

壳聚糖/胺基化氧化石墨烯复合膜对 Cu^{2+} 吸附行为的研究

李璐,丁长坤*,张宇鑫,岳程飞,陈宁宁

(天津工业大学省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室,
天津工业大学材料科学与工程学院,天津 300387)

摘要:为增强壳聚糖(CS)膜吸附重金属离子的能力,以CS为基体,利用乙二胺(EDA)对氧化石墨烯(GO)进行胺基化改性,将改性后的GO(*n*-GO)引入CS制备得到壳聚糖/胺基化氧化石墨烯(CS/*n*-GO)复合膜。探究吸附时间、吸附剂质量、溶液pH、初始质量浓度等条件下复合膜对铜离子(Cu^{2+})吸附性能的影响。结果表明,GO表面成功接枝上了氨基,最佳的胺基化摩尔比为*n*(GO):*n*(EDA)=1:8。在吸附时间为12 h、溶液pH=4、吸附剂质量为70 mg、初始质量浓度为50 mg/L时,CS/*n*-GO复合膜对 Cu^{2+} 吸附效果最好,吸附率最高可达92.8%。CS/*n*-GO复合膜对 Cu^{2+} 的吸附动力学符合准二级动力学方程,吸附模型符合Langmuir等温吸附模型。经过5次吸-脱附实验后,复合膜仍可重复使用。

关键词:壳聚糖;氧化石墨烯;复合膜;铜离子;吸附

中图分类号:O647.32

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)08-0167-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.08.035

Study on adsorption behaviors of chitosan/aminated graphite oxide composite membranes to Cu^{2+}

LI Lu, DING Chang-kun*, ZHANG Yu-xin, YUE Cheng-fei, CHEN Ning-ning

(State Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Processes,

School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract:To enhance the adsorption capacity of chitosan (CS) membranes to heavy metal ions, CS is used as a matrix, graphene oxide (GO) is aminated by ethylenediamine (EDA), chitosan/aminated graphene oxide (CS/*n*-GO) composite membranes are prepared by tape casting method. The effects of adsorption time, adsorbent dosage, solution pH and initial concentration of copper ions (Cu^{2+}) on the adsorption properties of the composite membrane to Cu^{2+} are investigated. The results show that amino groups have been successfully grafted onto GO surface, and the optimum amination molar ratio of GO:EDA is 1:8. CS/*n*-GO composite membranes have the best adsorption effect on Cu^{2+} and the highest adsorption rate can reach 92.8% when the adsorption time is 12 h, the solution pH=4, the dosage of adsorbent is 100 mg and the initial concentration of Cu^{2+} is 50 mg·L⁻¹. The adsorption kinetics of CS/*n*-GO composite membranes to Cu^{2+} conforms to the second-order kinetics equation, and the adsorption model conforms to Langmuir isothermal adsorption model. After experiencing five adsorption-desorption experiments, the composite membrane can still be reused.

Key words: chitosan; graphene oxide; composite membranes; copper ion; adsorption

目前,工业废水尤其是纺织印染及化工生产行业污水的排放与日俱增。废水中主要成分为重金属离子、有机染料和不可降解生物^[1],如果对其不加以处理,将严重威胁生态环境和人类健康。传统的化学沉淀法去除重金属离子存在费用较高、后处理困难、难以处理低浓度废水甚至引起二次污染等缺点^[2]。而吸附法则具有经济、高效等诸多优点。

甲壳素是地球上除纤维素以外的第2大有机资源,壳聚糖(CS)是甲壳素脱乙酰化作用的产物,是自然界中唯一的碱性多糖。CS分子中含有大量游离的氨基和羟基等官能团,在酸性条件下,CS可通

过分子间氢键、离子键及 π - π 键的相互堆叠作用与重金属离子发生稳定的配位螯合作用,从而有效地去除重金属离子^[3-4]。早在20世纪60年代国内外学者提出CS可作为螯合剂吸附水中的金属离子与染料废水中的有机污染物^[5-6]。

氧化石墨烯(GO)是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的一种单层的具有规整二维尺寸结构的碳纳米材料^[7],比表面积大,表面含有丰富的含氧官能团如羧基、羟基、环氧基等,并且容易被其他功能基团修饰,其中羟基和羧基亦可作为金属配位基团与金属离子发生络合反应^[8-9]。Yun等^[10]将经聚多

收稿日期:2019-10-14;修回日期:2020-06-07

作者简介:李璐(1996-),女,硕士研究生,研究方向为生物吸附膜,leelu1996@163.com;丁长坤(1978-),男,博士,副教授,研究方向为生物医用材料、有机-无机杂化膜,通讯联系人,dingchangkun@tjpu.edu.cn。

胺改性的 GO 与 CS 交联制备了三维多孔 GO@PDA/CS 气凝胶,发现改性 GO 的加入有效提高了复合材料对铀酰[U(VI)] 的去除效率,最大吸附量可达 415.9 mg/g。

为进一步增强 CS 膜对金属离子的吸附性能,将 CS 作为基体,用乙二胺(EDA)对 GO 进行胺基化改性,将改性后的 GO(*n*-GO)引入 CS 中,采用流延成膜法制备 CS/*n*-GO 复合膜。探究了 CS/*n*-GO 复合膜对 Cu²⁺ 的最佳吸附条件及吸附过程中的动力学规律和等温吸附模型,通过吸附及脱附实验探讨了复合膜的循环再生性能。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

壳聚糖(相对分子质量为 110 万),山东桓台金湖甲壳制品有限公司生产;氧化石墨,厦门凯纳石墨烯技术股份有限公司生产;冰醋酸、乙二胺、氢氧化钠、无水乙醇、硫酸铜,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产。

傅里叶红外光谱仪, TENSOR37 型,德国布鲁克公司生产;X 射线光电子能谱仪, K-alpha 型,美国赛默飞世尔公司生产;多参数水质分析仪, Mulp-4B 型,深圳市昌鸿科技有限公司生产。

1.2 *n*-GO、CS/*n*-GO 复合膜的制备

按照 GO 与 EDA 的物质的量的比 1:2、1:4、1:8、1:12 将 EDA 加入 20 mL 质量浓度为 1 g/L 的 GO 分散液中,经恒温加热、透析、超声分散后得到胺基化程度不同的 *n*-GO 溶液。将 *n*-GO 溶液加入质量分数为 2% 的 CS 溶液中得到 CS/*n*-GO 共混溶液,采用流延成膜法制备 CS/*n*-GO 复合膜。按 GO 与 EDA 摩尔比 1:2、1:4、1:8、1:12 将复合膜依次标记为 CS/*n*-GO(1:2)、CS/*n*-GO(1:4)、CS/*n*-GO(1:8)、CS/*n*-GO(1:12)。

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电子显微镜测试(SEM)

利用日本日立公司生产的 S-4800 冷场发射扫描电子显微镜观察纯 CS 膜和 CS/GO 复合膜的表面形貌结构,测试样品表面进行喷金处理,测试电压为 10 kV。

1.3.2 傅里叶红外光谱(FT-IR)测试

利用德国布鲁克公司生产的 TENSOR37 型傅里叶变换红外光谱仪对 GO、*n*-GO 粉末进行红外光谱分析。波长范围为 500~4 000 cm⁻¹。

1.3.3 X 射线光电子能谱(XPS)测试

利用美国赛默飞世尔公司生产的 K-alpha 型 X 射线光电子能谱仪对 GO、*n*-GO 粉末进行化学成分分析。以阴极 Al 靶 KαX 光为激发源,扫描步长为 1 eV。

1.3.4 Cu²⁺ 吸附量和吸附率的测定

吸附量和吸附率的计算式分别为:

$$Q = [(C_0 - C_e)/m] \times V \quad (1)$$

$$\eta = [(C_0 - C_e)/C_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中: Q 为吸附量, mg/g; C_0 和 C_e 分别为 Cu²⁺ 的初始质量浓度和吸附平衡时的质量浓度, mg/L; V 为溶液体积, L; m 为吸附剂的质量, g; η 为吸附率。

1.3.5 吸附动力学和等温吸附模型

吸附准一级和准二级动力学方程的非线性形式分别为:

$$q_t = q_e - q_e/(q_e k_1 t + 1) \quad (3)$$

$$q_t = (q_e^2 k_2 t)/(1 + k_2 q_e t) \quad (4)$$

式中: q_e 和 q_t 分别为平衡时的吸附量与 t 时刻的吸附量, mg/g; k_1 为准一级动力学速率常数, min⁻¹; k_2 为准二级动力学速率常数, g·mg⁻¹/min。

Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型的非线性形式分别为:

$$q_e = (q_m K_a C_e)/(K_a C_e + 1) \quad (5)$$

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: q_e 为吸附平衡时的吸附量, mg/g; C_e 为吸附平衡时溶液的质量浓度, mg/L; q_m 为吸附剂最大的吸附量; K_a 为 Langmuir 吸附常数, L/mg, 与吸附位点的亲和力相关; K_f 为 Freundlich 吸附常数, 表示吸附量的大小^[11]。

1.3.6 解吸附实验

将一定体积的 0.15 mol/L 的 HNO₃ 溶液作为吸附解脱剂,对吸附饱和的复合膜进行解吸附实验,计算回收率:

$$R = (q_i/q_0) \times 100\% \quad (7)$$

式中: q_0 为复合膜第 1 次循环时的吸附量; q_i 为复合膜第 i 次循环时的吸附量。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

CS、CS/*n*-GO 复合膜表面与对应断面扫描电镜图如图 1 所示。

从图 1 中可以看出,纯 CS 膜以及 CS/*n*-GO 复合膜表面与断面均比较致密、均匀,未表现出明显差别,表明 *n*-GO 在复合膜中分散良好。

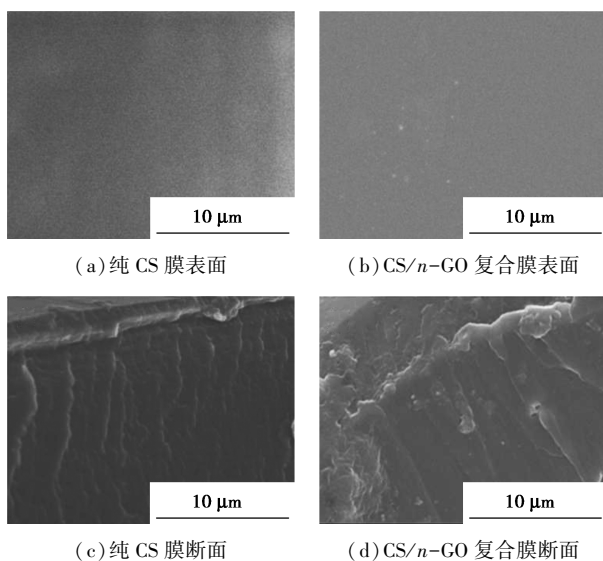
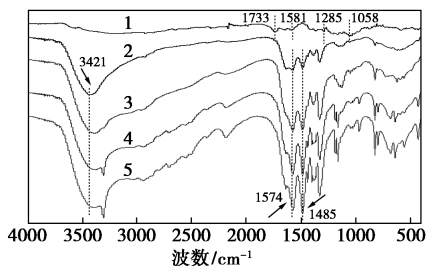


图1 CS、CS/*n*-GO 复合膜表面与对应断面扫描电镜图

2.2 FT-IR 分析

GO、*n*-GO 的红外光谱图如图 2 所示。



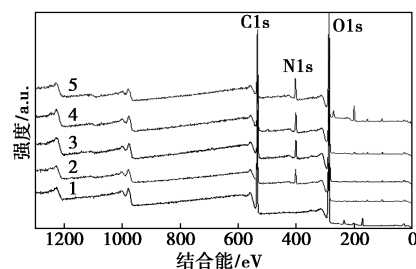
1—GO; 2—*n*-GO(1:2); 3—*n*-GO(1:4); 4—*n*-GO(1:8); 5—*n*-GO(1:12)

图2 GO、*n*-GO 的红外光谱图

从图 2 可看出, $2\ 500\sim 3\ 392\ \text{cm}^{-1}$ 是 GO 中 O—H 的伸缩振动峰, $1\ 733\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 058\ \text{cm}^{-1}$ 分别是 GO 中—COOH 中 C=O 和 C—O—C 的伸缩振动峰^[12]。由胺基化后的 GO 的红外光谱图可知, $3\ 421\ \text{cm}^{-1}$ 处出现 1 个新的 N—H 的峰; GO 在 $1\ 733\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 058\ \text{cm}^{-1}$ 处的伸缩振动峰消失, 同时在 $1\ 574\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 485\ \text{cm}^{-1}$ 处出现新的酰胺 I 带和酰胺 II 带峰^[13]。随着胺基化程度的增加, 酰胺 I 带和酰胺 II 带峰的强度逐渐增强, 在 $n(\text{GO}):n(\text{EDA})=1:8$ 时, 峰强度达到最大, 继续增加 EDA 的量, 吸收峰强度基本不变。结果表明, EDA 成功接枝到 GO 的表面, EDA 既可与 GO 中的—COOH 发生酰胺化反应, 也可与环氧基发生反应。

2.3 XPS 分析

GO、*n*-GO 的 XPS 图谱如图 3 所示, 不同氨基化 *n*-GO 的 N、C、O 元素分析表如表 1 所示。



1—GO; 2—*n*-GO(1:2); 3—*n*-GO(1:4); 4—*n*-GO(1:8); 5—*n*-GO(1:12)

图3 GO、*n*-GO 的 XPS 图谱

表1 N、C、O 元素分析表

$n(\text{GO}):n(\text{EDA})$	$w(\text{N})/\%$	$w(\text{C})/\%$	$w(\text{O})/\%$
1:0	0	52.76	39.99
1:2	5.99	74.13	18.71
1:4	6.07	71.68	19.83
1:8	7.86	72.33	18.85
1:12	8.45	67.57	17.39

从图 3 可以看出, 经 EDA 改性之后, *n*-GO 谱图中均有 N 元素的特征峰出现, 说明 GO 表面成功引入了 EDA 中的氨基基团。由表 1 中可知, 随着胺基化程度的增加, *n*-GO 中 N 元素质量分数逐渐增加, 在 $n(\text{GO}):n(\text{EDA})=1:8$ 时, 接枝反应接近饱和。因此, GO 与 EDA 的最佳质量的比为 1:8。

2.4 Zeta 电位分析

CS/*n*-GO 复合膜的 Zeta 电位图如图 4 所示。

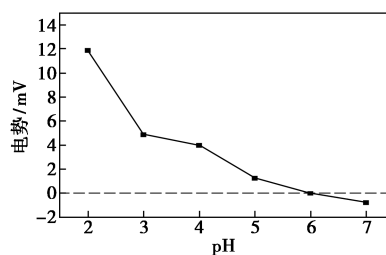


图4 CS/*n*-GO 复合膜的 Zeta 电位图

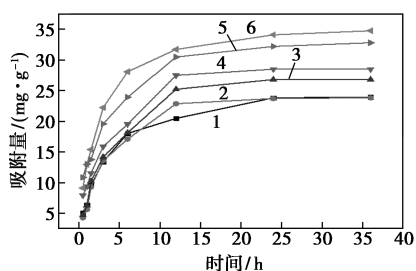
由图 4 可知, $\text{pH}=6$ 为复合膜的等电点。由于 $\text{pH}>7$ 时, 用于吸附实验的 CuSO_4 溶液中开始出现絮状沉淀, 故不做继续研究。

2.5 CS/*n*-GO 复合膜对铜离子的吸附研究

2.5.1 GO:EDA 摩尔比对 Cu^{2+} 吸附效果的影响

GO:EDA 的摩尔比对复合膜吸附 Cu^{2+} 效果的影响如图 5 所示。

由图 5 中可知, 在 $n(\text{GO}):n(\text{EDA})=1:8$ 时, 复合膜吸附效果最佳。这是由于经过胺基化改性之



1—CS;2—CS/GO;3—CS/n-GO(1:2);4—CS/n-GO(1:4);
5—CS/n-GO(1:8);6—CS/n-GO(1:12)

图 5 GO:EDA 的摩尔比对复合膜吸附 Cu²⁺ 效果的影响

后,氨基和叔胺基等基团被引入 GO 中,使复合膜表面的吸附位点增多,与 Cu²⁺ 的螯合作用增强^[14],因此吸附量增加。当 $n(\text{GO}):n(\text{EDA})=1:12$ 时,过量的一NH₂ 会增强复合膜表面的正电性分布,从而降低对 Cu²⁺ 的静电吸引作用,导致吸附量降低。

2.5.2 溶液 pH 对复合膜吸附 Cu²⁺ 效果的影响

溶液 pH 对复合膜吸附 Cu²⁺ 效果的影响如图 6 所示。

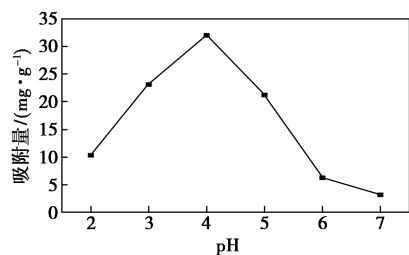
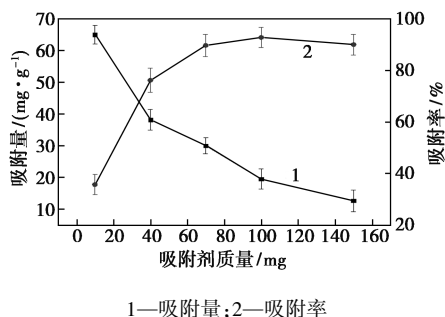


图 6 溶液 pH 对复合膜吸附 Cu²⁺ 效果的影响

由图 6 中可知,在 pH=4 时,复合膜对 Cu²⁺ 的吸附效果最佳,这是因为在酸性条件下,CS 中的一NH₂ 易质子化与 Cu²⁺ 发生螯合作用。但当溶液中 H⁺ 过多时,H⁺ 将与 Cu²⁺ 在复合膜活性吸附位点上形成强烈的竞争,使吸附能力下降。

2.5.3 吸附剂质量对 Cu²⁺ 吸附效果的影响

吸附剂质量对复合膜吸附 Cu²⁺ 效果的影响如图 7 所示。



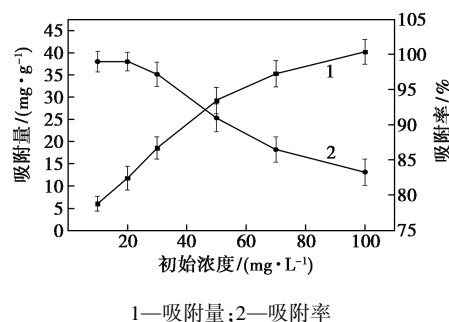
1—吸附量;2—吸附率

图 7 吸附剂质量对复合膜吸附 Cu²⁺ 效果的影响

由图 7 可知,吸附剂质量的增加提高了对 Cu²⁺ 的去除效率,但降低了吸附量,原因是吸附位点的聚集导致总吸附剂的表面积减小^[16],扩散路径长度增加^[17]。综上所述,当吸附剂质量为 100 mg 时,吸附效果相对较好,此时吸附量为 19.5 mg/g,吸附率为 92.8%。

2.5.4 初始质量浓度对 Cu²⁺ 吸附效果的影响

溶液初始质量浓度对复合膜吸附 Cu²⁺ 效果的影响如图 8 所示。



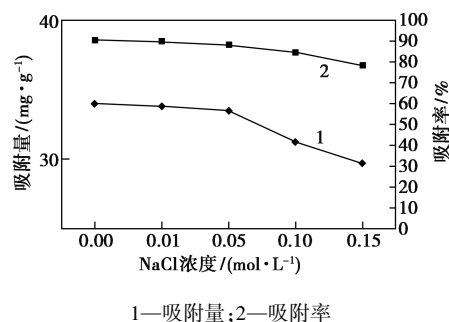
1—吸附量;2—吸附率

图 8 溶液初始质量浓度对复合膜吸附 Cu²⁺ 效果的影响

由图 8 可以看出,初始质量浓度的增加提高了对 Cu²⁺ 的吸附量,但在高浓度时,活性位点被 Cu²⁺ 占据而逐渐趋于饱和,去除效率下降。综上所述,当初始质量浓度为 50 mg/L 时,复合膜对 Cu²⁺ 吸附效果相对较好,此时吸附量为 29.8 mg/g,吸附率为 91%。

2.5.5 盐离子浓度对 Cu²⁺ 吸附效果的影响

NaCl 浓度对复合膜吸附 Cu²⁺ 效果的影响如图 9 所示。



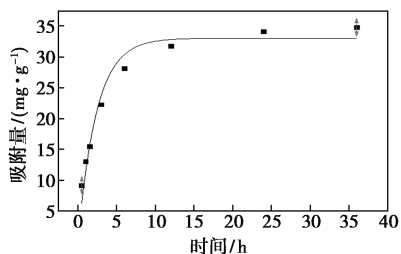
1—吸附量;2—吸附率

图 9 NaCl 浓度对复合膜吸附 Cu²⁺ 效果的影响

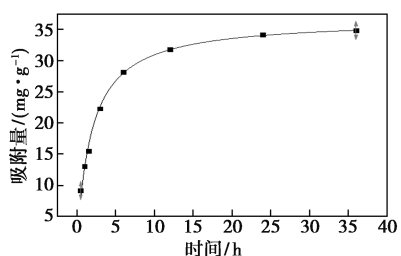
由图 9 中可以看出,随着溶液中 NaCl 浓度的升高,NaCl 会屏蔽吸附剂和 Cu²⁺ 中对立面电荷的静电相互作用,从而导致对 Cu²⁺ 的吸附量和吸附率均略有降低。在 NaCl 浓度为 0.15 mol/L 时,吸附率仍高达 78%,表明干扰离子(Na⁺、Cl⁻)对复合膜吸附 Cu²⁺ 的影响不大。

2.5.6 吸附动力学方程和等温吸附模型

吸附动力学方程的拟合曲线如图 10 所示,吸附动力学方程拟合参数如表 2 所示。



(a) 准一级动力学方程



(b) 准二级动力学方程

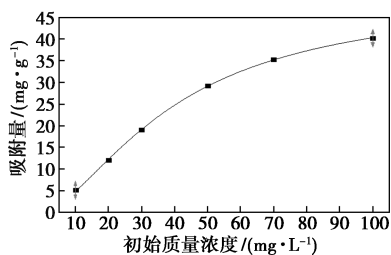
图 10 准一级动力学方程和准二级动力学方程的拟合曲线

表 2 吸附动力学方程拟合参数

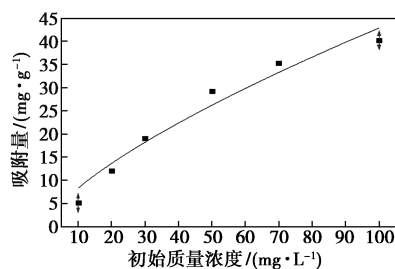
$n(\text{GO})$:	准一级动力学方程参数				准二级动力学方程参数		
	吸附量/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$q_{e1}/$ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1/$ min^{-1}	R^2	$q_{e2}/$ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2/$ min^{-1}	R^2
$n(\text{EDA})$							
1:8	34.815	33.024	0.419	0.961	36.620	0.0147	0.995

由如图 10、表 2 可以看出,通过对比准一级、准二级动力学方程中的相关系数 R^2 ,准二级动力学方程拟合结果的相关系数更接近于 1,平衡时吸附量的计算值与实验值更为接近。因此准二级动力学更适合用来描述复合膜对 Cu^{2+} 的吸附行为,该吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附主要为化学吸附作用^[18]。

等温吸附方程的拟合曲线如图 11 所示,等温吸附拟合参数如表 3 所示。



(a) Langmuir 等温线方程



(b) Freundlich 等温线方程

图 11 Langmuir 等温线方程和 Freundlich 等温线方程的拟合曲线

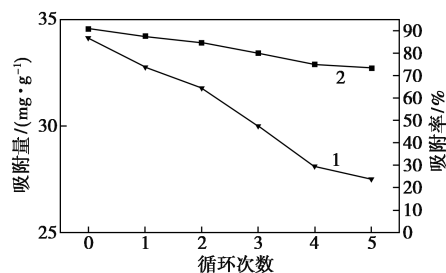
表 3 等温吸附拟合参数

$n(\text{GO})$:	Langmuir 等温吸附模型参数			Freundlich 等温吸附模型参数		
	$q_m/$ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_a/$ min	R^2	$1/n$	$K_f/$ min	R^2
$n(\text{EDA})$						
1:8	49.774	0.300	0.999	0.709	1.632	0.955

由图 11、表 3 可知,Langmuir 模型模拟数据的线性相关系数比 Freundlich 模型更接近 1,该吸附过程符合 Langmuir 等温吸附模型,该吸附剂对 Cu^{2+} 的吸附过程属于单分子层吸附^[19]。

2.5.7 复合膜吸附、解吸附实验

吸附-解吸附循环次数对复合膜吸附 Cu^{2+} 效果的影响如图 12 所示。



1—吸附量;2—吸附率

图 12 吸附-解吸附循环次数对复合膜吸附 Cu^{2+} 效果的影响

将吸附饱和后的复合膜用一定量 0.1 mol/L 的 HNO_3 溶液进行解吸附实验。从图 12 可以看出,经过 5 次吸附-解吸附实验后,复合膜对 Cu^{2+} 的吸附率仍高达 73%,表明复合膜具有良好的重复使用性。

3 结论

(1) 用 EDA 对 GO 进行胺基化改性,通过 FT-IR 和 XPS 测试可知, $-\text{NH}_2$ 成功接枝到 GO 表面,并确定最佳胺基化摩尔比为 $n(\text{GO}) : n(\text{EDA}) = 1:8$ 。

(2) 在 CS/*n*-GO 复合膜吸附 Cu²⁺ 实验中, 在吸附时间为 12 h、溶液 pH=4、吸附剂质量为 100 mg、初始质量浓度为 50 mg/L 时, 复合膜对 Cu²⁺ 吸附效果最佳, 吸附量为 34.8 mg/g。溶液中盐离子浓度对吸附效果影响不大。

(3) CS/*n*-GO 复合膜吸附动力学符合准二级动力学方程, 吸附模型符合 Langmuir 等温吸附模型。复合膜经过 5 次吸附-解吸附实验后, 对 Cu²⁺ 的吸附率仍高达 73%, 具有良好的重复使用性。

参考文献

- [1] Reddy D, Lee S. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions [J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2013, 201-202(4): 68-93.
- [2] Ding P, Huang K, Li G, *et al.* Kinetics of adsorption of Zn(II) ion on chitosan derivatives [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2006, 39(4/5): 222-227.
- [3] Kurita K, Ikeda H, Yoshida Y, *et al.* Chemo selective protection of the amino groups of chitosan by controlled phthaloylation: Facile preparation of a precursor useful for chemical modifications [J]. *Biomacromolecules*, 2002, 3(1): 1-4.
- [4] 贺琼, 祁秀秀, 赵欢迎, 等. 氧化石墨烯/壳聚糖复合材料的制备及其吸附铜离子应用研究 [J]. *化工新型材料*, 2016, 44(10): 141-143.
- [5] Muzzarelli R A, Tubertini O. Chitin and chitosan as chromatographic supports and adsorbents for collection of metal ions from organic and aqueous solutions and sea-water [J]. *Talanta*, 1969, 16(12): 1571-1577.
- [6] 繆宏良. 甲壳质及其衍生物的工业用途 [J]. *现代化工*, 1984, 3: 50-51.
- [7] 王小娟, 王清雯, 高学理, 等. 胺基化氧化石墨烯复合纳滤膜对染料的截留性能研究 [J]. *水处理技术*, 2017, 43(1): 31-35.
- [8] Cychosz K A, Ahmad R, Matzger A J. Liquid phase separations by crystalline microporous coordination polymers [J]. *Chemical Science*, 2010, 1(3): 293-302.
- [9] 周锋, 万欣, 傅迎庆. 氧化石墨还原法制备石墨烯及其吸附性能 [J]. *深圳大学学报(理工版)*, 2011, 8(5): 436-439.
- [10] Yun L, Meng W, Dajun C. Preparation of polydopamine-modified graphene oxide/chitosan aerogel for uranium(VI) adsorption [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(25): 8472-8483.
- [11] 朱熠, 江晨语, 陈予诺, 等. 壳聚糖纳米纤维的制备及其对亚甲基蓝吸附行为的研究 [J]. *应用化工*, 2017, 46(12): 2400-2402.
- [12] 王国祥, 宁健. 氧化石墨烯的改性及其对金属离子的吸附研究 [J]. *精细石油化工进展*, 2017, 18(6): 36-39.
- [13] Cebi N, Durak M Z, Toker O S, *et al.* An evaluation of Fourier transforms infrared spectroscopy method for the classification and discrimination of bovine, porcine and fish gelatins [J]. *Food Chemistry*, 2016, 190: 1109-1115.
- [14] 闫茹. 胺基化氧化石墨烯/聚氨酯泡沫复合材料的制备及研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [15] 曹卫星, 林国林, 金兰淑, 等. 壳聚糖吸附重金属离子的研究 [J]. *辽宁化工*, 2007, 36(8): 529-531.
- [16] Gregorio C, Badot P M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies; A review of recent literature [J]. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33(4): 399-447.
- [17] Lin J, Zhan Y. Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 15(2): 202-213.
- [18] Bansal M, Singh D, Garg V. A comparative study for the removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agriculture wastes' carbons [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1-3): 83-92.
- [19] 崔京京. 磁性壳聚糖改性及其对铜离子吸附性能的研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2016. ■
- [20] Geng H. A facile approach to light weight, high porosity cellulose aerogels [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 118: 921-931.
- [21] 张君贤. 基于互穿网络结构的纤维素/海藻酸钠/明胶复合膜的制备 [D]. 青岛: 青岛大学, 2013.
- [22] Li R, Zhang L, Xu M. Novel regenerated cellulose films prepared by coagulating with water; Structure and properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(1): 95-100.
- [23] 刘圣南. 纤维素膜的制备及其吸附性能的研究 [D]. 浙江: 浙江大学, 2006.
- [24] Mohamed M A, Salleh W, Jaafar J, *et al.* Feasibility of recycled newspaper as cellulose source for regenerated cellulose membrane fabrication [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(43): 42684.
- [25] 时钧, 袁权, 高从皆. 膜技术手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [26] 曹珍妮. 基于结构构造的自抑菌型伤口敷料的绿色制备研究 [D]. 武汉: 武汉工程大学, 2016.
- [27] 崔莉, 贾军芳, 张传杰, 等. 纤维素多孔材料的制备与性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(10): 142-145.
- [28] 赵明旭. 离子液体制备纤维素包装膜的研究 [D]. 天津: 天津科技大学, 2010.
- [29] 孙本惠. 热力学及动力学因素对 L-S 相转化法制备非对称膜结构与性能的影响 [J]. *膜科学与技术*, 2011, 31(1): 1-11.
- [30] Pang J, Wu M, Zhang Q, *et al.* Comparison of physical properties of regenerated cellulose films fabricated with different cellulose feedstocks in ionic liquid [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 121: 71-78.
- [31] Peng X, Ren J, Zhong L, *et al.* Nanocomposite films based on xylan-rich hemicelluloses and cellulose nanofibers with enhanced mechanical properties [J]. *Biomacromolecules*, 2011, 12(9): 3321-3329.
- [32] 蔡杰, 吕昂, 周金平, 等. 纤维素科学与材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [33] 孟亚会. 离子液体体系中纤维素的强化溶解与再生 [D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2017.
- [34] Sen S, Losey B P, Gordon E E, *et al.* Ionic liquid character of zinc chloride hydrates define solvent characteristics that afford solubility of cellulose [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(6): 1134. ■

(上接第 166 页)