

分类号: O63

单位代码: 10363

密 级: 公开

学 号: 2220620105

安徽工程大学

题 目 海藻酸钠基复合凝胶的制备及其去除污染物的
性能和机理研究

Title Preparation of sodium alginate-based composite gels
and their performance and mechanism of
pollutant removal

学生姓名: 孙健军

指导教师: 相益信 (副教授)

专 业: 化学

研究方向: 功能高分子材料合成与应用

论文提交日期: 2025 年 5 月 20 日

二、安徽工程大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

学位论文作者签名：

孙健军

日期：2025 年 5 月 20 日

三、安徽工程大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权安徽工程大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ☐，在 _____ 年解密后适用本版权书。
本学位论文属于
不保密 ☒。

学位论文作者签名：

孙建军

指导教师签名：

杨吉信

日期： 2025 年 5 月 20 日

日期： 2025 年 5 月 20 日

海藻酸钠基复合凝胶的制备及其去除污染物的性能和机理研究

摘 要

重金属离子和有机染料等污染物的复合污染给废水处理领域带来了巨大挑战。目前，常见的吸附材料对重金属离子和有机染料的同时去除效果尚不理想。本工作使用生物质材料海藻酸钠（SA）为基体，在其中添加粘土材料和生物质多糖材料以及修饰交联材料，制备出新型复合凝胶硅藻土/壳聚糖-聚乙烯亚胺@海藻酸钠（DE/CS-PEI@SA）和凹凸棒土/羧化壳聚糖/海藻酸钠-聚乙烯亚胺（ATP/CCS/SA-PEI），为制备出高效吸附材料提供了新的简便方法，在废水中重金属离子和染料污染物的去除方面具有优异的应用前景，对上述两种凝胶材料进行了研究，结果如下：

（1）本研究采用离子交联法合成了由壳聚糖改性硅藻土（DE/CS）、海藻酸钠（SA）和聚乙烯亚胺（PEI）新型复合凝胶（DE/CS-PEI@SA）。DE/CS-PEI@SA 复合凝胶表面呈现出许多均匀的褶皱，比表面积为 $18.96 \text{ m}^2/\text{g}$ ，孔径范围为 1.5 至 80.0 nm，在吸附前后均表现出较好的热稳定性。在最佳条件下，吸附剂对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附量最高为 174.39 和 295.04 mg/g。Cu(II) 的二次吸附保留率为 77.49%，Pb(II) 的保留率为 82.5%；相较于没有其他离子影响的情况下，在 0.01 M 的 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 的干扰离子环境中，凝胶对 Cu(II) 的吸附保留率分别为 95.01%、94.52% 和 88.3%，对 Pb(II) 的吸附保留率分别为 95.29%、92.3% 和 68.39%，干扰离子的存在对吸附去除有不利影响，但影响较小，表明复合凝胶 DE/CS-PEI@SA 具有良好的稳定性和可重复使用性。准二阶动力学模型和 Langmuir 等温线模型有效地描述了复合凝胶对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附行为。利用红外光谱（FT-IR）、X 射线

光电子能谱 (XPS)、能量色散 X 射线谱仪 (EDS) 和 Zeta 电位分析研究了它们对 Cu(II) 和 Pb(II) 离子的吸附特性和机制。可以发现其吸附机理主要有：离子交换、配位络合和静电相互作用。

(2) 本研究采用离子交联法合成了凹凸棒土 (ATP)、羧化壳聚糖 (CCS)、海藻酸钠 (SA) 和聚乙烯亚胺 (PEI) 组成的新型复合凝胶 (ATP/CCS/SA-PEI)。ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶表面呈现出多孔结构, 同时材料表面较粗糙有许多微小颗粒, 比表面积为 $9.85 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔径范围为 5 至 30.0 nm, 在吸附前后均表现出较好的热稳定性。在 ATP 的含量为 5% 时的凝胶材料的压缩强度最大, 为 4.32 MPa, 展示了其出色的力学性能。在最佳条件下, 吸附剂对 Cu(II)、亚甲基蓝 (MB) 和 刚果红 (CR) 的吸附量最高为 228.24 mg/g、206 mg/g 和 290.13 mg/g。此外, 该复合凝胶在 4 次吸附-脱附循环后仍表现出良好的 MB 和 Cu(II) 吸附性能, MB 和 Cu(II) 的去除率分别为 53% 和 48%, 相较于没有其他离子影响的情况下, 在 0.01 M 的 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 的干扰离子环境中, 凝胶对 Cu(II) 的吸附保留率分别为 91.71%、88.2% 和 83.32%, 对 MB 的吸附保留率分别为 95.22%、93.3% 和 85.71%, 在 0.01 M 的 Cl^- 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的干扰离子环境中, 凝胶对 CR 的吸附保留率分别为 92.07%、95.09% 和 89.12%, 干扰离子的存在对吸附去除有不利影响, 但影响较小, 表明复合凝胶 ATP/CCS/SA-PEI 具有良好的稳定性和可重用性, 适合在复杂废水中的实际应用。准二阶动力学模型和 Langmuir 等温线模型有效地描述了复合凝胶对 Cu(II) 和 CR 的吸附行为; 准一阶动力学模型和 Langmuir 等温线模型有效地描述了复合凝胶对 MB 的吸附行为。利用 FT-IR、XPS、EDS 和 Zeta 电位分析研究了它们对 Cu(II)、MB 和 CR 的吸附特性和机制。可以发现 ATP/CCS/SA-PEI 凝胶对 Cu(II) 的吸附机理主要为静电吸引、配位和阳离子交换作用, 对 MB 的吸附机理主要

为静电吸引、阳离子交换和氢键作用，对 CR 的吸附机理主要为静电吸引和氢键作用。

综上所述，本文基于天然生物质材料 SA 为基体，通过添加其他填料（生物质多糖，粘土材料），使用简便的方法制备出复合凝胶，在废水中重金属离子和染料污染物的去除方面具有优异的应用前景。

关键词：复合凝胶，污染物，海藻酸钠，吸附性能，吸附机理

PREPARATION OF SODIUM ALGINATE-BASED COMPOSITE GELS AND THEIR PERFORMANCE AND MECHANISM OF POLLUTANT REMOVAL

ABSTRACT

The compound pollution of pollutants such as heavy metal ions and organic dyes poses a great challenge to the field of wastewater treatment. Currently, common adsorbent materials are not yet effective for the simultaneous removal of heavy metal ions and organic dyes. In this work, novel composite gels diatomite/chitosan-polyethyleneimine@sodium alginate (DE/CS-PEI@SA) and bumpy clay/carboxylated chitosan/sodium alginate-polyethyleneimine (ATP/CCS/SA-PEI) were prepared by using a biomass material, sodium alginate (SA), as a matrix, to which clay materials and biomass polysaccharide materials, as well as modification cross-linking materials were added, to The preparation of highly efficient adsorbent materials provides a new and simple method with excellent application prospects in the removal of heavy metal ions and dye pollutants from wastewater, the above two gel materials were investigated and the results are as follows:

(1) In this study, a novel composite gel (DE/CS-PEI@SA) consisting of chitosan-modified diatomaceous earth (DE/CS), sodium alginate (SA), and polyethyleneimine (PEI) was synthesized by ionic cross-linking method. The surface of the DE/CS-PEI@SA composite gel showed many uniform folds, with a specific surface area of $18.96 \text{ m}^2/\text{g}$, and a pore size range of 1.5 to 80.0 nm, and showed good thermal stability both before and after adsorption. Under the optimum conditions, the adsorbents adsorbed the highest amount of Cu(II) and Pb(II) at 174.39 and 295.04 mg/g. The retention

of secondary adsorption was 77.49% for Cu(II) and 82.5% for Pb(II); Compared with the case without the influence of other ions, the adsorption retention of Cu(II) by the gel was 95.01%, 94.52% and 88.3%, and the adsorption retention of Pb(II) was 95.29%, 92.3% and 68.39%, respectively, in the environment of interfering ions with 0.01 M Na^+ , K^+ and Ca^{2+} , and the presence of interfering ions had a detrimental effect on the removal of adsorption, but the effect was small, indicating that the composite gel DE/CS-PEI@SA has good stability and reusability. The presence of interfering ions had an unfavorable effect on the adsorption and removal of Pb(II), but the effect was relatively small, indicating that the composite gel DE/CS-PEI@SA has good stability and reusability. The quasi second-order kinetic model and Langmuir isotherm model effectively described the adsorption behaviors of Cu(II) and Pb(II) on the composite gel. Their adsorption properties and mechanisms for Cu(II) and Pb(II) ions were investigated using infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) and zeta potential analysis. It can be found that the adsorption mechanisms are mainly ion exchange, ligand complexation and electrostatic interactions.

(2) In this study, a novel composite gel (ATP/CCS/SA-PEI) consisting of attapulgite (ATP), carboxylated chitosan (CCS), sodium alginate (SA) and polyethyleneimine (PEI) was synthesized by ionic cross-linking method. The surface of the ATP/CCS/SA-PEI composite gel showed a porous structure, and at the same time, the surface of the material was rougher with many tiny particles, with a specific surface area of $9.85 \text{ m}^2/\text{g}$, and a pore size ranging from 5 to 30.0 nm, which showed a good thermal stability before and after adsorption. The compressive strength of the gel material at 5% ATP content was the highest at 4.32 MPa, demonstrating its excellent mechanical properties. The maximum adsorption of Cu(II), methylene blue (MB) and congo red (CR) was 228.24 mg/g, 206 mg/g and 290.13 mg/g under the

optimum conditions. In addition, the composite gel still exhibited good MB and Cu(II) adsorption performance after four adsorption-desorption cycles, with MB and Cu(II) removal of 53% and 48%, Compared to the case without the influence of other ions, the adsorption retention of Cu(II) by the gel in the interfering ion environments of 0.01 M Na^+ , K^+ and Ca^{2+} was 91.71%, 88.2%, and 83.32%, and the adsorption retention of MB was 95.22%, 93.3%, and 85.71%, and the adsorption retention of CR by the gel in the interfering ion environments of 0.01 M Cl^- , HCO_3^- , and CO_3^{2-} , the adsorption retention of CR by the gel was 92.07%, 95.09% and 89.12%. The presence of interfering ions had an unfavorable effect on the adsorption removal, but the effect was small, indicating that the composite gel ATP/CCS/SA-PEI has good stability and reusability, which is suitable for the practical application in complex wastewater. The quasi second-order kinetic model and Langmuir isotherm model effectively described the adsorption behavior of the composite gel on Cu(II) and CR; the quasi first-order kinetic model and Langmuir isotherm model effectively described the adsorption behavior of the composite gel on MB. Their adsorption properties and mechanisms for Cu(II), MB and CR were investigated using FT-IR, XPS, EDS and zeta potential analysis. It can be found that the adsorption mechanisms of ATP/CCS/SA-PEI gels for Cu(II) are mainly electrostatic attraction, coordination and cation exchange, for MB, electrostatic attraction, cation exchange and hydrogen bonding, and for CR, electrostatic attraction and hydrogen bonding.

In summary, in this paper, based on the natural biomass material SA as a matrix, by adding other fillers (biomass polysaccharides, clay materials), a composite gel was prepared using a simple method, which has excellent application prospects for the removal of heavy metal ions and dye pollutants from wastewater.

Jianjun Sun (Chemistry)

Supervised by Yixin Xiang and Zongrui Zhang

KEY WORDS: composite gel, pollutant, sodium alginate, adsorption
performance, adsorption mechanism

目录

摘 要.....	I
ABSTRACT	IV
第 1 章 绪论	1
1.1 废水污染物概述	1
1.2 废水污染物的去除方法	2
1.2.1 化学沉淀法	2
1.2.2 电化学法	3
1.2.3 光催化法	3
1.2.4 膜分离法	4
1.2.5 生物修复法	4
1.2.6 吸附法	4
1.3 凝胶材料概述	5
1.3.1 凝胶材料的简介与分类	5
1.3.2 凝胶材料的制备	6
1.3.3 凝胶材料作为吸附剂的应用现状	6
1.4 复合凝胶材料	8
1.4.1 海藻酸钠材料	8
1.4.2 粘土材料	8
1.4.3 聚乙烯亚胺材料	9
1.4.4 壳聚糖基材料	9
1.5 研究目的意义与内容	9
1.5.1 研究目的	10
1.5.2 研究内容	10
1.5.3 研究意义与创新点	12
第 2 章 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的制备及污染物吸附性能研究.....	13
2.1 引言	13

2.2 实验部分	13
2.2.1 实验材料与仪器	13
2.2.2 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的制备	14
2.2.3 结构与性能表征	16
2.3 结果与讨论	20
2.3.1 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的结构性能分析	20
2.3.2 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的结晶和热性能分析	21
2.3.3 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的热稳定性分析	21
2.3.4 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的形貌分析	23
2.3.5 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的比表面积及孔隙结构分析	24
2.3.6 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的溶胀行为分析	25
2.3.7 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的吸附性能分析	25
2.3.8 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的吸附等温模型及吸附动力学分析	29
2.3.9 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的吸附机理分析	30
2.4 本章小结	34
第 3 章 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的制备及污染物吸附性能研究	35
3.1 引言	35
3.2 实验部分	35
3.2.1 实验材料与仪器	35
3.2.2 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的制备	37
3.2.3 结构与性能表征	38
3.3 结果与讨论	40
3.3.1 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的结构性能分析	40
3.3.2 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的结晶和热性能分析	41
3.3.3 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的热稳定性分析	41
3.3.4 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的形貌分析	43
3.3.5 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的比表面积及孔隙结构分析	43
3.3.6 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的水吸附行为分析	44
3.3.7 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的力学性能分析	45

3.3.8 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的吸附性能分析	46
3.3.9 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的吸附等温模型及吸附动力学分析	51
3.3.10 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的吸附机理分析	53
3.4 本章小结	57
第 4 章 总结与展望	59
参考文献	61
攻读学位期间发表的学术论文目录	75
致谢	76

第 1 章 绪论

1.1 废水污染物概述

废水是公共生活的废物，是排放到下水道中的水性固体和液体。废水中含有可生物分解的溶解和悬浮有机物。有机污染物在水生环境中的排放和普遍存在，无论是来自工业排放、农业活动还是不当的废物处置，都是实现可持续发展的重大挑战^[1]。工业生产经常向水体排放受污染的污水，这些废水含有有机和无机物质的混合物，包括重金属（如铜离子、铅离子、铬离子和镍离子等）^[2]，还有各种染料污染物（如亚甲基蓝、刚果红、孔雀石绿、酸性红和甲基橙等）^[3]。化学水污染已成为社会和政府当局关注和必须解决的问题，更重要的是，它已成为整个工业世界关注和需要解决的问题^[4]。因此，近年来废水处理得到了长足的发展，有关这一主题的文章数量不断增加就是明证^[5]。

人们逐步认识到有机污染物会对生态系统产生负面影响。大量含有有机污染物的污水主要从农业径流、工业废水、污水处理设施和其它人为活动中排入海洋环境^[6]。有机污染物的浓度可能因其来源和存在的特定化合物而大不相同，不过，总的来说，浓度通常在 0.01-10 $\mu\text{g/L}$ 的范围内^[7]。染料和重金属都具有迁移能力强、易积累、毒性大等特点^[8-10]。有机污染物的典型特征是含有一个或多个环，无论是芳香族还是脂肪族环，不含极性官能团，以及不同数量的卤素置换（最常见的是氯），这些特性使它们在环境中持续存在^[11]。亚甲基蓝（MB）等合成染料具有典型的共轭芳香结构，对生物、化学和光解过程具有很强的稳定性，主要用作塑料、纺织、印刷等行业的添加剂^[12, 13]。刚果红（CR）染料是一种广泛应用于工业和生物领域的染料，具有非常有害的生态毒理学影响^[14]。染料污染物的累积有可能降低光合效率，对水生生物造成危害，并对人类和动物健康产生毒性、致癌性和诱变性影响^[15]。作为与合成染料共存的常见离子，铜离子（ Cu^{2+} ）和铅离子（ Pb^{2+} ）的暴露会对人体健康造成严重危害，是导致骨质疏松、老年痴呆和肾损伤的主要原因^[16, 17]。

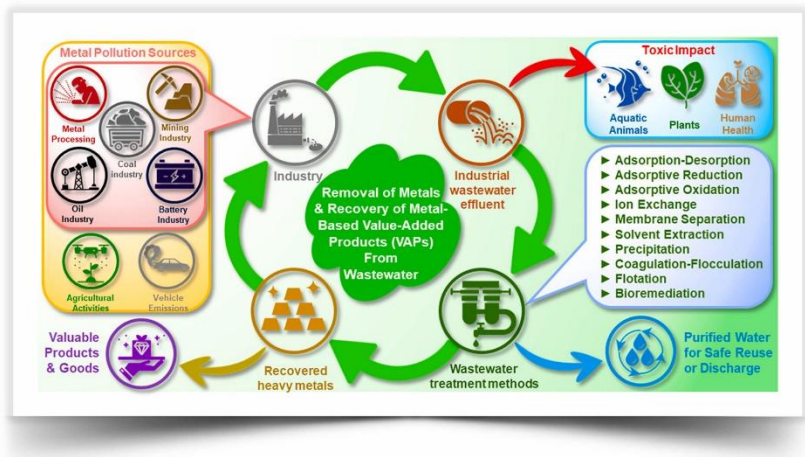


图 1-1污染物的来源图^[18]

Figure 1-1 Source diagram of pollutants^[18]

1.2 废水污染物的去除方法

环境的污染正在成为一个日益严重的问题，由于化学，工业活动和农业活动等，重金属离子和染料污染物已经严重危害了水生生物，陆生生物和人类的健康^[19-21]。因此，对含重金属和染料的废水进行有效处理，减少其对环境和人类健康的负面影响，是当前环境保护和公共健康领域的重要任务^[22]。

目前人们常用的去除重金属离子和染料污染物的方法通常分为化学法、生物法、物理法三大类^[23]，其中化学法有：化学沉淀法^[24]、电化学法^[25]、光催化法^[26]和吸附法^[27]，物理法有：膜分离法^[28]，生物法有：生物修复法^[29]等。

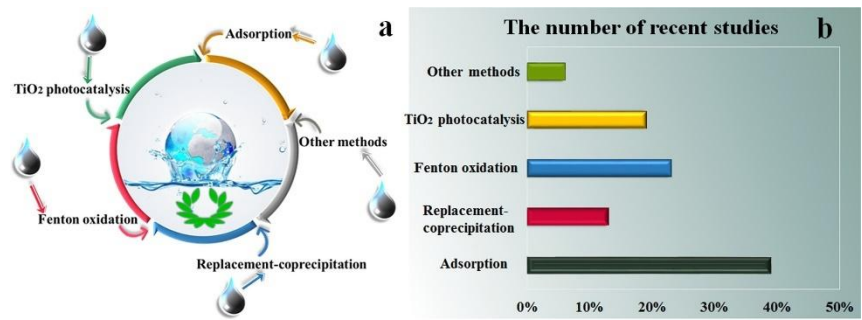


图 1-2 污染物去除方法图^[30]

Figure 1-2 Diagram of pollutant removal methods^[30]

1.2.1 化学沉淀法

化学沉淀法是一种通过化学反应，使溶解于水中的有害物质经过转化成为难溶物质而析出，从而去除的水处理方法，在这一过程中，无机废水中溶解的重金属离

子会与沉淀剂发生反应，形成不溶性沉淀物，随后可通过沉淀或过滤将其分离。根据沉淀物的不同，化学沉淀一般分为卤化物沉淀、氢氧化物沉淀以及磷酸盐沉淀等^[31]。氢氧化物沉淀通过简单的 pH 值调节就能有效去除重金属。石灰 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) 因其成本低、来源丰富而被广泛使用^[32]。Peligro 等人^[33]利用原位方法制备出一种层状双氢氧化物 (LDHs)，对 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 的去除率最大值分别为 99% 和 40%。Zhao 等人^[34]成功地合成了具有三维层次结构的蛭石负载的 Mg-Al 层状双氢氧化物 (LDH@VMT)，对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附量 q_m 分别为 158.57、142.65、175.25 和 222.8 mg/g。

1.2.2 电化学法

电化学沉积法采用高能电子作为还原剂^[35]，化学试剂用量非常少。具有操作简单、无二次污染、去除效率高、反应速度快等优点，是一种重金属废水处理方法^[36, 37]，引起了许多研究者的关注^[38]。通过电化学反应，重金属离子可以被还原为金属沉积在电极表面，从而去除污水中的重金属，染料分子可以被氧化分解，从而高效的处理污水中所含有的无机离子以及小分子有机物。例如，M. A. Gonzalez 课题组^[39]将 LDH、C65 炭黑、PVDF 粘合剂溶液、N-甲基吡咯烷酮和石墨按 75:10:15 的比例涂覆在碳布上，制备了一种电极材料。对水中 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的去除率分别可达 763 mg/g 和 1039 mg/g。Liu 等人^[40]开发了一种电化学方法，该方法能够去除不同浓度的重金属污染，利用了直流电(DC)/交流电(AC)。在这一研究中，氧化石墨烯被选作电极材料。研究结果表明，相较于传统的吸附策略，电化学沉积的能力提高了两个数量级 (1 g 氧化石墨烯的浓度 > 29 g 重金属)，并且其回收效率明显优于传统吸附工艺，溶液中镉的去除率最高，240 分钟内去除率达到 76.60%。

1.2.3 光催化法

光催化法是一种利用光能驱动化学反应的技术，主要包括光吸收、电子-空穴对的形成和分离、光生电子和空穴的迁移，以及催化剂表面氧化还原反应等关键步骤。Chen 等人^[41]采用溶剂热-煅烧法制备了 Z 型 $\text{ZnTiO}_3/\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8/\text{ZnO}$ 三元光催化剂，在降解有机污染物和还原重金属 $\text{Cr}(\text{VI})$ 离子方面表现出优异的性能。Liu 等人^[42]通过原位生长方法，成功制备了一种独特的 SNOCIS S 型异质结，用于处理六价铬/有机磷共存的废水。其中，SNOCIS-20% 在可见光照射下具有最优异的还原六

价格的光催化活性（90 分钟内还原率达 97.6%）。

1.2.4 膜分离法

膜分离法是一种利用膜的特殊性质分离物质的方法。它基于物质在膜上的传质过程，利用膜的孔隙、表面、选择性通透性等特性，将混合物中的组分分离出来。Ding 等人^[43]通过低温水热法将碳质微球与聚丙烯腈（PAN）纳米纤维膜结合在一起，制备出具有优异防污性能的坚固超亲水膜，可以去除近 100% 的亚甲基蓝和 90% 以上的 Pb^{2+} 。Wang 等人^[44]通过冰喷、聚合、 Ca^{2+} 交联和冷冻干燥制备了一种多功能 PANI 改性 CA 级气凝胶膜（PANI@CA），用于以过滤为介导的复杂废水的高效净化，经过十次循环过滤，亚甲基蓝和刚果红的去除率仍分别在 92% 和 63% 以上， Pb^{2+} 去除率高达 95%。

1.2.5 生物修复法

生物膜法是通过微生物进行的代谢作用，从而降解和去除废水中的有机物和重金属离子。Dong 等人^[45]采用 MICP 方法，以土壤为实验材料，富集以巴氏芽孢杆菌为优势菌株的脲酶产生菌，采用多壳固化法， Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 被完全去除，其中 Mn^{2+} 和 Cr^{3+} 的去除率分别达到 98.24% 和 95.56%。Yuan 等人^[46]采用响应面方法（RSM）来研究腐生希瓦氏菌对镉的生物吸附，在最佳条件下，腐生希瓦氏菌对镉的最大去除率为 86.54%。

1.2.6 吸附法

吸附法是一种通过利用多孔性固体材料（吸附剂）吸附污水中的特定污染物（吸附质），从而实现这些污染物的回收或去除，进而净化污水。在污水处理领域，吸附方法通常用于清除微量污染物，包括但不限于去除颜色、消除异味、清除重金属、溶解性有机物和放射性元素等^[47]。在处理过程中，吸附技术可作为离子交换、膜分离等方法的前期处理手段，有效去除有机物、胶体和余氯等物质，同时也可作为二级处理的深度处理技术，以确保再循环水的质量^[48]。Chen 等人^[49]结合磁铁矿、CS 和 EDTA 的优势，以戊二醛为连接剂，通过交联反应和酰胺化反应，成功制备了一种稳定的 CS 和 EDTA 双官能团吸附剂（ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CS/EDTA}$ ）， Cu(II) 、 Pb(II) 和 MB 的单层吸附容量分别为 225.0、220.0 和 459.9 mg/g。Han 等人^[50]以芦苇为原料制作生物炭，使用 PEI 对其进行功能化处理，然

后通过自由基聚合将 PRC 与 SA 和 LS 结合在一起，制成新型碳复合丙烯酸水凝胶吸附剂（SA/LS/PRC），SA/LS/PRC 对 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 和 MB 的最高消除能力分别为 1245.27、1239.47 和 627.29 mg/g。Zhang 等人^[51]以柠檬酸为改性剂，通过化学接枝和蒸汽扩散制备了一种具有高水稳定性和多个吸附位点的环境友好材料 CA- β -CD-MOF，对 CR 和 Cu^{2+} 的最大吸附容量分别为 900.9 和 287.4 mg/g。

吸附法具有选择性强、广泛应用、操作简便、成本低廉等特点，使其在废水处理中而备受关注。

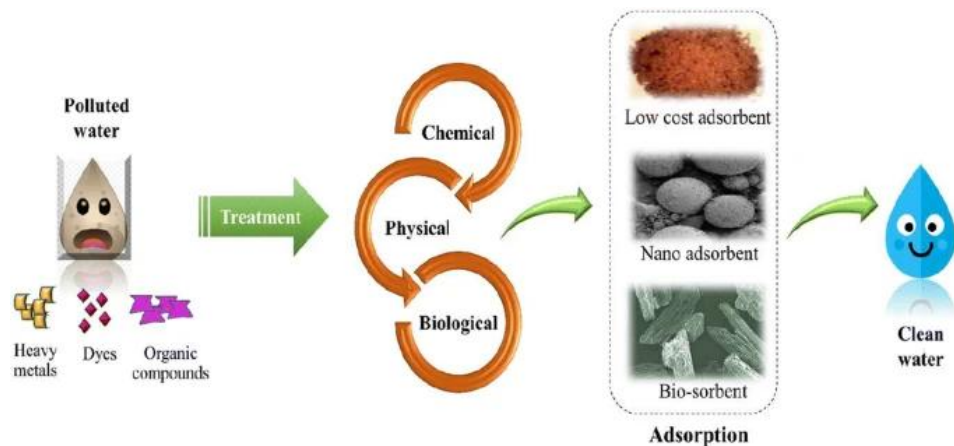


图 1-3 吸附法去除污染物示意图^[52]

Figure 1-3 Schematic of pollutant removal by adsorption^[52]

1.3 凝胶材料概述

1.3.1 凝胶材料的简介与分类

凝胶材料是一类具有三维网络结构的材料，能够吸收并保持大量的液体（通常是水），同时保持其形状和结构。凝胶具有高吸水性、形状保持、生物相容性、可调节性、环境响应性和机械性能等特点^[53]。

凝胶材料的分类方法有很多。按形成机制可分为物理凝胶和化学凝胶；按原料来源可分为天然凝胶和合成凝胶；按聚合方式可分为均聚凝胶、共聚凝胶和互穿聚合凝胶；按所带电性可分为非离子凝胶、离子凝胶和两亲性凝胶；按降解性能可分为生物可降解凝胶和生物不可降解凝胶；按对外界刺激的响应性可分为普通凝胶和环境响应性凝胶；按尺寸结构可分为整体凝胶、微凝胶和复合凝胶。

1.3.2 凝胶材料的制备

凝胶材料的制备方法有多种，但通常使用的就三种：溶胶-凝胶法、物理交联法和化学交联法。溶胶-凝胶法是一种通过溶液中的金属有机或无机化合物的水解和缩聚反应形成凝胶的方法。该方法具有制备条件温和、成本低、操作简便等优点，适用于制备多种气凝胶和水凝胶材料。Gamze Vuslat Demirci 等人^[54]通过简单的溶胶-凝胶方法，开发出含有或不含纤维素的二对苯二甲酸锆有机-无机杂化材料 $\text{Zr}(\text{TPA})_2\text{-U}$ 和 $\text{Zr}(\text{TPA})_2\text{-UC}$ ，两种材料对亚甲基蓝污染物的吸附量分别为 147.54 和 151.38 mg/g。

物理交联法是利用非共价相互作用力（如离子间作用、氢键、结晶化等）构建水凝胶的方法。这种方法制备的水凝胶具有良好的可逆性和可调性。Wang 等人^[55]采用物理交联法，通过多离子材料之间的静电作用，将 CMC 和 CS 进行反应，制备了羧甲基纤维素/壳聚糖交织网络水凝胶。在不同的 pH 条件下，进行了该水凝胶对阴离子和阳离子染料的吸附和解吸实验，结果表明，对酸性橙I的吸附量和解吸率分别超过 100 mg/g 和 90%，而对亚甲基蓝的吸附量和解吸率在经过 5 次吸附/解吸循环后仍然维持在 110 mg/g 和 95% 以上。

化学交联法是通过引入交联剂将线性聚合物交联成三维网络结构，从而形成水凝胶。这种方法制备的水凝胶具有较高的稳定性和机械强度。Gao 等人^[56]通过将小分子的稀疏化学交联与粘土板的物理交联结合起来，制备出一种基于聚（丙烯酸）/皂石（PAAc/Lap）纳米复合水凝胶的有效超级吸附剂，MB 的吸附容量可达 3846 mg/g。

1.3.3 凝胶材料作为吸附剂的应用现状

凝胶材料因其独特的物理和化学性质，在多个领域得到了广泛的应用。在生物医学领域：药物传递系统、组织工程和伤口敷料；在电子领域：可穿戴电子设备和柔性电子器件；在能源领域：电池和超级电容器；在建筑领域：保温隔热材料和建筑材料；在环境领域：废水处理和油水分离^[57-61]。

由于水资源是人类以及动物生存的根本，所以对于废水的处理是目前的重要问题。对于废水处理方法，吸附法因其各种优点而被广泛使用。吸附剂在吸附过程中起着至关重要的作用，因为吸附效果主要取决于吸附剂的容量。吸附剂对重

金属离子的吸附是通过金属离子与存在于吸附剂内外表面的官能团之间的物理化学作用实现的^[62]。而对于各种吸附剂来说，多种吸附剂中凝胶材料是将定义明确的孔隙结构与可调节的表面化学相结合的完美范例。因此使用凝胶材料来吸附重金属离子和染料污染物变得越来越热门。

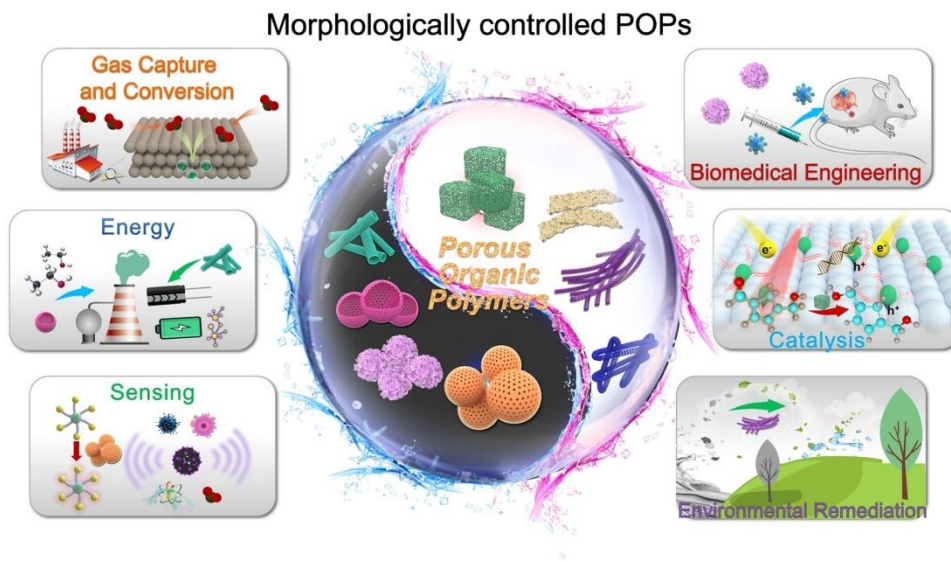


图 1-4 化学沉淀过程的简单示意图^[63]

Figure 1-4 A simple schematic diagram of the chemical precipitation process^[63]

Hua 等人^[64]通过原位合成制备了一种环境友好型吸附剂（MHNPs），然后用 SA 包裹构建了一种仿生水凝胶微球（MHSB），对 MG 和 Pb^{2+} 的吸附容量分别为 208.06 mg/g 和 475.50 mg/g。

Zhao 等人^[65]提出了一种构建三维 ANF/ZIF-67 复合气凝胶的可行方法，即在三维 ANF 气凝胶支架表面原位组装 ZIF-67，充分发挥该复合材料超低堆积密度、大比表面积和高孔隙率的结构优势，并暴露 ZIF-67 多面体提供的更多可用吸附位点，从而促进废水中污染物的吸附。正如预期的那样，三维 ANF/ZIF-67 复合气凝胶对 Cu^{2+} （250.95 mg/g）和 Cr^{6+} （183.29 mg/g）具有理想的吸附容量，对结晶紫（CV，199.36 mg/g）和甲基橙（MO，65.98 mg/g）也有较大的吸附容量。

Meetam 等人^[66]以过硫酸钾（KPS）为引发剂，N,N'-亚甲基双（丙烯酰胺）（MBA）为交联剂，通过自由基接枝（共）聚合合成了三种不同摩尔比的 CS-g-PAA 和 CS-g-P（AA-co-AMPS）水凝胶，CS-g-PAA 水凝胶对 Cu^{2+} 的吸附容量最大为 225 mg/g，此外，CS-g-PAA 水凝胶对其他金属离子（如 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} ）的吸附容量分别为 52 mg/g、196 mg/g、200 mg/g、240 mg/g 和 262 mg/g。

Li 等人^[67]首先通过简单的合成方法制备了 BC/CH 复合气凝胶，并在此基础上

将 ZIF-67（一种 MOF 材料）晶体原位地生长于 BC/CH 复合气凝胶中，得到了 ZIF-67/BC/CH 复合气凝胶；该复合气凝胶的 Cu^{2+} 和 Cr^{6+} 吸附量分别达到了 200.6 mg/g 和 152.1 mg/g。

1.4 复合凝胶材料

1.4.1 海藻酸钠材料

海藻酸钠（SA）是一种来源于褐藻类植物的天然多糖，比如海带和巨藻等。它是一种线性高分子化合物。其分子的构成是由-D-甘露糖醛酸（M 单元）和-L-古洛糖醛酸（G 单元）通过-1,4-糖苷键连接在一起形成的。海藻酸钠具有以下特性：水溶性、pH 敏感性、凝胶形成以及生物相容性^[68]。因其独特的物理和化学性质，在食品工业、医药领域、印纺工业、化妆品与个人护理和水处理等多个领域得到了广泛的应用。海藻酸钠基材料的改性通常有共混改性和复合改性两种。

海藻酸盐基复合材料和气凝胶是一种廉价而有效的吸附剂，已广泛用于去除废水中的重金属、工业染料、农药、抗生素和其他污染物^[69]。生物可降解性、亲水性和丰富的性质使藻类成为其他材料中的首选材料。此外，由于其羧酸基（COOH），SA 具有与多价离子形成配合物的能力，Zhang 等人^[70]制备了一种 CS/OSA/ Ca^{2+} 凝胶，对 MB 的吸附可以达到 20.68 mg/g。为了提高 SA 的机械强度和吸附能力，对其进行了许多改性，Liu 等人^[71]通过引入氢氧化镁合成了一种海藻酸盐/羧甲基纤维素/氢氧化镁（SC-MH）凝胶，其对 Cu(II) 的最大吸附量为 215.68 mg/g。

1.4.2 粘土材料

粘土与有机聚合物的结合被认为是开发有机-无机纳米杂化材料的一种有吸引力的方式，它具有改进或不同寻常的特性，如高表面积、形状各向异性、功能行为，从而可以开发创新应用^[72]。

其中，环境友好型硅藻土（DE）作为天然无机粘土，具有分层排列的多孔结构，因其无毒、低成本和高化学稳定性而被认为是一种很有前途的吸附剂^[73]。天然 DE 表面硅烷醇基团和氢键等丰富的活性位点可视为去除污染物的吸附位点。目前，大多数研究人员致力于通过低成本 DE 的表面工程来提高其各种应用和吸附能

力^[74]。然而，DE 原料和功能性产品作为常用的粉状吸附剂，其主要缺点是与水环境分离困难，容易造成二次污染。目前研究者为将粉末颗粒嵌入固定化基质中产生一些协同效益，如吸附能力、耐久性和可回收性。Tong 等人^[75]利用阳离子粘土和阴离子海藻酸钠制备出一种水凝胶珠，其在 45 °C 时对铜离子的吸附效果可以达到 160.28 mg/g。

此外，凹凸棒石（ATP）是一种晶体镁铝硅酸盐矿物，由两个相连的四面体层和一个不相连的八面体层构成，呈 2:1 带状结构^[76]。Wang 等人^[77]采用冷冻干燥的方法制备了一种藻酸盐基凹凸棒石泡沫，其对 Cu(II) 和 Cd(II) 的吸附量分别为 119.0 mg/g 和 160.0 mg/g。

1.4.3 聚乙烯亚胺材料

聚乙烯亚胺（PEI）是一种典型的水溶性多胺，其分子链上包含大量的胺基基团（伯胺、仲胺和叔胺），是提高吸附能力的有效官能团^[78]。这些活性胺基团可以通过醛或环氧基团交联来制备水凝胶、膜和纤维，用于吸附、基因传递等^[79]。多项研究证实 PEI 基材料对废水处理系统有影响，Chen 等人^[80]通过化学共沉淀法制备了聚乙烯亚胺（PEI）改性的壳聚糖磁性水凝胶，对 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的饱和吸附量分别达到 100.32 mg/g 和 128.96 mg/g。

1.4.4 壳聚糖基材料

壳聚糖（CS）作为可生物降解性的天然多糖，主链上大量供电子的 -NH₂ 和 -CH₂OH/-OH 反应基团，可以通过化学螯合、静电吸引或离子交换结合作用去除废水中金属阳离子^[81]。

羧化壳聚糖是壳聚糖的衍生物，它是一种两性聚电解质（-NH₃⁺，-COO⁻），对阴离子和阳离子染料都有很强的吸附性能，具有良好的生物相容性、降脂、抗菌和无毒等特性^[82]。它的侧链具有极性基团，如氨基和羟基，使壳聚糖在农业、医疗器械、化妆品、纺织品和废水净化等领域非常有用^[83, 84]。然而，羧化壳聚糖在水中的易溶解性阻碍了其在水污染处理领域的应用。Xu 等人^[85]制备了一种 CYCS/CNC 水凝胶珠，对 Pb(II) 的最大吸附容量为 334.92 mg/g。

1.5 研究目的意义与内容

1.5.1 研究目的

随着工业社会的快速发展，环境污染问题日益严重。其中，水污染因其与人类健康息息相关而受到广泛关注。一般来说，废水中含有多种污染物，包括重金属离子、有机染料和其他有害污染物^[86]。近年来，人们探索了多种水污染处理方法，其中吸附法因其低成本、高去除率、易操作及减少二次污染等优势而备受青睐^[87]。迄今为止，已有多种吸附剂被应用于水处理领域，包括纳米碳材料^[88]、沸石^[89]、粘土^[90]、聚苯乙烯^[91]等。然而，由于这些吸附剂存在吸附容量低、成本昂贵、不可生物降解、不可再生等缺陷，因此无法得到广泛应用。凝胶材料因其高吸附容量、高比表面积和孔隙率和易于化学修饰的表面而被广泛使用。其中海藻酸钠作为一种生物多糖材料，具有生物相容性和环保性、价格低廉、资源丰富和高吸附亲和性等优点，但其吸附容量较低、机械性能较差以及稳定性不足等缺点，需要进一步改善，因此需要研究新型的海藻酸钠基复合凝胶材料来弥补单一海藻酸钠凝胶材料的不足，提高其吸附性能。

1.5.2 研究内容

本研究以海藻酸钠为原料，针对其特性对其化学修饰，多元共混，提高其吸附性能和机械性能。

(1) 以海藻酸钠 (SA) 为原料，通过引入壳聚糖修饰的硅藻土 (DE/CS) 进行共混，再用聚乙烯亚胺 (PEI) 对其化学改性，通过离子交联法制备出新型复合凝胶材料 (DE/CS-PEI@SA)。研究了不同原料用量对其吸附性能的影响，以及不同初始离子浓度、不同吸附剂质量、不同 pH、不同温度、吸附时间和其他离子对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附量的影响。同时探究了其吸附等温模型和吸附动力学模型，考察了复合凝胶的微观形貌和化学结构，分析了其吸附机理。

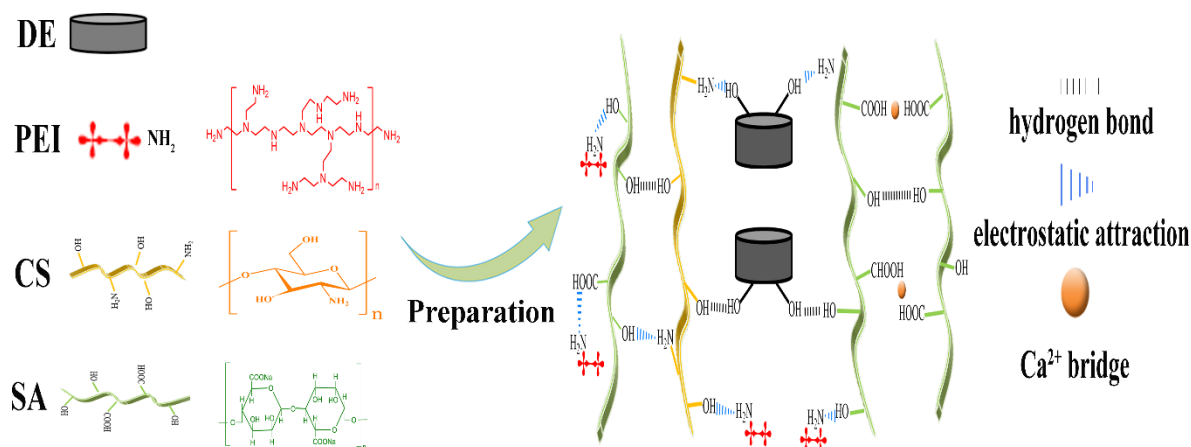


图1-5 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的制备示意图

Figure 1-5 Schematic diagram of the preparation of DE/CS-PEI@SA composite gel

(2) 以海藻酸钠 (SA) 为骨架, 通过添加羧化壳聚糖 (CCS) 以及凹凸棒土 (ATP) 进行共混改性得到凹凸棒土/羧化壳聚糖/海藻酸钠 (ATP/CCS/SA), 之后再用聚乙烯亚胺 (PEI) 对其化学修饰得到复合凝胶 (ATP/CCS/SA-PEI)。研究了粘土材料的引入量对其力学性能的影响。同时研究了不同原料用量对其吸附性能的影响, 以及不同初始离子浓度、不同吸附剂质量、不同 pH、不同温度、吸附时间和其他离子对 Cu(II)、亚甲基蓝 (MB) 和刚果红 (CR) 的吸附量的影响。同时探究了其吸附等温模型和吸附动力学模型, 考察了复合凝胶的微观形貌和化学结构, 分析了其吸附机理。

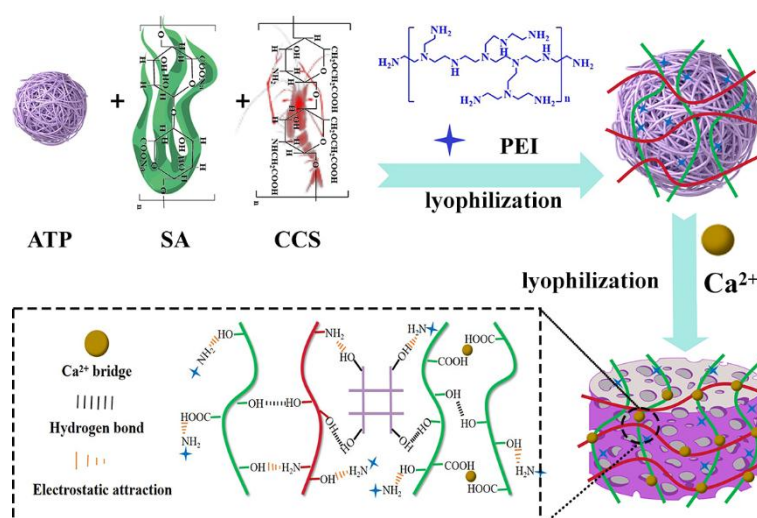


图1-6 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的制备示意图

Figure 1-6 Schematic diagram of the preparation of ATP/CCS/SA-PEI composite gel

1.5.3 研究意义与创新点

（1）使用生物质材料为基体，制备出环保型吸附剂，通过引入粘土材料，提高其吸附性能和力学性能。

（2）通过引入壳聚糖基材料和聚乙烯亚胺等具有丰富吸附基团（-OH，-NH₂）的物质，提高其吸附性能和可重复使用性。

第 2 章 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的制备及污染物吸附性能研究

2.1 引言

各种工业废水中存在众多重金属污染物（铜、铅和镍等），因其有毒、渗透性强且不可生物降解等特点，对环境和人类的健康构成了严重威胁^[92-95]。近年的研究指出，铜和铅在人类大脑中的堆积会导致大脑萎缩，导致灰质和白质神经元减少，最终可能发展成为老年性痴呆症^[96-98]。因此，世界卫生组织规定饮用水中铜和铅的最大允许限量值为 2 mg/L 和 0.01 mg/L^[99,100]。目前，常用的重金属离子去除方法，如化学沉淀法^[24]、离子交换法^[101]、电化学法^[25]、溶剂萃取法^[102]等都存在一定的缺点，如离子去除率低、能耗高、需要进一步处理等^[103-106]。因而，开发研究更新更高效的离子去除技术非常重要，膜分离技术、水凝胶吸附技术等引起广泛关注^[43,107-112]。水凝胶和水凝胶基复合材料已被广泛用于减轻全球水污染，与传统粉状吸附剂（活性炭、硅藻土等）存在固液分离的关键问题不同，水凝胶不溶于水易于回收，因此没有有害的副产品，不会产生二次污染^[113]。但通常水凝胶强度低、韧性差、吸水速度慢且吸附官能团较少，无法满足吸附剂的使用要求。

在此基础上，我们选择壳聚糖修饰的硅藻土（DE/CS）、聚乙烯亚胺（PEI）与海藻酸钠（SA）通过离子交联法制备新型复合凝胶（DE/CS-PEI@SA）。通过 FT-IR、XRD、DSC/TGA、SEM、EDS、XPS、Zeta 电位和孔结构分析等手段对复合凝胶进行系统表征。通过间歇实验评价了复合凝胶的吸附性能，研究了其对铜和铅重金属离子的吸附行为和机制，包括 pH 值的影响、吸附剂用量的影响、吸附等温线、吸附动力学、吸附选择性等。本研究探索的新型高效复合凝胶，对废水中铜离子和铅离子的去除以及对污染控制和修复具有特殊的意义。

2.2 实验部分

2.2.1 实验材料与仪器

实验中所采用的主要材料与仪器见表 2-1 和 2-2。

表 2-1 主要实验材料

Table 2-1 Main experimental materials

药品名称	纯度	生产厂家
壳聚糖	脱乙酰度 90%	上海泰坦科技股份有限公司
硅藻土	AR	国药集团化学试剂有限公司
聚乙烯亚胺	$M_w \sim 600$	国药集团化学试剂有限公司
海藻酸钠	AR	国药集团化学试剂有限公司
碳酸钠	AR	国药集团化学试剂有限公司
氯化钙	AR	国药集团化学试剂有限公司
三羟甲基氨基甲烷	AR	国药集团化学试剂有限公司
硝酸铅	AR	国药集团化学试剂有限公司
无水硫酸铜	AR	国药集团化学试剂有限公司
乙二醇四乙酸二钠, 二水	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
柠檬酸铵	AR	国药集团化学试剂有限公司
氯化铵	AR	国药集团化学试剂有限公司
氨水 (氢氧化铵)	AR	国药集团化学试剂有限公司
可溶性淀粉	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
三水合二乙基二硫代氨基	AR	国药集团化学试剂有限公司
甲酸钠 (铜试剂)	AR	国药集团化学试剂有限公司
二甲酚橙	AR	国药集团化学试剂有限公司
六亚甲基四胺	CP	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	AR	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠 (片状)	AR	国药集团化学试剂有限公司

表 2-2 主要实验仪器

Table 2-2 Main experimental instruments

仪器名称	仪器型号	生产厂家
电热恒温鼓风干燥器	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
集热式恒温磁力搅拌器	DF-101s	河南予华仪器有限公司
电子天平	FA2004B	芜湖科标仪器设备有限公司
实验室纯水系统	Smart-Q15	上海和泰仪器有限公司
超声波清洗机	YM-040S	深圳市方奥微电子有限公司
冷冻干燥机	YWLG-10A	芜湖科标仪器设备有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
X射线衍射仪	XRD-6100	日本岛津公司
X射线光电子能谱仪	Escalab 250XI	美国赛默飞世尔科技公司
X射线荧光光谱仪	PANalytical Axios	美国阿美特克有限公司
TG-DSC同步热分析仪	STA 449 F1	德国耐驰仪器制造有限公司
电热恒温振荡水槽	DKZ	上海一恒科技有限公司
傅里叶红外光谱仪	Nicolet iS20	美国赛默飞世尔科技公司
电子万能拉伸试验机	AI-7000-SU1	广东GOTECH公司
双光束紫外分光可见分光光度计	TU-1950	北京普析通用仪器有限责任公司
Zeta电位分析仪	ZSU3200	马尔文帕纳科仪器有限公司

2.2.2 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的制备

称取 5 g DE 和 2.65 g 碳酸钠溶解于 100 mL 去离子水中, 室温下超声处理并搅拌

30 min，逐滴加入饱和氯化钙溶液，直至沉淀完全。最后过滤产物（CaCO₃/DE）并用去离子水洗涤 3 次，60 °C 烘箱中干燥 10 小时。取 5 g CaCO₃/DE 和 1 g 壳聚糖加入 Tris-HCl 缓冲溶液（250 mL，10 mmol，pH = 8.5）中，室温下搅拌 10 小时。接下来通过过滤收集样品，并用去离子水洗涤，直到洗涤滤液变为无色，在 60 °C 真空烘箱中干燥 10 小时，获得 DE/CS。

在复合凝胶微球的制备过程中，初步研究了 SA 和 PEI 含量对凝胶微球形貌特征的影响。利用 SA 和 PEI 的不同组合制作凝胶样品，具体成分详见表 2-3。DE/CS-PEI@SA 凝胶的最佳组分含量为 1 g 海藻酸钠、0.5 g DE/CS 和 0.75 g PEI，60 °C 下将 1 g 海藻酸钠溶解在 100 mL 去离子水中，然后缓慢加入 0.75 g 聚乙烯亚胺和 0.5 g DE/CS，超声处理 5 min 获得均匀混合溶液，并保持 60 °C 反应 6 小时。然后将混合溶液滴入氯化钙溶液中（3%，w/v）形成复合凝胶，并交联反应 12 小时，用 0.1 M 盐酸处理 2 小时，分别用 0.1 M 氢氧化钠溶液和去离子水洗涤，然后在 -60 °C 下冷冻干燥 48 小时，得到 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶。具体反应流程如图 2-1 所示。

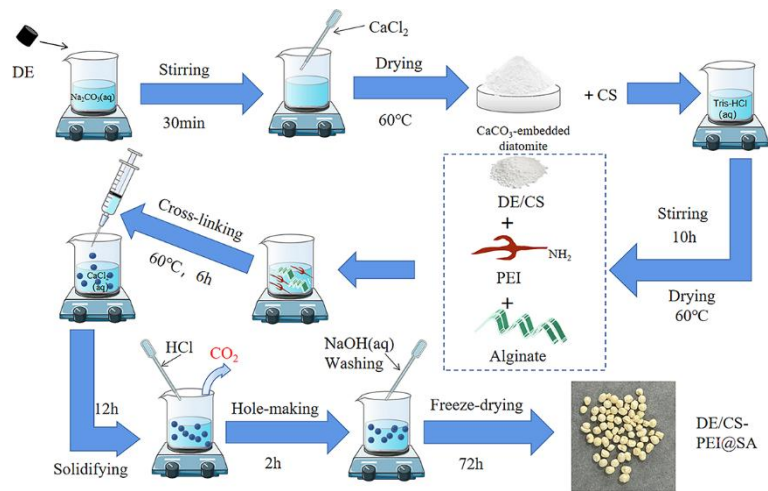


图 2-1 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的制备流程图

Figure 2-1 Preparation flow chart of DE/CS-PEI@SA composite gel

表 2-3 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的组成

Table 2-3 The compositions of DE/CS-PEI@SA composite gel

样品	DE/CS 质量(g)	SA 质量 (g)	PEI 质量 (g)
1	0.5	0.25	0.5
2	0.5	0.5	0.5
3	0.5	0.75	0.5
4	0.5	1.5	0.5
5	0.5	1	0.25
6	0.5	1	0.5
7	0.5	1	0.75
8	0.5	1	1

2.2.3 结构与性能表征

2.2.3.1 样品的表征

(1) 红外光谱 (FT-IR) 和 X 射线衍射 (XRD) 测试

使用傅里叶红外光谱仪 (美国赛默飞世尔 Nicolet iS20) 在 $650-4000\text{ cm}^{-1}$ 的波数范围内对复合凝胶的化学成分和性质进行了表征, 利用溴化钾进行样品制备和压片。使用来自日本岛津的 XRD-6100 仪器进行 XRD 分析, 该仪器配备了铜 $K\alpha$ 辐射源 ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$) 和镍滤光片, 扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$, 扫描范围设置为 $2\theta = 10-50^\circ$ 。

(2) 差示扫描量热仪 (DSC) 和热重分析 (TG) 测试

使用来自德国的 NETZSCH STA 449 F1 仪器进行 TG-DSC 分析。DSC 测试在 -40°C 到 180°C 的温度范围内进行, 加热速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 而 TGA 从环境温度到 800°C , 加热速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 均在氮气气氛下进行。

(3) 扫描电子显微镜 (SEM) 和能量色散 X 射线谱仪 (EDS) 测试

将复合凝胶冷冻干燥后, 置于导电胶上, 样品需要喷金, 采用扫描电镜/EDS 分析法 (日立 S-4800) 利用二次电子和背散射电子信号, 通过成像系统观测了复合凝胶的表面形貌以及研究了其元素组成。

(4) X 射线光电子能谱 (XPS) 和 Zetasizer Advance 系列 (Zeta) 电位测试

采用纳米颗粒尺寸和 zeta 电位分析仪 (ZSU3200) 对吸附前和吸附后的材料变化进行了比较分析, 样品研磨成粉状溶于水中, 之后超声 10 min , 循环测量三次取平均值。利用来自美国的 Escalab 250XI 仪器, 采用 XPS 技术定性评估了 Cu(II) 和 Pb(II) 吸附前后的元素结合能, 利用 $\text{C1s } 284.8\text{ eV}$ 进行电荷校准, 使用 Advantage 软件进行元素检出和分峰处理。

(5) 全自动比表面及孔隙度分析仪 (BET) 测试

利用自动表面积和孔隙率分析仪 (ASPS-2460) 对复合凝胶进行比表面积和孔隙结构分析, 在 100°C 下脱气 15 h 过程后, 通过固体材料的吸附特性, 利用氮气为辅助来测量复合凝胶的比表面积、微孔面积、外表面面积、微孔体积和平均孔径数据以及氮气吸附-解吸等温线。

2.2.3.2 吸附性能

(1) 标准曲线的绘制

分别称取 1.255 g 无水硫酸铜和 0.7793 g 硝酸铅溶解于去离子水中，配制成 1000 mg/L 的 Cu(II) 和 Pb(II) 标准贮备溶液，量取 5 mL 铜离子和铅离子标准贮备溶液于 100 mL 容量瓶中定容，配制成 50 mg/L 的铜离子和铅离子标准溶液。于 7 支 50 mL 容量瓶中分别加入 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL Cu(II) 标准溶液（50 mg/L），依次加入 5 mL EDTA-柠檬酸铵溶液，5 mL 氨-氯化铵缓冲溶液，1 mL 淀粉溶液和 5 mL 铜试剂，用去离子水定容，在 450 nm 的波长下测量吸光度，并根据结果绘制 Cu(II) 的标准曲线（图 2-2a）；同样于 7 支 50 mL 容量瓶中分别加入 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL Pb(II) 标准溶液（50 mg/L），依次加入 1 mL 二甲酚橙溶液和 4 mL 六亚甲基四胺溶液，用去离子水定容，在 580 nm 的波长下测量吸光度，并根据结果绘制 Pb(II) 的标准曲线（图 2-2b）。

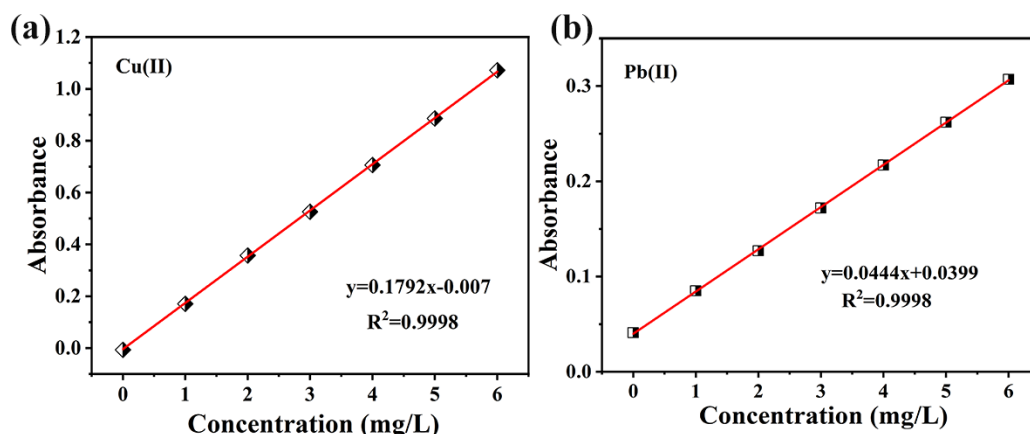


图 2-2 重金属离子（Cu(II)、Pb(II)）的标准曲线

Figure 2-2 Heavy metal ion (Cu(II)、Pb(II)) standard curve

(2) 吸附试验

称取一定质量的复合凝胶样品，放置在不同 pH 值、不同温度及浓度的污染物溶液中，进行静态吸附，每隔一段时间取样，利用紫外-可见分光光度计测定特定波长下的吸光度，直至吸附达到平衡后停止测试。使用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 来改变溶液的 pH 值。

测定动态吸附，在恒温振荡器中进行批量吸附实验，吸附步骤同上。

复合凝胶对污染物的吸附效果可用去除率 Removal 和吸附量 q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) 表

示, 计算公式如 2-1、2-2 所示^[114]:

$$Removal = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\% \quad 2-1$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad 2-2$$

式中: C_0 , C_e — 污染物溶液的初始浓度和平衡时浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

q_e — 平衡时吸附量, $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$;

m — 吸附剂的质量, g ;

V — 污染物溶液的体积, mL 。

(3) 循环再生试验

将 50 mg 复合凝胶加入到 50 mL Cu(II) (300 mg/L, pH=6) 和 Pb(II) (300 mg/L, pH=4) 溶液中 60 h, 考察复合凝胶的重复使用性。随后, 将吸附的 Cu(II) 和 Pb(II) 用 0.1 mol/L HCl 溶液浸泡 4 h 进行解吸。随后, 将复合凝胶用去离子水洗涤数次直至中性, 然后冻干用于下一轮吸附-解吸。

(4) 吸附等温模型和吸附动力学模型

吸附等温模型和吸附动力学模型是分析吸附过程中吸附剂和吸附质之间其相互作用的重要手段。常见的吸附等温模型有 Langmuir 模型、Freundlich 模型和 Dubinin-Radushkevich 模型。而常见的吸附动力学模型有准一阶动力学模型 (Pseudo-first-order model) 和准二阶动力学模型 (Pseudo-second-order model)。

Langmuir 方程如下所示^[115]:

$$q_e = K_L q_m C_e / (1 + \frac{1}{C_e}) \quad 2-3$$

Freundlich 方程如下所示:

$$q_e = K_F C_e^{-n} \quad 2-4$$

Dubinin-Radushkevich 方程如下所示^[116]:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad 2-5$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad 2-6$$

式中： C_e — 吸附平衡时的浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ；

q_e — 平衡吸附量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ；

q_m — 最大吸附容量， $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ；

β — Dubinin-Radushkevich 吸附常数， $\text{mol}^2\cdot\text{kJ}^{-2}$ ；

ε — 吸附势；

R — 通用气体常数， $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ；

T — 温度， K ；

K_L — Langmuir 吸附常数；

K_F , n — Freundlich 吸附常数。

准一阶动力学方程如下所示^[117]：

$$q_t = q_e(1 - e^{-(K_1 t)}) \quad 2-7$$

准二阶动力学方程如下所示：

$$q_t = (q_e^2 K_2 t) / (1 + q_e K_2 t) \quad 2-8$$

式中： K_1 和 K_2 — 平衡吸附速率， min^{-1} 。

2.2.3.3 溶胀性能

将 0.05 g 复合凝胶浸润在 100 mL 的去离子水中静置 24 h，之后取出称量其质量。复合凝胶的溶胀度计算公式如下所示^[118]：

$$S(t) = \frac{W_t - W_d}{W_d} \times 100\% \quad 2-9$$

式中： W_d , W_t — 复合凝胶的初始质量和溶胀后的质量，g。

2.2.3.4 统计分析

数值数据以涉及多个数据集的比較的平均±标准差表示。在 SPSS 软件程序中使用单因素方差分析（方差分析）进行统计分析。

2.3 结果与讨论

2.3.1 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的结构性能分析

分析复合凝胶 FT-IR 光谱, CS 在 $3464\text{--}3402\text{ cm}^{-1}$ 处的宽峰对应于 O-H 键和 N-H 键的拉伸振动, 在 1646 cm^{-1} 处的峰值归因于伯胺基中 N-H 的弯曲振动, 在 1554 cm^{-1} 处的峰值归因于 -NH_2 的拉伸振动。对于聚乙烯亚胺图谱来说, 3542 cm^{-1} 和 1681 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 N-H 和 C-N 拉伸振动。在海藻酸钠图谱中, 3307 cm^{-1} 处的峰归因于 -OH 的拉伸振动, 1612 cm^{-1} 和 1417 cm^{-1} 处的两个峰属于 -COO- 的对称和不对称拉伸振动。对于复合材料来说, 其相应的峰值都发生了细小的变化, 在 $3100\text{--}3560\text{ cm}^{-1}$ 范围内有较宽的吸收带, 这可能是由于羟基(O-H)的伸缩振动, N-H 的伸缩振动^[119], 在 2921 cm^{-1} 附近的弱吸收带和 2869 cm^{-1} 可以归属于 -CH 单键的伸缩振动, 表明壳聚糖已经成功掺入。在 1589 cm^{-1} 处的振动峰归属于 N-H 的伸缩振动和芳环的伸缩振动, 进一步证明了聚乙烯亚胺的 -NH_2 在基质上的修饰成功^[120]。在 1683 cm^{-1} 处和 1441 cm^{-1} 处的两个吸收峰分别归属于羧酸酯基团中 -COO- 的对称和不对称峰^[121]。

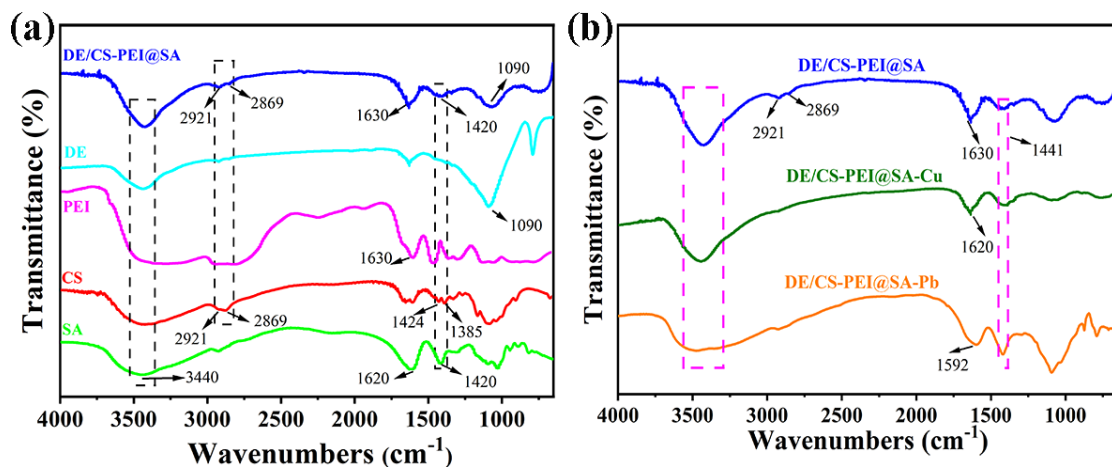


图 2-3 DE、CS、SA、PEI 和 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶 (a) 及吸附污染物后 (b) 的 FT-IR 光谱

Figure 2-3 FT-IR spectra of DE, CS, SA, PEI and the DE/CS-PEI@SA composite gel (a) and adsorbed pollutants (b)

图 2-3b 显示了 DE/CS-PEI@SA 吸附剂在 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附后的 FT-IR 光谱。观察到与 -OH、-COOH 和 -NH_2 官能团相关的吸收峰的强度和位置的变化。本研究强调了氧和含氮官能团在污染物吸附中的关键作用^[122]。

2.3.2 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的结晶和热性能分析

分析 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的结晶和热性能, 如图 2-4a XRD 谱图所示, 硅藻土材料在 $2\theta=21.9^\circ$ 、 31.2° 和 36.0° 处有三个特征峰^[123], 而处理后的中间产物其含有硅藻土的特征峰并且在 $2\theta=29.4^\circ$ 出现了 CaCO_3 的特征峰, 这说明了 CaCO_3 对 DE 的成功修饰。同时我们发现在复合凝胶 DE/CS-PEI@SA 的 XRD 图谱中出现了原料硅藻土的特征峰, 证明了硅藻土的晶相结构在 DE/CS-PEI@SA 中生成并保留, 并且组装成功。图 2-4b 所示为材料的 DSC 曲线, DE 的玻璃化转变温度 (T_g) 为 154.4°C , CS 在 76.2°C 处出现吸热峰, 表明水分损失, PEI 的玻璃化温度 (T_g) 为 61.7°C , SA 玻璃化温度 (T_g) 为 118.7°C , 中间产物 DE/CS 的玻璃化温度 (T_g) 为 54.4°C , 复合材料 DE/CS-PEI@SA 的玻璃化温度 (T_g) 为 91.8°C , 相较于主体材料 DE 和 SA, 其玻璃化转变温度明显降低, 同时结合整体来看, 复合材料的玻璃化转变温度发生了较大的变化, 这说明了原料之间发生了相关反应。

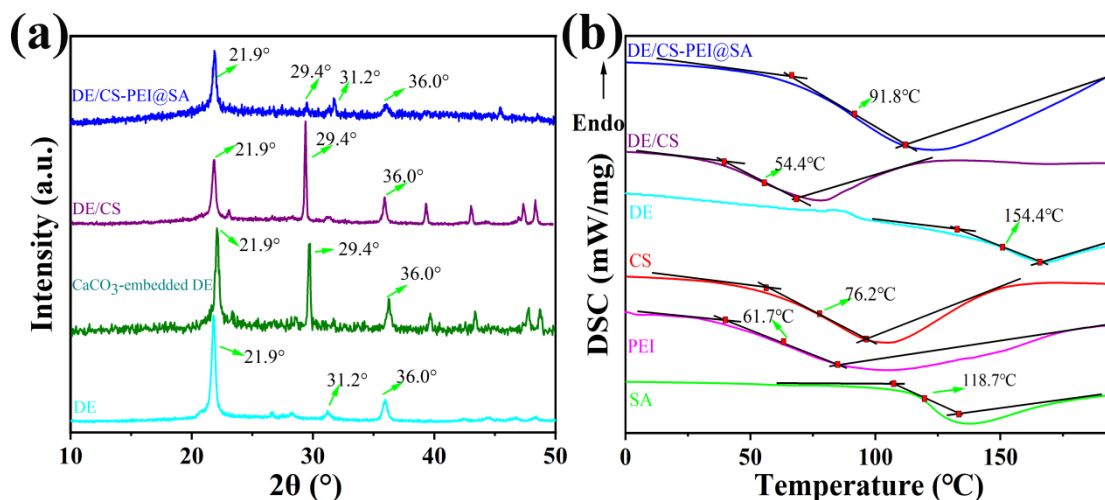


图 2-4 (a) DE、 CaCO_3/DE 、DE/CS 和 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的 XRD 光谱; (b) DE、PEI、CS、SA、DE/CS 和 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的 DSC 光谱

Figure 2-4 (a) The XRD spectra of DE、 CaCO_3/DE 、DE/CS and the DE/CS-PEI@SA composite gel; (b) DSC spectra of DE、PEI、CS、SA、DE/CS and the DE/CS-PEI@SA composite gel

2.3.3 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的热稳定性分析

为了评价新合成的吸附材料在实际条件下的热稳定性, 我们对 DE/CS-PEI@SA 进行了热重分析, 如图 2-5a、b 所示。TGA 结果表明, DE 保持热稳定, 而 CS 的质量损失为 60.46%, SA 的质量损失为 40.45%, PEI 进行了接近完全的分解, 导致质量损失为 99.75%。对复合吸附剂 DE/CS-PEI@SA 的热重分析发现,

在 30 和 800 °C 的温度范围内发生了四个不同的分解阶段。初始阶段发生在约 30~150 °C 之间, 质量损失率为 12.49%, 主要是由于复合吸附剂表面的脱水以及 CS 和 SA 中吸附水和结合水的去除。随后在 150 °C 以上观察到的质量损失与有机组分的分解有关, 在 150~300 °C 的温度范围内, 质量损失率为 18.46%, 特别对应于 CS 的降解。在 300~600 °C 的温度范围内, 质量损失率为 15.93%, 主要是由于 PEI 的分解所致。随后, 在 600~800 °C 的温度下, SA 的 18.88% 的质量损失率归因于分解, 其余的 34.12% 对应于未分解的 DE。

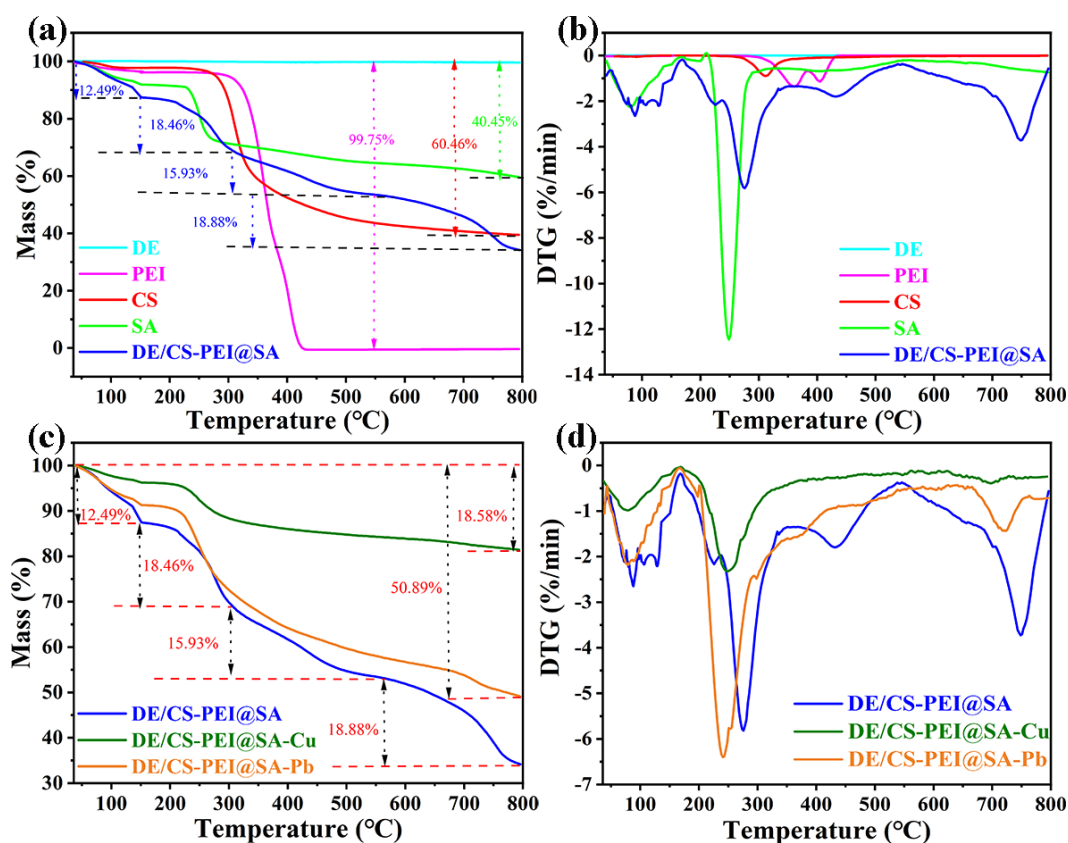


图 2-5 DE、CS、SA、PEI 和 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶 (a) TG 和 (b) DTG 光谱、DE/CS-PEI@SA 复合凝胶吸附污染物前后的 (c) TG 和 (d) DTG 光谱

Figure 2-5 (a) TG and (b) DTG spectra of DE, CS, SA, PEI and DE/CS-PEI@SA composite gel, (c) TG and (d) DTG spectra of DE/CS-PEI@SA composite gel before and after adsorption of pollutants

此外, 从图 2-5c、d 中可以看出, 随着 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附, 复合材料 DE/CS-PEI@SA 的质量损失率分别为 18.58% 和 50.89%。与预吸附状态相比, 复合材料在吸附两种离子后的质量损失率相对较慢。这种现象可能是由于复合材料中主要官能团的活性位点与金属离子之间复杂的化学相互作用所致。这些相互作用导致了凝胶中有机组分基团数量的减少, 从而导致了相应的质量损失百分比的相应降低。因此, 质量损失的百分比就按比例降低了。此外, 复合材料在标准工

作温度（大约 50℃）下表现出很好的热稳定性，表明其适合在这一温度范围内长期使用，而不会因热分解而影响性能。

2.3.4 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的形貌分析

通过扫描电子显微镜可以观察到图 2-6a 中，硅藻土表面均匀分布着规则的空心和多孔，可以为吸附提供更大的物理空间；在图 2-6b 中，我们可以发现壳聚糖修饰的硅藻土，硅藻土圆盘表面分布着大量的规则球体，这可表明修饰成功；而在图 2-6c 中，我们可以发现复合凝胶 DE/CS-PEI@SA 表面存在大量褶皱且褶皱较均匀，这种层状褶皱可以为吸附剂的官能团提供更好的吸附空间。而且 PEI 修饰的凝胶呈向内凹陷，为吸附提供了更大的空间，这种褶皱的出现原因可能是凝胶表面的 SA 和 PEI 中的官能团之间发生了化学反应，从而制备出 PEI 官能化的海藻酸钠复合材料。

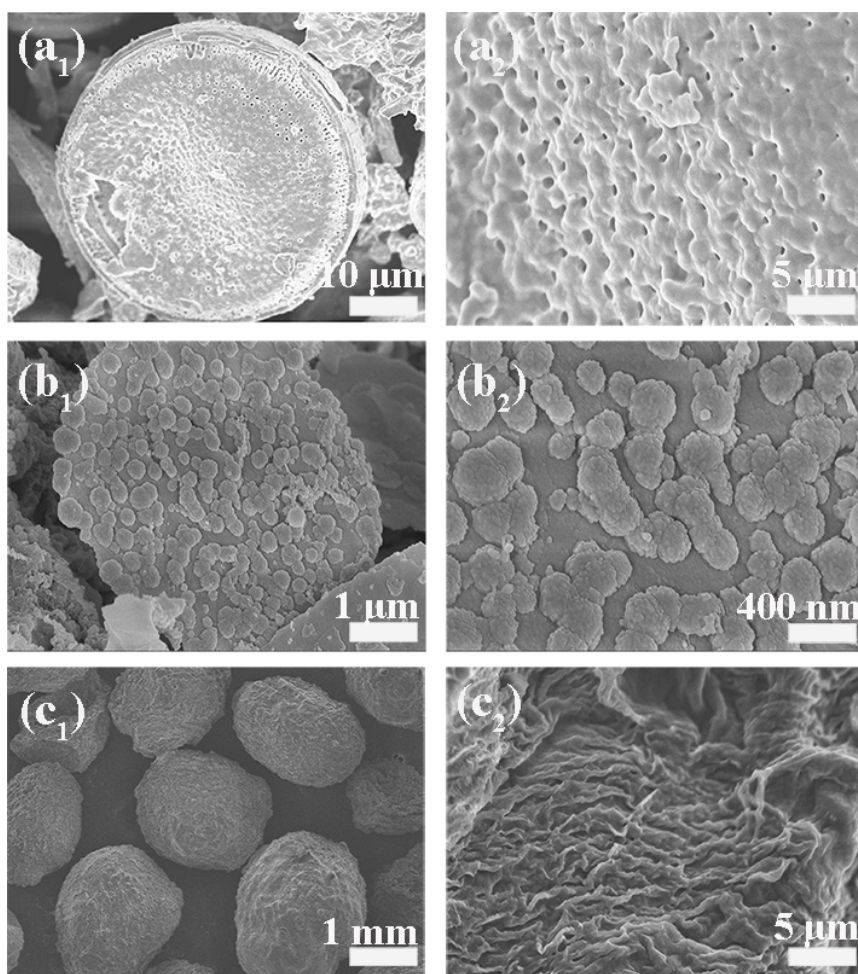


图 2-6 (a) DE、(b) DE/CS 和 (c) DE/CS-PEI@SA 的扫描电镜图

Figure 2-6 The SEM of (a) DE, (b) DE/CS and (c) DE/CS-PEI@SA

2.3.5 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的比表面积及孔隙结构分析

通过氮吸附-脱附等温线分析评价 DE/CS-PEI@SA 的质地性质(图 2-7)。BET(BrunauerEmmer-Teller)比表面积已经通过氮气吸附-脱附测量来确定, 以便提供对复合物 DE/CS-PEI@SA 的物理结构的进一步了解。该复合材料表现出 IV 型等温线, 并具有滞后, 这表明该复合材料中存在丰富的介孔结构。DE/CS-PEI@SA 的 BET 比表面积为 $18.96 \text{ m}^2/\text{g}$, 并且相应的孔径分布曲线显示 1.5 至 80.0 nm 的孔径分布。根据 N_2 解吸曲线和 BJH (Barrett-Joyner-Halenda)方法, 发现 DE/CS-PEI@SA 的平均孔径为 11.29 nm, 对应于介孔类型。如表 2-4 所示, 与原料 DE 以及中间产物 DE/CS 相比, DE/CS-PEI@SA 复合凝胶表现出更大的比表面积和孔体积, 提供了更多的活性位点, 促进了吸附质分子的扩散和吸附。DE/CS-PEI@SA 的比表面积和孔径有效提高了其对重金属离子的吸附性能, 在去除重金属离子方面, 存在着一些应用的可能性。

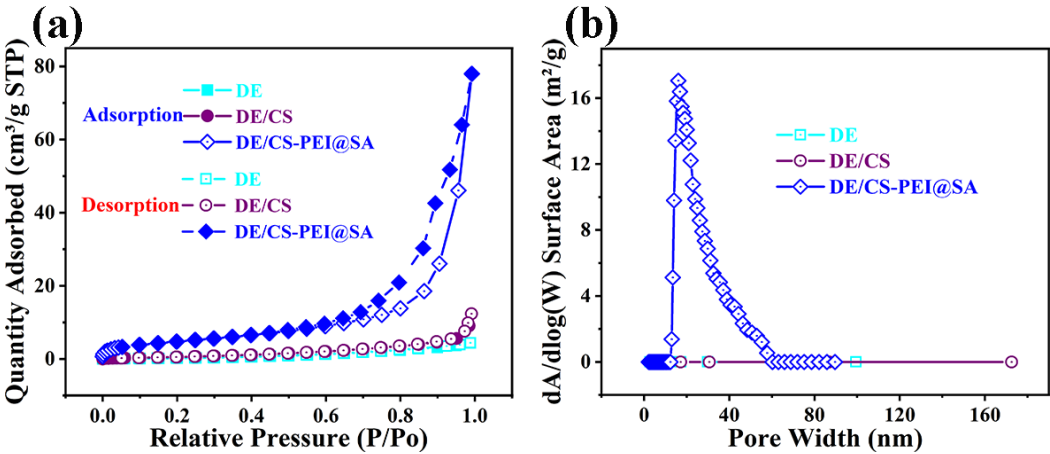


图 2-7 (a) DE、DE/CS 和 DE/CS-PEI@SA 的氮气吸附-解吸等温线; (b) DE、DE/CS 和 DE/CS-PEI@SA 的 BJH 曲线

Figure 2-7 (a): Nitrogen adsorption-desorption isotherms of DE、DE/CS and DE/CS-PEI@SA; (b): The BJH curve of DE、DE/CS and DE/CS-PEI@SA

表 2-4 DE、DE/CS 和 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的比表面积、微孔面积、外表面面积、微孔体积和平均孔径数据

Table 2-4 Specific surface area, micropore area, outer surface area, micropore volume and average pore size data of DE, DE/CS and ATP/CCS/SA-PEI composite gel

样品	比表面积 (m^2/g)	微孔面积 (m^2/g)	外表面面积 (m^2/g)	微孔体积 (cm^3/g)	平均孔径 (nm)
DE	1.5292	0.5426	1.5292	0.000263	3.76/2.99
DE/CS	3.1438	1.7455	3.1438	0.000767	6.78/4.44
DE/CS-PEI@SA	18.9632	18.9601	18.9632	0.00674	11.29/6.15

2.3.6 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的溶胀行为分析

复合凝胶的溶胀率如图 2-8 所示，其溶胀率由 11% 逐渐上涨为 45%，随着 PEI 量的增加呈现先增后降的趋势，这可能的原因是 PEI 的加入会使复合凝胶的交联密度变大，材料的内部结构变得致密，有利于保水，导致其溶胀率上涨。同时显示在 PEI 量为 0.75 g 时最高，和后续的吸附保持一致，说明溶胀率和吸附效果可能也有一定的关系。

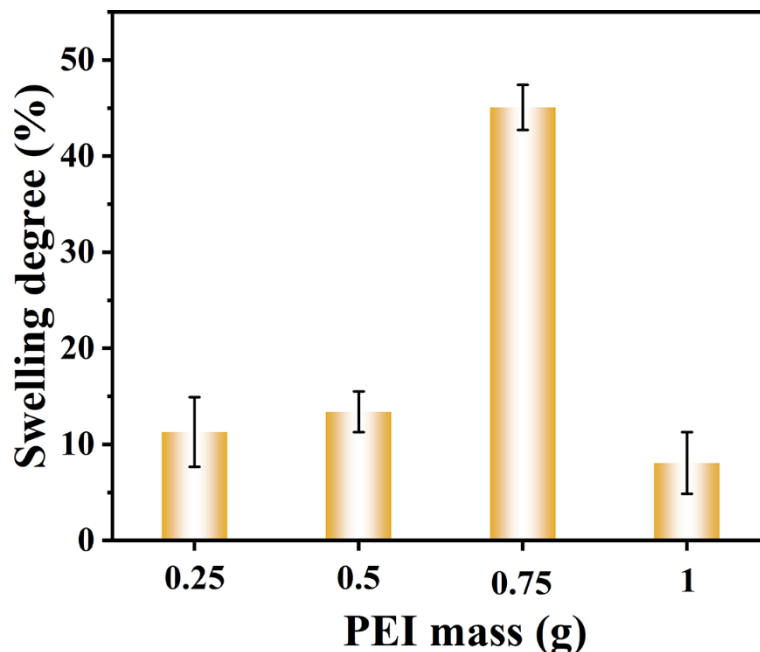


图 2-8 不同 PEI 量的复合凝胶的溶胀图

Figure 2-8 Swelling degree of the composite gel as a function of varying PEI mass

2.3.7 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的吸附性能分析

首先探究 SA 和 PEI 的含量对吸附性能的影响，如图 2-9 所示。随着 SA 含量的增加，复合凝胶对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附量先增多后减少，这可能的原因是 SA 分子中含有大量的羟基和羧基等官能团，这些官能团可以与吸附质发生相互作用，如氢键、配位键等，从而提高吸附量。然而，当海藻酸钠含量过高时，吸附剂表面的官能团数量增加，可能会导致官能团之间的相互竞争，使得部分官能团无法有效参与吸附过程，降低了吸附效率，由图 2-9a 我们可以发现在 SA 含量为 1 g，复合凝胶对污染物的吸附量最高，因此我们选用 1 g 的 SA 来制备气凝胶。基于此，我们进一步引入 PEI 改性以增强其吸附性能，因为 PEI 中的氨基可通过静电吸引和螯合作用显著影响复合凝胶对重金属的吸附能力。PEI 的增加会改变

吸附剂的孔隙结构。在一定范围内, PEI 的加入可以增加吸附剂的孔隙率和比表面积, 从而提供更多的吸附位点, 导致吸附量增加。然而, 当 PEI 含量过高时, 可能会导致孔隙结构过于紧密, 反而减少了有效孔隙的数量和大小, 限制了吸附质的扩散和吸附位点的可及性, 从而导致吸附量降低。

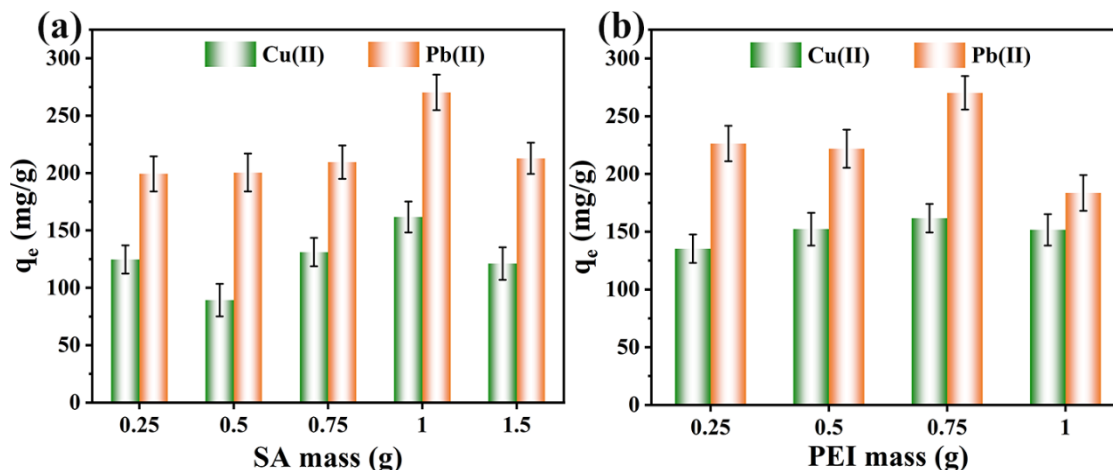


图 2-9 (a) 不同 SA 量和 (b) 不同 PEI 量的复合凝胶对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附量

Figure 2-9 Adsorption capacity of Cu(II) and Pb(II) by composite gel with (a) different SA mass and (b) different PEI mass

通过实验分析, 系统地评价了复合材料的吸附性能, 特别注意了影响这些性能的因素, 如图 2-10 所示。结果表明, 在 pH 为 6, 初始浓度为 300 mg/L 时, Cu(II) 的吸附能力最佳。相比之下, 在 pH 为 4, 初始浓度为 300 mg/L 时, Pb(II) 的吸附能力最佳。

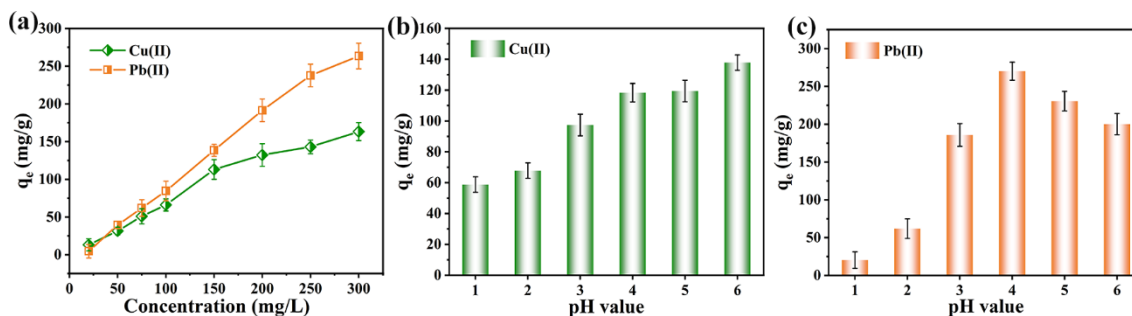


图 2-10 (a) 不同初始离子浓度和 (b、c) 不同 pH 对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附量的影响

Figure 2-10 (a) The effects of different initial ion concentrations and (b, c) pH on the adsorption capacity of Cu(II) and Pb(II)

同时我们还探究了不同温度对吸附剂吸附的影响, 以及不同样品质量对吸附剂吸附的影响 (图 2-11)。根据图 2-11a、c 我们可以发现对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附效果随温度的升高先增加后降低, 在 35 °C 时最好。这是因为随着温度的升高,

吸附能力的增强可归因于凝胶网络中分子的热运动增强，这促进了凝胶中的活性位点与溶液中的重金属离子之间的相互作用。升高的温度通常会增强分子的扩散速率，包括凝胶基质中的重金属离子，从而促进吸附速率和吸附容量的增加；但是温度过高可能会对污染物的去除产生负面影响，因为高温下化学吸附的速率增加，不利于重金属到达气凝胶上新的活性位点，导致吸附量下降。同时我们研究了复合凝胶的适宜投加量，以保证复合凝胶对污染物的去除效率，同时达到经济的目的。如图 2-11b、d 所示，随着吸附剂投加量的增加，两种污染物的去除效率逐渐增加，直到系统达到平衡点，Cu(II) 和 Pb(II) 的最高去除效率分别为 91.4% 和 97.2%。同时，由于吸附位点的叠加和聚集，吸附量反而下降。因此，从节约成本的角度来看，选择 0.05 g/L 的吸附剂量。

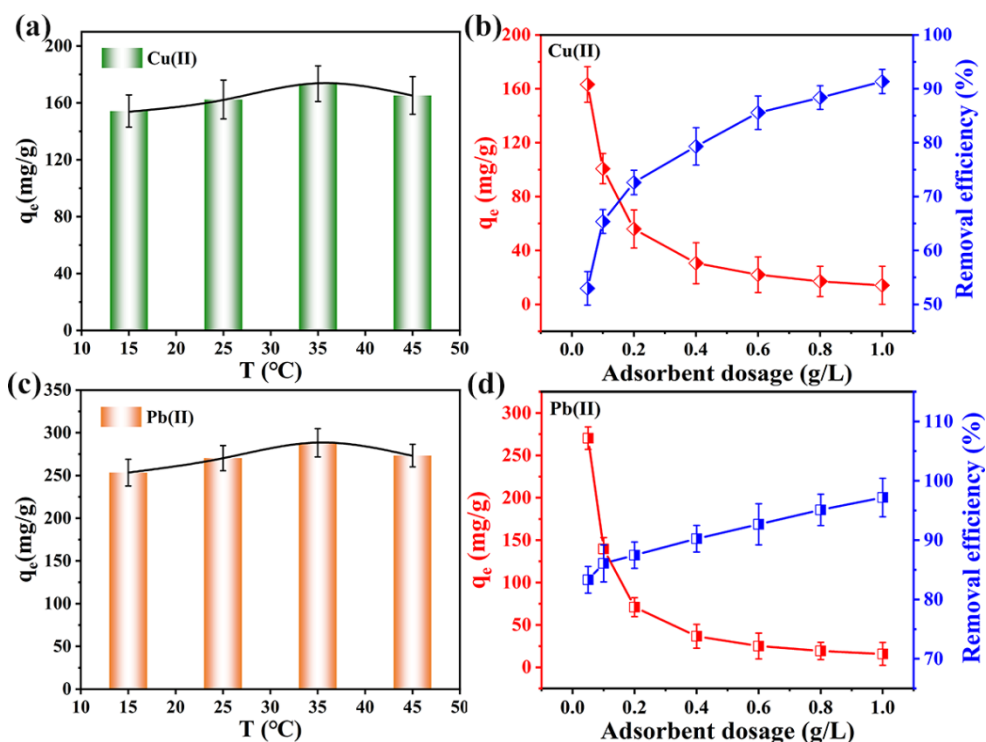


图 2-11 (a、c) 温度对复合凝胶吸附 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附量的影响；(b、d) 吸附剂用量对复合凝胶吸附 Cu(II) 和 Pb(II) 的影响

Figure 2-11 (a, c) The adsorption capacity of Cu(II) and Pb(II) by composite gel at temperature; (b, d) Effect of adsorbent dosage on adsorption of Cu(II) and Pb(II) by composite gel

此外，对图 2-12a 的分析显示，动态吸附速率超过了静态吸附速率。具体来说，对于 Cu(II) 和 Pb(II) 离子，吸附速率在初始 20 小时内最高，随后逐渐下降，直到达到吸附平衡。Cu(II) 和 Pb(II) 的最大吸附量分别为 174.39 和 295.04 mg/g。通过比较相同浓度下凝胶的一次吸附效应和二次吸附效应（图 2-12b），确定

Cu(II) 和 Pb(II) 的二次吸附量分别为 125.84 mg/g 和 222.97 mg/g。尽管如此, Cu(II) 的二次吸附保留率为 77.49%, Pb(II) 的保留率为 82.5%, 表明复合凝胶 DE/CS-PEI@SA 具有良好的稳定性和可重用性。

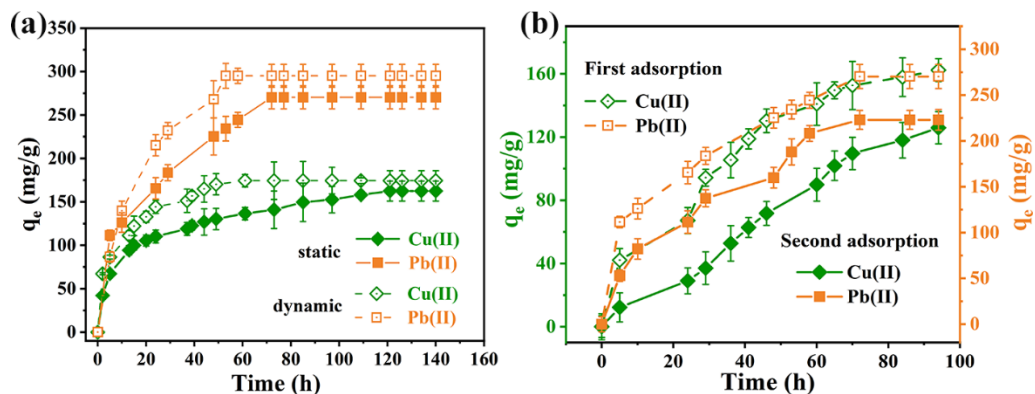


图 2-12 (a) DE/CS-PEI@SA 对 Cu(II) 和 Pb(II) 的动态和静态吸附性能; (b) DE/CS-PEI@SA 复合凝胶对 Cu(II) 和 Pb(II) 的可重用性

Figure 2-12 (a) The dynamic and static adsorption performance of DE/CS-PEI@SA on Cu(II) and Pb(II); (b) the reusability of DE/CS-PEI@SA composite gel for Cu(II) and Pb(II)

根据工业废水含有大量无机离子的特点, 研究了不同浓度的干扰离子对复合凝胶吸附性能的影响。图 2-13 显示了在浓度为 0.01 mol/L 的干扰离子存在下, Cu(II) 和 Pb(II) 在凝胶中的吸附结果。相对于空白对照组, 在 0.01 M 的 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 的干扰离子环境中, 凝胶对 Cu(II) 的吸附保留率分别为 95.01%、94.52% 和 88.3%, 对 Pb(II) 的吸附保留率分别为 95.29%、92.3% 和 68.39%, 干扰离子的存在通常会降低对这些污染物的吸附效果, 但影响效果较小。此外, 多价离子 (Ca^{2+}) 对复合凝胶吸附能力的影响超过了一价离子 (Na^+ , K^+)。这一现象可以归因于单价离子 (Na^+ , K^+) 只能占据气凝胶表面的一个离子相互作用位点, 而二价离子 (Ca^{2+}) 可以占据两个离子相互作用位点。因此, Ca^{2+} 离子的双重占据导致了目标污染物的活性吸附位点数量的减少。

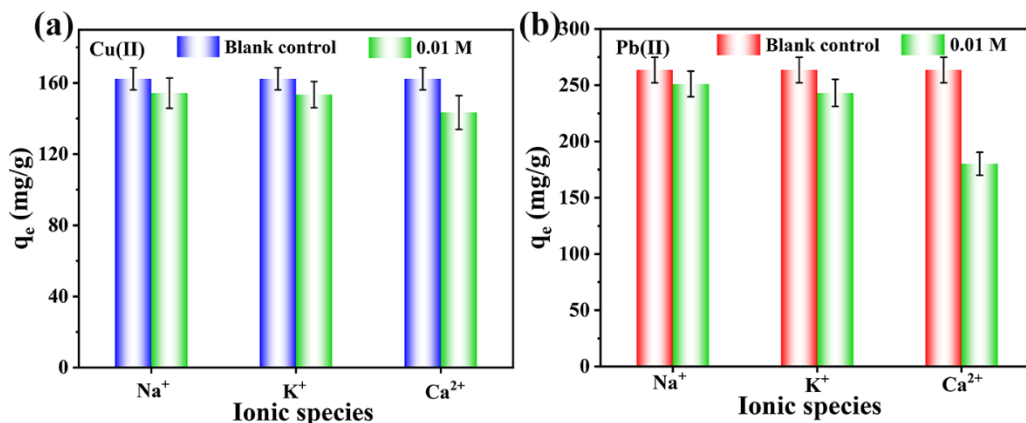


图 2-13 背景离子对 DE/CS-PEI@SA 吸附 (a) Cu(II) 和 (b) Pb(II) 的影响

Figure 2-13 Effects of background ions on adsorption of (a) Cu(II) and (b) Pb(II) by DE/CS-PEI@SA

2.3.8 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的吸附等温模型及吸附动力学分析

2.3.8.1 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶吸附 Cu(II) 的模型拟合

如图 2-14a 对铜离子吸附进行分析, 结果显示, Langmuir 模型得到的 DE/CS-PEI@SA 材料的回归系数 (R^2) 为 0.9988, Freundlich 模型的回归系数为 0.9969, Dubinin-Radushkevitch 模型的回归系数为 0.8544。分析结果表明, Langmuir 模型的 R^2 更接近于 1, 更能准确地反映吸附过程, 表明复合凝胶对 Cu(II) 的吸附遵循单层吸附机制。

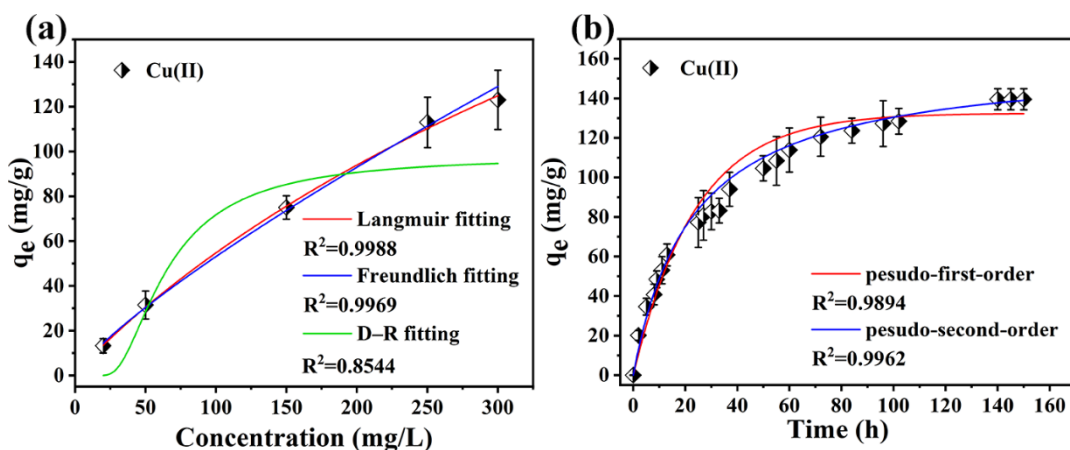


图 2-14 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶吸附 Cu(II) 的 (a) 吸附等温线和 (b) 吸附动力学曲线
Figure 2-14 (a) Adsorption isotherms and (b) adsorption kinetics curves of Cu(II) ions adsorbed on DE/CS-PEI@SA composite gel

根据图 2-14b 所示的数据, 复合凝胶的准二阶动力学方程的 R^2 值为 0.9962, 超过了 0.9894。该值接近于 1, 表明 DE/CS-PEI@SA 对 Cu(II) 的吸附遵循准二阶

模型，与准一阶模型相比具有更大的一致性。因此，DE/CS-PEI@SA 对 Cu(II) 的吸附动力学可以通过准二阶动力学模型进行精确的表征，表明其主要的吸附机制受化学吸附的控制。

2.3.8.2 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶吸附 Pb(II) 的模型拟合

此外，对图 2-15 的分析表明，复合凝胶对 Pb(II) 的吸附行为与 Cu(II) 的吸附行为相近，Langmuir 模型的 R^2 (0.9963) 相较于 Freundlich 模型和 Dubinin-Radushkevitch 模型的 R^2 (0.9931、0.9089)，更接近于 1，而观察吸附动力学曲线，可以发现准二级动力学方程的 R^2 (0.9941) 大于准一级动力学方程的 R^2 (0.9884)，说明同时符合 Langmuir 等温模型和准二级动力学方程。综上所述，复合材料对铜和铅离子的吸附以均匀的单分子层化学吸附为主。

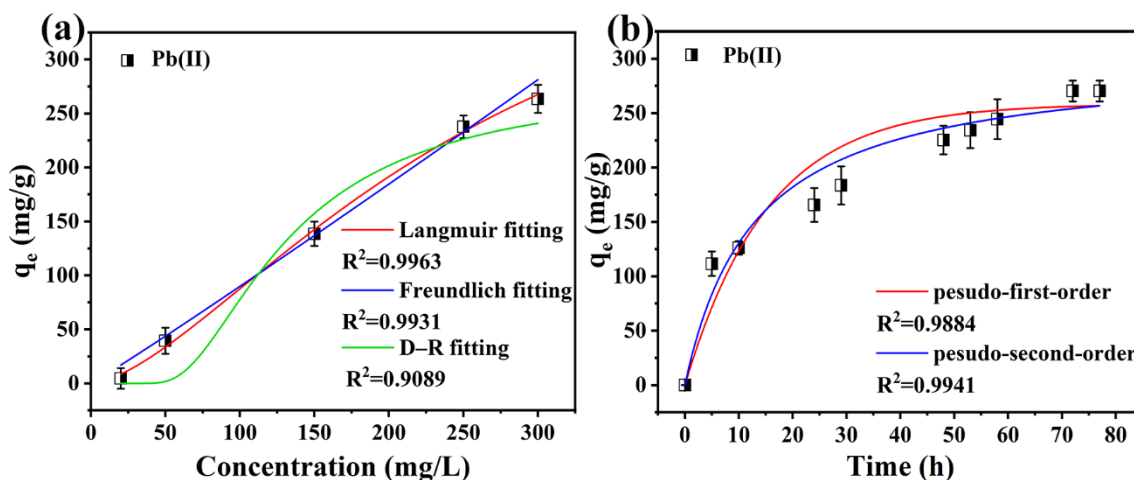


图 2-15 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶吸附 Pb(II) 的 (a) 吸附等温线和 (b) 吸附动力学曲线

Figure 2-15 (a) Adsorption isotherms and (b) adsorption kinetics curves of Pb(II) ions adsorbed on DE/CS-PEI@SA composite gel

2.3.9 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的吸附机理分析

对 DE/CS-PEI@SA 吸附剂在 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 上吸附前后的样品进行 XPS 检测，进一步了解其吸附机理。DE/CS-PEI@SA 的 C1s 光谱分为三个峰，如图 2-16c 所示，分别对应于 C-H/C-C (282.98 eV)、C-N (284.68 eV) 和 O-C-O (286.38 eV)。吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 后，O-C-O 峰的结合能均显著增加，这表明吸附剂表面的含氧官能团与污染物相互作用，导致孤电子从碳原子向氧迁移。此外，在 DE/CS-PEI@SA 吸附污染物后，在 N1s 谱图 (图 2-16d) 中可以看到质子化的氨基 $-\text{NH}_3^+$ (399.78 eV) 和伯氨基 $-\text{NH}_2$ 和酰胺 $-\text{NOCH}$ (397.78 eV) 的拟合峰显著增加，这

主要是由于 N 和 O 元素对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 提供的孤对电子对, 使得电子云的密度出现下降。同时, 在 405.58 eV 处出现一个新峰, 属于 N-Cu 键, 这进一步表明氨基和羧基在吸附中起着至关重要的作用。最后, 如图 2-16b 所示, Cu 2p 光谱中 930.28 eV 和 949.98 eV 的结合能分别归属于 Cu-O 和 Cu-N 键。同样, Pb 4f 光谱中 136.98 eV 和 141.78 eV 的结合能表明 Pb^{2+} 与含氧和含氮官能团形成配合物。另外, Cu $2p_{1/2}$ 和 Pb $4f_{5/2}$ 处拟合峰的出现可能与 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的静电吸附有关。综上所述, DE/CS-PEI@SA 对 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附可以概括为: (1) DE/CS-PEI@SA 吸附剂表面的负电荷通过静电吸引吸附溶液中的 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 。(2) SA 上的 -OH 和 -COOH 和 -NH₂ 在 CS 和 PEI 上与 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 络合。

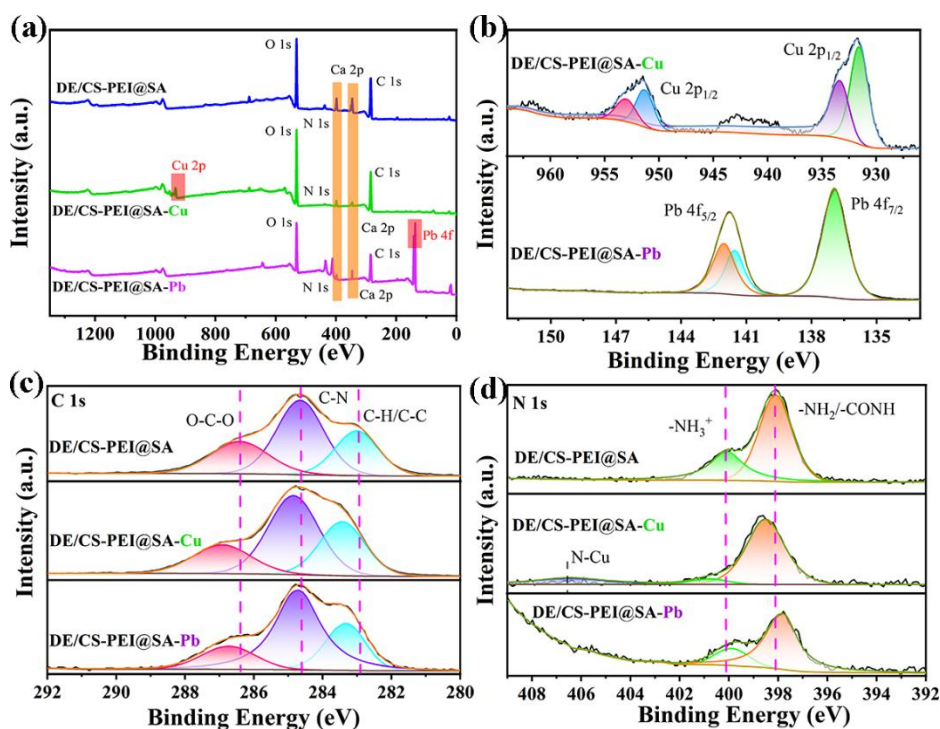


图 2-16 DE/CS-PEI@SA 吸附 Cu(II) 和 Pb(II) 前和吸附后的 XPS 光谱; (a) 全谱 (b) Cu 2p、S 2p (c) C1s (d) N1s

Figure 2-16 XPS spectra before and after adsorption of Cu(II) and Pb(II) by DE/CS-PEI@SA; (a) Full spectrum, (b) Cu 2p, S 2p (c) C1s (d) N1s

利用能谱仪 (EDS) 观察吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 后 DE/CS-PEI@SA 表面化学元素含量的变化, 图 2-17 所示为 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶的 SEM/EDS 同步分析图像。从图 2-17c 中可以看出, 复合凝胶的元素组成描述了 C、N、O、Si、Ca 和 Cu 的存在, 重量百分比 (原子百分比) 分别为 40.24% (53.30%)、4.27% (4.85%)、34.40% (34.20%)、6.79% (3.85%)、1.46% (0.58%) 和 12.83%

(3.21%)，从图 2-17d 中可以看出，复合凝胶的元素组成描述了 C、N、O、Si、Ca 和 Pb 的存在，重量百分比（原子百分比）分别为 31.37%（67.32%）、2.75%（5.07%）、12.74%（20.53%）、0.42%（0.39%）、0.27%（0.17%）和 52.44%（6.52%），复合凝胶含有较多的 N 和 O 元素，表明凝胶表面富含氨基和羟基官能团活性位点，凝胶微球吸附后检测出大量的 Cu 元素和 Pb 元素，表明复合凝胶成功吸附了铜离子和铅离子，此外，在表 2-5 中还表征了吸附前后复合凝胶中元素 Ca 含量的变化。可以看出，元素 Ca 含量在加入吸附的两种污染物后降低，特别是 Pb(II)。可能的原因是部分 Ca^{2+} 在吸附过程中被浸出，间接佐证了阳离子污染物（Cu(II) 和 Pb(II)）与 Ca^{2+} 之间也发生了阳离子交换。

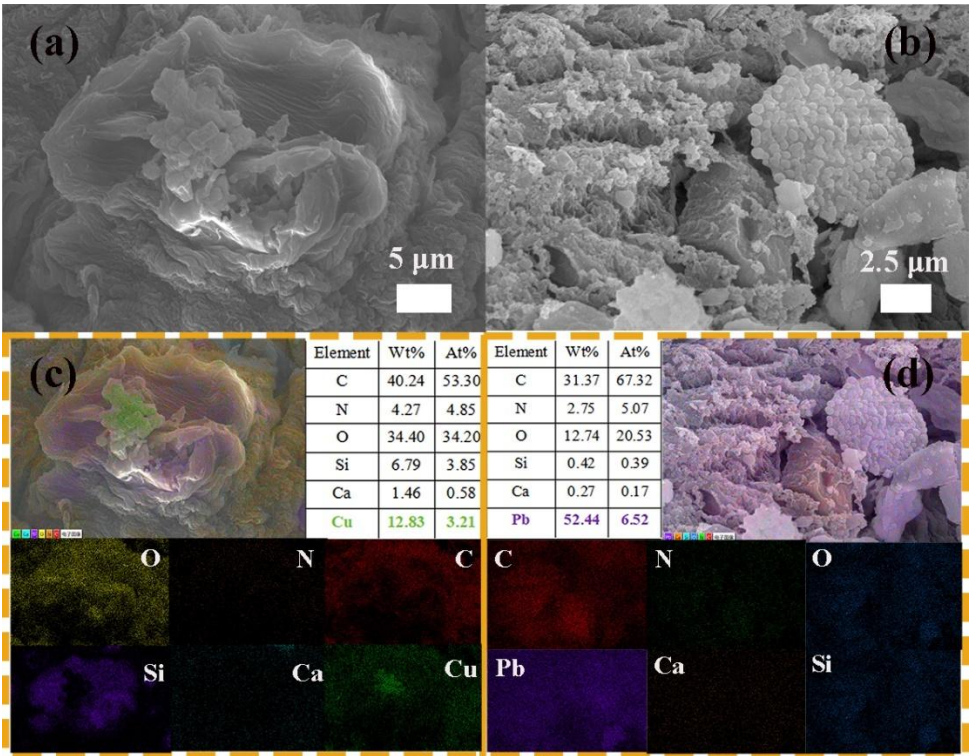


图 2-17 DE/CS-PEI@SA 吸附 (a) Cu(II) 和 (b) Pb(II) 的 SEM；吸附 (c) Cu(II) 和 (d) Pb(II) 的 SEM-EDS 元素映射图

Figure 2-17 DE/CS-PEI@SA adsorption of (a) Cu(II) and (b) Pb(II) by SEM; SEM-EDS element mapping for adsorption of (c) Cu(II) and (d) Pb(II)

表 2-5 DE/CS-PEI@SA 吸附 Cu(II) 和 Pb(II) 前后的元素含量分析

Table 2-5 Elemental content analysis of Cu(II) and Pb(II) before and after adsorption by DE/CS-PEI@SA

样品	C(wt%)	N(wt%)	O(wt%)	Ca(wt%)	Cu(wt%)	Pb(wt%)
DE/CS-PEI@SA	29.92	3.11	49.86	8.42	/	/
Adsorption Cu(II)	40.24	4.27	34.40	1.46	12.83	/
Adsorption Pb(II)	31.37	2.75	12.74	0.27	/	52.44

为了探究复合吸附剂 DE/CS-PEI@SA 吸附重金属离子的吸附机理，因此对吸附前后的复合吸附剂进行 Zeta 电位测试，由图 2-18a，我们可以发现吸附 Cu(II) 前其 Zeta 电位为 -5.768 mV，吸附后的 Zeta 电位为 -12.87 mV，随着吸附 Cu(II) 的量的增加，其 Zeta 电位逐渐变小，这可归因于复合凝胶微球与 Cu(II) 发生了静电吸引作用。在 2 ~ 6 的 pH 范围内测定了 DE/CS-PEI@SA 样品的 Zeta 电位，在此范围内，分散体是稳定的。样品在所有 pH 水平下都带负电荷（图 2-18b、d）。这一结果很重要，因为基于电荷吸引和络合作用的吸附机制要求材料带负电，以确保与带正电的 Cu 离子有效相互作用。同样由图 2-18c，可以发现吸附 Pb(II) 前其 Zeta 电位为 -5.768 mV，吸附后的 Zeta 电位为 -31.87 mV，在不同 pH 范围内的 Zeta 电位也都带负电荷，符合所需规律。

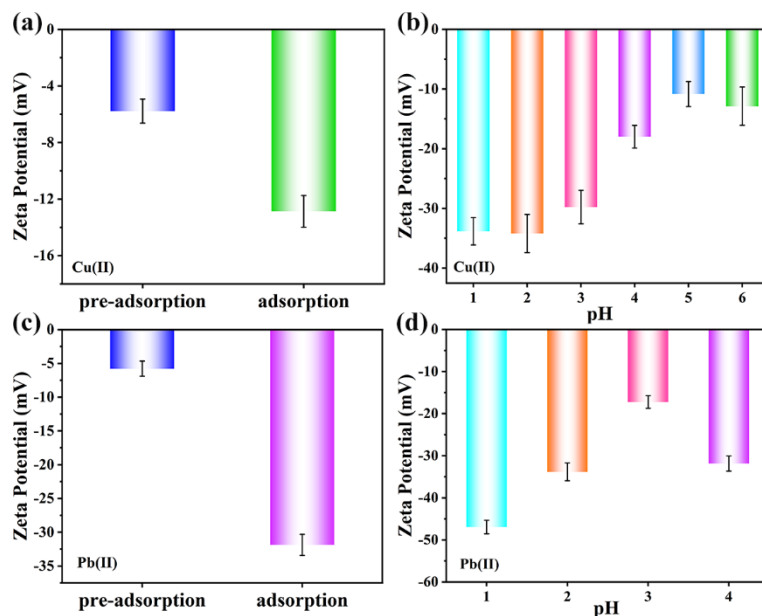


图 2-18 DE/CS-PEI@SA 吸附 (a) Cu(II) 和 (c) Pb(II) 前后的 Zeta 电位；DE/CS-PEI@SA 在不同 pH 下吸附 (b) Cu(II) 和 (d) Pb(II) 的 Zeta 电位

Figure 2-18 Zeta potential before and after adsorption of (a) Cu(II) and (c) Pb(II) by DE/CS-PEI@SA; zeta potentials of DE/CS-PEI@SA adsorbing (b) Cu(II) and (d) Pb(II) at different pH values

根据 FT-IR、XPS、EDS 和 Zeta 电位等测试分析，DE/CS-PEI@SA 对 Cu(II) 和 Pb(II) 的相关吸附机理如图 2-19 所示。复合凝胶表面带负电荷的（-OH，-COOH）可以与 Cu(II) 和 Pb(II) 阳离子污染物上带正电荷的（ Cu^{2+} ， Pb^{2+} ）发生静电相互作用。复合凝胶上的（ Ca^{2+} ）可以和 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 进行阳离子交换。复合凝胶上的（-NH₂，-COOH）中的氮原子和氧原子都具有孤对电子，可以作为配位原子与铜离子和铅离子形成配位键，从而形成络合物。

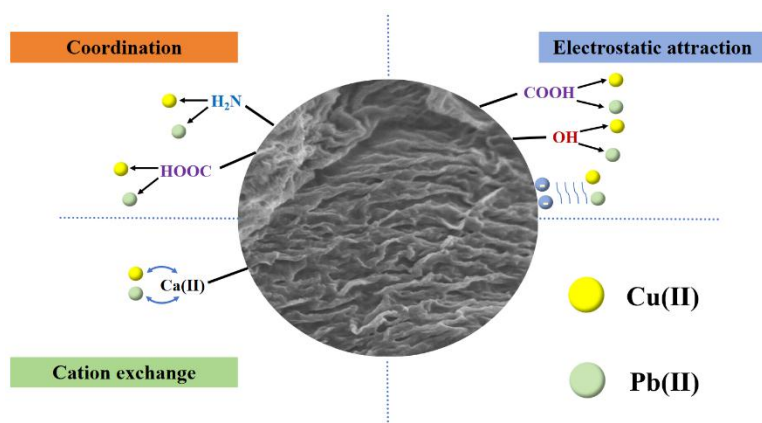


图 2-19 DE/CS-PEI@SA 对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附机理图

Figure 2-19 The adsorption mechanisms for Cu(II) and Pb(II) by DE/CS-PEI@SA

2.4 本章小结

本研究采用离子交联法制备了一种新型有效的复合凝胶吸附剂 DE/CS-PEI@SA。该材料具有丰富的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 等吸附基团，同时其具有较大的比表面积，为 $18.96 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

合成的吸附剂对 Cu(II) 和 Pb(II) 具有优异的吸附能力，分别为 174.39 mg/g 和 295.04 mg/g 。Cu(II) 的二次吸附保留率为 77.49%，Pb(II) 的保留率为 82.5%，表明复合凝胶 DE/CS-PEI@SA 具有良好的稳定性和可重用性。此外，Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附数据都可以用 Langmuir 等温线和准二阶动力学模型更好地描述。

这些结果与 XPS、EDS 和 Zeta 电位分析的结果一致，表明离子交换、静电吸引、均相物理吸附和单层吸附是更适合表征吸附和去除过程的机制。因此，复合凝胶 DE/CS-PEI@SA 对重金属离子具有良好的吸附和分离能力，这可能是一种很有前途的工业废水处理系统的候选材料。此外，通过提高复合凝胶吸附剂的吸附效率、吸附选择性和可持续的应用来去除重金属污染物仍然是一个重大的挑战。

第 3 章 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的制备及污染物吸附性能研究

3.1 引言

淡水短缺不仅对水资源紧张的国家构成严重威胁，更成为关乎未来人类福祉的全球性重大问题，日益严重的缺水问题使科学界更加重视发展环境友好型水净化技术^[124-127]。因此，对含重金属和染料的废水进行有效处理，减少其对环境 and 人类健康的负面影响，是当前环境保护和公共健康领域的重要任务^[22, 128]。

每年约有 280,000 吨纺织和染料工业废水被排放到环境中，其中 60% 到 70% 未经处理。这些未经处理的废水占总排放量的 80% 以上，对水体、土壤和生态系统造成了严重的污染^[129]。由于水溶液中的阳离子和阴离子染料会对人体健康产生持久的致癌作用，对水生生物具有毒性，并对生物系统造成有害影响，因此，如何修复阳离子和阴离子染料造成的水体污染是一个重要问题^[130-133]。目前由于人们对环境问题的关注，因此由环境友好和可生物降解的聚合物衍生的新型复合凝胶而备受关注。

本工作以凹凸棒土/羧化壳聚糖/海藻酸钠（ATP/CCS/SA）为基本骨架，通过聚乙烯亚胺（PEI）功能化和钙离子后交联制备了复合凝胶。本研究通过多能力形成复杂的网络结构，包括物理交叉缠结、氢键、静电相互作用和 Ca^{2+} 桥连作用，为提高复合凝胶的稳定性提供了可能性。此外，制备的复合凝胶同时含有阴离子和阳离子基团，有望实现对阴离子和阳离子污染物的同时吸附。采用 FTIR、SEM、BET 等手段对复合凝胶的理化性质进行了表征，并研究了复合凝胶对水溶液中 Cu(II) 、MB 和 CR 的吸附性能。并对材料的可重复使用性能、吸附等温模型、吸附动力学模型以及吸附机理进行了探讨。

3.2 实验部分

3.2.1 实验材料与仪器

实验中所采用的主要材料与仪器见表 3-1 和 3-2。

表3-1 主要实验材料

Table 3-1 Main experimental materials

药品名称	纯度	生产厂家
凹凸棒土	300目以上，喷雾造粒	武汉理工大学
羧化壳聚糖	BR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
海藻酸钠	AR	国药集团化学试剂有限公司
聚乙烯亚胺	M _w ~600	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
碳酸氢钠	AR	国药集团化学试剂有限公司
碳酸钙	AR	国药集团化学试剂有限公司
氯化钙	AR	国药集团化学试剂有限公司
氯化钠	AR	国药集团化学试剂有限公司
氯化钾	AR	国药集团化学试剂有限公司
氢氧化钠(片状)	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
无水硫酸铜	AR	国药集团化学试剂有限公司
乙二胺四乙酸二钠，二水	AR	国药集团化学试剂有限公司
柠檬酸铵	AR	国药集团化学试剂有限公司
可溶性淀粉	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
三水合二乙基二硫代氨基甲酸钠（铜试剂）	AR	国药集团化学试剂有限公司
氯化铵	AR	国药集团化学试剂有限公司
甲基橙	AR	国药集团化学试剂有限公司
结晶紫	AR	国药集团化学试剂有限公司
孔雀石绿	AR	国药集团化学试剂有限公司
甲基红	AR	国药集团化学试剂有限公司
酸性红73	AR	上海阿拉丁生化科技股份有限公司
刚果红	AR	国药集团化学试剂有限公司
亚甲基蓝	AR	国药集团化学试剂有限公司
氨水	AR	国药集团化学试剂有限公司
盐酸	AR	国药集团化学试剂有限公司

表3-2 主要实验仪器

Table 3-2 Main experimental instruments

仪器名称	仪器型号	生产厂家
电热恒温鼓风干燥器	DHG-9036A	上海精宏实验设备有限公司
集热式恒温磁力搅拌器	DF-101s	河南予华仪器有限公司
电子天平	FA2004B	芜湖科标仪器设备有限公司
实验室纯水系统	Smart-Q15	上海和泰仪器有限公司
X射线衍射仪	XRD-6100	日本岛津公司
X-射线光电子能谱	Escalab 250XI	美国Thermo Science公司
X-射线荧光光谱仪	PANalytical Axios	美国阿美特克有限公司
TG-DSC分析仪	STA 449 F1	德国耐驰仪器制造有限公司
电热恒温振荡水槽	DKZ	上海一恒科技有限公司
傅里叶红外光谱仪	Nicolet iS20	美国赛默飞世尔科技公司
电子万能拉伸试验机	AI-7000-SU1	广东GOTECH公司
Zeta电位分析仪	ZSU3200	马尔文帕纳科仪器有限公司
超声波清洗机	YM-040S	深圳市方奥微电子有限公司
冷冻干燥机	YWLG-10A	芜湖科标仪器设备有限公司
扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司

续表 3-2

仪器名称	仪器型号	生产厂家
双光束紫外分光可见分光光度计	TU-1950	北京普析通用仪器有限责任公司

3.2.2 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的制备

首先，将 20 g CCS 溶液（6 wt%，溶于水）滴加到 20 g SA 溶液（3 wt%）中，剧烈搅拌 1 h。之后，将 20 g 5 wt% 的 ATP 悬浮液滴加到上述 CCS/SA 溶液中，搅拌 2 h，得到混合均匀的浆状 ATP/CCS/SA 混合物。最后，将不同浓度的 PEI（0%、2.5%、5%、7.5%、10%、w/w）加入混合物中，强烈搅拌 30 min 后，倒入塑料模具中，冷冻干燥（温度：- 60 °C，真空：2 Pa）24 h。将第一次冻干所得的复合凝胶浸泡在 CaCl₂（10 wt%）溶液中，使 SA 和 CCS 与 Ca²⁺ 充分交联，形成稳定的网络结构。之后，浸泡 4 h 后取出复合凝胶，用蒸馏水彻底清洗，去除不完全交联的 PEI 和 Ca²⁺。然后将洗涤后的复合凝胶再次冻干，得到 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶。其制备过程如图 3-1 所示。

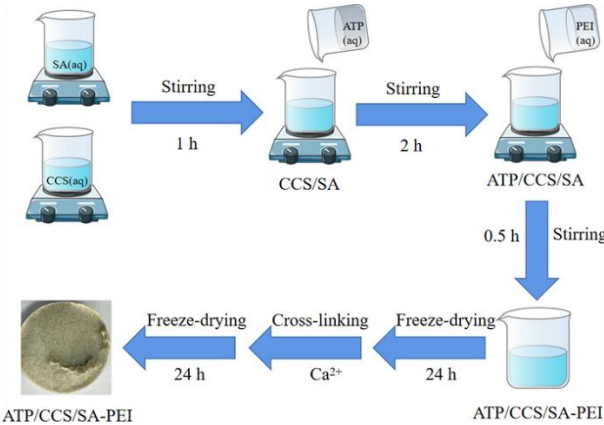


图 3-1 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的制备流程图

Figure 3-1 Preparation flow chart of ATP/CCS/SA-PEI composite gel

表 3-3 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的组成成分

Table 3-3 The compositions of the ATP/CCS/SA-PEI composite gel

样品	CCS质量(g)	SA质量(g)	ATP质量(g)	PEI质量(g)
ATP/CCS/SA-PEI（0wt% ATP）	1.2	0.6	0	0.75
ATP/CCS/SA-PEI（2.5wt% ATP）	1.2	0.6	0.5	0.75
ATP/CCS/SA-PEI（5wt% ATP）	1.2	0.6	1.0	0.75
ATP/CCS/SA-PEI（7.5wt% ATP）	1.2	0.6	1.5	0.75
ATP/CCS/SA-PEI（10wt% ATP）	1.2	0.6	2.0	0.75
ATP/CCS/SA-PEI（0wt% PEI）	1.2	0.6	1.0	0
ATP/CCS/SA-PEI（2.5wt% PEI）	1.2	0.6	1.0	0.25
ATP/CCS/SA-PEI（5wt% PEI）	1.2	0.6	1.0	0.5
ATP/CCS/SA-PEI（7.5wt% PEI）	1.2	0.6	1.0	0.75

续表 3-3

样品	CCS质量(g)	SA质量(g)	ATP质量(g)	PEI质量(g)
ATP/CCS/SA-PEI (10wt% PEI)	1.2	0.6	1.0	1.0

3.2.3 结构与性能表征

本章其余相关表征与性能测试同第二章 2.2.3。

3.2.3.1 吸附性能

(1) 标准曲线的绘制

分别称取 1.255 g 无水硫酸铜、1 g 亚甲基蓝和 1 g 刚果红溶解于去离子水中，配制成 1000 mg/L 的 Cu(II)、MB 和 CR 标准贮备溶液，量取 5 mL 铜离子、MB 和 CR 标准贮备溶液于 100 mL 容量瓶中定容，配制成 50 mg/L 的铜离子、MB 和 CR 标准溶液。于 7 支 50 mL 容量瓶中分别加入 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL Cu(II) 标准溶液（50 mg/L），依次加入 5 mL EDTA-柠檬酸铵溶液，5 mL 氨-氯化铵缓冲溶液，1 mL 淀粉溶液和 5 mL 铜试剂，用去离子水定容，在 450 nm 的波长下测量吸光度，并根据结果绘制 Cu(II) 的标准曲线（图 3-2a）；同样于 7 支 50 mL 容量瓶中分别加入 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL MB 标准溶液（50 mg/L），用去离子水定容，在 664 nm 的波长下测量吸光度，并根据结果绘制 MB 的标准曲线（图 3-2b）；同样于 7 支 50 mL 容量瓶中分别加入 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL CR 标准溶液（50 mg/L），用去离子水定容，在 488 nm 的波长下测量吸光度，并根据结果绘制 CR 的标准曲线（图 3-2c）。

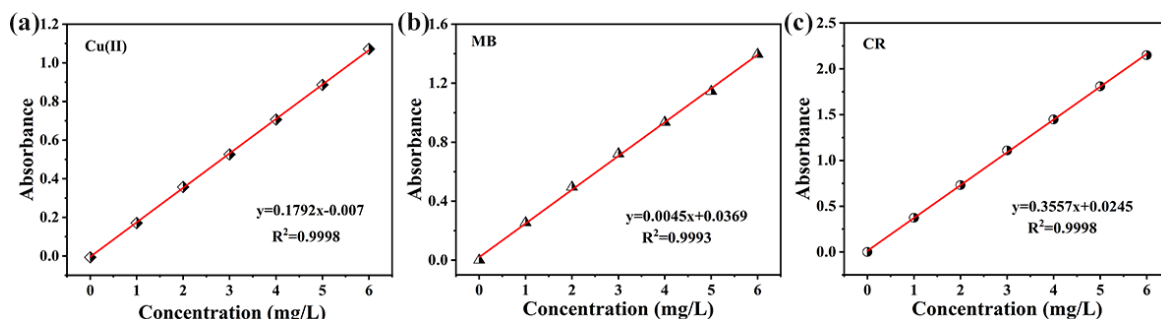


图 3-2 污染物（Cu(II)、MB 和 CR）的标准曲线

Figure 3-2 Pollutant (Cu(II), MB and CR) standard curve

(2) 吸附试验

称取一定质量的复合凝胶样品，放置在不同 pH 值、不同温度及浓度的污染物溶液中，进行静态吸附，每隔一段时间取样，利用紫外-可见分光光度计测定特定波长下的吸光度，直至吸附达到平衡后停止测试。使用 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 来改变溶液的 pH 值。

测定动态吸附，在恒温振荡器中进行批量吸附实验，吸附步骤同上。

(3) 循环再生试验

将 50 mg 复合凝胶加入到 50 mL Cu(II) (300 mg/L, pH = 4) 和 MB (300 mg/L, pH = 6) 溶液中 60 h，考察复合凝胶的重复使用性。随后，将吸附的 Cu(II) 和 MB 用 0.1 mol/L HCl 溶液浸泡 4 h 进行解吸。随后，将复合凝胶用去离子水洗涤数次直至中性，然后冻干用于下一轮吸附-解吸。

(4) 吸附等温模型和吸附动力学模型

同 2.2.3。

3.2.3.2 水吸附性能

将 0.1 g 复合凝胶浸入 200 mL 水中 24 小时。取出复合凝胶后，静置直至水不再滴落，并称量吸附后的质量。复合凝胶的水吸附容量 (g/g) 由公式 3-1 计算^[134]：

$$\text{Water adsorption capacity} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \quad 3-1$$

式中： m_i , m_f — 复合凝胶的初始质量和吸水后质量，g。

3.2.3.3 力学性能

制备了不同 ATP 含量的复合凝胶，采用电子万能拉伸试验机测试复合凝胶的压缩性能。探针的压缩速度为 5 mm/min，最大变形率为 80%，得到复合凝胶样品的压缩应力-应变曲线。

3.2.3.4 统计分析

数值数据以涉及多个数据集的比較的平均±标准差表示。在 SPSS 软件程序中使用单因素方差分析（方差分析）进行统计分析。

3.3 结果与讨论

3.3.1 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的结构性能分析

分析复合凝胶 FT-IR 光谱图谱, 如图 3-3 所示, 对于 ATP, 在 $3550\text{--}3620\text{ cm}^{-1}$ 的波段的峰为吸附水中的 -OH 的拉伸振动, 在 1200 cm^{-1} 处的峰为 Si-O 的拉伸振动, 在 980 cm^{-1} 处的峰为 Si-O-Si 键的存在, 而在 1041 cm^{-1} 和 796 cm^{-1} 处的低频峰分别由 Al-O 和 Mg-O 基团的弯曲振动引起^[135]。对于 CCS, 3583 cm^{-1} 处的宽吸附峰是 O-H 和 N-H 带的伸缩振动, 1666 cm^{-1} 和 1554 cm^{-1} 处的特征峰归因于 -COO- 和 -NH_2 的伸缩振动^[136]。关于 SA 光谱, 3307 cm^{-1} 处的谱带代表 -OH 的伸缩振动, 1417 cm^{-1} 和 1612 cm^{-1} 处的两个峰归因于 -COO- 的对称和不对称伸缩振动^[137]。至于 PEI, 位于 3542 cm^{-1} 和 1681 cm^{-1} 的谱带分别对应于 N-H 和 C-N 伸缩振动^[138]。在复合凝胶形成后, 在 $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ 附近出现了更宽的峰, 表明组分之间存在增强的氢键。 -NH_2 在 CCS 中的位置从 1554 移动到 1589 cm^{-1} , 可能是因为 CCS 上的氨基被质子化成 -NH_3^+ 。此外, SA 中 -COO- 的峰从 1612 和 1417 cm^{-1} 移到 1647 cm^{-1} 和 1423 cm^{-1} 表明, SA 的 -COO- 与 CCS 的 -NH_3^+ 之间发生静电相互作用, -COO- 与 Ca^{2+} 之间也发生静电相互作用, 复合凝胶的形成过程中存在氢键、静电相互作用和螯合作用^[134]。

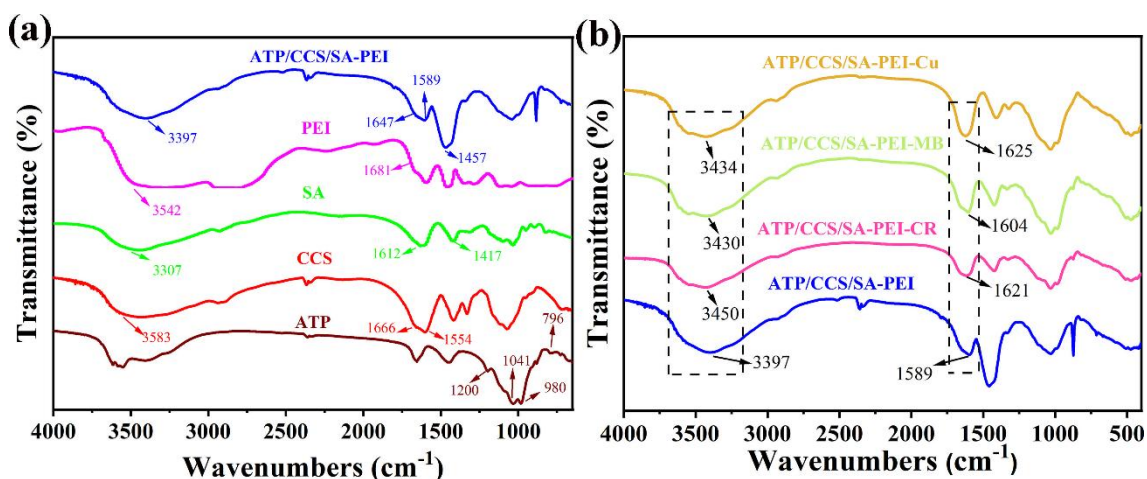


图 3-3 ATP、CCS、SA、PEI 和 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶 (a) 及吸附污染物后 (b) 的 FT-IR 光谱

Figure 3-3 FT-IR spectra of ATP, CCS, SA, PEI and the ATP/CCS/SA-PEI composite gel (a) and adsorbed pollutants (b)

同时我们通过图 3-3b 可以发现, 气凝胶处于 1589 cm^{-1} 处的 -COO- 的拉伸振

动峰因为吸附了重金属离子和染料，其峰的位置发生了偏移，这说明了复合凝胶的吸附过程可能有氢键相互作用和静电相互作用^[139]。

3.3.2 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的结晶和热性能分析

图 3-4 显示了 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的 XRD 光谱和 DSC 曲线。CCS、PEI 和 SA 的 XRD 光谱分别在 $2\theta = 22.5^\circ$ 、 19.3° 和 21.2° 附近显示出较宽的粗衍射峰（图 3-4a），表明它们具有一定的结晶性能，在 $2\theta = 13.7^\circ$ 、 16.3° 、 26.5° 、 36.7° 和 43.3° 处的衍射峰是 ATP 的特征峰^[140]。同时在复合凝胶的 XRD 图谱中也明确出现了 ATP 的这几个特征峰，表明 ATP 已经成功掺杂进入复合材料中。ATP、CCS、SA 和 PEI 的吸热峰分别出现在 94.7°C 、 102.7°C 、 118.7°C 和 61.7°C 的 DSC 曲线中（图 3-4b），而 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的玻璃化转变温度（ T_g ）为 97.1°C ，结果表明，相较于单个原材料，PEI 修饰后的 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的 T_g 显著降低，与结晶性能一致，这说明了几种原材料之间发生了相互作用。

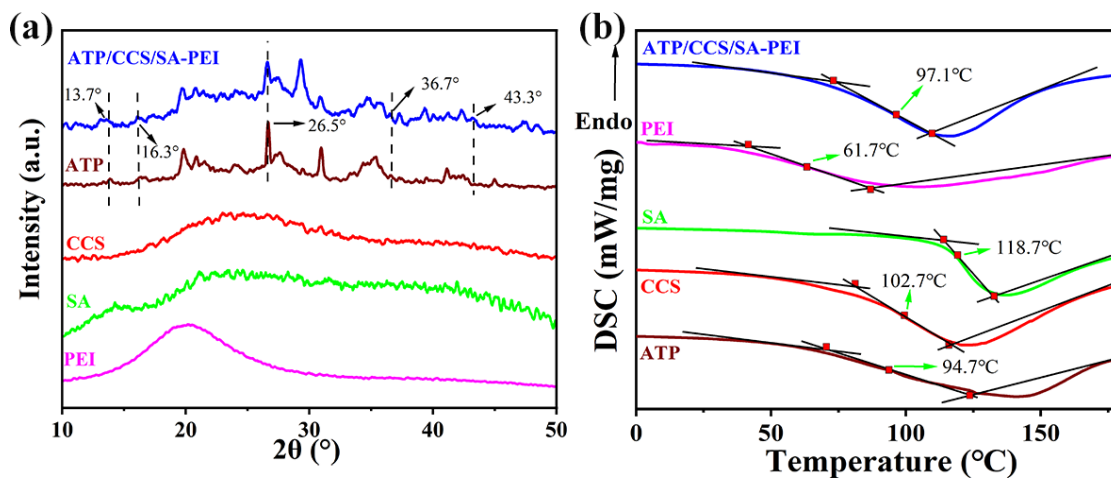


图 3-4 ATP、CCS、SA、PEI 和 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的 (a) XRD 光谱和 (b) DSC 曲线

Figure 3-4 (a) XRD and (b) DSC spectra of ATP, CCS, SA, PEI and ATP/CCS/SA-PEI composite gel

3.3.3 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的热稳定性分析

为了探索合成的新型吸附材料在应用环境中的热稳定性，对 ATP/CCS/SA-PEI 进行热重分析。在图 3-5 中，ATP 的质量损失百分比为 18.52%，CCS 的质量损失百分比为 43.1%，海藻酸钠的质量损失百分比为 40.45%，而聚乙烯亚胺几乎

完全分解，其质量损失为 99.75%。复合吸附剂 ATP/CCS/SA-PEI 的热重曲线表示在 30 至 800 °C 之间的四个分解阶段。在第一阶段，在 29 -150 °C 温度范围内，复合吸附剂的质量损失率为 9.27%，这归因于复合吸附剂表面的脱水，包括壳聚糖和海藻酸钠的吸附水和结合水。高于 150 °C 的质量损失百分比可归因于有机组分分解。分别对应于在 150-345 °C 温度范围内的质量损失率 10.14%，这是羧化壳聚糖的分解；在 345-690 °C 温度范围内的质量损失率 11.14%，这可归因于聚乙烯亚胺的分解；最后是在 690-800 °C 温度范围内的质量损失率 2.3%，原因是海藻酸钠的分解。还有残余的量（67.15%），是凹凸棒。

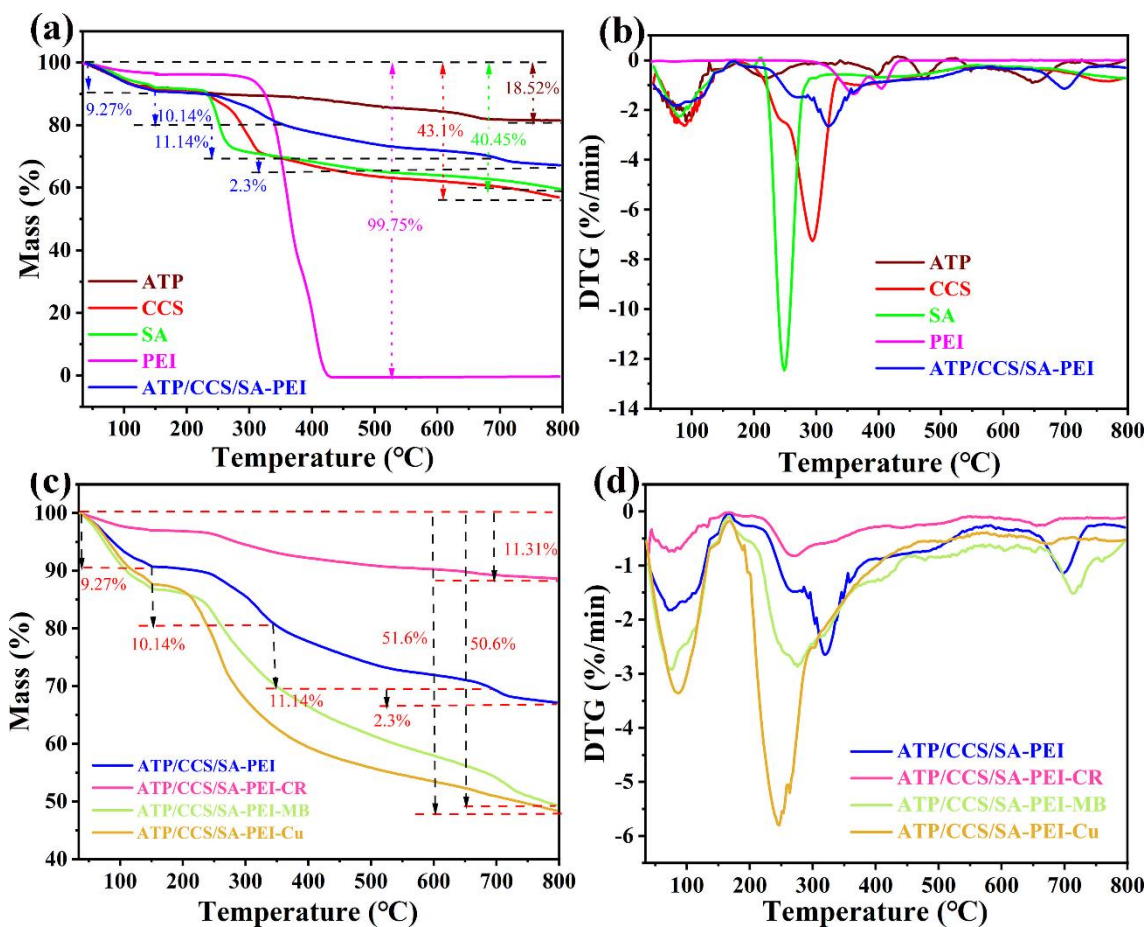


图 3-5 ATP、CCS、SA、PEI 和 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶 (a) TG 和 (c) DTG 光谱、ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶吸附污染物前后的 (b) TG 和 (d) DTG 光谱

Figure 3-5 (a) TG and (c) DTG spectra of ATP, CCS, SA, PEI and ATP/CCS/SA-PEI composite gel, (b) TG and (d) DTG spectra of ATP/CCS/SA-PEI composite gel before and after adsorption of pollutants

此外，由图 3-5c 可知，在吸附 Cu(II)、CR 和 MB 后，ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的失重率分别为 51.6%、11.31% 和 50.6%。由于吸附剂的工作温度通常在 50 °C

左右，而复合吸附剂在这个温度几乎不发生分解，因此所制备的复合材料 ATP/CCS/SA-PEI 在应用过程中表现出良好的热稳定性。

3.3.4 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的形貌分析

用扫描电子显微镜观察复合凝胶的形貌。如图 3-6 所示，复合凝胶呈层状多孔结构。从图 3-6a 中我们可以发现，没有添加 PEI 的复合凝胶有更多的孔洞，结构表面相对光滑。加入 PEI 后（图 3-6b），复合凝胶表面结构变得粗糙，孔洞数量减少，颗粒聚集明显。与未添加 PEI 的复合凝胶相比，添加 PEI 的复合凝胶孔隙相对较大。结合表 3-4 可知，孔隙尺寸增大，微孔面积增大。这种现象可能是由于 PEI 的加入增加了交联密度，降低了其他物质的分散性。值得注意的是，这种粗糙的结构可以提高复合凝胶对污染物的吸附能力。

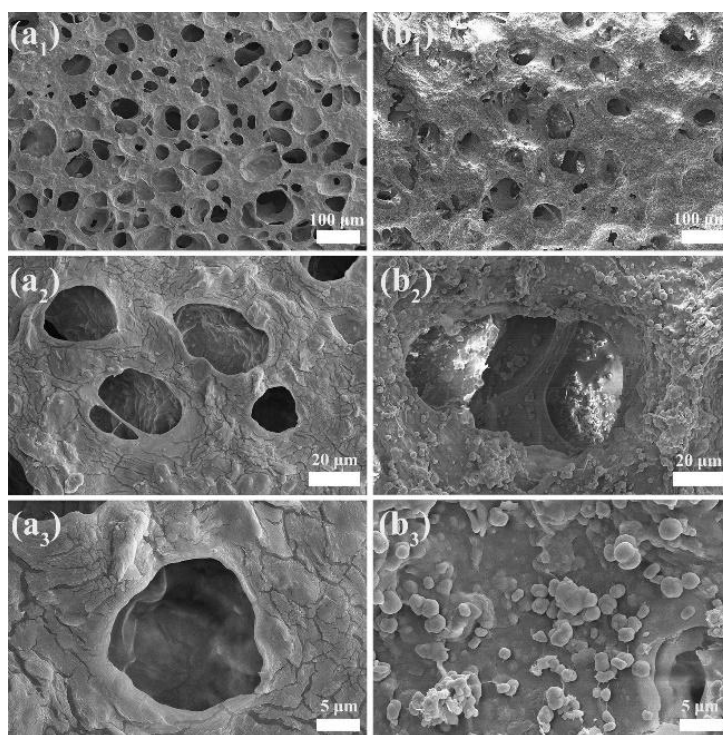


图 3-6 (a) ATP/CCS/SA 和 (b) ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的扫描电镜图

Figure 3-6 SEM images of (a) ATP/CCS/SA and (b) ATP/CCS/SA-PEI composite gel

3.3.5 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的比表面积及孔隙结构分析

通过 N_2 吸附-脱附实验测定了复合凝胶的比表面积和多孔性。从图 3-7 中可以看出，两种复合凝胶的曲线均符合 IV 型等温线，并且滞后回线主要出现在相对较高的压力范围内 ($P/P_0 = 0.65-1$)，证明了中孔和大孔的存在。图 3-7b 中的孔径分布曲线表明，两种复合凝胶的中孔主要分布在 5 - 30 nm 之间。与 ATP/CCS/SA

复合凝胶相比，ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶显示出更大的比表面积和孔径，其相关数据如表 3-4 所示，这可以说明其具有更好的吸附性能。此外，ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的 BET 比表面积为 $9.85 \text{ m}^2/\text{g}$ ，其比双交联竹纤维素/壳聚糖气凝胶珠粒 ($1.2 \text{ m}^2/\text{g}$) 和纤维素/壳聚糖气凝胶 ($2.08 \text{ m}^2/\text{g}$) 的 SBET 值更高^[141,142]。

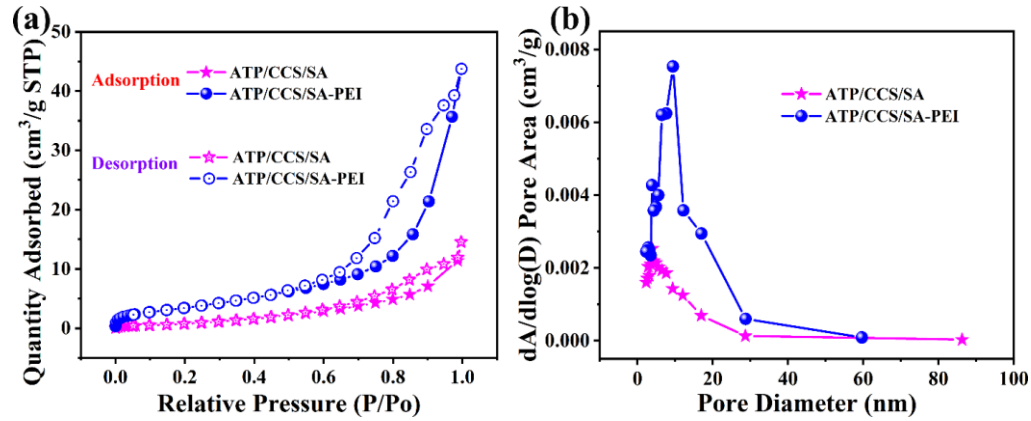


图 3-7 (a) ATP/CCS/SA 和 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的氮气吸附-解吸等温线和 (b) 孔径分布图

Figure 3-7 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and (b) pore size distributions for ATP/CCS/SA and ATP/CCS/SA-PEI composite gel

表 3-4 ATP/CCS/SA 和 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的比表面积、微孔面积、外表面面积、微孔体积和平均孔径数据

Table 3-4 Specific surface area, micropore area, outer surface area, micropore volume and average pore size data of ATP/CCS/SA and ATP/CCS/SA-PEI composite gel

样品	比表面积 (m^2/g)	微孔面积 (m^2/g)	外表面面积 (m^2/g)	微孔体积 (cm^3/g)	平均孔径 (nm)
ATP/CCS/SA	1.7292	2.5826	1.7292	0.022493	5.8/3.55
ATP/CCS/SA-PEI	9.8544	13.3899	9.8544	0.067669	7.45/4.39

3.3.6 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的水吸附行为分析

为了更好地应用于水性环境中，复合凝胶表面的亲水性和吸水性变得尤为重要。从图 3-8 可以看出，随着 PEI 的加入，复合凝胶的吸水率从 6.12 g/g 缓慢增加到 17.22 g/g 。其原因可能是 PEI 含量越高，材料内部结构越致密，有利于保水。

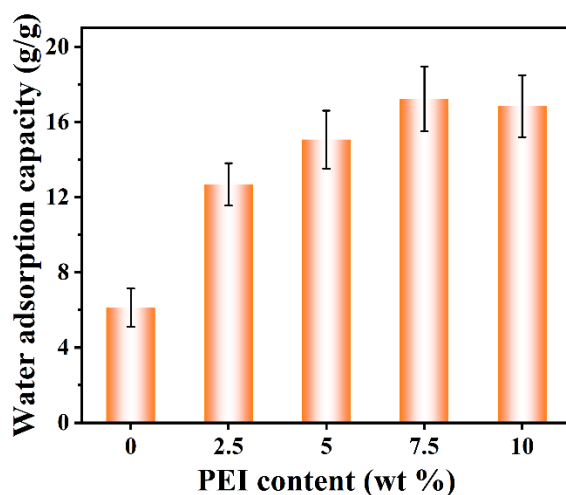


图 3-8 不同 PEI 含量的复合凝胶的水吸附图

Figure 3-8 Water adsorption capacity of the composite gel as a function of varying PEI content

3.3.7 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的力学性能分析

复合凝胶的机械稳定性在储运过程中起着重要的作用。首先，在压缩应变为 80% 时评估复合凝胶的抗压强度（图 3-9）。可以看出，当应变小于 60% 时，所有复合凝胶的应力-应变曲线都缓慢增大。这是因为在加载开始时，复合凝胶压缩使层状结构孔隙中的空气被排出，应力-应变曲线呈现微弱的上升趋势。当应变超过 60% 时，层状材料堆叠在一起，以增加抗压强度。随着 ATP 含量的增加，复合凝胶的压缩强度起初是增加的，但随后又出现了减小的趋势，这可能的原因是当粘土含量超过一定比例时，过多的粘土可能会破坏复合凝胶的连续网络结构，导致材料的韧性降低，容易发生脆性断裂，这种结构的破坏会导致压缩性能的下降。在 ATP 的含量为 5% 时，复合凝胶的压缩强度最大，为 4.32 MPa。尽管如此，ATP/CCS/SA-PEI 的应力（4.32 MPa）也远远高于先前报道的海藻酸钠/ Al_2O_3 纤维纳米复合气凝胶（2.6 MPa）和氨基改性羧甲基壳聚糖气凝胶（0.28 MPa）^[143,144]。因此，ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶具有优异的结构稳定性，预示着在真实的污染水环境中的潜在应用。

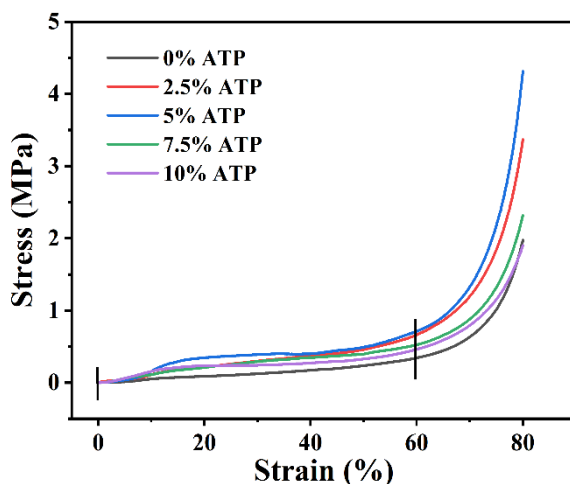


图 3-9 不同 ATP 含量复合凝胶的压应力-应变曲线

Figure 3-9 Compressive stress-strain curves of the composite gel with varying ATP content

3.3.8 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的吸附性能分析

首先探究 ATP 和 PEI 的含量对吸附性能的影响,如图 3-10 所示。随着 ATP 含量的增加,复合凝胶对 Cu(II)、MB 和 CR 的吸附量先增多后减少,这可能的原因是 ATP 的增多会掩蔽 CCS 和 SA 的活性基团,导致污染物的吸附降低,由图 3-10a 我们可以发现在 ATP 含量为 5 wt%,复合凝胶对污染物的吸附量最高,因此我们选用 5 wt% 的 ATP 来制备复合凝胶。基于此,我们进一步引入 PEI 改性以增强其吸附性能,因为 PEI 中的氨基可通过静电吸引和螯合作用显著影响复合凝胶对染料和重金属的吸附能力。对于阴离子染料 CR,尽管 PEI 添加通过在 CR 的氨基 ($-\text{NH}_3^+$) 和磺化基团 ($-\text{SO}_3^-$) 之间形成静电吸引而显著增强吸附容量,但显示在 7.5 wt% PEI 添加时观察到最高吸附容量,并且对于较高水平的 PEI 表现出较低的 CR 吸附量。这可能是由于复合凝胶表面上 PEI 的高密度,导致污染物难以被吸附位点捕获。还观察到复合凝胶对 Cu(II) 和 MB 吸附的类似吸收趋势。考虑到上述结果,选择具有 7.5 wt% PEI 的 ATP/CCS/SA-PEI 用于随后的吸附测试。

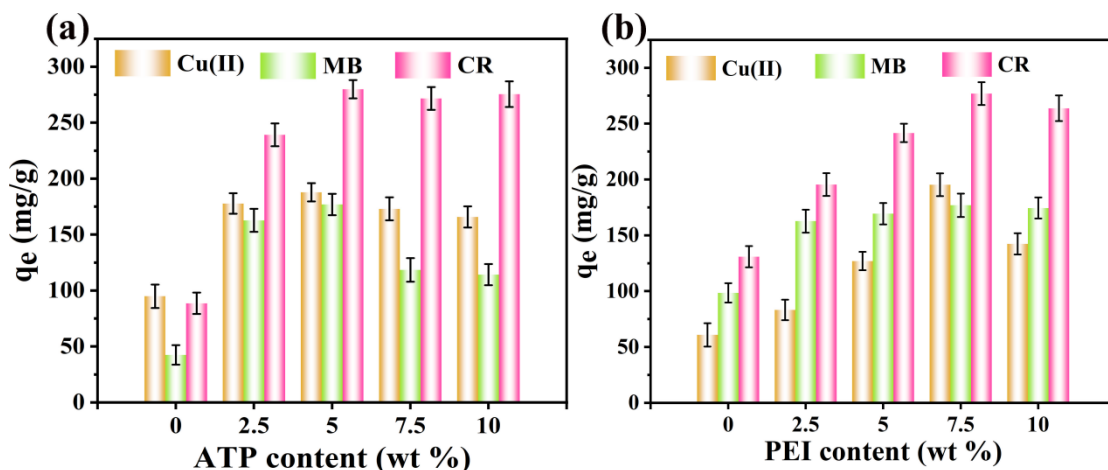


图 3-10 (a) 不同 ATP 含量和 (b) 不同 PEI 含量的复合凝胶对 Cu(II)、MB 和 CR 的吸附量

Figure 3-10 Adsorption capacity of Cu(II), MB and CR by composite gel with different ATP content and (b) different PEI content

接着探究复合材料吸附性能的影响因素（图 3-11），我们可以发现当在初始离子浓度为 300 mg/L 时，ATP/CCS/SA-PEI 吸附 Cu(II) 的最佳 pH 为 4，吸附 MB 的最佳 pH 为 6，吸附 CR 的最佳 pH 为 6。

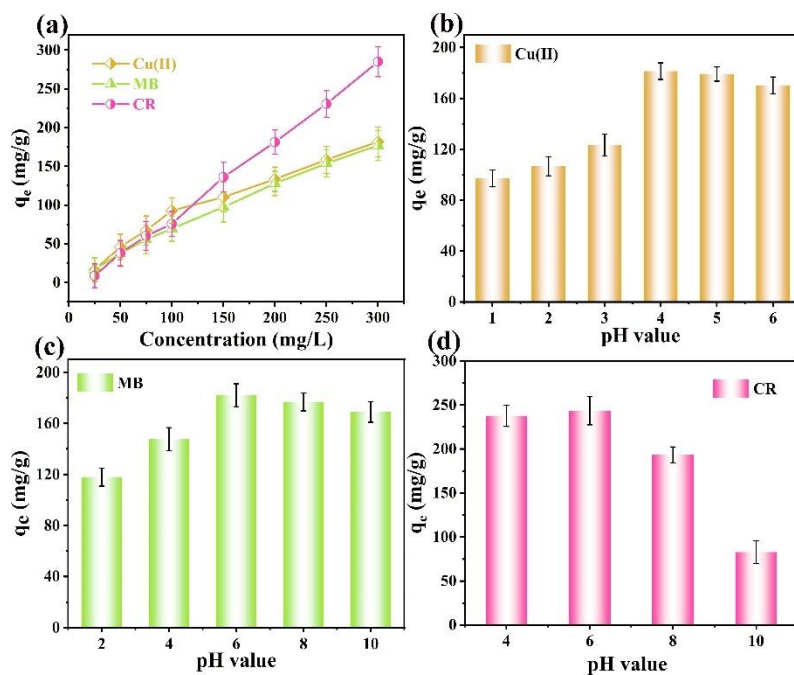


图 3-11 (a) 不同初始离子浓度和 (b-d) 不同 pH 对 Cu(II)、MB 和 CR 的吸附量的影响

Figure 3-11 (a) The effects of different initial ion concentrations and (b-d) pH on the adsorption capacity of Cu(II), MB and CR

同时我们还探究了不同温度对吸附剂吸附的影响，以及不同样品质量对吸附剂吸附的影响（图 3-12）。根据图 3-12a、c、e 我们可以发现对 Cu(II)、MB 和 CR 的吸附效果随温度的升高先增加后降低，在 35 °C 时最好。这是因为随着温度

的升高, 吸附能力的增强可归因于凝胶网络中分子的热运动增强, 这促进了凝胶中的活性位点与溶液中的重金属离子之间的相互作用。升高的温度通常会增强分子的扩散速率, 包括凝胶基质中的重金属离子, 从而促进吸附速率和吸附容量的增加; 但是温度过高可能会对污染物的去除产生负面影响, 因为高温下化学吸附的速率增加, 不利于重金属到达复合凝胶上新的活性位点, 导致吸附量下降。同时我们研究了复合凝胶的适宜投加量, 以保证复合凝胶对污染物的去除效率沿着, 同时达到经济的目的。如图 3-12b、d、f 所示, 随着吸附剂投加量的增加, 三种污染物的去除效率逐渐增加, 直到系统达到平衡点, Cu(II)、MB 和 CR 的最高去除效率分别为 94.3%、87.79% 和 99.19%。同时, 由于吸附位的叠加和聚集, 吸附量反而下降。因此, 从节约成本的角度来看, 选择 0.05 g/L 的吸附剂量。此外, 对图3-13a 的分析显示, 动态吸附速率超过静态吸附速率。具体来说, 对于 Cu(II)、MB 和 CR, 在最初的 20 小时内, 吸附率最高, 随后下降, 直到达到吸附平衡。对 Cu(II)、MB 和 CR 的最大吸附量分别为 228.24 mg/g、206 mg/g 和 290.13 mg/g。

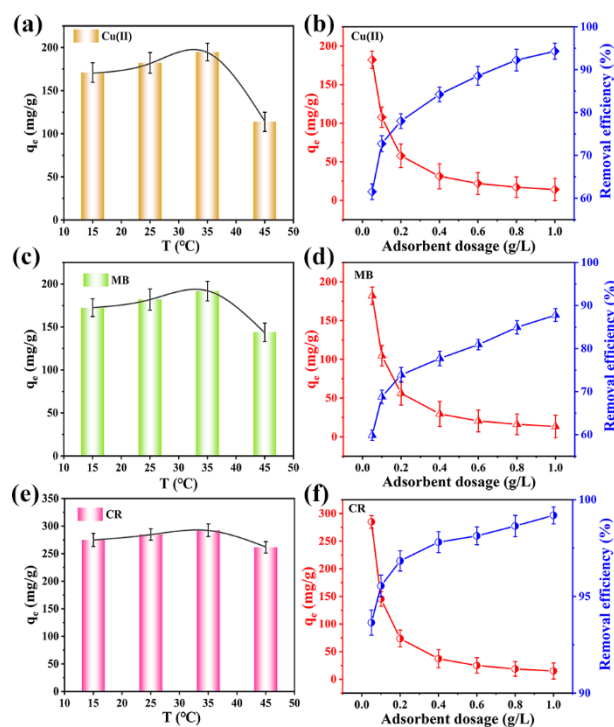


图 3-12 (a、c、e) 温度对复合凝胶吸附 Cu(II)、MB 和 CR 的吸附量; (b、d、f) 吸附剂用量对气凝胶吸附 Cu(II)、MB 和 CR 的影响

Figure 3-12 (a, c, e) The adsorption capacity of Cu(II), MB and CR by aerogel at temperature; (b, d, f) Effect of adsorbent dosage on adsorption of Cu(II), MB and CR by composite gel

复合凝胶的可重复使用性是评价其实际应用的重要指标。ATP/CCS/SA-PEI

复合凝胶的再生原理主要基于通过酸碱反应对污染物的吸附和解吸。如图 3-13b 所示, 在 4 次吸附-解吸循环后, 复合凝胶对 Cu(II) 的去除效率从 61.52% 略微降低至 47.1%, 对 MB 的去除效率从 59.86% 略微降低至 50.65%。对于 CR, 其几乎不从复合凝胶中解吸, 可能的原因是强酸强碱环境会破坏复合凝胶的氢键, 使其结构不稳定。因此, 与之前的大多数研究一致, 本研究中的复合凝胶对 Cu(II) 和 MB 具有更好的可重复使用性。

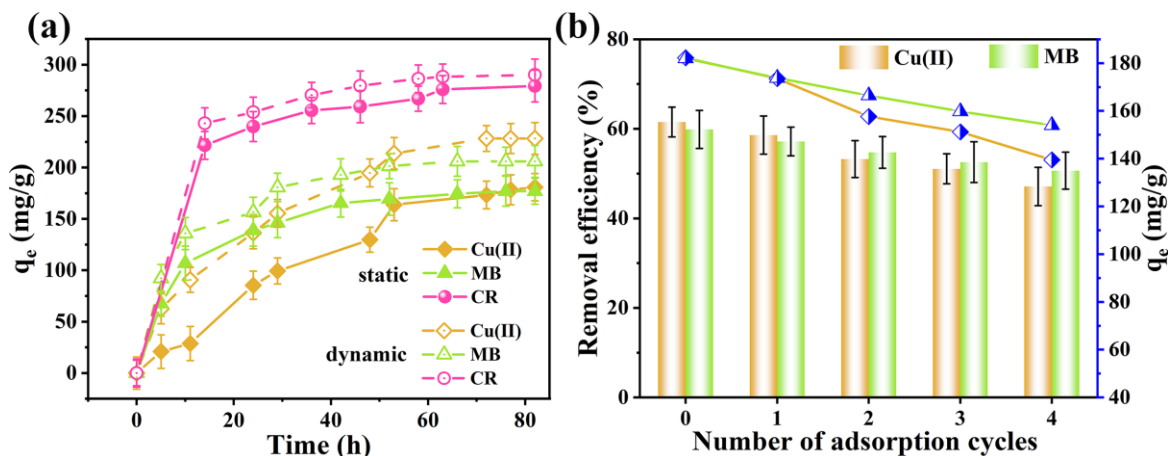


图 3-13 (a) ATP/CCS/SA-PEI 对 Cu(II)、MB 和 CR 的动态和静态吸附性能; (b)

ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶对 Cu(II) 和 MB 的可重用性

Figure 3-13 (a) The dynamic and static adsorption performance of ATP/CCS/SA-PEI on Cu(II)、MB and CR; (b) the reusability of ATP/CCS/SA-PEI composite gel for Cu(II) and MB

针对工业废水中含有大量无机离子的特点, 研究了不同的干扰离子对 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶吸附性能的影响。图 3-14a-c 描述了在干扰离子 (浓度为 0.01 mol/L) 存在下, 凝胶对 Cu(II)、MB 和 CR 的吸附结果。与空白对照组相比, 在 0.01 M 的 Na^+ 、 K^+ 和 Ca^{2+} 的干扰离子环境中, 凝胶对 Cu(II) 的吸附保留率分别为 91.71%、88.2% 和 83.32%, 对 MB 的吸附保留率分别为 95.22%、93.3% 和 85.71%, 在 0.01 M 的 Cl^- 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的干扰离子环境中, 凝胶对 CR 的吸附保留率分别为 92.07%、95.09% 和 89.12%, 干扰离子的存在基本上降低了对污染物的吸附效果, 但影响效果较小。此外, 多价离子 (例如, Ca^{2+} 、 CO_3^{2-}) 对复合凝胶的吸附能力影响强于一价离子 (如 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 HCO_3^-)。其原因可能是: 一方面, 多价离子更容易被气凝胶吸附, 由于复合凝胶表面电位降低, 导致复合凝胶与目标吸附物之间的静电吸引力减弱。另一方面, 一价离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Cl^-) 只能占据复合凝胶表面的一个离子相互作用位点, 而二价离子 (Ca^{2+} 、 CO_3^{2-}) 可以占据两个离子相互作用位点, 导致目标污染物的活性吸附位点较少。此外, 高

价离子可能有改变溶液 pH 值的趋势，导致条件不适合吸附。以上结果证实了静电引力在凝胶吸附机理中起着重要作用。

此外，由于实际废水中往往含有多种不同的染料，本文考察了 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶对其他阳离子染料（结晶紫（CV）、甲基橙（MO）和孔雀石绿（MG））和阴离子染料（酸性红73（AR73）和甲基红（MR））的吸附性能。从图 3-14d 可以看出，虽然随着染料分子尺寸的增加，对阳离子染料的吸附能力逐渐降低，但 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶对阳离子染料仍表现出较强的吸附能力。这是因为静电引力是阳离子染料吸附的主导因素，而且染料分子尺寸越小，越容易进入复合凝胶内部。但对于阴离子染料来说，随着染料分子结构的降低，对其吸附能力也降低，这可能是由于复合凝胶表面带有负电荷，对于较小分子量的阴离子染料，其负电荷密度可能更高，导致与复合凝胶表面的静电排斥作用增强，从而减少了吸附量。

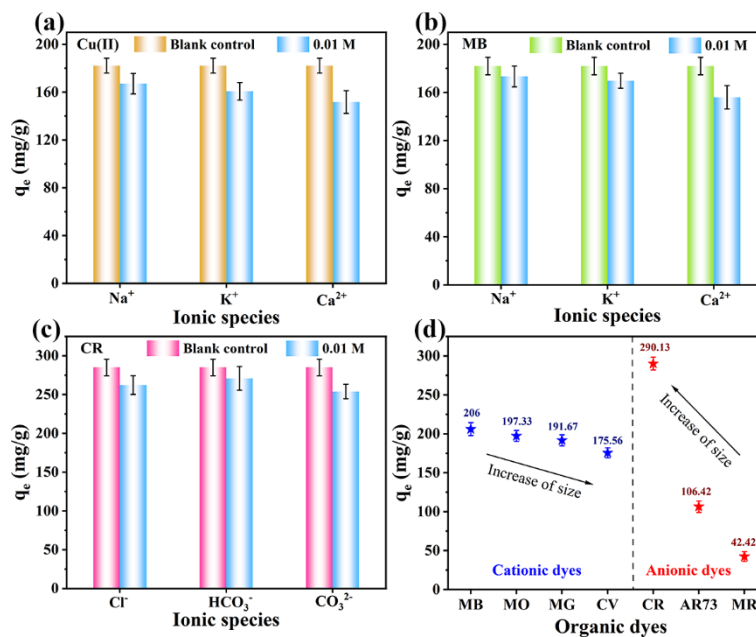


图 3-14 背景离子对 ATP/CCS/SA-PEI 吸附 (a) Cu(II)、(b) MB 和 (c) CR 的影响；
(d) ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶对多种有机染料（MB、MO、MG、CV、CR、AR73 和 MR）的吸附量

Figure 3-14 Effects of background ions on adsorption of (a) Cu(II), (b) MB and (c) CR by ATP/CCS/SA-PEI; (d) Adsorption capacity of ATP/CCS/SA-PEI composite gel for various organic dyes (MB, MO, MG, CV, CR, AR73 and MR)

3.3.9 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的吸附等温模型及吸附动力学分析

3.3.9.1 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶吸附 Cu(II) 的模型拟合

图 3-15a 显示了 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶对 Cu(II) 离子的吸附更符合 Langmuir 吸附等温模型，因为由 Langmuir 吸附等温模型得出的回归系数 R^2 (0.9906) 大于 0.99，而由 Freundlich 和 Dubinin-Radushkevitch 吸附等温模型得出的回归系数 R^2 分别为 0.9831 和 0.9024，其值均小于 0.99，Langmuir 的回归系数更靠近 1，这表明，凝胶对污染物的吸附主要受单一覆盖物控制，并且吸附位点的分布是均匀的。对吸附量与时间的关系进行吸附动力学拟合（图 3-15b），结果表明，其更接近准二阶动力学模型，其相关系数 R^2 比 0.99 大且拟合得到的 q_e 与实验值更接近。由上述结果表明，表明复合凝胶与 Cu(II) 之间的化学吸附（电子交换或电子共享）成为促进吸附的主要因素。

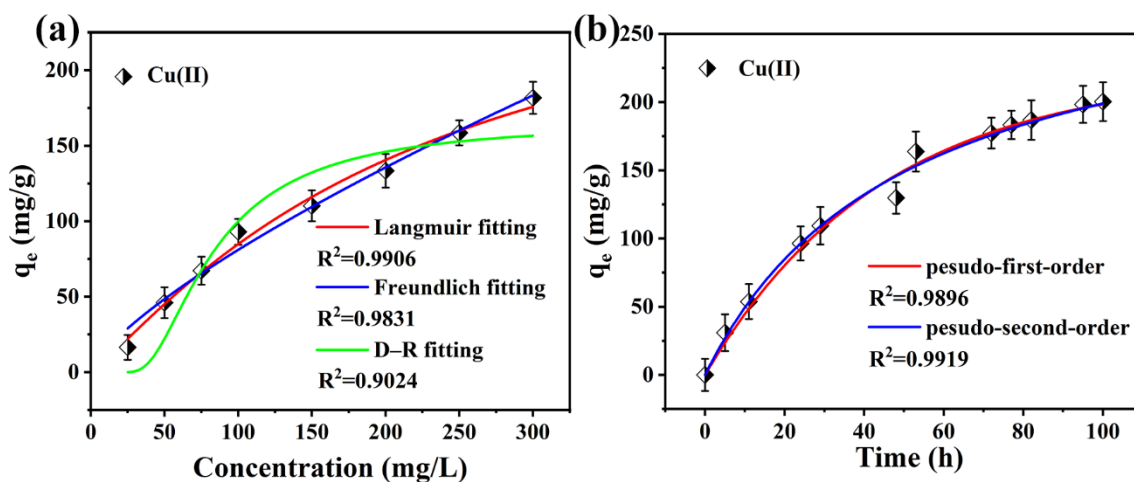


图 3-15 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶吸附 Cu(II) 离子的 (a) 吸附等温线和 (b) 吸附动力学曲线

Figure 3-15 (a) Adsorption isotherms and (b) adsorption kinetics curves of Cu(II) ions adsorbed on ATP/CCS/SA-PEI composite gel

3.3.9.2 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶吸附 MB 的模型拟合

图 3-16 显示了 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶对 MB 的吸附更符合 Langmuir 等温模型，Langmuir 吸附等温模型的 $R^2 = 0.9994$ 比 Freundlich 和 Dubinin-Radushkevitch 的 $R^2 = 0.9988$ 与 0.8861 更接近于 1。同时吸附更符合准一阶动力学模型，回归系数 R^2 (0.9819) 高于准二阶动力学模型的 R^2 (0.8225)，说明复合

凝胶对 MB 的吸附过程以物理吸附为主。这主要是由于复合凝胶与阳离子染料 MB 之间丰富的阴离子基团（羧基、羟基等）产生静电吸引。

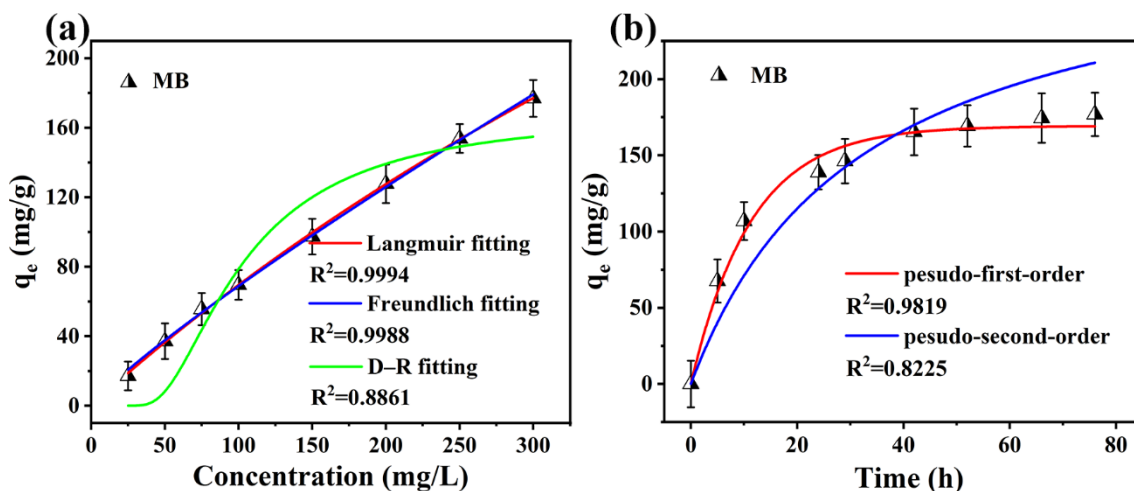


图 3-16 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶吸附 MB 的 (a) 吸附等温线和 (b) 吸附动力学曲线

Figure 3-16 (a) Adsorption isotherms and (b) adsorption kinetics curves of MB adsorbed on ATP/CCS/SA-PEI composite gel

3.3.9.3 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶吸附 CR 的模型拟合

图 3-17 显示了 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶对 CR 染料的吸附更符合 Langmuir 等温吸附模型和准二阶动力学曲线，因为 Langmuir 吸附等温模型（0.9981）和准二阶动力学模型（0.9927）中的 R^2 值更接近于 1，通过拟合得到的吸附量和实验测得的吸附量之间的差异较小，上述结果表明，ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶对 CR 的吸附机制以化学吸附为主。

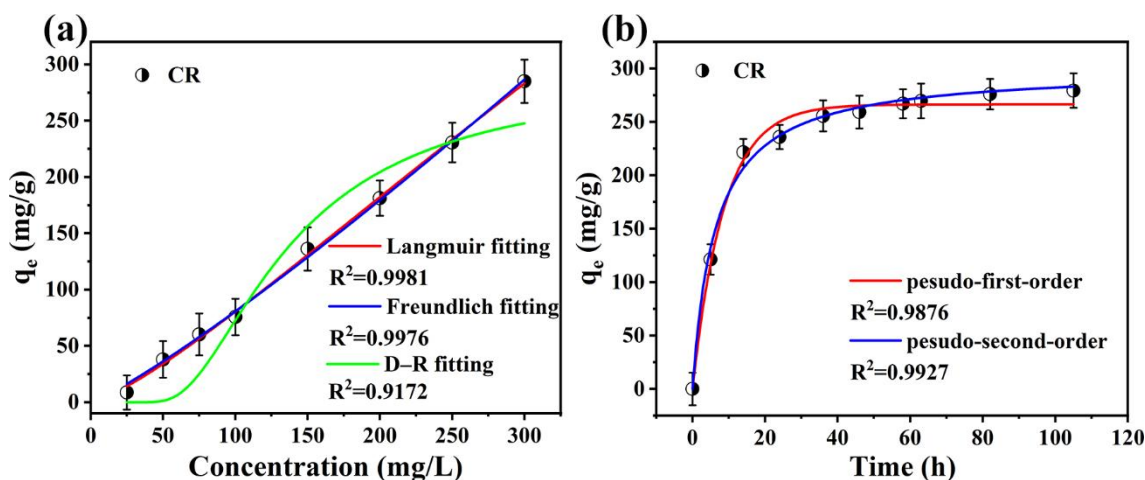


图 3-17 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶吸附 CR 的 (a) 吸附等温线和 (b) 吸附动力学曲线

Figure 3-17 (a) Adsorption isotherms and (b) adsorption kinetics curves of CR adsorbed on ATP/CCS/SA-PEI composite gel

3.3.10 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的吸附机理分析

为了进一步证实吸附机理, 还使用 XPS 来鉴定污染物与 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶的相互作用。从图 3-18a 可以看出, 在吸附 MB、CR 和 Cu(II) 之后分别观察到 S 2p (169.42 eV) 和 Cu 2p (936.24 eV) 处的新峰, 表明 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶对它们具有良好的吸附能力。从图 3-18c 可以看出, 吸附三种污染物后, C-O (284.78 eV)、C-N (283.58 eV)、C-C (282.98 eV) 和 C-O-C (286.58 eV) 峰发生了显著变化, 同时在图 3-18d N 谱图中可以发现出现了新的 N-Cu 络合峰, 验证了 Cu(II) 与 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶之间形成了配位作用, 同时可以看出, 吸附 CR 和 Cu(II) 后, 含氮官能团发生了显著变化, 证明氨基官能团在 CR 和 Cu(II) 的吸附中起着重要作用。

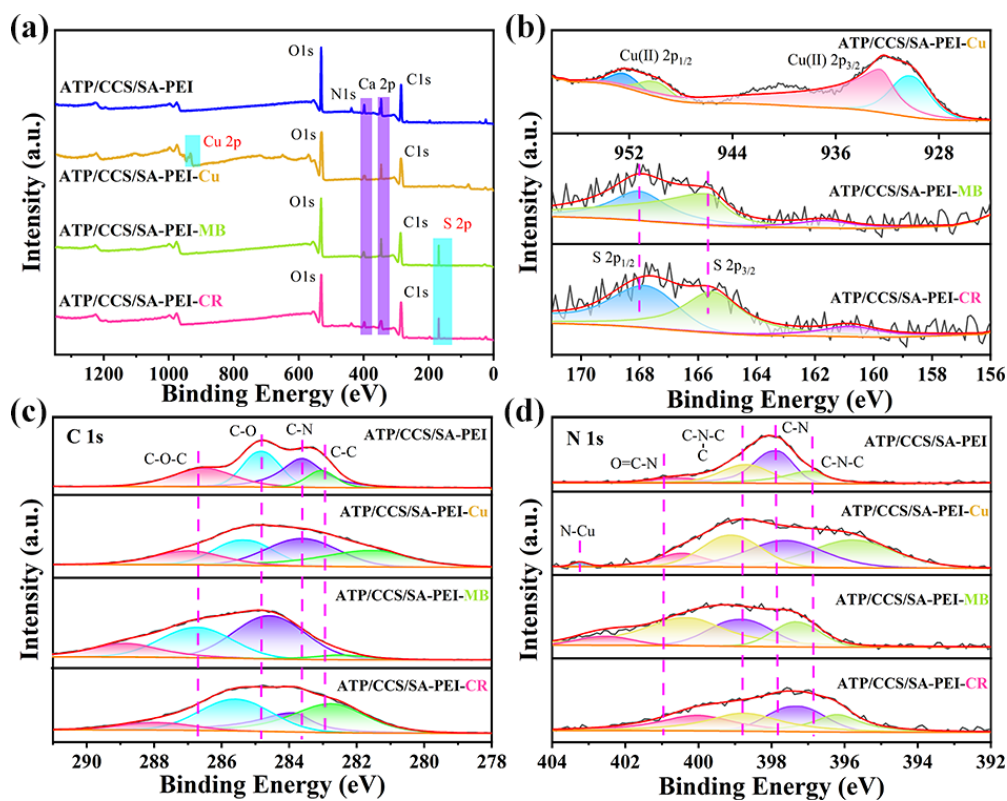


图 3-18 ATP/CCS/SA-PEI 吸附 Cu(II)、MB 和 CR 前和吸附后的 XPS 光谱; (a) 全谱 (b) Cu 2p、S 2p (c) C 1s (d) N 1s

Figure 3-18 XPS spectra before and after adsorption of Cu(II), MB and CR by ATP/CCS/SA-PEI; (a) Full spectrum, (b) Cu 2p, S 2p (c) C 1s (d) N 1s

利用 SEM-EDS 图谱分析了吸附剂在 Cu^{2+} 、MB 和 CR 的初始和后续吸附过程中形态和元素的变化。图 3-19 和 3-20 表明, ATP/CCS/SA-PEI 吸附剂对 Cu^{2+} 、MB 和 CR 的吸附并没有引起材料微观结构性能的改变, 从图 3-19c 中可以看出,

复合凝胶的元素组成描述了 C、N、O 和 Ca 的存在，重量百分比（原子百分比）分别为 39.59%（50.38%）、10.94%（11.06%）、40.62%（35.62%）和 8.85%（2.94%）；从图 3-19d 中可以看出，吸附 Cu^{2+} 后复合凝胶的元素组成描述了 C、N、O、Ca 和 Cu 的存在，重量百分比（原子百分比）分别为 35.61%（49.61%）、2.34%（2.79%）、38.88%（40.67%）、5.34%（2.23%）和 17.83%（4.70%）；从图 3-20c 中可以看出，吸附 MB 后复合凝胶的元素组成描述了 C、N、O、Ca 和 S 的存在，重量百分比（原子百分比）分别为 27.29%（37.28%）、4.33%（5.07%）、48.12%（49.35%）、5.65%（3.24%）和 14.61%（5.06%）。

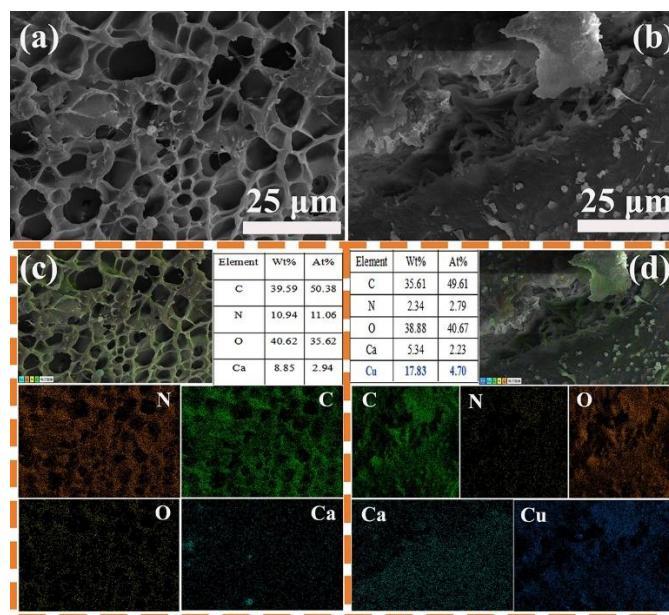


图 3-19 ATP/CCS/SA-PEI 吸附 (a) 前和 (b) $\text{Cu}(\text{II})$ 后的 SEM；吸附 (c) 前和 (d) $\text{Cu}(\text{II})$ 后 ATP/CCS/SA-PEI 的 SEM-EDS 元素映射图

Figure 3-19 SEM before (a) and after (b) $\text{Cu}(\text{II})$ adsorption by ATP/CCS/SA-PEI; SEM-EDS element mapping of ATP/CCS/SA-PEI before (c) and after (d) $\text{Cu}(\text{II})$ adsorption

从图 3-20d 中可以看出，吸附 CR 后复合凝胶的元素组成描述了 C、N、O、Ca 和 S 的存在，重量百分比（原子百分比）分别为 25.91%（34.19%）、2.55%（2.88%）、58.46%（57.79%）、1.86%（1.12%）和 11.16%（4.02%）。同时，表 3-5 显示了 ATP/CCS/SA-PEI 吸附后表面化学成分的变化，包括 C、N、O、Ca、Cu 和 S 等元素。Cu 的重量百分比为 17.83%，S 的重量百分比分别为 14.61% 和 11.16%。这些发现说明了复合凝胶对 Cu^{2+} 、MB 和 CR 的有效吸附，并在其表面呈现均匀分布。此外，复合凝胶表现出大量的氮和氧元素，表明其表面存在丰富的氨基和羟基官能团活性位点。这些官能团被发现与铜离子形成化学配合物。此外，在表 3-5 中还表征了吸附前后复合凝胶中元素 Ca 含量的变化。可以看出，元

素 Ca 含量在加入吸附的三种污染物后降低，特别是 Cu(II)。可能的原因是部分 Ca^{2+} 在吸附过程中被浸出，间接佐证了阳离子污染物（MB 或 Cu(II)）与 Ca^{2+} 之间也发生了阳离子交换。

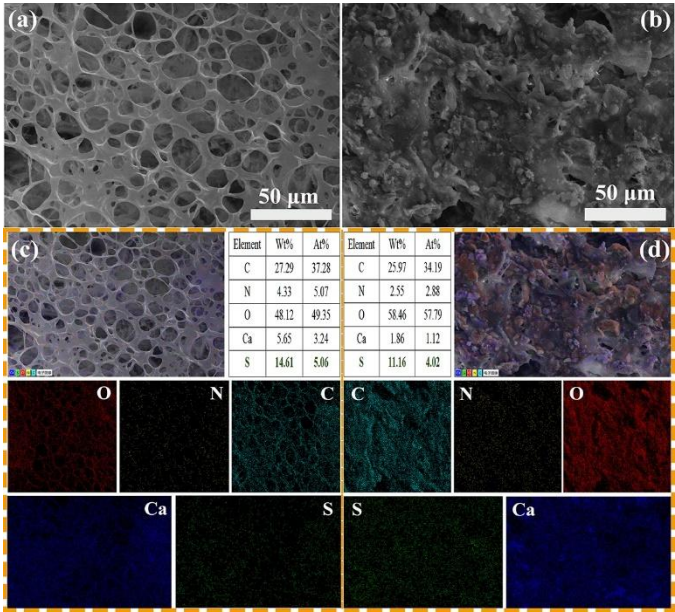


图 3-20 ATP/CCS/SA-PEI 吸附 (a) MB 和 (b) CR 的 SEM；吸附 (c) MB 和 (d) CR 的 SEM-EDS 元素映射图

Figure 3-20 ATP/CCS/SA-PEI adsorption of (a) MB and (b) CR by SEM; SEM-EDS element mapping for adsorption of (c) MB and (d) CR

表 3-5 ATP/CCS/SA-PEI 吸附 Cu(II)、MB 和 CR 前后的元素含量分析

Table 3-5 Elemental content analysis of Cu(II), MB and CR before and after adsorption by ATP/CCS/SA-PEI

样品	C(wt%)	N(wt%)	O(wt%)	Ca(wt%)	Cu(wt%)	S(wt%)
ATP/CCS/SA-PEI	39.59	10.94	40.62	8.85	/	/
Adsorption Cu(II)	35.61	2.34	38.88	5.34	17.83	/
Adsorption MB	27.29	4.33	48.12	5.65	/	14.61
Adsorption CR	25.97	2.55	58.46	1.86	/	11.16

为了探究复合凝胶 ATP/CCS/SA-PEI 吸附重金属离子和染料污染物的吸附机理，因此对吸附前后的气凝胶进行 Zeta 电位测试，由图 3-21a，我们可以发现吸附 Cu(II) 离子前其 Zeta 电位为 -15.68 mV，吸附后的 Zeta 电位为 -26.38 mV，随着吸附铜离子的量的增加，其 Zeta 电位逐渐变小，这可归因于复合凝胶与 Cu(II) 发生了静电吸引作用。在 1 ~ 6 的 pH 范围内测定了 ATP/CCS/SA-PEI 样品的 Zeta 电位，在此范围内，分散体是稳定的。所有样品在所有 pH 水平下都带负电荷(图 3-21b)。这一结果很重要，因为基于电荷吸引和络合作用的吸附机制要求材料带负

电，以确保与带正电的 Cu 离子有效相互作用。同样由图 3-21c、e，可以发现吸附 MB 和 CR 染料前其 Zeta 电位为 -15.68 mV，吸附后的 Zeta 电位分别为 -29.95 和 -28.62 mV，在不同 pH 范围内的 Zeta 电位也都带负电荷，符合所需规律。

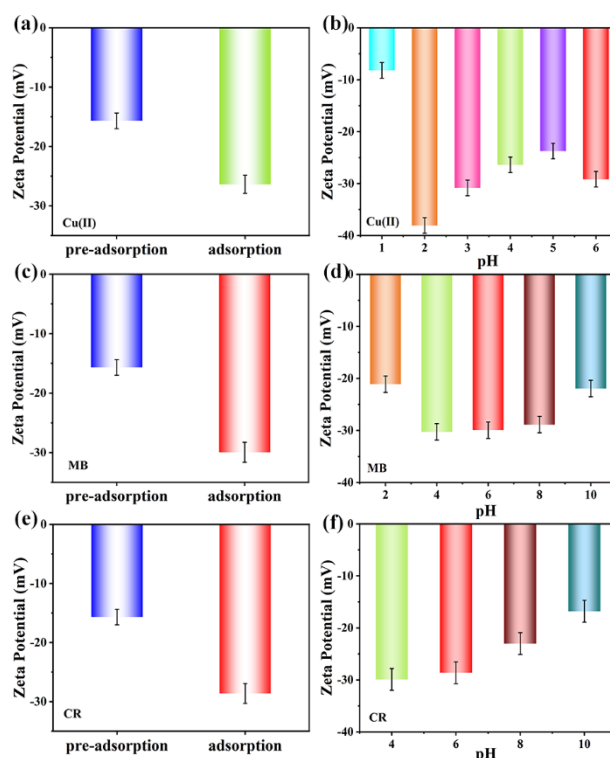


图 3-21 ATP/CCS/SA-PEI 吸附 (a) Cu(II)、(c) MB 和 (e) CR 前后的 zeta 电位；

ATP/CCS/SA-PEI 在不同 pH 下吸附 (b) Cu(II)、(d) MB 和 (f) CR 的 zeta 电位

Figure 3-21 Zeta potential before and after adsorption of (a) Cu(II), (c) MB and (e) CR by ATP/CCS/SA-PEI; Zeta potentials of ATP/CCS/SA-PEI adsorbing (b) Cu(II), (d) MB and (f) CR at different pH values

根据 FT-IR、XPS、EDS 和 Zeta 电位等测试分析，ATP/CCS/SA-PEI 对 Cu(II)、MB 和 CR 的相关吸附机理如图 3-22 所示。复合凝胶表面带负电荷的 (-OH, -COOH) 可以与 Cu(II) 和 MB 阳离子污染物上带正电荷的 (Cu^{2+} , $=\text{N}^{+}$ -) 发生静电相互作用；带正电荷的 (-NH₂) 可以与 CR 阴离子污染物上带负电荷的 ($-\text{SO}_3^-$ Na⁺) 发生静电吸引作用。复合凝胶 (-OH, -COOH) 中的氧原子可以与 MB 中的氢原子形成氢键；-NH₂ 的氢原子与 CR 中的氧原子 (-SO₃H) 之间形成氢键，形成稳定的吸附层。复合凝胶上的 (Ca^{2+}) 可以和 Cu^{2+} 和 MB 进行阳离子交换。复合凝胶上的 (-NH₂, -COOH) 中的氮原子和氧原子都具有孤对电子，可以作为配位原子与铜离子形成配位键，从而形成络合物。

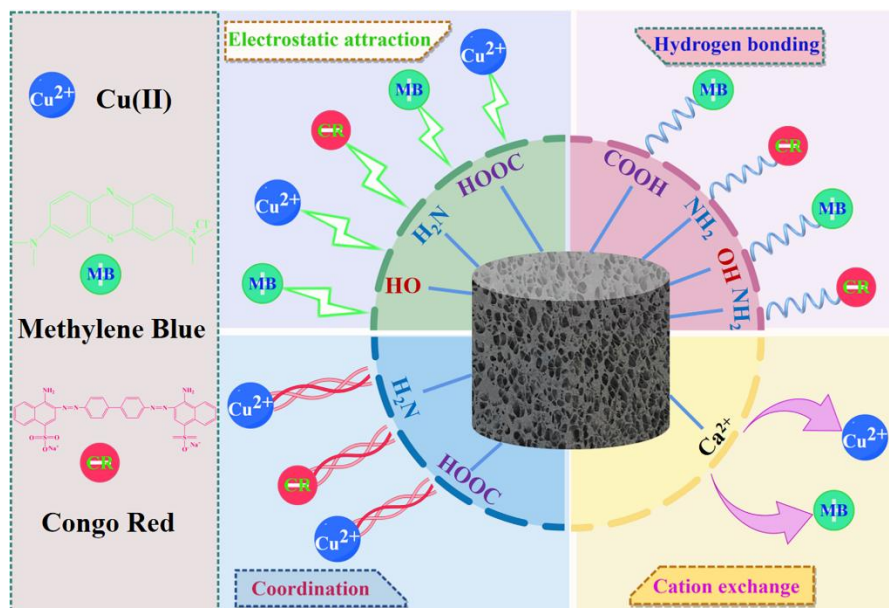


图 3-22 ATP/CCS/SA-PEI 对 Cu(II)、MB 和 CR 的吸附机理图

Figure 3-22 The adsorption mechanisms for Cu(II), MB, and CR by ATP/CCS/SA-PEI

3.4 本章小结

本工作所制备的 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶具有层状结构和孔结构，在水溶液中具有优异的稳定性。该材料具有丰富的 $-OH$ 、 $-COOH$ 和 $-NH_2$ 等吸附基团，同时其具有较大的比表面积，为 $9.85 \text{ m}^2/\text{g}$ 。压缩性能测试表明，复合凝胶的力学性能优异，其压缩强度最大为 4.32 MPa 。

吸附剂用量、溶液 pH 值、污染物初始浓度和干扰离子对吸附能力有很大影响。在优化条件下，ATP/CCS/SA-PEI 对 Cu(II)、MB 和 CR 的理论最大吸附容量分别为 228.24 mg/g 、 206 mg/g 和 290.13 mg/g ，优于大多数生物吸附剂。此外，该气凝胶在 4 次吸附-脱附循环后仍表现出良好的吸附性能，适合在复杂废水中的实际应用。吸附等温模型的拟合结果皆符合 Langmuir 等温模型，证明气凝胶对污染物的吸附主要受单一覆盖物控制，同时吸附动力学模型的拟合结果表明气凝胶对 MB 的吸附更符合准一阶动力学模型，说明气凝胶对 MB 的吸附过程以物理吸附为主；对于 Cu(II) 和 CR 的吸附更符合准二阶动力学模型，说明气凝胶对 Cu(II) 和 CR 吸附过程以化学吸附为主。

通过 FT-IR、Zeta、EDS 和 XPS 分析表明，气凝胶对 CR 的吸附机理主要为静电吸引和氢键作用，对 MB 的吸附机理主要为静电吸引、阳离子交换和氢键作

用，而对 Cu(II) 的吸附机理主要为静电吸引、配位和阳离子交换作用。总体而言，ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶是去除废水中重金属离子和染料污染物的很好的潜在候选人。

第 4 章 总结与展望

本研究以 SA 为主体材料, PEI 为化学改性材料, 粘土材料和壳聚糖基材料为添加物, 采用离子交联法和冷冻干燥法结合制备出 DE/CS-PEI@SA 和 ATP/CCS/SA-PEI 两种海藻酸钠基复合凝胶材料。通过 SEM、XRD、DSC、TG-DTG、BET 和 FT-IR 表征了凝胶材料的结构, 主要考察了 SA 用量、ATP 用量和 PEI 用量对力学性能和吸附性能的影响。研究的主要结论如下:

(1) 以 SA 为主体材料, PEI 为改性材料, DE 和 CS 为添加组分, 采用离子交联法和冷冻干燥法结合成功制备出 DE/CS-PEI@SA 复合凝胶。结果表明, 复合凝胶表现出较好的热稳定性能。当 SA 用量为 1.00 g, PEI 用量为 0.75 g 时, 凝胶对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附效果最好, 当初始 Cu(II) 和 Pb(II) 的离子浓度为 300 mg/L, 吸附剂使用量为 0.05 g, 溶液最佳 pH 分别为 6 和 4, 温度为 35 °C 时, 吸附剂对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附量最高为 174.39 和 295.04 mg/g。Cu(II) 的二次吸附保留率为 77.49%, Pb(II) 的保留率为 82.5%, 表明复合凝胶 DE/CS-PEI@SA 具有良好的稳定性和可重用性。溶胀性能表明, 当 PEI 用量为 0.75 g 时, 其保水性能最好。通过引入其他影响离子来测试凝胶对 Cu(II) 和 Pb(II) 的吸附效果, 结果表明凝胶表现出较好的环境适应性, 对目标离子仍然表现出较好的吸附性能。通过分析吸附前后凝胶材料的结构、XPS 测试、EDS 测试和 Zeta 电位测试结果, 可以发现 DE/CS-PEI@SA 凝胶吸附 Cu(II) 和 Pb(II) 的机理为: 氢键相互作用、静电相互作用、离子交换和配位络合。

(2) 以 SA 为主体材料, PEI 为改性材料, CCS 为修饰材料, 引入 ATP 粘土材料提高其力学性能和吸附性能, 采用离子交联法和冷冻干燥法结合成功制备出 ATP/CCS/SA-PEI 复合凝胶。结果表明, 复合凝胶表现出较好的热稳定性能, 同时展现出较多的孔洞。当 ATP 的含量为 5 wt% 时, 凝胶材料的压缩强度最大, 为 4.32 MPa, 展示了其出色的力学性能。当 ATP 的含量为 5 wt%, PEI 的含量为 7.5 wt% 时, 凝胶对 Cu(II)、MB 和 CR 的吸附效果最好, 当初始 Cu(II)、MB 和 CR 污染物的溶液浓度为 300 mg/L, 吸附剂使用量为 0.05 g, 溶液最佳 pH 分别为 4、6 和 6, 温度为 35 °C 时, 吸附剂对 Cu(II)、MB 和 CR 的吸附量最高为 228.24 mg/g、206 mg/g 和 290.13 mg/g。此外, 复合凝胶在 4 次吸附-脱附循环后仍表现

出良好的 MB 和 Cu(II) 吸附性能, MB 和 Cu(II) 的去除率分别为 53% 和 48%, 适合在复杂废水中的实际应用。水吸附性能表明, 当 PEI 的含量为 7.5 wt% 时, 其保水性能最好。通过引入其他影响离子来测试凝胶对 Cu(II)、MB 和 CR 的吸附效果, 结果表明凝胶表现出较好的环境适应性, 对目标污染物仍然表现出较好的吸附性能。通过分析吸附前后凝胶材料的结构、XPS 测试、EDS 测试和 Zeta 电位测试结果, 可以发现 ATP/CCS/SA-PEI 凝胶对 Cu(II) 的吸附机理主要为静电吸引、配位和阳离子交换作用, 对 MB 的吸附机理主要为静电吸引、阳离子交换和氢键作用, 对 CR 的吸附机理主要为静电吸引和氢键作用。

本研究基于天然生物质材料 SA 为基体, 通过添加其他填料(生物质多糖, 粘土材料), 使用简便的方法制备出复合凝胶, 在废水中重金属离子和染料污染物的去除方面具有优异的应用前景, 但仍存在着一些问题, 需要我们进一步改进和完善。首先我们探究了在不同 pH 下复合凝胶对于这些污染物的吸附效果, 可以发现最佳 pH 都是在偏中性的条件下, 但实际应用中, 很多都是在强酸强碱的条件下, 因此后续的研究可以尝试改变交联方式或者添加其他物质进行化学改性来改善这一问题; 其次重金属离子有很多(如 Cu(II)、Pb(II)、Cr(VI)、Ni(II)等), 染料污染物也有很多(如亚甲基蓝、刚果红、结晶紫、孔雀石绿等), 我们所制备的复合凝胶对单一或者某几种的污染物吸附效果较好, 但对其他的效果不是很理想, 因此后续可以尝试添加其他修饰材料对凝胶进行改性, 从而提高其对较多污染物的吸附效果。

参考文献

- [1] Srivastava G, Aboudi K, Tyagi V K, etc. Role of intracellular storage polymers in simultaneous biological nutrient removal and resources recovery[J]. *Journal of Environmental Management*, 2025, 373: 123720.
- [2] Babu Ponnusami A, Sinha S, Ashokan H, etc. Advanced oxidation process (AOP) combined biological process for wastewater treatment: A review on advancements, feasibility and practicability of combined techniques[J]. *Environmental Research*, 2023, 237: 116944.
- [3] Sonune A, Ghatge R. Developments in wastewater treatment methods[J]. *Desalination*, 2004, 167: 55-63.
- [4] Crini G, Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2018, 17(1): 145-155.
- [5] Haripriyan U, Gopinath K P, Arun J, etc. Bioremediation of organic pollutants: a mini review on current and critical strategies for wastewater treatment[J]. *Archives of Microbiology*, 2022, 204(5): 286.
- [6] Awad A M, Shaikh S M R, Jalab R, etc. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 228: 115719.
- [7] Pisharody L, Gopinath A, Malhotra M, etc. Occurrence of organic micropollutants in municipal landfill leachate and its effective treatment by advanced oxidation processes[J]. *Chemosphere*, 2022, 287: 132216.
- [8] Zhao P, Yu S, Zhang Y S, etc. Ni transformation and hydrochar properties during hydrothermal carbonization of cellulose[J]. *Fuel*, 2025, 382: 133772.
- [9] Xia J, Gao H, Pan S, etc. Light-Augmented Multi-ion Interaction in MXene Membrane for Simultaneous Water Treatment and Osmotic Power Generation[J]. *ACS Nano*, 2023, 17(24): 25269-25278.
- [10] Chang H, Lu Y, Sun Y. Simultaneous Prediction, Determination, and Extraction of Four Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Environment Using a UCON–NaH₂PO₄ Aqueous Two-Phase Extraction System Combined with High-Performance Liquid Chromatography-Ultraviolet Detection[J]. *Molecules*, 2022, 27(19): 6465.
- [11] Ali I, Asim M, Khan T A. Low cost adsorbents for the removal of organic

- pollutants from wastewater[J]. *Journal of Environmental Management*, 2012, 113: 170-183.
- [12] Tang K, Zheng H, Du P, etc. Simultaneous Fractionation, Desalination, and Dye Removal of Dye/Salt Mixtures by Carbon Cloth-Modified Flow-electrode Capacitive Deionization[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 8885-8896.
- [13] Huang L, Huang S, Venna S R, etc. Rightsizing Nanochannels in Reduced Graphene Oxide Membranes by Solvating for Dye Desalination[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(21): 12649-12655.
- [14] Ullah F, Ul Haq Khan Z, Sabahat S, etc. Synergistic degradation of toxic azo dyes using Mn-CuO@Biochar: An efficient adsorptive and photocatalytic approach for wastewater treatment[J]. *Chemical Engineering Science*, 2025, 302: 120844.
- [15] Al-Tohamy R, Ali S S, Li F, etc. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2022, 231: 113160.
- [16] Grimm J B, Tkachuk A N, Patel R, etc. Optimized Red-Absorbing Dyes for Imaging and Sensing[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(42): 23000-23013.
- [17] Sun Z, Lu Y, Zhu L, etc. Simultaneous separation, concentration and determination of trace fluoroquinolone antibiotics in environmental samples using a polymer aqueous two-phase system coupled with HPLC[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2019, 94(9): 2917-2927.
- [18] Abidli A, Huang Y F, Rejeb Z B, etc. Sustainable and efficient technologies for removal and recovery of toxic and valuable metals from wastewater: Recent progress, challenges, and future perspectives[J]. *Chemosphere*, 2022, 292: 133102.
- [19] Saravanan P, Saravanan V, Rajeshkannan R, etc. Comprehensive review on toxic heavy metals in the aquatic system: sources, identification, treatment strategies, and health risk assessment[J]. *Environmental Research*, 2024, 258: 119440.
- [20] Singh A, Shah S S, Sharma C, etc. An approach towards different techniques for detection of heavy metal ions and their removal from waste water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(3): 113032.
- [21] Saini K, Singh J, Malik S, etc. Metal-Organic Frameworks: A promising solution

- p for efficient removal of heavy metal ions and organic pollutants from industrial wastewater[J].
- Journal of Molecular Liquids*
- , 2024, 399: 124365.
- [22] Dhokpande S R, Deshmukh S M, Khandekar A, etc. A review outlook on methods for removal of heavy metal ions from wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 350: 127868.
- [23] Hasanpour M, Hatami M. Application of three dimensional porous aerogels as adsorbent for removal of heavy metal ions from water/wastewater: A review study[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 284: 102247.
- [24] Cao Y, Qian X, Zhang Y, etc. Decomplexation of EDTA-chelated copper and removal of copper ions by non-thermal plasma oxidation/alkaline precipitation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 487-496.
- [25] Guo Y, Feng H, Zhang L, etc. Insights into the Mechanism of Selective Removal of Heavy Metal Ions by the Pulsed/Direct Current Electrochemical Method[J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(12): 5589-5597.
- [26] Kadkhodayan H, Alizadeh T. Highly efficient photocatalytic degradation of hazardous organic and inorganic contaminants by heterogeneous nZVI-doped $\text{Al}_2\text{ZnTiO}_6$ double perovskite/g- C_3N_4 photocatalyst under visible light irradiation[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 960: 170772.
- [27] Rostami M S, Khodaei M M. Recent advances in chitosan-based nanocomposites for adsorption and removal of heavy metal ions[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 270: 132386.
- [28] İlyasoglu G, Kose-Mutlu B, Mutlu-Salmanli O, etc. Removal of organic micropollutans by adsorptive membrane[J]. *Chemosphere*, 2022, 302: 134775.
- [29] Pani T, Das A, Osborne J W. Bioremoval of zinc and manganese by bacterial biofilm: A bioreactor-based approach[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2017, 175: 211-218.
- [30] Zhu Y, Fan W, Zhou T, etc. Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 678: 253-266.
- [31] Li H, Zhang H, Long J, etc. Combined Fenton process and sulfide precipitation for removal of heavy metals from industrial wastewater: Bench and pilot scale studies focusing on in-depth thallium removal[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2019, 13(4): 49.
- [32] Wang W, Hua Y, Li S, etc. Removal of Pb(II) and Zn(II) using lime and nanoscale

- zero-valent iron (nZVI): A comparative study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 79-88.
- [33] Peligro F R, Pavlovic I, Rojas R, etc. Removal of heavy metals from simulated wastewater by in situ formation of layered double hydroxides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 306: 1035-1040.
- [34] Zhao S, Meng Z, Fan X, etc. Removal of heavy metals from soil by vermiculite supported layered double hydroxides with three-dimensional hierarchical structure[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124554.
- [35] Lamy-Mendes A, Silva R F, Durães L. Advances in carbon nanostructure–silica aerogel composites: a review[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(4): 1340-1369.
- [36] Hou C-H, Huang C-Y. A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization[J]. *Desalination*, 2013, 314: 124-129.
- [37] Liu Y, Zhou L, Xie Y, etc. Enhancing U(VI) removal by using biomass-derived hierarchical porous carbon/ α - MnO_2 nano fiber composites as high hybrid capacitance electrodes for capacitive deionization[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 182: 948-959.
- [38] Hamlaoui Y, Pedraza F, Remazeilles C, etc. Cathodic electrodeposition of cerium-based oxides on carbon steel from concentrated cerium nitrate solutions[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2009, 113(2-3): 650-657.
- [39] González M A, Trócoli R, Pavlovic I, etc. Capturing Cd(II) and Pb(II) from contaminated water sources by electro-deposition on hydrotalcite-like compounds[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(3): 1838-1845.
- [40] Liu C, Wu T, Hsu P-C, etc. Direct/Alternating Current Electrochemical Method for Removing and Recovering Heavy Metal from Water Using Graphene Oxide Electrode[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(6): 6431-6437.
- [41] Liu C, He X, Xu Q, etc. A general way to realize the bi-directional promotion effects on the photocatalytic removal of heavy metals and organic pollutants in real water by a novel S-scheme heterojunction: Experimental investigations, QSAR and DFT calculations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 445: 130551.
- [42] Chen F, Yu C, Wei L, etc. Fabrication and characterization of $\text{ZnTiO}_3/\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8/\text{ZnO}$ ternary photocatalyst for synergetic removal of aqueous

- organic pollutants and Cr(VI) ions[J]. Science of The Total Environment, 2020, 706: 136026.
- [43] Ding Y, Wu J, Wang J, etc. Superhydrophilic carbonaceous-silver nanofibrous membrane for complex oil/water separation and removal of heavy metal ions, organic dyes and bacteria[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 614: 118491.
- [44] Wang C, Wang F, Zhang H, etc. Multifunctional polyaniline modified calcium alginate aerogel membrane with antibacterial, oil-water separation, dye and heavy metal ions removal properties for complex water purification[J]. Science of The Total Environment, 2024, 927: 172058.
- [45] Saranya K, Sundaramanickam A, Shekhar S, etc. Biosorption of multi-heavy metals by coral associated phosphate solubilising bacteria Cronobacter muytjensii KSCAS2[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 222: 396-401.
- [46] Yuan W, Cheng J, Huang H, etc. Optimization of cadmium biosorption by Shewanella putrefaciens using a Box-Behnken design[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2019, 175: 138-147.
- [47] Mehta J, Dhaka R K, Dilbaghi N, etc. Recent advancements in adsorptive removal of organophosphate pesticides from aqueous phase using nanomaterials[J]. Journal of Nanostructure in Chemistry, 2022, 14(1): 53-70.
- [48] Yu D, Morisada S, Kawakita H, etc. Selective Cesium Adsorptive Removal on Using Crosslinked Tea Leaves[J]. Processes, 2019, 7(7) : 412.
- [49] Chen B, Zhao H, Chen S, etc. A magnetically recyclable chitosan composite adsorbent functionalized with EDTA for simultaneous capture of anionic dye and heavy metals in complex wastewater[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 356: 69-80.
- [50] Han S, Xie H, Hu J, etc. Preparation of modified reed carbon composite hydrogels for trapping Cu^{2+} , Ni^{2+} and methylene blue in aqueous solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 628: 878-890.
- [51] Zhang Y, Zhang L, Wang N, etc. Citric acid modified β -cyclodextrin for the synthesis of water-stable and recoverable CD-MOF with enhanced adsorption sites: Efficient removal of Congo red and copper ions from wastewater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(6): 111413.
- [52] Rashid R, Shafiq I, Akhter P, etc. A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(8): 9050-9066.

- [53] Wu J, Li H, Zhang N, etc. Micelle-Containing Hydrogels and Their Applications in Biomedical Research[J]. Gels, 2024, 10(7): 471.
- [54] Demirci G V, Baig M T, Kayan A. UiO-66 MOF/Zr-di-terephthalate/cellulose hybrid composite synthesized via sol-gel approach for the efficient removal of methylene blue dye[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 283: 137950.
- [55] Wang W, Hu J, Zhang R, etc. A pH-responsive carboxymethyl cellulose/chitosan hydrogel for adsorption and desorption of anionic and cationic dyes[J]. Cellulose, 2020, 28(2): 897-909.
- [56] Gao B, Yu H, Wen J, etc. Super-adsorbent poly(acrylic acid)/laponite hydrogel with ultrahigh mechanical property for adsorption of methylene blue[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(6): 106346.
- [57] Hong Y, Lin Z, Yang Y, etc. Biocompatible Conductive Hydrogels: Applications in the Field of Biomedicine[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(9): 4578.
- [58] Zhang W, Zhang H, Kim H, etc. Ways forward with conductive hydrogels: Classifications, properties, and applications in flexible electronic and energy gadgets[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2025, 163: 100923.
- [59] Liu H, Zhao Y, Zhou Y, etc. Removal of gaseous elemental mercury by modified diatomite[J]. Science of The Total Environment, 2019, 652: 651-659.
- [60] Gu X, Ling Y. Research progress of aerogel materials in the field of construction[J]. Alexandria Engineering Journal, 2024, 91: 620-631.
- [61] Tu J-L, Lai Y-R, Lin C-Y, etc. Applications of three-dimensional whey protein amyloid fibril-based hybrid aerogels in oil/water separation and emulsion separation[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 283: 137680.
- [62] Ge J C, Choi N J. Performance of electrospun nanofibrous membranes for trapping of BTX aromatic hydrocarbons and heavy metal ions: Mechanisms, isotherms and kinetics[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 217: 388-397.
- [63] Song W, Zhang Y, Tran C H, etc. Porous organic polymers with defined morphologies: Synthesis, assembly, and emerging applications[J]. Progress in Polymer Science, 2023, 142: 101691.
- [64] Hua Y, Xu D, Liu Z, etc. Effective adsorption and removal of malachite green and Pb^{2+} from aqueous samples and fruit juices by pollen-inspired magnetic

- p>hydroxyapatite nanoparticles/hydrogel beads[J].
- Journal of Cleaner Production*
- , 2023, 411: 137223.
- [65] Zhao G, Zhao H, Shi L, etc. A highly efficient adsorbent constructed by the in situ assembly of Zeolitic imidazole framework-67 on 3D aramid nanofiber aerogel scaffold[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 119054.
- [66] Meetam P, Phonlakan K, Nijpanich S, etc. Chitosan-grafted hydrogels for heavy metal ion adsorption and catalytic reduction of nitroaromatic pollutants and dyes[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 255: 128261.
- [67] Li D, Tian X, Wang Z, etc. Multifunctional adsorbent based on metal-organic framework modified bacterial cellulose/chitosan composite aerogel for high efficient removal of heavy metal ion and organic pollutant[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123127.
- [68] Adamiak K, Sionkowska A. State of Innovation in Alginate-Based Materials[J]. *Marine Drugs*, 2023, 21(6): 353.
- [69] Radoor S, Karayil J, Jayakumar A, etc. Recent advances in cellulose- and alginate-based hydrogels for water and wastewater treatment: A review[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2024, 323: 121339.
- [70] Zhang L, Shen B, Zheng C, etc. Chitosan/oxidized sodium alginate/ Ca^{2+} hydrogels: Synthesis, characterization and adsorption properties[J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, 156: 110368.
- [71] Liu Z, Zhao J, Wang A, etc. Adsorption behavior and mechanism of Cu(II) by sodium alginate/carboxymethylcellulose/magnesium hydroxide (SC-MH) hydrogel[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 277: 134046.
- [72] Tan B, Thomas N L. A review of the water barrier properties of polymer/clay and polymer/graphene nanocomposites[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 514: 595-612.
- [73] Liu H, Zhao Y, Zhou Y, etc. Removal of gaseous elemental mercury by modified diatomite[J]. *Science of The Total Environment*, 2019, 652: 651-659.
- [74] Sriram G, Kigga M, Uthappa U T, etc. Naturally available diatomite and their surface modification for the removal of hazardous dye and metal ions: A review[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 282: 102198.
- [75] Tong D, Fang K, Yang H, etc. Efficient removal of copper ions using a hydrogel bead triggered by the cationic hectorite clay and anionic sodium alginate[J].

- Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(16): 16482-16492.
- [76] Wang Y, Feng Y, Jiang J, etc. Designing of Recyclable Attapulgite for Wastewater Treatments: A Review[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 7(2): 1855-1869.
- [77] Wang Y, Feng Y, Zhang X-F, etc. Alginate-based attapulgite foams as efficient and recyclable adsorbents for the removal of heavy metals[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 514: 190-198.
- [78] Nie D, Ma R, Zhang Y, etc. Efficient removal of Cr(VI) from wastewater by composite adsorptive membrane modified with polyethyleneimine (PEI)[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 346: 127410.
- [79] Guo J, Zhou S, Ma X, etc. Regenerated cellulose/polyethyleneimine composite aerogel for efficient and selective adsorption of anionic dyes[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125480.
- [80] Chen Z, Wang Y-F, Zeng J, etc. Chitosan/polyethyleneimine magnetic hydrogels for adsorption of heavy metal ions[J]. Iranian Polymer Journal, 2022, 31(10): 1273-1282.
- [81] Wang W, Xue C, Mao X. Chitosan: Structural modification, biological activity and application[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 164: 4532-4546.
- [82] Boamah P O, Huang Y, Hua M, etc. Sorption of heavy metal ions onto carboxylate chitosan derivatives—A mini-review[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2015, 116: 113-120.
- [83] Wang J, Yuan Y, Liu Y, etc. Application of chitosan in fruit preservation: A review[J]. Food Chemistry: X, 2024, 23: 101589.
- [84] Elizalde-Cárdenas A, Ribas-Aparicio R M, Rodríguez-Martínez A, etc. Advances in chitosan and chitosan derivatives for biomedical applications in tissue engineering: An updated review[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 262: 129999.
- [85] Xu X, Ouyang X-k, Yang L-Y. Adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using crosslinked carboxylated chitosan/carboxylated nanocellulose hydrogel beads[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 322: 114523.
- [86] Amenaghawon A N, Anyalewechi C L, Darmokoesoemo H, etc. Hydroxyapatite-based adsorbents: Applications in sequestering heavy metals and dyes[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 302: 113989.

- [87] Liu W, Sun J, Li X, etc. Preparation of Ni Al hydrotalcite/clay/activated carbon and its adsorption of antibiotics in aqueous solution[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2022, 33(36): 26892-26904.
- [88] Vieira L H S, Sganzerla Sabino C M, Soares Júnior F H, etc. Strategic design of magnetic carbonaceous nanocomposites and its application as multifunctional adsorbent[J]. Carbon, 2020, 161: 758-771.
- [89] Zanin E, Scapinello J, de Oliveira M, etc. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2017, 105: 194-200.
- [90] Choi A E S, Roces S, Dugos N, etc. Adsorptive removal of dibenzothiophene sulfone from fuel oil using clay material adsorbents[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 161: 267-276.
- [91] Chaukura N, Mamba B B, Mishra S B. Conversion of post consumer waste polystyrene into a high value adsorbent and its sorptive properties for Congo Red removal from aqueous solution[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 193: 280-289.
- [92] Abidli A, Huang Y, Ben Rejeb Z, etc. Sustainable and efficient technologies for removal and recovery of toxic and valuable metals from wastewater: Recent progress, challenges, and future perspectives[J]. Chemosphere, 2022, 292: 133102.
- [93] Deng S, Ren B, Hou B, etc. Antimony-complexed heavy metal wastewater in antimony mining areas: Source, risk and treatment[J]. Environmental Technology & Innovation, 2023, 32: 103355.
- [94] Hu T, Lai Q, Fan W, etc. Advances in Portable Heavy Metal Ion Sensors[J]. Sensors, 2023, 23(8): 4125.
- [95] Singh S, Garg R, Jana A, etc. Current developments in nanostructurally engineered metal oxide for removal of contaminants in water[J]. Ceramics International, 2023, 49(5): 7308-7321.
- [96] Pozdnyakova N, Krisanova N, Pastukhov A, etc. Multipollutant reciprocal neurological hazard from smoke particulate matter and heavy metals cadmium and lead in brain nerve terminals[J]. Food and Chemical Toxicology, 2024, 185: 114449.
- [97] Hamai-Amara H, Abou-Saleh H, A. Al-Ghouti M, etc. Microalgae potential to protect from heavy metals-induced carcinogenicity[J]. Algal Research, 2024, 78:

- 103411.
- [98] Caruso G, Nanni A, Curcio A, etc. Impact of Heavy Metals on Glioma Tumorigenesis[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24(20): 15432.
 - [99] Jiang X, Zhao Z, Liao Y, etc. A recyclable colorimetric sensor made of waste cotton fabric for the detection of copper ions[J]. Cellulose, 2022, 29(9): 5103-5115.
 - [100] Mayta-Armas A F, Canchanya-Huaman Y, Pomalaya-Velasco J, etc. Enhanced Removal of As(V) and Pb(II) from Drinking and Irrigating Water Effluents Using Hydrothermally Synthesized Zeolite 5A[J]. Water, 2023, 15(10): 1892.
 - [101] Jokar M, Mirghaffari N, Soleimani M, etc. Preparation and characterization of novel bio ion exchanger from medicinal herb waste (chicory) for the removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} from aqueous solutions[J]. Journal of Water Process Engineering, 2019, 28: 88-99.
 - [102] Prabha Padinhattath S, Gardas R L. Effective elimination of multiple heavy metal ions from wastewater using circular liquid-liquid extraction based on trioctylammonium carboxylate ionic liquids[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 356: 129880.
 - [103] Shrestha R, Ban S, Devkota S, etc. Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105688.
 - [104] Kim C-Y, Kim S H, An H-R, etc. Iron oxide incorporated carbide nanofiber composites for removal of organic pollutants and heavy metals from water[J]. Ceramics International, 2023, 49(11): 17984-17992.
 - [105] Murshid S, Antonysamy A, Dhakshinamoorthy G, etc. A review on biofilm-based reactors for wastewater treatment: Recent advancements in biofilm carriers, kinetics, reactors, economics, and future perspectives[J]. Science of The Total Environment, 2023, 892: 164796.
 - [106] Herianto S, Arcega R D, Hou C-Y, etc. Chemical decontamination of foods using non-thermal plasma-activated water[J]. Science of The Total Environment, 2023, 874: 162235.
 - [107] Gupta A D, Kirti N, Katiyar P, etc. A critical review on three-dimensional cellulose-based aerogels: synthesis, physico-chemical characterizations and applications as adsorbents for heavy metals removal from water[J]. Cellulose,

- 2023, 30(6): 3397-3427.
- [108] Ahmadian M, Jaymand M. Interpenetrating polymer network hydrogels for removal of synthetic dyes: A comprehensive review[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 486: 215152.
- [109] Wang Q, Li Y. Facile and green fabrication of porous chitosan aerogels for highly efficient oil/water separation and metal ions removal from water[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3): 109689.
- [110] Kim J G, Ku J, Jung J, etc. Ion-exchangeable and sorptive reinforced membranes for efficient electrochemical removal of heavy metal ions in wastewater[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 438: 140779.
- [111] Feng G, Zheng E, Jiang F, etc. Preparation of novel porous hydroxyapatite sheets with high Pb^{2+} adsorption properties by self-assembly non-aqueous precipitation method[J]. Ceramics International, 2023, 49(18): 30603-30612.
- [112] Kanani-Jazi M H, Akbari S. Quantitative XPS analysis of amine-terminated dendritic functionalized halloysite nanotubes decorated on PAN nanofibrous membrane and adsorption/filtration of Cr(VI)[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 482: 148746.
- [113] Miao Q, Jiang L, Yang J, etc. MOF/hydrogel composite-based adsorbents for water treatment: A review[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 50: 103348.
- [114] Li W, Zhang L, Su T, etc. Carboxymethyl cellulose sodium/bentonite composite adsorbent for Cd(II) adsorption from wastewater[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2025, 8(1): 119.
- [115] Rajahmundry G K, Garlapati C, Kumar P S, etc. Statistical analysis of adsorption isotherm models and its appropriate selection[J]. Chemosphere, 2021, 276: 130176.
- [116] Nguyen C, Do D D. The Dubinin-Radushkevich equation and the underlying microscopic adsorption description[J]. Carbon, 2001, 39: 1327-1336.
- [117] Figaro S, Avril J P, Brouers F, etc. Adsorption studies of molasse's wastewaters on activated carbon: Modelling with a new fractal kinetic equation and evaluation of kinetic models[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 161(2-3): 649-656.
- [118] Li Y, Li X, Chen C, etc. A rapid, non-invasive and non-destructive method for studying swelling behavior and microstructure variations of hydrogels[J]. Carbohydrate Polymers, 2016, 151: 1251-1260.

- [119] Liu C, Omer A M, Ouyang X-k. Adsorptive removal of cationic methylene blue dye using carboxymethyl cellulose/k-carrageenan/activated montmorillonite composite beads: Isotherm and kinetic studies[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2018, 106: 823-833.
- [120] Wu X, Song Y, Yin P, etc. Construction of a novel double network polymer composite and evaluation of its highly efficient adsorption properties for copper ions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139(41): 53007.
- [121] Mohammadi A, Abdolvand H, Isfahani A P. Alginate beads impregnated with sulfonate containing calix[4]arene-intercalated layered double hydroxides: In situ preparation, characterization and methylene blue adsorption studies[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 146: 89-98.
- [122] Leng L, Xu S, Liu R, etc. Nitrogen containing functional groups of biochar: An overview[J]. Bioresource Technology, 2020, 298: 122286.
- [123] Gencel O, del Coz Diaz J J, Sutcu M, etc. A novel lightweight gypsum composite with diatomite and polypropylene fibers[J]. Construction and Building Materials, 2016, 113: 732-740.
- [124] Ge H, Ding K, Guo F, etc. Green and Superior Adsorbents Derived from Natural Plant Gums for Removal of Contaminants: A Review[J]. Materials, 2022, 16(1): 179.
- [125] Kumar N, Pandey A, Rosy, etc. A review on sustainable mesoporous activated carbon as adsorbent for efficient removal of hazardous dyes from industrial wastewater[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 54: 104054.
- [126] Khan M D, Singh A, Khan M Z, etc. Current perspectives, recent advancements, and efficiencies of various dye-containing wastewater treatment technologies[J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 53: 103579.
- [127] El-sayed M E A. Nano-adsorbents for water and wastewater remediation[J]. Science of The Total Environment, 2020, 739: 139903.
- [128] Fulke A B, Ratanpal S, Sonker S. Understanding heavy metal toxicity: Implications on human health, marine ecosystems and bioremediation strategies[J]. Marine Pollution Bulletin, 2024, 206: 116707.
- [129] Nagajyothi P C, Prabhakar Vattikuti S V, Devarayapalli K C, etc. Green synthesis: Photocatalytic degradation of textile dyes using metal and metal oxide nanoparticles-latest trends and advancements[J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2019, 50(24): 2617-2723.

- [130] Firmansyah M L, Ashraf M, Ullah N. A critical review on the removal of anionic dyes by cross-linked resin: Recent progress, challenges and future perspective[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 360: 131111.
- [131] Karimi-Maleh H, Ayati A, Ghanbari S, etc. Recent advances in removal techniques of Cr(VI) toxic ion from aqueous solution: A comprehensive review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 329: 115062.
- [132] Patil D J, Kumar R; Grewal H S. Multifunctional smart engineering nano magnetic materials with ultrahigh synergetic adsorption-photocatalytic performance[J]. Surfaces and Interfaces, 2024, 46: 104106.
- [133] Vijayasree V P, Abdul Manan N S. Bio-inspired magnetic chitosan/Iron oxide macromolecules for multiple anionic dyes adsorption from aqueous media[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 277: 134103.
- [134] Su H, Qiu W, Deng T, etc. Fabrication of physically multi-crosslinked sodium alginate/carboxylated-chitosan/montmorillonite-base aerogel modified by polyethyleneimine for the efficient adsorption of organic dye and Cu(II) contaminants[J]. Separation and Purification Technology, 2024, 330: 125321.
- [135] Huang J, Ye X, Li W, etc. Infrared-to-visible upconversion enhanced photothermal catalytic degradation of toluene over Yb^{3+} , Er^{3+} : CeO_2 /attapulgitite nanocomposite: Effect of rare earth doping[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 116: 504-514.
- [136] Yang H, Ji X, Tan Y, etc. Modified supramolecular carboxylated chitosan as hydrogel electrolyte for quasi-solid-state supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2019, 441: 227174.
- [137] Hui Y, Liu R, Lan J, etc. Sodium alginate based adsorbent: Facile fabrication, extraordinary removal efficacy of anionic dyes and adsorption mechanism[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 272: 132842.
- [138] Fang Q, Lan S, Mu X, etc. Protonated polyethyleneimine enables synchronous crosslinking of polyimide nanofiltration membranes for dye desalination[J]. Desalination, 2024, 592: 118151.
- [139] Thirumavalavan M, Lai Y-L, Lee J-F. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Analysis of Fruit Peels before and after the Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2011, 56(5): 2249-2255.
- [140] Shenjin W, Xiaoxi L, Chenyang Z, etc. Adsorption and selective mechanism of

- Pb²⁺ and Cd²⁺ on the surface of calcined modified attapulgite[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 353: 128377.
- [141] Liu Y, Ke Y, Shang Q, etc. Fabrication of multifunctional biomass-based aerogel with 3D hierarchical porous structure from waste reed for the synergetic adsorption of dyes and heavy metal ions[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138934.
- [142] Qiu C, Tang Q, Zhang X, etc. High-efficient double-cross-linked biohybrid aerogel biosorbent prepared from waste bamboo paper and chitosan for wastewater purification[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 338: 130550.
- [143] Xu H, Liu C, Guo W, etc. Sodium alginate/ Al₂O₃ fiber nanocomposite aerogel with thermal insulation and flame retardancy properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 489: 151223.
- [144] Wang Q, Li L, Kong L, etc. Compressible amino-modified carboxymethyl chitosan aerogel for efficient Cu(II) adsorption from wastewater[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 293: 121146.

攻读学位期间发表的学术论文目录

已发表论文:

[1] **Jianjun Sun**, Zongrui Zhang*, Mengyun Yu, Weiwei Xu, Guona Bai, Yixin Xiang* Mengqun Li*. Chitosan Modified Diatomite Cross-Linked with Sodium Alginate and Polyethyleneimine Composite Gel Particles for Efficient Removal of Copper and Lead Ions. *Journal of Polymers and the Environment*, 2024, 33(2): 743-759.

[2] Zongrui Zhang^{a,*}, **Jianjun Sun**^a, Xianglong Wei^b, Guona Bai^a, Wencai Zhang^a, Yixin Xiang^a, Mengqun Li^a, Jiangang Gao^a, Xinyu Wang^{c,d,*}. Fabrication of physically multi-crosslinked sodium alginate/carboxylated-chitosan/attapulgitite-base aerogel modified by polyethyleneimine for the efficient adsorption of organic dye and Cu(II) contaminants. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2025, 312, 144188.

[3] Zongrui Zhang^{a,*}, Weiwei Xu^b, Chi Zhang^a, **Jianjun Sun**^a, Guona Bai^a, Mingjie Wang^a, Mengyun Yu^a, Mengqun Li^{a,*}, and Xinyu Wang^{b,*}. Constructing a porous polyacrylonitrile/polyethyleneimine microsphere by polymer crystallization vapor-induced phase separation for efficient adsorption and separation of chromium ion. *Langmuir*, 2025, 41, 9288-9301.

[4] Mengyun Yu, Weiwei Xu, **Jianjun Sun**, Zhiyong Liu, Guangjun Ding, Jiangang Gao*, Zongrui Zhang*. Electrospun Chitosan/Polymethyl Methacrylate Nanofiber Membranes Integrated with Polyethyleneimine for Enhanced Removal of Chromium(VI) Ions. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141 (38).

[5] Chitosan modified diatomite cross-linked with sodium alginate and polyethyleneimine composite gel particles for efficient removal of copper(II) and lead(II) ions (墙报)。第九届材料科学与工程国际学术会议, 2024。

专利:

[6] 张宗瑞, **孙健军**, 李梦群, 相益信, 刘智勇, 吴红娥, 林英。一种用于重金属离子吸附的聚合物复合凝胶及其制备方法和应用。申请号: 202411760921.8 (实审)

[7] 张宗瑞, 李梦群, **孙健军**, 相益信, 吴红娥, 丁玉洁。一种 ATP/CCS/SA-PEI 气凝胶及其制备方法和应用。申请号: 202411892194.0 (实审)

致谢

行文至此，我的这篇论文已接近尾声；岁月如梭，我的三年研究生时光也即将敲响结束的钟声。离别在即，站在人生的又一个转折点上，心中难免思绪万千，因此借此机会感谢在这三年里无私奉献的老师、互相帮助的同学以及一直是我坚强后盾的家人。

首先，我要感谢我的导师相益信老师和张宗瑞老师，这三年，相老师对我的学习和生活给予了无微不至的关怀与照顾。本课题在选题及研究过程中得到张老师的悉心指导，张老师多次询问研究进程，并为我指点迷津，帮助我开拓研究思路，精心点拨、热忱鼓励。感谢两位老师的无私付出，才有我这么充实而美好的三年。

然后，我要感谢 601 实验室的各位老师和同学。在实验和研究过程中，他们为我提供了宝贵的建议和帮助，使我在遇到困难时能够得到及时的支持，他们的帮助让我在研究中少走了许多弯路。

最后，我要深深的感谢我的家人，是你们一直在默默的支持着我，给予我学习、生活上的保障以及心灵上的抚慰。

再次真诚的感谢所有在我三年时光中帮助和陪伴过我的老师、同学和朋友。

孙健军

2025年3月20日