中国科学: 化学 2020 年 第 50 卷 第 1 期: 3 ~ 17
SCIENTIA SINICA Chimica chemcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述 薄膜基荧光传感专刊

# 静电纺荧光纳米纤维膜在痕量爆炸物检测中的应用

柯于雷[1,2†], 朱晓丹[1,2†], 任文飞[1,2†], 祖佰祎[1*], 窦新存[1,2*]

1. 爆炸物安全科学自治区重点实验室, 中国科学院特殊环境功能材料与器件重点实验室, 中国科学院新疆理化技术研究所, 乌鲁木齐 830011
2. 材料与光电研究中心, 中国科学院大学, 北京 100049
†同等贡献
*通讯作者, E-mail: byzu@ms.xjb.ac.cn; xcdou@ms.xjb.ac.cn

收稿日期: 2019-07-01; 接受日期: 2019-09-12; 网络版发表日期: 2019-11-27
国家自然科学基金(编号: 21974150, 51572292)、中科院西部之光(编号: 2017-XBQNXZ-A-006)和新疆杰出青年自然科学基金(编号: 2017Q005)资助项目

**摘要** 爆炸物检测作为打击爆炸恐怖主义的重要措施之一, 正日益彰显出广阔的应用前景. 其中, 静电纺荧光纳米纤维膜在爆炸物检测领域已展现出其独特的优点, 可满足爆炸物检测所需的检测速度快、检测灵敏度高等要求. 本文总结了近年来静电纺荧光纳米纤维膜在爆炸物检测中的代表性成果, 简要介绍了爆炸物荧光传感机理、静电纺丝技术原理、静电纺荧光纳米纤维膜的制备方法及其爆炸物检测性能的影响因素; 系统、重点梳理了有机小分子体系、共轭聚合物体系、聚集诱导发光体系及其他荧光材料体系的静电纺荧光纳米纤维膜在爆炸物检测中的应用, 并针对该领域尚未解决的问题和未来可能的发展方向进行了展望, 可为实际爆炸物检测中静电纺荧光纳米纤维膜的设计提供指导.

**关键词** 静电纺丝, 纳米纤维膜, 荧光传感, 爆炸物检测

## 1 引言

爆炸恐怖袭击事件严重威胁世界安全与社会稳定[1~3], 爆炸物检测是遏制爆炸恐怖袭击的重要措施之一.

爆炸物可分为制式爆炸物与非制式爆炸物两类. 制式爆炸物为2,4,6-三硝基甲苯(2,4,6-trinitrotoluene, TNT)、2,4-二硝基甲苯(2,4-dinitrotoluene, DNT)、2,4,6-三硝基苯酚(2,4,6-trinitrophenol, PA, 别称苦味酸)和三亚甲基三硝铵(1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane, RDX, 别称黑索金)等军事上常用的爆炸物; 非制式爆炸物包括黑火药、三过氧化三丙酮(triacetone triperoxide, TATP)等, 其原料主要为生活中常用的硝酸盐、氯酸盐、硫磺、双氧水等[4,5]. 由于爆炸物的饱和蒸气压较低[6], 对传感器的检测灵敏度要求极高, 因此开发高灵敏的爆炸物检测技术是国内外安全领域研究的热点之一[7~9]. 目前, 研究人员已针对爆炸物(特别是制式爆炸物)开发出多种微痕量检测技术, 包括荧光检

引用格式: Ke Y, Zhu X, Ren W, Zu B, Dou X. Electrospun fluorescent nanofibrous membranes for trace explosive detection. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 3–17, doi: 10.1360/SSC-2019-0081

© 2019 《中国科学》杂志社 

测技术[10,11]、离子迁移谱技术[12,13]、表面增强拉曼光谱技术[14,15]、便携拉曼光谱技术[16,17]、电学气氛传感技术[18~22]、化学比色技术[23,24]等. 其中, 荧光检测技术因其具有灵敏度高、响应速度快、选择性好、成本低等优点[8], 在痕量爆炸物检测领域获得了广泛应用.

荧光检测技术的核心在于荧光材料, 根据荧光材料的状态不同, 可分为溶液态荧光材料[25,26]、荧光薄膜材料[27]和荧光微球材料[28]等. 其中, 荧光薄膜材料具有以下优点[29~32]: (1) 尺寸可控, 可满足各种尺寸需求; (2) 因薄膜是固态发光体, 具有相对良好的稳定性, 易于存储和运输; (3) 通过选用合适的溶剂清洗, 荧光薄膜可重复使用. 荧光薄膜的检测性能与其制备方法密切相关. 目前, 荧光薄膜的制备方法主要有涂覆法[33]、旋涂法[34,35]、Langmuir-Blogeet膜(LB膜)技术[36]、自组装成膜法[37]、静电纺丝法[38,39]. 其中, 静电纺丝法因具有方法可控、操作简单、可批量生产等优点, 被公认为荧光薄膜的高效制备方法. 此外, 静电纺荧光纳米纤维膜还具有孔隙率高、比表面积大、形貌可控、可有效抑制荧光基团分子间π-π相互作用导致的荧光猝灭效应等特点[40], 成为痕量爆炸物检测领域非常具有潜力的研究方向.

本文依托本团队的研究方向, 结合国内外在静电纺荧光纳米纤维膜痕量检测爆炸物领域中的最新研究进展[41~47] (图1), 简述了荧光法检测爆炸物的机理、静电纺丝技术原理、静电纺荧光纳米纤维的制备方法及其爆炸物性能检测的影响因素, 重点对四种静电纺荧光纳米纤维膜在痕量爆炸物检测中的标志性成果展开讨论(表1), 总结了该领域存在的挑战及难题, 并展望了其发展方向, 为开发适用于实际爆炸物检测的静电纺荧光纳米纤维膜材料提供技术指导.

## 2 爆炸物荧光传感机理

典型的荧光探针包括识别基团和荧光基团两部分, 二者可以直接连接或者通过连接臂连接构成一个完整的荧光探针[48].

荧光法检测爆炸物, 一般是利用爆炸物与识别基团发生选择性相互作用, 使荧光探针的光谱信号发生变化, 如荧光光谱强度(包括猝灭、增强或点亮)的改变、荧光光谱峰值的移动或荧光寿命的变化, 从而实现检测爆炸物的目的. 目前, 荧光法检测爆炸物主要

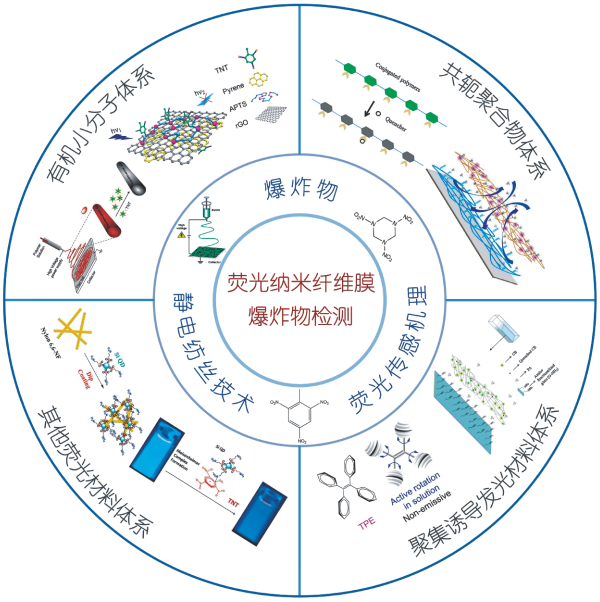



**图 1** 不同荧光材料体系静电纺纳米纤维膜在痕量爆炸物检测中的应用[41~47] (网络版彩图)

**Figure 1** Summary of electrospun nanofibrous membranes with different fluorescence materials for application in trace explosive detection [41–47] (color online).

基于荧光猝灭法, 其机制主要分为三类.

### 2.1 电子转移(electron transfer)

在传统的荧光传感机制中, 电子转移主要以光诱导电子转移(photo-induced electron transfer, PET)的形式被广泛应用于荧光化学传感器[49]. PET机制是指荧光探针与待测物相互作用形成稳定的电子供体-受体转移通道, 在激发光的激发下, 电子供体与电子受体之间发生电子转移而降低辐射复合效率, 导致荧光探针发生荧光猝灭的光物理过程. 基于PET机制的荧光猝灭法在检测硝基芳烃类爆炸物中应用最为广泛. 由于硝基芳烃类爆炸物苯环上的氢原子被强吸电子的硝基取代, 引起苯环上π*轨道能级降低, 成为电子受体. 如图2所示, 当强吸电子基团(硝基)与荧光分子的富电子基团(氨基、羟基等供电子基团)接触时, 发生电子供体-受体相互作用, 在光激发作用下, 荧光分子最高占据轨道(HOMO)上的电子跃迁至最低未占据轨道(LUMO)形成激子, 由于LUMO上的电子转移到硝基芳烃类爆炸物的LUMO上导致激子分离, 电子通过非辐射复合途径回到基态, 进而导致荧光猝灭, 从而达到检测硝基芳烃类爆炸物的目的.

**表 1**　不同荧光材料体系的静电纺纳米纤维膜对爆炸物的检测性能

**Table 1**　Different fluorescence materials-based electrospun nanofibrous membranes studied herein for detection of explosives

| 荧光材料 | 纤维膜骨架 | 待测爆炸物 | 检出限 | 猝灭效率 | 抗干扰性 | 参考文献 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 锌卟啉 | 聚酰亚胺 | TNT蒸气 | 10 ppb | 95% | 饱和甲苯蒸气、丙酮蒸气、HCl无干扰 | [41] |
| 卟啉 | PS | DNT蒸气<br>DNP蒸气<br>TNT蒸气<br>PA蒸气 | – a) | – | 萘、尿素、甲醛、氯化氢、乙醇、烟雾、香水和杀虫剂(敌敌畏)无干扰 | [71] |
| MePyCz | PEO | DNT蒸气<br>p-NT蒸气<br>NB蒸气<br>NM蒸气<br>PA蒸气 | – | 73%<br>92% | 萘、尿素、乙醇无干扰 | [74] |
| PyCz | PS | NB蒸气<br>NM蒸气<br>NT蒸气<br>DNT蒸气<br>DNB蒸气<br>TNT蒸气 | – | 95%<br>92%<br>88%<br>77%<br>74%<br>45% | – | [75] |
| PyCz | PEO | NB蒸气<br>NM蒸气<br>NT蒸气<br>DNT蒸气<br>DNB蒸气<br>TNT蒸气 | – | 92%<br>90%<br>79%<br>65%<br>60%<br>89% | 水、香水、橙汁、葡萄酒无干扰 | [75] |
| 芘 | PVP/APTS/rGO | TNT蒸气<br>DNT蒸气 | <10 ppb<br>180 ppb | 81%<br>89% | – | [42] |
| 芘 | PS | 2,4-DNT蒸气<br>2,6-DNT蒸气<br>1,2-DNB蒸气<br>1,3-DNB固体 | – | 93%<br>96%<br>81%<br>95% | – | [76] |
| PTBPE | PLA | DNB蒸气<br>TNB蒸气 | – | 71%<br>75% | – | [80] |
| 9,9-二苯基芴噻吩 | PFE<br>PS<br>明胶 | DNT蒸气<br>DNP蒸气<br>TNT蒸气<br>PA蒸气 | – | 70%<br>50%<br>35%<br>15% | – | [43] |
| 四苯乙烯 | POSS<br>丙烯酸酯 | DNT蒸气<br>TNT蒸气 | 100 ppb<br>5 ppb | 90%<br>26% | 甲苯无干扰 | [67] |
| CB | PS | PA溶液 | 228 ppb | 81.83% | TNT、DNT、苯醌、氯苯、苯磺酸、苯、苯酚、甲醇、甲苯无干扰 | [44] |
| Si QDs | 尼龙-6,6 | TNT溶液 | 7.5 nM | – | 4-硝基苯酚有干扰 | [45] |
| PdNC@ZnONP@-SiQDs | 尼龙-6,6 | TNT溶液 | 1 nM | – | – | [93] |
| ZnS QDs | PU | TNT蒸气<br>DNT蒸气<br>PA蒸气<br>NB蒸气 | – | 60%<br>61%<br>56%<br>39% | – | [94] |
| BSA-Au纳米团簇 | PEO | TNT溶液<br>DNT溶液 | 0.1 ppt<br>50 ppm | – | $Cu^{2+}$、$Zn^{2+}$、$Hg^{2+}$等重金属离子无响应 | [95] |

a) “–”表示文中无数据.

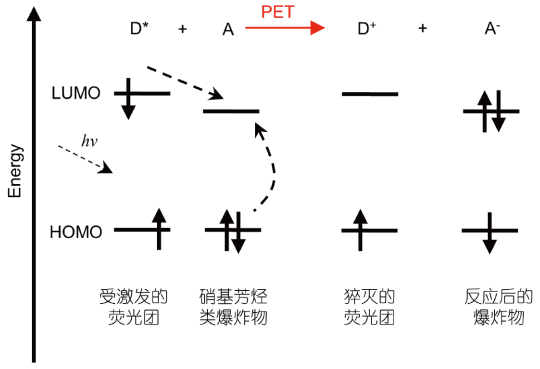



**图 2** PET机制导致荧光猝灭的能级结构示意图(网络版彩图)

**Figure 2** Schematic diagram of energy level structure for PET leading to fluorescence quenching (color online).

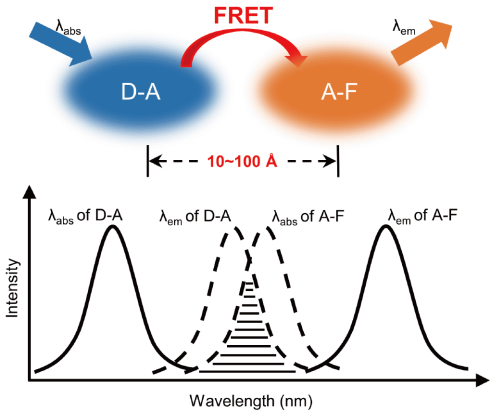



**图 3** FRET机理示意图(网络版彩图)

**Figure 3** Schematic diagram of the FRET process (color online).

### 2.2 能量转移(energy transfer)

根据能量转移过程中能量供体与能量受体之间作用距离的不同, 能量转移可分为电子能量转移(electronic energy transfer, EET)和荧光共振能量转移(fluorescence resonance energy transfer, FRET)[49]. EET又称Dexter电子转移, 当供体与受体之间的距离在10 Å以内时, 供体与受体之间发生电子交换; 而FRET过程发生时, 则要求供体与受体之间的距离范围在10~100 Å之间, 且供体的发射光谱与受体的吸收光谱之间存在一定程度的重叠(一般应大于30%), 如图3所示. 因此, 选择合适的荧光基团, 使荧光探针的发射光谱与爆炸物的特有吸收光谱发生有效重叠, 在检测过程中, 爆炸物分子和探针分子发生相互作用, 当处于激发态的荧光探针的电子回到基态时, 将能量转移至爆炸物分子, 即表现为荧光强度减弱甚至猝灭, 从而实现爆炸物的特异性检测.

### 2.3 电荷转移(charge transfer)

用于爆炸物检测的电荷转移机制主要包括分子内电荷转移(intramolecular charge transfer, ICT)和金属配体电荷转移(metal-ligand charge transfer, MLCT)两类.

具有ICT机制的荧光探针一般同时具有电子供体与电子受体两部分, 二者之间通过共轭键连接, 即存在D-π-A共轭体系. 当缺电子/给电子类爆炸物与ICT分子内的给电子/缺电子基团相互作用时, 可导致整个分子内的电荷转移减弱/增强, 进而引起分子能级变化, 最终造成荧光光谱的蓝移/红移. 此外在ICT体系中, 还存在扭曲分子内电荷转移(twistde intramolecular charge transfer, TICT)机制, 即分子内发生光诱导电子转移和空间结构改变, 导致原本的共轭体系被破坏, 体系荧光随之减弱甚至猝灭. 总体来说, 目前将ICT机制应用于爆炸物检测领域的文献报道仍较少[50].

MLCT通常存在于以Ru、Re和Ir等为中心离子的过渡金属配合物中, 当配体被激发时, 电子可由金属跃迁转移至配体, 影响系统发光. MLCT的优点主要是其发射波长较长, 并且具有较大的斯托克斯(Stokes)位移, 可有效避免背景荧光的干扰, 提高检测灵敏度. 当爆炸物分子与具有MLCT机制的配合物相互作用时, 配合物的激发态能级发生改变, 从而影响分子内的电荷转移, 表现为荧光光谱的改变或者荧光猝灭. 因此, 通过分析各类爆炸物分子对MLCT能级的影响, 可针对特定的爆炸物设计合适的荧光探针进行检测识别[51].

目前, 基于荧光猝灭法检测爆炸物的工作, 大多使用单一荧光传感机制. 随着研究的深入以及实际应用需求的加强, 基于双重/三重荧光传感机制(如PET-FRET双重荧光传感)的荧光化学传感器正被开发利用[52~54], 其针对不同种类爆炸物提供不同的荧光响应信号, 还可结合荧光内滤效应进一步放大响应信号[55], 这些方法均有利于提高爆炸物检测的选择性和灵敏度, 甚至可能同时识别多种爆炸物.

## 3 静电纺荧光纳米纤维膜

### 3.1 静电纺丝技术原理

静电纺丝是一种利用表面排斥作用, 以具有黏弹

性的聚合物溶液(也称为静电纺丝前驱体溶液)为原料, 简便、通用、连续地制备纳米纤维的方法. 静电纺丝制备的纳米纤维具有尺度及形态可控等优点, 如其直径可从纳米到微米尺度可控[4,5,46]; 可制备具有中空、核-壳等二级结构的纳米纤维[56~58]; 此外, 纳米纤维还可组装形成有序结构或分级结构[59~61]. 因此, 静电纺丝成为目前大多数研究人员制备纳米纤维的首选方法.

典型的静电纺丝装置[62]主要由三部分组成: 盛有黏弹性聚合物溶液的注射器、高压电装置和纤维收集器(图4). 当黏弹性聚合物被推出喷嘴时, 表面张力促使其形成球形液滴, 施加电场后, 喷嘴处的液滴表面因带有同种电荷而产生静电斥力. 随着电压的增加, 静电斥力就会克服表面张力的束缚, 使得喷嘴处的液滴由球形变为圆锥形, 即形成泰勒锥(Taylor cone). 当电压超过某一临界值时, 液滴喷出, 形成聚合物射流. 射流的运动过程比较复杂: 射流的路径首先是一段直径不断减小的直线, 然后在电场和表面电荷的共同作用下, 进入弯曲不稳定运动阶段[63~65], 射流进行弯曲, 随着振幅的增大, 射流沿三维方向螺旋, 缠绕, 经过进一步拉伸, 射流直径不断变小, 溶剂快速挥发(图4). 最终, 聚合物沉积在纤维收集器上, 固化形成直径为纳米或微米级别的纤维.

### 3.2　静电纺荧光纳米纤维膜的制备方法

静电纺荧光纳米纤维膜的制备方法可根据荧光材料与聚合物骨架之间相互作用的类型, 分为三类.

(1) 荧光材料与聚合物溶液物理共混形成静电纺丝前驱液, 通过静电纺丝技术成膜. 此方法广泛应用于多种荧光材料体系, 如荧光小分子、荧光共轭聚合物、量子点等. 该方法制备过程相对简单, 成本较低. 但是直接物理掺杂可能引起荧光材料分散不均、纤维膜可纺丝性能差以及荧光自猝灭等问题.

(2) 荧光材料与聚合物骨架以共价键结合后静电纺丝成膜[66,67]. 此方法可有效减少荧光材料聚集带来的自猝灭效应, 但是制备过程相对繁琐.

(3) 将聚合物溶液通过静电纺丝技术制得纳米纤维膜后, 荧光材料与聚合物纤维膜通过物理作用或化学键合方式结合, 实现荧光基团在纤维膜的表面功能化[45,68]. 此类方法获得的荧光纳米纤维膜在传感检测时, 待测物不需要内层扩散, 因此其响应速度较快.

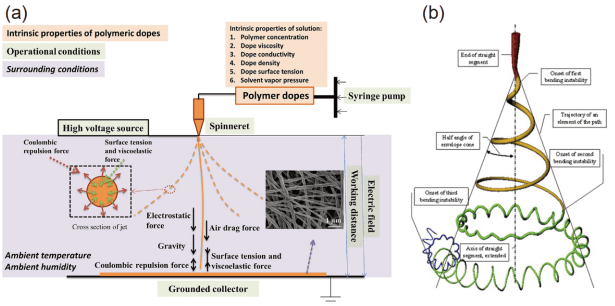



**图 4**　(a) 静电纺丝装置示意图[62]; (b) 电纺射流路径图[63] (网络版彩图)

**Figure 4**　(a) Schematic illustration of the electrospinning set-up [62]; (b) a diagram showing the pathway of an electrospun jet [63] (color online).

### 3.3　静电纺荧光纳米纤维膜爆炸物检测性能的影响因素

静电纺荧光纳米纤维膜的直径、形貌、立体结构、功能化等因素均对爆炸物检测性能产生至关重要的影响[62,69~71].

齐鲁工业大学崔月芝研究组[43]将共轭聚合物P(结构式见图5(f))与不同浓度的聚苯乙烯(polystyrene, PS)共混, 利用静电纺丝技术制得一系列P-PS荧光纳米纤维膜(图5). 研究发现, 相较于直径为800 nm的纤维状电纺膜, 直径较小的串珠状电纺荧光膜(200 nm)对DNT蒸气的荧光猝灭效率最高. 其原因在于: (1) 串珠状纤维膜的直径最小, 比表面积最大, 纤维膜的直径大小直接影响爆炸物分子与荧光基团接触的概率; (2) 纤维膜的串珠形貌增大了纤维间的距离. 两者间的协同作用提高了DNT蒸气在膜中的渗透性, 从而提升检测性能.

2007年, 清华大学李广涛课题组[72]基于溶胶-凝胶法和静电纺丝技术, 制备了卟啉掺杂的纳米复合纤维膜, 将多级孔结构引入纳米纤维, 显著提高了其检测TNT蒸气的灵敏度. 北京大学刘锋研究组[71]通过向静电纺丝体系中加入致孔剂获得具有二级孔结构的荧光纳米纤维膜. 其中, 二级孔结构增大了爆炸物与荧光分子相互作用的概率, 从而提高了爆炸物检测灵敏度. 泰国孔敬大学Budsombat课题组[70]同样使用致孔剂增大荧光纤维膜的比表面积, 有效提高了其对DNT的检测性能. 因此, 在静电纺荧光纤维膜中合理引入多级孔结构, 有效调控孔的维度、组成、有序结构, 是提高其检测性能的有效手段.

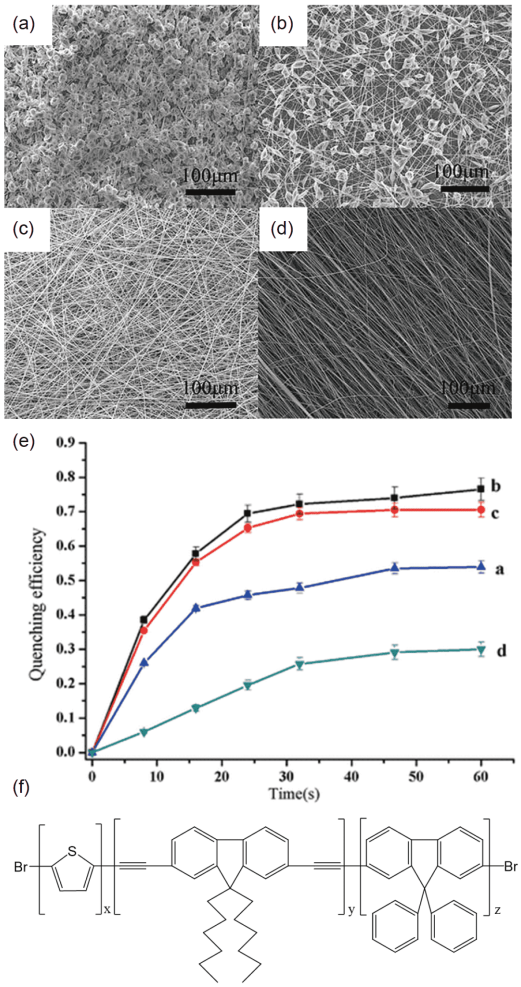



**图 5** (a~d) 不同浓度PS电纺膜的扫描电子显微镜(SEM)图((a) $C_{PS}$=0.05 g/mL; (b) $C_{PS}$=0.75 g/mL; (c) $C_{PS}$=0.1 g/mL; (d) $C_{PS}$=0.1 g/mL及1%的季铵盐); (e) DNT蒸气的荧光猝灭效率曲线; (f) 聚合物P的结构式[43] (网络版彩图)

**Figure 5** (a–d) Scanning electron microscope (SEM) images of electrospun membranes with different PS concentrations (from (a) to (d): $C_{PS}$=0.05, 0.75, 0.1 and 0.1 g/mL with 1% quaternary ammonium salt, respectively); (e) quenching efficiencies of P-PS electrospun membranes with different concentrations of PS for detection of DNT vapor; (f) the structural formula of polymer P [43] (color online).

2011年, 北京大学刘锋课题组[71]以5,10,15,20-四(4-甲氧苯基)卟啉(tetrakis(4-methoxylphenyl) porphyrin, TMOPP)为荧光传感单元, PS和十二烷胺共混形成静电纺丝前驱液合成了荧光纳米纤维膜. 研究发现, 十二烷胺的引入, 使TNT、DNT对纤维膜的荧光猝灭效率分别提高了1.4和2.4倍. 原因在于TNT、DNT分子中的甲基与十二烷胺的氨基可发生质子转移作用, 实现纤维膜表面选择性富集爆炸物分子的目的, 从而有效提升爆炸物与荧光传感单元的接触概率, 提高检测灵敏度. 因此, 静电纺丝前驱液中引入可富集爆炸物的分子或官能团, 是提升检测灵敏度的有效方法之一.

## 4 静电纺荧光纳米纤维膜在爆炸物检测领域的应用

### 4.1 有机小分子体系荧光纳米纤维膜

有机小分子体系荧光纳米纤维膜的传感单元为荧光有机小分子, 其合成方法简单、易功能化, 常与聚合物共混形成静电纺丝前驱液制备荧光纳米纤维膜, 这种纤维膜一直是爆炸物检测领域的研究热点. 其中, 卟啉类和芘类化合物是两种较常用的荧光有机小分子.

卟啉类化合物是由四个吡咯亚基通过次甲基桥(=CH–)互联形成的大分子杂环化合物, 是一个高度共轭体系, 其大环结构上的离域富π电子易与缺电子的硝基芳烃类化合物形成π-π堆积作用, 使其广泛应用于硝基芳烃类爆炸物的检测[73].

2007年, 清华大学李广涛课题组[72]首次将静电纺丝技术引入爆炸物检测领域, 合成的卟啉掺杂纳米纤维膜可检测10 ppb的气态TNT分子. 浙江大学吴健课题组[41]通过化学共聚将锌卟啉引入聚酰亚胺大分子主链, 利用静电纺丝技术制备获得锌卟啉化聚酰亚胺纳米纤维膜(TMOPP-PS, 图6). 与旋涂致密膜相比, 该荧光纳米纤维膜具有较大的比表面积, 痕量TNT蒸气对其荧光猝灭效率更大, 10 s时达到60%, 180 s内达到95%. 北京大学刘锋课题组[71]利用静电纺丝技术制备的卟啉基荧光纳米纤维薄膜, 对硝基爆炸物具有良好的选择性, 基本不受萘、尿素、甲醛、氯化氢、乙醇、烟雾、香水和杀虫剂(敌敌畏)等干扰(图7).

芘分子含有四个苯环, 是一种稠环化合物, 具有大的共轭π键及显著的供电子特性, 易与缺电子的硝基芳烃类爆炸物相互作用, 从而提高荧光检测性能[73].

南京邮电大学黄维院士团队[74]以烷氧基咔唑芘(4-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-9-(pyren-1-yl)-9*H*-carbazole, MePyCz)为荧光传感单元, 与聚环氧乙烷(polyethylene oxide, PEO)共混, 采用静电纺丝技术合成了PEO/MePyCz荧光复合纳米纤维膜(图8), 2 h内DNT、4-硝基甲苯蒸气对纳米纤维膜的荧光猝灭效

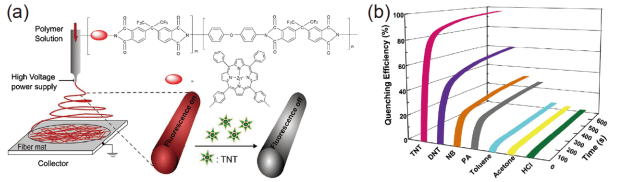



**图 6**　(a) 卟啉化聚酰亚胺的分子结构和卟啉化荧光纳米纤维膜检测TNT示意图; (b) 卟啉功能化的荧光纳米纤维膜检测几种不同爆炸物的饱和蒸气随时间变化的荧光猝灭效率图(HCl蒸气压为30 ppm)[41] (网络版彩图)

**Figure 6**　(a) Molecular structure of porphyrinated polyimide and the schematic illustrations of the porphyrinated nanofibrous membrane for fluorescent detection of TNT; (b) time-dependent fluorescence quenching efficiency of the porphyrinated nanofibers for different analytes (saturated vapors, except 30 ppm for HCl) [41] (color online).

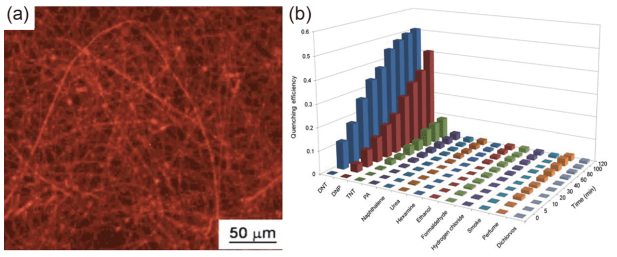



**图 7**　(a) TMOPP-PS纳米纤维膜的荧光图像; (b) 硝基芳烃类爆炸物的猝灭效率及其对电纺纳米纤维膜的荧光响应的常见干扰[71] (网络版彩图)

**Figure 7**　(a) Fluorescence image of the TMOPP-PS nanofibers; (b) quenching efficiencies of nitroaromatic explosives and common interferents towards the fluorescence response of the electrospun nanofibers [71] (color online).

率分别达到73%和92%. MePyCz和PyCz (咔唑芘, 9-(pyren-1-yl)-9*H*-carbazole)荧光猝灭效率的差异可能是由激子迁移的差异造成的. 激子迁移有两种模式: 一种是通过相邻的色团(MePyCz)直接激子迁移, 另一种是通过给体-桥-受体(MePyCz-PEO-MePyCz′)激子迁移. 前者广泛应用于π-共轭小分子纳米线传感体系, 后者在PEO基质中的激子能量迁移可能来自高能态势垒的有效隧穿. 此外, 该纤维膜对萘、尿素和乙醇几乎无响应, 具有良好的抗干扰性. 但在实际应用中, 在潮湿环境下检测爆炸物是不可避免的, 故开发抗水蒸气干扰的爆炸物传感器具有重要的实用价值. 在原有基础上, 黄维课题组[75]于2018年将PyCz和PS通过静电纺丝技术, 获得了对硝基炸药蒸气具有优异传感性能的纤维膜(图9), 其在硝基苯(nitrobenzene, NB)、硝基甲烷(nitromethane, NM)、硝基甲苯(nitrotoluene, NT)、DNT、二硝基苯(1,2-dinitrobenzene, DNB)和TNT蒸气

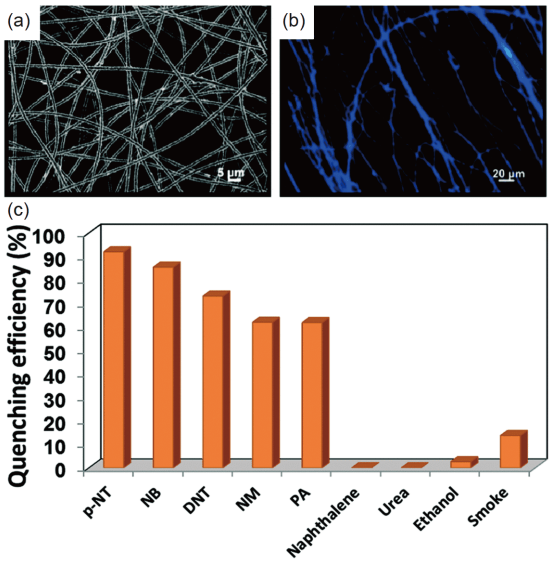



**图 8**　PEO/MePyCz的场发射扫描电子显微镜(FESEM)图(a)及荧光显微镜(FLM)图(b); (c) 不同分析物对PEO/MePyCz电纺纳米纤维膜的荧光猝灭图[74] (网络版彩图)

**Figure 8**　Field emission SEM (FESEM) (a) and fluorescence microscope (FLM) (b) images of PEO/MePyCz, respectively; (c) fluorescence quenching efficiencies of the PEO/MePyCz electrospun nanofibers to different analytes [74] (color online).

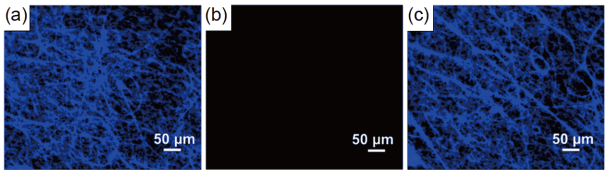



**图 9**　(a) 空气中PS/PyCz纳米纤维膜的荧光显微镜图; PS/PyCz纳米纤维膜暴露于DNT蒸气(b)和水蒸气(c) 2 h后的荧光显微镜图[75] (网络版彩图)

**Figure 9**　(a) FLM images of nanofibrous film in air; PS/PyCz nanofibrous film exposed to DNT vapor (b) and water vapor (c) for 2 h, respectively [75] (color online).

中的荧光猝灭效率分别为95%、92%、88%、77%、74%和45%. 其优异的传感性能, 主要是由于PyCz的刚性平面与PS的苯基侧链通过π-π相互作用, 引起长域的激子传输实现荧光传感信号放大的结果. 此外, 与PEO/PyCz纳米纤维膜相比, 该纤维膜对水蒸气具有良好的抗干扰性能, 为实际爆炸物气氛荧光检测应用中排除水蒸气的干扰提供了借鉴.

中国科学院新疆理化技术研究所窦新存课题组[42]以芘(pyrene, Py)为荧光分子, 与聚乙烯吡咯烷酮(polyvinylpyrrolidone, PVP)、3-氨基丙基三乙氧基硅

烷(3-aminopropyltriethoxysilane, APTS)和还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)共混, 通过静电纺丝技术首次合成了PVP/Py/APTS/rGO纳米纤维膜, 实现了对痕量硝基苯类爆炸物蒸气的选择性检测. 在室温条件下, 纤维膜暴露于TNT亚饱和蒸气(<10 ppb)中, 响应时间540 s时荧光猝灭效率达到81%. 暴露于DNT蒸气中时, 荧光猝灭效率可达89%. 研究发现, 该网状纳米纤维膜良好的荧光检测性能取决于APTS对硝基苯类爆炸物的特异性吸附作用, 及具有优异电子传输能力的rGO与Py、TNT形成的π-π堆垛结构(图10), 从而显著提高了荧光猝灭效率. 该研究为制备专一、快速、痕量检测TNT的荧光传感材料提供了一种新的思路.

2012年, 美国康涅狄格大学的Lei课题组[76]以芘为荧光传感单元、PS为纤维膜骨架材料, 采用静电纺丝技术制备了Pyrene/PS荧光纳米纤维膜(图11), 可在紫外激发下实现超痕量RDX、TNT、TATP、特屈儿、环四亚甲基四硝胺(cyclotetramethylenete-tranitramine, HMX)等爆炸物蒸气及埋藏的DNT的裸眼检测(图11(c)). 该薄膜优异的性能主要是由于荧光分子芘与PS的侧链苯基之间通过π-π堆垛形成"三明治"结构(图11(a)), 该结构可促进远程激子迁移, 从而实现类似于"分子导线"的荧光响应放大效果.

传统有机小分子荧光材料一般通过碰撞猝灭检测爆炸物, 即单个爆炸物分子只能使单个荧光分子发生猝灭, 没有激子迁移现象发生, 因此荧光猝灭效率较低. 研究人员[42,76]通过荧光分子与骨架结构形成π-π堆垛的特殊结构, 实现类似于"分子导线"荧光信号放大的效应, 大幅提高了荧光猝灭效率, 该性质类似于荧光共轭聚合物, 具有较大的研究价值.

### 4.2 荧光共轭聚合物纳米纤维膜

与荧光有机小分子相比, 荧光共轭聚合物是具有π-π*共轭电子结构的化合物, 共轭聚合物体系中受激发产生的激子可以沿共轭主链发生迁移, 即分子导线效应. 当共轭聚合物链上多个受体中的某一个与被检测物发生相互作用后, 与该受体直接相连的荧光基团产生响应, 且相邻的多个聚合物链节的发光性质均因分子导线效应而发生变化, 即"一点接触, 多点响应"[77~79] (图12). 因此, 荧光共轭聚合物体系与荧光有机小分子体系相比, 灵敏度较高. 因为该特性, 共轭聚

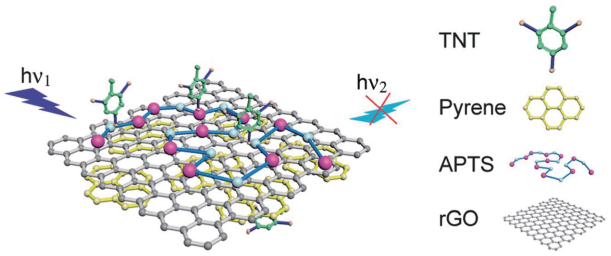



**图 10** TNT对PVP/Py/APTS/rGO纳米纤维膜的荧光猝灭机理示意图[42] (网络版彩图)

**Figure 10** Schematic representation of the fluorescence quenching mechanisms of PVP/Py/APTS/rGO nanonets towards TNT [42] (color online).

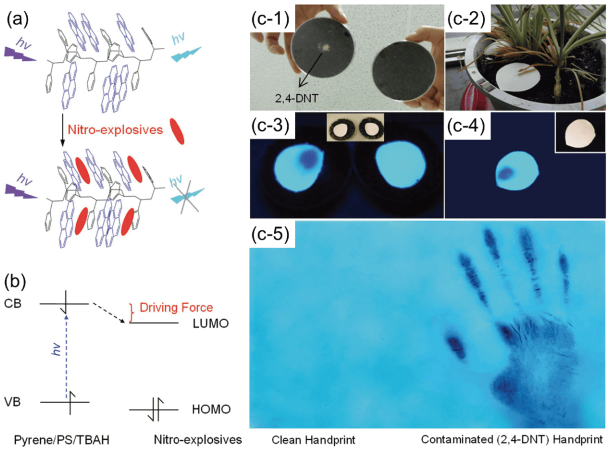



**图 11** (a) 芘/PS纳米纤维膜的"三明治"构象(上), 及其与硝基爆炸物潜在插层结合(下); (b) 硝基爆炸物对电纺芘/PS/TBAH薄膜的光诱导电子转移机理; (c-1~c-4) 用电纺纳米纤维膜涂覆的滤纸检测埋在土壤中的爆炸物; (c-5) 电纺Py/PS/TBAH (tetrabutylammonium hexafluorophosphate, 四丁基六氟磷酸铵)薄膜检测手掌上的爆炸物颗粒[76] (网络版彩图)

**Figure 11** Proposed "sandwich-like" conformation of Pyrene/PS in electrospun nanofibrous film (top) and the potential intercalative bindings of nitro explosives (bottom); (b) photoinduced electron transfer mechanism for electrospun Pyrene/PS/TBAH films by nitro explosive; (c-1–c-4) the detection of explosives buried in soil using electrospun nanofibrous films coated filter paper; (c-5) the detection of particulate explosives for contaminated hands using the electrospun Pyrene/PS/TBAH films [76] (color online).

合物体系荧光纳米纤维膜被广泛应用于硝基芳烃类爆炸物的检测中[27,70,73,78]. 一般认为, 硝基芳烃类爆炸物对共轭聚合物传感器的猝灭机理为: 电子从电子给体转移到硝基芳烃类爆炸物, 发生荧光猝灭[43].

因荧光共轭聚合物的结构较为刚性, 溶解性差, 其自身静电纺丝较为困难, 一般需要在静电纺丝前驱液中加入惰性聚合物溶液. 目前, 采用静电纺荧光共轭

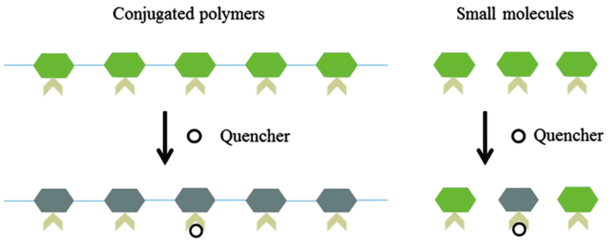



**图 12**　荧光共轭聚合物分子导线效应示意图[79] (网络版彩图)

**Figure 12**　The schematic illustration of molecular wire theory of fluorescent conjugated polymers [79] (color online).

聚合物检测爆炸物的研究还比较少.

德国乌帕塔尔大学Scherf课题组[80]采用静电纺丝法, 使用聚1,1,2,2-四(4-溴苯基)乙烯/聚乳酸(poly(tetrakis(4-bromophenyl)ethene)/poly(lactic acid)), PTBPE/PLA)复合材料制备荧光纳米纤维膜检测硝基芳烃类爆炸物(图13). 所制备的纳米纤维薄膜具有较高的柔韧性、较大的孔隙率和比表面积. DNB蒸气对PTBPE/PLA纳米纤维膜的荧光猝灭效率在2 min时为49%, 30 min后达到71%.

除单层纤维膜外, 还可以根据实际情况制备双层膜, 进一步提高荧光纳米纤维膜膜检测爆炸物的性能. 齐鲁工业大学崔月芝课题组[43]合成了一种用于检测硝基类爆炸物的双层静电纺丝薄膜, 底层为骨架层的明胶静电纺丝薄膜, 顶层为荧光共轭聚合物与PS共混纺丝而成的P-PS纤维膜传感层(图14). 结果表明, 与单层P-PS传感器相比, DNT对双层传感器的荧光猝灭效率提高了20%, 这与其特殊的双层结构相关. 首先, 骨架层中的明胶含有大量的氨基和羟基, 可与硝基芳烃类爆炸物形成氢键以富集爆炸物, 从而达到提高荧光猝灭效率的目的. 其次, 骨架层的多孔结构, 利于硝基芳烃爆炸物分子从传感器的上下两层同时扩散, 极大提高P-PS层的渗透率.

尽管荧光共轭聚合物在爆炸物检测时具有分子导线效应, 灵敏度较高, 但其结构复杂, 合成步骤繁琐, 易产生聚集导致荧光猝灭(aggregation-caused quenching, ACQ)效应[81], 限制了其产业化应用.

### 4.3　聚集诱导发光效应荧光纳米纤维膜

传统的荧光分子都存在聚集猝灭(ACQ)效应[47]. 而在2001年香港科技大学唐本忠院士课题组[82~84]首

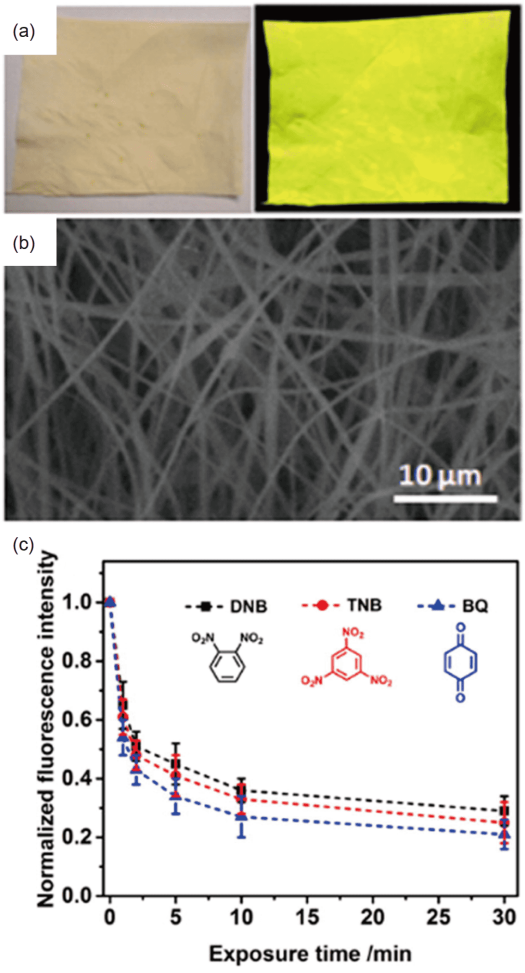



**图 13**　(a) 阳光(左)和紫外线灯(365 nm, 右)照射下电纺PTBPE/PLA纳米纤维薄膜照片; (b) 电纺PTBPE/PLA纳米纤维薄膜电子显微镜图; (c) 电纺PTBPE/PLA纳米纤维薄膜暴露在DNB、TNB和1,4-苯醌(1,4-benzoquinone, BQ)蒸气中的荧光强度变化[80] (网络版彩图)

**Figure 13**　(a) Photographs of electrospun PTBPE/PLA nanofibrous films excited by sunlight (left) and a UV lamp (365 nm, right); (b) SEM image of electrospun PTBPE/PLA nanofibrous films; (c) normalized fluorescence intensity of the electrospun PTBPE/PLA nanofibrous films upon exposure to vapors of DNB, TNB, and BQ [80] (color online).

次发现聚集诱导发光(aggregation-induced emission, AIE)效应, 该效应是指一组发光材料在良溶剂中以分子形式溶解时不发射荧光, 而在不良溶剂或固体中以聚集体形式聚集时具有较强的发光性能. 从分子式结构分析, 具有ACQ效应的分子大多为平面稳定结构, 而具有AIE效应的六苯基噻咯(hexaphenylsilole, HPS)分子存在可旋转的立体结构(图15). 在溶液状态下, HPS分子的苯环可通过单键绕中心的噻咯自由旋转,

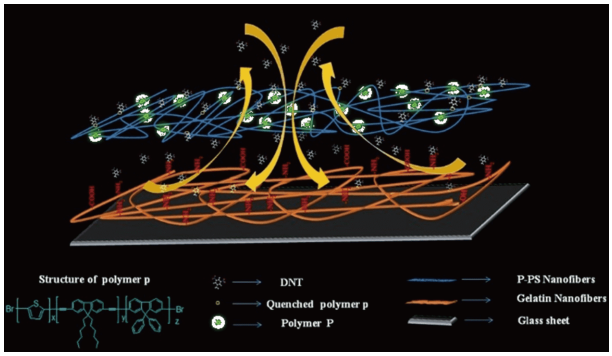



**图 14** P-PS/凝胶双层膜传感器的原理示意图[43] (网络版彩图)

**Figure 14** The schematic diagram of the sensor based on the P-PS/gel double-layer membranes [43] (color online).

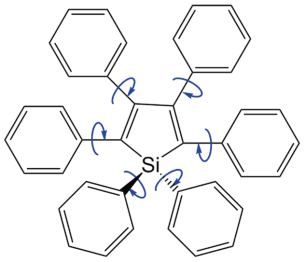



**图 15** 六苯基噻咯(HPS)的分子结构示意图[47] (网络版彩图)

**Figure 15** The structure of hexaphenylsilole (HPS) [47] (color online).

该过程以非辐射的形式消耗了激发态的能量，导致荧光减弱甚至不发光. 在聚集状态下，HPS分子的“螺旋桨”式的构型由于空间限制，其分子内旋转受到阻碍，抑制了激发态的非辐射衰变渠道，打开了辐射衰变渠道，从而使荧光增强，也称为分子内运动受限(restriction of intramolecular motions, RIM)机制[47,84~86].

常规荧光材料由于聚集易导致荧光猝灭，对爆炸物的检测产生干扰，而AIE材料特有的发光特性可有效避免该干扰, 从而提升爆炸物检测的灵敏度[8,44,87,88]. 2014年, 新加坡科技研究局Xu团队[67]以丙烯醛基异丁基聚倍半硅氧烷与含四苯乙烯的丙烯酸酯反应生成的共聚物为基础，采用静电纺丝法制备了含AIE基团的笼型聚倍半硅氧烷基(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS)共聚物纳米纤维膜. 将此共聚物纳米纤维膜暴露于DNT蒸气中4 min, 荧光猝灭率达到90%. 尽管该纤维膜的厚度高达560±60 nm，但由于POSS分子的存在，促进了多孔结构的形成，TNT和DNT蒸气对其猝灭效率较致密的旋涂薄膜提升了9倍，表现出更优异的传感性能.

齐鲁工业大学崔月芝课题组[44]同样采用静电纺丝法在表面氨化的玻璃[G-$NH_2$]表面制备了具有AIE活性的5-(*N*-咔唑苯乙烯基)1,3-二甲基-代巴比妥酸(5-(*N*-carbazole styryl)-1,3-dimethyl-barbituric acid, CB-PS)纳米纤维膜，其在水溶液中可实现PA的灵敏检测(图16). 在水溶液中，PA的猝灭常数为3.29×$10^4$ $M^{-1}$, 检出限为228 ppb. PA的荧光猝灭过程与PET有关. 此外，苯、甲苯、甲醇等常见的干扰物对该荧光纳米纤维膜在水相中的发光强度影响较小，而且此荧光纳米纤维膜可重复使用.

AIE材料具有低背景[89,90]、信噪比高[44]、灵敏度好[90~92]等优点, 因此, 采用具有AIE效应的荧光材料制备静电纺荧光纳米纤维膜，进而实现高灵敏特异检测爆炸物是未来的发展方向之一.

### 4.4 其他体系荧光纳米纤维膜

当前, 在爆炸物检测领域, 基于其他荧光材料体系的静电纺荧光纳米纤维膜尚处于起步阶段，文献中报道的其他体系荧光材料主要包括量子点(quantum dots, QDs)[45,93,94]和纳米团簇[95,96].

量子点是一类无机纳米晶体，三维尺寸一般小于其半导体材料的激子波尔半径，具有明显的量子尺寸效应. 量子点因该效应呈现出独特的性质, 包括宽激发光谱、窄发射光谱、量子产率高和光稳定性好等优异的光学性质[97]. 此外，与传统荧光材料不同, 通过控制量子点的大小、形态或成分，可调控获得从紫外光谱区域到近红外光谱区域任意点的光谱，因此其广泛应用于传感检测领域. 普通量子点为CdSe、ZnSe和PbS等胶态纳米半导体晶体, 其中含有重金属元素, 易对环境和生物造成破坏, 现已开发碳量子点(C QDs)[98]、硅量子点(Si QDs)[99]等环境友好型量子点. 2005年美国佛罗里达州立大学Mattoussi课题组[100]首先将量子点引入爆炸物检测领域，开发了基于CdSe-ZnS量子点的爆炸物传感器，用于TNT的痕量检测，检出限为20 ng/mL. 此后，为了提高检测的特异性和灵敏度，研究人员一般利用表面修饰和离子掺杂的量子点检测痕量爆炸物[9,101,102], 但溶液中的量子点容易团聚沉淀, 稳定性差, 难以器件化, 不便于使用.

2017年，土耳其毕尔肯大学Uyar课题组[45]开发了

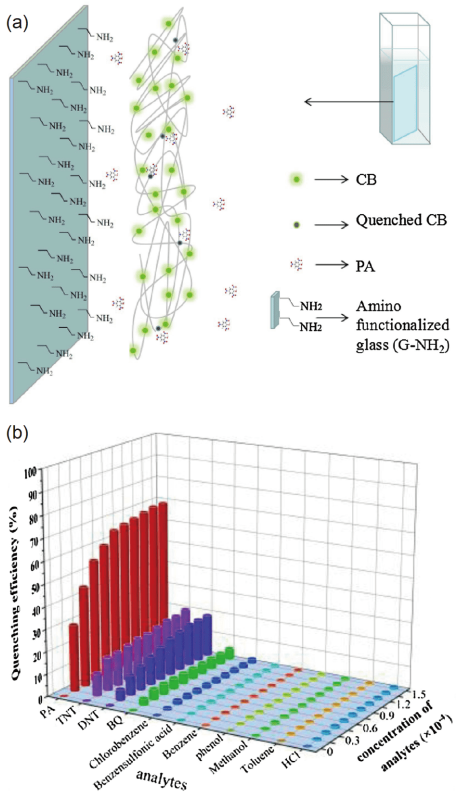



图 16　(a) [CB-PS]/[G-$NH_2$]传感器检测示意图; (b) 室温下[CB-PS]/[G-$NH_2$]传感器在水中抗干扰性研究[44] (网络版彩图)

**Figure 16**　(a) Diagrammatic sketch of [CB-PS]/[G-$NH_2$] sensor; (b) research on various interferents of [CB-PS]/[G-$NH_2$] sensor in water at room temperature [44] (color online).

一种表面修饰Si QDs的纳米纤维膜, 用于检测低浓度TNT. 首先通过静电纺丝法制备尼龙-6,6纳米纤维膜, 采用浸渍涂层法将Si QDs负载于纤维膜表面, 当其与TNT溶液接触时, Si QDs上的富电子氨基通过供体-受体相互作用与TNT的缺电子芳环之间形成Meisenheimer络合物, 发生能量转移实现检测(图17). 该传感器制备简单, 当TNT溶液在7.5 nM~1.5 mM范围内时, 其具有良好的检测性能, 且在紫外光下可裸眼检测. 在高酸性(pH 2.3)和高碱性(pH 12.6)条件下, 检测性能依旧不变. 但是该传感器对4-硝基苯酚表现出微弱的荧光猝灭, 特异性不足. 该工作通过将量子点负载于纳米纤维膜, 抑制了量子点的团聚, 并发挥量子点高比表面积、纳米纤维膜良好渗透性的优势, 有效提高了检测灵敏度. 在此基础上, Uyar课题组[93]采用相同方法, 进一步开发出一种多功能多组分的Pd纳米管(Pd NC)

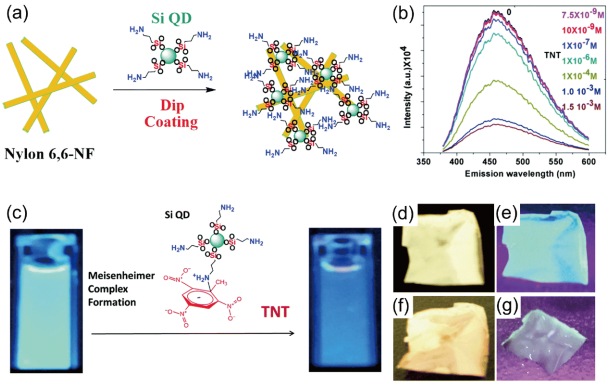



图 17　(a) 浸渍涂层法制备表面修饰Si QDs的尼龙-6,6纳米纤维; (b) 不同浓度Si QDs的猝灭效率; (c) 紫外光照射下, TNT与Si QDs形成Meisenheimer络合物; (d, e) 在可见光(d)、紫外光(e)下Si QDs修饰的尼龙-6,6纳米纤维膜图; (f, g) 在可见光(f)、紫外光(g)下经7.5 nM TNT溶液处理后Si QDs修饰的尼龙-6,6纳米纤维膜图[45] (网络版彩图)

**Figure 17**　(a) Si QDs-decorated Nylon 6,6-NF fabrication by dip coating; (b) quenching efficiencies of the Si QDs with different concentrations; (c) formation of the Meisenheimer complex with Si QDs under UV light; (d, e) Si QDs-decorated Nylon 6,6-NF under visible light (d) and UV light (e), respectively; (f, g) Si QDs-decorated Nylon 6,6-NF treated with 7.5 nM TNT under visible light (f) and UV light (g), respectively [45] (color online).

@ZnO纳米颗粒(ZnO NP)@Si QDs/尼龙-6,6 (Nylon6,6)纳米纤维膜. Si QDs上的氨基与TNT中缺电子芳环之间形成Meisenheimer络合物导致荧光猝灭. 该纤维膜在紫外光下可实现TNT的裸眼检测, 检出限为1 nM.

2017年, 新疆大学贾殿赠课题组[94]利用静电纺丝技术构建了一种基于ZnS QDs纳米纤维膜的多通道荧光传感器阵列, 可识别检测多种爆炸物蒸气. 该阵列由四种表面修饰不同配体的ZnS QDs纳米纤维膜构建而成. 当该传感器阵列暴露于爆炸物蒸气中时, 表面修饰后的ZnS QDs与缺电子爆炸物结合, 二者之间的电子传递机制导致ZnS QDs发生荧光猝灭, TNT、DNT、PA和NB四种硝基芳烃类爆炸物对四种纤维膜的荧光猝灭效率不同, 成为识别硝基芳烃类爆炸物的基础. 根据特征指纹图谱可实现2 min内TNT、DNT、PA和NB的识别检测. 该传感器通过简单加热进行解吸附处理后, 可多次重复使用, 传感性能基本不变. 然而, 量子点的表面修饰影响因素众多, 制备技巧要求较高, 限制了其大规模制备及应用. 但多通道爆炸物传感器阵列的构建展现出其在爆炸物现场检测识别的应用潜力, 将成为静电纺荧光纳米纤维膜检测爆炸物领域的一个

研究热点.

金纳米团簇, 是由几个到几十个金原子聚集形成的团簇, 直径一般小于2 nm, 接近电子的费米波长. 其作为一种荧光材料, 具有比表面积大、光稳定性强等特点. 2009年, 新加坡生物工程和纳米技术研究所Ying课题组[103]采用“一锅法”利用牛血清白蛋白(bovine serum albumin, BSA)首次制备了BSA-Au团簇, 其具有红色荧光, 量子产率为6%, 为开发基于金纳米团簇的荧光传感器提供了可能. 2015年土耳其毕尔肯大学Uyar课题组[95]通过静电纺丝技术制得BSA-Au@-PEO荧光纳米纤维膜, 用于TNT的现场可视化超灵敏检测. BSA上的氨基通过与TNT之间形成Meisenheimer复合物, 实现了该纤维膜在正常光照条件下对TNT溶液的裸眼检测. 根据浓度和浸没时间不同, 颜色由白色变为深红色或者蓝色, 裸眼检出限达1 ppb, 并且当水中存在其他重金属离子时, 其检测性能不变, 表明抗干扰性良好. 此外, 该混合体系不存在自猝灭效应, 可稳定存在3个月以上.

目前, 已有报道[96]使用Au/Cu荧光纳米团簇构建比率型荧光探针检测多种痕量爆炸物, 相较于单一金纳米团簇荧光探针, 基于两种不同金属纳米团簇的比率型荧光探针受到仪器波动和探针浓度变化的影响更少, 荧光检测性能更好. 但将比率型荧光探针与静电纺纳米纤维膜的结合研究尚未见报道, 相信该类传感器可呈现出更好的灵敏度与特异性.

## 5 总结与展望

静电纺荧光纳米纤维膜在爆炸物检测领域展现出良好的应用前景, 其较大的比表面积和较高的孔隙率, 有利于爆炸物分子与荧光传感材料之间的相互作用, 从而有效提高检测速度和检测灵敏度. 随着静电纺丝技术的高速发展, 通过合理设计及参数调控, 可制备不同形貌、结构的荧光纳米纤维薄膜, 为静电纺荧光纳米纤维膜应用于爆炸物检测领域奠定了良好基础. 但同时, 该领域也存在一些挑战与难题.

(1) 目前, 静电纺荧光纳米纤维膜检测爆炸物的研究多集中于荧光猝灭法, 易受其他化学品或生活中常见干扰物影响, 特别是潮湿环境下水蒸气的干扰, 其干扰机制仍未明确. 而点亮型荧光材料检测爆炸物几乎不受荧光背景的影响, 更具有特异性检测作用, 是一种更灵敏的检测技术, 目前该部分尚处于兴起阶段.

(2) 任何一种检测方法都有其技术的局限性, 可通过多种技术的融合解决该问题. 例如, 将荧光检测技术与比色检测技术相结合, 通过荧光及颜色双模作用可提升爆炸物检测的准确性及灵敏性, 也将是爆炸物检测领域的一个研究热点.

(3) 目前将静电纺荧光纳米纤维膜应用于硝基芳烃类爆炸物检测研究较多, 检测灵敏度也达到了令人满意的程度. 但是大部分研究成果仍局限于实验室阶段, 还应更加注重实际环境中的爆炸物检测. 例如, ① 应更注重爆炸物气氛或颗粒的检测, 而不局限于爆炸物溶液的检测; ② 应多集中于目前国际恐怖袭击中常用的非制式爆炸物的检测, 而不局限于硝基芳烃类爆炸物的检测; ③ 静电纺荧光纳米纤维膜仍集中于检测某一类爆炸物, 特别是硝基芳烃类爆炸物, 因为其抗干扰能力有限, 在实际检测中易发生误报现象, 因此, 开展阵列式静电纺荧光纳米纤维膜的研究以识别多种爆炸物是一种简单实用的有效方法.

(4) 静电纺荧光纳米纤维膜结构、尺寸的精准可控制备仍是一项挑战, 这关系着爆炸物检测性能的提高及稳定、使用成本的降低等问题的解决. 随着静电纺丝技术与计算化学的日益完善成熟, 可实现依据实际需求, 运用计算机模拟目标纳米纤维的形貌结构、大小、尺寸, 进而在材料库中智能选择材料及实验参数, 并对其进行性能模拟测试, 最后选择模拟测试中最优的实验参数进行静电纺丝. 真正实现“设计-组成-结构-性能-应用”这一目标.

基于以上策略开展静电纺荧光纳米纤维膜检测爆炸物研究, 将使爆炸物检测更加贴近实用化, 也将带来该领域的蓬勃发展.

## 参考文献

1 Potyrailo RA. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 5311–5346

2 Giannoukos S, Brkić B, Taylor S, Marshall A, Verbeck GF. *Chem Rev*, 2016, 116: 8146–8172

3 Geng Y, Ali MA, Clulow AJ, Fan S, Burn PL, Gentle IR, Meredith P, Shaw PE. *Nat Commun*, 2015, 6: 8240
4 Ignatova M, Manolova N, Markova N, Rashkov I. *Macromol Biosci*, 2009, 9: 102–111
5 Si Y, Yu J, Tang X, Ge J, Ding B. *Nat Commun*, 2014, 5: 5802
6 Ewing RG, Waltman MJ, Atkinson DA, Grate JW, Hotchkiss PJ. *TrAC Trends Anal Chem*, 2013, 42: 35–48
7 Gao Y, Mu D, Guan P, Guo P, Song H. *Analyst*, 2019, 144: 1361–1368
8 Zhang Z, Ai X, Obolda A, Abdurahman A, Li F, Zhang M. *Sens Actuat B-Chem*, 2019, 281: 971–976
9 Tawfik SM, Sharipov M, Kakhkhorov S, Elmasry MR, Lee YI. *Adv Sci*, 2019, 6: 1801467
10 Ding L, Fang Y. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 4258–4273
11 Qi Y, Xu W, Ding N, Chang X, Shang C, Peng H, Liu T, Fang Y. *Mater Chem Front*, 2019, 3: 1218–1224
12 Jiang D, Peng L, Wen M, Zhou Q, Chen C, Wang X, Chen W, Li H. *Anal Chem*, 2016, 88: 4391–4399
13 Zhou Q, Peng L, Jiang D, Wang X, Wang H, Li H. *Sci Rep*, 2015, 5: 10659
14 Byram C, Moram SSB, Soma VR. *Analyst*, 2019, 144: 2327–2336
15 Shi Y, Wang W, Zhan J. *Nano Res*, 2016, 9: 2487–2497
16 Liszewska M, Bartosewicz B, Budner B, Nasiłowska B, Szala M, Weyher JL, Dzięcielewski I, Mierczyk Z, Jankiewicz BJ. *Vibal Spectr*, 2019, 100: 79–85
17 Moore DS, Scharff RJ. *Anal Bioanal Chem*, 2009, 393: 1571–1578
18 Yang Z, Dou X, Zhang S, Guo L, Zu B, Wu Z, Zeng H. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 4039–4048
19 Yang Z, Dou X. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 2406–2425
20 Qu J, Ge Y, Zu B, Li Y, Dou X. *Small*, 2016, 12: 1369–1377
21 Wu J, Hong Y. *Bioactive Mater*, 2016, 1: 56–64
22 Guo L, Yang Z, Dou X. *Adv Mater*, 2017, 29: 1604528
23 Askim JR, Mahmoudi M, Suslick KS. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 8649–8682
24 Kangas MJ, Burks RM, Atwater J, Lukowicz RM, Williams P, Holmes AE. *Critical Rev Anal Chem*, 2017, 47: 138–153
25 Shanmugaraju S, Dabadie C, Byrne K, Savyasachi AJ, Umadevi D, Schmitt W, Kitchen JA, Gunnlaugsson T. *Chem Sci*, 2017, 8: 1535–1546
26 Liang Z, Kang M, Payne GF, Wang X, Sun R. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 17478–17488
27 Garay RO, Schvval AB, Almassio MF, Del Rosso PG, Romagnoli MJ, Montani RS. *Polymers*, 2018, 10: 1366
28 Wei W, Lu R, Tang S, Liu X. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 4604–4611
29 Lü F, Gao L, Ding L, Jiang L, Fang Y. *Langmuir*, 2006, 22: 841–845
30 Syu JH, Cheng YK, Hong WY, Wang HP, Lin YC, Meng HF, Zan HW, Horng SF, Chang GF, Hung CH, Chiu YC, Chen WC, Tsai MJ, Cheng H. *Adv Funct Mater*, 2013, 23: 1566–1574
31 Nishiyabu R, Ushikubo S, Kamiya Y, Kubo Y. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 15846–15852
32 Wu M, Sun L, Miao K, Wu Y, Fan LJ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 8287–8295
33 Qi Y, Xu W, Kang R, Ding N, Wang Y, He G, Fang Y. *Chem Sci*, 2018, 9: 1892–1901
34 Ma H, Li F, Zhang Z, Zhang M. *Sens Actuat B-Chem*, 2017, 244: 1080–1084
35 Che Y, Gross DE, Huang H, Yang D, Yang X, Discekici E, Xue Z, Zhao H, Moore JS, Zang L. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 4978–4982
36 Ma R, Tian Z, Hu Y, Huang Y, Lu J. *Langmuir*, 2018, 34: 11354–11363
37 Fan J, Chang X, He M, Shang C, Wang G, Yin S, Peng H, Fang Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 18584–18592
38 Ma H, Li F, Li P, Wang H, Zhang M, Zhang G, Baumgarten M, Müllen K. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 2025–2031
39 Sun X, Liu Y, Shaw G, Carrier A, Dey S, Zhao J, Lei Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 13189–13197
40 Long Y, Chen H, Yang Y, Wang H, Yang Y, Li N, Li K, Pei J, Liu F. *Macromolecules*, 2009, 42: 6501–6509
41 Lv YY, Xu W, Lin FW, Wu J, Xu ZK. *Sens Actuat B-Chem*, 2013, 184: 205–211
42 Guo L, Zu B, Yang Z, Cao H, Zheng X, Dou X. *Nanoscale*, 2014, 6: 1467–1473
43 Yu R, Li Y, Tao F, Cui Y, Song W, Li T. *J Mater Sci*, 2016, 51: 10350–10360
44 Li K, Yu RH, Shi CM, Tao FR, Li TD, Cui YZ. *Sens Actuat B-Chem*, 2018, 262: 637–645
45 Arslan O, Aytac Z, Uyar T. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 1816–1825
46 Fu Q, Wang X, Si Y, Liu L, Yu J, Ding B. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 11819–11829

47 Mei J, Hong Y, Lam JWY, Qin A, Tang Y, Tang BZ. *Adv Mater*, 2014, 26: 5429–5479
48 Basabe-Desmonts L, Reinhoudt DN, Crego-Calama M. *Chem Soc Rev*, 2007, 36: 993–1017
49 Wu J, Liu W, Ge J, Zhang H, Wang P. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3483–3495
50 Xu Y, Li B, Li W, Zhao J, Sun S, Pang Y. *Chem Commun*, 2013, 49: 4764–4766
51 Mosca L, Khnayzer RS, Lazorski MS, Danilov EO, Castellano FN, Anzenbacher Jr. P. *Chem Eur J*, 2015, 21: 4056–4064
52 Dinda D, Gupta A, Shaw BK, Sadhu S, Saha SK. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 10722–10728
53 Adil LR, Gopikrishna P, Krishnan Iyer P. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 27260–27268
54 Wang Y, La A, Brückner C, Lei Y. *Chem Commun*, 2012, 48: 9903–9905
55 Tanwar AS, Hussain S, Malik AH, Afroz MA, Iyer PK. *ACS Sens*, 2016, 1: 1070–1077
56 Li D, Xia Y. *Nano Lett*, 2004, 4: 933–938
57 Sun X, Wang C, Gong Y, Gu L, Chen Q, Yu Y. *Small*, 2018, 14: 1802218
58 Zhang F, Xia Y, Wang L, Liu L, Liu Y, Leng J. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10: 35526–35532
59 Yao T, Chen H, Samal P, Giselbrecht S, Baker MB, Moroni L. *Mater Des*, 2019, 168: 107614
60 Yan G, Yu J, Qiu Y, Yi X, Lu J, Zhou X, Bai X. *Langmuir*, 2011, 27: 4285–4289
61 Liu S, Zhang F, Zheng G, Dai K, Liu C, Shen C, Guo JZ. *Mater Lett*, 2016, 172: 149–152
62 Liao Y, Loh CH, Tian M, Wang R, Fane AG. *Prog Polym Sci*, 2018, 77: 69–94
63 Reneker DH, Yarin AL. *Polymer*, 2008, 49: 2387–2425
64 Reneker DH, Yarin AL, Fong H, Koombhongse S. *J Appl Phys*, 2000, 87: 4531–4547
65 Xue J, Xie J, Liu W, Xia Y. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 1976–1987
66 Senthamizhan A, Celebioglu A, Bayir S, Gorur M, Doganci E, Yilmaz F, Uyar T. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 21038–21046
67 Zhou H, Ye Q, Neo WT, Song J, Yan H, Zong Y, Tang BZ, Hor TSA, Xu J. *Chem Commun*, 2014, 50: 13785–13788
68 Hua W, Wang M, Li P, Shen K, Wang X, Hsiao BS. *New J Chem*, 2018, 42: 6191–6202
69 Hua KY, Deng CM, He C, Shi LQ, Zhu DF, He QG, Cheng JG. *Chin Chem Lett*, 2013, 24: 643–646
70 Putthithanad P, Rattanaumpa T, Pandhumas T, Budsombat S. *ScienceAsia*, 2019, 45: 36–42
71 Yang Y, Wang H, Su K, Long Y, Peng Z, Li N, Liu F. *J Mater Chem*, 2011, 21: 11895–11900
72 Tao S, Li G, Yin J. *J Mater Chem*, 2007, 17: 2730–2736
73 Hong G, Sun J, Qian C, Xue P, Gong P, Zhang Z, Lu R. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 2371–2379
74 Xue W, Zhang Y, Duan J, Liu D, Ma Y, Shi N, Chen S, Xie L, Qian Y, Huang W. *J Mater Chem C*, 2015, 3: 8193–8199
75 Wu W, Shi N, Zhang J, Wu X, Wang T, Yang L, Yang R, Ou C, Xue W, Feng X, Xie L, Huang W. *J Mater Chem A*, 2018, 6: 18543–18550
76 Wang Y, La A, Ding Y, Liu Y, Lei Y. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 3547–3555
77 Swager TM. *Acc Chem Res*, 1998, 31: 201–207
78 Huang W, Smarsly E, Han J, Bender M, Seehafer K, Wacker I, Schröder RR, Bunz UHF. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 3068–3074
79 Sun X, Wang Y, Lei Y. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 8019–8061
80 Yuan K, Guo-Wang P, Hu T, Shi L, Zeng R, Forster M, Pichler T, Chen Y, Scherf U. *Chem Mater*, 2015, 27: 7403–7411
81 Shu W, Guan C, Guo W, Wang C, Shen Y. *J Mater Chem*, 2012, 22: 3075–3081
82 Luo JL, Xie ZL, Lam JWY, Cheng L, Chen HY, Qiu CF, Kwok HS, Zhan XW, Liu YQ, Zhu DB Tang BZ. *Chem Commun*, 2001, 1740–1741
83 Tang BZ, Zhan X, Yu G, Sze Lee PP, Liu Y, Zhu D. *J Mater Chem*, 2001, 11: 2974–2978
84 Hong Y, Lam JWY, Tang BZ. *Chem Commun*, 2009, 45: 4332–4353
85 Chen Y, Lam JWY, Kwok RTK, Liu B, Tang BZ. *Mater Horiz*, 2019, 6: 428–433
86 Mei J, Leung NLC, Kwok RTK, Lam JWY, Tang BZ. *Chem Rev*, 2015, 115: 11718–11940
87 Wu Y, Qin A, Tang BZ. *Chin J Polym Sci*, 2017, 35: 141–154
88 Liang Y. *Spectrochim Acta A-Mol Biomol Spectr*, 2019, 216: 395–403
89 Li Q, Li X, Wu Z, Sun Y, Fang J, Chen D. *Polym Chem*, 2018, 9: 4150–4160
90 Chandrasekaran Y, Venkatramaiah N, Patil S. *Chem Eur J*, 2016, 22: 5288–5294
91 Bai W, Shi Y, Song C, He J, Qin A, Sun JZ, Tang BZ. *Acta Chim Sin*, 2016, 74: 893–901
92 Li X, Sun Y, Chen J, Wu Z, Cheng P, Li Q, Fang J, Chen D. *Polym Chem*, 2019, 10: 1575–1584

93 Arslan O, Uyar T. *Nanoscale*, 2017, 9: 9606–9614
94 Wu Z, Duan H, Li Z, Guo J, Zhong F, Cao Y, Jia D. *Sensors*, 2017, 17: 2676
95 Senthamizhan A, Celebioglu A, Uyar T. *Chem Commun*, 2015, 51: 5590–5593
96 Essner JB, Chen X, Wood TD, Baker GA. *Analyst*, 2018, 143: 1036–1041
97 Akhgari F, Fattahi H, Oskoei YM. *Sens Actuat B-Chem*, 2015, 221: 867–878
98 Zhou J, Booker C, Li R, Zhou X, Sham TK, Sun X, Ding Z. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 744–745
99 Kang Z, Liu Y, Tsang CHA, Ma DDD, Fan X, Wong NB, Lee ST. *Adv Mater*, 2009, 21: 661–664
100 Goldman ER, Medintz IL, Whitley JL, Hayhurst A, Clapp AR, Uyeda HT, Deschamps JR, Lassman ME, Mattoussi H. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 6744–6751
101 Bai M, Huang S, Xu S, Hu G, Wang L. *Anal Chem*, 2015, 87: 2383–2388
102 Dutta P, Saikia D, Adhikary NC, Sarma NS. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 24778–24790
103 Xie J, Zheng Y, Ying JY. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 888–889

# Electrospun fluorescent nanofibrous membranes for trace explosive detection

Yulei Ke[1,2†], Xiaodan Zhu[1,2†], Wenfei Ren[1,2†], Baiyi Zu[1*], Xincun Dou[1,2*]

[1] *Xinjiang Key Laboratory of Explosives Safety Science, Key Laboratory of Functional Materials and Devices for Special Environments, Xinjiang Technical Institute of Physics & Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011, China*
[2] *Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*
†*These authors contributed equally to this work.*
**Corresponding authors (email: byzu@ms.xjb.ac.cn; xcdou@ms.xjb.ac.cn)*

**Abstract:** As one of the important measures to fight terrorism, explosive detection is showing broad application prospects. Electrospun fluorescent nanofibrous membranes (EFNMs) possess the unique advantages, which meet the requirements of rapid detection and high sensitivity for detecting explosives. This review systematically summarizes the recent advances in EFNMs for explosive detection. The fluorescence sensing mechanism of explosive detection, the principle of electrospinning technology, the preparation methods of EFNMs and the influencing factors of their detection performance are briefly introduced. Particularly, EFNMs, based on various fluorescent materials, including organic small molecules, conjugated polymers, aggregation-induced emissive materials and other fluorescent materials for trace explosive detection are discussed. Finally, the current issues and future outlook in this field are prospected. This review may provide a helpful guide for the design and preparation of EFNMs for explosive detection in practice.

**Keywords:** electrospinning, nanofibrous membranes, fluorescence sensing, explosive detection

**doi:** 10.1360/SSC-2019-0081