

功能材料

球形零价铁生物炭吸附 Cd(II)的性能和机制

石云龙¹, 宋小毛², 于长江^{1*}, 林强¹, 马皓月¹, 邹欢¹, 钟佳莉¹, 贾振亚³

[1. 海南师范大学 化学与化工学院 海南省水环境污染治理与资源化重点实验室 热带药用资源化学教育部重点实验室 海口市天然高分子功能材料重点实验室, 海南 海口 571158; 2. 璞锦环境工程(海南)有限公司, 海口 570100; 3. 海南环泰检测技术有限公司, 海南 海口 571158]

摘要: 将海藻酸钠在高温无氧条件下热解制备了球形零价铁生物炭(ZVIBC), 并用于 Cd(II)的吸附。采用 SEM、TEM、N₂ 吸附-脱附、磁性测量系统(VSM)、FTIR、XRD、EDS、XPS 对其进行了表征。考察了 Cd(II)溶液的 pH、Cd(II)初始质量浓度、吸附时间、背景离子、空气中老化时间对 Cd(II)吸附量的影响, 探讨了 ZVIBC 对 Cd(II)的吸附机理。结果显示, pH 对 ZVIBC 吸附 Cd(II)有显著的影响, 最佳吸附 pH 为 4。ZVIBC 吸附 Cd(II)的过程符合 Langmuir 模型, 拟合的饱和吸附量为 240 mg/g。主要吸附机理为: 活性官能团(O—H、C—O、C=C、C=O、—COO)与 Cd(II)形成配合物, 以及 Cd(II)与 Fe²⁺生成 Cd(OH)₂沉淀。

关键词: 海藻酸钠; 生物炭; 零价铁; Cd(II); 吸附机理; 功能材料

中图分类号: O636.9; TQ424 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2022)06-1125-09

Mechanism study on spherical zero-valent iron/biochar composites performance for Cd(II) adsorption

SHI Yunlong¹, SONG Xiaomao², YU Changjiang^{1*}, LIN Qiang¹, MA Haoyue¹, ZOU Huan¹, ZHONG Jiali¹, JIA Zhenya³

[1. Key Laboratory of Natural Polymer Function Material of Haikou City, Key Laboratory of Tropical Medicinal Resource Chemistry of Ministry of Education, Key Laboratory of Water Pollution Treatment & Resource Reuse of Hainan province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, Hainan, China; 2. Pujin Environmental Engineering (Hainan) Co., Ltd, Haikou 570100, Hainan, China; 3. Hainan Huantai Inspection Technology Co., Ltd., Haikou 571158, Hainan, China]

Abstract: A spherical zero-valent iron (ZVI)/biochar composite (ZVIBC), successfully prepared via anaerobic pyrolysis of ferric alginate at high temperature, was employed for the adsorption of Cd(II). The synthesized ZVIBC were firstly characterized by SEM, TEM, N₂ adsorption-desorption, magnetic measuring system, FTIR, XRD, EDS and XPS. Then, the mechanism of ZVIBC for Cd(II) adsorption was investigated and discussed by probing the effects of Cd(II) solution pH, Cd(II) initial mass concentration, adsorption time, background ions, and air aging time on the adsorption capability. The results indicated that the pH exhibited strong impact on the adsorption capacity with an optimum value of 4. Meanwhile, it was also found that the adsorption process conformed to the Langmuir model with the fitting maximum adsorption capacity of 240 mg/g. The main adsorption mechanism could be attributed to the complexes formed between active functional groups (O—H, C—O, C=C, C=O, —COO) and Cd(II), as well as Cd(OH)₂ precipitation generated Cd(II) with Fe²⁺ on ZVIBC surface.

Key words: sodium alginate; biochar; zero-valent iron; Cd(II); adsorption mechanism; functional materials

镉(Cd)是一种剧毒重金属, 即使低浓度的镉也可能对人体造成危害, 进而导致癌症等严重的疾病^[1]。重金属废水处理办法主要包括化学沉淀、离

子交换、膜处理、溶剂萃取、吸附等, 其中吸附是应用最广泛的处理方法^[2]。氧化石墨烯^[3]、凹凸棒^[4]、改性生物炭^[5-7]、羟基磷灰石^[8]、含氮大分子^[9]、离

收稿日期: 2021-12-06; 定用日期: 2022-03-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211254

基金项目: 海南省科技专项资助(ZDYF2020079); 海南省自然科学基金(219QN208); 海口市重点科技计划项目(2020-015)

作者简介: 石云龙(1997—), 男, 硕士生, E-mail: xuebao7485@163.com. 联系人: 于长江(1983—), 男, 博士, E-mail: ycjhnsfdx@163.com.

子印迹聚合物^[10]、纳米零价铁 (nZVI)^[11]被广泛用于金属离子吸附。nZVI 具有比表面积大、毒性小、成本低和易制备等优点,其制备方法主要包括溅射法、混合等离子体法、化学还原法、热解羰基铁法、绿色合成法等^[12-13]。nZVI 在水中存在易团聚、易钝化、易流失和电子选择性差的问题,通常需要对 nZVI 进行改性以提高其去除污染物的能力^[14]。多孔炭材料改性 nZVI 是当前研究热点,介孔炭、石墨烯、碳纳米管可以提高 nZVI 的迁移率、反应活性、污染物选择性以及电催化性能^[15]。研究人员通常使用 NaBH₄ 将 Fe²⁺/Fe³⁺ 还原成 Fe⁰ 负载到炭表面^[15], NaBH₄ 不仅价格昂贵,还原过程中还生成了大量的二次污染物^[7]。

碳热法制备 Fe/C 复合材料是当前研究热点^[7]。使用生物质与铁源共混,在高温、惰性气体保护下将 Fe²⁺/Fe³⁺ 还原成 Fe⁰ 制备 Fe/C 复合材料已见报道^[16],但大多数材料如麦秆、锯屑制备的 Fe/C 复合材料中 Fe 负载量不高。CHEN 等^[17]使用废弃木材制备的零价铁生物炭 (ZVIBC) 中 Fe 的最大负载量为 31.2%;ZHANG 等^[18]使用锯屑制备的 ZVIBC 中 Fe 的负载量为 29.6%,提高铁源的还原率是当前的研究难点。海藻酸钠 (SA) 是从褐藻或海带中提取的天然多糖,SA 很容易与二价 (如 Ca²⁺) 或三价 (如 Fe³⁺) 离子交联形成水凝胶^[19]。本研究拟将 SA 与 Fe³⁺ 交联形成 SA-Fe³⁺ 凝胶,使用热解法将 SA-Fe³⁺ 凝胶固定的 Fe³⁺ 原位还原制备了球形 ZVIBC 复合材料,球形 Fe/C 材料对内部的 Fe 具有较好的保护作用,能够提高 Fe 的抗氧化能力;此外,多孔结构可增强 ZVIBC 吸附 Cd(II) 的性能。

由于 Fe⁰ 的标准电极电势 (Fe/Fe²⁺ = -0.44 V) 和 Cd(II) 的标准电极电势 (Cd/Cd²⁺ = -0.4 V) 很接近,Fe⁰ 很难与 Cd(II) 发生氧化还原反应或电子转移^[20],nZVI 主要通过自身腐蚀生成铁氧化物吸附 Cd(II),这在很大程度上限制了 Fe⁰ 对 Cd(II) 的去除能力。研究显示,C-Fe⁰ 可以形成微电解系统,C 可以促进 Fe⁰ 氧化成 Fe²⁺,加速 Fe⁰ 腐蚀^[7]。Fe/C 复合材料吸附 Cd(II) 的机理报道较少,本研究考察了 ZVIBC 对 Cd(II) 的吸附性能,采用 XRD、XPS、FTIR、EDS 等表征方法分析了 ZVIBC 对 Cd(II) 的吸附机理,研究了背景离子对 ZVIBC 吸附 Cd(II) 的影响以及 ZVIBC 的抗氧化和循环利用能力,对应用 nZVI 吸附氧化性较弱的重金属离子有重要参考价值。

1 实验部分

1.1 试剂

SA、FeCl₃·6H₂O、HNO₃, 分析纯,上海阿拉

丁生化科技股份有限公司;NaOH,分析纯,上海易恩化学技术有限公司;无水 CdCl₂、NaNO₃,分析纯,上海百舜生物科技有限公司;Cd 标液,国家计量科学研究院;pH 缓冲试剂,上海阔思电子有限公司。

1.2 仪器

JSM-7400F 扫描电子显微镜、JEM-2100 Plus 透射电子显微镜,日本 JEOL 公司;Ultima IV 型 X 射线衍射仪,日本 Rigaku 公司;SQUID-VSM 磁性测量系统,美国 Quantum Design 公司;Tristar II 3020 型吸附比表面积孔径分布仪,美国 Micromeritics 公司;OTF1200X 管式炉,合肥科晶材料技术有限公司;HX-2112 型恒温培养摇床,上海海向仪器设备有限公司;Seven 系列 pH 测试仪,美国 Mettler-Toledo 公司;AA-7000 型原子吸收分光光度计,日本 Shimadzu 公司。

1.3 球形 ZVIBC 的制备

称取 30 g SA 置于烧杯中,加入 1 L 蒸馏水搅拌溶解,将其滴入浓度为 0.3 mol/L 的 FeCl₃·6H₂O 溶液中,即得海藻酸铁凝胶,静置 24 h 后,用蒸馏水洗涤 6~8 次,置于烘箱 80 °C 干燥 12 h,然后继续在 100 °C 干燥 4 h。将烘干后的海藻酸铁凝胶加入坩埚,放入管式炉石英炉管中,放入炉塞,安装好炉管封口。使用油泵抽真空 15 min,以 200 mL/min 的流速通高纯 N₂ 20 min 后,在 100 mL/min N₂ 下分别以 5、10 °C/min 的加热速度升温至 200、900 °C,在 900 °C 恒温热解 3 h 后以 10 °C/min 的降温速度冷却到 200 °C,随后自然冷却至室温^[21],将制备好的 ZVIBC 装袋保存。

1.4 pH 对 ZVIBC 吸附 Cd(II) 的影响

称取一定量无水 CdCl₂ 加入烧杯中,添加水配制 5 份质量浓度为 50 mg/L 的 Cd(II) 溶液,调节溶液的 pH 分别为 2、3、4、5、6。取 15 个 100 mL 磨口锥形瓶,分别取不同 pH 的 100 mL Cd(II) 溶液加入到锥形瓶中,每个 pH 做 3 组平行实验,各加入 0.05 g ZVIBC,将锥形瓶放入恒温摇床在 25 °C 振荡 24 h,吸附完成后用原子吸收分光光度计测试 Cd(II) 浓度以及溶液的 pH^[2]。每个 pH 点平行实验 3 次。

1.5 动力学吸附实验

在 25 °C 进行 ZVIBC 吸附 Cd(II) 的动力学实验。配制 pH=4、质量浓度 50 mg/L 的 Cd(II) 溶液。取 27 个 100 mL 磨口锥形瓶,分别加入 100 mL CdCl₂ 溶液,各加入 0.05 g ZVIBC,将锥形瓶置于恒温摇床在 25 °C 振荡,定时 (1~24 h) 取 1 mL Cd(II) 溶液,稀释后测试溶液中 Cd(II) 的质量浓度^[1]。每个取样点平行实验 3 次。

用吸附量 q_t (mg/g) 衡量 t 时刻 ZVIBC 对 Cd(II) 的吸附效果,计算公式如下:

$$q_t = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m} \quad (1)$$

式中: ρ_0 为 Cd(II) 溶液初始质量浓度, mg/L; ρ_t 为 t 时刻 Cd(II) 溶液质量浓度, mg/L; V 为 Cd(II) 溶液体积, L; m 为 ZVIBC 加入量, g。

1.6 等温热力学吸附实验

在 25 °C 进行 ZVIBC 吸附 Cd(II) 等温热力学实验。配制 pH=4、质量浓度为 50~600 mg/L 的 Cd(II) 溶液。取 27 个 100 mL 磨口锥形瓶, 分别加入 100 mL 质量浓度为 50~600 mg/L 的 CdCl₂ 溶液, 各加入 0.05 g ZVIBC, 将锥形瓶置于恒温摇床在 25 °C 振荡 24 h, 取 1 mL Cd(II) 溶液, 稀释后测试溶液中的 Cd(II) 质量浓度^[22]。每个测试点平行实验 3 次。

用平衡吸附量 (q_e , mg/g) 来评价 ZVIBC 对 Cd(II) 的吸附效果, 计算公式如下:

$$q_e = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{m} \quad (2)$$

式中: ρ_0 为 Cd(II) 溶液初始质量浓度, mg/L; ρ_e 为吸附平衡时溶液中 Cd(II) 质量浓度, mg/L; V 为 Cd(II) 溶液体积, L; m 为 ZVIBC 加入量, g。

1.7 ZVIBC 在空气中抗氧化实验

取一定量新制备的 ZVIBC 放入表面皿, 暴露于空气中。定时 (2~48 h) 取 ZVIBC (0.05 g) 加入质量浓度 50 mg/L、pH=4 的 Cd(II) 溶液 (100 mL) 中, 在摇床 25 °C 振荡吸附 24 h^[23], 每个时间点做 3 组平行实验。

1.8 Cl⁻ 和 NO₃⁻ 对 ZVIBC 吸附 Cd(II) 的影响实验

分别用 CdCl₂ 和 NaNO₃ 配制质量浓度 50 mg/L、背景离子为 Cl⁻、NO₃⁻ (10、50 mmol/L) 的 Cd(II) 溶液, 调节溶液 pH=4。取 ZVIBC (0.05 g) 分别加入 100 mL 含背景离子的 Cd(II) 溶液中, 在 25 °C 摇床振荡吸附 24 h^[24], 每个背景离子浓度做 3 组平行实验。

1.9 ZVIBC 吸附 Cd(II) 循环实验

称取 ZVIBC (0.05 g) 加入 100 mL 质量浓度为 50 mg/L 的 Cd(II) 溶液中, 在 25 °C 摇床振荡吸附 24 h, 吸附完成后, 过滤, 移走 Cd(II) 溶液, 重新加入 100 mL 质量浓度为 50 mg/L 的 Cd(II) 溶液再次在同样条件下振荡吸附 24 h^[25], 如此循环 4 次。

1.10 ZVIBC 中 Fe 含量测试实验

称取 ZVIBC (0.05 g) 加入 5 mL 盐酸中, 振荡后静置 48 h, 溶液用 0.1 mol/L 的 HNO₃ 稀释后测试 Fe 离子浓度, 计算 ZVIBC 中 Fe 含量^[26], 做 3 组平行实验取平均值。

2 结果与讨论

2.1 SEM 和 TEM 分析

ZVIBC 表面形态结构如图 1 所示。由 SEM 图

显示, ZVIBC 在热处理过程中形成了孔径大小不均一的孔洞^[27]; 由 TEM 图显示, Fe 为粒径 80~300 nm 的颗粒; Fe 含量测试结果显示, ZVIBC 中 Fe 含量为 595 mg/g。

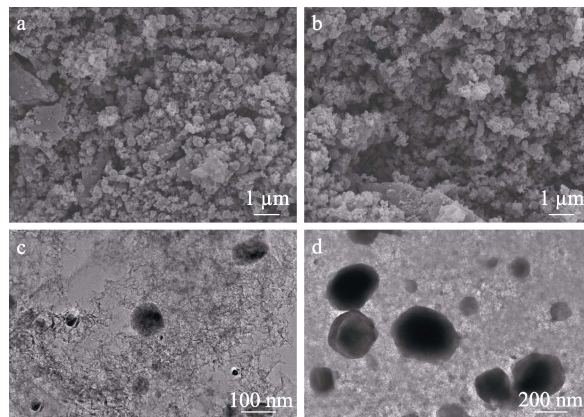


图 1 ZVIBC 的 SEM 图 (a, b) 和 TEM 图 (c, d)
Fig. 1 SEM images (a, b) and TEM images (c, d) of ZVIBC

2.2 ZVIBC 比表面积分析

ZVIBC 比表面积分析结果如图 2 所示。可以看出, ZVIBC 的 N₂ 吸附-脱附等温线呈现明显的迟滞回线, 根据 IUPAC 分类, N₂ 吸附-脱附等温线为 IV 型^[28], 滞后环为 H2 型, ZVIBC 比表面积为 320.76 m²/g。孔径分布曲线显示, ZVIBC 孔隙主要为不规则的介孔结构^[29]。

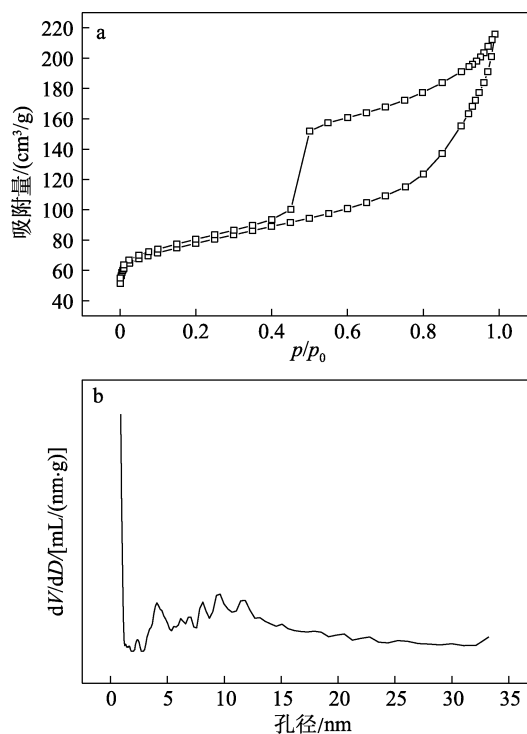


图 2 ZVIBC 的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 及孔径分布 (b)
Fig. 2 N₂ adsorption-desorption isotherm (a) and pore size distribution (b) of ZVIBC

2.3 磁性分析

用磁性测试系统测定 ZVIBC 和吸附 Cd(II)后的 ZVIBC-Cd(II)的磁化曲线如图 3 所示。可以看出,两种材料的矫顽力和剩磁值均较小,是典型的超顺磁材料^[30],其饱和和磁化强度分别为 80.2、33.8 emu/g。ZVIBC-Cd(II)仍具有较高的磁化强度,吸附完成后可以用磁铁吸附分离。

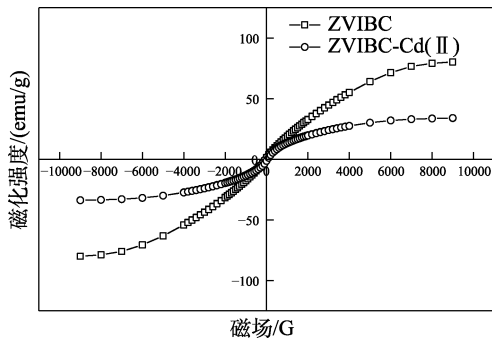


图 3 ZVIBC 和 ZVIBC-Cd(II)的磁化曲线

Fig. 3 Magnetization curves of ZVIBC and ZVIBC-Cd(II)

2.4 pH 的影响

图 3 为不同初始 pH 条件下 ZVIBC 对溶液中 Cd(II)的吸附量。由图 3 可见,当 pH 为 2~4 时,ZVIBC 对 Cd(II)的吸附量逐步提升。pH 较低条件下过量的 H⁺与 Cd(II)竞争吸附位点,Cd(II)吸附效率较低;此外,较低 pH 条件下 Cd(OH)₂ 较难形成。随着 pH 升高 H⁺浓度降低,ZVIBC 对 Cd(II)的吸附量逐步提升^[31]。当 pH=5 时,ZVIBC 对 Cd(II)的吸附量略有下降,原因可能是 pH 相对较高的溶液降低了 Fe 的腐蚀,生成的铁氧化物减少,导致吸附的 Cd(II)减少。当 pH=6 时,ZVIBC 对 Cd(II)的吸附量升高,可能是 Cd(II)在吸附过程中有一定的水解^[30],因为 ZVIBC 吸附 Cd(II)后溶液 pH 有一定程度的升高。考虑到 pH>6 后可能导致 Cd(II)水解,最终选择 pH 为 4。

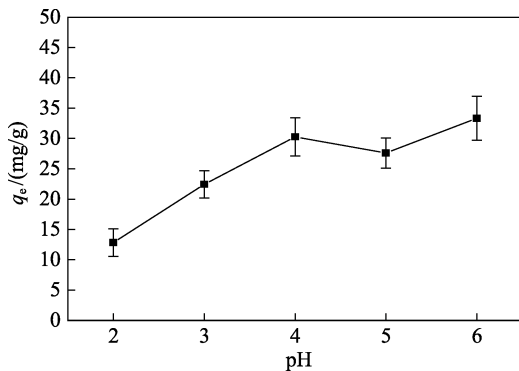


图 4 不同初始 pH 对 Cd(II)吸附量的影响

Fig. 4 Effect of different initial pH on Cd(II) adsorption capability

2.5 动力学吸附实验

应用 Pseudo-first-order 模型〔式(3)〕、Pseudo-second-order 模型〔式(4)〕拟合 ZVIBC 对 Cd(II)的动态吸附数据,结果见表 1,拟合公式如下^[32]:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

式中: q_t 为 t 时刻吸附量, mg/g; q_e 为平衡时吸附量, mg/g; k_1 为一阶速率常数, min⁻¹; k_2 为二阶速率常数, g/(mg·min); t 为时间, min。

图 5 为 ZVIBC 对 Cd(II)吸附量随时间的变化曲线,拟合参数如表 1 所示。

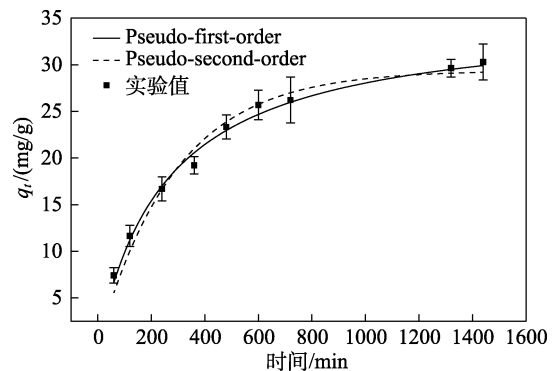


图 5 ZVIBC 对 Cd(II)的吸附动力学曲线

Fig. 5 Adsorption kinetics of Cd(II) by ZVIBC

表 1 ZVIBC 吸附动力学模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of ZVIBC adsorption kinetics model

样品	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	$q_{e,cal}/$ (mg/g)	$k_1/$ (10 ⁻³ min ⁻¹)	R^2	$q_{e,cal}/$ (mg/g)	$k_2/[10^{-4} g/$ (mg·min)]	R^2
ZVIBC	29.39	3.48	0.9694	35.26	1.10	0.9905

由图 5 可知,6 h 内 ZVIBC 吸附 Cd(II)速率很快,之后吸附速率逐渐降低。主要是 6 h 内 ZVIBC 表面的 Fe 被腐蚀^[33],生成的 Fe²⁺将 Cd(II)转化为 Cd(OH)₂。之后,ZVIBC 对 Cd(II)吸附速率减慢,这一阶段主要是 ZVIBC 的官能团与 Cd(II)形成配位键以及 ZVIBC 内部的 Fe 被腐蚀参与吸附^[33]。

由表 1 可见,Pseudo-second-order 模型的相关系数 ($R^2=0.9905$) 略高于 Pseudo-first-order 模型的相关系数 ($R^2=0.9694$),Pseudo-first-order 模型拟合的平衡吸附量更接近于实验吸附值 (30.30 mg/g),表明 ZVIBC 对 Cd(II)的吸附主要受扩散控制,但是化学吸附也是重要的吸附过程^[34]。

2.6 等温热力学吸附实验

采用 Langmuir、Frenudlich 模型对 ZVIBC 吸附 Cd(II)实验数据进行拟合,拟合方程如式(5)、(6)所示^[35]:

$$q_e = \frac{q_m K_L \rho_e}{1 + K_L \rho_e} \quad (5)$$

$$q_e = K_F \rho_e^{1/n} \quad (6)$$

式中: q_e 为 ZVIBC 对 Cd(II) 的平衡吸附量, mg/g; q_m 为 ZVIBC 对 Cd(II) 饱和吸附量, mg/g; ρ_e 为吸附平衡时 Cd(II) 溶液质量浓度, mg/L; K_L 为 Langmuir 表征吸附剂和吸附质之间亲和力的参数, L/mg; K_F 为 Freundlich 吸附量的参数, (mg/g)(L/mg)^{1/n}; n 为表征吸附强度的 Freundlich 常数。

ZVIBC 对 Cd(II) 等温热力学吸附拟合曲线见图 6, 拟合参数见表 2。

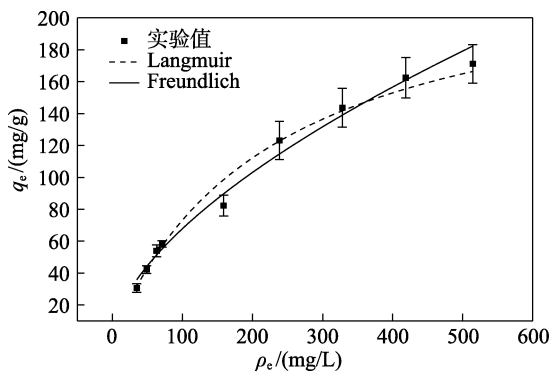


图 6 ZVIBC 对 Cd(II) 的等温热力学吸附线及拟合曲线
Fig. 6 Isotherms and fitting curves of Cd(II) adsorption by ZVIBC

表 2 ZVIBC 对 Cd(II) 的等温吸附曲线的拟合参数

Table 2 Fitting parameters of adsorption isotherms of Cd(II) by ZVIBC

样品	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m /$ (mg/g)	$K_L /$ (L/mg)	R^2	n	$K_F /$ (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	R^2
ZVIBC	240.0	0.0044	0.9773	1.66	4.23	0.9690

由表 2 可见, ZVIBC 吸附 Cd(II) 的数据在 Langmuir 吸附模型中具有更好的拟合效果 ($R^2=0.9773$), 而且 Langmuir 模型拟合的 q_m 和实验值 (171.2 mg/g) 很接近。由此可知, Langmuir 模型能够更好地描述 ZVIBC 吸附 Cd(II) 的热力学实验, 吸附形式为单层吸附^[36], Langmuir 模型拟合的最大吸附量为 240.0 mg/g。

ZVIBC 与其他材料吸附 Cd²⁺ 的性能对比如表 3 所示。可以看出, ZVIBC 对 Cd²⁺ 具有较高的吸附性能。

2.7 吸附机理

2.7.1 XRD 分析

ZVIBC 吸附 Cd(II) 前后的 XRD 数据对比如图 7 所示。由图 7 看出, ZVIBC 在 $2\theta=44.67^\circ$ 、 65.02° 处衍射峰分别对应(110)、(200)晶面, 与 Fe 标准卡片 (JCPDS No. 06-0696) 相符^[42]; 在 $2\theta=44.60^\circ$ 、 51.00° 和 75.10° 的衍射峰分别对应(102)、(122)和(322)

晶面, 与 Fe₃C 标准卡片 (JCPDS No. 65-0393) 相符^[43]。ZVIBC 吸附 Cd(II) 后, Fe 和 Fe₃C 的 XRD 衍射峰高度有一定程度降低。此外, 出现了新的衍射峰, 在 $2\theta=30.50^\circ$ 、 35.70° 处的衍射峰分别对应(130)、(221)晶面, 与 Cd(OH)₂ 标准卡片 (JCPDS No. 40-0760) 相符^[44]; 在 $2\theta=57.10^\circ$ 、 60.80° 、 63.20° 处衍射峰分别对应(602)、(424)、(514)晶面, 与 FeOOH 标准卡片 (JCPDS No. 22-0353) 相符^[45]; 在 $2\theta=23.87^\circ$ 、 26.16° 分别对应(201)、(211)晶面, 与 Fe₂O₃ 标准卡片 (JCPDS No. 65-0390) 相符^[45]。表明吸附 Cd(II) 后 ZVIBC 表面生成了 Cd(OH)₂、FeOOH 和 Fe₂O₃。

表 3 各种材料吸附 Cd²⁺ 性能比较

Table 3 Comparison of adsorption properties of various materials for Cd²⁺

吸附剂	pH	比表面积/ (m ² /g)	$\rho_e /$ (mg/L)	$q_m /$ (mg/g)	参考 文献
Fe ₃ O ₄ /红麻纤维生物炭	6	175.55	—	47.90	[30]
壳聚糖改性磁性生物炭	6	—	10~500	61.08	[31]
热改性鸡粪生物炭	5	1.55	—	177.28	[1]
含 S 生物质	5	—	—	63.30	[37]
ZVIBC 复合材料	6	83.77	5~100	66.01	[38]
MgCl ₂ -改性生物炭	5	202.75	20~1500	763.12	[39]
氨基改性生物炭负载 nZVI 材料	6	—	—	12.40	[40]
磁性海藻酸微球	7	3.42	—	74.06	[41]
沸石负载型零价铁材料	5.5	—	10~100	62.02	[22]
球形 ZVIBC 材料	4	320.76	50~600	240.00	本文

注: “—” 代表未给出数据。

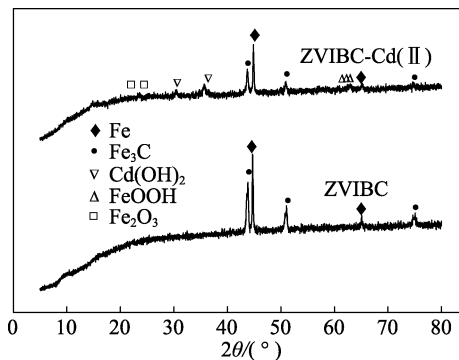


图 7 ZVIBC 吸附 Cd(II) 前、后的 XRD 谱图
Fig. 7 XRD patterns of ZVIBC before and after adsorption of Cd(II)

2.7.2 FTIR 分析

ZVIBC 吸附 Cd(II) 前后的 FTIR 谱图如图 8 所示。ZVIBC 谱图中, 3436.67 cm^{-1} 处为 O—H 的伸缩振动峰^[46], 1615.89 cm^{-1} 处为 —COO 的不对称伸缩振动峰^[47], 1550.24 、 1559.45 、 1566.58 cm^{-1} 为芳香环骨架振动峰^[48], 1117.94 cm^{-1} 处为 C—O—C 的伸缩振动峰^[49]。ZVIBC 吸附 Cd(II) 后特征吸收峰

3436.67、1550.24、1559.45、1566.58、1117.94 cm^{-1} 分别红移至 3422.94、1541.07、1555.13、1565.93、1106.33 cm^{-1} ；—COO 伸缩振动峰由 1615.89 cm^{-1} 蓝移至 1627.23 cm^{-1} ，原因可能是 O—H、C=C、C—O—C、—COO 与 Cd(II) 形成配合物^[48]。473.85、1409.32 cm^{-1} 为生成铁氧化物 Fe—O 的伸缩振动峰。

2.7.3 EDS 分析

ZVIBC 吸附 Cd(II) 前后的 EDS 图如图 9 所示。结果显示，ZVIBC 吸附 Cd(II) 后 Fe 元素的质量分数由 73.35% 降低至 44.20%，Cd 元素的质量分数为 18.26%。说明一部分 Fe 在吸附过程中被消耗，Cd 被固定在 ZVIBC 的表面^[50]。

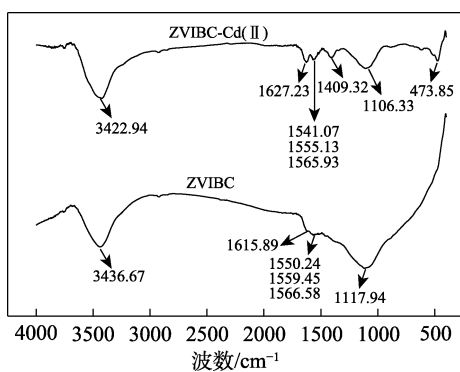


图 8 ZVIBC 吸附 Cd(II) 前、后的 FTIR 谱图

Fig. 8 FTIR spectra of ZVIBC before and after adsorption of Cd(II)

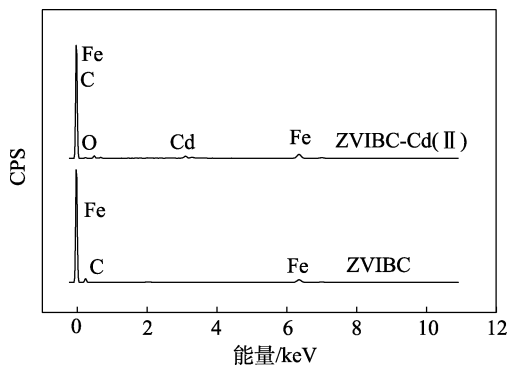


图 9 ZVIBC 吸附 Cd(II) 前、后 EDS 谱图

Fig. 9 EDS spectra of ZVIBC before and after adsorption of Cd(II)

2.7.4 XPS 分析

ZVIBC 吸附 Cd(II) 后，Cd 元素的 XPS 分析如图 10a 所示。由图 10a 可知，Cd 3d_{3/2} 和 Cd 3d_{5/2} 吸收峰均可以拟合为 2 个峰，404.10、410.90 eV 处拟合峰的峰面积占总峰面积的 29.76%，可能是 Cd²⁺ 与活性基团 (O—H、C—O、C=C、C=O、—COO 等) 生成配合物，以 Cd²⁺-配合物的形式被吸附^[41]。405.00、411.70 eV 处拟合峰的峰面积占总峰面积的 70.24%，可能是 Cd²⁺ 与 Fe²⁺ 发生反应生成的 Cd(OH)₂ 的吸收峰^[39]。ZVIBC 的 C 元素 XPS 分析如图 10b 所示，

主要包括 Fe—C 键的吸收峰 (284.10 eV)^[51]、C—C/C=C 键的吸收峰 (284.55 eV)^[52]、C—O 的吸收峰 (285.35 eV)^[52]、C=O 键的吸收峰 (286.50 eV)^[52-53] 和 —COO 键的吸收峰 (289.50 eV)^[52-53]。ZVIBC 吸附 Cd(II) 后 C 元素的 XPS 分析如图 10c 所示。可知，C=C、C—O、C=O、—COO 的结合能相比吸附 Cd(II) 前均有变化，说明吸附过程中 ZVIBC 的官能团 C=C、C—O、C=O、—COO 可能与 Cd(II) 发生络合反应^[54]，Fe—C 键的结合能变化可能是负载到 Fe₃C 表面的铁氧化物的影响^[51]。

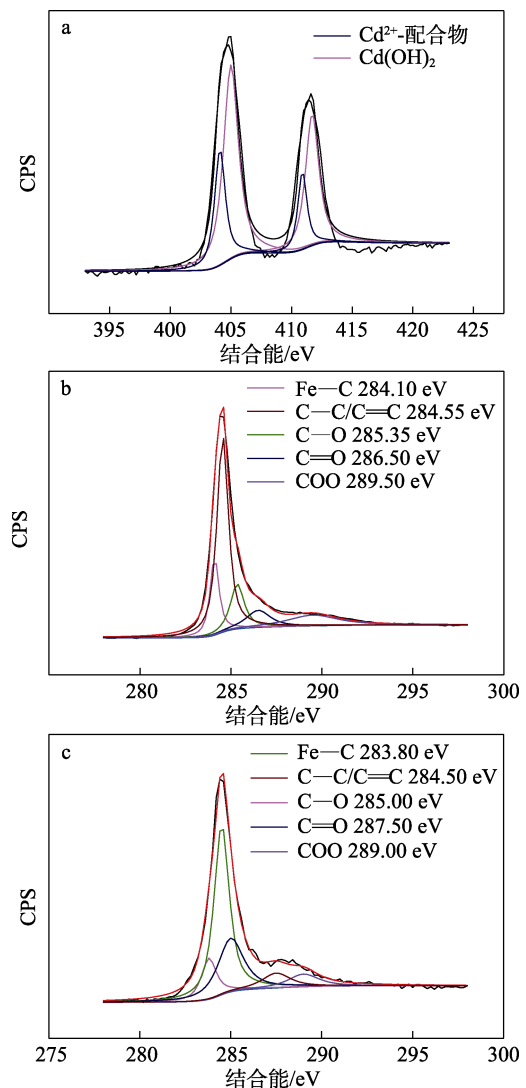


图 10 ZVIBC 吸附 Cd(II) 后的 Cd 3d XPS 谱图 (a); ZVIBC 吸附 Cd(II) 前 (b)、后 (c) 的 C 1s XPS 谱图

Fig. 10 XPS spectrum of Cd 3d for ZVIBC after Cd(II) adsorption (a); XPS spectra of C 1s for ZVIBC before (b) and after (c) Cd(II) adsorption

ZVIBC 吸附 Cd(II) 前后的 FTIR、SEM、XRD、EDS 分析结果显示，大部分的 Cd(II) 通过式 (7) ~ (10) 被转化为 Cd(OH)₂ (图 10a)^[55]，一部分 Cd(II) 被 FeOOH、Fe₂O₃ 以及生物炭吸附^[56]，机理示意图见图 11。

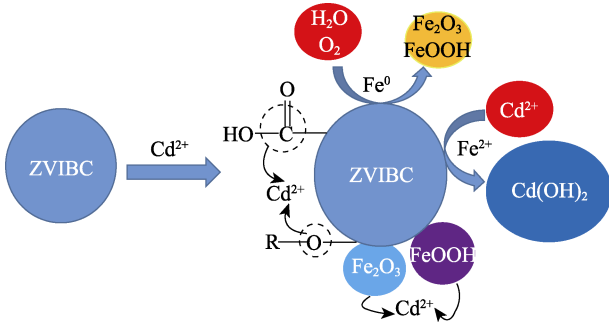
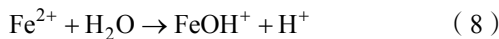
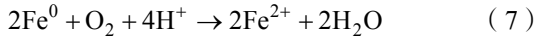


图 11 ZVIBC 吸附 Cd(II) 机理示意图

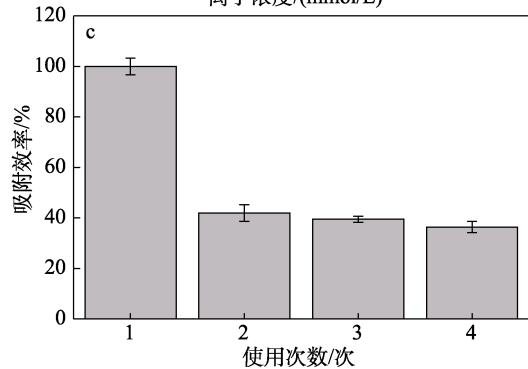
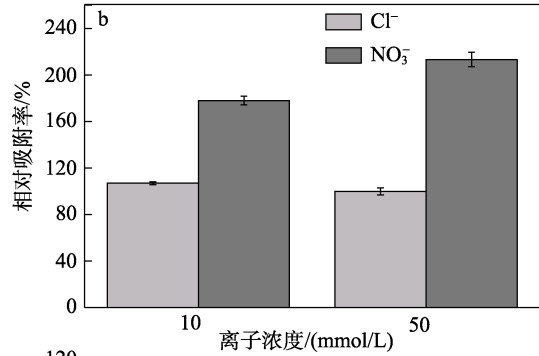
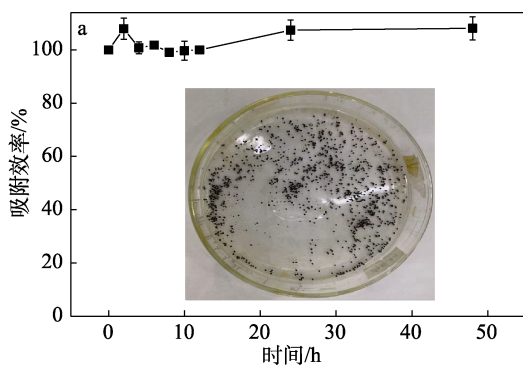
Fig. 11 Adsorption mechanism of Cd(II) by ZVIBC



2.8 ZVIBC 吸附 Cd(II) 应用实验

图 12a 为 ZVIBC 在空气中暴露 48 h 对 Cd(II) 吸附的影响。以未老化时吸附量为基准, 吸附效率为老化不同时间 ZVIBC 的吸附量与未老化时吸附量的比值。可以看出, 老化后 ZVIBC 对 Cd(II) 的吸附量没有降低, 在 2~48 h 内 ZVIBC 对 Cd(II) 的吸附量随着暴露时间的增加略有波动, 但是整体表现稳定。由 ZVIBC 的实物照片 (插图) 可见, ZVIBC 外观呈球形。

图 12b 为相比无背景离子条件, Cl^- 、 NO_3^- 对 ZVIBC 吸附 Cd(II) 的影响。相对吸附率为 ZVIBC 在背景离子条件和无背景离子条件吸附量的比值。可以看出, Cl^- 对 ZVIBC 吸附 Cd(II) 影响较小, 随着 Cl^- 浓度的增加 ZVIBC 的吸附量略有下降。 NO_3^- 对 ZVIBC 吸附 Cd(II) 有较强的促进作用, 在 50 mmol/L 的 NO_3^- 溶液中 ZVIBC 的吸附量提高了约 1 倍, NO_3^- 与 Fe 发生反应加速了 Fe 的腐蚀, 增加了 ZVIBC 对 Cd(II) 的吸附量^[20,57]。图 12c 为 ZVIBC 吸附 Cd(II) 循环性能。以第 1 次 ZVIBC 吸附量为基准, 吸附效率为不同使用次数下 ZVIBC 的吸附量与第 1 次使用吸附量的比值。可以看出, 第 2 次使用 ZVIBC 相比初次使用吸附量降低了 58.1%, 第 3、4 次使用 ZVIBC 的吸附量略有降低, 经过 3 次循环实验 ZVIBC 可以保持初始 36.38% 的吸附量, 主要原因可能是 ZVIBC 内部的 Fe 腐蚀促进了对 Cd(II) 的吸附。



a—ZVIBC 老化实验; b—共存离子对 ZVIBC 吸附的影响; c—ZVIBC 循环吸附性能; 插图为实物照片

图 12 ZVIBC 吸附 Cd(II) 的应用实验

Fig. 12 Application experiments of ZVIBC for Cd(II) adsorption

3 结论

(1) 在 25 °C、pH=4 的条件下 ZVIBC 对 Cd(II) 的吸附等温线符合 Langmuir 模型, 最大理论吸附量为 240.0 mg/g。

(2) 约 29.76% 的 Cd(II) 与 O—H、C—O、C=C、C=O、—COO 等官能团形成配合物; 此外, 约 70.24% 的 Cd(II) 与 Fe^{2+} 发生反应以 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 的形式被固定。

(3) ZVIBC 有较好的抗氧化能力, 在空气中暴露 48 h 对 Cd(II) 的吸附量变化较小, Cl^- 对 ZVIBC 吸附 Cd(II) 影响较小, NO_3^- 对 ZVIBC 吸附 Cd(II) 有较强的促进作用。循环实验结果显示, 经过 3 次循环 ZVIBC 可以保持初始 36.38% 的吸附量。

(4) ZVIBC 负载的 Fe 颗粒粒径在 80~300 nm, 减小碳热法制备的 Fe 的粒径是后续需要解决的技术难题。

参考文献:

[1] WANG H, HUANG F, ZHAO Z L, *et al.* High-efficiency removal capacities and quantitative adsorption mechanisms of Cd(II) by thermally modified biochars derived from different feedstocks[J]. *Chemosphere*, 2021, 272: 129594.

[2] WANG R Z, HUANG D L, LIU Y G, *et al.* Investigating the adsorption behavior and the relative distribution of Cd(II) sorption

- mechanisms on biochars by different feedstock[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 261: 265-271.
- [3] BULIN C K (布林朝克), ZHU Y H (朱艳华), GUO T (郭婷), *et al.* Ultrafast removal and adsorption mechanism of Cu(II) and Co(II) in water by magnetic graphene oxide [J]. *Mining and Metallurgical Engineering (矿冶工程)*, 2021, 41(4): 161-165.
- [4] LIAO X F (廖晓峰), ZHONG J P (钟静萍), CHEN Y N (陈云嫩), *et al.* Preparation of functionalized attapulgite adsorbent and its adsorption behavior for Pb²⁺ in heavy metal wastewater[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2021, 43(1): 387-397.
- [5] WANG C S (汪存石), HE M X (何敏霞), ZHOU F (周峰), *et al.* Adsorption characteristics and stability of amine-sulfur modified biochar for different heavy metal ions in aqueous solution[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2021, 42(2): 874-882.
- [6] HU S Q (胡世琴), YANG B (杨斌), FAN J (范甲), *et al.* Adsorption behavior of U(VI) from wastewater by amino-functionalized tobacco leaf biochar[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2566-2585.
- [7] LI Y (李燕), KANG X P (康新平), QIAO Y H (乔艳辉), *et al.* Preparation of clay-charcoal adsorbent from spent bleaching earth and durian shell and its removal of Cr(VI)[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 178-186.
- [8] ZOU X Y (邹雪艳), ZHAO Y B (赵彦保), ZHANG Z J (张治军). A simple preparation method of nano-hydroxyapatite nanotubes and its adsorption of heavy metal ions in solution[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2020, 36(4): 747-754.
- [9] HE T T (何婷婷), TANG B T (唐炳涛), JU B Z (具本植), *et al.* Preparation of nitrogen-containing macromolecular adsorbent and its adsorption of Cd(II)[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(9): 1904-1912.
- [10] WANG L Q (王蓝青), ZHONG Y J (钟溢健), CHEN N C (陈南春), *et al.* Review on preparation of ion imprinted polymers by sol-gel method and their application in selective adsorption of heavy metal ions[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2020, 34(3): 05016-05022.
- [11] TIAN L Q (田利强), LONG K (龙康), CHEN X Q (陈秀清). Removal of Cd(II) from water by nano-zero-valent iron supported by green synthetic expanded graphite[J]. *Environmental Chemistry (环境化学)*, 2021, 40(12): 1-11.
- [12] ZHANG Y X (张永祥), WANG J H (王晋昊), JING Q (井琦), *et al.* Review on preparation and application of nanometer zero-valent iron materials in groundwater remediation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(8): 4486-4496.
- [13] DU Y (杜毅), WANG X Y (王向宇). Progress in green synthesis and modification of novel nanometer zero-valent iron[J]. *Environmental Chemistry (环境化学)*, 2016, 35(2): 337-347.
- [14] NIU H Y (牛红云), LYU H Z (吕宏洲), CAI Y Q (蔡亚岐). Nanosized zero-valent iron/porous carbon composites were prepared by carbonothermic impregnation-free method[J]. *Environmental Chemistry (环境化学)*, 2021, 40(12): 1-11.
- [15] YANG Y (杨妍), LIU G T (刘国涛), YU Q H (余庆慧), *et al.* Research progress of nanoporous carbon modified zero-valent iron[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(S2): 198-202.
- [16] LAWRIENKO M, LAIRD D A, VAN LEEVWEN J H. Sustainable pyrolytic production of zerovalent iron[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 5(1): 767-773.
- [17] CHEN C, LIU J G, GEN C, *et al.* Synthesis of zero-valent iron/biochar by carbothermal reduction from wood waste and iron mud for removing rhodamine B[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021, 28: 48556-48568.
- [18] ZHANG C F, TANG J C, GAO F L, *et al.* Tetrahydrofuran aided self-assembly synthesis of nZVI@gBC composite as persulfate activator for degradation of 2,4-dichlorophenol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 134063.
- [19] YU C J (于长江), YAN Y J (颜杨婕), LING Y (凌玉), *et al.* Research progress of sodium alginate composite adsorbent[J]. *Journal of Hainan Normal University: Natural Science (海南师范大学学报:自然科学版)*, 2017, 30(2): 154-160.
- [20] HUANG J J, YIN W Z, LI P, *et al.* Nitrate mediated biotic zero valent iron corrosion for enhanced Cd(II) removal[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 744: 140715.
- [21] LIU C W, YE J, LIN Y, *et al.* Removal of cadmium (II) using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) biochar alginate beads in aqueous solutions[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 264: 114785.
- [22] LI Z T, WANG L, MENG J, *et al.* Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344: 1-11.
- [23] WU J H, YAN M J, LV S H, *et al.* Preparation of highly dispersive and antioxidative nano zero-valent iron for the removal of hexavalent chromium[J]. *Chemosphere*, 2021, 262: 127733.
- [24] LYU Z M, YANG S M, CHEN L, *et al.* Nanoscale zero-valent iron/magnetite carbon composites for highly efficient immobilization of U(VI)[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2019, 76: 377-387.
- [25] ZENG Y, WALKER H, ZHU Q Z. Reduction of nitrate by nZVI supported Fe, Cu/Fe and Mn/Fe nanoparticles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324: 605-616.
- [26] WU J, ZHENG H, ZHANG F, *et al.* Iron-carbon composite from carbonization of iron-crosslinked sodium alginate for Cr(VI) removal[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 21-29.
- [27] TAN W T, RUAN Y, DIAO Z H, *et al.* Removal of levofloxacin through adsorption and peroxymonosulfate activation using carbothermal reduction synthesized nZVI/carbon fiber[J]. *Chemosphere*, 2021, 280: 130626.
- [28] HUANG W, TANG Y X, ZHANG X P, *et al.* nZVI-biochar derived from Fe₃O₄-loaded rabbit manure for activation of peroxymonosulfate to degrade sulfamethoxazole[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2022, 45: 102470.
- [29] YU C J, ZUANG D S, DONG X Y, *et al.* Pyrolytic behavior of a zero-valent iron biochar composite and its Cu(II) removal mechanism[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(59): 34151-34160.
- [30] SAEED A A H, HARUN N Y, SUFIAN S, *et al.* Pristine and magnetic kenaf fiber biochar for Cd²⁺ adsorption from aqueous solution[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(15): 7949.
- [31] ZHENG L W, GAO Y C, DU J H, *et al.* Single and binary adsorption behaviour and mechanisms of Cd²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ onto modified biochar in aqueous solutions[J]. *Processes*, 2021, 9(10): 1829.
- [32] BO S F, LUO J M, AN Q D, *et al.* Efficiently selective adsorption of Pb(II) with functionalized alginate-based adsorbent in batch/column systems: Mechanism and application simulation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 250: 119585.
- [33] BAKSHI S, BANIK C, RATHKE S J, *et al.* Arsenic sorption on zero-valent iron-biochar complexes[J]. *Water Research*, 2018, 137: 153-163.
- [34] CHEN Y W (陈玉伟), WANG J L (王建龙). Characteristics and mechanism of Cu²⁺ removal by zero-valent iron (ZVI) [J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2009, 30(11): 3353-3357.
- [35] YANG Y F, XIE Y L, PANG L C, *et al.* Preparation of reduced graphene oxide/poly(acrylamide) nanocomposite and its adsorption of Pb(II) and methylene blue[J]. *Langmuir*, 2013, 29(34): 10727-10736.
- [36] FU H B, WANG B Y, LI D T, *et al.* Anaerobic fermentation treatment improved Cd(II) adsorption of different feedstocks based hydrochars[J]. *Chemosphere*, 2021, 263: 127981.
- [37] KIM H S, JEONG S S, LEE J G, *et al.* Biologically produced sulfur as a novel adsorbent to remove Cd²⁺ from aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 419: 126470.
- [38] WANG Z, WU X Q, LUO S X, *et al.* Shell biomass material supported nano-zero valent iron to remove Pb²⁺ and Cd²⁺ in water[J]. *Royal Society Open Science*, 2020, 7(10): 201192.
- [39] YIN G C, TAO L, CHEN X L, *et al.* Quantitative analysis on the mechanism of Cd(II) removal by MgCl₂-modified biochar in aqueous solutions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 420:

- 126487.
- [40] YANG J J, MA T X, LI X Q, *et al.* Removal of heavy metals and metalloids by amino-modified biochar supporting nanoscale zero-valent iron[J]. *Journal of Environment Quality*, 2018, 47(5): 1196-1204.
- [41] SUN J H, CHEN Y, YU H Q, *et al.* Removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions by magnetic alginate microsphere based on Fe₃O₄/MgAl-layered double hydroxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 532: 474-484.
- [42] JIANG S F, LING L L, CHEN W J, *et al.* High efficient removal of bisphenol a in a peroxymonosulfate/iron functionalized biochar system: Mechanistic elucidation and quantification of the contributors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 572-583.
- [43] LUO N, LI X J, WANG X H, *et al.* Synthesis and characterization of carbon-encapsulated iron/iron carbide nanoparticles by a detonation method[J]. *Carbon*, 2010, 48(13): 3858-3863.
- [44] PENG Y (彭银), LIU Z Y (刘正银), LIU S H (刘述华). One-dimensional Cd(OH)₂ spiral nanowires were synthesized by microwave method[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2010, 31(1): 7-10.
- [45] MA J, LIU C T, CHEN K Z. New insight in hard magnetism of cobalt-doped α -Fe₂O₃[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 478: 91-99.
- [46] ZHUANG W W, DU W H, WANG F, *et al.* Comparative study on Pb²⁺ removal from aqueous solutions using biochars derived from cow manure and its vermicompost[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 716: 137108.
- [47] YU C J (于长江), WANG M (王苗), DONG X Y (董心雨), *et al.* Preparation of calcium alginate α -Fe₃O₄/ biological carbon magnetic composite and its adsorption performance and mechanism for Co(II)[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报)*, 2018, 35(6): 1549-1557.
- [48] FANG Q L, CHEN B L, LIN Y J, *et al.* Aromatic and hydrophobic surfaces of wood-derived biochar enhance perchlorate adsorption via hydrogen bonding to oxygen-containing organic groups[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(1): 279-288.
- [49] YU C J (于长江), DONG X Y (董心雨), WANG M (王苗), *et al.* Preparation and characterization of a calcium alginate /biochar microsphere and its adsorption characteristics and mechanisms for Pb(II)[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2018, 39(8): 3719-3728.
- [50] KONG X K, HAN Z T, ZHANG W, *et al.* Synthesis of zeolite-supported microscale zero-valent iron for the removal of Cr⁶⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution[J]. *Journal of Environmental Management*, 2016, 169: 84-90.
- [51] LI J F, LAN H C, LIU H J, *et al.* Intercalation of nanosized Fe₃C in iron/carbon to construct multifunctional interface with reduction, catalysis, corrosion resistance, and immobilization capabilities[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(17): 15709-15717.
- [52] CHEN Y N, LI M L, LI Y P, *et al.* Hydroxyapatite modified sludge-based biochar for the adsorption of Cu(II) and Cd(II): Adsorption behavior and mechanisms[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 321: 124413.
- [53] LÁZARO M J M, RODRÍGUEZ-CASTELLÓN E, SÁNCHEZ R M T, *et al.* XPS studies on the Cu(I, II)-polyampholyte heterogeneous catalyst: An insight into its structure and mechanism[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 339(1/2): 43-51.
- [54] BERTAGNOLLI C, UHART A, DUPIN J C, *et al.* Biosorption of chromium by alginate extraction products from sargassum filipendula: Investigation of adsorption mechanisms using X-ray photoelectron spectroscopy analysis[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 164: 264-269.
- [55] DIAO Z H, DU J J, JIANG D, *et al.* Insights into the simultaneous removal of Cr(VI) and Pb(II) by a novel sewage sludge-derived biochar immobilized nanoscale zero valent iron: Coexistence effect and mechanism[J]. *The Science of the Total Environment*, 2018, 642: 505-515.
- [56] HUANG P P, YE Z F, XIE W M, *et al.* Rapid magnetic removal of aqueous heavy metals and their relevant mechanisms using nanoscale zero valent iron (nZVI) particles[J]. *Water Research*, 2013, 47(12): 4050-4058.
- [57] LIU Y, WANG J L. Reduction of nitrate by zero valent iron (ZVI)-based materials: A review[J]. *The Science of the Total Environment*, 2019, 671: 388-403.
- (上接第 1124 页)
- [14] SHI N B (施楠彬), ZHANG D (张东). Research progress on novel aerogel-based composite phase change materials[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2020, 40(8): 39-43, 48.
- [15] LIU Z W, LYU J, FANG D, *et al.* Nanofibrous kevlar aerogel threads for thermal insulation in harsh environments[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(5): 5703-5711.
- [16] WU J W, HU R, ZENG S N, *et al.* Flexible and robust biomaterial microstructured coloured textiles for personal thermoregulation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(16): 19015-19022.
- [17] TIAN Z H (田振华), LI X (李幸), WANG H (王浩). The properties of collagen extracted from pickled skin[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学学报)*, 2019, 37(2): 17-23.
- [18] MENG Y Z (孟月志), WENG P F (翁佩芳). Extraction of collagen by pepsin from the cattle skin[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2010, 27(12): 1187-1190, 1200.
- [19] GUO X J, XUE C H, JIA S T, *et al.* Mechanically durable superamphiphobic surfaces via synergistic hydrophobization and fluorination[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320: 330-341.
- [20] WANG X, WANG Y P, LI L, *et al.* Feasibility study of the naturally occurring dialdehyde carboxymethyl cellulose for biological tissue fixation[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 115: 54-61.
- [21] BAI Z X (白忠祥), DAN N H (但年华), DAN W H (但卫华), *et al.* Preparation of dialdehyde carboxymethyl cellulose-collagen composite hemostatic material[J]. *Materials Reports (材料导报)*, 2018, 32(20): 3628-3633.
- [22] TIAN Z H (田振华), WANG Y (王颖). Preparation and characterization of collagen membranes modified by oxidized sodium carboxymethylcellulose[J]. *Leather Science and Engineering (皮革科学与工程)*, 2020, 30(4): 7-12.
- [23] ZHU J D, ZHAO F X, PENG T P, *et al.* Highly elastic and robust hydroxyapatite nanowires/polyimide composite aerogel with anisotropic structure for thermal insulation[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 223: 109081.
- [24] CAO M, LIU B W, ZHANG L, *et al.* Fully biomass-based aerogels with ultrahigh mechanical modulus, enhanced flame retardancy, and great thermal insulation applications[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021, 225: 109309.
- [25] ZHANG M L, JIANG S, HAN F Y, *et al.* Anisotropic cellulose nanofiber/chitosan aerogel with thermal management and oil absorption properties[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 264(2): 118033.
- [26] SUN H Y, LI T, LEI F, *et al.* Fast self-healing superhydrophobic thermal energy storage coatings fabricated by bio-based beeswax and artificially cultivated diatom frustules[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(40): 48088-48100.
- [27] LONG M Y (龙梦影). The fabrications and properties of the biomimetic superhydrophobic materials based on polydimethylsiloxane[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2019.
- [28] ZHAO Z B (赵正柏), YUAN C C (袁聪聪). Preparation and research of a water vapor barrier coating with good hydrolysis resistance[J]. *Shanghai Coatings (上海涂料)*, 2019, 57(6): 1-6.