

TiO₂ 光催化分离膜在水处理中的应用研究进展

黄云镜 唐丽梅 宋 浩 李青松* 于英民

(中国石油大学(华东)重质油国家重点实验室,青岛 266580)

摘 要 经济社会的发展使水污染问题日益严峻,水处理技术的优化势在必行。TiO₂ 光催化分离膜集光催化与膜分离技术为一体,在发挥膜分离作用的同时可以实现对污染物的有效降解,能够提高分离膜的抗污染性能和水处理效率,在水处理领域显示了巨大的优势。重点分类阐述了膜的制备方法,并展望了光催化分离膜未来的发展方向。

关键词 TiO₂ 光催化,膜分离,水处理,复合膜

Progress of TiO₂ photocatalytic separation membrane in water treatment

Huang Yunjing Tang Limei Song Hao Li Qingsong Yu Yingmin

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum (East China),
Qingdao 266580)

Abstract The development of economic society brings increasing severer water pollution problem which makes the optimization of water treatment technology more imperative. Photocatalytic separation technology combines photocatalysis and membrane separation technology, achieving the role of membrane separation while effective degradation of pollutants. Photocatalytic separation technology which improves the anti-fouling performance of membrane and efficiency of water treatment, shows a tremendous advantage in water treatment. A synthetical review of TiO₂ photocatalytic separation membrane was elaborated with an insight into its types, preparation methods and properties. The prospects for future development of TiO₂ photocatalytic separation membrane were also proposed.

Key words TiO₂ photocatalysis, membrane separation, water treatment, composite membrane

随着经济社会的发展和人类活动的加剧,水资源承载着越来越大的压力,并逐渐产生一系列的污染问题,制约着人类社会的发展。世界卫生组织(WHO)调查分析显示,截至2015年仍然有6.63亿人的饮用水资源没有得到改善^[1],每年由于水质恶化引发疾病而死亡的人数多达220万^[2]。这些数据表明人类在水资源和水环境方面面临着严峻的挑战,水处理方法的优化势在必行。

光催化技术起源于20世纪70年代。1972年,Fujishima和Honda用光照射TiO₂电极表面时,发现在光照下水发生氧化还原反应放出H₂,从而发现了光催化现象。1976年,Carey利用光催化技术成功地降解了存在于水中的多氯联苯,使得光催化技术得到重视。作为一种高效、环保、节能的水处理技术,光催化技术可以与大多数的有机污染物如:腐殖酸、卤代烃和农药等^[3-4]发生反应,将其矿化为小分

子无机物,从而实现有毒害物质的降解。在众多的光催化材料中,TiO₂粒子稳定性较好、耐酸碱腐蚀能力强,并且具有较大的光子带隙和电导率,这些显著的优势使得众多学者对TiO₂光催化剂展开了一系列的研究^[5-8]。在实际应用中,TiO₂光催化剂的存在形式主要有两种:(1)悬浮于反应器中,与待处理废液直接接触^[9-11];(2)负载于分离膜表面或者内嵌于分离膜内部^[12-15]。光催化剂悬浮于反应器中,能够与溶液混合均匀,可以充分发挥光催化剂的优势,实现污染物的全部降解,但是存在光催化剂回收困难的问题,而且极易造成二次污染。负载型TiO₂光催化剂可以较好的避免悬浮型光催化剂所存在的问题,解决催化剂回收困难的问题,具有较好的应用前景。

TiO₂光催化分离膜是基于负载型光催化膜反应器产生的复合膜,可以将膜分离与光催化有效地

基金项目:国家自然科学基金(51172284)

作者简介:黄云镜(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为无机膜的制备。

联系人:李青松。

结合在一起,在分离过程中实现污染物的有效分解,具有较为显著的研究意义和应用价值。笔者综述了TiO₂光催化分离膜的制备方法及其影响分离效果的因素,并展望了未来的研究方向。

1 TiO₂光催化分离膜

TiO₂的光催化效率取决于有效的空穴和电子数目,提高光催化效率则需要避免电子和空穴的复合。Yu等^[16]制备了Fe(Ⅲ)掺杂的TiO₂催化剂,并以气态丙胺为降解物测定了催化剂在可见光下的降解效率。结果表明,在400~530nm范围内,催化剂量子效率可达22%,当波长范围扩展至580nm时,量子效率仍然高于10%。这些数据表明,Fe(Ⅲ)在TiO₂粒子表面可以有效俘获光生电子,不仅能够提高光传导速率,产生具有高氧化性的空穴,拓宽了光响应范围,生成的Fe(Ⅱ)在催化过程中还可以起到氧还原催化剂的作用,进一步提高了量子效应。

对于染色敏化的TiO₂光催化剂,催化反应机理有所不同。Zhang等^[17]将染色敏化的TiO₂和2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基(TEMPO)掺杂在一起,利用染料在基态吸收太阳光形成激发态提供电子,避免了光生空穴的产生。在催化反应过程中,处于激发态的染料分子在电势的作用下自动向TiO₂导带传递电子,形成染料自由基,电子则会被O₂捕获,生成强氧化性的O₂^{-·}。TEMPO在电势的作用下为染料自由基提供电子,使得染料自由基重新成为染料分子,同时产生TEMPO⁺。TEMPO⁺能够选择性的将醇氧化为醛,并生成2,2,6,6-四甲基-N-羟基哌啶(TEMPOH)。在O₂^{-·}和染料自由基的作用下,TEMPOH又可以重新生成TEMPO。为测试染色敏化光催化剂的选择催化效果,Zhang等^[17]选取氧化还原电势处于TiO₂和TEMPO之间的茜素红染料作为敏化剂,同TEMPO一起加入TiO₂的悬浮液中,在波长小于450nm的光照射下进行氧化乙醇的实验,结果表明染色敏化的TiO₂-TEMPO光催化剂具有较高的选择性和氧化活性。

2 TiO₂光催化分离膜的分类及制备

按照不同的分类方式,光催化分离膜可以分为不同的类型。根据TiO₂存在的位置,可以将光催化分离膜分为表面负载型TiO₂光催化分离膜和嵌入型TiO₂光催化分离膜。按照负载TiO₂粒子的膜材料的不同,可以将光催化分离膜分为有机膜和

无机膜两类。根据膜材料的不同对TiO₂光催化分离膜的制备进行了叙述。

2.1 无机TiO₂光催化分离膜

无机膜具有较强的化学稳定性及热力学稳定性,可以在含酸、碱、腐蚀性、氧化性物质的废水中进行分离操作,是制备光催化水处理膜的理想膜材料。无机TiO₂光催化分离膜的制备方法主要有以下几种。

2.1.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法操作简便,目前是无机光催化分离膜的主要制备方法^[18-20]。该方法是将TiO₂前驱物溶液或者TiO₂粒子配制成溶胶,然后将目标膜浸渍入溶液中,并通过控制粘结剂和助膜剂的加入量、浸渍时间、浸渍温度、加压的大小来促进膜的粘附性并制备不同负载量的分离膜。浸渍完成后,一般还需要调节烧结温度和升温速率来提高膜的部分性能。Lu等^[21]针对ZrO₂溶胶孔径太大的问题对溶胶-凝胶法作出改良。他们以Zr(NO₃)₄、Ti(OC₄H₉)₄和C₃H₈O₃为原料,利用有机酸和丰富的H⁺控制水解速率,并加入聚乙烯醇(PVA)调节黏度,通过浸渍干燥焙烧,制得可用于工业化的高品质小孔径的纳滤膜。该复合膜不仅具有较低的分子截留量和较高的水处理能力,对于氯化钴、氯化铈等盐类也具有高达99%的脱除率。此外,由于TiO₂的负载,膜的稳定性和亲水性得到显著提高。

2.1.2 分子层沉积法

分子层沉积法是一种气相沉积技术,同原子层沉积类似,分子层沉积法也具有表面反应的自限制特征,具有双官能团的前驱物分子就是通过这种自限制特性表面反应的不断重复形成薄膜。在沉积过程中,第一种反应前驱体通过化学吸附(饱和吸附)固定在材料表面。当第二种前驱体通入反应器,就会与第一前驱体表面活性组分耦合形成新的前驱体分子层,并将第二种前驱体的活性组分暴露在分子层表面,以便形成新的分子层,这两种分子的交替耦合就形成了膜^[22-23]。Song等^[24]以不对称的阳极氧化铝(AAO)为基体膜,以气相的TiCl₄和乙二醇为前驱物分子,在一定的真空度下进行表面反应。表面反应之后,用氮气清除掉多余的前驱体来保证膜的均匀性。实验还探究了不同循环次数对孔径的影响,性能测试发现复合膜显示了较好的分离性能和抗污染性能。

2.1.3 过滤法

Liu等^[25]以AAO为底膜,先后过滤Au合成溶

液及 TiO_2 悬浮液得到 TiO_2 -Au-AAO 复合膜。在太阳光的照射下,复合膜中的等离子体 Au 纳米薄膜受热可以形成局部热区,能够促进水的蒸发。同时,复合膜中的 TiO_2 层在光照下可以降解水中的污染物。将光催化和等离子体水汽蒸发结合在一起, TiO_2 -Au-AAO 复合膜可以实现对太阳光能的最大化利用。Liu 等^[26]采用静电纺丝技术制备得到 TiO_2 纳米纤维,并用多元醇水解的方法在纳米纤维上负载 Ag 纳米颗粒,然后用铝箔收集器收集得到 Ag- TiO_2 膜,复合膜在太阳光照射 30min 时对染料的降解率可以达到 80%,并表现出较好的抗菌性。

2.1.4 其他方法

除了上述提到的方法外,还有水热生长法、阳极氧化法和固态粒子烧结法等多种方法。Hu 等^[27]在 Ti 基板上采用水热生长法制备得到了直径为 10~20nm,长度为 100 μm 的 TiO_2 纳米线膜。Liao 等^[28]则用阳极氧化法制备得到了通孔形态的 TiO_2 纳米线膜。两种膜均显示了较好的抗污染性能。

2.2 掺杂 TiO_2 粒子的有机光催化复合分离膜

无机膜具有优良的热稳定性和酸碱稳定性,但由于无机膜造价较高应用并不普遍,目前市场上的分离膜主要为有机膜。为改善有机膜的光催化及抗污染性能,通常在有机膜中掺杂 TiO_2 粒子,实现改性。掺杂 TiO_2 粒子有机膜的制备方法主要有以下几种。

2.2.1 相转换法

相转化法是将均相的高分子溶液借由外力分离成为两相系统,一相为高分子浓度较高形成膜结构的固相,一相是浓度较稀薄形成孔洞的液相,两相分离之后,就会形成具有一定孔径的分离膜。为了改善聚氟乙烯(PVDF)膜的亲水性能,Qin 等^[29]在膜中添加可以起到表面修饰作用的 TiO_2 粒子。他们首先以 PVDF 和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为原料采用相转换法制备了 PVDF 膜,随后用四丁基氟化铵(TBAF)及 NaHSO_3 溶液对 PVDF 膜进行预处理。然后将 PVDF 膜依次浸渍到配制好的 TiO_2 悬浮液、PVA 溶液中,并在 PVA 溶液中添加部分的戊二醛和硫酸分别作为交联剂和催化剂。在制备过程中,均苯三甲酰氯乙烷中间体同 TiO_2 粒子间的配位键及 PVA 的吸附交联作用,可以将 TiO_2 较为稳定地固定在 PVDF 膜的表面,能够增强纳米粒子和膜表面的粘附性。Qin 等^[29]还测试了表面修饰后 PVDF 的性能,结果表明,表面修饰后的 PVDF 膜水接触角可以减小到 24%,对牛血清蛋白(BSA)溶

液的截留率可达 87%,同时具有较好的膜通量恢复率和抗污染性能。

Rajaeian 等^[30]也进行了相似的研究,先用相转换法制备了 PVDF 支撑膜,然后再用氯乙酸对 TiO_2 粒子进行羧化,并分散到 PVA 溶液中。将 PVDF 支撑膜浸渍入 PVA 溶液后,再用交联剂戊二醛和催化剂 H_2SO_4 对膜进行处理,以增强膜与粒子间的粘附力。表征结果显示,复合膜对 BSA 溶液的截留率高达 95%,最高通量恢复率达到了 94%,具有显著的分选性能和抗污染性能。Zhang 等^[31]则将硫酸化的 TiO_2 粒子负载在 SiO_2 纳米管(STSNs)上,制备了 STSNs/PSF 复合膜。Rabiee 等^[32-33]则分别采用相转换法制备了聚乙烯- TiO_2 复合膜和聚砜- TiO_2 复合膜。

2.2.2 其他方法

相转换法是有机膜制备过程中较为常见的方法,除相转换法外,还有过滤法、喷气纺丝技术和共沉积法等方法。Bai 等^[34]通过对商业醋酸纤维膜进行改性,制备了具有较高水处理效率的分级异质结构功能膜。采用静电纺丝技术制备了 TiO_2 纳米纤维,之后以 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 为原料,通过水热法在 TiO_2 纳米纤维上生成 SrTiO_3 粒子,得到异质结构的 $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 纳米纤维,最后用醋酸纤维膜进行过滤,得到最终的功能膜。以酸性橙为目标污染物测试功能化醋酸纤维膜的光催化效果,结果显示了较好的污染物去除率。Abdal-hay 等^[35]则针对静电纺丝技术的高耗能、制膜效率低等缺点进行改进,研制出喷气纺纱技术。同静电纺丝技术相比,喷气纺纱技术通过高速压缩空气,使含有 TiO_2 纳米粒子的高分子聚合物溶液形成纳米纤维,喷射到收集器上成膜,这一改进可以较大幅度地降低能耗。Pi 等^[36]则通过共沉积法在聚丙烯微滤膜上制备得到了聚多巴胺-聚乙烯中间层,并通过溶胶-凝胶法在复合膜表面负载 TiO_2 纳米粒子进行表面改性。结果表明, TiO_2 纳米粒子的存在可以显著提高复合膜的表面润湿性能和纯水透过率,在以 BSA 溶液和溶解酵素溶液为目标污染物时,复合膜均显示了较好的抗污染性能。

3 结语与展望

TiO_2 光催化分离膜中 TiO_2 粒子负载于膜的表面或内嵌于分离膜的内部,可以避免 TiO_2 粒子回收困难的问题,减少水资源的二次污染。同时,光催化分离膜能够有效的将光催化和膜分离的优势结

合在一起,并产生协同效应,在实现膜分离和光催化降解污染物的同时,提高膜的抗污染性能。在水处理方面,TiO₂ 光催化分离膜具有广阔的应用前景,但由于复合膜制备工艺复杂、价格昂贵等方面的原因,光催化分离膜仍然难以实现大规模的工业化生产和应用。此外,由于禁带宽度的限制,TiO₂ 粒子在紫外光下催化效率很高,但对可见光的吸收较少,这严重限制了光催化分离膜的大规模应用,而通过添加其他物质以扩宽 TiO₂ 粒子的光响应范围可以显著改善这一现象,因而寻找适宜的添加材料提高 TiO₂ 粒子对可见光的吸收效率也将是研究的热点。

参考文献

- [1] UNICEF and WHO. Progress on sanitation and drinking water: 2015 update and MDG assessment[R]. Geneva: UNICEF and WHO, 2015.
- [2] World Health Organization. Preventing diarrhoea through better water, sanitation and hygiene; exposures and impacts in low- and middle-income countries[R]. Geneva: WHO, 2014.
- [3] Lu Shang, Li Bingjie, Dong Wenjun, et al. Heteronanostructure of Ag particle on titanate nanowire membrane with enhanced photocatalytic properties and bactericidal activities[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 178(1): 1109-1114.
- [4] Kozlova E A, Safatov A S, Kiselev S A, et al. Inactivation and mineralization of aerosol deposited model pathogenic microorganisms over TiO₂ and Pt/TiO₂ [J]. Environ Sci Technol, 2010, 44(13): 5121-5126.
- [5] Chong M N, Jin B, Chow C W K, et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review[J]. Water Res, 2010, 44(10): 2997-3027.
- [6] Yu Huogen, Irie Hiroshi, Shimodaira Yoshiki, et al. An efficient visible-light-sensitive Fe(III)-grafted TiO₂ photocatalyst [J]. American Chemical Society, 2010, 114(39): 16481-16487.
- [7] Kitano S, Murakami N, Ohno T, et al. Bifunctionality of Rh³⁺ modifier on TiO₂ and working mechanism of Rh³⁺/TiO₂ photocatalyst under irradiation of visible light[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(21): 11008-11016.
- [8] Ma S, Zhan S, Jia Y, et al. Superior antibacterial activity of Fe₃O₄-TiO₂ nanosheets under solar light[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(39): 21875-21883.
- [9] Shon H K, Phuntsho S, Vigneswaran S. Effect of photocatalysis on the membrane hybrid system for wastewater treatment [J]. Desalination, 2008, 225(1-3): 235-248.
- [10] Fu J, Ji M, Wang Z, et al. A new submerged membrane photocatalysis reactor (SMPCR) for fulvic acid removal using a nanostructured photocatalyst[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 131(1): 238-242.
- [11] Benotti M J, Stanford B D, Wert E C, et al. Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water[J]. Water Research, 2009, 43(6): 1513-1522.
- [12] Ma N, Zhang Y, Quan X, et al. Performing a microfiltration integrated with photocatalysis using an Ag-TiO₂/HAP/Al₂O₃ composite membrane for water treatment; Evaluating effectiveness for humic acid removal and anti-fouling properties[J]. Water Research, 2010, 44(20): 6104-6114.
- [13] Zhen W, Wei Y, Xu Z, et al. Preparation, characterization and solvent resistance of γ -Al₂O₃/ α -Al₂O₃ inorganic hollow fiber nanofiltration membrane[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 503: 69-80.
- [14] Gao P, Liu Z, Tai M, et al. Multifunctional graphene oxide-TiO₂ microsphere hierarchical membrane for clean water production[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 138: 17-25.
- [15] Bai H, Liu Z, Sun D D. A hierarchically structured and multifunctional membrane for water treatment[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 111: 571-577.
- [16] Yu H, Irie H, Shimodaira Y, et al. An efficient visible-light-sensitive Fe(III)-grafted TiO₂ photocatalyst[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, 114(39): 16481-16487.
- [17] Zhang Miao, Chen Chuncheng, Ma Wanhong, et al. Visible-light-induced aerobic oxidation of alcohols in a coupled photocatalytic system of dye-sensitized TiO₂ and TEMPO[J]. Angewandte Chemie, 2008, 120(50): 9876-9879.
- [18] Cai Y, Wang Y, Chen X, et al. Modified colloidal sol-gel process for fabrication of titania nanofiltration membranes with organic additives [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 476: 432-441.
- [19] Likodimos V, Han C, Pelaez M, et al. Anion-doped TiO₂ nanocatalysts for water purification under visible light[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(39): 13957-13964.
- [20] Da X, Chen X, Sun B, et al. Preparation of zirconia nanofiltration membranes through an aqueous sol-gel process modified by glycerol for the treatment of wastewater with high salinity [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 504: 29-39.
- [21] Lu Y, Chen T, Chen X, et al. Fabrication of TiO₂-doped ZrO₂ nanofiltration membranes by using a modified colloidal sol-gel process and its application in simulative radioactive effluent [J]. Journal of Membrane Science, 2016, 514: 476-486.
- [22] Zhou H, Bent S F. Fabrication of organic interfacial layers by molecular layer deposition: present status and future opportunities[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 2013, 31(4): 801-818.
- [23] Athanasekou C P, Romanosa G E, Katsarosa F K, et al. Very efficient composite titania membranes in hybrid ultrafiltration/photocatalysis water treatment processes[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 392: 192-203.
- [24] Song Z, Fathizadeh M, Huang Y, et al. TiO₂ nanofiltration

- membranes prepared by molecular layer deposition for water purification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 510: 72-78.
- [25] Liu Y, Lou J, Ni M, et al. Bioinspired bifunctional membrane for efficient clean water generation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(1): 772-779.
- [26] Liu L, Liu Z, Bai H, et al. Concurrent filtration and solar photocatalytic disinfection/degradation using high-performance Ag/TiO₂ nanofiber membrane[J]. *Water Research*, 2012, 46(4): 1101-1112.
- [27] Hu A, Zhang X, Oakesb K D, et al. Hydrothermal growth of free standing TiO₂ nanowire membranes for photocatalytic degradation of pharmaceuticals[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 189(1): 278-285.
- [28] Liao J, Lin S, Pan N, et al. Fabrication and photocatalytic properties of free-standing TiO₂ nanotube membranes with through-hole morphology [J]. *Materials Characterization*, 2012, 66: 24-26.
- [29] Qin A, Li X, Zhao X, et al. Engineering a highly hydrophilic PVDF membrane via binding TiO₂ nanoparticles and a PVA layer onto a membrane surface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(16): 8427-8436.
- [30] Rajaiean B, Heitz A, Tade M O, et al. Improved separation and antifouling performance of PVA thin film nanocomposite membranes incorporated with carboxylated TiO₂ nanoparticles[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 485: 48-59.
- [31] Zhang Y, Liu P. Polysulfone(PSF) composite membrane with micro-reaction locations (MRLs) made by doping sulfated TiO₂ deposited on SiO₂ nanotubes (STSNs) for cleaning wastewater[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 493: 275-284.
- [32] Rabiee H, Farahani M H D A, Vatanpour V. Preparation and characterization of emulsion poly(vinyl chloride) (EPVC)/TiO₂ nanocomposite ultrafiltration membrane[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 472: 185-193.
- [33] Li X, Fang X, Pang R, et al. Self-assembly of TiO₂ nanoparticles around the pores of PES ultrafiltration membrane for mitigating organic fouling[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 467: 226-235.
- [34] Bai H, Zan X, Juay J, et al. Hierarchical heteroarchitectures functionalized membrane for high efficient water purification [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 475: 245-251.
- [35] Abdal-hay A, Hamdy Makhlof A S, Khalil K A. Novel, facile, single-step technique of polymer/TiO₂ nanofiber composites membrane for photodegradation of methylene blue[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(24): 13329-13341.
- [36] Pi J K, Yang H C, Wan L S, et al. Polypropylene microfiltration membranes modified with TiO₂ nanoparticles for surface wettability and antifouling property[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 500: 8-15.

收稿日期: 2016-10-12

(上接第 53 页)

- [21] Passos H, Luis A, Coutinho J A P, et al. Thermoreversible (ionic-liquid-based) aqueous biphasic systems[J]. *Sci Rep*, 2016, 6: 20276.
- [22] Kim J, Maiti A, Lin L C, et al. New materials for methane capture from dilute and medium-concentration sources[J]. *Nat Commun*, 2013, 4(2): 216-219.
- [23] Dai Z, Noble R D, Gin D L, et al. Combination of ionic liquids with membrane technology: a new approach for CO₂ separation[J]. *J Membr Sci*, 2016, 497(1): 1-20.
- [24] Shashkov M V, Sidel'nikov V N. Single cation ionic liquids as high polarity thermostable stationary liquid phases for capillary chromatography[J]. *Russian J Phys Chem A*, 2012, 86(1): 138-141.
- [25] Szymański M, Młynarek D, Szymański A, et al. Simultaneous determination of diosmin and hesperidin in pharmaceuticals by rp lc using ionic liquids as mobile phase modifiers[J]. *Iranian J Pharm Res*, 2016, 15(1): 141-148.
- [26] Zhang C, Park R A, Anderson J L. Crosslinked structurally-tuned polymeric ionic liquids as stationary phases for the analysis of hydrocarbons in kerosene and diesel fuels by comprehensive two-dimensional gas chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 2016, 1440(4): 160-171.
- [27] Aid T, Paist L, Lopp M, et al. An optimized capillary electrophoresis method for the simultaneous analysis of biomass degradation products in ionic liquid containing samples[J]. *J Chromatogr A*, 2016, 1447: 141-147.
- [28] Xu X B, Huang D K, Cao K, et al. Electrochemically reduced graphene oxide multilayer films as efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells[J]. *Sci Rep*, 2013, 3(12): 1489.
- [29] Hassan K M, Ramesh S, Ramesh K. Hydroxypropyl cellulose based non-volatile gel polymer electrolytes for dye-sensitized solar cell applications using 1-methyl-3-propylimidazolium iodide ionic liquid[J]. *Sci Rep*, 2015, 5(12): 18056.
- [30] Lin M C, Gong M, Lu B, et al. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery[J]. *Nat*, 2015, 520(7547): 325-328.
- [31] Li Q F, Yue D, Lu W, et al. Hybrid luminescence materials assembled by [Ln(DPA)₃](3-) and mesoporous host through ion-pairing interactions with high quantum efficiencies and long lifetimes[J]. *Sci Rep*, 2015, 5(12): 8385.
- [32] Riche C T, Roberts E J, Malancha G, et al. Flow invariant droplet formation for stable parallel microreactors[J]. *Nat Commun*, 2016, 7(2): 10780.
- [33] Ghoufi A, Szymczyk A, Malfreyt P. Ultrafast diffusion of ionic liquids confined in carbon nanotubes[J]. *Sci Rep*, 2016, 6(6): 28518.
- [34] Shamshina J L, Kelley S P, Gurau G, et al. Chemistry: develop ionic liquid drugs[J]. *Nat*, 2015, 528(7581): 188-189.

收稿日期: 2016-10-10

修稿日期: 2016-11-30