

氨基化 PAN@SiO₂ 纳米纤维膜除铬性能研究

孟亚飞 裴广玲*

(北京服装学院材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要 结合静电纺丝技术和溶胶-凝胶法制备了聚丙烯腈(PAN)@SiO₂ 纳米纤维膜,利用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)对 PAN@SiO₂ 纳米纤维膜进行氨基改性,成功制备出 APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜。通过扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱等方法对纳米纤维膜的形貌、结构进行分析,利用电感耦合等离子体原子发射光谱仪对纤维膜的除 Cr(VI)能力进行表征。结果表明:纳米 SiO₂ 颗粒在 PAN 纳米纤维膜表面生长后,使得 PAN 纳米纤维膜的比表面积从 8.76m²/g 增大到 13.32m²/g;APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜的机械性能优异;在 Cr(VI)溶液初始质量浓度为 100mg/L、SiO₂ 溶胶-凝胶时间为 6h、KH550 体积分数为 2%条件下,APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜除铬效果最好,最大吸附量达到 112.6mg/g。吸附过程符合准二级动力学方程和 Langmuir 等温吸附模型。循环吸附实验表明,APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜经过 4 次循环实验后,除铬效率依然保持在 50%以上。

关键词 静电纺丝,纳米纤维膜,重金属离子,二氧化硅

Preparation of aminated PAN@SiO₂ membrane and its Cr(VI)-removal capacity

Meng Yafei Pei Guangling

(College of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology,
Beijing 100029)

Abstract PAN@SiO₂ composite nanofibrous membrane was prepared through electrospinning and sol-gel method, the as-prepared membrane was further modified by aminopropyltriethoxysilane (KH550) to obtain surface amino functionalized PAN@SiO₂ composite nanofibrous membrane. The properties of membrane were investigated through scanning electron microscope (SEM) and fourier transform infrared spectrometer (FT-IR). A batch experiments were conducted to study Cr(VI) removal ability of membrane by inductively coupled plasma spectrometer (ICP-AES). The results indicated that the specific surface area of membrane was increased from 8.76 to 13.32m²/g due to the growth of SiO₂ nanoparticles. The membrane also had excellent mechanical properties. The sample obtained under the conditions of growth time of SiO₂ was 8h and the volume fraction of KH550 was 2% had the best removal capacity of Cr(VI) when the initial concentration of Cr(VI) was 100mg/L, the maximum adsorption capacity was 112.6mg/g. Moreover, the adsorption experiments showed that the adsorption process belonged to langmuir adsorption model and the kinetics of adsorption followed the pseudo-second-order model. The cyclic experiments confirmed that the best removal capacity of Cr(VI) can be maintain above 50% after the fourth experiment.

Key words electrospinning, nanofibrous membrane, heavy metal ion, SiO₂

重金属离子难以降解,容易在生物体内积聚,对人体和环境危害大,是污染治理过程中非常棘手的难题。铬是常见的重金属元素,广泛应用于电镀、皮革加工、颜料生产等行业^[1-3],使用过程中产生的大量含铬废水如不进行有效处理,会对环境造成严重污染。传统重金属离子污水处理方法主要有以下几种^[4-6]:(1)化学反应法,包括中和沉淀法、化学还原

法、电化学还原法等;(2)物理处理法,包括吸附、溶剂萃取、离子交换和膜分离等;(3)生物处理法,包括生物化学法、生物絮凝、植物生态修复等。但传统处理方法具有能耗大、成本高、易产生二次污染等缺点^[7]。

静电纺丝纳米纤维膜具有比表面积大、易于分离、可重复利用等优点^[8-9]。静电吸附作用是吸附剂

作者简介:孟亚飞(1991-),男,硕士研究生,研究方向为功能纳米材料的制备与应用。

联系人:裴广玲(1974-),女,博士,副教授,主要从事纳米功能材料的应用研究。

吸附污水中重金属离子的重要机理之一。由于 Cr(VI) 一般以 CrO_4^{2-} 的形式存在^[10], 所以制备除 Cr(VI) 吸附剂材料时, 需要在纳米纤维膜基材上引入带正电的基团。—NH₂ 是最常见的在酸性条件下带正电的基团, 在纳米纤维膜表面引入氨基, 可制备有效的 Cr(VI) 吸附剂。聚丙烯腈(PAN)电纺纤维膜是重金属离子吸附剂常用基质, PAN 分子链上的氰基可通过盐酸羟胺进行偕胺肟化作用转变为氨基^[11], 也可通过乙二胺四乙酸(EDTA)对 PAN 纳米纤维膜进行氨基改性。虽然改性后的 PAN 纤维膜具有优异的重金属离子吸附性能^[12-14], 但研究发现, 随着 PAN 分子链上氨基的引入, 导致纤维膜质地变脆, 机械性能大幅度下降, 给使用带来不便。针对该问题, 研究者将 PAN 与其他聚合物混合进行静电纺丝, 然后再进行氨基改性, 以提高纤维膜的实用性^[15]。但这样也会造成纤维膜单位质量吸附量下降。因此, 在不降低 PAN 纳米纤维膜机械强度的前提下引入氨基才是较为理想的状态。

本研究首先利用溶胶-凝胶法在 PAN 纤维膜表面生长 SiO₂ 纳米颗粒, 增大纤维膜的比表面积, 然后利用 SiO₂ 的硅羟基与硅烷偶联剂 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)反应, 在不降低 PAN 纳米纤维膜强度和实用性能的前提下, 在纤维膜表面引入功能基团—NH₂。通过一系列除铬实验对所制复合纳米纤维膜的除铬性能进行测试, 探究了 SiO₂ 纳米颗粒的最佳生长时间、KH550 体积分数对除铬效果影响, 并对所制复合纳米纤维膜的循环性能和吸附机理进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PAN(相对分子质量 $1.8 \times 10^4 \sim 2.2 \times 10^4$), N,N-二甲基甲酰胺(DMF、分析纯), 盐酸(分析纯), 均由北京市化工厂生产; 乙醇(分析纯)、KH550(分析纯)、正硅酸四乙酯(分析纯)、NaOH(分析纯)、重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、分析纯), 均由天津市博迪化工股份有限公司生产。

自制静电纺丝机(纺丝温度 45℃、电压 20kV); 扫描电子显微镜(SEM, JEM-7500F 型, 日本 JEOL 公司), 电压 10kV; 傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet Nexus 670 型, 日本岛津公司), 分辨率 8cm^{-1} , 扫描范围 $500 \sim 4000\text{cm}^{-1}$, 扫描次数 64 次, 测试方式为衰减全反射; 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, 日本电子公司), 测试功率 1350W, 雾

化气流量 0.85L/min, 冷却气流量 120L/min, 辅助气流量 1L/min, 每个样品扫描 3 次取平均值; 氮气吸附比表面积测试仪(BET, Kubo-X1000 型), 北京比奥德电子有限公司; 电子万能材料强力测试仪(5969 型), 德国 INSTRON 公司。

1.2 PAN 纳米纤维膜的制备

将 2.4g PAN 溶于 20mL DMF 中, 磁力搅拌 8h 得到 PAN 溶液。在纺丝电压 20kV、接收距离 15cm、温度 45℃、湿度 20%~30%、注射泵推进速度为 1.0mL/h 条件下, 纺丝 6h 得到 PAN 纳米纤维膜。

1.3 PAN@SiO₂ 纳米纤维膜的制备

取 3mL 正硅酸四乙酯、2mL 去离子水加入到 100mL 乙醇中, 缓慢搅拌, 然后缓慢加入 6mL 氨水形成 SiO₂ 溶胶, 将 5cm×5cm PAN 纳米纤维膜加入到混合液中, 于 40℃ 恒温水浴 12h, 反应完成后用去离子水反复洗涤, 洗涤后的纤维膜在 60℃ 真空干燥箱中烘干, 得到 PAN@SiO₂ 纳米纤维膜。

1.4 氨基改性 PAN@SiO₂ 纳米纤维膜的制备

将 KH550 溶于乙醇, 配制成体积分数分别为 1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0% 的乙醇溶液各 100mL, 分别加入一块 5cm×5cm 的 PAN@SiO₂ 纳米纤维膜, 于 50℃ 反应 24h, 反应完成后用去离子水反复清洗, 真空烘干, 得到 APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜。

1.5 吸附实验

配制 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 100mg/L, 用 HCl 和 NaOH 调节 pH。将一定质量的 APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜放入 30mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中, 用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测试吸附前后溶液中 Cr(VI) 离子浓度, 利用公式(1)计算铬吸附量:

$$q_e = (c_0 - c_e)V/m \quad (1)$$

式中, q_e 为平衡吸附量, mg/g; c_0 为 Cr(VI) 初始质量浓度, mg/L; c_e 为纤维膜吸附后的平衡浓度, mg/L; V 为 Cr(VI) 溶液的体积, L; m 为纳米纤维膜质量, g。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为纳米纤维膜的 SEM 图。由图 1(a)可以看出, 纯 PAN 纳米纤维膜表面光滑且纤维直径较小。由图 1(b)可以看出, PAN 纳米纤维膜在 SiO₂ 溶胶中反应 2h 后, 纤维膜表面几乎没有负载上纳米 SiO₂ 颗粒。溶胶-凝胶时间延长到 4h 时, 可以明显

看到纤维膜表面负载的纳米 SiO_2 颗粒[见图 1(c)],但负载量相对较少。当溶胶-凝胶时间达到 6h,纳米 SiO_2 颗粒较为致密且均匀地负载在 PAN 纳米纤维表面[见图 1(d)]。然而,当溶胶-凝胶时间延长到 8h 时,如图 1(e)所示,纳米 SiO_2 颗粒从纤维表面脱落,在纤维膜网状结构之间发生团聚。由此可以确定,在 PAN 纳米纤维膜上负载 SiO_2 的最佳溶胶-凝胶时间为 6h。与图 1(d)相比,APAN@ SiO_2 纳米纤维膜的表面没有发生较大变化,这说明在 KH550 氨基改性过程中,纳米 SiO_2 颗粒负载情况基本没有发生变化。氮气吸附比表面积测试结果表明,纤维膜表面负载纳米 SiO_2 颗粒后,PAN 纳米纤维膜的比表面积从 $8.76\text{m}^2/\text{g}$ 增加到 $13.32\text{m}^2/\text{g}$ 。

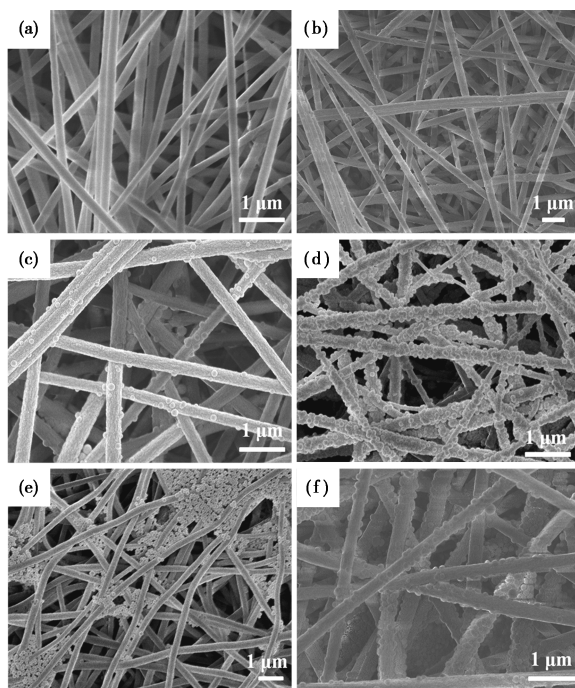


图 1 纳米纤维膜的 SEM 图

[(a)纯 PAN 纳米纤维膜;(b)——(e)分别为溶胶-凝胶时间 2h、4h、6h、8h 制备的 PAN@ SiO_2 纳米纤维膜;(f)APAN@ SiO_2 复合纳米纤维膜]

表 1 为不同种类纳米纤维膜的机械性能。由表中数据可以看出,与 PAN 纳米纤维膜拉伸强度相比,APAN@ SiO_2 复合纳米纤维膜的拉伸强度没有大幅度下降,说明在改性过程中,没有对纤维膜基质的机械性能造成不利影响。

表 1 不同种类纳米纤维膜的机械性能

样品	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
PAN	4.79	45.42
AOPAN ^[16]	1.50	15.00
APAN@ SiO_2	4.67	43.32

注:AOPAN 为偕胺肟化聚丙烯腈。

2.2 FT-IR 表征

图 2 为纳米 SiO_2 颗粒、PAN 纳米纤维膜、PAN@ SiO_2 纳米纤维膜以及 APAN@ SiO_2 复合纳米纤维膜的 FT-IR 谱图。从图可以看出; 1076cm^{-1} 处出现了 Si—O—Si 键的反对称伸缩振动特征吸收峰^[17](见曲线 a); 2243cm^{-1} 处出现了—C≡N 的伸缩振动吸收峰(见曲线 d)。在曲线 c 中可以发现—C≡H 和 Si—O—Si 的不对称伸缩振动吸收峰,但峰强度有所减弱,这说明 PAN 纳米纤维膜和 SiO_2 之间的结合存在化学键的变化。在 3265cm^{-1} 、 3157cm^{-1} 处出现了— NH_2 的特征吸收峰,说明 KH550 和硅羟基发生反应,成功接枝在 SiO_2 表面。

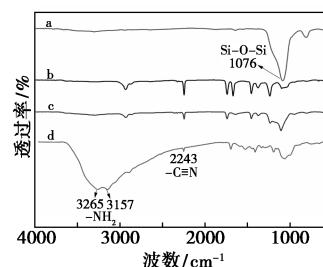


图 2 SiO_2 纳米颗粒(a)、PAN 纳米纤维膜(b)、PAN@ SiO_2 纳米纤维膜(c)、APAN@ SiO_2 复合纳米纤维膜(d)的 FT-IR 谱图

2.3 除铬实验

2.3.1 pH 对除铬效果的影响

Cr(VI) 在水中的存在形式与溶液 pH 关系密切,而复合纳米纤维膜对 Cr(VI) 的吸附量在很大程度上受 Cr(VI) 在溶液中存在形式的影响。取 8 份等量 100mg/L Cr(VI) 溶液各 30mL ,调节其 pH 分别至 1~8,加入 0.010mg 的 APAN@ SiO_2 复合纳米纤维膜,吸附时间为 48h,考察 Cr(VI) 浓度的变化并计算吸附量。

图 3 为 pH 对 APAN@ SiO_2 复合纳米纤维膜除铬效果的影响。从图可知:pH 从 1 增大到 8 时,APAN@ SiO_2 复合纳米纤维膜的吸附量先增大后减小;pH=2 时吸附量最大,达到 110.2mg/g 。原因如下:当 $\text{pH}<1$ 时, Cr(VI) 通常以铬酸(H_2CrO_4)的形式存在;当 $1<\text{pH}<2$ 时, Cr(VI) 以 H_2CrO_4 和 HCrO_4^- 的形式共存;当 $2<\text{pH}<6.5$ 时, Cr(VI) 通常以 HCrO_4^- 状态存在;当 $\text{pH}>6.5$ 时, Cr(VI) 以 CrO_4^{2-} 形式存在^[18]。纤维膜对 Cr(VI) 的吸附主要是依据质子化的— NH_3^+ 和含 Cr(VI) 的酸根离子之间的静电吸附作用,因此当 pH 较小时($\text{pH}<2$)时,— NH_2 的质子化程度较高,吸附作用较明显。但 $\text{pH}<1$ 时, Cr(VI) 以 H_2CrO_4 形式存在,不利于

静电吸附,反而导致吸附量下降。 $\text{pH} > 2$ 时,随着 pH 的进一步增大,溶液中的 $-\text{OH}$ 也进一步增多, $-\text{OH}$ 和含 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的酸根离子之间形成竞争吸附导致吸附量迅速下降^[19]。

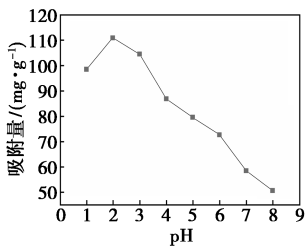


图3 pH对 APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜除铬效果的影响

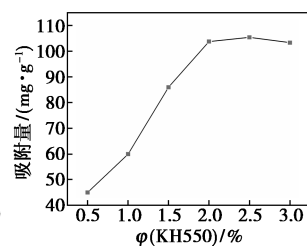


图4 KH550 体积分数不同时制备的 APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附量($\text{pH}=2$)

2.3.2 KH550 体积分数对除铬效果的影响

利用 KH550 乙醇溶液对 PAN@SiO₂ 纳米纤维膜进行改性过程中,改性剂 KH550 的体积分数会影响功能基团 $-\text{NH}_2$ 的负载量,从而影响改性复合纤维膜的除铬效果。由图 4 看出,在 $\text{pH}=2$ 条件下,APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜的除铬能力随着 KH550 体积分数的增大而增加,当 KH550 体积分数增加到 2% 时,复合纳米纤维膜的吸附量达到 105.3 mg/g,继续增加 KH550 的体积分数,对吸附量的影响不大。这可以解释为当 KH550 体积分数较小时,不能与 SiO₂ 表面的硅羟基完全反应,当 KH550 体积分数增大到一定值时,能使 KH550 与硅羟基的反应较为完全,从而在复合纤维膜表面获得较多的 $-\text{NH}_2$,增大重铬酸根的吸附位点数量。由此可知,在对 PAN@SiO₂ 纳米纤维膜进行改性的过程中,KH550 最佳体积分数为 2%。

2.3.3 吸附动力学研究

图 5 为 $\text{pH}=2$ 条件下,纳米纤维膜对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附动力学曲线图。由图可知: PAN@SiO₂ 纳米

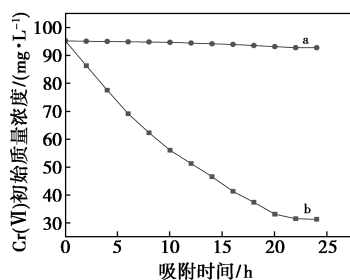


图5 $\text{pH}=2$ 条件下纳米纤维膜对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附动力学曲线图

[(a) PAN@SiO₂ 纳米纤维膜; (b) APAN@SiO₂ 纳米复合纤维膜]

纤维膜对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 几乎没有吸附作用;溶液中 $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始质量浓度随着 APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜吸附时间的延长而迅速降低,当吸附时间达到 22h 时后, $\text{Cr}(\text{VI})$ 浓度基本稳定,吸附过程达到平衡, $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始质量浓度从 95 mg/L 降到 35.21 mg/L。这表明 KH550 对 PAN@SiO₂ 纳米纤维膜进行改性,是实现 APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附的关键因素。

准一级吸附动力学方程为:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

准二级吸附动力学方程为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式中: t 为吸附时间, h; q_t 为吸附时间为 t 时纤维膜的吸附量, mg/g; q_e 为平衡吸附量, mg/g; k_1 为准一级吸附动力学的吸附速率常数, d^{-1} ; k_2 为准二级吸附动力学的吸附速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{d})$ 。

准一级、准二级吸附动力学方程的拟合相关系数 R^2 分别为 0.7640 和 0.9780, 结合图 6 可以发现 APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附过程符合准二级吸附动力学方程。

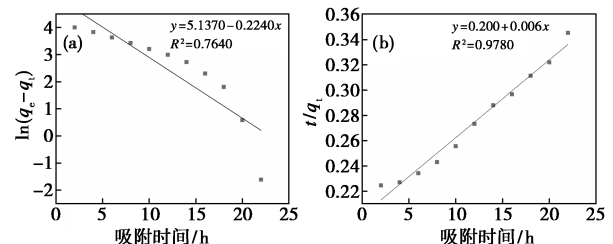


图6 APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 吸附过程的准一级动力学方程拟合图(a)和准二级动力学方程拟合图(b)

2.3.4 吸附热力学研究

在 $\text{pH}=2$ 、吸附时间为 24h 条件下, APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附量随 $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始质量浓度变化的曲线图见图 7。由图可以看出, APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜吸附量随 $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始质量浓度的增加而快速增大, 当 $\text{Cr}(\text{VI})$ 初始质量浓度为 100 mg/L 时, 复合纳米纤维膜的吸附量基本稳定。这是因为复合纳米纤维膜对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附主要是由于复合纳米纤维膜上的质子化氨基 $-\text{NH}_3^+$ 与 HCrO_4^- 的静电作用, 而静电力的大小受粒子间距离的制约, 所以当复合纳米纤维膜周围有足够浓度的 HCrO_4^- 时, 才能充分发挥其吸附能力。当 $\text{Cr}(\text{VI})$ 达到一定浓度时, 吸附量逐渐趋于平衡, 吸附方程如下:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q^*} c_e + \frac{1}{(q^*)b} \quad (4)$$

式中, c_e 为纤维膜吸附后的平衡浓度, mg/L ; q_e 为平衡吸附量, mg/g ; q^* 为吸附过程达到平衡时, 吸附剂的最大吸附量, mg/g ; b 为朗缪尔常数。

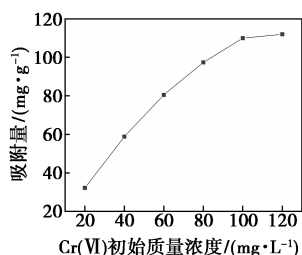


图 7 APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜对 Cr(VI) 吸附量随 Cr(VI) 初始质量浓度变化的曲线图

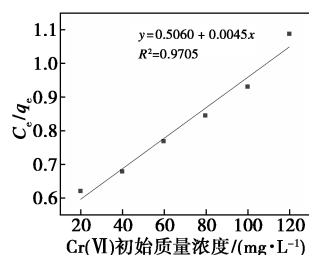


图 8 APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜的 Langmuir 等温吸附曲线图

图 8 是根据朗缪尔方程, 将 APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜对 Cr(VI) 的吸附过程进行拟合得到的 Langmuir 等温吸附曲线。可以看出该吸附过程符合 Langmuir 等温吸附。根据吸附模型, 通过计算得到 APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜对 Cr(VI) 的最大吸附量为 112.6 mg/g 。

Cr(VI) 吸附剂的吸附性能对比见表 2。从表 2 可以看出: APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜相比于一般的吸附材料具有较大的吸附量, 与以聚酰胺(PA) 6 为基质的复合纳米纤维膜相比, 吸附量没有优势; 在以 PAN 为基质的纳米纤维膜中, APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜的吸附量较大, 可以作为 Cr(VI) 的新型吸附剂。

表 2 Cr(VI) 离子吸附剂的吸附性能对比

吸附剂	吸附量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献
PA6@Mg(OH) ₂ 纳米纤维	296.4	[20]
香蕉皮	249.6	[21]
PA6@LDH 纳米纤维膜	242	[18]
PA6@Fe _x O _y 纳米纤维膜	150	[22]
壳聚糖改性 Fe ⁰ 纳米线	113.2	[23]
AOPAN 纳米纤维膜	102.5	[10]
壳聚糖和聚甲基丙烯酸甲酯复合材料	92.5	[24]
稻草秸秆	3.15	[25]
棕榈花	7.13	[26]
蒙脱土和磁铁矿磁性纳米粒子颗粒	15.3	[27]
桉树皮	45	[28]
氨基化 PAN@SiO ₂ 纳米纤维膜	112.6	本研究

注: LDH 为水滑石。

2.3.5 循环性能研究

循环性能是评价吸附材料优劣的重要指标。为考察 APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜对 Cr(VI) 的循环使用性能, 吸附 Cr(VI) 后利用 0.05 mol/L 的 NaOH 溶液对复合纳米纤维膜进行解吸附, 该过程重复进行 5 次, 得到 APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜吸附量随循环次数变化的情况。由图 9 可以看出: 循环使用 4 次后, APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜的除铬效率为 53%; 除铬效率随着循环次数的增加而下降。主要原因为: 一是使用过程中少部分的活性基团会随着 SiO₂ 的脱落而丢失; 二是吸附位点上的吸附质 Cr(VI) 在解吸过程中很难全部脱掉, 所以除铬效率会随着循环次数的增加而逐渐下降。

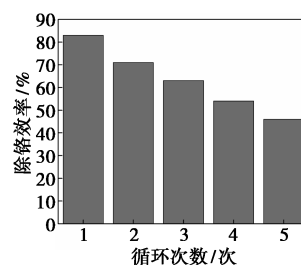


图 9 APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜的循环性能

2.3.6 吸附机理探究

APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜对 Cr(VI) 吸附作用主要为物理吸附, Cr(VI) 在水中主要以 CrO_4^{2-} 形式存在, 当溶液处于 $\text{pH} = 2$ 的酸性条件下, CrO_4^{2-} 结合 1 个 H^+ , 以 HCrO_4^- 形式存在^[20], 而 KH550 分子上的 $-\text{NH}_2$ 在酸性条件下, 发生质子化作用形成 $-\text{NH}_3^+$, 两者之间存在静电吸附作用。此外, SiO₂ 表面未反应的羟基也会与 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 发生氢键作用, 从而使其能够稳定吸附在纤维膜表面^[29]。

3 结论

(1) 结合静电纺丝技术和溶胶-凝胶法制备出 PAN@SiO₂ 纳米纤维膜, 用 KH550 对其进行氨基化表面改性, 制备的 APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜对 Cr(VI) 吸附性能优异。

(2) 在 $\text{pH} = 2$ 、Cr(VI) 初始质量浓度为 100 mg/L 条件下, APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜对 Cr(VI) 最大吸附量可达 112.6 mg/g 。

(3) 吸附动力学研究表明, APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜对 Cr(VI) 的吸附过程满足准二级动力学方程, 吸附热力学研究显示该过程符合 Langmuir 吸附模型。吸附机理主要为静电吸附作用。

(4)与纯 PAN 纳米纤维膜相比,APAN@SiO₂ 复合纳米纤维膜的拉伸强度没有大幅度降低。此外,该纤维膜还具有良好的循环使用性能。

参考文献

- [1] Huang F, Xu Y, Liao S, et al. Preparation of amidoxime polyacrylonitrile chelating nanofibers and their application for adsorption of metal ions[J]. *Materials*, 2013, 6(3): 969-980.
- [2] Nagajyoti P C, Lee K D, Sreekanth T V M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review[J]. *Environ Chem Lett*, 2010, 8(3): 199-216.
- [3] Barrera-Díaz C E, Lugo-Lugo V, Bilyeu B J. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction[J]. *Hazar Mater*, 2012, 223-224: 1-12.
- [4] 陈佑宁, 高莉, 贺茂芳, 等. 聚乙烯四唑型螯合树脂及其对重金属离子的吸附性能[J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(7): 1596-1602.
- [5] Xie S Y, Liu X Y, Zhang B W, et al. Long-life, high-efficiency lithium-sulfur battery from a nanoassembled cathode[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(6): 2552-2558.
- [6] Park S M, Kim D S. Electrolyte-assisted electrospinning for a self-assembled, free-standing nanofiber membrane on a curved surface[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(10): 1682-1687.
- [7] Liu N, Kim K, Hsu P C, et al. Large-scale production of graphene nanoribbons from electrospun polymers[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(49): 17284-17291.
- [8] Salaberria A M, Diaz R H, Labidi J, et al. Role of chitin nanocrystals and nanofibers on physical, mechanical and functional properties in thermoplastic starch films[J]. *Food Hydrocolloid*, 2015, 46: 3-102.
- [9] Aliabadi M, Irani M, Ismaeili J, et al. Electrospun nanofiber membrane of PEO/chitosan for the adsorption of nickel, cadmium, lead and copper ions from aqueous solution[J]. *Chem Eng J*, 2013, 220: 237-243.
- [10] 汪滨, 张凡, 王娇娜, 等. 偕胺肟化 PAN 纳米纤维膜除铬性能的研究[J]. *高分子学报*, 2016(8): 1105-1111.
- [11] 张凡, 汪滨, 王娇娜, 等. AOPAN@Mg(OH)₂ 多层次电纺纤维膜的制备及除铬性能[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(11): 2117-2124.
- [12] Neghlani P K, Rafizadeh M, Taromi F A. Preparation of aminated-polyacrylonitrile nanofiber membranes for the adsorption of metal ions; comparison with microfibers[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1): 182-189.
- [13] Chaúque E F C, Dlamini L N, Adelodun A A, et al. Modification of electrospun polyacrylonitrile nanofibers with EDTA for the removal of Cd and Cr ions from water effluents[J]. *Appl Surf Sci*, 2016, 369: 19-28.
- [14] Kampalanonwat P, Supaphol P. Preparation and adsorption behavior of aminated electrospun polyacrylonitrile nanofiber mats for heavy metal ion removal[J]. *ACS Appl Mater Inter*, 2010, 2(12): 3619-3627.
- [15] 闫春秋, 刘斌, 鲁冠秀, 等. AOPAN/PA-66 复合纳米纤维膜的制备及对金属离子的吸附性能[J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(1): 189-194.
- [16] 丁耀莹, 王成志, 问县芳, 等. 偕胺肟化聚丙烯腈纳米纤维的制备及在含金属离子废水处理中的应用[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(7): 1758-1764.
- [17] 高正楠, 江小波, 郭楷, KH550 的水解工艺及其对 SiO₂ 表面改性的研究[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2012, 39(2): 7-12.
- [18] 王娇娜, 贺欢, 李秀艳, 等. PA6@LDH 纳米纤维膜的制备及其除 Cr(VI) 性能的研究[J]. *高分子学报*, 2015(7): 778-785.
- [19] Baral S S, Das S N, Rath P. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust[J]. *Biochem Eng J*, 2006, 31(3): 216-222.
- [20] Jia B B, Wang J N, Wu J, et al. "Flower-Like" PA6@Mg(OH)₂ electrospun nanofibers with Cr(VI)-removal capacity[J]. *Chem Eng J*, 2014, 254: 98-105.
- [21] Donghee P, Seong R L, Yeoung S Y, et al. Development of a new Cr(VI)-biosorbent from agricultural biowaste[J]. *Biore-source Technology*, 2008, 99(18): 8810-8818.
- [22] Li C J, Li Y J, Wang J N, et al. PA6@Fe₃O₄ nanofibrous membrane preparation and its strong Cr(VI)-removal performance[J]. *Chem Eng J*, 2013, 220: 294-301.
- [23] Sun L, Zhang L D, Liang C H, et al. Chitosan modified Fe⁰ nanowires in porous anodic alumina and their application for the removal of hexavalent chromium from water[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21(16): 5877-5880.
- [24] Li Z Y, Li T T, An L B, et al. Highly efficient chromium(VI) adsorption with nanofibrous filter paper prepared through electrospinning chitosan/polymethylmethacrylate composite[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137: 119-126.
- [25] Gao H, Liu Y G, Zeng G M, et al. Highly efficient chromium(VI) adsorption with nanofibrous filter paper prepared through electrospinning chitosan/polymethylmethacrylate composite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150: 446-452.
- [26] Elangovan R, Ligy Philip, Chandrara K. Biosorption of hexavalent and trivalent chromium by palm flower (*Borassus aethiopum*) [J]. *Chem Eng J*, 2008, 141(1/2/3): 99-111.
- [27] Yuan P, Fan M D, Yang D, et al. Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166(2/3): 821-829.
- [28] Vikrant Sarin, Pant K K. Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark[J]. *Biore-source Technology*, 2006, 97(1): 15-20.
- [29] Lazaridis N K, Pandi T A, Matis K A. Chromium(VI) removal from aqueous solutions by Mg-Al-CO₃ hydrotalcite: sorption-desorption kinetic and equilibrium studies[J]. *Ind Eng Chem Research*, 2004, 43(9): 2209-2215.

收稿日期: 2017-08-14

修稿日期: 2018-10-15