

纳米纤维素改性制备重金属离子吸附剂研究进展

陈金伟^{1,3} 商士斌^{1,2} 沈明贵^{1,2} 王 丹^{1,2*} 付 飞¹ 蔡照胜³

(1.中国林业科学研究院林产化学工业研究所,生物质化学利用国家工程实验室,
国家林业局林产化学工程重点开放性实验室,江苏省生物质能源与材料重点实验室,
南京林业大学林业资源高效加工利用协同创新中心,南京 210042;
2.中国林业科学研究院林业新技术研究所,北京 100091;3.盐城工学院化学化工学院,盐城 224051)

摘 要 随着化工行业的发展,重金属离子污染日益加剧,严重威胁人体健康和生态安全。纳米纤维素作为一种含量丰富的可再生纤维素材料,具有优异的机械性能、高比表面积以及化学可修饰性等优点,在吸附领域应用前景广泛。综述了纳米纤维素及其吸附剂的制备方法,主要有直接改性和接枝改性等。同时也介绍了其在重金属离子吸附方面的应用进展。指出了纳米纤维素基重金属离子吸附剂存在的问题,并展望了纳米纤维素吸附剂可行的改性方向。

关键词 重金属离子,纳米纤维素,制备,吸附剂,改性

Research progress in preparation of heavy metal ion adsorbent modified by nanocellulose

Chen Jinwei^{1,3} Shang Shibin^{1,2} Shen Minggui^{1,2} Wang Dan^{1,2} Fu Fei¹ Cai Zhaosheng³

(1.Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, National Engineering Laboratory for Biomass Chemical Utilization, Key and Open Laboratory of Forest Chemical Engineering, SFA, Key Laboratory of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Co-Innovation Center of Efficient Processing and Utilization of Forest Resources, Nanjing Forestry University, Nanjing 210042; 2. Institute of New Technology of Forestry, CAF, Beijing 100091; 3. School of Chemistry & Chemical Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051)

Abstract With the development of the chemical industry, heavy metal ion pollution has become increasingly serious. The pollution has seriously threatened human health and ecological security. Nanocellulose is a kind of regenerable cellulosic material with abundant mechanical properties, high specific surface area and chemical modification. It has wide application prospect in the field of adsorption. Some preparation methods of nanocellulose and its adsorbents were reviewed, including direct modification and graft modification. The application progress of heavy metal ions adsorption was also introduced. The existing problems of nanocellulose-based heavy metal ion adsorbents were pointed out, and the viable modification direction of nanocellulose-based heavy metal ion adsorbents was prospected.

Key words heavy metal ion, nanocellulose, preparation, adsorbent, modification

随着化工行业的发展,重金属离子污染日益严重,同时由于重金属离子的不可降解性,会对人体和生态环境造成不可逆转的伤害^[1]。处理含重金属离子废水的方法主要有化学沉淀法、电化学法、离子交

换法、膜分离法以及吸附法等。其中吸附法具有原料来源广泛、操作简单以及可回收重金属等优点成为研究的重点^[2]。

纤维素是地球上含量最丰富的天然高分子聚合

基金项目:国家科技支撑项目(2015BAD14B06)

作者简介:陈金伟(1993-),男,硕士,研究方向为生物质资源化学研究与利用。

联系人:王丹(1979-),男,博士,研究员,研究方向为天然资源化学与利用。

物之一,是一种取之不尽、用之不竭的可再生生物资源。它主要来自于木材、棉花以及禾草类植物中^[3]。除植物外,一些藻类、动物、细菌和真菌也能产生纤维素^[4]。近年来,纤维素已广泛应用于造纸、医药、建筑、汽车和服装等行业^[5]。

纳米纤维素是指某一维度尺寸小于 100nm 的纤维素材料,是纤维素最小的物理结构单元。纳米纤维素可以作为模板材料、医学材料和光学材料^[6]等。与传统纤维素相比,纳米纤维素具有优异的机械性能、高比表面积、化学可修饰性、尺寸形态可调性以及生物相容性和可降解性,早已在催化、纺织、生物医用以及复合材料等^[7-10]领域崭露头角。

纳米纤维素表面富含大量的羟基,通过化学改性引入对重金属离子具有螯合作用的基团,可以成为高效便捷的重金属离子生物吸附剂^[11]。

笔者主要介绍纳米纤维素改性制备重金属离子吸附剂的一些方法以及其在重金属离子吸附领域的研究进展。

1 纳米纤维素基重金属离子吸附剂的制备

1.1 纳米纤维素的制备

纳米纤维素通常分为纳米纤维素晶体(NCC)和纳米纤维素纤丝(NFC)等。NCC 主要来源于棉花、亚麻、麦秸和藻类等,直径为 5~70nm,长度在几微米以内,NFC 主要来源于木材、甜菜和马铃薯块茎等,直径为 5~60nm,长度在几微米以内。纳米纤维素还被称为微纤化纤维素、纤维素纳米晶体、纳米纤丝纤维素和纤维素纳米晶须等^[12-14],以下统称为纳米纤维素。

纳米纤维素可以由物理法、化学法、生物法、物理化学相结合以及静电纺丝等方法制得。物理法主要有高压均质法、研磨法、高强度超声法和冷冻粉碎法等。这些方法适合工业化生产纳米纤维素,但缺点也显而易见,耗能高、效率低是不可忽视的地方。化学法制备纳米纤维素主要有酸解法、碱水解法、酶解法以及氧化法等。这是制备纳米纤维素最主要的方法。除了以上几种方法,制备纳米纤维素还可以运用人工合成法以及静电纺丝法等。

纳米纤维素因其本身具有的高比表面积以及表面丰富的极性基团,可以作为一些重金属离子的吸附剂,但由于其表面丰富的极性基团(主要是羟基),对其进行表面改性,可以引入新的功能基团,通过静电吸附、螯合反应等使其对重金属离子吸附性能大

大提高。为了充分利用纳米纤维素的高比表面积特性,同时考虑可重复利用性能以及操作简单等,可将纳米纤维素改性制备成气凝胶^[15]、膜^[16]、微球^[17]及杂化材料^[18]等,进一步改善其吸附能力。

1.2 纳米纤维素改性制备重金属离子吸附剂

纳米纤维素制备重金属离子吸附剂的改性方法主要包括直接改性和接枝共聚改性。

1.2.1 直接改性

直接改性是指通过醚化、酯化和烷基化等往纤维素骨架引入功能性基团。已有文献报道,羟基($-OH$)、羧基($-COOH$)、氨基($-NH_2$)、巯基($-SH$)、磷酸基团($-PO_4$)和磺酸基团($-SO_3H$)等,可以通过离子交换或螯合作用吸附重金属离子。

引入羧基。利用纤维素表面丰富的羟基基团经过酯化等可引入对重金属离子有较好螯合作用的羧基基团。Zhu 等^[19]采用 2,2,6,6-四甲基哌啉(TEMPO)介导氧化制备出了氧化纳米纤维(TOCNF),同时采用纳米和分子尺度的实验技术,以铜离子 $[Cu(II)]$ 为目标污染物,以溶液和绝干形态研究了金属离子在 TOCNF 表面的吸附行为。发现由于 $Cu(II)$ 与羧酸基团结合并使纤维硬化,因此 TOCNF 的刚度也增强了。另外,引入羧基的一大好处在于羧基可作为中间基团,可进一步经过胺化等接入其他活性基团。

引入巯基。纤维素经过硫醇化可接枝上巯基。采用巯基官能化的聚合物接枝的纤维素通常对贵金属离子具有优异的吸附性能^[20-21]。Anbia 等^[22]制备了磁性纤维素,然后接枝上甲基丙烯酸缩水甘油酯,最后采用硫脲和乙二胺对纤维素进行功能化,成功制得具有氨基/巯基的磁性纤维素(GMC-N/S),并用这种材料作为吸附剂吸附铂离子 $[Pt(IV)]$,同时研究 $Pt(IV)$ 溶液浓度、温度、溶液 pH 和吸附剂用量对吸附的影响。最后测定发现 GMC-N/S 对 $Pt(IV)$ 的最大单层吸附量为 40.48mg/g,吸附过程符合 Langmuir 吸附等温模型。Xiang 等^[23]采用静电纺丝法制备醋酸纤维素/聚乙烯吡咯烷酮的纳米纤维复合膜,随后加入巯基乙酸对该膜巯基官能化,并且考察了该膜对钯离子 $[Pd(II)]$ 、 $Cu(II)$ 和镉离子 $[Cd(II)]$ 的吸附能力,吸附容量分别为 30.96mg/g、19.63mg/g、34.70mg/g,并发现加入的巯基基团对吸附起重要作用。

引入磷酸基团。采用磷酰氯($POCl_3$)、五氧化二磷(P_2O_5)、磷酸(H_3PO_4)、磷酸氢二铵

$[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ 和有机磷酸酯类对纤维素进行磷酸化处理过去已有研究^[24],所制备出的材料在和金属离子螯合方面表现出优异的能力。由于在纤维素基材料表面存在丰富的磷酸基团,为金属离子络合提供了更多的活性位点,因此使其成为水中重金属离子污染处理的潜在解决方案^[25-26]。Luo 等^[27]采用固相修饰方法以及间歇固定床柱法,设计了一种高效磷酸根吸附剂与纤维素微球结合的方法,制备出了磷酸化的纤维素微球材料,用来吸附水中铅离子。结果表明,吸附达到平衡只需 20 min,吸附量为 108.5 mg/g。化学吸附是吸附过程中的主要吸附方式,吸附剂可以通过螯合准确有效捕获水中的 $\text{Pb}(\text{II})$ 。

引入磺酸基团。已有研究表明,含硫配体可以作为对 $\text{Pb}(\text{II})$ 有高亲和力的具有高选择性和可逆性的软酸^[28-29]。本课题组的研究表明,高碘酸盐碘化反应是生产纳米纤维素的一种潜在的绿色方法,因为它避免了卤化废物的产生,所使用的高碘酸盐可以有效地再生并循环进行氧化反应^[30]。Suopajarvi 等^[31]以麦草纸浆精细纤维素为原料,经过碘化处理后制备了碘化纳米纤维素,结果显示磺酸基团含量为 0.45 mmol/g 的碘化纳米纤维素能有效吸附 $\text{Pb}(\text{II})$,吸附容量可达 1.2 mmol/g。该吸附容量与商业吸附剂相当。吸附符合 Langmuir 等温线模型。碘化纤维素是从水溶液中回收金属的有前景的绿色替代物。

引入氨基。氨基可作为离子螯合基团对重金属离子进行吸附,通过配位或离子键与重金属离子螯合产生络合物,从而达到对重金属离子吸附的目的。已有文献报道^[32-36],在纤维素链上接枝带有氨基的化合物时,便具有了很强的对重金属离子、阴离子染料或人体内某些毒素的吸附作用。王玉^[37]依次采用硫酸水解、高碘酸钠氧化和席夫碱反应制备出了氨基化纳米纤维素材料(ANCC),以 ANCC 为吸附剂吸附重金属离子 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 及铬离子 $[\text{Cr}(\text{VI})]$ 。结果表明 ANCC 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$ 的最佳吸附条件为 $\text{pH}=6$, $\text{Cr}(\text{VI})$ 的最佳吸附条件为 $\text{pH}=2$ 。且 ANCC 对 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cr}(\text{VI})$ 这三者的最大吸附量分别为 26.28 mg/g、28.89 mg/g 和 38.39 mg/g,其中对 $\text{Cr}(\text{VI})$ 的吸附性能最好。吸附过程均符合准二阶动力学方程和 Langmuir 吸附等温方程。

1.2.2 接枝改性

对纳米纤维素进行接枝改性是制备纳米纤维素基重金属离子吸附剂的主要方法,利用纳米纤维素表面丰富的羟基,与聚合物进行接枝共聚反应,可引入聚合物链,形成纳米纤维素基聚合物。纳米纤维素的接枝共聚反应通常是采用自由基聚合的方法,主要包括传统自由基聚合、原子转移自由基聚合(ATRP)^[38]和可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)^[39]等。

传统自由基聚合。主要通过化学引发、辐射引发^[40]等方式产生自由基,这些自由基可以加成到单体上,从而在单体与纤维素间产生共价键,纤维素的侧链上形成的单体自由基可以继续引发单体聚合,最终形成长链^[41]。Anirudhan^[42]由棉花中提取的纤维素制得了聚(衣康酸)-聚(甲基丙烯酸)接枝纳米纤维素/纳米膨润土复合材料 $[\text{P}(\text{IA}/\text{MAA})\text{-g-NC/NB}]$,该吸附剂对污水和核废水中的钴离子 $[\text{Co}(\text{II})]$ 有较好的吸附性能。吸附容量可达 350.8 mg/g。其中 $\text{pH}=6.0$ 为最佳吸附条件,并且吸附遵循伪二阶动力学模型和 Sips 吸附等温线。Chitpong 等^[43]采用静电纺丝制得醋酸纤维素纳米纤维膜,随后经过热处理,采用自由基接枝共聚反应,用聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸缩水甘油酯改性,最后得到离子交换膜。其对 $\text{Cd}(\text{III})$ 吸附容量可达 160 mg/g,并且吸附等温线符合 Langmuir 模型。Dong 等^[40]将甲基丙烯酸缩水甘油酯辐射接枝到微晶纤维素微球上,经过氨甲基吡啶($n\text{-AMP}$, $n=2, 3, 4$)处理得到可用于回收 $\text{Au}(\text{III})$ 的新型 n -氨甲基吡啶官能化吸附剂($n\text{-AMPR}$, $n=2, 3, 4$)。结果表明, $n\text{-AMPRs}$ 对 $\text{Au}(\text{III})$ 具有良好的吸附能力,吸附能力为 $2\text{-AMPR} > 3\text{-AMPR} > 4\text{-AMPR}$,这表明 2-AMPR 将是用于工业废水和电子废水中微量 $\text{Au}(\text{III})$ 的良好吸附剂。

原子转移自由基聚合(ATRP)。近年来随着聚合方法和纳米纤维素等高分子的研究不断发展,可以采用可控的自由基聚合来设计和制备聚合物材料,其中 ATRP 技术在控制不同单体的均聚和共聚方面是发展最成功,也是最具前景的技术^[44]。其主要机理是以有机卤化物为引发剂,以过渡金属卤化物为催化剂,双吡啶为配体的三元引发体系,抑制不可逆的链终止反应^[45]。该技术的一大优点就是不但可以得到相对分子质量分布窄、相对分子质量可控和结构明显清晰的聚合物,而且可聚合的单体种类多,反

应条件温和且易控制^[46-47]。被称为最具工业化前景的“活性”/可控自由基聚合方法之一^[48]。李鑫等^[49]采用静电纺丝和胺脲化改性制备胺脲聚丙烯腈(AOPAN)纳米纤维,采用原子转移自由基聚合(ATRP)的方法在 AOPAN 纳米纤维上接枝丙烯酸单体,得到 AOPAN-AA 纳米纤维。研究 AOPAN-AA 纳米纤维对金属离子吸附性能。结果表明:AOPAN-AA 纳米纤维对铁离子 $[\text{Fe}(\text{III})]$ 、 $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 和 $\text{Cr}(\text{III})$ 的饱和吸附量分别为 5.36mmol/g、2.81mmol/g、1.36mmol/g 和 1.18mmol/g,证明其对金属离子吸附性能显著,并且吸附过程基本符合 Langmuir 吸附模型。Huang 等^[50]采用 TEMPO 氧化得到的羧基化纳米纤维素(TOCN)为原料,采用 SI-ATRP 技术,接枝上苯乙烯单体,用异溴丁酸羟乙酯进行改性,制备得到了 TOCN-g-PS_t。随后研究了其对重金属离子 $\text{Cr}(\text{III})$ 和 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附性能。结果表明,吸附容量较普通纤维素和 TOCN 明显提高,分别超过 450mg/g 和 250mg/g。

可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)。1998 年,澳大利亚学者 MOAD 等首次报道了 RAFT 聚合^[51],这种聚合方法可用于多种单体,包括(甲基)丙烯酸酯、苯乙烯和(甲基)丙烯酰胺等,主要是加入链转移常数高的链转移剂,与高反应活性单体结合,RAFT 聚合对反应条件要求不高,反应简单。与原子转移自由基聚合一样,是一种“活性”/可控的自由基聚合方法之一^[52]。但在纳米纤维素基重金属吸附材料改性方面的研究较少。Alojz 等^[53]以微晶纤维素为原料制备了颗粒长度为 100~500nm 的纳米晶体纤维素(NCC),并用可逆加成-断裂链转移(RAFT)试剂,即 4-氰基-4-(苯基硫羰硫基)戊酸(CPADB)修饰。从 CPADB 改性的 NCC 表面,接枝甲基丙烯酸甲酯(MMA)以生成聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)改性的 NCC。未改性的 NCC,CPADB 改性的 NCC 和 PMMA 改性的 NCC 进一步用作通过 MMA 本体聚合制备 PMMA 复合板中的增强纳米填料。相比未改性前,改性后的复合材料机械性能明显提升。相比 ATRP 聚合,RAFT 聚合可以克服一些 ATRP 聚合过程中重金属无法除去的缺点,相信以后对 ATRP 聚合在纳米纤维素基重金属离子吸附材料方面的研究会逐步增多。

在对纳米纤维素表面进行接枝时,采用传统自由基聚合的方法,接枝率一般较低,但其聚合过程操作较简单。所以,在对接枝密度、侧链长度及侧链

分子量分布要求不高条件下,采用传统自由基聚合的方法对纳米纤维素进行改性是明智的。在需要对侧链进行调控时,则需要采用活性自由基聚合来实现。

1.2.3 其他改性方法

除了以上改性方法外,纳米纤维素和二氧化钛(TiO_2)^[54]、四氧化三铁(Fe_3O_4)^[18]等杂化后,可形成一些对重金属离子有优异吸附性能的吸附剂。Zarei 等^[18]通过从藻类中提取纤维素,采用溶胶-凝胶法制备了 Fe_3O_4 -纳米纤维素复合物,并研究了该复合物吸附汞离子 $[\text{Hg}(\text{II})]$ 的吸附热力学,由于杂化后具有了巨大的比表面积和足够的表面配位点,该复合物对 $\text{Hg}(\text{II})$ 具有良好的吸附效果。Wen 等^[55]采用原位共沉淀法和辐射诱导共聚法制备了含纳米 TiO_2 的偕胺脲官能化羊毛纤维吸附剂(Wool-AO@TiO_2),其对铀的最大吸附容量为 113.12mg/g,有望成为一种从海水中回收铀的高效吸附剂。Cui 等^[56]采用在纤维素水凝胶基质中原位掺入铁酸锰(MnFe_2O_4)制备了具有高金属离子吸附容量的 MnFe_2O_4 -纤维素磁性复合气凝胶(MnCA),其比表面积高达 236~288 m^2/g ,对 $\text{Cu}(\text{II})$ 的吸附容量在 100min 内可达到 63.3mg/g。

2 结语

相比传统的重金属离子吸附剂,纳米纤维素具有诸多优点,对重金属离子吸附领域有广阔的应用前景。但不得不正视的是,纳米纤维素吸附剂要想取代传统吸附剂还比较困难,如制备过于复杂,很多制备方法仅停留在实验室中,另外关于这类材料的吸附机理的研究也不是很清楚。下一步,应该重点对纳米纤维素的改性方法进行不断的优化,可以考虑先制备出中间产物,并以此进一步改性,如双醛基纳米纤维素等,这样可以进一步开拓纳米纤维素的改性空间。随着传统资源的日益枯竭以及加大对生物质资源开发的力度,纳米纤维素吸附剂在重金属离子吸附领域的发展前景会越来越光明。

参考文献

- [1] Yang X, Zhou S, Liu L. Adsorption of $\text{Sb}(\text{III})$ from aqueous solution by QFGO particles in batch and fixed-bed systems [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 260: 444-453.
- [2] Mu Y, Ai Z, Zhang L, et al. Insight into core-shell dependent anoxic $\text{Cr}(\text{VI})$ removal with $\text{Fe@Fe}_2\text{O}_3$ nanowires: indispen-

- sable role of surface bound $\text{Fe}(\text{II})$ [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(3):1997-2005.
- [3] O'sullivan A C. Cellulose; the structure slowly unravels [J]. *Cellulose*, 1997, 4(3):173-207.
- [4] Siró I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials; a review [J]. *Cellulose*, 2010, 17(3):459-494.
- [5] 董凤霞, 刘文, 刘红峰. 纳米纤维素的制备及应用 [J]. *中国造纸*, 2012, 31(6):68-73.
- [6] 计红果. 纳米微晶纤维素聚合物的研究现状及应用前景 [J]. *广州化学*, 2013, 38(2):65-71.
- [7] 袁晔, 范子千, 沈青. 纳米纤维素研究及应用进展 I [J]. *高分子通报*, 2010(3):40-60.
- [8] Tingaut P, Zimmermann T, Sebe G. Cellulose nanocrystals and microfibrillated cellulose as building blocks for the design of hierarchical functional materials [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38):20105-20111.
- [9] Khalil H P S A, Bhat A H, Yusra A F I. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils; a review [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2012, 87(2):963-979.
- [10] Habibi Y, Lucia L A, Rojas O J. Cellulose nanocrystals; chemistry, self-assembly, and applications [J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(6):3479-3500.
- [11] O'Connell W D, Birkinshaw C, O'Dwyer T F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose; a review [J]. *Bioresour. Technology*, 2008, 99:6709-6734.
- [12] Wågberg L, Decher G, Norgren M, et al. The build-up of polyelectrolyte multilayers of microfibrillated cellulose and cationic polyelectrolytes [J]. *Langmuir*, 2008, 24(3):784-795.
- [13] Petersson L, Kvien I, Oksman K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials [J]. *Composites Science & Technology*, 2007, 67(11/12):2535-2544.
- [14] Klemm D, Kramer F, Moritz S, et al. Nanocelluloses; a new family of nature-based materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(24):5438-566.
- [15] Kim C H, Youn H J, Lee H L. Preparation of surface-charged CNF aerogels and investigation of their ion adsorption properties [J]. *Cellulose*, 2017, 24(7):2895-2902.
- [16] Jayaramudu T, Varaprasad K, Kim H C, et al. Calcinated tea and cellulose composite films and its dielectric and lead adsorption properties [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 171:183-192.
- [17] Zhang F, Ren H, Dou J, et al. Cellulose nanofibril based-aerogel microreactors; a high efficiency and easy recoverable W/O/W membrane separation system [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7:40096-40099.
- [18] Zarei S, Niad M, Raanaei H. The removal of mercury ion pollution by using Fe_3O_4 -nanocellulose; synthesis, characterizations and DFT studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 344(4):258-273.
- [19] Zhu C, Soldatov A, Mathew A P. Advanced microscopy and spectroscopy reveal the adsorption and clustering of $\text{Cu}(\text{II})$ onto TEMPO-oxidized cellulose nanofibers [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(22):7419-7428.
- [20] Mladenova E, Karadjova I, Tsalev D L. Solid-phase extraction in the determination of gold, palladium, and platinum [J]. *Journal of Separation Science*, 2012, 35(10/11):1249-1265.
- [21] Atia A A, Donia A M, Yousif A M. Synthesis of amine and thio chelating resins and study of their interaction with zinc (II), cadmium (II) and mercury (II) ions in their aqueous solutions [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2003, 56(1):75-82.
- [22] Anbia M, Rahimi F. Adsorption of platinum (IV) from an aqueous solution with magnetic cellulose functionalized with thiol and amine as a nan-oactive adsorbent [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(39):45361-45369.
- [23] Xiang T, Zhang Z L, Liu H Q, et al. Characterization of cellulose-based electrospun nanofiber membrane and its adsorptive behaviours using $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ as models [J]. *Science China Chemistry*, 2013, 56(5):567-575.
- [24] Ghanadpour M, Carosio F, Larsson P T, et al. Phosphorylated cellulose nanofibrils; a renewable nanomaterial for the preparation of intrinsically flame-retardant materials [J]. *Biomacromolecules*, 2015, 16(10):3399-3410.
- [25] Illy N, Fache M, Menard R, et al. Phosphorylation of bio-based compounds; the state of the art [J]. *Polymer Chemistry*, 2015, 6(35):6257-6291.
- [26] Suflet D M, Chitanu G C, Popa V I. Phosphorylation of polysaccharides; new results on synthesis and characterisation of phosphorylated cellulose [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2006, 66(11):1240-1249.
- [27] Luo X, Yuan J, Liu Y, et al. Improved solid-phase synthesis of phosphorylated cellulose microsphere adsorbents for highly effective Pb^{2+} removal from water; batch and fixed-bed column performance and adsorption mechanism [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5:5108-5117.
- [28] Gadd G M. Biosorption; critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2009, 84(1):13-28.
- [29] Dabrowski A, Hubicki Z, Podkościelny P, et al. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method [J]. *Chemosphere*, 2004, 56(2):91-106.
- [30] Liimatainen H, Sirviö J, Pajari H, et al. Regeneration and recy-

- cling of aqueous periodate solution in dialdehyde cellulose production[J]. *Journal of Wood Chemistry & Technology*, 2013, 33(4): 258-266.
- [31] Suopajarvi T, Liimatainen H, Karjalainen M, et al. Lead adsorption with sulfonated wheat pulp nanocelluloses[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2015, 5: 136-142.
- [32] Kubota H, Shigehisa Y. Introduction of amidoxime groups into cellulose and its ability to adsorb metal ions[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 56(2): 147-151.
- [33] Hassan M L, El-wakil N A. Heavy metal ion removal by amidoximated bagasse[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87(4): 666-670.
- [34] 都馨遥. 多胺氧化纤维素的制备及其对胆红素和金属离子 Pb^{2+} 的吸附性能[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2012.
- [35] Hokkanen S, Repo E, Suopajarvi T, et al. Adsorption of Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by amino modified nanostructured microfibrillated cellulose[J]. *Cellulose*, 2014, 21(3): 1471-1487.
- [36] 李维功. 纳米微晶纤维素的氨基化改性及其吸附性能研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2015.
- [37] 王玉. 纳米微晶纤维素的改性及对重金属离子的吸附性能研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2016.
- [38] Pamela P, Helene B, Fabrice A, et al. Mechanistic insight into surface-initiated polymerization of methyl methacrylate and styrene via ATRP from ordered mesoporous silica particles[J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 5983-5995.
- [39] Luo Y W, Wang X G, Li B G, et al. Toward well-controlled ab initio RAFT emulsion polymerization of styrene mediated by 2-(((Dodecylsulfanyl) carbonothioyl) sulfanyl) propanoic Acid[J]. *Macromolecules*, 2011, 44: 221-229.
- [40] Dong Z, Liu J, Yuan W, et al. Recovery of Au(III) by radiation synthesized aminomethyl pyridine functionalized adsorbents based on cellulose[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 283: 504-513.
- [41] 刘婷. 大分子 RAFT 试剂辅助法制备接枝改性纳米纤维素及其潜在应用的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [42] Anirudhan T S, Deepa J R, Christa J. Nanocellulose/nanobentonite composite anchored with multi-carboxyl functional groups as an adsorbent for the effective removal of cobalt(II) from nuclear industry wastewater samples[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2016, 467: 307-320.
- [43] Chitpong N, Husson S M. Polyacid functionalized cellulose nanofiber membranes for removal of heavy metals from impaired waters[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 523: 418-429.
- [44] Gao H F, Ohno S, Matyjaszewski K. Low polydispersity star polymers via cross-linking macromonomers by ATRP[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(47): 15111-15113.
- [45] Matyjaszewski K. Atom transfer radical polymerization: from mechanisms to applications[J]. *Israel Journal of Chemistry*, 2012, 52: 206-220.
- [46] 李强, 张丽芬, 柏良久, 等. 原子转移自由基聚合的最新研究进展[J]. *化学进展*, 2010, 22(11): 2079-2088.
- [47] 李刚, 于海鹏, 富艳春, 等. 原子转移自由基聚合在纤维素表面改性方面的应用研究进展[J]. *化工进展*, 2011, 30(6): 1270-1276.
- [48] Wang J, Jia P, Pan K, et al. Functionalization of polyacrylonitrile nanofiber mat via surface-initiated atom transfer radical polymerization for copper ions removal from aqueous solution[J]. *Desalination & Water Treatment*, 2015, 54(10): 2856-2867.
- [49] 李鑫, 凤权, 武丁胜, 等. AOPAN-AA 纳米纤维的制备及其金属离子吸附性能[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2017, 6: 785-790.
- [50] Huang C F, Chen J K, Tsai T Y, et al. Dual-functionalized cellulose nanofibrils prepared through TEMPO-mediated oxidation and surface-initiated ATRP[J]. *Polymer*, 2015, 72: 395-405.
- [51] Chiefari J, Chong Y K, Ercole F, et al. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(16): 5559-5562.
- [52] 游倩倩, 张普玉, 张怀敏, 等. 可逆加成-断裂链转移自由基聚合研究进展[J]. *化学研究*, 2012, 23(2): 94-99.
- [53] Alojz A, Miro H, Ema Ž. Modification of nanocrystalline cellulose for application as a reinforcing nanofiller in PMMA composites[J]. *Cellulose*, 2016, 23(1): 505-518.
- [54] Korhonen J T, Kettunen M, Ras R H, et al. Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(6): 1813-1816.
- [55] Wen J, Li Q, Li H, et al. Nano TiO_2 imparts amidoximated wool fibers with good antibacterial activity and adsorption capacity for uranium(VI) recovery[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57: 1826-1833.
- [56] Cui S, Wang X, Zhang X, et al. Preparation of magnetic $Mn-Fe_2O_4$ -Cellulose aerogel composite and its kinetics and thermodynamics of Cu(II) adsorption[J]. *Cellulose*, 2018, 25: 735-751.

收稿日期: 2018-07-05

修稿日期: 2019-08-19