

甲壳素/海藻酸钙凝胶球的制备 及其对 Cu^{2+} 的吸附性能研究

邓玉唤, 黄祖强, 张燕娟, 胡华宇*
(广西大学化学化工学院, 广西南宁 530004)

摘要:采用机械活化法协同 FeCl_3 预处理甲壳素, 然后将其溶解在 NaOH /尿素溶液中, 再与海藻酸钠溶液共混, 逐滴加入到 CaCl_2 溶液中, 制备出甲壳素/海藻酸钙凝胶球(CCAGB), 作为吸附剂吸附 Cu^{2+} 。利用 FT-IR、XPS 和 SEM 对凝胶球进行表征, 探究溶液初始 pH、质量浓度等对吸附性能的影响。结果表明, 甲壳素和海藻酸钠最佳质量比为 1:5 时, CCAGB 的结构稳定且具有蜂窝状的孔结构; 在温度为 30°C 、转速为 150 r/min 、pH 为 6.0 和吸附平衡时间为 10 h 的条件下, CCAGB 对 Cu^{2+} 的最大吸附量为 169.49 mg/g , 其吸附过程符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型。

关键词: 甲壳素; 海藻酸钙; 凝胶球; 吸附; Cu^{2+}

中图分类号: TQ31

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)04-0145-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.028

Preparation of chitin/calcium alginate gel beads and study on their adsorption performance to Cu^{2+}

DENG Yu-huan, HUANG Zu-qiang, ZHANG Yan-juan, HU Hua-yu*
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: Chitin is pretreated by mechanical activation- FeCl_3 , and then dissolved in NaOH /urea solution. The chitin solution is mixed with sodium alginate (SA) solution and is together added dropwise to CaCl_2 solution to prepare chitin/calcium alginate gel beads (CCAGBs), which is used as adsorbent for adsorption of Cu^{2+} ions. CCAGBs are characterized by FT-IR, XPS, and SEM. The effects of initial pH and the concentration of Cu^{2+} solution on the adsorption performance of CCAGBs are investigated. The results show that the prepared CCAGBs has a stable structure with a honeycomb pore structure when the best mass ratio of chitin/SA is 1:5. The maximum adsorption capacity of CCAGBs for Cu^{2+} reaches $169.49\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ when the temperature is at 30°C , the rotation speed is $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, pH 6.0, and adsorption equilibrium time 10 h. The adsorption process conforms to the pseudo-second order kinetic model and Langmuir adsorption isotherm model.

Key words: chitin; calcium alginate; gel bead; adsorption; Cu^{2+}

随着全球工业化水平的提高, 水中重金属离子的污染越来越严重。铜离子 (Cu^{2+}) 是最常见的重金属离子, 当铜离子在人体内含量过多时, 会引起严重的溶血性贫血、坏死性肝炎等疾病^[1]。吸附法具有操作简单、设备要求低等特点, 是去除重金属离子最有效的技术之一^[2]。

海藻酸钠 (SA) 具有良好的生物可降解性、生物相容性等特点, 且其分子链上含有大量的羧基和羟基等基团, 对金属离子的络合能力及静电作用较强, 因此经常被用于吸附重金属离子^[3]。但由于 SA 制备的凝胶球质脆、力学性能较差及对重金属离子的吸附速率较慢, 使其应用受到限制, 需要对其改性。如 Ngah 等^[4]用戊二醛作交联剂, 制备出

壳聚糖/海藻酸微球, 该微球对 Cu^{2+} 的最大吸附容量为 67.66 mg/g 。Fan 等^[5]以丁二酸酐为酯化剂, 通过机械活化固相反应法对农业废弃物甘蔗渣进行酯化, 其对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 吸附遵循准二级动力学和朗格缪尔等温线模型。Ren 等^[6]以 SA 和羧甲基纤维素为原料, 通过共混交联制备凝胶球, 对铅的吸附机理包括物理、化学和静电吸附, 达到平衡的时间为 18 h。

甲壳素作为自然界储量第二的生物物质资源, 含有大量的羟基和乙酰氨基^[7], 特别是经过预处理的甲壳素具有更多的反应活性位点, 可以作为增强相和调节剂改变海藻酸钙凝胶球结构和稳定性。

笔者将机械活化法协同 FeCl_3 预处理的甲壳素

收稿日期: 2021-05-10; 修回日期: 2022-01-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52060001, 22068007, 22008041); 广西自然科学基金项目 (2019GXNSFDA245020, 2017GXNSFEA198001)

作者简介: 邓玉唤 (1991-), 女, 硕士研究生, 研究方向为污水处理, 1140210255@qq.com; 胡华宇 (1972-), 男, 硕士, 教授, 研究方向为污水处理, 通讯联系人, yuhua@163.com。

溶解在 NaOH/尿素溶液中,与 SA 溶液制备甲壳素/海藻酸钙凝胶球(CCAGB),并作为吸附剂用于吸附 Cu^{2+} 。研究了甲壳素/SA 质量比对凝胶球形貌的影响,确定了凝胶球的最佳制备条件;利用 FT-IR、XPS 和 SEM 等方法对凝胶球进行表征,并对凝胶球的制备机理和吸附机理进行了探讨。

1 材料与仪器

1.1 材料与试剂

甲壳素、无水三氯化铁,上海阿拉丁试剂有限公司生产;氢氧化钠、尿素、海藻酸钠、无水氯化钙、硝酸、硝酸钠、硝酸铜,国药集团化学试剂有限公司生产;以上所有试剂均为分析纯。

1.2 仪器及设备

D/MAX2500V 型 X-射线衍射仪(XRD),日本理学公司生产;S-3400N 型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司生产;Nicolet IS 50 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR),美国赛默飞世尔科技有限公司生产;ESCALAB 250Xi 型 X-射线光电子能谱(XPS),美国赛默飞世尔科技有限公司生产;A3 型原子吸收分光光度计,北京浦西通用仪器有限公司生产;机械活化装置,自制,参见文献[8]。

2 实验方法

2.1 凝胶球的制备

将 10.0 g 甲壳素和 0.4 g FeCl_3 放入机械活化装置中,加入直径 5 mm 的氧化锆球 300 mL,在 30℃ 恒温,500 r/min 转速下机械活化 1 h,进行球料分离,从而获得甲壳素。在 12% NaOH/4% 尿素/84% H_2O 溶剂体系中加入 2.0 g 甲壳素,于 -16℃ 的温度中冷冻/解冻,8 h 后在 9 000 r/min 的离心机中离心 5 min,得到甲壳素溶液。然后与 3% 的 SA 水溶液按照一定的质量比进行混合,在常温下搅拌 4 h,在 50℃ 的水浴中将混合溶液逐滴加入到 5% CaCl_2 溶液中,保持 5 h,得到的凝胶球用去离子水洗涤至中性,然后在 -50℃ 温度下冷冻干燥。在 $m(\text{甲壳素}):m(\text{SA})$ 分别为 1:8、1:7、1:6、1:5、1:4、1:3、1:2 时制备的凝胶球分别命名为 CCAGB-1、CCAGB-2、CCAGB-3、CCAGB-4、CCAGB-5、CCAGB-6、CCAGB-7;直接由 3% 的 SA 水溶液逐滴加入到 5% CaCl_2 溶液中制备的海藻酸钙凝胶球命名为 CAGB。

2.2 吸附实验

配置 1 000 mg/L 的 Cu^{2+} 溶液,试验中逐级稀释

使用。称取一定量的吸附剂于配置好的 Cu^{2+} 溶液中,达到吸附平衡后,用原子吸收分光光度计测定 Cu^{2+} 的残留量,计算吸附容量:

$$q_e = [(C_0 - C_e)V]/W \quad (1)$$

式中: q_e 为吸附达到平衡时吸附剂的吸附容量,mg/g; C_e 为吸附 t 时刻下溶液的残留质量浓度,mg/L; C_0 为 Cu^{2+} 溶液的起始质量浓度,mg/L; V 为吸附溶液的体积,L; W 为吸附剂的质量,g。

2.3 吸附机理

2.3.1 吸附动力学

准一级动力学模型表达式为^[9]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

准二级动力学模型表达式为^[10]:

$$t/q_t = 1/(k_2 q_e^2) + t/q_e \quad (3)$$

式中: q_t 为吸附某一时刻 t 时的吸附容量,mg/g; k_1 为准一级动力学吸附速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级速率常数, $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$ 。

2.3.2 吸附等温线

Langmuir 吸附等温模型表达式为^[11]:

$$C_e/q_e = C_e/q_m + 1/(q_m k_L) \quad (4)$$

式中: q_m 为单分子层的最大吸附容量,mg/g; k_L 为与吸附容量有关的吸附常数,L/mg。

Freundlich 吸附等温模型表达式为^[12]:

$$\ln q_e = \ln k_F + (1/n) \ln C_e \quad (5)$$

式中: k_F 为与吸附的相互作用、吸附量有关的 Freundlich 常数,mg/g; $1/n$ 为异性因子。

3 结果与讨论

3.1 凝胶球的表征

3.1.1 SEM 分析

从不同质量比甲壳素和 SA 制备的 CCAGB 样品图可以看出,在甲壳素/SA 质量比为 1:8 和 1:7 时制备出的球呈现不规则形状,且拖尾严重;当甲壳素/SA 质量比为 1:6 时,拖尾现象变缓;当甲壳素/SA 质量比为 1:5 和 1:4 时,样品成球性最好、最规则;当甲壳素/SA 质量比变为 1:3、1:2 时,球的机械性能开始变得较差,容易掉碎屑;当甲壳素/SA 质量比为 1:1 时,该混合液滴入 CaCl_2 溶液中,直接散开且不成球。

CAGB、CCAGB-2、CCAGB-3、CCAGB-4 和 CCAGB-5 的表面形貌图如图 1 所示。由图 1(a)、图 1(c)、图 1(e)、图 1(g)、图 1(i) 中可以看出,随着甲壳素添加量的增加,CCAGB 的外表面结构由光滑变得粗糙、起皱、不均匀,有明显的沟槽和孔洞。

由图1(b)、图1(d)、图1(f)、图1(h)、图1(j)中可以看出,没有加入甲壳素的凝胶球内部的结构稀疏,呈大孔道结构,随着甲壳素用量的增加,凝胶球内部的孔径减小,孔道越来越小;当甲壳素/SA质量比为1:5时,凝胶球内部出现均匀分布的蜂窝状孔隙结构;当甲壳素/SA质量比为1:4时,CCAGB的内部呈现堆积体结构,空隙结构又变得不均匀。通过综合比较,甲壳素/SA质量比确定为1:5。

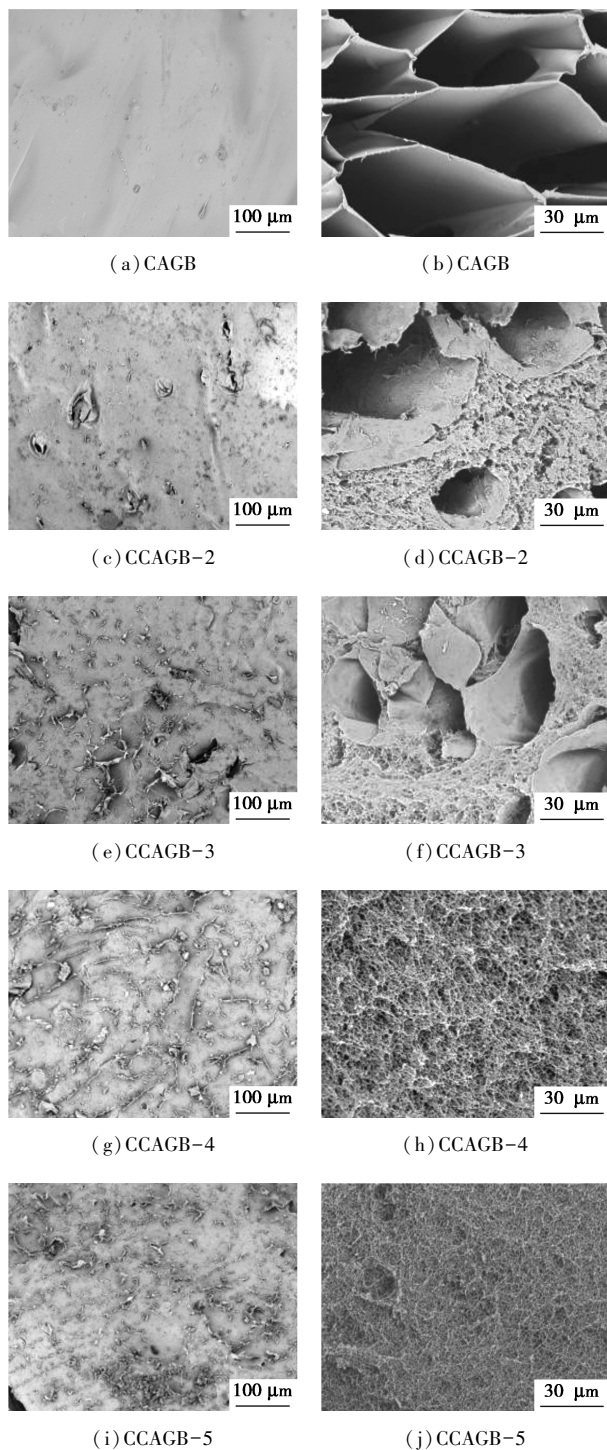
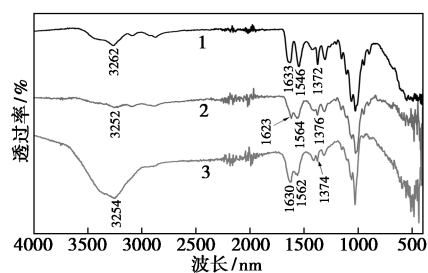


图1 不同样品的SEM图

3.1.2 FT-IR 分析

甲壳素、CAGB 和 CCAGB 的 FT-IR 谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,甲壳素在 $3\ 262$ 、 $1\ 633$ 、 $1\ 546\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 372\ \text{cm}^{-1}$ 处出现其特征峰^[13]。CAGB 在 $3\ 252$ 、 $1\ 623$ 、 $1\ 564\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 376\ \text{cm}^{-1}$ 处出现海藻酸盐的特征吸收峰^[14]。形成 CCAGB 后,甲壳素在 $3\ 262\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰向低波数移动,而 CAGB 在 $3\ 252\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰向高波数移动,说明甲壳素和海藻酸盐之间存在很强的分子间氢键;甲壳素在 $1\ 633\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 546\ \text{cm}^{-1}$ 处的酰胺带特征峰向低波数移动,CAGB 在 $1\ 623\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 564\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰向高波数移动,说明甲壳素中的酰胺基与 Ca^{2+} 存在配位作用。因此,甲壳素作为凝胶球的增强相,通过氨基、羟基和酰胺基团与海藻酸盐中的羧基、羟基和 Ca^{2+} 相互作用,增强凝胶球的机械性能。



1—甲壳素;2—CAGB;3—CCAGB

图2 甲壳素、CAGB 和 CCAGB 的 FT-IR 谱图

3.1.3 负载试验

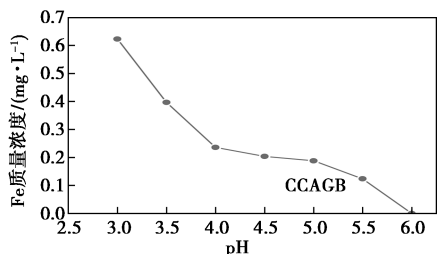
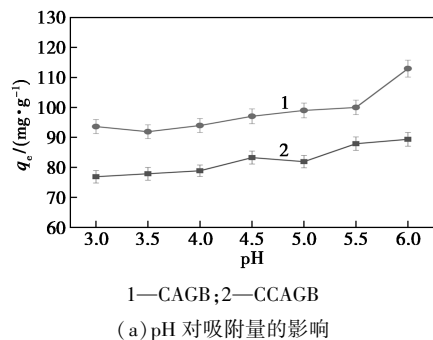
通过比较相同载荷下机械挤压前后 CAGB 和 CCAGB 凝胶球的形态,可以直观地体现出凝胶球结构的稳定性。在 $200\ \text{g}$ 压力作用下 CAGB 凝胶球很容易被压扁,由原来直径为 $4.0\ \text{mm}$ 的球变为 $1.8\ \text{mm}$,且当负载移除之后 CAGB 的形状不会恢复;而 CCAGB 凝胶球的抗压能力较好,被压之后,原来直径为 $4.2\ \text{mm}$ 的球变为了 $3.0\ \text{mm}$,说明甲壳素可以作为增强相与海藻酸盐形成氢键和络合,有效地增强 CCAGB 凝胶球的机械性能。

3.2 凝胶球对 Cu^{2+} 的吸附性能

3.2.1 初始 pH 对吸附性能的影响

溶液的初始 pH 对吸附性能的影响如图 3 所示,从图 3(a)中可以看出,随着 pH 的增加,CAGB 和 CCAGB 的吸附量不断增加,在 pH 为 6.0 时,吸附量达到最大值,分别为 $89.33\ \text{mg/g}$ 和 $112.93\ \text{mg/g}$ 。CCAGB 中由于甲壳素的加入,活性基团增多(氨基、乙酰氨基和羧基),吸附性能增强,比 CAGB 的吸附量提高了 21.24% 。

由图 3(b)中可以看出,当溶液初始 pH 为 5.5~6.0 时,溶液中 Fe 的溶出质量浓度 < 0.1 mg/L,表明在此 pH 范围内,Fe 不易溶出,CCAGB 的结构稳定,有利于吸附的进行和循环使用。综上所述,CCAGB 吸附 Cu²⁺ 的最佳 pH 为 6。



(b) 不同 pH 下溶液中溶出 Fe 的质量浓度

图 3 初始 pH 对吸附性能的影响

3.2.2 吸附时间对吸附性能的影响

CAGB 和 CCAGB 在不同的吸附时间下对 Cu²⁺ 吸附性能的影响如图 4 所示。由图 4 可知,CAGB 的吸附平衡时间为 12 h,最大吸附量为 104.02 mg/g; CCAGB 的吸附平衡时间为 10 h,最大吸附量为 117.34 mg/g。原因是加入甲壳素后,调节了 CCAGB 凝胶球的孔结构,使吸附 Cu²⁺ 时的传质速率加快,达到平衡的时间加快;同时加入甲壳素后,使形成的凝胶球 CCAGB 具有更多的官能团,活性位点的增加提高了其吸附性能。

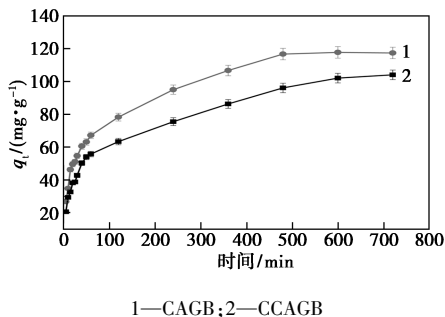


图 4 吸附时间对吸附性能的影响

3.2.3 吸附动力学

Cu²⁺ 吸附的准一级、二级动力学线性拟合曲线

如图 5 所示,其动力学参数如表 1 所示。从图 5 中可以看出,CCAGB 对 Cu²⁺ 的吸附过程符合准二级动力学模型,为化学吸附。

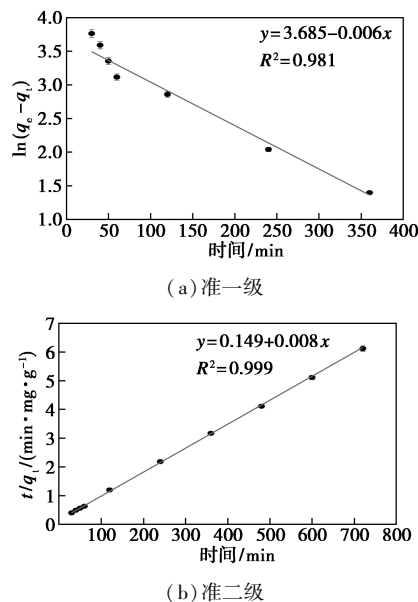


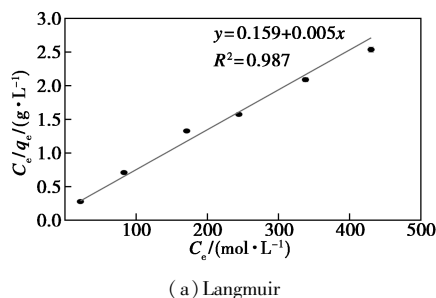
图 5 准一级、二级动力学线性拟合曲线

表 1 CCAGB 吸附 Cu²⁺ 的动力学参数

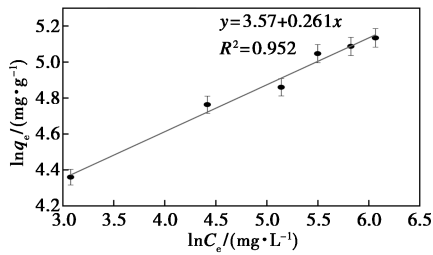
C ₀ / (mg·L ⁻¹)	q _{e,exp} / (mg·g ⁻¹)	准一级动力学模型		
		q _{1e,cal} / (mg·g ⁻¹)	k ₁ ×10 ⁻³ / min ⁻¹	R ²
300	117.68	39.83	6.45	0.981
C ₀ / (mg·L ⁻¹)	q _{e,exp} / (mg·g ⁻¹)	准二级动力学模型		
		q _{2e,cal} / (mg·g ⁻¹)	k ₂ ×10 ⁻⁴ / (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	R ²
300	117.68	119.76	4.65	0.999

3.2.4 吸附等温线

对 Cu²⁺ 在 CCAGB 上的吸附实验数据进行吸附等温线拟合,结果如图 6、表 2 所示。由图 6、表 2 中可以看出,CCAGB 吸附 Cu²⁺ 的过程符合 Langmuir 模型,且最大饱和吸附容量为 169.49 mg/g。Freundlich 拟合曲线的结果也表明,CCAGB 对 Cu²⁺ 的吸附过程的 1/n 的值为 0.261,在 0~1 范围内,表明这种吸附容易进行。



(a) Langmuir



(b) Freundlich

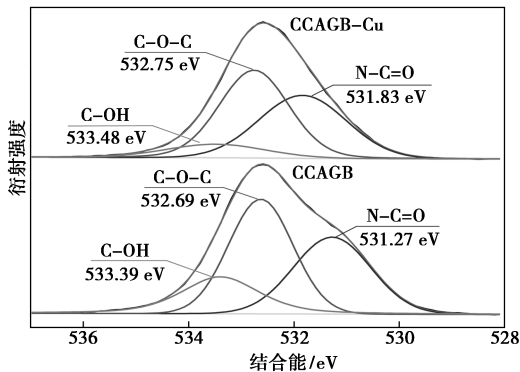
图 6 Langmuir、Freundlich 吸附等温线

表 2 CCAGB 吸附 Cu²⁺的等温吸附参数

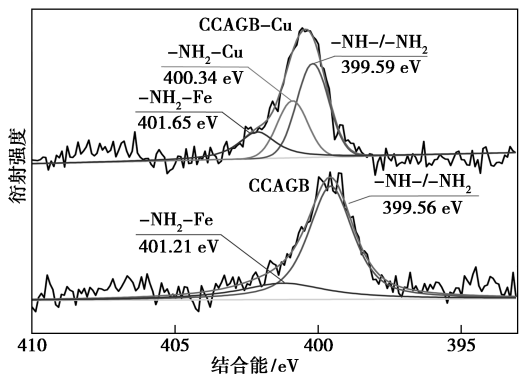
Langmuir 等温吸附参数			Freundlich 等温吸附参数		
$q_m /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$k_L /$ ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)	R^2	$k_F /$ ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	$1/n$	R^2
169.49	0.0369	0.987	35.53	0.261	0.952

3.2.5 吸附机理分析

CCAGB 和 CCAGB-Cu 的 XPS 谱图如图 7 所示。由图 7(a)中可以看出,结合能在 531.27、532.63 eV 和 533.39 eV 处出现 3 个峰,分别归属于 O=C-N、C-O-C 和 C-OH。吸附 Cu²⁺后,这些峰分别移至 531.83、532.75 eV 和 533.48 eV,表明-OH 和 O=C-N 基团与 Cu²⁺形成了配合物,有



(a) O 1s XPS

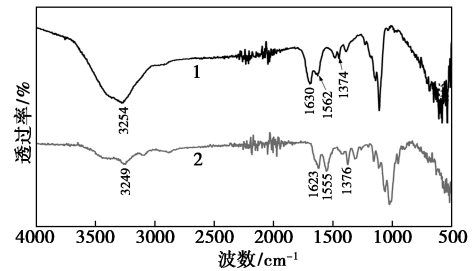


(b) N 1s XPS

图 7 CCAGB 和 CCAGB-Cu 的 XPS 谱图

助于吸附。由图 7(b)中可以看出,吸附 Cu²⁺后,在 400.34 eV 处出现了 1 个新的特征峰,表明-NH₂与 Cu²⁺络合。另外,-NH-和-NH₂-Fe 的结合能分别移至 399.59 eV 和 401.65 eV,表明吸附机理涉及到 N 与 Cu²⁺之间的配位相互作用,其中 N 原子中的 1 个孤对电子与金属阳离子之间形成配位共价键,使 N 原子的电子云密度降低,导致结合能升高^[15]。

CCAGB 吸附 Cu²⁺前后的 FT-IR 图如图 8 所示。由图 8 可知,吸附 Cu²⁺后,3 254 cm⁻¹处的吸收峰移至 3 249 cm⁻¹,表明-OH 和-NH₂与 Cu²⁺相互作用;在 1 630 cm⁻¹和 1 562 cm⁻¹处的酰胺带特征峰均向低波数移动,这是由于氨基和 Cu²⁺之间形成络合物;此外,1 374 cm⁻¹处的-COOH 特征吸收峰移至 1 376 cm⁻¹,其强度也明显增加,表明-COOH 和 Cu²⁺之间存在络合作用。



1-CCAGB; 2-CCAGB-Cu

图 8 CCAGB 和 CCAGB-Cu 的 FT-IR 谱图

3.2.6 吸附剂的重复使用性

吸附剂 CCAGB 和 CAGB 吸附 Cu²⁺的吸附性能与循环次数的关系如表 3 所示。由表 3 中可以看出,经过 5 次的吸附-解吸循环,CCAGB 对 Cu²⁺的吸附量仍然较好且结构完整;而 CAGB 经过 3 次吸附-解吸循环,其球形结构散开,溶液的浓度无法测量。表明甲壳素作为增强相使 CCAGB 的结构稳定,可以循环使用。

表 3 循环次数对 Cu²⁺吸附性能的影响

循环次数	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	
	CCAGB	CAGB
1	117.34	104.02
2	115.47	89.21
3	114.12	63.72
4	105.32	—
5	100.29	—

4 结论

(1) 甲壳素和 SA 混合溶液与 Ca²⁺交联制备

CCAGB 吸附剂。通过 FT-IR 表征分析可知, 甲壳素中的羟基、乙酰氨基和氨基与 SA 中的羟基和羧基形成稳定的氢键网络结构, 且与 Ca^{2+} 具有很强的配位作用, 进一步调节凝胶球的结构。

(2) 通过 CCAGB 对 Cu^{2+} 的吸附研究表明, 其吸附符合准二级动力学模型和 Langmuir 吸附等温模型, 最大吸附量为 169.49 mg/g, 且其吸附过程主要依靠 CCAGB 中的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COO}$ 、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{NHCOCH}_3$ 等官能团与 Cu^{2+} 之间的配位作用。

(3) 吸附剂经过 5 次循环使用后仍具有较好的吸附效果, 说明 CCAGB 复合材料的稳定性好, 可重复利用。

参考文献

- [1] Velusamy S, Roy A, Sundaram S, *et al.* A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment[J]. *Chemical Record*, 2021, 21(1): 1-42.
- [2] Sheth Y, Dharaskar S, Khalid M, *et al.* An environment friendly approach for heavy metal removal from industrial wastewater using chitosan based biosorbent: A review[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2021, 43: 100951.
- [3] Quesada H B, de Araujo T P, Vareschini D T, *et al.* Chitosan, alginate and other macromolecules as activated carbon immobilizing agents: A review on composite adsorbents for the removal of water contaminants [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 164(1): 2535-2549.
- [4] Ngah W S W, Fatinathan S. Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$ ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 143(1-3): 62-72.
- [5] Songlin Fan J Z Y Z. Preparation of sugarcane bagasse succinate alginate porous gel beads via a self-assembly strategy improving the structural stability and adsorption efficiency for heavy metal ions [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 306: 123-128.
- [6] Ren H, Gao Z, Wu D, *et al.* Efficient $\text{Pb}(\text{II})$ removal using sodium alginate-carboxymethyl cellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 137(10): 402-409.
- [7] Kurita K. Controlled functionalization of the polysaccharide chitin [J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(9): 1921-1971.
- [8] Huang Z, Xie X, Chen Y, *et al.* Ball-milling treatment effect on physicochemical properties and features for cassava and maize starches [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2008, 11(1-2): 73-79.
- [9] Yuh-Shan H. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions [J]. *Scientometrics*, 2004, 59(1): 171-177.
- [10] Ho Y. Review of second-order models for adsorption systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 681-689.
- [11] Reddy D H K, Harinath Y, Seshaiiah K, *et al.* Biosorption of $\text{Pb}(\text{II})$ from aqueous solutions using chemically modified Moringa oleifera tree leaves [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 162(2): 626-634.
- [12] Begum S A, Golam Hyder A H M, Hicklen Q, *et al.* Adsorption characteristics of ammonium onto biochar from an aqueous solution [J]. *Aqua-Water Infrastructure Ecosystems and Society*, 2021, 70(1): 113-122.
- [13] Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications [J]. *Progress in Polymer Science*, 2006, 31(7): 603-632.
- [14] Leal D, Matsuhira B, Rossi M, *et al.* FT-IR spectra of alginate acid block fractions in three species of brown seaweeds [J]. *Carbohydrate Research*, 2008, 343(2): 308-316.
- [15] Fan S, Liu Z, Wu Y, *et al.* 3D porous tubular network-structured chitosan-based beads with multifunctional groups highly efficient and selective removal of Cu^{2+} [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 171(28): 17-27. ■
- [12] Zs A, Lei R B, Pw A, *et al.* Characteristics of transmission light in tetracycline hydrochloride polluted wastewater and the response of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ under different transmission spectral range during the photodegradation process [J]. *Chemosphere*, 2020, 263: 256-262.
- [13] Li Peng, *et al.* Preparation and characterization of mesoporous $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ material with enhanced photocatalytic activity [J]. *Journal of Materials Research*, 2019, 34(10): 1785-1794.
- [14] Hao qiang, Cheng, Jiang, *et al.* Morphology-dependent photocatalytic activity of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$: Different charge separation efficiencies caused by facet synergy and internal electric field-ScienceDirect [J]. *Materials Letters*, 2019, 252: 252-255.
- [15] Han X, Wang S, Huang H, *et al.* Hydroxyl radicals and sulfate radicals synergistically boosting the photocatalytic and mineralization ability of 1D-2D $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}/\text{NiFe-LDH}$ heterojunction [J]. *Applied Surface Science*, 2021, 540: 148-237.
- [16] Wang L, Li X, Y Dong, *et al.* Preparation of Ag-doped $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ composites with enhanced visible-light-induced photocatalytic performance [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2019, 458: 122-135.
- [17] Lin J, Hu Z, Li H, *et al.* Ultrathin nanotubes of $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ with a reduced band gap as a high-performance photocatalyst [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58: 165-176.
- [18] Dan yao, Chen, Bolin, *et al.* Preparation of Ag- $\text{AgVO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$ composite photo-catalyst and degradation characteristics of antibiotics [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 123: 322-356.
- [19] Zhou M, Wu J, Wang H, *et al.* Fabrication of Z-scheme heterojunction $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Yb}^{3+}\text{-Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ photocatalysts with enhanced photocatalytic performance under visible irradiation for Hg^0 removal [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 612: 564-575. ■

(上接第 144 页)