和 12.7° 分别显示出特征

峰, 分别对应于 TpPa-1 COF 的(100)晶面、(110)晶面、(200)晶面和(210)晶面的平面反射^[69], 而 $2\theta=26.6^\circ$ 的较宽衍射峰则归因于 TpPa-1 COF 的(001)晶面衍射, 反映了 COF 层之间的 $\pi-\pi$ 堆叠^[70]。而 PAN 纤维膜、PAN/Pa 和 PAN/COF 复合纤维膜均只表现出在 $2\theta=17^\circ$ 处左右的宽峰, 这可能由于 COF 在整体的复合纤维膜中所占的比例较少导致。

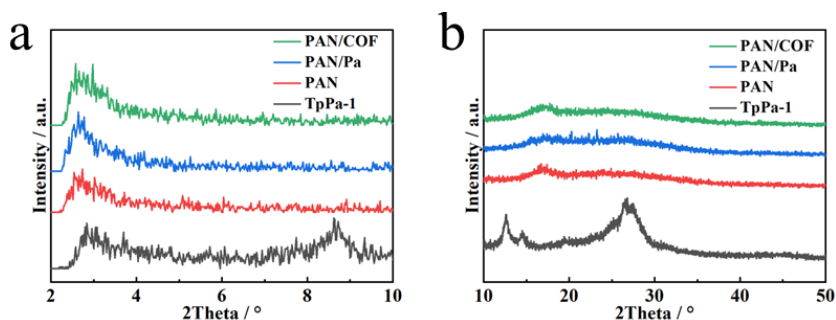


图 3-4 小角度(a)和广角(b)XRD 图谱

Fig. 3-4 XRD patterns of small angle (a) and wide angle (b)

3.3.3 PAN/COF 复合纤维膜的化学结构分析

如图 3-5 为 PAN 纤维膜, PAN/Pa、PAN/COF 复合纤维膜吸附 Cr(VI)前后的红外光谱图, 首先可以明显观察到 2243 cm^{-1} 处的峰, 对应聚丙烯腈中的氰基^[58]。在 PAN/Pa 复合纤维膜的红外光谱中 1620 cm^{-1} 处出现峰, 对应 C=O, 这是由于氨基在空气中被氧化成醌结构, 含有羰基^[71]。 1520 cm^{-1} 对应芳香胺中的 $-\text{NH}_2$ 弯曲振动、 1620 cm^{-1} 特征峰为 COF 在缩合后未完全反应的醛基和部分氢键化的 C=O 振动、 1255 cm^{-1} 对应 C-N 的振动和 $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ 的峰为 N-H 的振动^[72,73], 表明 PAN/COF 复合纤维膜的成功合成。在吸附 Cr(VI)后 835 cm^{-1} 和 $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ 范围内的峰减弱甚至消失, 835 cm^{-1} 处的峰对应氨基的变形振动和氢键作用, 可表明氨基在 PAN/COF 复合纤维膜对 Cr(VI)吸附过程中具有重要作用^[74]。

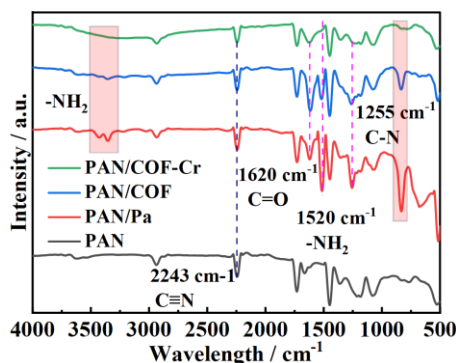


图 3-5 不同纤维膜的红外光谱图

Fig. 3-5 The FTIR spectrum of different fiber membranes

3.3.4 PAN/COF 复合纤维膜的力学性能和亲水性能分析

图 3-6(a)和(b)分别为 PAN/Pa-n 和 PAN/COF-n 的应力应变曲线, Pa 的掺杂量导致了 PAN/Pa 和 PAN/COF 复合纤维膜力学性能的差异, 图 3-6(a)中 PAN/Pa-1 和 PAN/Pa-3 的

力学性能较 PAN/Pa-2 和 PAN/Pa-4 强, 可能原因是少量的 Pa 可连接 PAN 链达到更强的断裂强力, 继续增加 Pa 的掺杂量导致 Pa 占据主导, 断裂强力下降, 这表现在 PAN/Pa-2 和 PAN/Pa-4 纤维膜上。PAN/Pa-3 纤维膜的断裂强力较 PAN/Pa-1 未衰减较多, 且断裂伸长率几乎增加了一倍。造成这一现象的原因可能是 PAN/Pa-3 形成了稳定的化学结构, Pa 保护 PAN 分子链, 导致其优良的力学性能。图 3-6(b)中与图 3-6(a)有着相似的结果, 不同的是 COF 的原位生长造成了断裂强力和断裂伸长率的大幅度降低, 但 PAN/COF-3 仍保持着较好的力学性能, 与 SEM 图像一致表明 PAN/COF-3 结构最佳。图 3-6(c)为 PAN/Pa-n 和 PAN/COF-n 的杨氏模量图, 可以观察到 n=1 和 3 时, COF 原位生长后复合纤维膜由柔性朝刚性转变, 仍保持着柔性。而 n=2 和 4 时, COF 原位生长后复合纤维膜的杨氏模量降低, 表明复合纤维膜的柔性程度加深。

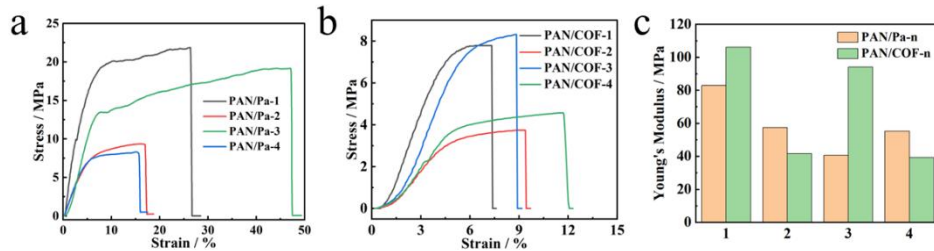


图 3-6 PAN/Pa-n 复合纤维膜(a)和 PAN/COF-n 复合纤维膜(b)的应力-应变曲线及杨氏模量(c)

Fig. 3-6 The Stress strain curves of PAN/Pa-n (a) and PAN/COF-n (b) composite fiber membrane and Young's modulus (c)

图 3-7 为 PAN/Pa-n 和 PAN/COF-n 复合纤维膜的实际水接触角图片, 从图 3-7(a-d)中可以观察到随着 Pa 掺杂量的增加, PAN/Pa 复合纤维膜的亲水性能得到提高, 但在 n=1 和 2 时复合纤维膜仍保持着拒水性, 这可能是 Pa 多数分布在 PAN 纤维的内部, 更多的氰基暴露在纤维表面, 导致了复合纤维膜的疏水性。图 3-7(e-h)中显示随着 COF 的原位生长, 相较于先前的 PAN/Pa 复合纤维膜, 亲水性得到了提升, 且随着 COF 的量的增加复合纤维膜的亲水性能也逐步提升, 这是由于 COF 逐渐包覆了纤维, 而 COF 具有大量的亲水性基团^[75], 随着 COF 量的增加, 亲水性能自然而然的也渐渐提升。

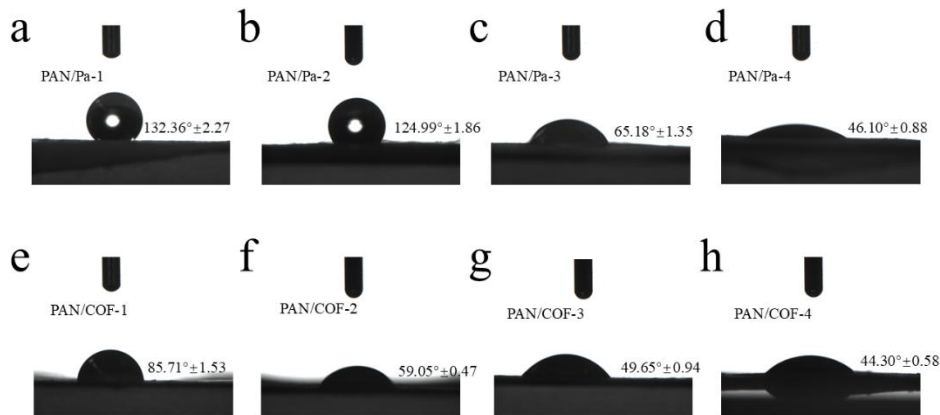


图 3-7 PAN/Pa-n 复合纤维膜(a-d)和 PAN/COF-n 复合纤维膜(e-h)的实际水接触角图片

Fig. 3-7 The water contact angle images of PAN/Pa-n (a-d) and PAN/COF-n (e-h) composite fibers membrane

3.3.5 不同影响因素对 PAN/COF 复合纤维膜的吸附性能影响

图 3-8(a)是温度对不同 PAN/COF 复合纤维膜的吸附性能影响柱状图, 图中显示 PAN/COF-3 复合纤维膜在不同温度下均保持最高的吸附性能, PAN/COF-1, PAN/COF-2 和 PAN/COF-4 复合纤维膜的吸附性能接近, 原因是 PAN/COF-3 复合纤维膜的 COF 生长状态最佳, 其他 PAN/COF 纤维膜的 COF 生长不完全或脱落导致, 这与图 3-3 不同 PAN/COF 复合纤维膜的 SEM 图像吻合, 后续 Cr(VI)吸附实验及拟合均是以 PAN/COF-3 复合纤维膜作为研究对象进行的。图 3-8(b)为吸附环境 pH 对 PAN/COF-3 复合纤维膜的吸附性能影响, pH 为 1 时吸附性能最佳, 随着 pH 的增加吸附性能逐渐减小但在 pH=3 时吸附能力骤降至最低, 随后随着 pH 进一步升高又略有恢复但整体呈下降趋势。这一反常现象可归因于以下多因素协同作用机制: COF 的氨基和亚氨基官能团在强酸性条件下高度质子化^[76], 表面带大量正电荷, 且 Cr(VI)在强酸环境下以高电荷密度的 HCrO_4^- 存在, 产生强静电吸引, 吸附效率更高。pH 为 3 时可能达到材料表面去质子化阈值, 表面正电荷密度显著降低, 接近等电点, 导致吸附性能大幅减弱。当 $\text{pH} > 3$ 时, 材料表面逐渐去质子化, 可能携带微弱负电荷, 静电排斥 Cr(VI)阴离子 (如 CrO_4^{2-}), 但部分去质子化的酚羟基、氨基可提供孤对电子^[77], 通过配位作用吸附 Cr(VI), 导致吸附量略有回升。图 3-8(c)展示了 Cr(VI)初始浓度对 PAN/COF-3 复合纤维膜的吸附性能影响, 随着 Cr(VI)初始浓度的增加, 吸附性能逐步增加, 在高浓度时逐步趋于平稳, 但仍有上升的趋势。

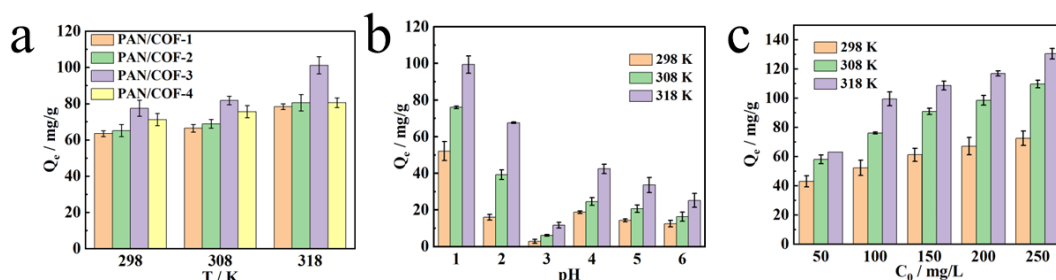


图 3-8 温度对不同 PAN/COF-n 复合纤维膜的吸附性能影响(a), pH(b)和 Cr(VI)初始浓度(c)对 PAN/COF-3 复合纤维膜的吸附性能影响

Fig. 3-8 Effects of temperature on the adsorption performance of different PAN/COF-n composite fibers membrane (a), pH (b) and initial Cr(VI) concentration (c) on the adsorption performance of PAN/COF-3 composite fibers membrane

3.3.6 PAN /COF 复合纤维膜的吸附等温线分析

吸附等温线显示了平衡吸附量(Q_e)与 Cr(VI)吸附平衡浓度(C_e)之间的联系, 这为 PAN/COF-3 复合纤维膜对 Cr(VI)吸附过程提供了至关重要的见解。图 4-9(a-c)显示了 PAN/COF-3 复合纤维膜在初始浓度(50–250 mg/g)、固定质量(20 mg)、pH=1、吸附时间(1440 min)和不同温度(298 K–318 K)条件下对 Cr(VI)的吸附能力与吸附平衡浓度(C_e)之间的关系即吸附等温线。可以观察到 PAN/COF-3 复合纤维膜在不同温度下对 Cr(VI)的平衡吸附容量随着平衡浓度的增加而增加, 且仍有上升趋势。Cr(VI)的吸附容量范围在 42.94–72.42

mg/g (298K)、57.96–109.54 mg/g (308K)和 61.43–120.97 mg/g (318K)，从非线性吸附等温线拟合来看，PAN/COF-3 复合纤维膜对 Cr(VI)吸附过程与 Freundlich 吸附等温线模型更吻合。Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型的线性拟合方程如图 4-9(d)和(e)所示，与线性 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线模型均有较高的拟合度，表 3-3 显示了从线性和非线性吸附等温模型中得出的参数值。可能原因是 PAN/COF-3 复合纤维膜中的 COF 引入多孔结构及多种官能团（如氰基、芳香环），导致吸附位点能量分布不均^[78]。而 Langmuir 模型假设单层均匀吸附，在非线形拟合中无法充分描述异质性表面的吸附行为，因此 PAN/COF-3 复合纤维膜对 Cr(VI)的吸附是非均匀表面的多层吸附。

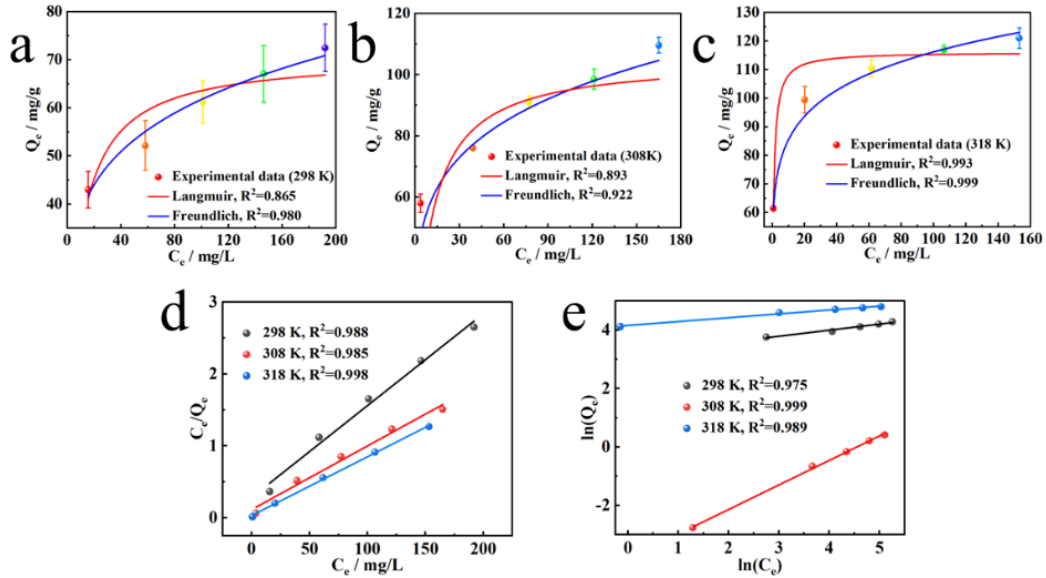


图 3-9 PAN/COF-3 复合纤维膜在 298 K(a)，308 K(b)，318 K(c)非线性吸附等温线拟合，Langmuir(d)和 Freundlich(e)线性吸附等温线拟合

Fig. 3-9 Nonlinear adsorption isotherm fitting of PAN/COF-3 composite fiber membrane at 298 K (a), 308 K (b), 318 K (c), Langmuir (d) and Freundlich (e) linear adsorption isotherm fitting

表 3-3 吸附等温线拟合参数

Tab. 3-3 Adsorption isotherm parameters

Adsorption isothermal model	Langmuir	Freundlich
298 K	$Q_m=70.76 \text{ mg/g}$	$k_f=23.59 \text{ mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$
	$k_3=0.0452 \text{ L/mg}$	$n=0.2081$
	$R^2=0.988$	$R^2=0.975$
308 K	$Q_m=105.07 \text{ mg/g}$	$k_f=0.0218 \text{ mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$
	$k_3=0.0778 \text{ L/mg}$	$n=0.8398$
	$R^2=0.985$	$R^2=0.999$
318 K	$Q_m=116.11 \text{ mg/g}$	$k_f=63.85 \text{ mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$
	$k_3=0.2674 \text{ L/mg}$	$n=0.1317$
	$R^2=0.998$	$R^2=0.989$

3.3.7 PAN /COF 复合纤维膜的吸附热力学分析

图 3-10(a)为 $1/Q_e$ 与 $1/Q_e$ 的关系, 根据不同吸附环境温度下的 K_L 数据, 建立了 Van't-Hoff 方程 $\ln(K_L)=-8984.45/T+24.92$, 如图 3-10(b)所示, 并计算了 PAN/COF 复合纤维膜的相关热力学参数, 如表 3-4 所示。 ΔG 的计算值随温度的升高而降低, 且均为正值, 表明 PAN/COF 复合纤维膜对 Cr(VI)的吸附过程是一个自发的热力学过程, 在较高温度下吸附效果较好。 ΔH 为正, K_L 随温度升高而增加, 表明 PAN/COF 复合纤维膜对 Cr(VI)的吸附是吸热的。 ΔS 为正, 表明固体体系在吸附过程中无序增加, PAN/COF 复合纤维膜对 Cr(VI)的吸附是一种自发吸热反应。

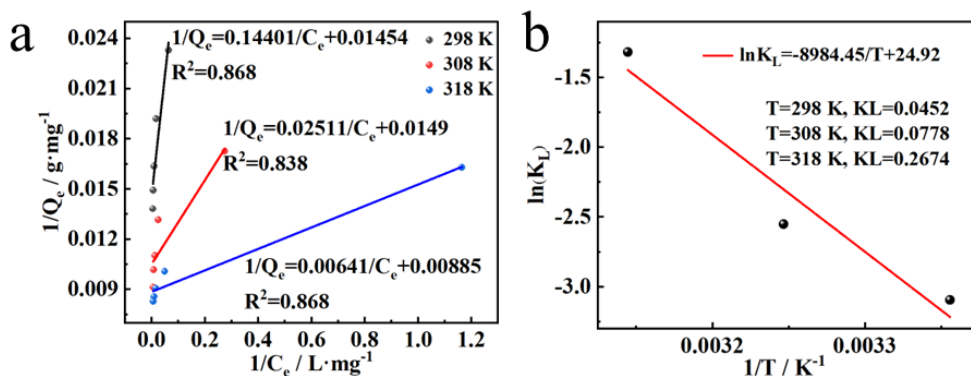


图 3-10 温度与 Langmuir 反应速率常数的关系(a)和热力学模拟(b)

Fig. 3-10 The effect of temperature on Langmuir reaction rate constant (a), thermodynamic simulation (b)

表 3-4 吸附热力学参数

Table 3-4 Adsorption thermodynamic parameters

T (K)	$1/K_L Q_m$ (g/L)	$1/Q_m$ (g/mg)	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/(mol·K))
298 K	0.2826	0.0128	70.76	0.0452	7672.19363		
308 K	0.1137	0.0089	105.07	0.0778	6539.069623	70347.39	209.25
318 K	0.0306	0.0082	116.11	0.2674	3487.266207		

3.3.8 PAN /COF 复合纤维膜的吸附动力学分析

研究了在不同吸附时间(10-1440 min)、固定初始浓度(100 mg/L)、温度(298 K)和 pH=1 时, Cr(VI)在 PAN/COF-3 复合纤维膜上的吸附动力学。PAN/COF-3 复合纤维膜的吸附时间与吸附容量之间的关系如图 3-11(a)所示。Cr(VI)的吸附速率在初始阶段的 480 min 内迅速增加, 在 1440 min 基本达到平衡。物理吸附和化学吸附过程分别拟一级和拟二级动力学模型定义。图 3-11(b)和(c)展示了拟一级和拟二级吸附动力学模型的线性拟合。表 3-5 总结了通过拟合动力学模型获得的计算吸附参数和统计指标。相比之下, 拟二级模型的 R^2 值高于拟一级模型。此外, 与拟一级模型相比, 拟二级模型计算的吸附容量(54.55 mg/g)与实验吸附容量(54.53 mg/g)更一致。结果表明, PAN/COF-3 复合纤维膜对 Cr(VI)的吸附可以用拟二级动力学模型很好地描述, 表明化学吸附在吸附过程中起着重要作用。Cr(VI)的优

异吸附能力被认为主要是由于静电吸附和螯合反应等化学相互作用。

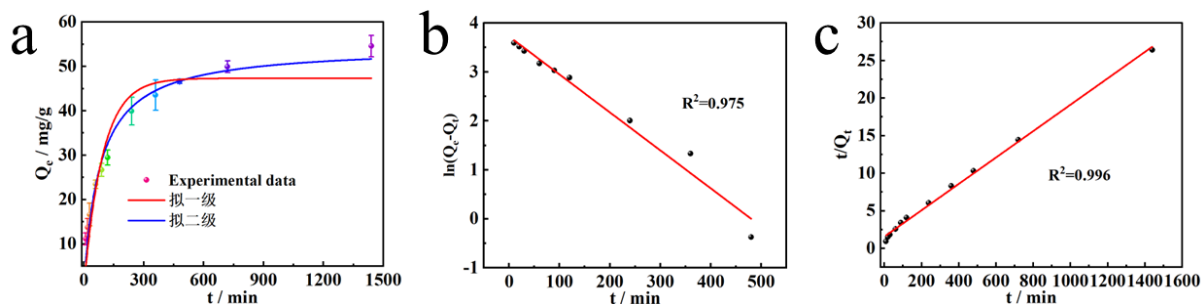


图 3-11 非线性吸附动力学拟合(a), 拟一级(b)和拟二级(c)线性吸附动力学

Fig. 3-11 Nonlinear adsorption kinetics fitting (a), pseudo first order (b), and pseudo second order (c) linear adsorption kinetics

表 3-5 吸附动力学模型参数

Tab. 3-5 Adsorption kinetic model parameters

拟一级	拟二级
$Q_e=47.30 \text{ mg/g}$	$Q_e=54.55 \text{ mg/g}$
$k_1=0.00775 \text{ min}^{-1}$	$k_2=0.01756 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$
$R^2=0.959$	$R^2=0.996$

3.3.9 PAN /COF 复合纤维膜的 Cr(VI)还原性能分析

对吸附 Cr(VI)前后的 PAN/COF 复合纤维膜进行 XPS 分析, 如图 3-12 所示, 在 XPS 总谱中发现 Cr 2p 的峰极其不明显, 查阅相关资料得知 XPS 仅对材料表面进行测试, Cr 2p 特征峰不明显可能由于 Cr(VI)被吸附在 COF 内部^[79], XPS 只测试到了很小一部分的 Cr 元素, 并且 N 1s 的峰吸附 Cr(VI)后相对减弱, 含氮官能团在吸附过程中起重要作用。对 Cr 2p 精细谱分峰拟合, Cr 2p 的峰分别可解卷积为 4 个特征峰, 分别为代表 Cr(VI)(位于 587.1 eV 和 577.2 eV)和 Cr(III)(位于 585.8 eV 和 576.6 eV)的特征峰^[80], 表明 Cr(VI)有部分被吸附在 PAN/COF 复合纤维膜上, 且有部分被还原为 Cr(III), 对解卷积的峰进行面积计算发现, 其中有 46.7%的 Cr(VI)被还原成 Cr(III), 具有较好的 Cr(VI)还原性能。

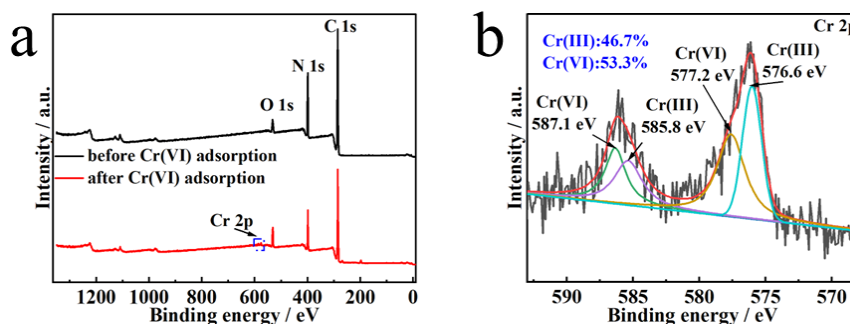


图 3-12 PAN/COF 复合纤维膜吸附 Cr(VI)前后的 XPS 总谱(a)和 Cr 2p 精细谱(b)

Fig. 3-12 The XPS spectra(a) and Cr 2p fine spectra(b) of PAN/COF composite fiber membrane before and after adsorption of Cr(VI)

3.3.10 PAN /COF 复合纤维膜的可重复使用性能

对 PAN/COF-3 复合纤维膜进行了 7 次吸附解吸循环实验, 结果如图 3-13 所示。吸附解吸 7 次后吸附效率仍可达到首次使用效果的 80%左右, 这表明 PAN/COF-3 复合纤维膜具有优异的可重复使用性能。

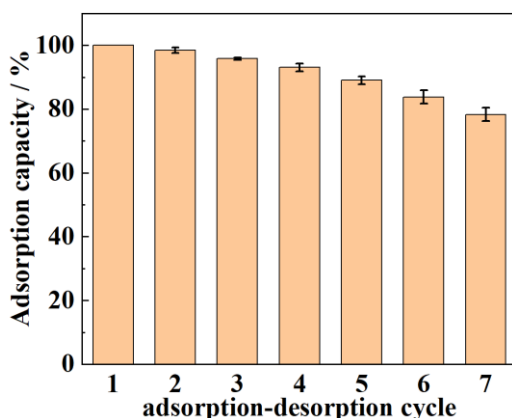


图 3-13 PAN/COF-3 复合纤维膜吸附的可重复使用性能

Fig. 3-13 The reusable performance of PAN/COF-3 composite fiber membrane adsorption

3.4 本章小结

COF具有优异的吸附性能和物理化学稳定性, 但力学性能差且难工业化应用。本章采用静电纺丝和原位生长的方法将COF通过构筑单体原位生长固定于聚丙烯腈纤维膜上制备 PAN/COF复合纤维膜, 用于吸附和还原废水中的Cr(VI), 通过力学性能测试和水接触角测试了PAN/COF复合纤维膜的力学性能和亲水性能, 并分析了不同影响因素(温度、pH、Cr(VI)浓度和时间)与吸附性能的关系, 通过吸附实验数据对其吸附行为进行分析, 并评价其Cr(VI)还原性及可重复使用性能。

(1) 采用静电纺丝与氧化生长相结合的方法制备了PAN/COF复合纤维膜, 并对其进行了微观形貌、晶体和化学结构表征测试, 表明COF被成功负载在PAN纤维膜上。

(2) PAN/COF复合纤维膜力学性能保持良好(断裂强力4.2 MPa、断裂伸长率11.8%)且亲水性能得到极大改善(水接触角49.56°)。PAN/COF-3复合纤维膜对Cr(VI)的最佳吸附结果条件为pH=2、T=318 K、Cr(VI)浓度为250 mg/L, 最佳吸附性能可达120.97 mg/g。

(3) 对PAN/COF-3复合纤维膜对Cr(VI)的吸附行为进行了研究, 吸附等温线符合Freundlich吸附等温模型, 由于COF的独特结构, Cr(VI)与PAN/COF-3复合纤维为不均匀的多分子层吸附, PAN/COF-3复合纤维膜对Cr(VI)的吸附是自发的吸热反应, 符合拟二级吸附动力学, 表明PAN/COF-3复合纤维膜对Cr(VI)的吸附属于化学吸附。

(4) PAN/COF-3 复合纤维膜对 Cr(VI)具有较为优异的还原性能(46.7%), 且在重复使用 7 个吸附-解吸循环后, 仍能保持首次使用效果 80%左右的吸附性能, 可重复使用性能优异。

第4章 AOPAN/PANI 复合纤维膜的制备及其吸附性能研究

4.1 引言

聚苯胺 (PANI) 是一种富含氨基酸的耐酸材料, 具有优异的导电性和良好的环境相容性^[81]。我们注意到, PANI 在较高温度和 $\text{pH}<3$ 时更有利于 Cr(VI) 的吸附^[82]。然而, PAN 纤维膜由于其氰基 ($\text{C}\equiv\text{N}$) 而表现出较差的亲水性, 研究表明 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的存在可能会阻碍聚苯胺分子链的有序排列^[83, 84]。酰胺肟 (AO) 修饰是一种常用的修饰氰化物基团的方法^[85]。酰胺肟基团具有氨基和羟基, 可以大大提高材料的亲水性, 并具有一定的金属离子吸附性能。并且氨基在酸性条件下有质子化的倾向, 与金属阴离子形成静电吸附^[86, 87]。此外, 偕胺肟基团也有一定的还原能力。因此, 通过 AO 改性 PAN 纤维膜可以提高其亲水性, 并增强 PANI 的负载牢度, 由于偕胺肟基团及 PANI 的多种氨基结构, 从而获得吸附性能更为优良的新型吸附剂。

在本章中, 我们通过静电纺丝、化学改性和界面聚合方法制备了 AOPAN/PANI 复合纤维膜, 使用 SEM、EDS、XRD、FTIR、BET、TG 和 XPS 对复合纤维膜进行了表征, 对其形貌、化学结构、比表面积、热稳定性等进行表征。通过批次吸附实验研究了 PANI 沉积时间、 pH 值、温度、 Cr(VI) 初始浓度以及共存阴阳离子对 AOPAN/PANI 复合纤维膜吸附性能的影响。进一步通过吸附等温线、吸附热力学和吸附动力学分析了吸附行为, 评价了 AOPAN/PANI 复合纤维膜的可重复使用性能, 并根据吸附 Cr(VI) 前后的 XPS 分析了 AOPAN/PANI 复合纤维膜对 Cr(VI) 可能的吸附机理。

4.2 实验

4.2.1 实验药品及仪器

本章所使用的主要实验药品及实验仪器如表 4-1 和 4-2 所示。

表 4-1 实验药品

Tab. 4-1 Experimental chemicals

药品名称	化学式	生产厂家
聚丙烯腈(15000 Mw)	$(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})_n$	麦克林化学试剂有限公司
苯胺	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	麦克林化学试剂有限公司
过硫酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	麦克林化学试剂有限公司
无水碳酸钠	Na_2CO_3	麦克林化学试剂有限公司

续表 4-1

药品名称	化学式	生产厂家
盐酸	HCl	国药集团化学试剂有限公司
N,N-二甲基甲酰胺	C ₃ H ₇ NO	麦克林化学试剂有限公司
无水乙醇	C ₂ H ₅ OH	麦克林化学试剂有限公司
去离子水	H ₂ O	实验室自制

未经特别说明，本文所使用的药品均为分析纯

表 4-2 实验仪器

Tab. 4-2 Experimental instruments

实验仪器	型号	生产厂家
紫外-可见分光光度计	UV mini-1285	岛津仪器
磁力搅拌器	DF-101S	芜湖标科仪器有限公司
分析天平	BSA124S	芜湖科标仪器设备有限公司
恒温摇床	SPH-200B	芜湖科标仪器设备有限公司
pH 计	雷磁 PHS-3C	上海仪电科学仪器股份有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
X 射线衍射仪	SmartLab SE	日本理学
傅里叶红外光谱仪	IRPrestige-21	日本岛津公司
水接触角	SDC-200S	东莞市晟鼎精密仪器有限公司
小型拉伸试验机	PT-1198GTD-C	东莞宝大仪器有限公司

4.2.2 AOPAN/PANI 复合纤维膜的制备

4.2.2.1 AOPAN 纤维膜的制备

PAN 纤维膜的制备同节 2.2.2。根据我们之前的研究^[88]，将制备的 PAN 纤维膜浸入 0.15 mol/L 的盐酸羟胺水溶液中，用 Na₂CO₃ 溶液将盐酸羟胺水溶液 pH 值调节至 7 后，在 65 °C 下反应 2 小时，随后将得到的偕胺肟改性聚丙烯腈(AOPAN)纤维膜用去离子水洗涤三次，在真空烘箱中在 40 °C 下干燥 12 小时。

4.2.2.2 AOPAN/PANI 复合纤维膜的制备

偕胺肟改性聚丙烯腈/聚苯胺复合纤维膜是在课题组先前的研究^[89]基础上稍作调整合成的，具体方法如下：将 20 uL 稀盐酸滴入过硫酸铵水溶液中制备水相溶液，将苯胺(ANI)溶解在二氯甲烷中制备油相溶液。将水相溶液沿杯壁缓慢引入油相溶液中，再将 40 mg AOPAN 纤维膜浸入上层水相溶液中，在恒温摇床中反应，温度 25 °C 振荡速率为 120 r/min，通过控制反应时间得到不同负载时间的 AOPAN/PANI-n 复合纤维膜，其中 n 代表反应时间。将反应不同时间的 AOPAN/PANI-n 复合纤维膜取出，依次用无水乙醇和去离子水洗涤，直至滤液无色，随后在 40 °C 下真空干燥 12 h，得到 AOPAN/PANI-n 复合纤维膜，制备流程图如图 4-1 所示。

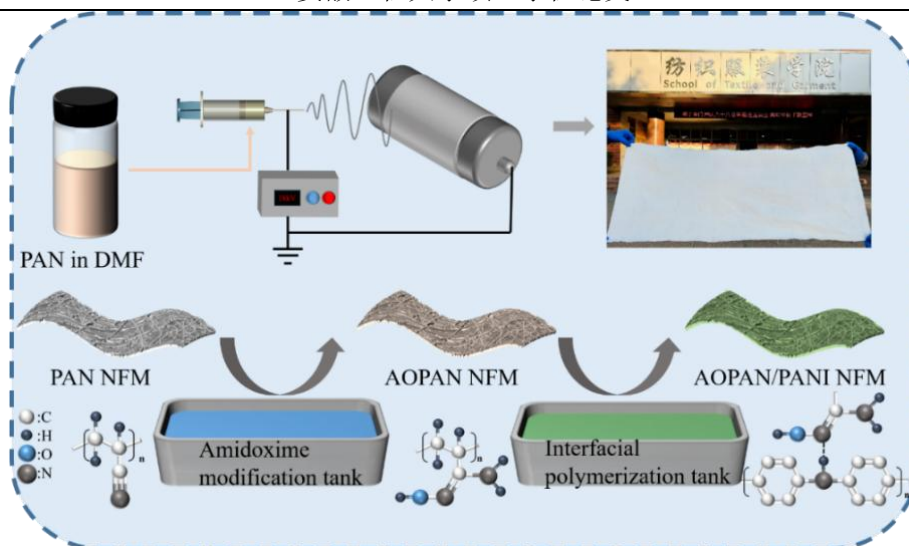


图 4-1 AOPAN/PANI 复合纤维膜的制备流程图

Fig. 4-1 The scheme of preparation process of AOPAN/PANI composite fiber membranes

4.2.3 AOPAN/PANI 复合纤维膜的微观形貌和 EDS 能谱表征

将待测 PAN 和 AOPAN 纤维膜以及 AOPAN/PANI-n 复合纤维膜用导电胶与扫描电子显微镜(SEM)样品台粘结, 置于喷金仪中在真空条件下对其喷金处理, 增强样品导电性以便采用 SEM 观察纤维膜的微观形貌, 并通过 EDS 能谱分析表面元素含量及分布。

4.2.4 AOPAN/PANI 复合纤维膜的晶体结构分析

采用 X 射线衍射仪分析不同纤维膜的晶体结构, 剪取合适大小的 PAN 和 AOPAN 纤维膜以及 AOPAN/PANI-n 复合纤维膜固定在样品台上, 扫描速度设置 $10^\circ/\text{min}$, 扫描范围为 $5^\circ-90^\circ$ 。

4.2.5 AOPAN/PANI 复合纤维膜的化学结构分析

PAN 和 AOPAN 纤维膜以及 AOPAN/PANI-n 复合纤维膜的化学结构采用傅里叶红外光谱分析, 将待测纤维膜剪碎与溴化钾以 1:100 的比例混合压片, 扫描范围 $500\text{ cm}^{-1}-4000\text{ cm}^{-1}$ 。

4.2.6 AOPAN/PANI 复合纤维膜的热重分析

称取一定质量的 AOPAN 纤维膜和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜, 通过计算在不同温度下的质量损失分析其热稳定性能, 温度范围设置在 $20-800^\circ\text{C}$, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

4.2.7 AOPAN/PANI 复合纤维膜的比表面积及孔径分析

称取一定质量的不同纤维膜, 通过比表面积及孔径分析仪分析不同纤维膜内部的微孔与介孔情况, 分析时气体环境为 N_2 , 脱气温度 110°C 。

4.2.8 AOPAN/PANI 复合纤维膜的 XPS 分析

取 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ AOPAN 纤维膜和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜进行 XPS 分析, 以 C 1s 结合能 284.8 eV 为标准碳峰对实验数据校准, 通过 Avantage 软件对所得数据进行寻峰和分峰拟合确定 C、N、O 元素的价态分布情况分析 AOPAN 纤维膜和 AOPAN/PANI-16 复

合纤维膜的化学组成。

4.2.9 AOPAN/PANI 复合纤维膜的力学性能及亲水性能测试

拉伸试验机和水接触角测量仪分别被用来测试 PAN 纤维膜、AOPAN 纤维膜和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的力学性能和亲水性能。在拉伸试验中剪取 10 mm*30 mm 的 PAN 纤维膜、AOPAN 纤维膜和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜进行测试, 夹持距离设置为 20 mm, 拉伸速度为 20 mm/min。亲水性能测试剪取 3 块 5 mm*20 mm 大小的不同纤维膜用双面胶固定在载玻片上, 滴液量设置为 2 μ L。

4.2.10 AOPAN/PANI 复合纤维膜的吸附性能测试

剪取质量相同(20 mg)的 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜, 分别浸入不同浓度(100–500 mg/L)、不同酸碱度(pH=2–8)、不同温度(298 K–318 K)的 Cr(VI)溶液中, 在恒温摇床中以 120 r/min 的速率震荡 24 h 后取出, 测试吸附后的溶液中残留 Cr(VI)的含量测定纤维膜的吸附性能, 同一条件测试三组平行实验, 求平均值减小误差。测定吸附量的计算公式同节 2.2.8 中的公式(2-1)。

4.2.11 AOPAN/PANI 复合纤维膜的吸附等温线分析

同节 2.2.9, 仅将其中的 PAN/PPy 纤维膜更换为 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜。

4.2.12 AOPAN/PANI 复合纤维膜的吸附热力学分析

同节 2.2.10, 仅将其中的 PAN/PPy 纤维膜更换为 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜。

4.2.13 AOPAN/PANI 复合纤维膜的吸附动力学分析

同节 2.2.11, 仅将其中的 PAN/PPy 纤维膜更换为 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜。

4.2.14 AOPAN/PANI 复合纤维膜的吸附动力学分析

同节 2.2.12, 仅将其中的 PAN/PPy 纤维膜更换为 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜。

4.2.15 AOPAN/PANI 复合纤维膜的共存离子影响

在 100 mg/L Cr(VI)溶液中加入一定量的 NaCl、CuCl₂ 和 FeCl₃, 分别得到含 0.1 mol/L Na⁺、Cu²⁺和 Fe³⁺的 100 mg/L Cr(VI)溶液。将溶液的 pH 值调节至 2 以模拟废水中其他金属离子对 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的 Cr(VI)吸附性能的影响。同时还评估了使用含有 NaCl、NaNO₃、Na₂SO₄ 和 Na₃PO₄ 的 100 mg/L Cr(VI)溶液来探索外来阴离子潜在影响。

4.2.16 AOPAN/PANI 复合纤维膜的 Cr(VI)还原性

同节 2.2.12, 仅将其中的 PAN/PPy 纤维膜更换为 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜。

4.3 结果与讨论

4.3.1 AOPAN/PANI 复合纤维膜的微观形貌及 EDS 能谱分析

图 4-2 显示了 PAN 纤维膜(a)、AOPAN 纤维膜(b)和吸附 Cr(VI)之前(c)和之后(d)AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的纤维形态。观察到 PAN 和 AOPAN 纤维的直径是均匀的。经偕胺肟改性后, 聚丙烯腈纤维的形状保持稳定, 但纤维表面变得粗糙。有趣的是, 聚苯胺通过界面聚合沉积后的 AOPAN 纤维表面具有类似于落雪般的均匀 PANI 颗粒, 在不同

的 PANI 沉积时间下, AOPAN 纤维的表面具有不同程度的粗糙, 在后续的吸附实验中表明在 16 h 的沉积时间下形貌和吸附性能最佳, 但也可以观察到较大的 PANI 微球粘附在纤维上。AOPAN/PANI-16 复合纤维膜在 Cr(VI) 吸附后变得光滑, 同时部分 PANI 微球从纤维中脱落, 这可以通过 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜在 Cr(VI) 吸附后的干燥来解释。此外, AOPAN/PANI-16 复合纤维膜在吸附 Cr(VI) 前后的 EDS 能谱如图 4-2(e-f) 表明, Cr 元素存在于复合纤维膜上。此外, C 和 O 信号可归因于 AOPAN 中的碳链和偕胺肟基团。S、Au 和 Cl 信号分别归因于聚苯胺界面聚合过程中残留的过硫酸铵、SEM 测试前的喷金处理以及使用盐酸调节 Cr(VI) 溶液的酸度, 图 4-2(g-j) 显示了 EDS mapping 元素插图, 各元素在其中均匀分布。在图 4-3 中可以观察到具有不同 PANI 沉积时间的 AOPAN 纤维的微观形貌, 这表明沉积时间越短, AOPAN 的表面涂层越不完整, 或者沉积时间越长, 纤维表面粘附的聚苯胺球体越多、越大。

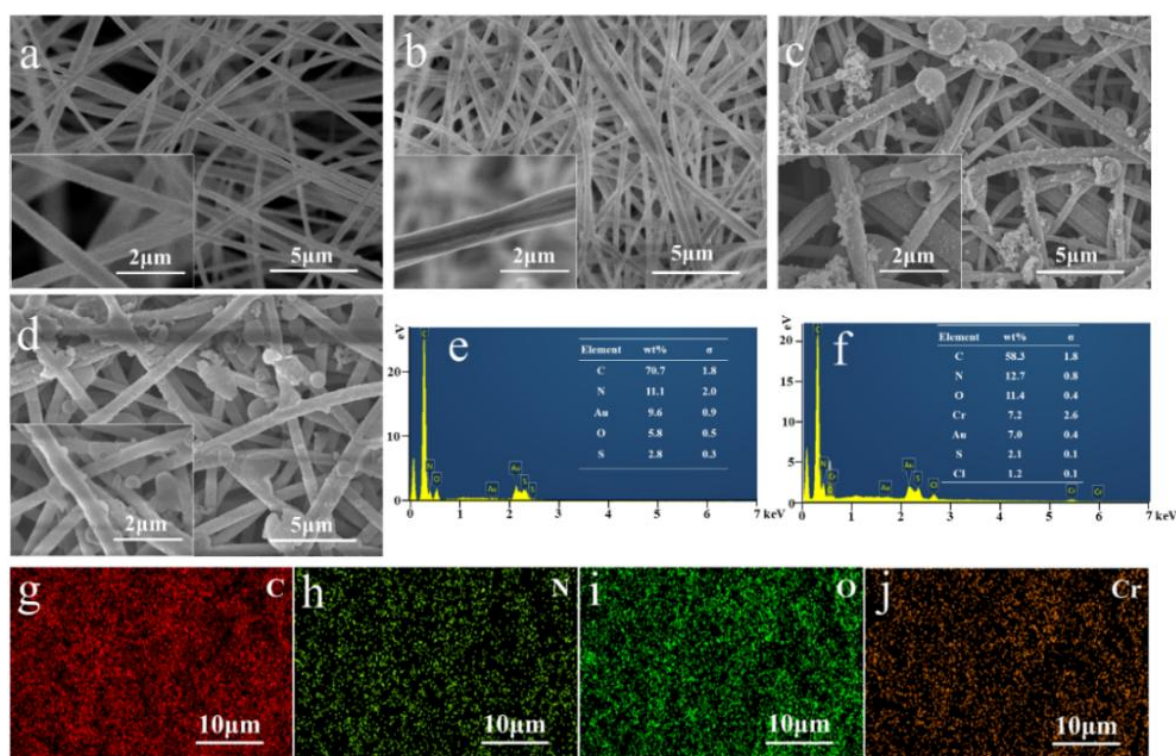


图 4-2 PAN 纤维膜(a), AOPAN 纤维膜(b), AOPAN/PANI-16 复合纤维膜吸附 Cr(VI)前(c)和后(d)的 SEM 图像, AOPAN/PANI-16 复合纤维膜吸附 Cr(VI)前(e)和后(f)的 EDS 能谱图, C(g), N(h), O(i), Cr(j)元素分布插图

Fig. 4-2 SEM images of PAN fiber membrane (a), AOPAN fiber membrane (b), AOPAN/PANI-16 composite fiber membrane before (c) and after (d) adsorption of Cr(VI), EDS spectra of AOPAN/PANI-16 composite fiber membrane before (e) and after (f) adsorption of Cr(VI), and illustrations of element distribution for C (g), N (h), O (i), and Cr (j)

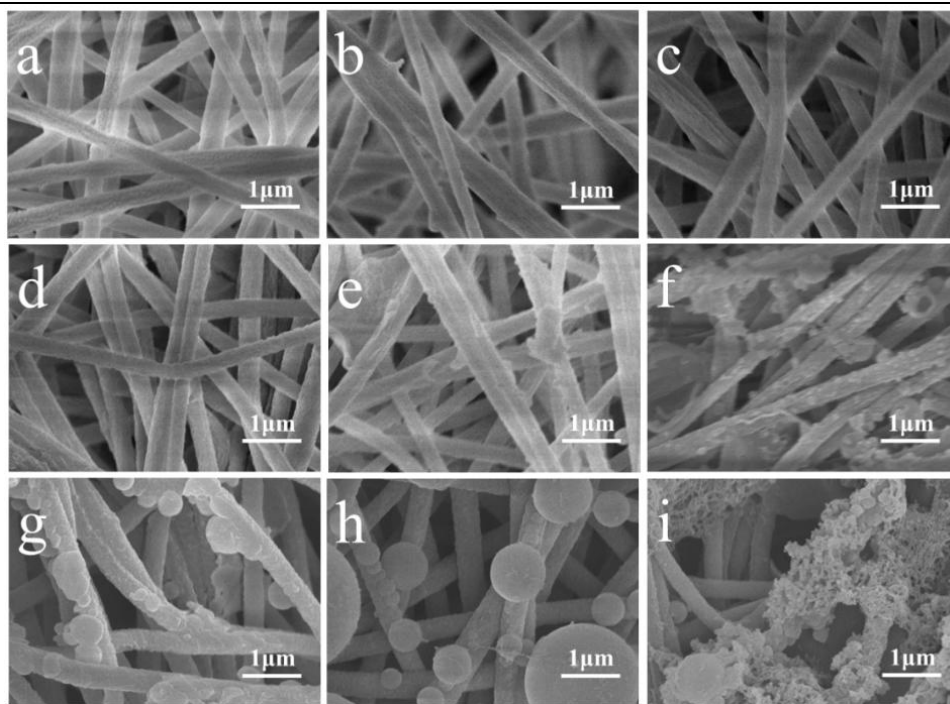


图 4-3 PANI 沉积不同时间的 AOPAN 纤维膜的 SEM 图像 4 h(a) ; 6 h(b); 8 h(c); 10 h(d); 12 h(e); 14 h(f); 18 h(g); 20 h(h); 24 h(i)

Fig. 4-3 The SEM images of AOPAN NFM deposited with PANI at different times 4 h (a); 6 h (b); 8 h (c); 10 h (d); 12 h (e); 14 h (f); 18 h (g); 20 h (h); 24 h (i)

4.3.2 AOPAN/PANI 复合纤维膜的晶体结构分析

PAN、AOPAN 和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的 XRD 图谱如图 4-4 所示。可以观察到, PAN 纳米纤维在 17° 处具有最强的峰, 在 25° – 35° 范围内具有较小的波动^[90], 这些峰也保留在 AOPAN 的 XRD 曲线中。AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的 XRD 曲线没有显示出峰结构的显著变化, 但在 2θ 为 20.4° 和 25.5° 的处可以观察到小峰, 这对应于聚苯胺的半结晶性质, 并证实了聚苯胺的负载形成^[91], 但峰强度相对较低, 这归因于聚苯胺的低负载。

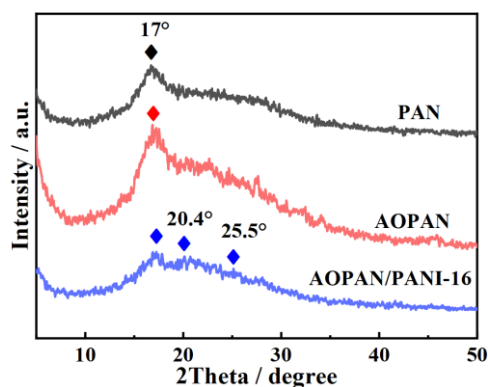


图 4-4 PAN、AOPAN 纤维膜和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的 XRD 谱图

Fig. 4-4 The XRD spectre of PAN, AOPAN fiber membranes and AOPAN/PANI-16 composite fiber membranes

4.3.3 AOPAN/PANI 复合纤维膜的化学结构分析

图 4-5 显示了 PAN、AOPAN 纤维膜和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的 FTIR 光谱， 2243 cm^{-1} 处的三个特征峰属于 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的吸收带，表明 PAN 中只有部分氰基转化为偕胺肟基。对于 AOPAN， 925 cm^{-1} 、 1034 cm^{-1} 、 1636 cm^{-1} 和 1655 cm^{-1} 分别对应于偕胺肟基团中 $\text{N}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 的振动^[92]，这表明偕胺肟改性成功。 NH_2 和 NH 的对称和不对称振动导致 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的 FTIR 在 3249 cm^{-1} ^[93] 发出信号，聚苯胺中 $\text{C}=\text{N}$ 的伸缩振动可以通过 1041 cm^{-1} 和 1247 cm^{-1} 的吸收峰观察到，而 1305 cm^{-1} 的峰对应于 $\text{C}-\text{N}$ 的伸缩振动。 1487 cm^{-1} 和 1575 cm^{-1} 的峰值是 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动， $\text{C}-\text{H}$ 弯曲振动对应于聚苯胺苯环在 615 cm^{-1} 和 820 cm^{-1} ^[94]，这证明了聚苯胺的有效合成和负载。

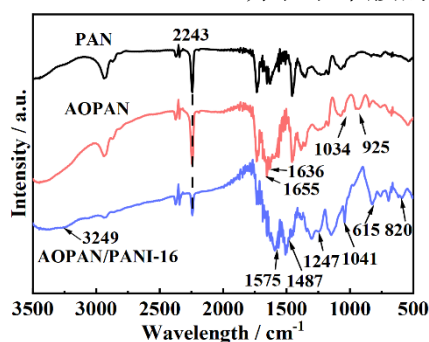


图 4-5 PAN、AOPAN 纤维膜和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的红外光谱图

Fig. 4-5 The FTIR spectre of PAN, AOPAN fiber membrances and AOPAN/PANI-16 composite fiber membrances

4.3.4 AOPAN/PANI 复合纤维膜的热重分析

通过 TGA 测试评估了沉积 PANI 前后 AOPAN 复合纤维膜的热稳定性能，结果如图 4-6 所示。在 $30-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内，观察到 AOPAN 和 AOPAN/PANI 复合纤维膜的质量损失趋势几乎相同，这可能是由于复合纤维膜中的水份随着温度的升高而蒸发^[95]。在 $100-270\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内，两者的质量变化曲线重叠，没有发生质量损失。然而，在 $270-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内，两种纤维膜的质量损失均较大，这是由于纤维随着温度的升高而碳化，但总的来说 AOPAN/PANI 复合纤维膜的质量损失总小于不含 PANI 的 AOPAN 纤维膜。

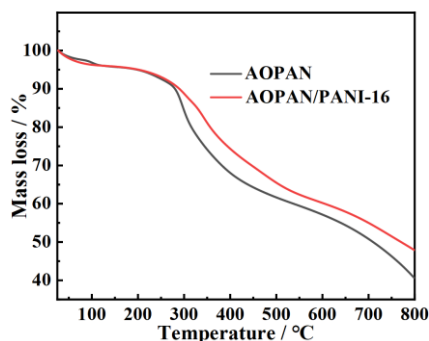


图 4-6 AOPAN 纤维膜和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的热重曲线

Fig. 4-6 The TGA curve of AOPAN and AOPAN/PANI-16 composite fiber membrances

4.3.5 AOPAN/PANI 复合纤维膜的比表面积及孔径分析

采用氮吸附和脱附技术分析了 AOPAN 和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的孔结构和比表面积。AOPAN/PANI-16 的 BET 表面积 ($11.765 \text{ m}^2/\text{g}$), 与 AOPAN 的 BET 表区域 ($10.256 \text{ m}^2/\text{g}$) 相比没有明显增加, 如图 4-7(a)所示。4-7(b)显示了 AOPAN 和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的平均孔径分别为 1.834 nm 和 1.299 nm 。比表面积的增加以及介孔的比例增加均有益于金属离子的吸附。表 4-3 为不同纤维膜的 BET 主要数据。

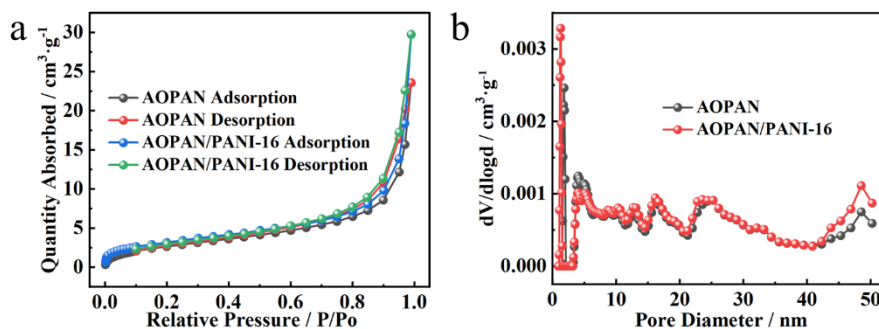


图 4-7 AOPAN 纤维膜和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的比表面积及孔径分布图

Fig. 4-7 The BET surface area (a) and pore size distribution (b) of AOPAN fiber membranes and AOPAN/PANI-16 composite fiber membranes

表 4-3 不同纤维膜样品的 BET 表面积、平均孔径和总孔体积

Tab. 4-3 BET surface area, average pore diameter, and total pore volume of different fibers membrane samples

Sample name	BET surface area (m^2/g)	Average pore size (nm)	Pore volume (cm^3/g)
AOPAN	10.256	1.834	0.035
AOPAN/PANI-16	11.765	1.299	0.045

4.3.6 AOPAN/PANI 复合纤维膜的 XPS 分析

不同纤维膜的 XPS 光谱如图 4-8 所示。在图 4-8(a)的 XPS 光谱中, AOPAN 纤维膜和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜均显示了 C 1s(285.11 eV 和 285.46 eV)、N 1s(400.11 eV 和 399.46 eV)和 O 1s(532.11 eV 和 532.46 eV)。图 4-8(b-d)分别显示了 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜在 C 1s、N 1s 和 O 1s 区域的 XPS 精细光谱。与 AOPAN 纤维膜相比(图 4-9(a)), 引入聚苯胺后, C-NH₂ 和 C=N-OH 的峰面积相对比例分别对应于 286.4 eV 和 288.1 eV ^[96] 降低, 因为聚苯胺富含 C-C 和 C-H^[92]。另一方面, 三个去卷积峰分别位于 400.2 eV 、 398.9 eV 和 398.1 eV , 分别代表带正电的氮(-N⁺)、氨基(-NH-)和亚胺基(-N=)^[97], 这与 AOPAN 的 N 1s 精细谱(图 4-9(b))有着很大的区别。由于 XPS 测试只能检测到距离表面 $0.5\text{--}0.7 \text{ nm}$ 深度的样品, 因此引入聚苯胺后, AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的 N 1s 高分辨率光谱位置发生了相对较大的偏移。AOPAN/PANI-16 的高分辨率 O 1s 光谱如图 4-9(c)在 532.19 eV 处显示一个单峰, 这归因于偕胺肟基团的羟基^[96,98]。

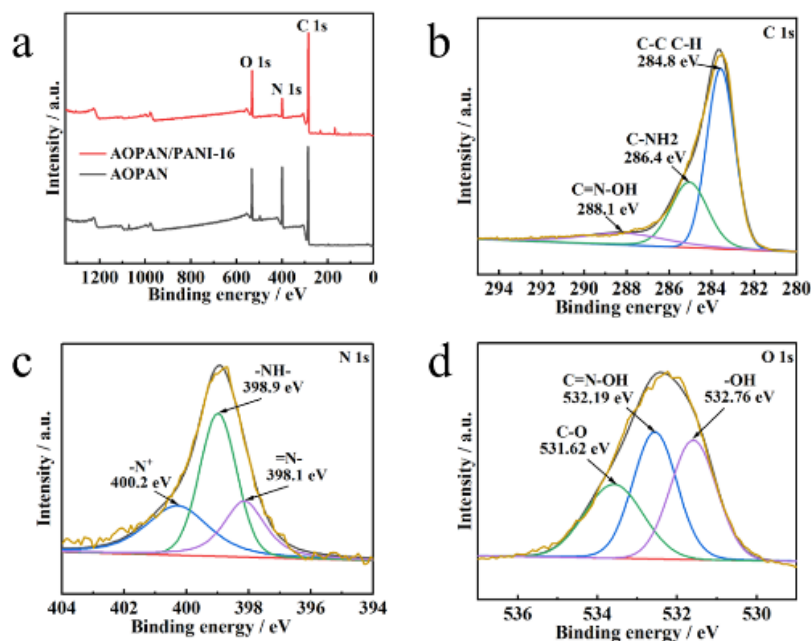


图 4-8 AOPAN 纤维膜和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的 XPS 光谱(a), AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的 C 1s(b), N 1s(c)和 O 1s(d)精细谱

Fig. 4-8 The XPS spectra of AOPAN fibers membrane and AOPAN/PANI-16 composite fibers membrane (a), C 1s (b), N 1s (c) and O 1s (d) fine spectra of AOPAN/PANI-16 composite fibers membrane

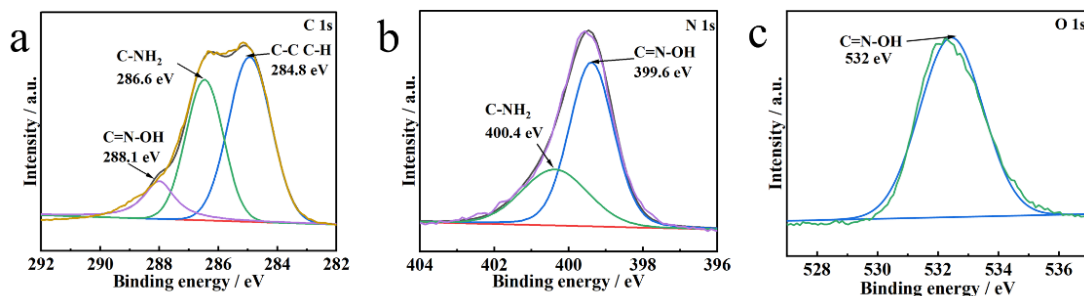


图 4-9 AOPAN 纤维膜的 XPS 光谱 C 1s(a), N 1s(b), O 1s(c)

Fig. 4-9 The XPS spectra of AOPAN fibers membrane C 1s (a), N 1s (b), O 1s (c)

4.3.7 AOPAN/PANI 复合纤维膜的亲水性及力学性能分析

吸附剂的机械性能和亲水性也是 Cr(VI)吸附材料应用的重要指标。图 4-10(a)显示了 AOPAN 纤维膜和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的应力-应变曲线。观察到 AOPAN 纤维膜的机械性能优于 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜, 这表现在更高的断裂强度和良好的变形。AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的低机械性能可能与界面聚合中使用浓盐酸有关, 浓盐酸破坏了 AOPAN 分子链上构成氢键的部分羟基, 导致纤维变硬变脆。然而, AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的杨氏模量是 AOPAN 纤维膜的 5.1 倍, 如图 4-10(b)所示。我们研究了 PAN、AOPAN 纤维膜和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的水接触角 (WCA), 以说明复合纤维膜的表面亲水性(图 4-10(c-f))。PAN 的接触角为 $127.54^\circ \pm 2.77^\circ$, 表现出疏水表面^[99]。

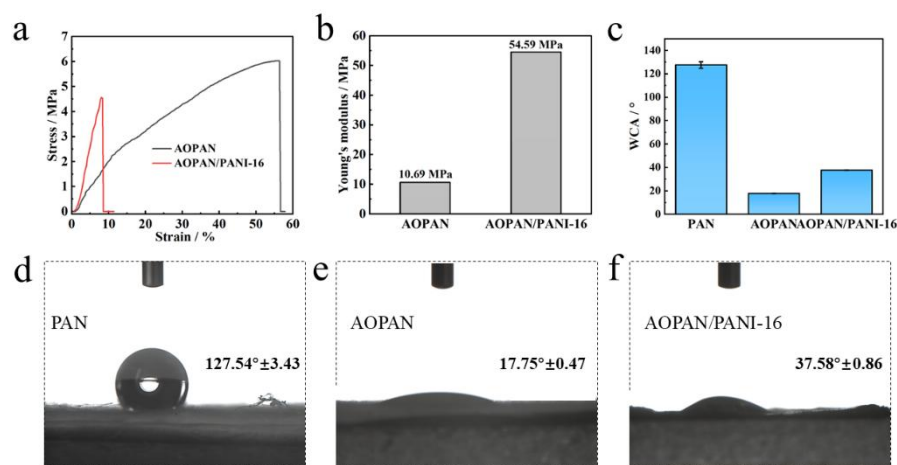


图 4-10 AOPAN 纤维膜和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的应力应变曲线(a)和杨氏模量(b)，三种不同纤维膜的亲水性能(c)及实际水接触角图片(d-f)

Fig. 4-10 Stress strain curves (a) and Young's modulus (b) of AOPAN fibers membrane and AOPAN/PANI-16 composite fibers membrane, hydrophilic properties of three different fibers membrane (c), and actual water contact angle images (d-f)

在偕胺肟改性后，表面显示出润湿性(浸润时间 485 ms)如图 4-11(a-c)所示，表明疏水表面转变为亲水表面 ($WCA=17.75^\circ \pm 0.16$)，氰基转化为亲水性偕胺肟基是造成这种情况的原因^[100]。在 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜 ($WCA=37.58^\circ \pm 0.77$ ，浸泡时间 844 ms) 上也显示了类似的结果，如图 4-11(d-f)所示。

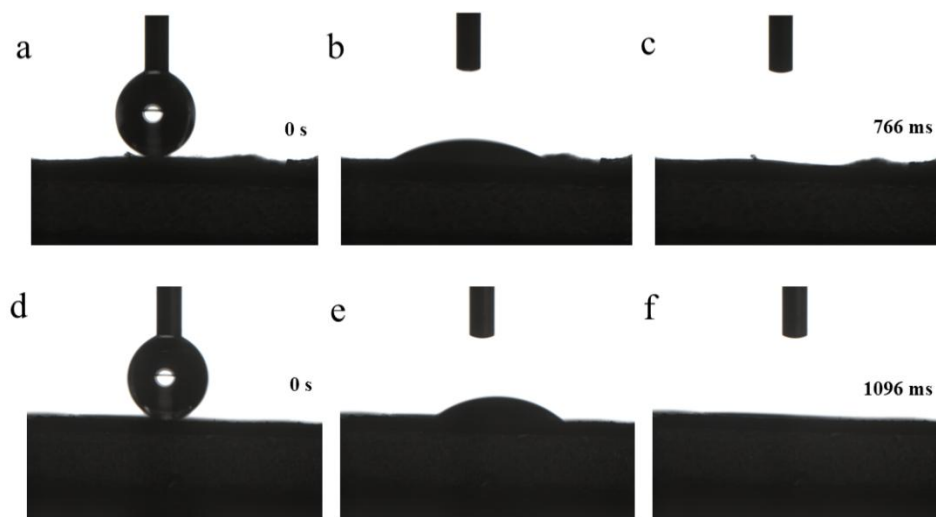


图 4-11 AOPAN 纤维膜(a-c)和 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜(d-e)从接触到浸润的水接触角图片

Fig. 4-11 The water contact angle images of AOPAN fiber membranes (a-c) and AOPAN/PANI-16 composite fiber membranes (d-e) from start to infiltrate

4.3.8 AOPAN/PANI 复合纤维膜的吸附性能

(1) PANI 沉积时间的影响: 对不同 PANI 沉积时间的 AOPAN 纤维膜进行吸附实验，以探究吸附容量与 PANI 沉积时间之间的关联。从图 4-12(a)可以看出，吸附容量在 4-16

小时随着 PANI 沉积时间的增加而增加, 在 16 h 达到最大吸附容量。当 PANI 的沉积时间继续增加时, 吸附容量会在一定程度上降低。造成这种现象的可能原因是, 当 PANI 的沉积时间相对较短时, PANI 的负载较小, AOPAN 纤维上的包覆不均匀。在 16 h 时, PANI 的包覆达到最佳状态, 沉积时间的不断延长导致大量 PANI 积聚并形成大微球, 从而影响吸附效果, 如图 4-3 所示。吸附实验结果明确表明, 通过界面聚合通过 PANI 沉积增加系统中 $-NH_2$ 基团的数量, 导致 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜表面 Cr(VI) 吸附容量显著增加。

(2) pH 值和温度对 Cr(VI) 吸附性能的影响: 重金属离子污染的废水通常含有其他物质, 这些物质会影响溶液的 pH 值, 也会影响处理过程中吸附剂的吸附位置。图 4-12(b) 为 AOPAN 纤维膜和 AOPAN/PANI-16 的吸附性能随温度变化的关系, AOPAN/PANI-16 复合纤维膜对 Cr(VI) 吸附能力远大于 AOPAN 纤维膜, 且吸附能力随着温度的升高而升高。基于上述因素和图 4-12(a) 中的结果, 使用 2 至 8 的 pH 范围对 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜研究 pH 对其 Cr(VI) 吸附性能的影响。从图 4-12(c) 可以看出, 吸附容量随着 pH 值的增加而逐渐降低, 这可归因于氨基的去质子化^[101]。然而, 当 pH 值达到 6 时, 与 pH=5 和 pH=7 相比, 吸附容量略有上升。这可能是由于一定比例的氨基和羟基可以增强吸附效果^[88]。然而, 随着温度的升高, 吸附剂的吸附效率趋势与 pH 值的增加是一致的。获得高吸附容量的 pH 值和温度分别为 pH=2 和 318 K。因此, AOPAN/PANI-16 复合纤维膜表现出良好的耐酸性。

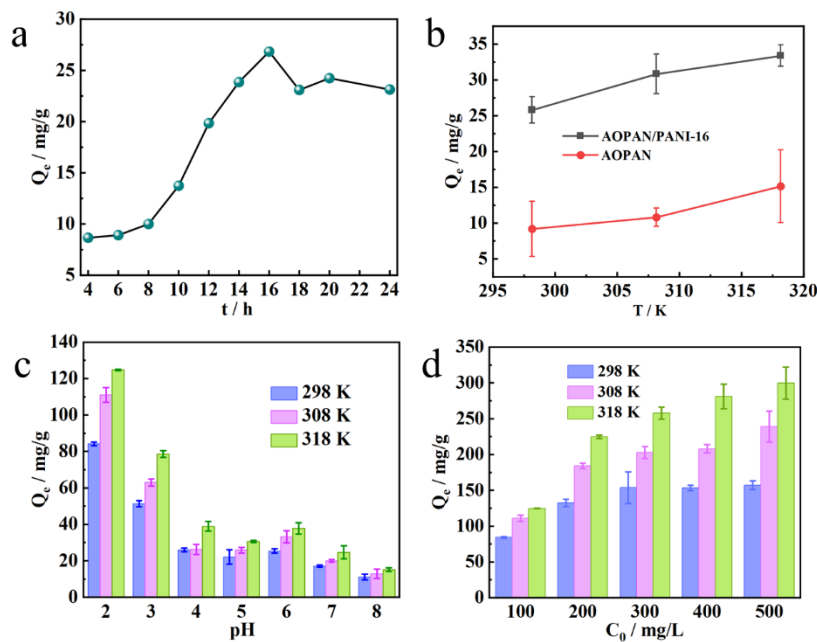


图 4-12 PANI 负载时间(a), 温度(b), pH(c), Cr(VI)初始浓度(d)对 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜吸附性能的影响

Fig. 4-12 The influence of polyaniline loading time (a), temperature (b), pH (c), and initial Cr(VI) concentration (d) on the adsorption performance of AOPAN/PANI-16 composite fibers membrane

4.3.9 AOPAN/PANI 复合纤维膜的吸附等温线分析

吸附等温线显示了平衡吸附量(Q_e)与 Cr(VI) 平衡浓度之间的联系, 这为吸附过程提供了至关重要的见解。图 4-12(d)显示了 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜在初始浓度(100–500 mg/g)、固定质量(20 mg)、pH=2、吸附时间(1440 min)和不同温度条件下对 Cr(VI) 的吸附能力之间的关系。由于吸附剂中活性位点的丰富, Cr(VI) 的吸附在低浓度下迅速增加。随着活性吸附位点越来越多地被金属离子填充, 达到了动态饱和点。随着 Cr(VI) 浓度的升高, 吸附量略有增加, 然后达到平衡。AOPAN/PANI-16 复合纤维膜在不同温度下对 Cr(VI) 的平衡吸附容量随着初始浓度的增加而增加, 如图 4-13(a-c)所示, Cr(VI) 的吸附容量从 84.2–157 mg/g (298K)、111.0–238.93 mg/g (308K)和 124.73–299.56 mg/g (318K)增加。线性吸附等温线结果由 Langmuir 和 Freundlich 线性等温线模型拟合, 如图 4-13(d-e)所示。表 4-4 显示了从线性和非线性方程中得出的参数值。总的来说, 在不同温度(298 K–318 K)下 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的所有吸附实验结果中, Langmuir 模型的 R^2 值都高于 Freundlich 模型, 表明 Langmuir 吸附等温模型更适合分析 Cr(VI) 在 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜上的结合模式, 即 Cr(VI) 通过单层吸附与复合纤维膜结合。表 4-5 列出了 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜与其他吸附剂的 Q_m 和最佳 pH 值。与其他吸附剂相比, AOPAN/PANI-16 复合纤维膜对 Cr(VI) 具有优异的去除/吸附活性, 在低 pH 值下具有高吸附容量。

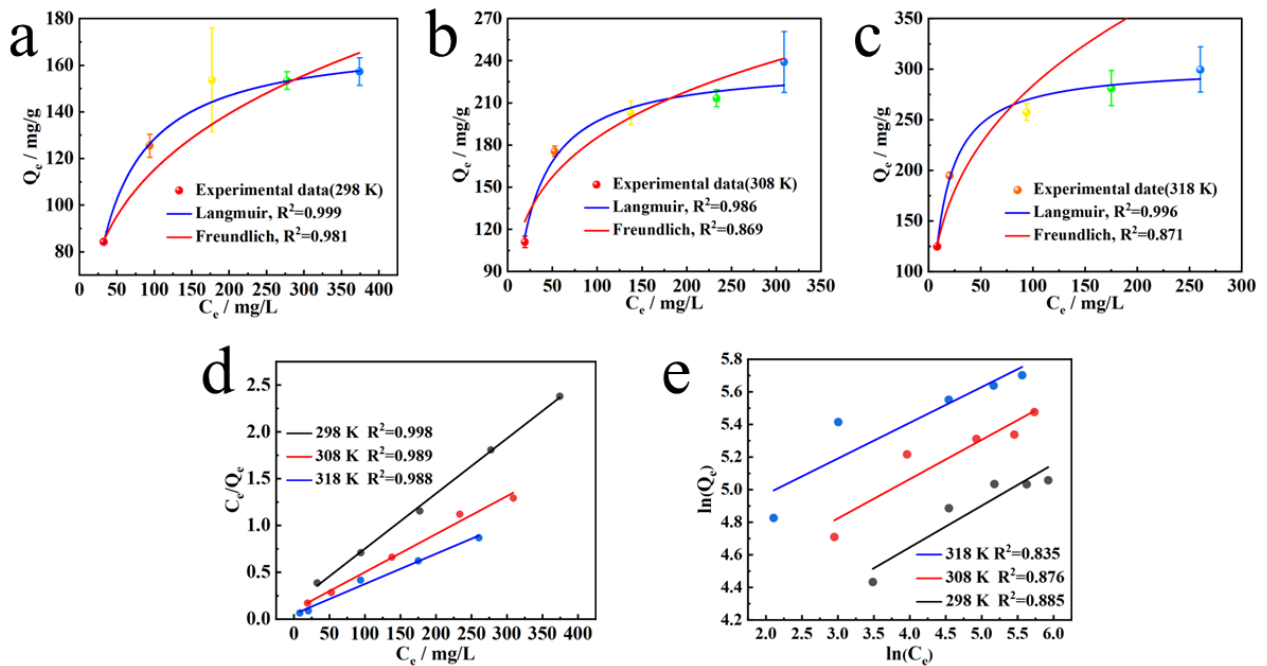


图 4-13 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜在 298 K(a), 308 K(b), 318 K(c)非线性吸附等温线拟合, Langmuir(d)和 Freundlich(e)线性吸附等温线拟合

Fig. 4-13 Nonlinear adsorption isotherm fitting of AOPAN/PANI-16 composite fiber membrane at 298 K (a), 308 K (b), 318 K (c), Langmuir (d) and Freundlich (e) linear adsorption isotherm fitting

表 4-4 吸附等温线拟合参数

Tab. 4-4 Adsorption isotherm parameters

Adsorption isothermal model	Langmuir	Freundlich
298 K	$Q_m=157.21 \text{ mg/g}$	$k_4=37.45 \text{ mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$
	$k_3=0.0059 \text{ L/mg}$	$n=0.225$
	$R^2=0.998$	$R^2=0.885$
308 K	$Q_m=238.94 \text{ mg/g}$	$k_4=60.34 \text{ mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$
	$k_3=0.0041 \text{ L/mg}$	$n=0.241$
	$R^2=0.989$	$R^2=0.876$
318 K	$Q_m=299.56 \text{ mg/g}$	$k_4=90.04 \text{ mg}^{(1-n)} \cdot \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$
	$k_3=0.0032 \text{ L/mg}$	$n=0.219$
	$R^2=0.988$	$R^2=0.835$

表 4-5 AOPAN/PANI 复合纤维膜与其他已报道吸附剂的对比

Tab. 4-5 Comparison of AOPAN/PANI-16 composite fiber membranes with some other reported absorbents

吸附剂	pH	金属离子	$Q_{\max}(\text{mg/g})$	参考文献
MOF-DFSA	4	Cr(VI)	188.12	[102]
S-FeCuLaO	4	Cr(VI)	157.98	[103]
FeOOH@PU	4	Cr(VI)	34.90	[104]
MHTCP-5	2	Cr(VI)	287.70	[105]
C-nZVI@BC	5	Cr(VI)	246.00	[106]
Fe ₇ S ₈	2.1	Cr(VI)	66.30	[107]
MAF-LDO	3	Cr(VI)	122.85	[108]
PANI@MIBWS	4	Cr(VI)	162.02	[109]
SNHC	2	Cr(VI)	171.33	[110]
AOPAN/PANI-16	2	Cr(VI)	299.56	this work

4.3.10 AOPAN/PANI 复合纤维膜的吸附热力学分析

通过将朗缪尔吸附模型中的公式(2-2)替换为 $1/Q_e=1/K_L Q_m C_e+1/Q_m$ ，可以建立 $1/Q_e$ 和 $1/C_e$ 之间的数学关系，如图 4-14(a)所示。根据不同吸附环境温度下的 K_L 数据，建立了 Van't Hoff 方程，如图 4-14(b)所示，并计算了 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的相关热力学参数，如表 4-6 所示。 ΔG 的计算值随温度的升高而增加，均为正值，表明 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜对 Cr(VI)的吸附过程是一个非自发热力学过程，在较高温度下吸附效果更好。 ΔH 为负， K_L 随温度升高而降低，表明 Cr(VI)的吸附是放热的。 ΔS 为正，表明吸附过程中固体系统的无序性增加。综上所述，AOPAN/PANI-16 复合纤维膜对 Cr(VI)的吸附是一种非自发放热反应。

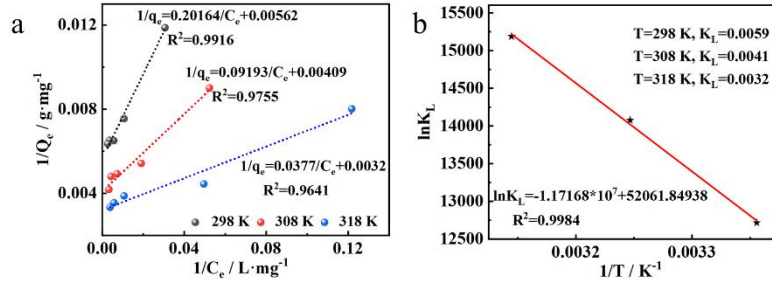


图 4-14 温度对 Langmuir 反应速率常数(a)和热力学模拟(b)

Fig. 4-14 The effect of temperature on Langmuir reaction rate constant (a), thermodynamic simulation (b)

表 4-6 吸附热力学参数

Tab. 4-6 Adsorption thermodynamic parameters

T (K)	$1/K_L Q_m$ (g/L)	$1/Q_m$ (g/mg)	Q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/(mol·K))
298 K	1.0781	0.006361	157.21	0.0059	12716.89		
308 K	1.0208	0.004185	238.94	0.0041	14075.64	-24059.79	123.55
318 K	1.0432	0.003338	299.56	0.0032	15187.88		

4.3.11 AOPAN/PANI 复合纤维膜的吸附动力学分析

研究了在不同吸附时间(10–2880 min)、固定初始浓度(100 mg/L)、温度(298 K)和 pH=2 条件下, Cr(VI)在 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜上的吸附动力学。AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的吸附时间与吸附容量之间的关系如图 4-15(a)所示。Cr(VI)的吸附速率在初始阶段的 480 min 内迅速增加, 在 1440 min 基本达到平衡。可以观察到拟一级(图 4-15(b))和拟二级(图 4-15(c))动力学模型的线性拟合。表 4-7 总结了通过拟合动力学模型获得的计算吸附参数和统计指标。相比之下, 拟二级模型的 R^2 值高于拟一级模型。此外, 与拟一级模型相比, 拟二级模型计算的吸附容量(106.06 mg/g)与实验吸附容量(108.04 mg/g)更一致。研究结果表明, AOPAN/PANI-16 复合纤维膜对 Cr(VI)的吸附可以用拟二级动力学模型很好地描述, 表明化学吸附在吸附过程中起着重要作用。Cr(VI)的优异吸附能力主要是由于静电吸附和螯合反应等化学相互作用。

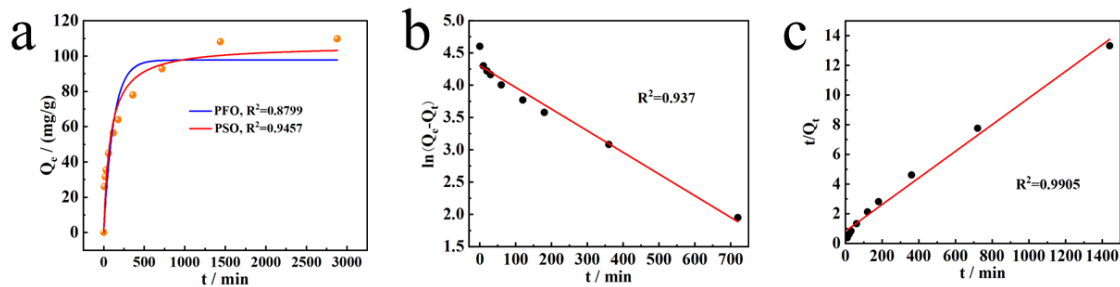


图 4-15 非线性吸附动力学拟合(a)、非线性拟一级(b)和拟二级(c)吸附动力学拟合

Fig. 4-15 Nonlinear adsorption kinetics fitting (a), nonlinear pseudo first order (b), and pseudo second order (c) adsorption kinetics fitting

表 4-7 吸附动力学模型参数

Tab. 4-7 Adsorption kinetic model parameters

拟一级	拟二级
$Q_e=97.77 \text{ mg/g}$	$Q_e=106.06 \text{ mg/g}$
$k_1=0.00335 \text{ min}^{-1}$	$k_2=0.00897 \text{ g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$
$R^2=0.9737$	$R^2=0.9905$

4.3.12 AOPAN/PANI 复合纤维膜的共存离子影响

真正的废水无疑含有 Cr(VI)以外的离子，因此我们在制备的 Cr(VI)溶液中溶解了额外的金属盐，以研究共存离子对 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的 Cr(VI)吸附性能的影响。在图 4-16(a-b)中可以观察到， Na^+ 、 Cu^{2+} 、 Cl^- 和 NO_3^- 对 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的 Cr(VI)吸附性能影响不大，但 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 对吸附性能有显著影响。这可以归因于在低 pH 值下 Fe^{3+} 水解成 FeOH^{2+} ^[111]，以及 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 与 HCrO_4^- 在鲍林离子半径中的接近程度以及它们在水合能和分子大小的相似性^[112]。外来阴离子对 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的 Cr(VI)吸附性能的影响顺序如下： $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。

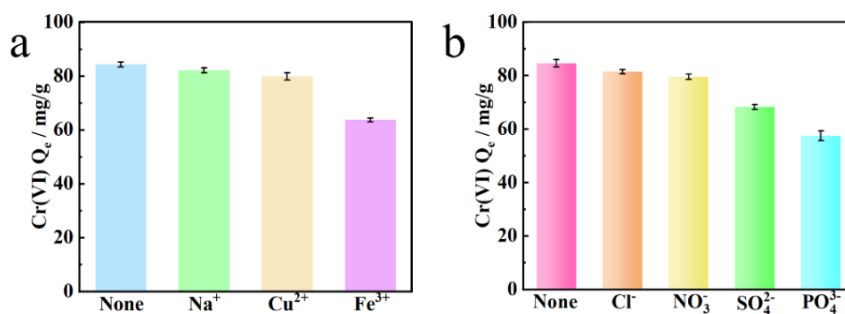


图 4-16 共存阳离子(a)和阴离子(b)对 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜对 Cr(VI)吸附性能的影响

Fig. 4-16 The effect of coexisting cations (a) and anions (b) on the Cr(VI) adsorption performance of the AOPAN/PANI-16 composite fiber membranes

4.3.13 AOPAN/PANI 复合纤维膜的 Cr(VI)还原性能及吸附机理

通过使用 XPS 检查所用样品的元素状态来分析吸附机理。图 4-17(a-c)按顺序显示了 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜样品在 Cr(VI)吸附前后的全光谱、Cr 2p 和 N 1s 光谱曲线。图 4-17(a)吸附前后的总谱中发现吸附后 XPS 总谱中出现 Cr 2p 特征峰，表明 Cr 元素存在于吸附后的 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜上。图 4-17(b)中可以观察到 577 eV 和 586.8 eV 的峰值，对应于 Cr 2p 解卷积为 Cr 2p_{1/2} 和 Cr 2p_{3/2}^[111,113]。Cr 2p_{1/2} 和 Cr 2p_{3/2} 都被解卷积成两个峰，对应的峰结合能分别为 587.1 eV 和 585.8 eV^[66]，以及 577.2 eV 和 576.6 eV^[114]。587.1 eV 和 577.2 eV 的峰与 Cr(VI)有关。Cr(III)由 585.8 eV 和 576.6 eV 处的峰值表示^[115]。因此，可以证明 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的表面同时含有 Cr(VI)和 Cr(III)，这证实了在吸附实验中，Cr(VI)被 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜通过静电吸引吸附。Cr(III)的出现可

归因于 Cr(VI) 的部分还原。Cr(III) 的存在可归因于 Cr(VI) 的部分还原，Cr(VI) 的吸附率和还原率分别为 49.19% 和 50.81%。负载在 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜表面上的聚苯胺上的 $-N=C-$ 和 $-NH-$ 基团在酸性条件下 ($pH=2$) 被质子化，在吸附过程中，Cr(VI) (在酸性条件下呈 $HCrO_4^-$ 或 $Cr_2O_7^{2-}$ 形式)^[116] 与 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜聚苯胺上带正电荷的质子化氮原子静电相互作用。此外，聚苯胺上的 $-C-NH-$ 基团被氧化为 $-N=C-$ 、 $-NH-$ 和 $-N=$ 基团，为 Cr(VI) 还原为 Cr(III) 提供了氧化和还原空间^[117]。吸附后的高分辨率 N 1s 光谱解卷积为 398.3 eV、399.4 eV 和 401.2 eV，分别对应于酰胺、苯胺和带正电荷的氮原子，如图 4-17(c) 所示^[118]。与 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜在吸附前的 N 1s 光谱相比 (图 4-8(c))，吸附后带正电的氮原子的峰面积相对减小，并且有静电力与带负电的 Cr(VI) 相互作用。还原的 Cr(III) 可以与 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的含氮基团整合^[119]。

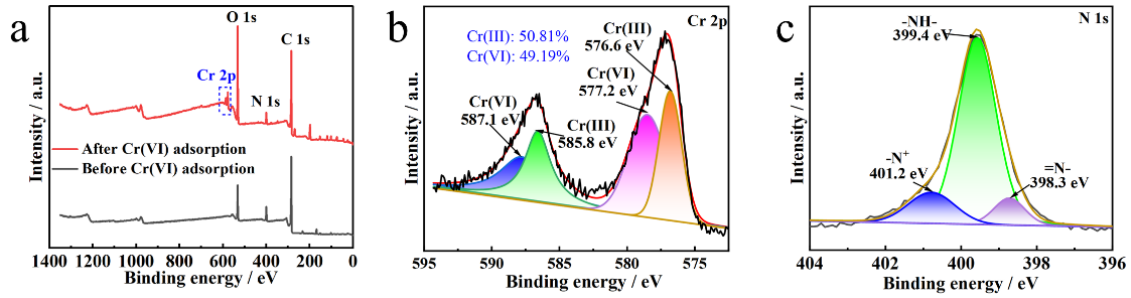
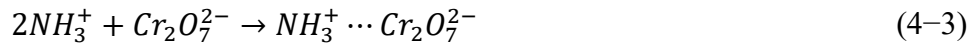


图 4-17 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜吸附 Cr(VI) 前后的 XPS 光谱(a)和 Cr(VI) 吸附后的高分辨率光谱 Cr 2p(b)和 N 1s(c)²⁻

Fig. 4-17 The XPS survey spectra of before and after Cr(VI) adsorption (a), high resolution spectra Cr 2p (b) and N 1s (c) of after Cr(VI) adsorption of AOPAN/PANI-16 composite fiber membranes

综上所述，可能的吸附机理如图 4-18 所示。Cr(VI) 在 $pH=2$ 时以 $HCrO_4^-$ 和 $Cr_2O_7^{2-}$ 的形式存在， H^+ 浓度的增加可以质子化 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜表面的氨基，并通过静电相互作用吸附 $HCrO_4^-$ 和 $Cr_2O_7^{2-}$ ^[118-123]，如方程式所示：



此外，由于含氮官能团在酸性条件下的高氧化和还原能力，AOPAN/PANI-16 复合纤维膜促进了 Cr(VI) 还原为 Cr(III)。聚苯胺上的 $-C-NH-$ 基团被氧化为 $-N=C-$ 和 $-NH-/N=$ 基团。同时，偕胺肟基的氮和氧原子也可以为 Cr(VI) 提供电子^[87]，提供氧化和还原空间，随后还原的 Cr(III) 可以被 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的含氮基团整合^[124-126]。Cr(VI) 还原为 Cr(III) 的整合机理如下：



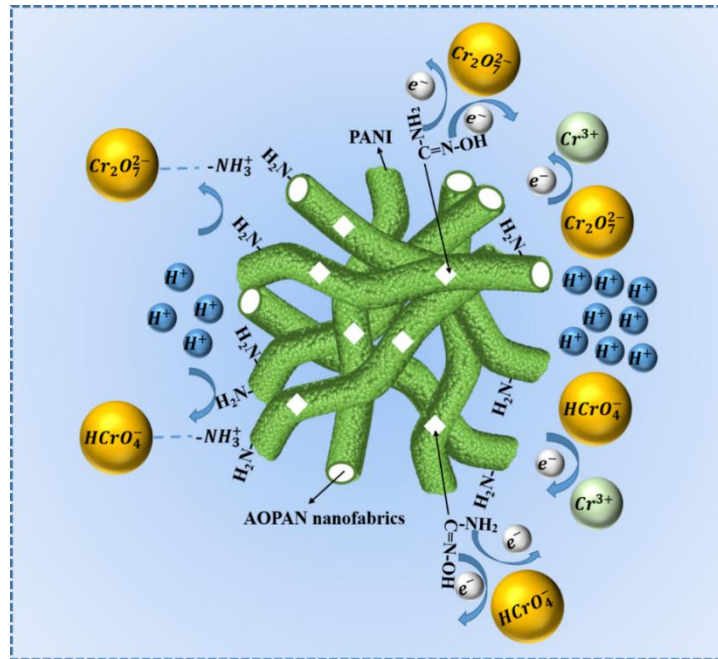


图 4-18 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜对 Cr(VI)可能的吸附机理

Fig. 4-18 The possible mechanistic schematic diagram for the Cr(VI) adsorption of AOPAN/PANI-16 composite fiber membranes

4.3.14 AOPAN/PANI 复合纤维膜的可重复使用性能

吸附材料的可重复使用性是确定材料实用性和使用寿命的重要标准。通过使用 0.1 mol/L NaOH 溶液进行吸附-脱附循环实验，研究了 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的可重复使用性。如图 4-19 所示，AOPAN/PANI-16 复合纤维膜在 5 次吸附-脱附循环后保留了 70.32% 的吸附容量，表明 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜在重复使用后仍保持了良好的吸附性能。

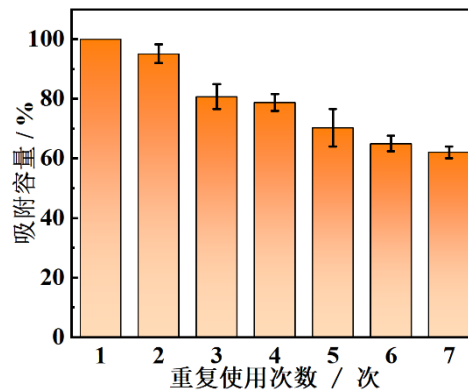


图 4-19 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的可重复使用性能

Fig. 4-19 The reusable performance of AOPAN/PANI-16 composite fibers membrane

4.4 本章小结

本章通过静电纺丝、化学改性和界面聚合相结合的方法先将 PAN 纤维膜通过化学改性得到 AOPAN 纤维膜，再由界面聚合将 PANI 与 AOPAN 稳定结合，制备了 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜，并通过多种表征技术分析 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的物理和化学性质。结论如下：

(1)通过微观结构、晶体结构和化学结构分析证明 PANI 成功与 AOPAN 纤维膜复合，AOPAN/PANI-16 复合纤维膜具有较强的热稳定性和丰富的孔结构。

(2) AOPAN/PANI-16 复合纤维膜在吸附 Cr(VI)离子方面优于 AOPAN 复合纤维膜。此外，制备的 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜具有良好的耐酸性 (pH=2)。Langmuir 线性吸附等温模型与实验数据更为一致，AOPAN/PANI-16 复合纤维膜对 Cr(VI)吸附是单分子层吸附。理论最大吸附容量为 299.56 mg/g。吸附热力学表明，AOPAN/PANI-16 复合纤维膜对 Cr(VI)的吸附是一个非自发放热过程。吸附动力学符合拟二级吸附动力学模型，表明 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜对 Cr(VI)吸附是化学吸附。

(3) 共存离子对 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的 Cr(VI)的吸附性能影响得出 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 对吸附性能有显著影响，影响顺序如下： $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ 。且 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜的可重复使用能良好，重复使用 5 次后仍能达到首次使用效果的 70.32%。

(4) 通过 XPS 分析了 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜对 Cr(VI)的还原性，并分析了这其中可能的吸附机理，AOPAN/PANI-16 复合纤维膜对 Cr(VI)的还原性达到了 50.81%，还原性能优异。静电吸附和将 Cr(VI)还原为 Cr(III)离子再螯合是吸附机理的两个组成部分。

第 5 章 结论与展望

5.1 结论

本课题基于聚丙烯腈纤维膜和富氨基材料，通过多种方法构筑多种负载富氨基材料的纤维基吸附剂，用于对废水中的重金属离子的吸附和解毒，并通过 SEM、XRD、FTIR 等测试表征所制备的复合纤维膜，拉伸试验和水接触角测试评价复合纤维膜的力学性能和亲水性，通过吸附实验探究不同影响因素（温度、酸碱度、Cr(VI)初始浓度及接触时间）对其吸附性能的影响，同时采用吸附等温线、吸附热力学和吸附动力学分析其吸附行为，并分析复合纤维膜的 Cr(VI)还原能力和可重复使用性能。研究内容主要分为以下三部分。

(1) 首先采用静电纺丝技术制备 PAN 纤维膜，通过原位氧化法将 PPy 与 PAN 纤维膜复合，制备 PAN/PPy 复合纤维膜。SEM、XRD 和 FTIR 表征证明 PAN/PPy 复合纤维膜的成功制备，PAN/PPy 复合纤维膜保持了较好的力学性能且亲水性能得到极大改善。吸附实验结果表明：PAN/PPy 复合纤维膜对 Cr(VI)的最佳吸附条件为 Cr(VI)浓度 100 mg/L，温度 318 K，pH 为 2 时，最大吸附容量可达 91.3 mg/g，其对 Cr(VI)的吸附为单分子层吸附，属于化学吸附，吸附过程是非自发的吸热反应，并且 PAN/PPy 复合纤维膜对 Cr(VI)有一定的还原能力，重复使用 5 次后，仍能达到首次使用效果的 60%以上。

(2) 通过静电纺丝将 COF 构筑单体(对苯二胺)与聚丙烯腈混合纺丝，再由原位生长将 COF 原位固定在 PAN 纤维膜上制备 PAN/COF 复合纤维膜。SEM、XRD 和 FTIR 表征证明 PAN/COF 复合纤维膜的成功制备，PAN/COF 复合纤维膜同样保持了较好的力学性能和亲水性能随着 COF 复合量的增加而提升。多种测试表明 PAN/COF-3 复合纤维膜相比其他复合比例更优异。吸附实验结果表明在吸附实验中 PAN/COF-3 复合纤维膜对 Cr(VI)的最佳吸附条件为 pH=1、T=318 K、Cr(VI)浓度为 250 mg/L，最佳吸附性能可达 120.97 mg/g。PAN/COF-3 复合纤维膜对 Cr(VI)的吸附为多分子层吸附，且属于化学吸附，吸附过程是自发的吸热反应，Cr(VI)还原性较好（46.7%的还原比），重复使用 7 次仍具有首次使用效果的 80%的吸附性能，可重复使用性能优异，且耐酸性强。

(3) 对 PAN 纤维膜化学改性将表面氰基改性为偕胺肟基，将 AOPAN 纤维膜作为载体，再通过界面聚合将 PANI 与 AOPAN 稳定结合，制备 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜，用于对 Cr(VI)吸附解毒。SEM、XRD、FTIR 和 XPS 表征证明了 AOPAN/PANI 复合纤维膜的成功制备，BET 测试发现 PANI 的复合提升了 AOPAN/PANI 复合纤维膜的比表面积，AOPAN/PANI 复合纤维膜具有一定的热稳定性。AOPAN/PANI 复合纤维膜与 AOPAN 纤维膜相比保持了较好的力学性能和亲水性。研究结果显示，在吸附实验中 AOPAN/PANI-16

复合纤维膜对 Cr(VI)的最佳吸附条件为 pH=2、T=318 K、Cr(VI)浓度为 500 mg/L，最佳吸附性能可达 299.56 mg/g。AOPAN/PANI 复合纤维膜对 Cr(VI)的吸附为单分子层吸附，且属于化学吸附，是非自发的放热反应，且 AOPAN/PANI-16 复合纤维膜具有较强的 Cr(VI)还原性，对 Cr(VI)的还原比例可达 50.81%。分析了可能的吸附机理，静电吸附和将 Cr(VI)还原为 Cr(III)再螯合为 AOPAN/PANI-16 吸附 Cr(VI)的两个主要过程。

5.2 展望

本课题主要基于聚丙烯腈纤维膜，将其与富氨基材料结合构筑多种纤维基柔性膜吸附材料，为富氨基材料与柔性基底结合工艺及其在重金属离子吸附应用中提供了参考和相关依据。但展望未来，本人认为还有以下几个方面可以深入探讨。

(1) 在构筑聚丙烯腈/富氨基复合纤维膜过程中，聚丙烯腈纤维膜与富氨基材料结合后复合纤维膜的亲水性能虽得到极大改善，但力学性能损失较大、刚性增强，如何改善制备方法来削弱力学性能的损失可以进一步探讨。

(2) 研究中，对 Cr(VI)吸附性能的影响及吸附行为研究较多，而对其他金属离子 Pb(II)，Cd(II)及其他非金属如 F⁻，P⁵⁺等研究较少，在后续研究中可以对其他离子进行更广泛的应用探究。

参考文献

- [1] Dhokpande Sonali R., Deshmukh Satyajit M., Khandekar Ajinka, et al. A review outlook on methods for removal of heavy metal ions from wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2024: 127868.
- [2] Phiri Zebron, Moja Nathaniel T., Nkambule Thabo T. I., et al. Utilization of biochar for remediation of heavy metals in aqueous environments: A review and bibliometric analysis[J]. Heliyon, 2024, 10(4), e25785.
- [3] Khajavian Mohammad, Kaviani Sadegh, Piyanzina Irina, et al. Chitosan-based adsorptive membrane modified by carboxymethyl cellulose for heavy metal ion adsorption: Experimental and density functional theory investigations[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 257: 128706.
- [4] Hemmami Hadia, Zeghoud Soumeia, Ben Amor Ilham, et al. Green synthesis of CaO nanoparticles from chicken eggshells: antibacterial, antifungal, and heavy metal (Pb^{2+} , Cr^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+}) adsorption properties[J]. Frontiers in Environmental Science, 2024, 12: 1450485.
- [5] Zhao Baoxiu, Gao Bo, Shi Huanxin, et al. In situ removal of Cr^{6+} with an intelligent adsorbent: Microwave synthesis, interface adsorption, thermodynamics, mechanism and self-regeneration[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(2): 112045.
- [6] Mei Zhang, Bo Li, Yanguang Chen, et al. Theoretical approach on Hg^{2+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} ions adsorption via phagraphene[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 132: 572–577.
- [7] 臧日冉,李致朋,张丽云,等.化学沉淀法去除硫酸锰溶液中 K^+ 和 Na^+ 的应用研究[J].中国锰业,2024,42(04):32–35.
- [8] Bandehali Samaneh, Moghadassi Abdolreza, Hosseini Sayed Moghadassi, et al. Smart ion exchange membrane with high impact in heavy metals separation prepared by electrospinning process with ultrasensitive responsiveness for water treatment[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2024, 205: 763–774.
- [9] Tang Yuanyuan, Zhang Lili, Ge Xinxin, et al. A mild one-step method to fabricate graphene oxide cross-linked with dopamine/polyethyleneimine($\text{GO}@\text{DA}/\text{PEI}$) composite membranes with an ultrahigh flux for heavy metal ion removal[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 339: 126618.
- [10] Sable Harsh, Kumar Vaishali, Singh Vandana, et al. Strategically engineering advanced nanomaterials for heavy-metal remediation from wastewater[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2024, 518: 216079.

- [11]Khanzada Aisha Khan, Al-Hazmi Hussein E., Kurniawan Tonni Agustiono, et al. Hydrochars as a bio-based adsorbent for heavy metals removal: A review of production processes, adsorption mechanisms, kinetic models, regeneration and reusability of hydrochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2024: 173972.
- [12]Ismail Usman M., Vohra Muhammad S., Onaizi Sagheer A.. Adsorptive removal of heavy metals from aqueous solutions: Progress of adsorbents development and their effectiveness[J]. *Environmental Research*, 2024: 118562.
- [13]Xiong Jiaying, Zhang Yuan, Chen Yanjun, et al. Cost-effective and high-performance biguanide-incorporated ionic porous organic polymer for selective recovery of Pd(II) and Pt(IV) from metallurgical wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 488: 150772.
- [14]Khalla Dounya, Belguidoum Karima, Nacef Mouna, et al. Competitive adsorption of quinary heavy metal ions onto chestnut shell activated carbon[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2024, 323: 129646.
- [15]Nir Sadegh Zamani, Salem Amin, Salem Shiva. Application of clay-based waste collected in landfill of vegetable oil refinery for immobilization of heavy metal ions from wastewater of zinc industry through fabrication of zeolite LTA and hydroxysodalite[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2024, 39: 101618.
- [16]Abou-Hadid Ayman F., El-Behairy Usama A., Elmalih Mahmoud M., et al. Conversion of corn shell as biomass solid waste into carbon species for efficient decontamination of wastewater via heavy metals adsorption[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024, 14(14): 16435–16449.
- [17]Rohman Gua Ali Nur, Aziz Md. Abdul, Nawaz Ahmad, et al. High-performance biochar from *Chlorella pyrenoidosa* algal biomass for heavy metals removal in wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 341: 126870.
- [18]Nizam Thanooja, Krishnan K. Anoop, Joseph Aruna, et al. Isotherm, kinetic and thermodynamic modelling of liquid phase adsorption of the heavy metal ions Zn(II), Pb(II) and Cr(VI) onto MgFe_2O_4 nanoparticles[J]. *Groundwater for sustainable development*, 2024, 25: 101120.
- [19]Hassan Saad S. M., Abd El-Aziz M. E., Fayez Abd El-Salam, et al. Synthesis and characterization of bio-nanocomposite based on chitosan and CaCO_3 nanoparticles for heavy metals removal[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 255: 128007.
- [20]Rahman Md. Hasimur, Marufuzzaman Md., Rahman Md. Aminur, et al. Adsorption kinetics and mechanisms of nano chitosan coated cotton fiber for the removal of heavy metals from industrial effluents[J]. *Heliyon*, 2025, 11(4), e42932.
- [21]Wang Zhoujie, Tian Huadong, Liu Jing, et al. Facet-dependent adsorption of heavy metal ions on Janus clay nanosheets[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 461: 132548.

- [22]Feisal Nur Azalina Suzianti, Kamaludin Noor Haziqah, Ahmad Mohd Azwan, et al. A comprehensive review of nanomaterials for efficient heavy metal ions removal in water treatment[J]. Journal of Water Process Engineering, 2024, 64: 105566.
- [23]Zheng Yiming, Ma Huihuang, Wang Jie, et al. Preparation of graphene oxide/carboxymethyl chitosan/polyvinyl alcohol composite nanofiber membranes by electrospinning for heavy metal adsorption[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(4): e54840.
- [24]Mao Ze, Wu Dingsheng, Sarkodie Bismark, et al. Scalable, acid-resistant polyaniline deposited amidoxime PAN nanofibers for efficient adsorption and detoxification of Cr(VI) wastewater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 113153.
- [25]尹娜,施岩,邹易杰,等.化学氧化法制备聚吡咯及其掺杂改性研究[J].现代化工,2024,44(04):97-101.
- [26]汪邓兵,杨旭,刘祖一,等.功能性水刺粘胶纤维膜/ $\text{UiO}-66-\text{NH}_2$ 的制备及其对 Cr(VI)的吸附性能研究[J].武汉纺织大学学报,2024,37(02):69-75.
- [27]Assefa Hailemariam, Singh Simranjeet, Shehata Nabila, et al. Green synthesis and characterization of CuO/PANI nanocomposite for efficient Pb(II) adsorption from contaminated water[J]. Scientific Reports, 2024, 14(1): 30972.
- [28]Joshi Pratiksha, Mehta Sweta, Goswami Ramesh N., et al. Fruit waste-derived cellulose-polyaniline composite for adsorption-coupled reduction of chromium oxyanions[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2024, 31(6): 8719-8735.
- [29]Wang Yilin, Liu Zhifang, Zhao Zixia, et al. Modulation of metal centers of MOF in-situ grown on lignin-derived carbon to enhance adsorption capacity and electrochemical sensing performance for bisphenol A[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 499: 156279.
- [30]Zhang Shichang, Huang Qunying, Chen Lifeng, et al. Fast removal of strontium from nitric acid solution using an acid-resistant silica-based adsorbent[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5): 110529.
- [31]Zhang Dandan, MacDonald Lauren, Raj Pushap, et al. Thiol-functionalized cellulose adsorbents for highly selective separation of palladium over platinum in acidic aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 494: 152948.
- [32]Hu Qing-Hua, Wang You-Gan, Gao Xin, et al. Halogen microregulation in metal-organic frameworks for enhanced adsorption performance of $\text{ReO}_4^-/\text{TcO}_4^-$ [J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 446: 130744.
- [33]Wang Dengbing, Wu Dingsheng, Wei Anfang, et al. Scalable, high flux of electrospun nanofibers membrane for rapid adsorption-reduction synergistic removal of Cr(VI) ions in wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 360: 130747.
- [34]王伟,杨树成,艾玉鑫.氧化石墨烯修饰 MoS_2 -PAN 吸附膜对铜离子吸附性能的影响[J].环

境工程学报,2023,17(01):24–33.

[35]Li Yanqiu, Pan Ting, Feng Jian, et al. Facile preparation of UiO–66–Lys/PAN nanofiber membrane by electrospinning for the removal of Co(II) from simulated radioactive wastewater[J]. *Science of The Total Environment*, 2024, 914: 169725.

[36]周奉凯,李沂蒙,彭佳敏,等.用于增强海水淡化性能的聚吡咯功能化废旧织物[J].*纺织学报*,2024,45(11):153–161.

[37]Li Lele, Yang Qinqin, Shi Yiling, et al. Polypyrrole–modified natural eggplant aerogel with high shape recovery for simultaneous efficient clean water generation and heavy metal ion adsorption from wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 331: 125669.

[38]Liang Jiatong, Li Xiao, Wu Mingxuan, et al. MXene/polyaniline/sodium alginate composite gel: Adsorption and regeneration studies and application in Cu(II) and Hg(II) removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 353: 128298.

[39]Jiang Jinxuan, Shi Yang, Wu Mingjun, et al. Biomass–MOF composites in wastewater treatment, air purification, and electromagnetic radiation adsorption–A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024: 152932.

[40]Yuan Guoyuan, Li Yanqiu, Yu Yuying, et al. Facile construction of a core–shell structured metal–organic frameworks nanofiber membrane for removing Co(II) from simulated radioactive wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 336: 126295.

[41]Yin Cong, Luo Yang, Pan Ting, et al. Facile prepared MOF–OH–PAN nanofiber for separation Co(II) from waste batteries[J]. *Polymers*, 2024, 16(9): 1239.

[42]Han Jiatong, Xu Donghui, Huang Yanyan, et al. Developing fine–tuned MOF membranes for highly efficient separation and adsorption of chemical pollutant in water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024: 154508.

[43]Cote ADRIEN P., Benin ANNABELLE I., Ockwig NATHAN W., et al. Porous, crystalline, covalent organic frameworks[J]. *science*, 2005, 310(5751): 1166–1170.

[44]Bagheri Ahmad Reza, Su Hongli, Shokrollahi Ardeshir, et al. Covalent organic framework–based materials for ion separation: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024: 158745.

[45]Aramesh Nahal, Bagheri Ahmad Reza, Zhang Zheng, et al. Polyoxometalate–based materials against environmental pollutants: A review[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2024, 507: 215767.

[46]Song Zhenyang, Xu Yuting, Zhang Mengyuan, et al. Efficient removal of Cr(VI) by bifunction zinc porphyrin COF: coupling adsorption with photocatalysis, performance evaluation, and mechanism analysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 677: 346–358.

[47]Zhao Yao–Xiao, Li Yu–Long, Chen Wei–Xing, et al. Regenerable and highly stable

two-dimensional imine-based covalent organic framework for simultaneous rapid detection and adsorption of Cu^{2+} Ions[J]. *Inorganic Chemistry*, 2024, 63(4): 1879–1887.

[48] 蒋达, 许倩倩, 吴雪兰, 等. 氨基功能化壳聚糖微球对 Cr(VI) 的吸附性能及其机理[J]. *高分子材料科学与工程*, 2024, 40(01): 45–56.

[49] 庄严, 黄赳, 朱晓芳, 等. 铁碳纤维纳米二氧化铈复合材料吸附 As 的性能与机理[J]. *中国环境科学*, 2024, 44(10): 5596–5606.

[50] 王永政, 黄林涛, 宋付权. 石油沥青/聚丙烯腈静电纺碳纳米纤维的制备工艺优化及其性能[J]. *纺织学报*, 2024, 45(08): 107–115.

[51] Godiya Chirag Batukbhai, Revadekar Chetan, Kim Jinsoo, et al. Amine-bilayer-functionalized cellulose-chitosan composite hydrogel for the efficient uptake of hazardous metal cations and catalysis in polluted water[J]. *Journal of Hazardous materials*, 2022, 436: 129112.

[52] Foo K. Y., Hameed B. H.. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems[J]. *Chemical engineering journal*, 2010, 156(1): 2–10.

[53] Zhao Baoxiu, Gao Bo, Shi Huanxin, et al. In situ removal of Cr^{6+} with an intelligent adsorbent: Microwave synthesis, interface adsorption, thermodynamics, mechanism and self-regeneration[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(2): 112045.

[54] Wang Meng, Chen Yingbo, Zhang Yuanyuan, et al. Selective removal of Cr(VI) from solution by polyethyleneimine modified hydrochar loaded nanoscale zero-valent iron with high adsorption capacity[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 329: 125150.

[55] Huang Wentao, Xu Yuping, Chen Niansheng, et al. Amino-modified hemp stem for high-capacity adsorption of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111441.

[56] Peng Yinyin, Pan Ting, Chen Chuang, et al. In situ synthesis of $\text{NH}_2\text{-MIL-53-Al/PAN}$ nanofibers for removal Co(II) through an electrospinning process[J]. *Langmuir*, 2024, 40(5): 2567–2576.

[57] Hussain Aasim, Kumari Rita, Jabeen Farha, et al. Ion beam irradiation induced modification of PPy/ZnO nanocomposite thin films for supercapacitor applications[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2024, 51: 104647.

[58] Sharma Deep S., Patel Akash P., Bariya Sanjay N., et al. Electrospun PbS/PAN-PANI carbon nanofibers decorated on carbon cloth as pseudo-electrochemical capacitor material[J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2024, 6(5): 3617–3629.

[59] Duan Lijun, Xu Jinhao, Cao Lingzhi, et al. Enhanced electrocatalytic performance of the FePt/PPy-C composite toward methanol oxidation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(34): 44718–44727.

- [60]Mukhtar Tayyba, Manj Rana Zafar Abbas, Khan Ijaz Ahmad, et al. A prime synergistic BC@PPy flexible conductive matrix proposed candidate for boosting the breakthrough in smart e-textiles power supplies[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 38: 108208.
- [61]Kaur Gurpreet, Toppo Akash Erick, Mehta S. K., et al. Synthesis of polypyrrole(PPy) functionalized halloysite nanotubes(HNTs): An electrochemical sensor for ibuprofen[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 652: 159280.
- [62]Korkut Ibrahim, Aydin Ebubekir Siddik. Electrospun PAN-PS membranes with improved hydrophobic properties for high-performance oil/water separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 331: 125590.
- [63]Wang Yueyang, Jin Mingzhu, Lu Weiwei, et al. Recognizing adsorption of aqueous Cr(VI), As(III), Cd(II), and Pb(II) ions by amino groups hollow polymer adsorbent[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(1): 111701.
- [64]Gao Huihui, Han Xiaoyu, Wang Rong, et al. Adsorption and catalytic degradation of bisphenol A and p-chlorophenol by magnetic carbon nanotubes[J]. *Environmental Research*, 2023, 231: 116314.
- [65]Tang Qian, Li Nana, Lu Qingchen, et al. Study on preparation and separation and adsorption performance of knitted tube composite β -cyclodextrin/chitosan porous membrane[J]. *Polymers*, 2019, 11(11): 1737.
- [66]Huang Chong, Ma Qiang, Zhou Man, et al. Adsorption effect of oxalic acid-chitosan-bentonite composite on Cr^{6+} in aqueous solution[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2023, 234(8): 540.
- [67]Lv Zepeng, Zhang Huakui, Liu Chenhui, et al. Oxygen-bridged cobalt-chromium atomic pair in MOF-derived cobalt phosphide networks as efficient active sites enabling synergistic electrocatalytic water splitting in alkaline media[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(3): 2306678.
- [68]Gendy Eman Abdelnasser, Oyekunle Daniel Temitayo, Ifthikar Jerosha, et al. A review on the adsorption mechanism of different organic contaminants by covalent organic framework(COF) from the aquatic environment[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2022, 29(22): 32566-32593.
- [69]Yuan Ning, Ma Huiying, Li Bowen, et al. When covalent organic frameworks meet zeolites: Enhancing rhodamine B removal through the synergy in the emerging organic-inorganic nanoadsorbents[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 355: 124191.
- [70]Tong Zhibo, Ma De-Kun, Wu Jianan, et al. TpPa-1/ $\{010\}$ - BiVO_4 S-scheme heterojunction fabricated on specific crystal facets for highly efficient H_2O_2 artificial photosynthesis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 496: 154262.
- [71]Liao Guang, Kang Jiajia, Zhang Haiping, et al. Covalent and non-covalent interaction of

- myofibrillar protein and cyanidin-3-O-glucoside: focus on structure, binding sites and in vitro digestion properties[J]. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2024, 104(2): 905–915.
- [72]Shen Huizhen, Chen Li, Zhou Cailong, et al. Immobilizing Fe⁰ nanoparticles on covalent organic framework towards enhancement of Cr(VI) removal by adsorption and reduction synergistic effect[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 290: 120883.
- [73]Zhou Zhiyuan, Hu Xiaolong, Zhou Pu, et al. Self-powered TpPa/PAN membrane-based flexible hydrovoltaic sensor for real-time congo red monitoring[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2025: 137507.
- [74]Yuan Man, Liu Dong, Song Zihao, et al. Tannic acid-assisted construction of amino-functionalized cellulose nanofiber composite aerogel for high-performance adsorption of Cr(VI), Cu(II) and Congo red: Experimental and DFT studies[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 350: 127979.
- [75]Fan Xiaoli, Song Xin, Sun Jingxue, et al. Hydrophilic/hydrophobic heterojunctions for enhanced photocatalytic hydrogen evolution via gas release dynamics[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 683: 531–541.
- [76]Jiao Heping, Bi Ruixiang, Xu Aihua, et al. Efficient adsorption and advanced purification of metal ions induced by synergistic effect of amine and thione on covalent organic frameworks[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 691: 133924.
- [77]Yuan Man, Liu Dongsheng, Song Zihao, et al. Tannic acid-assisted construction of amino-functionalized cellulose nanofiber composite aerogel for high-performance adsorption of Cr(VI), Cu(II) and Congo red: Experimental and DFT studies[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 350: 127979.
- [78]An Qi, Wang Lilian, Zhao Genfu, et al. Constructing cooperative interface via bi-functional COF for facilitating the sulfur conversion and Li⁺ dynamics[J]. *Advanced Materials*, 2024, 36(4): 2305818.
- [79]Song Zhenyang, Xu Yuting, Zhang Mengyuan, et al. Efficient removal of Cr(VI) by Bifunction zinc porphyrin COF: Coupling adsorption with Photocatalysis, performance Evaluation, and mechanism analysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2025, 677: 346–358.
- [80]Zhong Xin, Lu Zhi, Liang Wen, et al. The magnetic covalent organic framework as a platform for high-performance extraction of Cr(VI) and bisphenol a from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122353.
- [81]Khan Nazmul Abedin, Hassan Mahmud, Lee Hye Jin, et al. Highly porous polyaniline-or polypyrrole-derived carbons: Preparation, characterization, and applications in adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145472.
- [82]Zhang Runhu, Ma Hongzhu, Wang Bo. Removal of chromium(VI) from aqueous solutions

using polyaniline doped with sulfuric acid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(20): 9998–10004.

[83]Karbownik Iwona, Rac–Rumijowska Olga, Fiedot–Toboła Marya, et al. The preparation and characterization of polyacrylonitrile–polyaniline(PAN/PANI) fibers[J]. *Materials*, 2019, 12(4): 664.

[84]Maron J., Winokur M. J., Mattes B. R.. Processing–induced changes in the local structure of amorphous polyaniline by radial distribution function analysis of X–ray scattering data[J]. *Macromolecules*, 1995, 28(13): 4475–4486.

[85]Zhang Yaoyao, Jia Shikui, Yuan Xinqiang, et al. High–efficiency removal of Pb(II) and Cu(II) by amidoxime functionalized silica aerogels: Preparation, adsorption mechanisms and environmental impacts analysis[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 335: 126079.

[86]Wang Fan, Zhou Jingbo, Wang Xinglei, et al. Preparation of amidoxime modified imidazole copolymers and the efficient extraction of U(VI) from the alkaline aqueous solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 280: 119982.

[87]Li Wangquan, Yuan Heyao, Wang Pengyuan, et al. Amidoxime–functionalized corn straw for efficient Cr(VI) adsorption from water: Waste utilization, affinity character and DFT simulation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 689: 133631.

[88]Feng Quan, Wu Dingsheng, Zhao Yong, et al. Electrospun AOPAN/RC blend nanofiber membrane for efficient removal of heavy metal ions from water[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 819–828.

[89]Liu Suo, Hu Jinyan, Wu Dingsheng, et al. Preparation of spunlaced viscose/PANI–ZnO/GO fiber membrane and its performance of photocatalytic decolorization[J]. *Journal of Industrial Textiles*, 2022, 51(5_suppl): 7359S–7373S.

[90]Chen Lili, Hao Daifeng, Wang Zhenzhen, et al. Use of amidoxime polyacrylonitrile bead–supported Pd–based nanoparticles as high efficiency catalysts for dehydrogenation of formic acid[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, 20(4): 2389–2394.

[91]Huang Yunpeng, Zhang Longsheng, Lu Hengyi, et al. A highly flexible and conductive graphene–wrapped carbon nanofiber membrane for high–performance electrocatalytic applications[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2016, 3(7): 969–976.

[92]Zhu Mingxin, Liu Lijia, Feng Jie, et al. Efficient uranium adsorption by amidoximized porous polyacrylonitrile with hierarchical pore structure prepared by freeze–extraction[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 328: 115304.

[93]Yaseen Sobia, Ullah Rizwan, Ghazi Zahid Ali. Synthesis, characterization and superior corrosion prevention ability of novel polyaniline–gum rosin composites[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2024, 481: 130589.

- [94] Behera Abhijit, Sahu Sumanta, Pahi Souman, et al. Synthesis and characterization of PANI–ZrWPO₄ nanocomposite: adsorption–reduction efficiency and regeneration potential for Cr(VI) removal[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(48): 105627–105645.
- [95] Hasan Reem, Sumnu Gulum, Sahin Serpil, et al. The effects of citric acid crosslinking on fabrication and characterization of gelatin/curcumin–based electrospun antioxidant nanofibers[J]. *Antioxidants*, 2023, 12(7): 1387.
- [96] Qin Zhifeng, Liao Yuyi, Wang Zhenghao, et al. Innovative amidoxime nanofiber membranes for highly effective adsorption of Ga(III) from waste Bayer solution[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(28): 11140–11150.
- [97] Shi Bofang, Li Hang, Fu Xiaojie, et al. Insight into the key role of imine groups in polyaniline for adsorbing heavy metal ions: Density functional theory and experimental study[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 335: 125866.
- [98] Zheng Qi, He Chunlin, Meng Jiejie, et al. Behaviors of adsorption and elution on amidoxime resin for gallium, vanadium, and aluminium ions in alkaline aqueous solution[J]. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2021, 39(4): 373–398.
- [99] Mohammed Yusof A. Y. A., Abdel–Mohsen A. M., Zhang Qi–Jun, et al. 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.
- [100] He Yang, Gou Shaohua, Zhou Lihua, et al. Amidoxime–functionalized polyacrylamide–modified chitosan containing imidazoline groups for effective removal of Cu²⁺ and Ni²⁺[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 252: 117160.
- [101] Liu Fenglei, Wang Anjie, Xiang Miao, et al. Effective adsorption and immobilization of Cr(VI) and U(VI) from aqueous solution by magnetic amine–functionalized SBA–15[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 282: 120042.
- [102] Wang Hao, Wang Shuai, Wang Shixing, et al. The one–step synthesis of a novel metal–organic frameworks for efficient and selective removal of Cr(VI) and Pb(II) from wastewater: Kinetics, thermodynamics and adsorption mechanisms[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 640: 230–245.
- [103] Liu Baoxia, Chen Cheng, Li Wei, et al. Effective removal of Cr(VI) from aqueous solution through adsorption and reduction by magnetic S–doped Fe–Cu–La trimetallic oxides[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(3): 107433.
- [104] Tao Ruidong, Li Hao, Liu Zihan, et al. The adsorbent preparation of FeOOH@PU for effective chromium(VI) removal[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(12): 33160–33169.
- [105] Wu Zhengde, Zhao Chen, Zeng Wengen, et al. Ultra–high selective removal of CR and

Cr(VI) from aqueous solutions using polyethyleneimine functionalized magnetic hydrochar: Application strategy and mechanisms insight[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 448: 137464.

[106] Wang Tingting, Sun Yongchang, Bai Lu, et al. Ultrafast removal of Cr(VI) by chitosan coated biochar-supported nano zero-valent iron aerogel from aqueous solution: Application performance and reaction mechanism[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 306: 122631.

[107] Li Chunyang, Jin Lide, Wang Wenbing, et al. Iron-sulphur transformation control for enhancing Cr (VI) removal in flake and nanoscale porous pyrrhotite (Fe_7S_8) added wastewater[J]. *Journal of hazardous materials*, 2022, 436: 129079.

[108] Mo Wei, Yang Yang, He Chunyan, et al. Excellent adsorption properties of Mg/Al/Fe LDOs for Cr (VI) in water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 111069.

[109] Tie Jingxi, Li Weipeng, Liu Haiyuan, et al. Efficient adsorption and reduction of Cr(VI) by a novel polyaniline modified magnetic iron-based waterworks sludge from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 137673.

[110] Liu Yuxin, Wang Tianye, Song Ningning, et al. Synergistic reduction of Cr(VI) by graphite N and thiophene S of N, S-co-doped hydrochar derived from waste straw[J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 860: 160360.

[111] Abulyazied D. E., Isawi Heba, Ali E. S., et al. Fabrication and characterization of magnetic cobalt ferrite intercalated chitosan grafted polyaniline ternary nanocomposites for removing some heavy metals simultaneously[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 393: 123527.

[112] Sahu Sumanta, Bishoyi Nisarani, Sahu Manoj Kumar, et al. Investigating the selectivity and interference behavior for detoxification of Cr(VI) using lanthanum phosphate polyaniline nanocomposite via adsorption-reduction mechanism[J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130507.

[113] Li Shijie, Cai Mingjie, Wang Chunchun, et al. $\text{Ta}_3\text{N}_5/\text{CdS}$ core-shell S-scheme heterojunction nanofibers for efficient photocatalytic removal of antibiotic tetracycline and Cr(VI): performance and mechanism insights[J]. *Advanced Fiber Materials*, 2023, 5(3): 994–1007.

[114] Lv Zepeng, Zhang Hhuakui, Liu Chenhui, et al. Oxygen-bridged cobalt-chromium atomic pair in MOF-derived cobalt phosphide networks as efficient active sites enabling synergistic electrocatalytic water splitting in alkaline media[J]. *Advanced Science*, 2024, 11(3): 2306678.

[115] Sun Qian, Zhang Lixin, Wang Changlong, et al. High nitrogen content bimolecular co-functionalized graphene nanoflakes for hypertoxic Cr(VI) removal: Insights into adsorption behavior and mechanisms[J]. *Chemosphere*, 2023, 340: 139804.

- [116] Rekha A., Srinivasan Latha, Pavithra S., et al. Biosorption efficacy studies of *Sargassum wightii* and its biochar on the removal of chromium from aqueous solution[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2025, 166: 105241.
- [117] Shi Mengting, Dong Ruonan, Hu Juan, et al. Conductive self-healing biodegradable hydrogel based on hyaluronic acid-grafted-polyaniline as cell recruitment niches and cell delivery carrier for myogenic differentiation and skeletal muscle regeneration[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141110.
- [118] Kumar Sanjeev, Choudhary Ram Bilash. Structural, optical, and thermal investigation of SnO₂ nanoparticles incorporated PANI nanofibers as an emissive layer material[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2023, 1293: 136199.
- [119] Imgharn Abdelaziz, Laabd Mohamed, Naciri Yassine, et al. Insights into the performance and mechanism of PANI@Hydroxapatite-Montmorillonite for hexavalent chromium Cr(VI) detoxification[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 36: 102568.
- [120] Ran Qimeng, Zhao Danlei, Ji Yao, et al. Recyclable adsorption removal and fluorescent monitoring of hexavalent chromium by electrospun nanofibers membrane derived from Tb³⁺ coordinating polyarylene ether amidoxime[J]. *Talanta*, 2024, 266: 125058.
- [121] Sahu S, Bishoyi N, Sahu M K, et al. Investigating the selectivity and interference behavior for detoxification of Cr(VI) using lanthanum phosphate polyaniline nanocomposite via adsorption-reduction mechanism[J]. *Chemosphere*, 2021, 278: 130507.
- [122] Laabd Mohamed, Imgharn Abdelaziz, Hsini Abdelghani, et al. Efficient detoxification of Cr(VI)-containing effluents by sequential adsorption and reduction using a novel cysteine-doped PANi@faujasite composite: Experimental study supported by advanced statistical physics prediction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 422: 126857.
- [123] Li Yangfang, Wen Jia, Xue Zhuangzhuang, et al. Removal of Cr(VI) by polyaniline embedded polyvinyl alcohol/sodium alginate beads-extension from water treatment to soil remediation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 426: 127809.
- [124] Samadi Akbar, Xie Ming, Li Jingliang, et al. Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 418: 129425.
- [125] Ran Qimeng, Fan Zilin, Guo Xinkai, et al. Simultaneous adsorption and fluorescent detection of Cr(VI) via lanthanide coordinating polymeric porous microparticles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457: 141214.
- [126] Hsini Abdelghani, Naciri Yassine, Laabd Mohamed, et al. Development of a novel PANi@WO₃ hybrid composite and its application as a promising adsorbent for Cr(VI) ions removal[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 105885.

攻读硕士学位期间取得的科研成果

1、发表论文

- [1] **Mao Ze**, Wu Dingsheng, Sarkodie Bismark, Shi Jiarun, Tao Yun, Wang Dengbing, Zhao Lingling, Cao Aodong, Zhang Jin, Feng Quan*. Scalable, acid-resistant polyaniline deposited amidoxime PAN nanofibers for efficient adsorption and detoxification of Cr (VI) wastewater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(5): 113153.(SCI 收录)
- [2] Zhang Jin, **Mao Ze**, Sun Zhiguo, Wang Di, Wei Anfang, Feng Quan*, Wei Qufu*. Preparation and characterization of structurally variable inorganic nanofibrous mats with large surface area for intelligent temperature regulation textiles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 658: 130633. (SCI 收录)
- [3] Sarkodie Bismark***, Luo Lingli, **Mao Ze**, Farooq Amjad, Feng Quan**, Xu Changhai, Tawiah Benjamin, Hu Yanjie*. Highly reusable Bi₂O₃/electron-Cu-shuttle in-situ immobilized polyacrylonitrile fibrous mat for efficient photocatalytic degradation of methylene blue and rhodamine B dyes[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 354: 120346. (SCI 收录)
- [4] Shi Jiarun, Wang Di, Sarkodie Bismark, Wu Dingsheng, **Mao Ze**, Liu Zuyi, Feng Quan*, Xu Wenzheng*. Strain Sensors for Human Movement Detection Based on Fibrous Membranes Comprising Thermoplastic Polyurethane, Ag Nanoparticles, and Carbon Nanotubes[J]. ACS Applied Nano Materials, 2024, 7(2): 2051–2061. (SCI 收录)
- [5] 毛泽, 高俊, 凌磊, 武丁胜, 陶云, 张春, 李申, **凤权***. PAN/PPy 纳米纤维膜的制备及铬离子吸附性能(已收录).

2、发表专利

2023 年 刘锁, 凤权, 武丁胜, 魏安静, 刘月豹, 巩燕龙, 王志飞, 毛泽. 一种高效光催化柔性复合纤维膜及其制备方法.(专利号: ZL 202011495792.6, 授权日期: 2023 年 03 月 21 日)

3、竞赛获奖

- [1] 2023 年 毛泽, 陶云, 孙紫薇, 史家润. 第十二届芜湖大学生专利创新创业大赛二等奖.
- [2] 2024 年 陶云, 毛泽, 孙紫薇, 高俊, 史家润, 李鑫苗, 勤宇婷、林韩蕾、宋炅晟. 第十一届“挑战杯·华安证券”安徽省大学生创业计划竞赛铜奖.
- [3] 2024 年 孙紫薇, 陶云, 毛泽, 陈缘, 史家润. 第十二届“金三发·当盛”杯全国大学

生非织造材料开发与应用双创大赛二等奖.

- [4] 2023 年 孙紫薇, 陶云, 汪邓兵, 毛泽. 第十一届“金三发·当盛”杯全国大学生非织造材料开发与应用双创大赛二等奖.
- [5] 2023 年 毛泽, 陶云, 孙紫薇, 史家润. 安徽工程大学第十二届专利发明与创新大赛一等奖.
- [6] 2023 年 毛泽, 陶云, 史家润, 汪邓兵, 孙紫薇, 杨旭, 刘祖一、周堂、赵磊. 第九届安徽工程大学“互联网+”大学生创新创业大赛一等奖.
- [7] 2023 年 毛泽. 安徽工程大学第三届研究生科研软件技能竞赛三等奖.
- [8] 2024 年 毛泽. 纺织服装学院第十二期发展对象培训班“优秀学员”.
- [9] 2024 年 毛泽. 第二届长三角地区纺织类高校研究生学术文化交流会论文汇报二等奖.

致 谢

三年的研究生生涯即将结束了，在这期间有欢乐，有紧张，也有不舍。

首先我要感谢我的导师凤权教授，我是从 2018 年开始就进入实验室学习，那时凤老师是我的本科指导老师，在第一次开会时就安排了实验室的研究生师兄师姐带我们参观实验室，并邀请我们跟着师兄师姐学习做实验，这打下了我考研的基础，后来功夫不负有心人，我考研上岸后继续跟着老师学习。这三年的学习非常充实，虽然老师作为校领导特别忙，但每个星期还是会抽出时间来到实验室给我们传道授业解惑，告诉我们一定要以工程思维去看待科研道路上的问题，在老师的指导下也取得了一些小的成果和奖项。愿老师砚池常浮沧海水，笔架永栖岱宗云。三千弟子承化雨，十二阑干倚春风。

再者，我要感谢我的父母和我的姐姐，父母给我的自由，是用半生沉默换来的礼物。当同龄人的家长在规划子女人生时，我的父母亲仍在工厂工作。他们没读过《正面管教》，却懂得真正的爱是目送而非捆绑；说不出“自我实现”这样的术语，但用实际行动告诉我：你的未来，永远由你自己定义。二十一年间，我带着本科、硕士录取通知书和工作 offer 一次次推开家门，他们从不说“该选哪个专业”“要不要回家工作”，只是把担忧腌进咸菜坛，把骄傲缝进新棉被。所谓父母的爱，大概就是明明牵肠挂肚，却坚持做你人生最安静的观众。那些没说完的牵挂，最终都变成了微信转账上的零和电话里的“注意身体”。愿你们身体健康，天天开心。

同时，我要感谢同在安徽工业大学读研的刘醒醒同学，她是我的女朋友。在读研过程中我们互相帮助，互相鼓励。虽然中间也产生过矛盾，发生过很严重的争吵，但这几年过来我们已为对方磨平了棱角，我们也终将离对方越来越近。发生过的所有不开心不好的事，都是垫脚石，愿我们后来的路，尽是坦途。

最后，我要感谢在我研究生的三年来所遇到的人，在生活和科研中给了我莫大的帮助，让我的生活有趣而多彩。即使项目忙的不可开交也抽出来时间帮我修改论文课题组的大师兄武丁胜同时也是武老师，同凤老师一样博士提前毕业、从大四毕设批我到研一时的汪帝老师，虽然人很直，但说到做到、凤老师安排指导我的张瑾老师还有韩旭老师、赵宝宝老师、博士后 Bismark、都给了我许多指导。带我熟悉实验室的锁哥（现在是刘博士）、磊哥（现在是赵总）还有对面的表师兄冰哥（海归高博士），跟我滔滔不绝聊学术的堂总（周博士），21 级作为的兵哥（汪老师）、旭哥（杨博士）和祖一（刘总）。我们这一届的财务大总管云姐，担任大项目的孙紫薇，默不作声嘎嘎发论文的家润，饭搭子同时是健身狂魔的李乐乐。23 届的天选比赛人高俊，搞笑代表林韩蕾，库库讲故事的陈缘，还有有点内向的宋灵晟。帮我做实验跟我学习的凌磊，即将接管实验室二师兄，亳州老表陈凯，打乒乓球很厉害的吴伟军以及姚志勇……希望做科研的越做越强，已经工作的年年升职，还在读的师弟师妹们哐哐发论文、发专利，长江后浪推前浪，一届更比一届强。