

改性纳米 SiO₂/PVA 复合纤维的制备及重金属离子吸附性能

邢涤扬¹, 陈广凯¹, 王克敏¹, 聂俊^{*2}

(1. 常州大学 材料科学与工程学院, 常州 213164; 2. 北京化工大学 理学院, 北京 100029)

摘要: 通过静电纺丝技术制备酰胺化功能改性的纳米 SiO₂/聚乙烯醇(SiO₂/PVA)复合纤维膜。采用 SEM、FTIR、DSC 和 TGA 进行表征分析; 考察了在水溶液中随 pH 值和接触时间的变化纤维膜对金属离子吸附效果的影响。研究表明, 在 pH=6 的条件下, 纳米纤维对金属离子的吸附最佳, 对 Cu²⁺、Ni²⁺ 金属离子的最大吸附量分别为 143.7 mg/g 和 125.1 mg/g, 平衡吸附时间为 240 min。在纤维膜吸附的前 50 min 内, SiO₂/PVA 纤维膜对 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 金属离子的吸附量为 126.8 mg/g 和 109.8 mg/g, 吸附率分别为 90.18% 和 89.92%。通过吸附等温线和吸附方程考察 SiO₂/PVA 纤维对 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 金属离子的吸附行为。结果显示, 复合纤维对两种金属离子的吸附满足拟二级动力学方程, 热力学分析表明, 吸附过程符合 Langmuir 单层吸附。使用酸处理纤维膜进行再生吸附试验, 发现循环 4 次试验后, 吸附效率达到 53%, 结果说明复合纤维膜可作为可再生金属离子吸附材料。

关键词: 静电纺丝; 酰胺化改性; 纳米纤维; 吸附剂; 重金属离子

中图分类号: TQ317 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2017)10-2271-08

Removal of heavy metal ions from aqueous solution using amidoxime-functionlized SiO₂/PVA composite nanofibers prepared by sol-gel electrospinning

XING Diyang¹, CHEN Guangkai¹, WANG Kemin¹, NIE Jun^{*2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Amidoxime-functionlized SiO₂/polyvinyl alcohol (SiO₂/PVA) nanofiber adsorbent was prepared by electrospinning technique. The composite SiO₂/PVA nanofibers was analyzed by SEM, FTIR, DSC and TGA. The nanofiber adsorbent was also evaluated for mental ions adsorption capacity. The results indicate that the highest adsorption occurs at pH=6 and the adsorption capacity can be 143.7 mg/g and 125.1 mg/g for Cu²⁺ and Ni²⁺, respectively. The composite SiO₂/PVA nanofibers can remove almost 90% aforementioned ions from aqueous solutions within 50 min. The kinetic data were analyzed by the pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic model, the kinetic process is found to fit the pseudo-second-order equation and the adsorption isotherm data fit well the Langmuir isothermal model. Furthermore, HNO₃ is found to be effective in regenerating the adsorbent and 53% of the metal ions are removal from the aqueous even in the fourth regeneration/reuse cycle, which imply that the nanofibers can be suitable for water treatment as adsorbent.

Keywords: electrospinning; amidoxime-functionlized; nano fibers; adsorbent; heavy metal ion

工业废水中含有较多的重金属离子, 对环境和人体都会造成较大的危害, 已经被作为重点治理的对象之一。例如 Cu²⁺、Pb²⁺、Ag⁺、Cd²⁺ 等, 这些金属离子会通过食物链对人体造成严重的负面影

收稿日期: 2016-11-04; 录用日期: 2016-12-21; 网络出版时间: 2017-01-05 16:36

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20170105.1636.006.html

基金项目: 常州科技局(CE20150011)

通讯作者: 聂俊, 教授。研究方向为光聚合 E-mail: Niejun@mail.buct.edu.cn

引用格式: 邢涤扬, 陈广凯, 王克敏, 等. 改性纳米 SiO₂/PVA 复合纤维的制备及重金属离子吸附性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34(10): 2271-2278.

XING Diyang, CHEN Guankai, WANG Kemin, et al. Removal of mental ions from aqueous solution using amidoxime-functionlized SiO₂/PVA composite nanofibers prepared by sol/gel electrospinning[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2017, 34(10): 2271-2278 (in Chinese).

响^[1]。当 Ni^{2+} 金属离子过量时,会出现肺癌、恶心、干咳等症状^[2]。由于金属离子带来的这些危害,研究人员不断探索更加有效的方法除去水中的金属离子^[3]。

在诸多方法中,吸附法是一种较为有效的方法。较多的物理化学特性,例如比表面积、孔隙率以及表面化学改性等,都会影响吸附剂在水中的吸附效率、吸附选择性以及平衡吸附时间^[4-5]。最近,纳米材料由于这些特性开始受到越来越多的关注^[6-7]。较为有前景的材料包括介孔 SiO_2 、介孔碳、纳米碳以及其他的纳米纤维^[8-10],增大吸附剂的比表面积以及引入特定的官能团能够提高吸附剂的吸附速率^[11-12]。纳米材料具有较高的吸附能力,因此用于除去水中的金属离子以及有机污染物^[13-15]。静电纺丝技术是一种生产纳米纤维的技术,成本低廉^[18-19]。在纺丝的过程中,聚合物溶液被置于电场中,当施加电压达到临界值时,电场的排斥力会克服溶液的表面张力,因此溶液会从针头喷射出来。在喷射的过程中,随着溶剂挥发,最终在接收器上形成无规聚合物纤维^[20]。

为了提高聚合物的物理化学特性,将纳米无机材料添加到聚合物基体中,制备出纳米有机/无机复合材料,从而使复合材料具有单一材料不具备的协同效应^[21-22]。在吸附剂表面功能改性中,酰肼化改性是一种较为理想的改性方法。由于能够与金属离子形成配位键,这种材料具有较高的吸附效率^[23]。

纳米纤维作为吸附剂不仅需要具有高的比表面积、高吸附效率以及较好的循环利用性,同时还应具有较好的抗水性。本研究中,对 SiO_2 进行酰肼化功能改性,改性后的 SiO_2 /聚乙烯醇(SiO_2 /PVA)复合纤维膜具有较好的吸附效率,并研究了纤维膜在水中的溶解效果。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

聚乙烯醇(PVA, 相对分子质量为 75000); 正硅酸乙酯(TEOS); 2-膦基乙基三乙氧基硅烷(CE-TEOS); 盐酸羟氨; 氨水; 硝酸; 去离子水; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)。

1.2 改性 SiO_2 微球及纺丝液的制备

首先将 CTAB 加入到 2.5 mL 去离子水和 7.5 mL 乙醇的混合溶液中,待完全溶解后加入

1 mL 的 TEOS,同时加入氨水作为催化剂,在 45℃ 条件下搅拌。反应 4 h 后,加入 CETEOS,含量为 TEOS 的 10%,搅拌 4 h,随后加入一定量的盐酸羟氨于上述溶液体系中,搅拌反应 4 h。最后将溶液加入到配置好的 10% 的 PVA 溶液中,搅拌 6 h。再重复上述步骤三次得到不同 TEOS 含量(2 mL、3 mL、4 mL)的溶液。

1.3 静电纺丝制备 SiO_2 /PVA 纤维

通过实验室自制纺丝设备制得纳米 SiO_2 /PVA 纤维。将纺丝液加入配备有不锈钢针头的 10 mL 针筒中,进样器的速度设为 0.5 mL/h,在针头上施加 15 kV 的电压,使用铝箔接收纤维,接收距离为 20 cm。

1.4 测试与表征

通过 Nicolet 5700 FTIR 分光仪(Thermo Electron Corporation, Waltham, MA, USA)对改性前后的 SiO_2 微球进行表征。

使用 JSM-6360LA 扫描电子显微镜(SEM)观察纳米 SiO_2 /PVA 纤维表面形貌。通过计算机软件 Image J analysis software 对纤维直径和分布进行处理。

通过热重分析仪(TG209F1 NETZSCH)表征纤维膜的热稳定性。 N_2 气氛,升温范围为室温到 800℃,升温速率为 10℃/min。

通过差示扫描量热仪(DSC, TA Instrument)表征纳米 SiO_2 /PVA 纤维膜的结晶性能。 N_2 气氛保护,温度范围 25~250℃,升温速率 10℃/min。

1.5 纳米 SiO_2 /PVA 纤维膜吸附性能测试

将纳米 SiO_2 /PVA 纤维膜切成小块(0.1 g),放置在含有 150 mL Cu^{2+} 的锥形瓶中,溶液浓度为 120 mg/L。同时将相同含量的纤维膜放置在含有 Ni^{2+} 的锥形瓶中,溶液浓度为 120 mg/L,溶液在室温下搅拌 3~120 min,取上层液体通过 ICP 测量金属离子浓度。

吸附百分比(θ)、平衡吸附量(Q_e (mg/g))和瞬时吸附量(Q_t (mg/g))用下式计算:

$$\theta = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \quad (1)$$

$$Q_t = (C_0 - C_t) / mV \quad (2)$$

$$Q_e = (C_0 - C_e) / mV \quad (3)$$

其中: C_0 、 C_e 和 C_t 分别代表初始的离子浓度;平衡时离子浓度以及瞬时的离子浓度(mg/L); V 代表溶液体积(L); m 为吸附剂的质量(g)。

通过控制溶液 pH 值范围为 2~8,考察 pH 值

对纤维膜吸附量的影响, 使用 0.1 M 的盐酸和 NaOH 溶液控制溶液 pH 值。

1.6 纳米 SiO₂/PVA 纤维膜循环性吸附实验

将吸附金属离子的纳米 SiO₂/PVA 纤维膜放置在一定浓度的 HNO₃ 溶液中, 在室温下浸泡 12 h 除去纤维表面的金属离子。随后取出纤维膜用去离子水冲洗数次。最后将清洗好的纤维膜放置在 60℃ 的真空干燥箱中干燥 6 h。使用同一张纤维膜进行四次吸附/解吸附循环实验, 通过 ICP 测量溶液中金属离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 SiO₂ 微球的化学结构

图 1 为两步改性 SiO₂ 微球的红外光谱图。可以看到, 在 800 cm⁻¹、945 cm⁻¹、1 100 cm⁻¹ 处分别对应的为 Si—O—Si 基团、Si—OH 基团和 Si—O 基团。第二步是加入了 CETEOS, 引入—CN 基团, 在特征峰 2 260 cm⁻¹ 附近出现微小的峰, 说明—CN 基团成功引入。第三步加入了盐酸氢胺, 得到—C=N 键, 对应的位置为 1 650 cm⁻¹ 处, 但是由于与 1 630 cm⁻¹ 处重合, 被 Si—OH 基团掩盖, 但通过—CN 键的位置, 即 2 260 cm⁻¹ 位置峰的消失说明第三步改性成功^[19]。

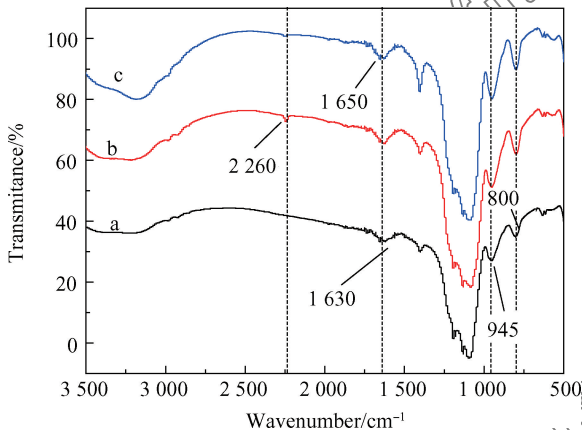


图 1 SiO₂(a)和腈基改性 SiO₂(b)以及酰肼化改性 SiO₂(c)的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectra of SiO₂ (a), cyano-modified SiO₂ (b) and amidoxime-functionalized SiO₂ (c)

2.2 SiO₂/PVA 复合纤维表面形态

图 2 为纯 PVA 以及加入不同含量 TEOS 的纳米 SiO₂/PVA 复合纤维的 SEM 图像及纤维直径分布。SiO₂/PVA 复合纤维膜由许多根错综复杂的纤维组成。纯 PVA 纳米纤维直径约为 780 nm, 表面较为光滑、均匀。在加入了 TEOS 后, 复合

纤维直径变的不均匀, 存在较多的连接点, 相邻的纤维通过连接点交缠在一起, 但是整体并没有出现明显的断裂。

随着 TEOS 含量增加, SiO₂/PVA 复合纤维表面变得更加粗糙, 直径分布也变宽, 约为 800 nm 表面微球含量增多。根据 Koski 等^[24]的研究结果, 由于 PVA 相对含量减少, 溶液黏度下降, 因此最终造成溶液的可纺性降低。在较高 PVA 分子量的条件下, 由于溶剂挥发较少以及溶液黏度较大, 更容易得到尺寸均一、形貌完整的纤维。

2.3 SiO₂/PVA 复合纤维膜热稳定性

图 3 为 SiO₂/PVA 复合纤维膜的 TG 曲线。可以看到, 主要分为三个阶段: (1) 50~100℃, 纤维膜内部水分的蒸发主要集中在该阶段; (2) 150~350℃, 主要是聚合物基体侧链的脱除; (3) 350~550℃, 对应的是主链的断裂。

纯 PVA 纤维膜的半分解温度(T_{50%})为 326℃, 而复合纳米纤维膜的 T_{50%} 约为 400℃ 左右。在复合纤维膜中, 随着 PVA 所占比重下降, 质量损失减少, 分解速率明显降低, 说明二氧化硅含量的增加, 能够明显提高纤维膜的热稳定性。但在加热初始阶段, 即 100~200℃ 之间, 纯 PVA 纤维膜分解较慢, 仍保持较高的质量。其原因可能是纯 PVA 结构较规整, 而在复合纤维中 SiO₂ 与 PVA 之间形成氢键, 破坏了原本 PVA 之间的相互作用力^[25], 因此表现出纯 PVA 纤维在较低的温度下具有较高的热稳定性。

2.4 SiO₂/PVA 复合纤维膜结晶性能

图 4 为纯的 PVA 纤维膜以及不同含量 TEOS 的 SiO₂/PVA 纤维膜的 DSC 曲线。可以看到, 纯 PVA 纤维膜在 216℃ 有一个较大且尖锐的吸热峰, 随着 TEOS 含量增加, 复合纤维熔融热降低, 吸热峰开始变宽, 并且转移到较低的温度, 纤维的熔点逐渐降低。原因是 SiO₂ 含量的增加, 在纺丝过程中快速凝固成纤使侧链形成非晶结构, 导致整体结晶度下降, 最终造成 SiO₂/PVA 纤维膜的熔融焓下降。

2.5 纳米 SiO₂/PVA 纤维膜吸附行为

2.5.1 pH 值对吸附量的影响

图 5 显示了 pH 值对 SiO₂/PVA 复合纤维吸附金属离子效果的影响。通过使用 0.1 M 的 NaOH 和 0.1 M 的 HCl 调节溶液 pH 值的变化范围在 2~7 之间。可以看到, 当 pH 小于 4 时, 只

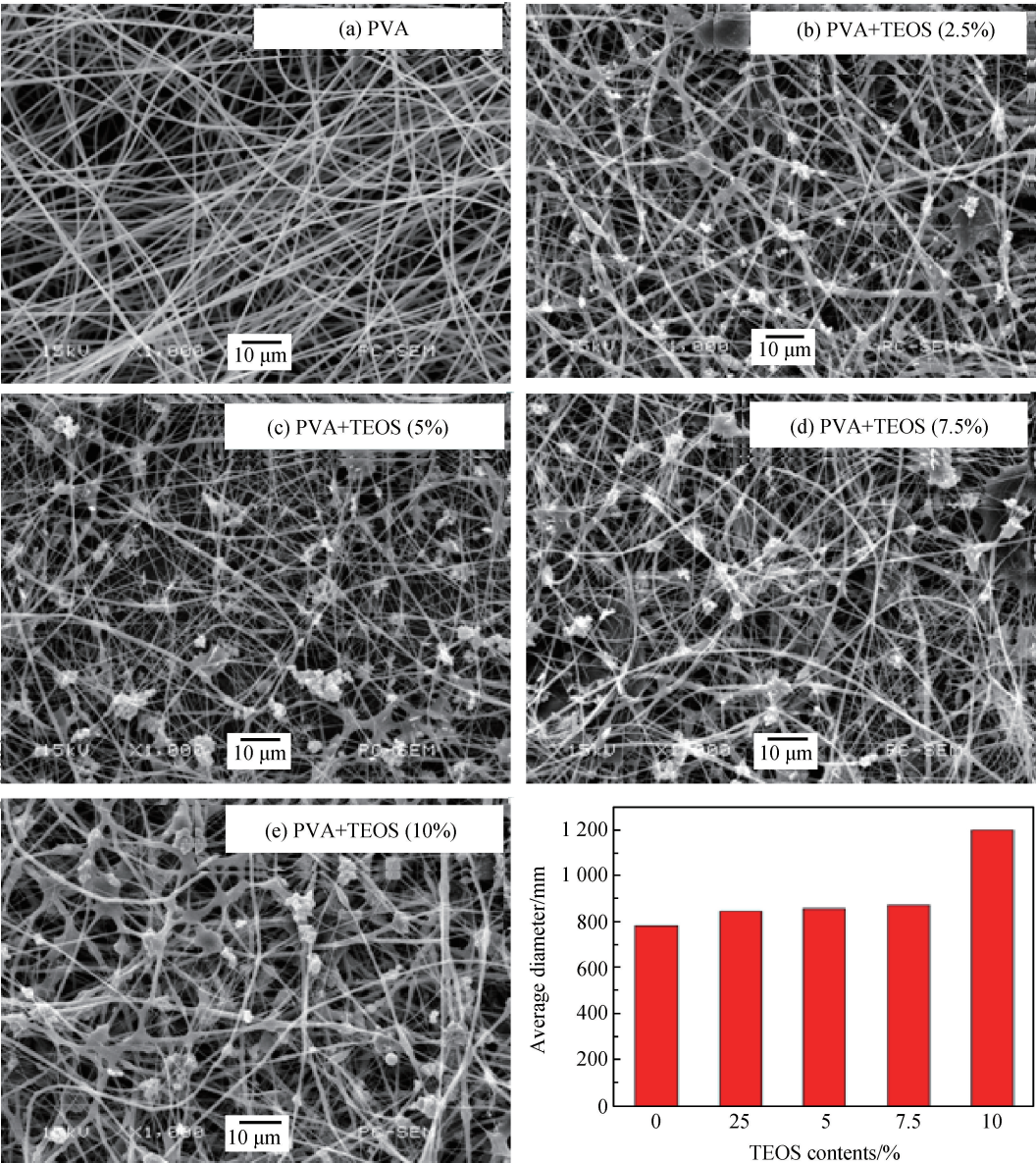


图 2 PVA 与 TEOS 不同配比的 SiO₂/PVA 复合纤维的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of SiO₂/PVA composite nanofiber with different ratios of PVA to TEOS

有少量的金属离子被吸附到纤维表面，随着 pH 增加，SiO₂/PVA 纤维膜对 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 的吸附效果不断增强，并且在 pH=6 左右吸附量达到最大值，分别为 143.7 mg/g 和 125.1 mg/g。

当溶液 pH 值为 2~4 之间时，复合纤维表面存在大量的正电荷，由于 H⁺ 与金属离子之间存在竞争吸附作用，而 H⁺ 对金属离子也具有排斥作用，在 pH 小于 5 的环境下不利于吸附^[26]。随着 pH 值的升高，SiO₂/PVA 纤维膜上的 H⁺ 浓度减少，排斥力逐渐减弱，吸附的金属离子会显著地增加；在吸附量达到最大值后，进一步增加 pH 值会造成吸附量的减少。这可能是由于形成了氢氧化物

沉淀，从而影响吸附。

该研究结果与文献[27]结果一致，本实验选择 pH=6 作为实验条件。

2.5.2 SiO₂/PVA 复合纤维膜对重金属离子吸附动力学

图 6 为吸附试验中吸附时间的变化对金属离子吸附量的影响。可以看到，吸附金属离子的过程大约在 240 min 达到平衡，因此将 240 min 作为实验的最佳吸附时间。

吸附过程主要分为两步：(1)前 60 min，吸附十分快速，吸附过程较快，主要是由于在纤维膜表面的吸附点通过较强的螯合作用与金属离子结合，其次

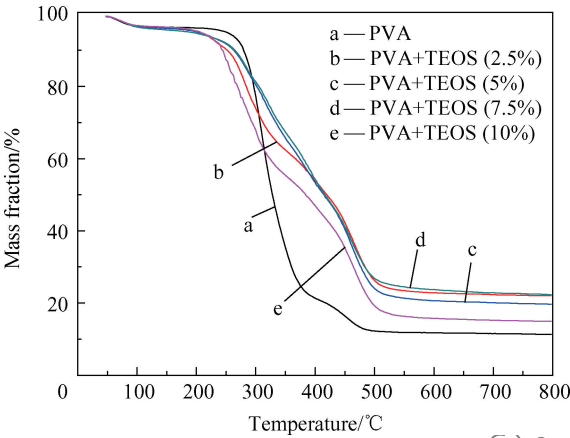


图3 TEOS 与 PVA 不同配比的纳米 SiO₂/PVA 纤维膜 TG 分解曲线

Fig. 3 TG curves of SiO₂/PVA nanofiber with different TEOS/PVA mass ratios

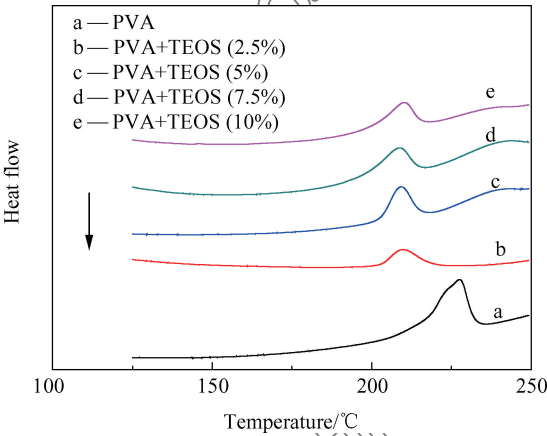


图4 TEOS 与 PVA 不同配比的纳米 SiO₂/PVA 纤维膜 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curves of SiO₂/PVA nanofiber with different TEOS/PVA wight ratios

复合纤维膜较大的比表面积提供了更多的吸附点；(2)60~240 min 内是一个吸附较缓慢的过程，吸附点逐渐被占据，吸附速率变慢并且逐渐达到平衡。

拟一级方程和拟二级方程如下：

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \tag{4}$$

$$t/Q_t = 1/K_2 Q_e^2 + t/Q_e \tag{5}$$

其中： Q_t 和 Q_e 分别为在 t 时的吸附能力和在平衡时的吸附能力； K_1 是拟一级吸附速率常数； K_2 是拟二级速率吸附常数； R^2 为相关系数。图 7 为 SiO₂/PVA 复合纤维吸附动力学。相应的吸附参数通过计算在表 1 中列出。

从图 7 和表 1 中可以看出，复合纤维膜对两种金属离子吸附的拟二级模型的相关系数 R^2 大于拟一级模型的相关系数 R^2 ，纤维膜对两种金属离子

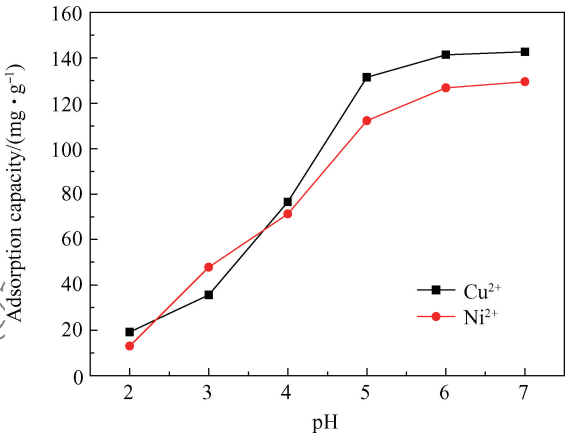


图5 水溶液的 pH 值对 SiO₂/PVA 纤维膜吸附金属离子吸附量的影响

Fig. 5 Effect of pH value of aqueous solution on the adsorption of SiO₂/PVA to Cu²⁺ and Ni²⁺

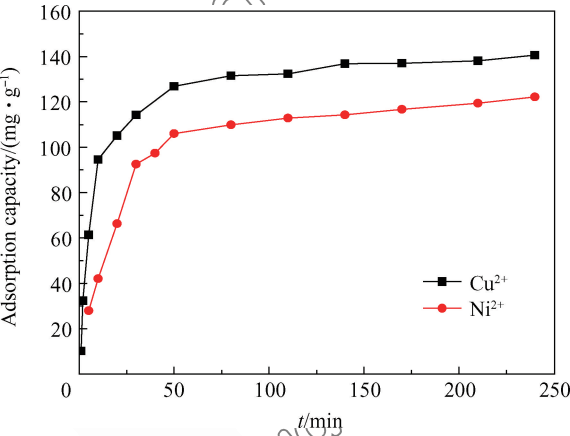


图6 接触时间对 SiO₂/PVA 纤维膜吸附金属离子吸附量的影响

Fig. 6 Effect of time on adsorption of SiO₂/PVA to Cu²⁺ and Ni²⁺

的吸附更符合拟二级吸附模型。表中对两种金属离子的吸附量理论值与实际测量数值相接近，进一步说明 SiO₂/PVA 纤维膜对金属离子的吸附行为符合拟二级模型。

2.5.3 等温吸附曲线

本实验通过使用 Langmuir 和 Freundlich 曲线对 SiO₂/PVA 纤维膜的吸附过程进行表征。具体公式如下：

$$C_e/Q_e = C_e/Q_m + 1/bQ_m \tag{6}$$

$$\ln Q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e \tag{7}$$

其中： Q_e 代表吸附平衡时的最大吸附量； C_e 代表平衡时溶液中金属离子的浓度； Q_m 代表吸附剂的最大吸附量； b 为 Langmuir 吸附常量； K_f 和 n 为 Freundlich 常量。

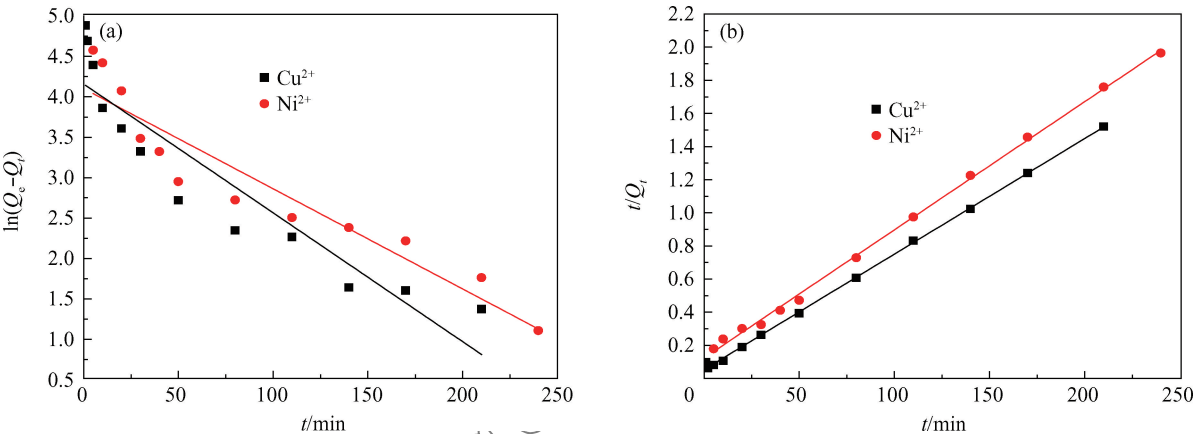


图 7 SiO₂/PVA 复合纤维对 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 重金属离子拟一级和拟二级吸附动力学模型

Fig. 7 Pseudo-first order (a) and pseudo-second order(b) kinetic models for the adsorption of SiO₂/PVA composite nanofiber on Cu²⁺ and Ni²⁺ ions

表 1 SiO₂/PVA 纤维膜吸附 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 重金属离子动力学拟合模型常数

Table 1 Kinetic parameters for SiO₂/PVA composite nanofibers adsorption on Cu²⁺ and Ni²⁺ ions

Metal ions	pH	Q _e /(mg·g ⁻¹)	Pseudo-first order model			Pseudo-second order model		
			Q _e /(mg·g ⁻¹)	K ₁	R ²	Q _e /(mg·g ⁻¹)	K ₂	R ²
Cu ²⁺	6	143.7	69.447	0.0181	0.9901	143.68	0.000896	0.9987
Ni ²⁺	6	125.1	63.624	0.0135	0.8017	129.19	0.000484	0.9983

表 2 SiO₂/PVA 纤维膜吸附金属离子 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 等温线拟合模型常数

Table 2 Langmuir and Freundlich parameters for Cu²⁺ and Ni²⁺ ions adsorption on SiO₂/PVA composite nanofibers

Metal ions	pH	Q _m /(mg·g ⁻¹)	Langmuir coefficients			Freundlich coefficients		
			Q _m /(mg·g ⁻¹)	b/(L·mg ⁻¹)	R ²	K _f /(L·mg ⁻¹)	n	R ²
Cu ²⁺	6	143.7	145.2	0.10130	0.992	72.813	2.8088	0.814
Ni ²⁺	6	125.1	129.1	0.07756	0.997	64.845	8.5440	0.915

图 8 为 SiO₂/PVA 纤维膜对 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 离子吸附的等温曲线。通过图 8 拟合得到相关系数，如表 2 所示。可知，两个方程都适用于描述复合纤维对金属离子的吸附过程，L 型的相关系数为 0.992 和 0.997，分别大于 F 型的 0.814 和 0.915，用

Langmuir 方程拟合的效果更好，说明纤维膜对金属离子的吸附符合单分子层吸附。通过公式计算出纤维膜对 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 的最大吸附量分别为 145.2 mg/g 和 129.1 mg/g，对比实测吸附量可知，实测值与理论值接近，与文献[28]中报道的

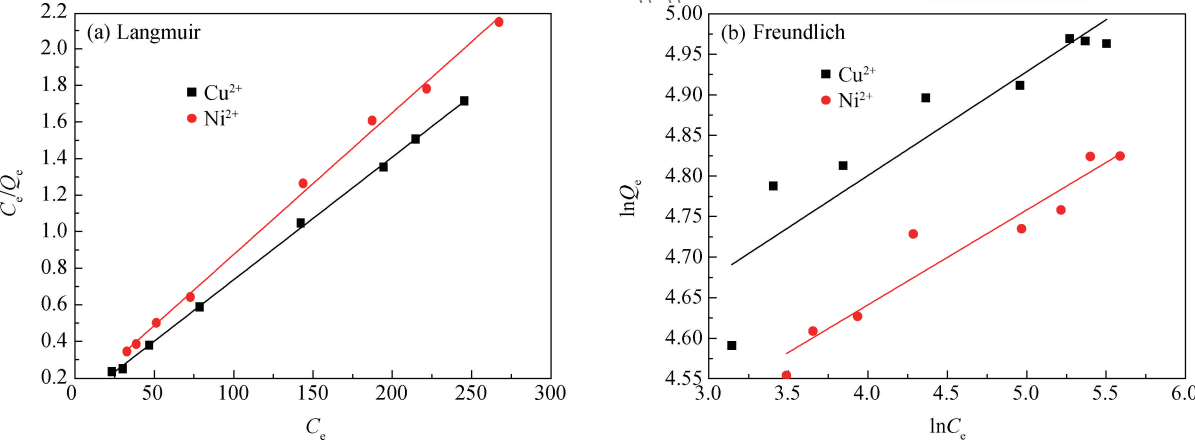


图 8 SiO₂/PVA 纤维膜对 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 离子吸附的等温曲线

Fig. 8 Langmuir isotherm(a) and Freundlich isotherm models(b) of SiO₂/PVA nanofibers adsorption on Cu²⁺ and Ni²⁺ ions

131.41 mg/g 吸附量相比, 吸附效果更好。

由于 Cu²⁺ 的电负性大于 Ni²⁺ 的电负性, 电荷间的相互作用较大, Cu²⁺ 的半径小于 Ni²⁺ 的半径, 从而可以与更多的吸附点接触并且与酰胺基团结合。因而电荷量越大的离子越容易被吸附到吸附剂表面。

2.6 SiO₂/PVA 复合纤维膜循环性吸附性能

在吸附剂的使用过程中, 吸附剂的再生利用性较为重要。通过吸附/解吸附实验来考察纤维膜的再生利用效果。图 9 为 SiO₂/PVA 复合纤维膜的循环利用性能测试结果。可以看出, 首次的再生吸附率可以达到 76% 左右。再生后的吸附效率降低主要是由于脱吸附不完全以及纤维膜表面基团的破坏导致。循环 4 次之后, 纤维膜的吸附效率仍可以达到 50% 以上。显示出较好的循环吸附效果。

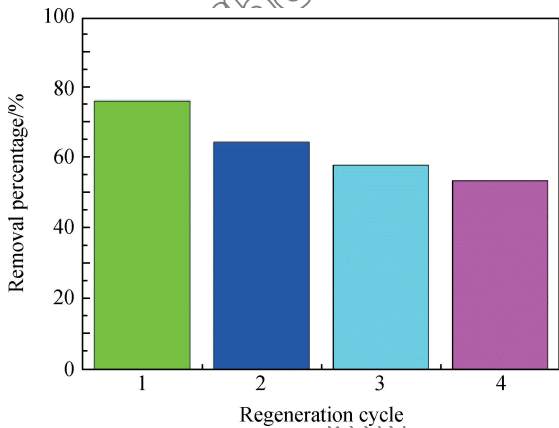


图 9 SiO₂/PVA 纤维膜对 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 离子循环性吸附性能
Fig. 9 Recyclable adsorption properties of SiO₂/PVA nanofibers on Cu²⁺ and Ni²⁺

3 结 论

- (1) 通过水热法和静电纺丝成功制备出纳米 SiO₂/聚乙烯醇(SiO₂/PVA)复合纤维。结果显示, SiO₂/PVA 纤维尺寸分布较宽, 平均直径约为 800 nm, 与 PVA 相比, 具有更好的热性能。
- (2) 除重金属离子实验表明, SiO₂/PVA 复合纤维膜在 pH 为 6 时具有最大平衡吸附量, 对 Cu²⁺ 和 Ni²⁺ 的吸附量分别为 143.7 mg/g 和 125.1 mg/g, 平衡吸附时间约为 240 min。
- (3) 动力学分析显示纤维膜的吸附行为符合拟二级动力学模型; 热力学分析表明 SiO₂/PVA 纤维膜的吸附符合 Langmuir 模型, 吸附属于单分子层的吸附。
- (4) 再生实验显示, 通过 4 次吸附/解吸附循环

实验后, SiO₂/PVA 纤维膜的吸附效率仍能达到 50% 以上, 说明复合纤维膜具有较好的循环利用性。

参考文献:

[1] MAHAPATRA A, MISHRA B G, HOTA G. Electrospun Fe₂O₃-Al₂O₃ nanocomposite fibers as efficient adsorbent for removal of heavy metal ions from aqueous solution[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, 258-259(6): 116-123.

[2] RAVAL N P, SHAH P U, SHAH N K. Adsorptive removal of nickel II: Ions from aqueous environment: A review[J]. Journal of Environment Management, 2016(179): 1-20.

[3] 张帆, 李菁, 谭建华, 等. 吸附法处理重金属废水的研究进展[J]. 化工进展, 2013(11): 2749-2756.

ZHANG Fan, LI Jing, TAN Jianhua, et al. Advance of the treatment of heavy metal wastewater by adsorption [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013 (11): 2749-2756.

[4] YANG H, XU R, XUE X, et al. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2): 690-698.

[5] 闫成成, 贾永堂, 曾显华, 等. 静电纺纳米纤维膜用于重金属离子吸附的研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(9): 139-143.

YAN Chengcheng, JIA Yongtang, ZENG Xianhua, et al. Research development of electrospinning nanofiber mat for heavy metal ions adsorption[J]. Materials Review, 2014, 28 (9): 139-143 (in Chinese).

[6] HAKAMI O, ZHANG Y, BANKS C J, et al. Thiol-functionalised mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water[J]. Water Research, 2012, 46(12): 3913-3922.

[7] MA Z, JI H, TENG Y, et al. Engineering and optimization of nano- and mesoporous silica fibers using sol-gel and electrospinning techniques for sorption of heavy metal ions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011 (358): 547-553.

[8] 严璐, 方炜炳, 王迁, 等. 氧化石墨烯-聚合羟基铝复合材料的合成及其对 Cd(II) 的去除效果[J]. 复合材料学报, 2016, 33(3): 613-617.

YAN Lu, FANG Weibing, WANG Qian, et al. Synthesis of graphite oxide-polymeric aluminum hydroxyl composites and their removal effects for Cd(II)[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(3): 613-617 (in Chinese).

[9] 缪月娥, 刘天西. 基于静电纺丝技术的多级结构聚合物纳米纤维复合材料的研究进展[J]. 高分子学报, 2012(8): 801-811.

MIAO Yuee, LIU Tianxi. Recent progress in hierarchically

- organized polymer nanocomposites based on electrospun nanofibers[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2012(8): 801-811 (in Chinese).
- [10] LI J, ZHANG S W, CHEN C C, et al. Removal of Cu (II) and fulvic acid by graphene oxide nanosheets decorated with Fe₃O₄ nanoparticles[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(9): 4991-5000.
- [11] LI J, CHEN C C, ZHANG S W, et al. Surface functional groups and defects on carbon nanotubes affects adsorption-desorption hysteresis of metal cations and oxoanions in water[J]. *Environmental Science-Nano*, 2014, 5(5): 488-495.
- [12] 王姣娜, 贺欢, 李秀艳, 等. PA6@LDH 纳米纤维膜的制备及其除 Cr (II) 性能的研究[J]. *高分子学报*, 2015(7): 778-785.
- WANG Jiaona, HE Huan, LI Xiuyan, et al. Preparation of PA6@LDH nanofibrous membrane and its high Cr (II)-removal performance[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2015(7): 778-785 (in Chinese).
- [13] CHEN C C, WANG X K. Adsorption of Ni(II) from aqueous solution using oxidized multiwall carbon nanotubes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(26): 9144-9149.
- [14] 陈华军, 王锐, 丁梧秀, 等. 聚乙二醇聚合度对介孔 η -Al₂O₃ 纤维形貌及吸附能力的影响[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(3): 845-850.
- CHEN Huajun, WANG Rui, DING Wuxiu, et al. Effect of polymerization degree of polyethylene glycol on microtopography and adsorbability of mesoporous η -Al₂O₃ fibers[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(3): 845-850 (in Chinese).
- [15] 张慧敏, 阮弦, 胡勇有, 等. 静电纺壳聚糖/聚乙烯醇纳米纤维膜对 Cu²⁺、Ni²⁺ 及 Cd²⁺ 的吸附特性[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(1): 184-193.
- ZHANG Huimin, RUAN Xian, HU Yongyou, et al. Adsorptive characteristics of Cu²⁺, Ni²⁺ and Cd²⁺ on chitosan/poly(vinyl alcohol) nanofiber[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(1): 184-193 (in Chinese).
- [16] ISLAM M S, RAHAMAN M S, YEUM J H. Electrospun novel super-absorbent based on polysaccharide-polyvinyl alcohol-montmorillonite clay nanocomposites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115: 69-77.
- [17] 张双虎, 董相延, 徐淑芝, 等. 静电纺丝技术制备 TiO₂/SiO₂ 复合中控纳米纤维与表征[J]. *复合材料学报*, 2008, 25(3): 138-143.
- ZHANG Shuanghu, DONG Xiangting, XU Shuzhi, et al. Preparation and characterization of TiO₂/SiO₂ composite hollow nanofibers via an electrospinning technique[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2008, 25(3): 138-143 (in Chinese).
- [20] 马贵平, 方大为, 聂俊, 等. 电纺丝制备纳米纤维及其应用[J]. *材料科学与工程学报*, 2012, 30(2): 321-323.
- MA Guiping, FANG Dawei, NIE Jun, et al. Electrospinning nanofibers and their application[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2012, 30(2): 321-323 (in Chinese).
- [21] MERCANTE L A, PAVINATTO A, IWAKI L E, et al. Electrospun polyamide 6/poly (allylamine hydrochloride) nanofibers functionalized with carbon nanotubes for electrochemical detection of dopamine[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(8): 4784-4790.
- [22] 张晓涛, 王喜明. 木质纤维素/纳米蒙脱土复合材料对废水中 Cu (II) 的吸附及解吸[J]. *复合材料学报*, 2015, 32(2): 385-394.
- ZHANG Xiaotao, WANG Ximing. Adsorption and desorption of Cu (II) in wastewater by lignocellulose/nano-montmorillonite composites[J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2015, 32(2): 385-394 (in Chinese).
- [23] XIE Y Y, JIE W, WANG M Z, et al. Fabrication of fibrous and dioxime-functionalized mesoporous silica microsphere and its selectively adsorption property for Pb²⁺ in aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015(237): 66-73.
- [24] KOSKI A, YIM K, SHIVKUMAR S. Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning[J]. *Materials Letters*, 2004, 58(3-4): 493-497.
- [25] PIRZADA T, ARVIDSON S A, SAQUING C D, et al. Hybrid silica-PVA nanofibers via sol-gel electrospinning[J]. *Langmuir*, 2012, 28(13): 5834-5844.
- [26] WANG H, ZHANG P, MA X, et al. Preparation, characterization of electrospun meso-hydroxylapatite nanofibers and their sorptions on Co(II)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 265(2): 158-165.
- [27] SRIVASTAVA V C, MALL I D, MISHRA I M. Removal of cadmium (II) and zinc (II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash[J]. *Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects*, 2008, 312 (2-3): 172-184.
- [28] ZHAO R, LI X, SUN B, et al. Preparation of phosphorylated polyacrylonitrile-based nanofiber mat and its application for heavy metal ion removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015(268): 290-299.