

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.04.016

聚丙烯腈/羧基化碳纳米管纳米纤维膜制备及对铅离子的吸附效果

冯钰翡, 赵凯, 胡正博, 汪雯静, 呼延梦琦, 朱炳祺

(浙江中医药大学医学技术与信息工程学院, 杭州 310053)

摘要: 为此制备了一种聚丙烯腈(PAN)/羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH)复合纳米纤维膜并探究其对废水中 Pb^{2+} 的吸附效果。将 MWCNTs-COOH 与 PAN 混合成溶液, 通过静电纺丝技术, 成功制备了 PAN/MWCNTs-COOH 复合纳米纤维膜; 采用扫描电子显微镜观察其形貌; 并在 pH=3, 5, 7 的条件下进行吸附实验, 探究 PAN/MWCNTs-COOH 复合纳米纤维膜对 Pb^{2+} 吸附性能及吸附机理, 用准一级和准二级动力学模型模拟吸附动力学进一步阐述实验数据; 通过过滤吸附实验进一步研究 PAN/MWCNTs-COOH 复合纳米纤维膜在实际应用中对水中 Pb^{2+} 的清除性能。结果表明所制备的纳米纤维膜具有致密网状结构, 形态良好; 与 pH=3, 5 条件下相比, 在 pH=7 时, PAN/MWCNTs-COOH 复合纳米纤维膜吸附性能最优, 对 Pb^{2+} 吸附率达到 70% 及以上, 并在 80 min 左右达到平衡; 吸附动力学研究表明 PAN/MWCNTs-COOH 复合纳米纤维膜对 Pb^{2+} 可能是化学吸附; 过滤实验显示 PAN/MWCNTs-COOH 复合纳米纤维膜对 Pb^{2+} 的吸附量高于空白对照纳米纤维膜(CON), 呈现出优良过滤性能。

关键词: 羧基化多壁碳纳米管; 静电纺丝; 纳米纤维膜; 吸附; 铅离子

中图分类号: TQ34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)04-0105-06

Preparation of Polyacrylonitrile/Carboxylated Carbon Nanotubes Nanofiber Membrane and its Adsorption Effect on Lead Ions

Feng Yufei, Zhao Kai, Hu Zhengbo, Wang Wenjing, Huyan Mengqi, Zhu Bingqi

(School of Medical Technology and Information Engineering, Zhejiang Chinese Medicine University, Hangzhou 310053, China)

Abstract : A polyacrylonitrile (PAN)/carboxylated multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs-COOH) composite nanofiber membrane was prepared and its adsorption effect on Pb^{2+} in wastewater was investigated. The MWCNT-COOH and PAN were mixed into solution, and the PAN/MWCNTs-COOH composite nanofiber membrane was prepared by electrospinning technology. The morphology was observed by scanning electron microscope. Adsorption experiments were carried out at pH=3, 5 and 7 to explore the adsorption performance and mechanism of lead ions on PAN/MWCNTs-COOH composite nanofiber membranes. The adsorption kinetics were simulated by quasi-first-order and quasi-second-order kinetic models to further elaborate the experimental data. Filtration adsorption experiments were conducted to further study the removal performance of lead ions in water by PAN/MWCNTs-COOH composite nanofiber membrane in practical application. The prepared nanofiber membrane have a dense network structure and good morphology. Compared with the conditions of pH=3 and 5, the adsorption performance of PAN/MWCNTs-COOH composite nanofiber membrane is the best at pH=7, and the adsorption rate of lead ions reaches 70% and above, and reaches equilibrium for about 80 min. The adsorption kinetics study indicates that PAN/MWCNTs-COOH composite nanofiber membrane may be chemically adsorbed for lead ions. Filtration experiments show that the adsorption capacity of PAN/MWCNTs-COOH composite nanofiber membrane for lead ions is higher than that of blank control nanofiber membrane (CON), showing excellent filtration performance.

Keywords : carboxylated multiwalled carbon nanotubes ; electrospinning ; nanofiber membrane ; adsorption ; lead ion

基金项目: 浙江省公益技术应用研究项目(LGF22E030007), 浙江中医药科技计划项目(2021ZQ024), 浙江医药卫生科技计划项目(2020RC085)

通信作者: 朱炳祺, 博士研究生, 副教授, 研究方向为生物医用高分子材料

收稿日期: 2023-02-20

引用格式: 冯钰翡, 赵凯, 胡正博, 等. 聚丙烯腈/羧基化碳纳米管纳米纤维膜制备及对铅离子的吸附效果[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(4): 105-110.

Feng Yufei, Zhao Kai, Hu Zhengbo, et al. Preparation of polyacrylonitrile/carboxylated carbon nanotubes nanofiber membrane and its adsorption effect on lead ions[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(4): 105-110.

随着工业化进程的不断加快,由金属冶炼及化工生产废水排放等人为因素造成的水体重金属离子污染问题日益严峻。目前,现有的处理技术如过滤法^[1]、膜分离法^[2]、催化降解法^[3]、氧化还原法^[4]、化学沉淀法^[5]、离子交换法^[6]、微生物处理法^[7]等大多都存在如成本高、效率低且使用的材料对环境不友好等诸多缺点^[8],难以高效去除废水中的重金属离子。吸附法因成本低、操作简单、可对金属离子选择性吸附而得到了广泛应用^[9]。然而,现有大多数吸附剂的吸附效能并不理想,因此制备性能更为优异的吸附剂对解决废水中重金属污染问题具有深远影响。碳纳米管因具有比表面积大、吸附能力强、力学性能好等优点而被广泛应用于环境污染物的吸附^[10-11]。碳纳米管的表面功能化可以改变材料本身的化学和物理学特性,使其亲水性、稳定性和生物相容性更佳,其中为代表的羧基化多壁碳纳米管被广泛研究运用^[12]。但是在应用过程中,碳纳米管粉末分散在水中,若未能有效回收,容易给水质带来新的污染。因此如何研发一种能够在应用过程中固定碳纳米管粉末的复合材料成了新的研究方向。

在新材料研发探索过程中发现,静电纺丝技术经济实用,并可利用高压静电场拉伸聚合物溶液或熔体,将聚合物溶液射流或熔体凝固沉积到接收装置表面生产出纤维膜^[13],运用该技术制成的纳米纤维膜呈现纳米纤维网的结构,具有高的比表面积和孔隙率,且依据制备材料的选择可形成易回收和具有良好化学稳定性的特点,从而使其在污染物吸附方面表现出较良好的吸附应用性能和循环再生性能。因聚丙烯腈(PAN)不仅可纺性好,还具有好的化学稳定性、耐溶剂性和热稳定性,常被用作静电纺丝的一种聚合物,而且其富含不饱和腈基,通过引入羧基、巯基等功能基团对腈基进行化学改进,能够获得去除和吸附重金属离子的能力。Kampalanonwat等^[14]采用静电纺丝法制备PAN纳米纤维毡,通过将其与二乙烯三胺(DETA)和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的非均相反应进一步改性得到胺化聚丙烯腈(APAN)纳米纤维毡,发现其对 Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+} , Pb^{2+} 的吸附量分别为150.6, 155.5, 116.5, 60.6 mg/g。因此,基于经羧基修饰的碳纳米管的良好吸附性能,并利用APAN的特性,通过静电纺丝技术制备得到的纳米纤维膜,既能够固定碳纳米管粉末,又能够有效吸附水中重金属离子,从而对实现高效水处理、保

护生态和人类健康具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 原材料

羧基化多壁碳纳米管(MWCNTs-COOH):纯度>98%,中国科学院成都有机化学有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):纯度98%,上海源叶生物有限公司;

PAN:平均分子量为150 000,上海源叶生物有限公司;

Pb^{2+} 标准溶液:1 000 $\mu\text{g/mL}$, 1.0 mol/L HNO_3 , 上海麦克林生化科技有限公司。

1.2 仪器及设备

静电纺丝装置:实验室自制;

原子吸收分光光度计(配备石墨炉原子化器):TAS-990AFG型,北京普析通用仪器有限公司。

1.3 试样制备

将适量MWCNTs-COOH粉末加入到DMF中,再加入适量PAN粉末,在磁力搅拌器下搅拌至形成黏稠状溶液,配制成MWCNTs-COOH和PAN质量分数分别为1%和10%的溶液作为静电纺丝前驱体。预设静电纺丝参数:电压为20 kV,距离为10 cm,注射器推进速度为10 $\mu\text{L/min}$,利用上述黏稠状溶液在室温下进行静电纺丝制备出PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜。另配制不加MWCNTs-COOH的黏稠状溶液(PAN=10%)作为空白对照,在相同条件下制备出空白对照纳米纤维膜。

1.4 PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜表征

将所制备的PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜、空白对照纳米纤维膜裁剪成合适大小,使用导电胶将其粘贴在金属平台上后喷金,采用扫描电子显微镜(SEM)观察其形貌。

(1)吸附研究^[16]。

为测试溶液pH值对吸附性能的影响,称取0.1 g PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜后,采用0.1 mol/L的HCl和NaOH溶液调节溶液的pH值,分别配制 Pb^{2+} 浓度为1 mg/L, pH值为3, 5, 7的溶液进行吸附试验,并称取0.01 g MWCNTs-COOH进行相同处理,作为对照;为测试吸附时间对吸附性能的影响,将0.1 g PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜分别加入到50 mL浓度为1 mg/L, pH值为3, 5, 7的 Pb^{2+} 溶液中。然后置于恒温摇床中,设置转速为150 r/min,吸附时间为5, 10, 20, 40, 80, 120 min进

行吸附实验,并称取 0.01 g MWCNTs-COOH 进行相同处理,作为对照。

(2) 过滤实验。

为测试过滤次数对过滤性能的影响,将 PAN/MWCNTs-COOH 复合纳米纤维膜剪成一定面积的圆形,设置三个平行组,分别设置过滤次数为 5 次,加入 150 mL 浓度为 1 mg/L 的 Pb^{2+} 溶液进行过滤反应,相同面积大小的空白对照纳米纤维膜进行相同处理,作为对照。

用原子吸收分光光度计检测吸附后的离子浓度。按下式(1)计算:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{M} \quad (1)$$

式中: C_0 为溶液中铅离子的初始浓度, mg/L; C_f 为吸附/过滤后溶液中铅离子的浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; M 为纳米纤维的质量, g。

(3) 吸附动力学模型。

为考察 Pb^{2+} 在 PAN/MWCNTs-COOH 复合纳米纤维膜上的吸附特性,笔者选择用准一级和准二级动力学模型来模拟吸附动力学进一步研究实验数据。准一级动力学模型假定扩散是吸附过程的限速步骤;准二级动力学模型假定化学吸附过程是整个吸附过程的限速步骤^[15]。根据相关系数 R^2 估计拟合的良好性。

准一级动力学模型:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

准二级动力学模型:

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

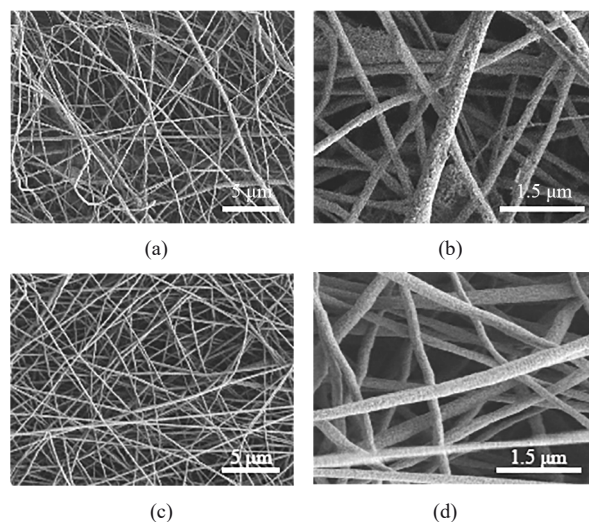
式中: q_e 和 q_t 分别代表膜在吸附平衡和反应时间为 t 时对重金属离子的吸附量 (mg/g); k_1 (min^{-1}), k_2 [$\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$] 分别代表准一级和准二级动力学模型的吸附速率常数。

2 结果与讨论

2.1 PAN/MWCNTs-COOH 复合纳米纤维膜表征

将 MWCNTs-COOH 和 PAN 的混合溶液通过静电纺丝技术制备得到 PAN/MWCNTs-COOH 复合纳米纤维膜、空白对照纳米纤维膜。SEM 观察结果如图 1 所示,所制备的纳米纤维膜均呈现出较好的纳米网状结构。其中,空白对照纳米纤维膜表面较为光滑,直径分布相对均匀,约 300 nm。PAN/MWCNTs-COOH 复合纳米纤维膜表面相对较为粗

糙,且纤维粗细不均,直径分布宽,约 230~380 nm,此形态的产生归结于纳米纤维膜中 MWCNTs-COOH 的有效负载。



a—PAN/MWCNTs-COOH(放大 3 000 倍);

b—PAN/MWCNTs-COOH(放大 15 000 倍);

c—空白对照纳米纤维膜(放大 3 000 倍);

d—空白对照纳米纤维膜(放大 15 000 倍)

图 1 不同纳米纤维膜 SEM 图

2.2 PAN/MWCNTs-COOH 复合纳米纤维膜在不同 pH、吸附时间下的吸附效果及机理

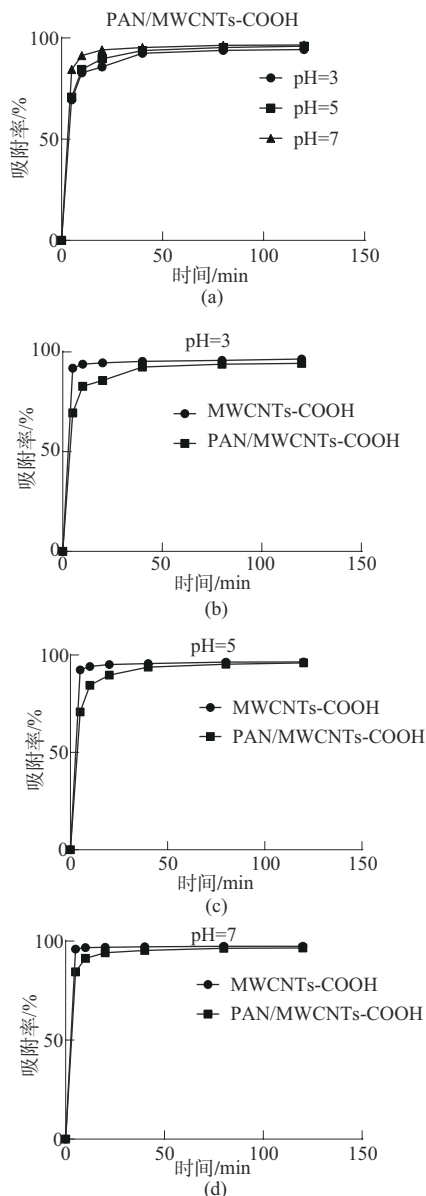
由于在自然界和日常生活中,水溶液的 pH 值一般处于弱酸性或中性。 Pb^{2+} 离子初始浓度均为 1 mg/L 下,对不同 pH 值(3, 5, 7)条件下的溶液进行 2 h 吸附,分别研究 pH 值、吸附时间对 Pb^{2+} 吸附量的影响。

(1) pH 值的影响。

吸附实验结果见图 2a, PAN/MWCNTs-COOH 复合纳米纤维膜对 Pb^{2+} 的吸附量随 pH 的增大而增加(吸附时间为 2 h 时,溶液 pH 为 3, 5, 7 条件下吸附率分别为 94.32%, 95.99%, 96.52%)。在相同时间下,对 Pb^{2+} 而言, pH 值从 3 到 7, 吸附量逐渐增加,在 pH 值为 7 时吸附量最大。该现象可能由于在 pH 值小于 7 时,尤其是低 pH 条件下,氢离子浓度较大,对同一吸附位点,氢离子和铅离子之间存在竞争,阻碍了金属离子的吸附,溶液酸性越强,竞争越激烈,金属离子吸附越困难。

(2) 吸附时间的影响。

由图 2a 可知, PAN/MWCNTs-COOH 复合纳米纤维膜对 Pb^{2+} 的吸附量随吸附时间的增大而增加。在反应开始前 5 min 内吸附迅速,吸附率均大于 70%。对 Pb^{2+} 的吸附约在 80 min 达到平衡,根据公



a—PAN/MWCNTs-COOH在不同pH下的吸附率;
b—pH=3时纳米纤维膜2 h内吸附率;
c—pH=5时纳米纤维膜2 h内吸附率;
d—pH=7时纳米纤维膜2 h内吸附率

图2 不同pH值下纳米纤维膜2 h内吸附率随时间的变化

式(2)和(3)可得平衡吸附量为 $415 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由图2a, 图2b, 图2c图可知, 前5 min内, 在pH=3, 5, 7条件下的吸附率分别为91.87%(MWCNTs-COOH)>69.45%(PAN/MWCNTs-COOH), 92.39%(MWCNTs-COOH)>70.80%(PAN/MWCNTs-COOH), 95.94%(MWCNTs-

COOH)>84.46%(PAN/MWCNTs-COOH); 吸附时间为40 min左右时, PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜吸附率逐渐升高, 并与MWCNTs-COOH持平, 尽管分散状态下MWCNTs-COOH与溶液中 Pb^{2+} 有更大的接触效率, 从而一开始较PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜有更快的吸附速率, 但在短时间内吸附率的持平表明复合纳米纤维膜与分散状态下的MWCNTs-COOH呈现一致的吸附容量, 并在短时间内可达到等同的吸附效率。尤其值得注意的是, 分散状态下的MWCNTs-COOH粉末难以控制或回收, 而纳米纤维膜呈现出稳定的固定形态, 有利于实际应用中的有效控制和回收。

从pH值、吸附时间两个参数探究PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜对 Pb^{2+} 的吸附效果, 发现其对 Pb^{2+} 的吸附量均随着pH、吸附时间的增加不断增大。与MWCNTs-COOH相比, PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜前期吸附较慢, 后期与MWCNTs-COOH吸附率不相上下, 呈现出优良的吸附性能。

(3) 吸附动力学。

通常, 吸附剂吸附重金属离子包括三个主要步骤: ①重金属离子从溶液的主体迁移到吸附剂的表面; ②重金属离子通过边界层的扩散; ③重金属离子吸附到特定的活性位点^[17]。

第一步可以通过搅拌或震荡溶液来实现加速重金属离子的扩散, 因此只有通过边界层的扩散和重金属离子在活性位点上的吸附才能被认为是吸附过程中的限速步骤。采用Origin对数据进行准一级和准二级动力学模型线性拟合分析的结果见图3和表1^[15], 在 Pb^{2+} 初始浓度均为1.0 mg/L的条件下, pH=3, 5, 7时, PAN/MWCNTs-COOH对 Pb^{2+} 的吸附的准一级动力学模型线性相关系数(R^2)分别为0.986, 0.991和0.998, 准二级动力学模型的 R^2 分别为0.995, 0.998和0.999, 准二级动力学模型在不同pH值下都更高于吸附数据的 R^2 值, PAN/MWCNTs-COOH对 Pb^{2+} 的吸附比较符合二级动力学模型, 说明PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜对 Pb^{2+} 的吸附可能是化学吸附, 不是简单的物理吸附, 猜测

表1 Pb^{2+} 的吸附动力学模型拟合常数

pH 值	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	$q_1/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/(\text{min}^{-1})$	R^2	$q_2/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/[\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}]$	R^2
3	655.695	0.426 0	0.985	678.587	0.001 6	0.995
5	509.681	0.366 5	0.991	528.134	0.001 7	0.998
7	409.704	0.427 3	0.998	419.195	0.003 3	0.999

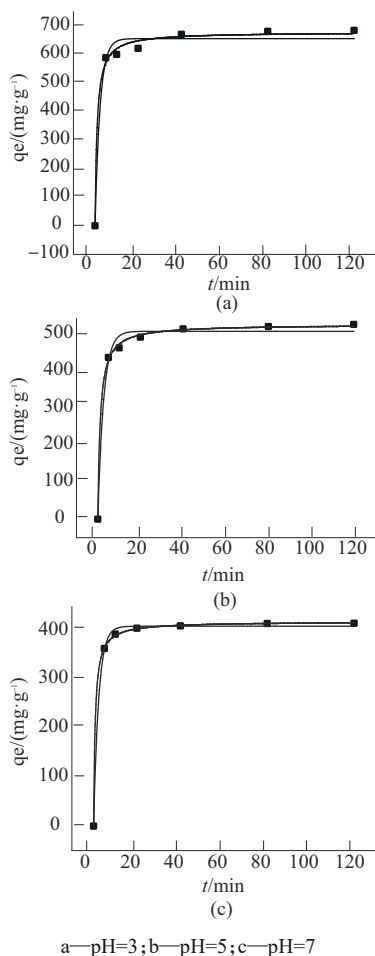


图3 不同pH下准一级动力学模型和准二级动力学模型

可能形成了配位化合物,促进了金属离子的有效吸附。

2.3 PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜过滤性能

为了更高效地使用纳米纤维膜对水中 Pb^{2+} 进行吸附和去除,研究中除了吸附试验外,还进行了过滤实验,以期在快速过滤过程中,实现纤维膜对水中 Pb^{2+} 的简便、快速、高效的吸附。基于上述研究发现,当 $\text{pH}<7$ 时,大量的氢离子会占据吸附位点,和金属阳离子形成吸附竞争的关系,所以在 $\text{pH}<7$ 时吸附率下降;当 $\text{pH}=7$ 时,溶液呈中性,氢离子浓度的降低从而减少了对吸附率的影响。吸附实验中, $\text{pH}=7$ 时,PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜吸附量最大,证实了上述理论。因此, $\text{pH}=7$ 时,影响实验的因素最小。另一方面,自然界中的水和生活用水 pH 多接近中性,因此更符合实际应用情况。故选取 $\text{pH}=7$ 进行过滤实验。

过滤实验结果如图4所示,PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜、空白对照纳米纤维膜对 Pb^{2+} 的吸附量均随过滤次数的增加呈上升趋势。第

1次的吸附速率最快,在此阶段,重金属离子与吸附材料的吸附位点快速结合,使吸附量迅速增加。但从第2次过滤开始,随着过滤次数增加,吸附率上升缓慢。PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜对 Pb^{2+} 的吸附量高于空白对照纳米纤维膜,随着过滤次数增加,吸附效果更显著,说明PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜具有良好的过滤性能。

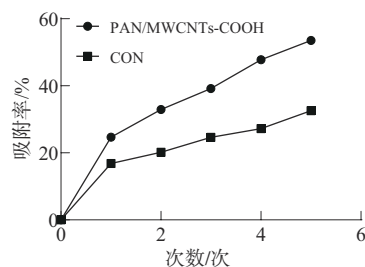


图4 $\text{pH}=7$ 的溶液中纳米纤维膜吸附率随过滤次数的变化

3 结论与展望

研究了PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜的制备方法及其在含 Pb^{2+} 模拟水环境中的吸附性能与过滤性能,并探讨了吸附动力学。结果表明所制备的PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜具有较好的形态,良好的吸附性能,能够通过过滤快速吸附去除 Pb^{2+} ;在吸附动力学研究中发现,PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜对 Pb^{2+} 的吸附可能是化学吸附,与简单的物理吸附作用相比显示出更强的吸附效果;在 $\text{pH}=7$ 时,PAN/MWCNTs-COOH复合纳米纤维膜对 Pb^{2+} 的吸附效果最佳,在120 min时吸附量达415.8 mg/g,吸附率高达96.52%。该复合纳米纤维膜表现出对 Pb^{2+} 优良的吸附特性,展现了良好的应用潜能。为后续在实际工业废水中的应用提供了一定的理论依据,对后续研究具有一定的借鉴意义。

参考文献

- [1] Rohani R, Yusoff I I, Khairul Z N, et al. Ammonia removal from raw water by using adsorptive membrane filtration process[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 270. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118757.
- [2] Teng D, Zhao T, Xu Y, et al. The zein-based fiber membrane with switchable superwettability for on-demand oil/water separation[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 263. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118393.
- [3] Fiorenza R, Di M A, Cantarella M, et al. Preferential removal of pesticides from water by molecular imprinting on TiO_2 photocatalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.122309.
- [4] Fang Z, Li Z, Zhang X, et al. Enhanced arsenite removal from

- silicate-containing water by using redox polymer-based Fe(III) oxides nanocomposite[J]. *Water Research*, 2020. DOI: 10.1016/j.watres.2020.116673
- [5] Bilal M, Shah J A., Ashfaq T., et al. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—A review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 263:322–333.
- [6] Dąbrowski A, Hubicki Z, Podkościelny P, et al. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method[J]. *Chemosphere*, 2004, 56(2):91–106.
- [7] Zhou H, Chen C, Zhou S, et al. Performance and microbial community analysis of a bio-contact oxidation reactor during the treatment of low-COD and high-salinity oilfield produced water[J]. *Bioresour Technol*, 2021, 335. DOI:10.1016/j.biortech.2021.125267.
- [8] Husain Q, Ulber R. Immobilized Peroxidase as a valuable tool in the remediation of aromatic pollutants and xenobiotic compounds: A Review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2011, 41(8):770–804.
- [9] 钟炜政. 静电纺丝磺化聚醚酮多孔纳米纤维膜及其吸附性能研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2019.
- Zhong Weizheng. Study on electrostatic spinning sulfonated polyether ketone porous nanofiber membranes and their adsorption properties[D]. Xiamen: Xiamen University, 2019.
- [10] Zeng L, Zhang Z, Zhou C, et al. Molecular dynamics simulation and DFT calculations on the oil-water mixture separation by single-walled carbon nanotubes[J]. *Applied Surface Science*, 2020. DOI:10.1016/j.apsusc.2020.146446.
- [11] Sharma R, Baik J H, Perera C J, et al. Anomalously large reactivity of single graphene layers and edges toward electron transfer chemistries[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(2):398–405.
- [12] 刘玲, 戴慧芳, 唐凤雪, 等. 水稻幼苗根对羧基化多壁碳纳米管复合镉胁迫的生长生理响应[J]. *生态学杂志*, 2020, 39(1): 252–259.
- Liu Ling, Dai Huifang, Tang Fengxue, et al. Growth physiological response of rice seedlings to cadmium stress induced by carboxylated multi-walled carbon nanotubes[J]. *Chinese Journal of Ecology*, 2020, 39(1):252–259.
- [13] Frenot A, Chronakis I S. Polymer nanofibers assembled by electrospinning[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2003, 8(1):64–75.
- [14] Kampalanonwat P, Supaphol P. Preparation and adsorption behavior of aminated electrospun polyacrylonitrile nanofiber mats for heavy metal ion removal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2010, 2(12):3 619–3 627.
- [15] Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 276(1):47–52.
- [16] 朱繁. 静电纺丝纳米纤维膜对地下水中重金属的吸附性能及机理研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2021.
- Zhu Fan. Study on adsorption properties and mechanism of heavy metals in groundwater by electrospinning nanofiber membranes [D]. Beijing: China University of Geosciences, 2021.
- [17] 王志颖. 聚丙烯腈螯合纤维及活性炭纤维对重金属离子的吸附研究[D]. 郑州: 华北水利水电大学, 2019.
- Wang Zhiying. Study on adsorption of heavy metal ions by polyacrylonitrile chelate fiber and activated carbon fiber[D]. Zhengzhou: North China University of Water Resources and Electric Power, 2019.