

# 海藻酸钙基杂化水凝胶膜的制备及性能

王力鑫<sup>1,2</sup>, 王晓磊<sup>1,2,3,4\*</sup>, 秦威<sup>1,2</sup>, 孔志云<sup>1,2,3,4</sup>, 邓惠珍<sup>1</sup>

(1. 天津工业大学环境科学与工程学院, 天津 300387;

2. 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 300387;

3. 天津市水质安全评价与保障技术工程中心, 天津 300387;

4. 纺织行业土壤治理用纺织材料重点实验室, 天津 300387)

**摘要:**针对纯海藻酸钙水凝胶膜力学性能差、电解质溶液中易溶胀的问题,以羧化二氧化钛( $\text{TiO}_2\text{-COOH}$ )为增强剂、海藻酸钠为成膜基材、钙离子为交联剂制备无机/有机杂化水凝胶过滤膜。通过红外光谱和扫描电镜表征羧化二氧化钛的化学结构和形貌,研究杂化膜的孔径分布、力学性能、溶胀性能以及染料截留性能。结果表明,羧化二氧化钛均匀分散在膜表面,添加羧化二氧化钛后,膜的力学性能和抗溶胀性显著提高,在 0.1 MPa 压力下对直接黑 38 和维多利亚蓝 b 的截留率分别达 96.6% 和 95.3%,通量在  $13.9 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  以上。

**关键词:**海藻酸钙;水凝胶;二氧化钛;印染废水;染料;过滤膜;溶胀

中图分类号:O636.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)10-0100-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.10.021

## Preparation and performance of calcium alginate-based hybrid hydrogel membrane

WANG Li-xin<sup>1,2</sup>, WANG Xiao-lei<sup>1,2,3,4\*</sup>, QIN Wei<sup>1,2</sup>, KONG Zhi-yun<sup>1,2,3,4</sup>, DENG Hui-zhen<sup>1</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. State

Key Laboratory of Separation Membrane and Membrane Processes, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

3. Tianjin Engineering Center for Safety Evaluation of Water Quality & Safeguards Technology, Tianjin 300387, China;

4. Key Laboratory of Textile Materials for Soil Treatment in Textile Industry, Tianjin 300387, China)

**Abstract:** For solving the problems that pure calcium alginate hydrogel membrane has a poor mechanical property and is easy to swell in an electrolyte solution, an inorganic/organic hybrid hydrogel filtration membrane is prepared by using carboxylated titanium dioxide ( $\text{TiO}_2\text{-COOH}$ ) as a reinforcing agent, sodium alginate as membrane substrate and  $\text{Ca}^{2+}$  ion as cross-linking agent. Chemical structure and morphology of carboxylated titanium dioxide are characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The pore size distribution, mechanical property, swelling property, and dye rejection performance of the hybrid membrane are studied and evaluated. It is shown that carboxylated titanium dioxide is uniformly dispersed on the membrane surface. After carboxylated titanium dioxide is added, mechanical property and anti-swelling property of the membrane are improved significantly. Under 0.1 MPa of operation pressure, the retention ratios of Direct black 38 and Victoria blue by the hybrid membrane can reach 96.6% and 95.3%, respectively, with a permeate flux above  $13.9 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ .

**Key words:** calcium alginate; hydrogel; titanium dioxide; dyeing wastewater; dye; filtration membrane; swelling

印染废水具有有机物含量高、色度高、碱度高、可生化性差等特点,是公认的难处理废水之一<sup>[1-3]</sup>。染料是造成废水高色度的主要原因,且大部分染料具有致癌性、致畸性和致突变性,因此,去除染料对处理印染废水尤为重要。

膜分离技术具有无相态变化、高效节能等优势,在污水处理、食品加工和医药行业有着广泛应用<sup>[4-6]</sup>。膜在使用过程中不可避免地发生膜污染,因此,减少膜的污染是急需解决的问题<sup>[7]</sup>。传统膜

材料大多是高分子疏水有机物,容易吸附污染物。提高膜的亲水性是解决膜材料容易受到污染的有效方法<sup>[8]</sup>。海藻酸钠是一种从褐藻中提取的生物多糖,具有良好的生物降解性、低毒性、成膜性,广泛应用于食品,医药,污水处理等行业<sup>[9-11]</sup>。赵孔银等<sup>[12]</sup>制备的海藻酸钙水凝胶过滤膜对乳化油溶液的稳定通量为  $14.7 \text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ,约为纯水通量的 93.04%,乳化油的截留率可达到 98.15%,表明海藻酸钙水凝胶膜对乳化油具有良好的抗污染性和油水

收稿日期:2019-12-17;修回日期:2020-08-12

基金项目:国家自然科学基金(51708407,51708406);天津市自然科学基金(17JCNJC08700);内蒙古自治区科技重大专项(zdzc2018029)

作者简介:王力鑫(1992-),男,硕士研究生,研究方向为膜法水处理,924261569@qq.com;王晓磊(1984-),女,博士,讲师,研究方向为纳滤膜制备和应用,通讯联系人,wangxiaolei0623@126.com。

分离性,但是纯海藻酸钙水凝胶膜机械强度差、受压易变形。膜改性方法主要有共混改性<sup>[13]</sup>、表面接枝改性<sup>[14]</sup>、表面涂敷改性<sup>[15]</sup>。傅轶凡等<sup>[16]</sup>研究发现,将海藻酸钙膜中掺杂二氧化钛可以有效提高膜的机械性能。Bilgainya等<sup>[17]</sup>分别将 Au、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子包埋在羧甲基纤维素钠/海藻酸钠水凝胶中,发现3种纳米粒子均使水凝胶的断裂应力增大,其中包埋 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子增幅最大。二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)纳米材料具有良好的化学稳定性、抗菌性,自身表面存在大量羟基,将其引入高分子基体,可以提高材料的力学性能和抗污染性能<sup>[18]</sup>。Homaieghar等<sup>[19]</sup>通过引入 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子,使聚醚砜静电纺纳米纤维从疏水变成超亲水。然而,纳米二氧化钛高表面能导致粒子团聚,影响材料结构的均匀性。将二氧化钛羧化可以提高其亲水性并降低表面能,从而提高分散性<sup>[20]</sup>。Rajaeian等<sup>[21]</sup>采用聚乙烯醇涂敷改性聚偏氟乙烯,分别将二氧化钛和羧化二氧化钛(TiO<sub>2</sub>-COOH)掺入聚乙烯醇,发现 TiO<sub>2</sub>-COOH 纳米粒子在复合膜中分散更均匀,抗污染性更强。

笔者以海藻酸钠(NaAlg)为成膜基材,通过添加羧化二氧化钛(TiO<sub>2</sub>-COOH)增强剂制备一种无机/有机杂化水凝胶过滤膜并用于染料截留。利用羧化二氧化钛的增强作用,提高水凝胶膜的力学性能和抗溶胀性。

## 1 材料与试剂

### 1.1 实验药品

海藻酸钠(NaAlg, AR)、二氧化钛(TiO<sub>2</sub>, 含99.8%锐钛矿, 粒径10~25 nm)、无水氯化钙(CaCl<sub>2</sub>, AR)、氯乙酸钠(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ClNaO<sub>2</sub>, AR)、维多利亚蓝b(C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>ClN<sub>3</sub>, BS)、直接黑38(C<sub>34</sub>H<sub>27</sub>N<sub>9</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub>, ID),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;硫酸钠(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AR)、氢氧化钠(NaOH, AR),天津风船化学试剂有限公司生产;实验用水均为去离子水。

### 1.2 实验仪器

自动涂膜机,Elcometer 4340型,英国 Elcometer 生产;傅里叶变换红外光谱仪,Nicolet iS50型,美国 Thermo 生产;扫描电镜,S-4800型,日本 Hitachi 生产;电子单纤维强力试验机,LLY-06F型,莱州市电子仪器有限公司生产;核磁共振分析仪,NM120-015V型,苏州纽迈分析仪器股份有限公司生产;过滤装置,实验室自制;紫外分光光度计,Alpha-1500型,上海普远仪器有限公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 羧化二氧化钛的制备

称取2.3330 g 纳米二氧化钛颗粒及2.9200 g 氯乙酸钠,混合后倒入三口烧瓶,加入300 mL 去离子水并不断搅拌20 min。用0.1 mol/L 的氢氧化钠调节pH至11以上,在110℃下油浴加热4 h。冷却至室温后,将羧化二氧化钛颗粒放入6000 r/min 的离心机中离心30 min。离心后倒掉溶液,倒入去离子水继续离心,重复至pH呈现中性,然后在真空烘箱中干燥12 h,得到所需的羧化二氧化钛颗粒。

### 2.2 羧化二氧化钛/海藻酸钙膜的制备

将一定量的羧化二氧化钛加入40 mL 去离子水中搅拌10 min,在磁力搅拌下缓慢加入1.0256 g 海藻酸钠搅拌2~3 h,静置24 h进行脱泡,得到铸膜液。将铸膜液倒在洁净光滑的玻璃板上,用750 μm 厚的涂膜器以30 mm/s 的速度进行刮膜。将载有薄膜的玻璃板置于2.5%的氯化钙溶液中交联24 h,即得到 TiO<sub>2</sub>-COOH/CaAlg 水凝胶过滤膜。制备的膜置于2.5%的 CaCl<sub>2</sub> 水溶液中贮存。

### 2.3 羧化二氧化钛/海藻酸钙膜的表征

#### 2.3.1 红外光谱测试

将 TiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>-COOH 分别加入溴化钾研磨,压片并进行傅里叶变换红外分析,扫描波长范围为4000~500 cm<sup>-1</sup>,分辨率为±2 cm<sup>-1</sup>。

#### 2.3.2 扫描电镜测试

利用扫描电镜观察 CaAlg 膜和 TiO<sub>2</sub>-COOH/CaAlg 膜的表面形貌,测试前对膜进行冷冻干燥和喷金处理。扫描电镜测量中,加速电压设置为10.0 kV。

#### 2.3.3 孔径分布测试

利用低场核磁共振法测试 TiO<sub>2</sub>-COOH/CaAlg 膜的孔径分布,共振频率为22.099 MHz,磁体强度为0.5 T,线圈直径为15 mm,磁体温度为32℃。通过测试膜的 T<sub>2</sub> 弛豫时间谱,将 T<sub>2</sub> 时间谱转换成孔径分布。

#### 2.3.4 力学性能测试

将 CaAlg 膜和 TiO<sub>2</sub>-COOH/CaAlg 膜剪成0.5 cm宽、1 cm长的膜条,用电子单纤维强力试验机进行拉伸测试。拉伸速度为10 mm/min,隔距为10 mm,断裂门限为80%。

#### 2.3.5 溶胀性能测试

将 CaAlg 膜和 TiO<sub>2</sub>-COOH/CaAlg 膜剪成0.5 cm宽、1 cm长的膜条,用滤纸吸干膜表面的水

分,测其质量为  $m_0$ ,然后浸泡在 1 g/L 的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中 1 h,取出后用滤纸吸干膜表面的水分,测其质量为  $m_1$ ,重复上述操作直至膜质量不再增加后停止。

溶胀率 ( $SR, \%$ ) 计算式为:

$$SR = (m_1 - m_0) / m_0 \quad (1)$$

式中:  $m_0$  为膜处于初始状态时的质量, g;  $m_1$  为膜溶胀  $t$  小时的质量, g。

### 2.3.6 染料截留性能测试

采用自制的过滤装置测试膜的染料截留性能,测试温度为  $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,膜池的有效面积为  $22.1 \text{ cm}^2$ ,过滤方式为错流过滤。测试前,在 0.1 MPa 操作压力下用去离子水对膜预压 30 min,然后在 0.1 MPa 操作压力下测试膜对 100 mg/L 直接黑 38 和维多利亚蓝 b 的截留性能,每隔 10 min 取样,通过紫外分光光度计测试染料的浓度。

渗透通量 [ $J, \text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ] 计算式为:

$$J = V / (A \times t) \quad (2)$$

式中:  $V$  为渗透液体积, L;  $A$  为膜的有效面积,  $\text{m}^2$ ,  $t$  为运行时间, h。

截留率 ( $R, \%$ ) 计算式为:

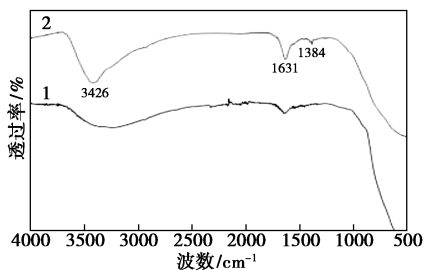
$$R = [(C_f - C_p) / C_f] \times 100\% \quad (3)$$

式中:  $C_f$  和  $C_p$  分别为原液和渗透液中染料的质量浓度, mg/L。

## 3 结果与分析

### 3.1 红外光谱分析

二氧化钛和羧化二氧化钛的红外谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,由于二氧化钛中的 Ti—O 键极性较大,表面吸附的水因极化发生解离,容易形成羟基,所以在  $3000 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$  范围内出现 O—H 宽峰。 $1631 \text{ cm}^{-1}$  的 C=O 伸缩振动峰是由于二氧化钛粉末中存在分散剂。与  $\text{TiO}_2$  相比,羧化后 O—H 峰向高波数移动,且变成锐峰,峰强增加,这是由于  $\text{TiO}_2$  在水溶液中容易团聚,氢键作用明显,



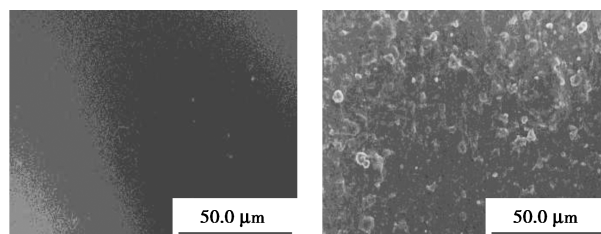
1—二氧化钛;2—羧化二氧化钛

图 1 二氧化钛和羧化二氧化钛的红外谱图

羧基化反应后氢键作用减弱。另外在  $1384 \text{ cm}^{-1}$  出现 C—O—H 的面内弯曲振动峰,说明羧化后  $\text{TiO}_2$  上具有—COOH。

### 3.2 扫描电镜分析

CaAlg 膜和  $\text{TiO}_2$ -COOH/CaAlg 膜的表面扫描电镜图如图 2 所示。从图 2 中可以看出, CaAlg 膜表面光滑且平整。混入  $\text{TiO}_2$ -COOH 后,膜表面有明显的颗粒,颗粒分布较均匀,且没有团聚的大块颗粒出现。一方面是  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{TiO}_2$ -COOH 中的羧基和 NaAlg 中的羧基发生共交联,提高了  $\text{TiO}_2$ -COOH 与 NaAlg 的相容性;另一方面是由于羧基使  $\text{TiO}_2$ -COOH 之间存在电荷排斥作用,从而提高  $\text{TiO}_2$ -COOH 在铸膜液中的分散性。



(a) CaAlg 膜 (b) 20%  $\text{TiO}_2$ -COOH/CaAlg 膜

图 2 CaAlg 膜和  $\text{TiO}_2$ -COOH/CaAlg 膜的表面扫描电镜图

### 3.3 孔径分布分析

$\text{TiO}_2$ -COOH/CaAlg 膜的孔径分布曲线如图 3 所示。从图 3 中可以看出,  $\text{TiO}_2$ -COOH/CaAlg 膜的孔径在  $0.91 \sim 3.26 \text{ nm}$  之间,平均孔径为  $1.82 \text{ nm}$ ,孔径分布较窄,属于纳滤膜孔径范围。

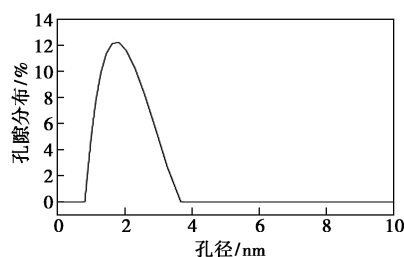


图 3 20%  $\text{TiO}_2$ -COOH/CaAlg 膜的孔径分布曲线

### 3.4 力学性能测试

CaAlg 膜和不同  $\text{TiO}_2$ -COOH 质量分数  $\text{TiO}_2$ -COOH/CaAlg 膜的应力-应变曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,海藻酸钙膜中添加  $\text{TiO}_2$ -COOH,膜的断裂强力和断裂伸长率均显著提高,且随着  $\text{TiO}_2$ -COOH 质量分数的增加而增加,当  $\text{TiO}_2$ -COOH 质量分数为 20% 时,  $\text{TiO}_2$ -COOH/CaAlg 膜的断裂强力可升高至 2.07 MPa,为 CaAlg 膜的 3.6 倍,且  $\text{TiO}_2$ -COOH/CaAlg 膜的断裂伸长率为

159.9%,由此可见,TiO<sub>2</sub>-COOH 能够提高水凝胶膜的力学性能。

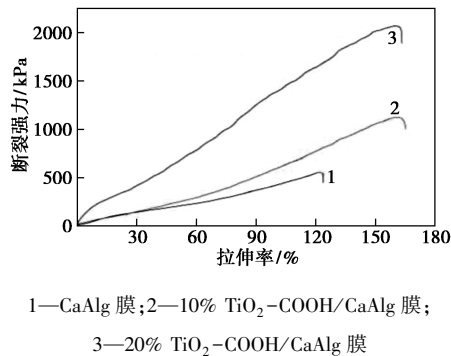


图 4 CaAlg 膜和 TiO<sub>2</sub>-COOH/CaAlg 膜的应力-应变曲线

### 3.5 溶胀性能分析

CaAlg 膜和 20% TiO<sub>2</sub>-COOH/CaAlg 膜在 1 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的溶胀曲线如图 5 所示。由图 5 可以看出,随着浸泡时间的延长,CaAlg 膜和 TiO<sub>2</sub>-COOH/CaAlg 膜的溶胀率先迅速升高,然后趋于平缓。CaAlg 膜的溶胀率高达 208%,加入 TiO<sub>2</sub>-COOH,杂化膜在 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中的溶胀率可降低至 86%,说明添加 TiO<sub>2</sub>-COOH 能够提高膜的耐盐性。

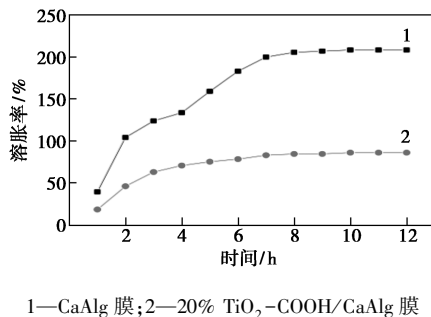
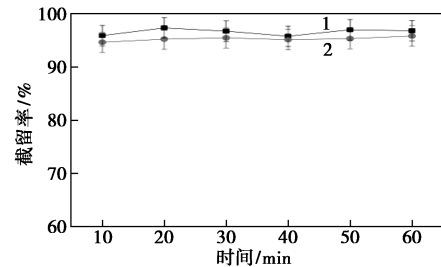


图 5 CaAlg 膜和 TiO<sub>2</sub>-COOH/CaAlg 膜的溶胀曲线

### 3.6 染料截留性能分析

20% TiO<sub>2</sub>-COOH/CaAlg 膜在 0.1 MPa 操作压力下分别过滤 100 mg/L 直接黑 38 和维多利亚蓝 b 溶液的截留率和渗透通量分别如图 6 和表 1 所示。由图 6 和表 1 中可以看出,TiO<sub>2</sub>-COOH/CaAlg 膜对 2 种染料的截留率和渗透通量随过滤时间的延长几乎无变化,对直接黑 38 的截留率可达 96.6%,渗透通量为 15.5 L/(m<sup>2</sup>·h);对维多利亚蓝 b 的截留率为 95.3%,渗透通量为 13.9 L/(m<sup>2</sup>·h)。TiO<sub>2</sub>-COOH/CaAlg 膜对直接黑 38 的截留率和渗透通量均高于维多利亚蓝 b,这是由于直接黑 38 为阴离子染料,维多利亚蓝 b 为阳离子染料,且直接黑 38 的

分子质量大于维多利亚蓝 b,TiO<sub>2</sub>-COOH/CaAlg 膜对 2 种染料的截留除了孔径筛分作用之外,对直接黑 38 的截留依靠静电排斥作用,对维多利亚蓝 b 的截留依靠吸附作用,吸附作用会堵塞膜孔,所以对维多利亚蓝 b 的通量低于直接黑 38。



1—直接黑 38 截留率;2—维多利亚蓝 b 截留率

图 6 20% TiO<sub>2</sub>-COOH/CaAlg 膜的染料截留率

表 1 20% TiO<sub>2</sub>-COOH/CaAlg 膜的染料渗透通量

时间/ min	直接黑 38 通量/ (L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )	维多利亚蓝 b 通量/ (L·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup> )
10	15.7	14.2
20	15.4	13.9
30	15.7	13.8
40	15.4	13.6
50	15.7	13.7
60	14.8	13.6

## 4 结论

首先将纳米二氧化钛进行羧基化制备羧化二氧化钛,然后以羧化二氧化钛为增强剂,利用钙离子协同交联羧化二氧化钛和海藻酸钠制备一种无机/有机杂化水凝胶纳滤膜。羧基化后二氧化钛在膜表面分散均匀,且无大块团聚物出现。与海藻酸钙膜相比,羧化二氧化钛/海藻酸钙膜的断裂强力提升 2.6 倍,可达 2.07 MPa,Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中的溶胀率降低 122%。杂化膜的孔径分布较窄,在 0.91~3.26 nm 区间,平均孔径为 1.82 nm。在染料截留过程中,除了孔径筛分作用外,对直接黑 38 依靠静电排斥作用,对维多利亚蓝 b 依靠吸附作用,截留率分别可达至 96.6%和 95.3%,渗透通量分别为 15.5 L/(m<sup>2</sup>·h) 和 13.9 L/(m<sup>2</sup>·h),具有优良的染料截留性能。

## 参考文献

- [1] Akbari A, Desclaux S, Rouch J C, *et al.* Application of nanofiltration hollow fibre membranes, developed by photografting, to treatment of anionic dye solutions[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 297

- (1-2):243-252.
- [2] 刘豪. 印染废水处理技术研究综述[J]. 环保科技, 2014, 20(2): 44-48.
- [3] 邵华帆. 印染废水处理技术[J]. 现代盐化工, 2019, 46(2): 66-67.
- [4] 康为清, 时历杰, 赵有璟, 等. 水处理中膜分离技术的应用[J]. 无机盐工业, 2014, 46(5): 6-9.
- [5] Ilame S A, Singh S V. Application of membrane separation in fruit and vegetable juice processing: A review [J]. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2015, 55(7): 964-987.
- [6] 林旭杰. 膜分离技术在制药中的应用探索[J]. 低碳世界, 2017(35): 343-344.
- [7] Deng L J, Ngo H H, Guo W S, *et al.* Pre-coagulation coupled with sponge-membrane filtration for organic matter removal and membrane fouling control during drinking water treatment [J]. Water Research, 2019, 157: 155-166.
- [8] Xiang T, Xie Y, Wang R, *et al.* Facile chemical modification of polysulfone membrane with improved hydrophilicity and blood compatibility[J]. Materials Letters, 2014, 137: 192-195.
- [9] Fukuda S, Yabe S G, Nishida J, *et al.* The intraperitoneal space is more favorable than the subcutaneous one for transplanting alginate fiber containing iPSC-derived islet-like cells[J]. Regenerative Therapy, 2019, 11: 65-72.
- [10] Benucci I, Cerreti M, Maresca D, *et al.* Yeast cells in double layer calcium alginate-chitosan microcapsules for sparkling wine production[J]. Food Chemistry, 2019, 300: 125174-125183.
- [11] 姚温浩, 于飞, 马杰. 海藻酸盐复合凝胶吸附材料的合成及其在水处理中的应用[J]. 化学进展, 2018, 30(11): 1722-1733.
- [12] Zhao K Y, Zhang X X, Wei J F, *et al.* Calcium alginate hydrogel filtration membrane with excellent anti-fouling property and controlled separation performance [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 492: 536-534.
- [13] 柴雍, 王鸿儒, 姚一军, 等. 海藻酸钠改性材料的研究进展[J]. 现代化工, 2018, 38(7): 57-61, 63.
- [14] 张歆婕, 王安琪, 田苗. 改性海藻酸钠接枝丙烯酸微凝胶的制备及表征[J]. 科技创新与应用, 2019, (34): 81-82.
- [15] Ren P F, Fang Y, Wan L S, *et al.* Surface modification of polypropylene microfiltration membrane by grafting poly (sulfo betaine methacrylate) and poly (ethylene glycol): Oxidative stability and antifouling capability [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 492: 249-256.
- [16] 傅轶凡, 冯灵智, 赵孔银, 等. TiO<sub>2</sub>/海藻酸钙复合膜的制备表征及力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(4): 87-91.
- [17] Bilgainya R, Khan F, Mann S. Spontaneous patterning and nanoparticle encapsulation in carboxymethylcellulose/alginate/dextran hydrogels and sponges [J]. Materials Science and Engineering: C, 2010, 30: 352-356.
- [18] 张坤涛, 田晓慧, 孙金煜, 等. 氧化海藻酸钠/天然乳胶复合材料的制备与性能[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2018, 44(2): 202-210.
- [19] 贺飞, 唐怀军, 赵文宽, 等. 二氧化钛光催化自洁功能陶瓷的研制[J]. 武汉大学学报(理学版), 2001, 47(4): 419-424.
- [20] Madaeni S S, Zinadini S, Vatanpour V. A new approach to improve antifouling property of PVDF membrane using in situ polymerization of PAA functionalized TiO<sub>2</sub> nanoparticles [J]. Journal of Membrane Science, 2011, 380: 155-162.
- [21] Rajaiean B, Heitz A, Tade M O, *et al.* Improved separation and antifouling performance of PVA thin film nanocomposite membranes incorporated with carboxylated TiO<sub>2</sub> nanoparticles [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 485: 48-59. ■

## (上接第 99 页)

- [4] 刘齐鲁. 水滑石的制备和应用综述[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2017(2): 9-11.
- [5] Bai J F, Liu Y, Yin X H, *et al.* Efficient removal of nitrobenzene by Fenton-like process with Co-Fe layered double hydroxide [J]. Applied Surface Science, 2017, 416: 45-50.
- [6] Zhou H, Jiang Z, Wei S. A new hydrotalcite-like adsorbent FeMnMg-LDH and its adsorption capacity for Pb<sup>2+</sup> ions in water [J]. Applied Clay Science, 2018, 153: 29-37.
- [7] Ardhayanti L I, Santosa S J. Synthesis of magnetite-Mg/Al hydrotalcite and its application as adsorbent for navy blue and yellow F3G dyes [J]. Procedia Engineering, 2016, 148: 1380-1387.
- [8] Chen Y, Peng J, Xiao H, *et al.* Adsorption behavior of hydrotalcite-like modified bentonite for Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and methyl orange removal from water [J]. Applied Surface Science, 2017, 420: 773-781.
- [9] Huang Daiqin, Ma Jianfeng, Fan Changhai, *et al.* Co-Mn-Fe complex oxide catalysts from layered double hydroxides for decomposition of methylene blue: Role of Mn [J]. Applied Clay Science, 2018, 152: 230-238.
- [10] Yan J, Chen Y, Gao W, *et al.* Catalysis of hydrogen peroxide with Cu layered double hydroxide for the degradation of ethylbenzene [J]. Chemosphere, 2019, 225: 157-165.
- [11] 张晓峰, 张冠华, 孟跃, 等. 席夫碱钴改性 CoCr-LDHs 材料光催化降解亚甲基蓝研究[J]. 无机材料学报, 2019, 34(9): 974-982.
- [12] 滑亚婷, 杜春贵, 姚潇翎, 等. 水滑石阻燃剂的离子改性研究进展[J]. 化学通报, 2019, 82(4): 316-322.
- [13] Tamara P, Demetra G, Morena N, *et al.* Keratin-hydrotalcites hybrid films for drug delivery applications [J]. European Polymer Journal, 2018, 105: 177-185.
- [14] 陈慧琴, 詹正坤. 钴镍铁水滑石的合成、表征及衍生复合氧化物酸碱催化活性研究[J]. 化学研究与应用, 2009, 18(3): 1189-1192.
- [15] 陈立谦, 韩冰, 刘琦. 镁铝及镁锌铝水滑石的合成与表征[J]. 无机盐工业, 2011, 43(12): 38-41.
- [16] 魏燕, 于娟, 王继刚. 乙二醇共溶剂对合成水滑石结构及热性质的影响[J]. 材料科学与工艺, 2012, 20(5): 43-48.
- [17] 朱建, 张秀芹, 金吉, 等. 尿素水热法制备锌镁铝多元水滑石及形成机理[J]. 无机盐工业, 2016, 48(3): 39-42. ■