

秸秆/聚吡咯复合材料的制备 及从水溶液中选择性除去酸性品红

杨 斌^{1,2} 申 宇^{1,2} 党文文^{1,2} 高晓峰^{1,2} 高 磊^{1,2} 杨明琰^{1,2} 邢建宇^{1,2*}

(1.长安大学环境科学与工程学院,西安 710054;

2.长安大学旱区地下水文与生态效应教育部重点实验室,西安 710054)

摘 要 将吡咯平均分散于不同秸秆废料溶液中,使用过硫酸钾为氧化剂原位氧化吡咯,复合形成秸秆原材料/聚吡咯(STR_R/PPy)、酸处理的秸秆/聚吡咯(STR_A/PPy)、酸酶处理的秸秆/聚吡咯(STR_{A/E}/PPy)复合材料,并使用超景深显微镜、红外光谱对得到的材料进行形貌分析和官能团分析。染料吸附实验表明:3种复合材料对酸性品红具有专一性的吸附,其中 STR_R/PPy 吸附效果最好。通过对吸附过程中所涉及的影响因素如温度、染料初始浓度等进行了详细考察,发现在 28℃,60mg/L 的酸性品红溶液中,STR_R/PPy 复合材料可在 40min 内达到吸附平衡,酸性品红去除率达到 89%。

关键词 秸秆,聚吡咯,木质素,酸性品红,吸附

Preparation of straw/polypyrrole composite and selective removal of acid fuchsin from aqueous solution

Yang Bin^{1,2} Shen Yu^{1,2} Dang Wenwen^{1,2} Gao Xiaofeng^{1,2}
Gao Lei^{1,2} Yang Mingyan^{1,2} Xing Jianyu^{1,2}

(1.School of Environmental Science and Engineering,Chang'an University,Xi'an 710054;

2.Key Laboratory of Subsurface Hydrology and Ecological Effects in Arid Region

(Chang'an University),China Ministry of Education,Xi'an 710054)

Abstract The pyrrole was uniformly dispersed in the straw waste solution and oxidized in situ using potassium persulfate as an oxidant to form STR_R/PPy,STR_A/PPy,STR_{A/E}/PPy composite materials.Morphological analysis and functional group analysis of obtained three composites were performed by depth-of-field digital microscope and FT-IR. Dye adsorption experiments showed that the three composites had specific adsorption on acid fuchsin.Among three composites,STR_R/PPy exhibited higher adsorption efficiency.Furthermore, the factors involved in the adsorption process such as temperature, initial dye concentration were investigated. The results showed that the STR_R/PPy composite could reach adsorption equilibrium within 40 min at 28℃ in 60mg/L acid fuchsin solution, and the acid fuchsin removal efficiency was approximately 89%.

Key words straw, polypyrrole, lignin, acid fuchsin, adsorption

近年来,合成染料的使用量与日俱增,每年约有超过 70 万 t 有机染料被生产,约有 15%在加工过程中被排放并引起水体污染^[1-2]。其中酸性品红作为一种阴离子染料由于具有色彩鲜艳、染色效果好及使用简单等优点而得到广泛应用,同时也成为一种亟待解决但又极难处理的污染源。

中国农作物秸秆(STR)年产量约为 7 亿 t 左

右,列世界之首。秸秆的主要成分是纤维素(40%~50%),其次是半纤维素(31%~43%)和木质素(6%~16%)^[3]。目前国内的利用现状主要是秸秆发酵制沼气和秸秆压块成型及炭化技术,压块将秸秆压缩至 1000kg/m³ 的密度,防止漂浮层在蒸煮器中的混合,从而实现了秸秆的高沼气产量。考虑到压块秸秆的能量消耗和压块秸秆的能量输出,

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资金(310829161015);大学生创新创业训练计划(201710710262)

作者简介:杨斌(1994-),男,硕士研究生,主要从事新型功能材料方面的研究工作。

联系人:邢建宇(1979-),副教授,硕士研究生导师,主要从事环境友好材料的制备及应用。

Xavier 等^[4]发现由于运输成本较低,如果秸秆必须长距离运输,压块技术可能比使用新鲜麦秸更有利。与压块相似,化学预处理主要通过改变 pH(碱或酸)或促进酶水解^[5]。向木质纤维素材料中加入强硫酸已被广泛研究,并已显示可有效溶解半纤维素和木质素,使纤维素组分暴露于水解^[6],因此酸解和酶解是秸秆中应用最多的两种预处理方法。

目前对于工业印染废水多采用生物处理及物理化学方法两种类型。生物法往往需要其他技术来辅助完成^[7],物理化学方法相对来说比较独立,主要包括光催化降解^[8]、催化降解法^[9]、絮凝混凝法^[10]以及吸附法^[11-12]等。相较而言,吸附法不仅能更为彻底有效地将染料从废水中去除,同时还具有操作简单、成本低等优点^[13]。在已报道的各种吸附剂中,各种类型的碳材料(包括活性炭、碳纳米管、石墨烯)、高岭土、蒙脱石黏土等都被用来当作吸附剂用于染料的吸附^[14-18]。但是更多的研究偏向于更便宜的吸附材料如膨润土、聚吡咯(PPy)、壳聚糖等^[19-20]。其中吡咯(Py)单体可采用化学法或电化学氧化法形成 PPy,PPy 由于具有环境稳定性、无毒、低成本、易于制备等多种特性被广泛用于纳米功能材料的制备,并应用于水体中染料的吸附去除^[21-22],但是纳米尺度的 PPy 吸附剂在实际应用中存在分离困难的问题,而且纳米尺度的 PPy 在环境中还可能产生纳米毒性,因分离困难和纳米毒性所导致的二次污染都在很大程度上限制了 PPy 在吸附中的应用,因此科学家们尝试将 PPy 与其他材料进行复合促进其实用化。Ovando-Medina 等^[23]利用在咖啡残渣上负载 PPy 吸附水溶液中的罗丹明 B 染料,最大吸附量达到了 50.59 mg/g, Ovando-Medina 等^[24]在纤维素上成功负载了 PPy,这种复合材料对水溶液中的红色染料具有优异的吸附性能。

本研究将 PPy 引入到秸秆处理废弃物中,考察了不同处理过程得到的秸秆废弃物,制备了可选择性吸附酸性品红的复合材料,并对吸附过程中的各种影响因素进行了考察。

1 实验部分

1.1 试剂与材料

吡咯(Py)、酸性品红(AF)、刚果红(CR)、甲基橙(MO)、罗丹明 B(RB)、孔雀石绿(MG),分析纯试剂,市售;蒸馏水,自制;秸秆原材料(STR_R),西安市长安区。

1.2 材料的制备

称取 1.5 g 秸秆原材料(STR_R)、酸解废料(STR_A)、酸解酶解废料(STR_{A/E}),用去离子水清洗原材料两次,然后在 65℃ 下烘干 24 h。将原料粉末均匀分散于 25 mL 蒸馏水,然后加入 0.886 mL 吡咯和 1 mL 无水乙醇,磁力搅拌 24 h。加入 2.25 g 过硫酸钾,反应 2 h 后,用蒸馏水清洗并过滤形成黑色混合物,65℃ 烘干 24 h 得到 STR_R/PPy。

采用同样的方法制得 STR_A/PPy 和 STR_{A/E}/PPy。

1.3 材料的性质测定

使用超景深显微镜(VHX-900F 型,基恩士公司)在定焦镜头(×500)下观察试样;使用红外光谱仪(FT-IR, TENSOR-27 型, Bruker 公司)分析试样的结构, KBr 压片, 波段 4000~400 cm⁻¹。

1.4 吸附实验

分别称取经过碱处理的 0.05 g STR_R/PPy、STR_A/PPy 和 STR_{A/E}/PPy 放入 50 mL 60 mg/L AF 水溶液中进行吸附实验。使用分光光度法于 540 nm 下测定溶液中未吸附的染料。按式(1)计算去除率,所有实验完成 3 次,并取平均值。

$$\text{去除率}(\%) = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 为初始浓度, mg/L; C_t 为平衡浓度, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 材料的形貌分析

秸秆原材料与经过酸解和酶解的秸秆在加入吡咯后颜色变黑,且逐渐加深,并且在表面生成了表面粗糙的物质,这可能是 PPy 在其表面沉积引起的。

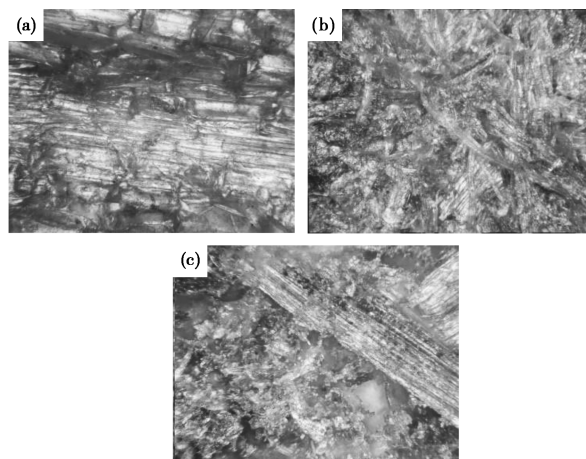


图 1 STR_R/PPy(a)、STR_A/PPy(b)和 STR_{A/E}/PPy(c)的超景深图

STR_R/PPy、STR_A/PPy 和 STR_{A/E}/PPy 的超景深图见图 1。由图可见,经过酸解和酶解的秸秆表面都比原材料粗糙,而且有孔状结构,这是因为在两次处理后大部分木质素已经被除去,半纤维素也被大量脱除,但是该过程同时也引起了秸秆的官能团发生改变,可能导致部分活性位点的损失。

2.2 FT-IR 分析

图 2 为 STR_R、STR_R/PPy、STR_A/PPy 和 STR_{A/E}/PPy 的 FT-IR 谱图。

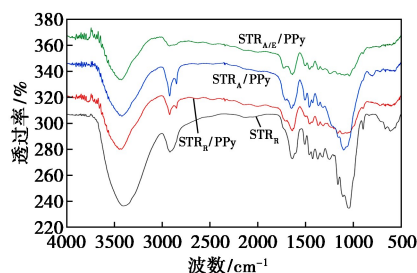


图 2 STR_R、STR_R/PPy、STR_A/PPy 和 STR_{A/E}/PPy 的 FT-IR 谱图

由图可见,STR_R 与 STR_R/PPy 中 897cm^{-1} 、 1252cm^{-1} 、 1517cm^{-1} 和 1736cm^{-1} 处分别对应木质素中 β -糖苷键、醚键、芳香骨架振动和酯键的吸收峰, $2700\sim 3000\text{cm}^{-1}$ 处为 C—H 键的宽频伸缩振动峰^[23]。另外,STR_R/PPy 在 1047cm^{-1} 处的 C=C—N 化学键平面震动增强,说明了 Py 结构的存在。同时, 1540cm^{-1} 处也是吡咯环的特征吸收峰,STR_R/PPy 在此处的吸收峰增强,也间接表明 Py 的成功引入^[25]。酸解后,代表酯键的 1252cm^{-1} 处谱带明显减弱,说明在酸处理中大部分半纤维素被脱除,酸处理后 1517cm^{-1} 处的谱带略有增强, 1517cm^{-1} 处为木质素芳香骨架振动的吸收峰,表明由于木聚糖的溶解,酸处理后的残余物中木质素的相对量有所增加, 1540cm^{-1} 处的吡咯环特征吸收峰也存在。在 STR_{A/E}/PPy 的 FT-IR 谱图中, 1252cm^{-1} 、 1517cm^{-1} 和 1736cm^{-1} 处的醚键、芳香骨架和酯键吸收峰几乎消失,表明在酸酶处理后除去了大部分木质素, 1539cm^{-1} 处为吡咯环的伸缩振动峰,即 C=C 和 C=N 伸缩振动的组合。由此可见,这 3 种材料中均成功引入了 PPy。

2.3 处理过程对秸秆废料吸附能力的影响

处理过程对秸秆废料吸附能力的影响见图 3。

由图可见,STR_R 和 STR_{A/E}/PPy 对 AF 表现出较高的吸附量,吸附容量分别达到了 53.4mg/g 、 53.1mg/g ,而 STR_A/PPy 对 AF 的吸附容量只有 46.3mg/g 。STR_R 中木质素与纤维素含量比较丰

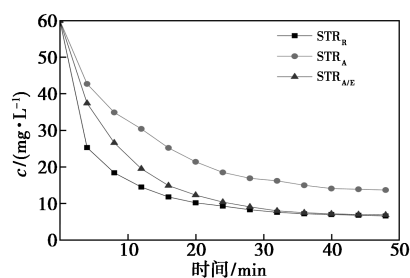


图 3 处理过程对秸秆废料吸附能力的影响

富,官能团与 PPy 相互作用后形成的网状结构表现出更高的吸附容量和更快的吸附速率。经过两步处理之后的秸秆废料具有更大的比表面积,但是由于官能团结构被破坏,只含有少量的纤维素与半纤维素,导致了其中部分活性位点的损失,起吸附作用的主要是 PPy,因此吸附效果没有未经处理的秸秆好。

2.4 选择性实验分析

为了测试 STR_R/PPy 对于不同染料的吸附选择性,特配制了 5 种 60mg/L 不同的染料溶液(AF、CR、MO、RB 和 MG),吸附剂用量均为 0.05g ,染料溶液体积均为 50mL 。STR_R/PPy 对于不同染料的吸附选择性见图 4。

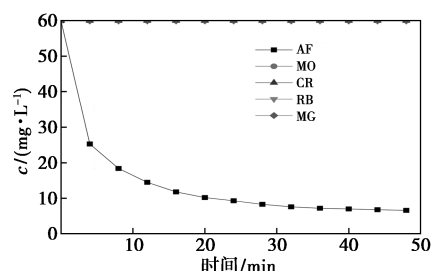


图 4 STR_R/PPy 对 5 种染料的吸附选择性

由图可见,STR_R/PPy 对于 AF 表现出特异性的吸附,AF 溶液的淡粉色在吸附后完全消失,而其他染料溶液 CR、MO、RB 和 MG 则在吸附前后几乎不变色。STR_R/PPy 对不同染料的吸附曲线也证明了这一点,可以看出 STR_R/PPy 几乎对 AF 是特异性吸附,在 40min 内,AF 的去除率达到了 89% ,而对 MO、RB、CR 和 MG 完全不吸附,去除率为 0 。可能的吸附机理为 STR_R/PPy 内含有氧化态 PPy,氧化态 PPy 带有大量正电荷,故对带负电荷的染料分子具有一定的静电吸引力,而 RB 和 MG 不含有带负电的基团,所以不被 STR_R/PPy 所吸附。MO、CR 和 AF 这 3 种染料分子中均含有一 SO_3^- ,带有一定的负电荷,但是由于分子大小的差异,以及所含一 SO_3^- 基团多少的不同,故表现出 STR_R/PPy 特异性的吸附 AF,而对 MO、CR 不吸附。

2.5 PPy 对 STR_R 与 STR_R/PPy 吸附性能的影响

PPy 对 STR_R 与 STR_R/PPy 吸附性能的影响见图 5。

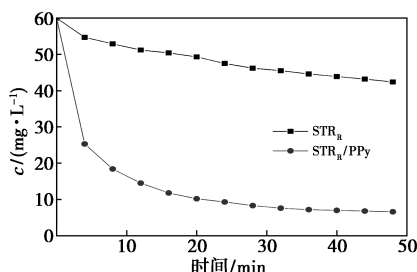


图 5 PPy 对 STR_R 与 STR_R/PPy 吸附性能的影响

由图可知,STR_R 对 AF 只有少量的吸附,AF 去除率约为 29.3%,当加入 PPy 后,STR_R/PPy 对于 AF 的去除率达到了 89%。相对于不加 PPy 的原材料,PPy 的作用主要体现在中性条件下,氧化态 PPy 带有大量的正电荷吸附位点,有利于带负电荷的 AF 吸附。

2.6 AF 初始浓度对 STR_R/PPy 吸附性能的影响

AF 初始浓度对 STR_R/PPy 吸附性能的影响见图 6。

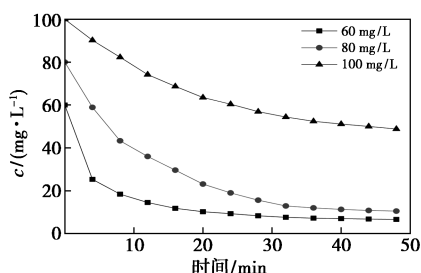


图 6 AF 初始浓度对 STR_R/PPy 吸附性能的影响

由图可见,室温下,0.05g STR_R/PPy 对不同初始浓度(60mg/L、80mg/L 和 100mg/L)AF 的去除率分别为 89%、86.9%和 51.2%,即 0.05g STR_R/PPy 的最佳吸附浓度为 60mg/L,在此浓度下可有效利用吸附剂的活性吸附位点。当初始 AF 浓度低于 60mg/L 时,溶液中 AF 分子数量不足以覆盖所有吸附活性位点,去除率可以保持较高的水平(接近 90%)。另一方面,当初始 AF 浓度大于 60mg/L 时,由于超载作用,AF 的去除率逐渐降低。

2.7 吸附温度对 STR_R/PPy 吸附 AF 性能的影响

吸附温度对 STR_R/PPy 吸附 AF 性能的影响见图 7。

由图可见,温度的升高有助于 AF 的吸附,温度为 18℃、28℃和 38℃时,在 48min 内去除率分别为 38.7%、89%和 89.5%。这说明 AF 在 STR_R/PPy

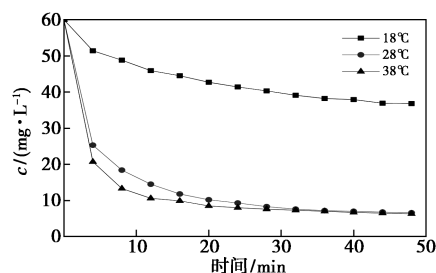


图 7 吸附温度对 STR_R/PPy 吸附 AF 性能的影响

上的吸附过程是个吸热过程,AF 分子的热运动增加,有助于 AF 的吸附,另外,温度的升高能够增加 STR_R/PPy 对 AF 的吸附速率,在 28℃时,吸附可在 40min 内达到平衡。

2.8 吸附动力学与热力学分析

不同浓度 STR_R/PPy 对 AF 的动力学吸附可以用准一级动力学方程(式 2)和准二级动力学方程(式 3)来解释,相应的拟合曲线见图 8,拟合参数见表 1。

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

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

式中, q_e 为 AF 吸附达到平衡时的吸附容量,mg/g; q_t 为吸附过程中任意时刻的吸附容量,mg/g; k_1 和 k_2 分别为一级速率常数和二级速率常数。

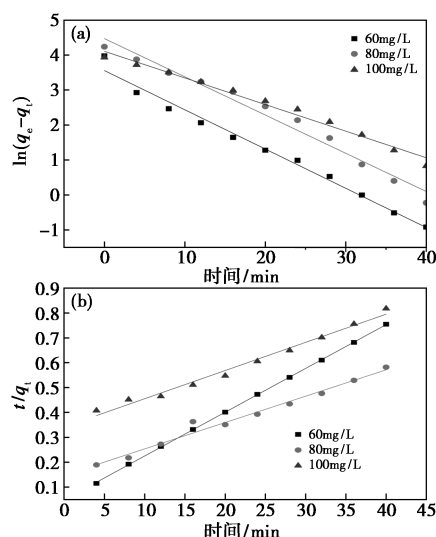


图 8 不同浓度 STR_R/PPy 对 AF 吸附的准一级动力学模型图(a)和准二级动力学模型图(b)

由表 1 可知,初始浓度 60mg/L 的 AF 达到吸附平衡时,准二级动力学方程的相关系数($R^2 = 0.9999$)大于准一级动力学方程的相关系数($R^2 = 0.9861$),并且通过准二级动力学方程计算得出 q_e (56.82mg/g)的理论值比准一级动力学方程得到的 q_e (35.13mg/g)更加接近实验值(53.4mg/g)。因

表 1 不同浓度 STR_R/PPy 对 AF 吸附的动力学参数

$C_0/$ (mg· L ⁻¹)	$q_{e,exp}/$ (mg· g ⁻¹)	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
		$K_1/$ min ⁻¹	$q_{e,cal}/$ (mg· g ⁻¹)	R^2	$K_2/(g·$ min ⁻¹)	$q_{e,cal}/$ (mg· g ⁻¹)	R^2
60	53.4	0.1122	35.13	0.9861	0.0063	56.82	0.9999

此,由实验数据可知,STR_R/PPy 对 AF 的吸附机理是由静电相互吸引引起的化学吸附。

平衡吸附等温线是描述吸附剂和被吸附物之间相互作用行为所必须的。Langmuir 和 Freundlich 方程的线性表示见式(4)和式(5),拟合曲线见图 9,相关参数见表 2。

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

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

式中, q_m 为最大吸附量,mg/g; b 为与吸附能量有关的 Langmuir 常数; K_f 和 $1/n$ 为与吸附能力和强度相关的常数。

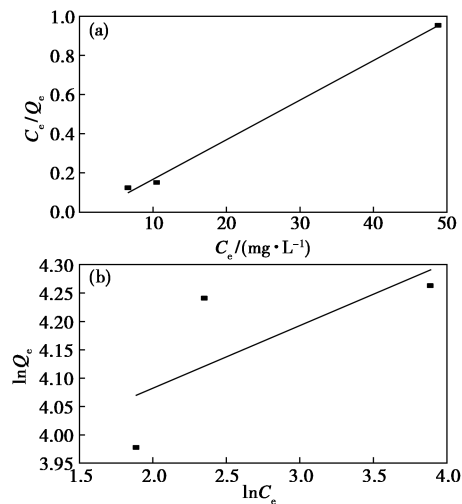


图 9 不同浓度 STR_R/PPy 对 AF 的 Langmuir 吸附等温模型图(a)和 Freundlich 吸附等温模型图(b)

表 2 不同浓度 STR_R/PPy 对 AF 的 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温模型数据

温度/ K	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	$q_m/$ (mg·g ⁻¹)	$b/$ (L·mg ⁻¹)	R^2	$K_f/$ (mg·g ⁻¹)	$1/n$	R^2
301	49.5	1.678	0.997	47.55	0.1104	0.5312

由表 2 可知,Langmuir 吸附等温线模型的相关系数(0.997)明显优于 Freundlich 吸附等温线模型的相关系数(0.5312)。因此,STR_R/PPy 上对 AF 的吸附过程更符合 Langmuir 吸附等温线模型,表

明 AF 在 STR_R/PPy 上的覆盖是单层的。

3 结论

考察了不同处理过程得到的秸秆废料在吸附材料合成中的作用,并用所制备的秸秆/PPy 进行水体中染料污染物的吸附研究。结果表明,不同处理过程得到的秸秆废料具有不同的性能,其中未经处理的秸秆(STR_R/PPy)具有最高的去除率。该种吸附剂的制备,不仅合理地利用了秸秆废弃物,还制备成了针对 AF 染料的选择性吸附剂,实现了废物利用与环境治理的双重目的,对于环境保护具有一定的借鉴作用。

参考文献

- [1] Han X, Wang W, Ma X. Adsorption characteristics of methylene blue onto low cost biomass material lotus leaf[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(1): 1-8.
- [2] Mahmoodi N M, Hayati B, Arami M, et al. Adsorption of textile dyes on pine cone, from colored wastewater: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies [J]. Desalination, 2011, 268(1): 117-125.
- [3] Motte J C, Escudié R, Beaufile N, et al. Morphological structures of wheat straw strongly impacts its anaerobic digestion [J]. Industrial Crops & Products, 2014, 52(52): 695-701.
- [4] Moset V, Xavier C D A N, Møller H B. Optimization of methane yield by using straw briquettes-influence of additives and mold size [J]. Industrial Crops & Products, 2015, 74: 925-932.
- [5] Rahman M A, Møller H B, Saha C K, et al. Anaerobic co-digestion of poultry droppings and briquetted wheat straw at mesophilic and thermophilic conditions: influence of alkali pretreatment[J]. Renewable Energy, 2018: 241-249.
- [6] Liao W, Liu Y, Wen Z, et al. Kinetic modeling of enzymatic hydrolysis of cellulose in differently pretreated fibers from dairy manure[J]. Biotechnology & Bioengineering, 2010, 101(3): 441-451.
- [7] Álvarez M S, Moscoso F, Rodríguez A, et al. Novel physico-biological treatment for the remediation of textile dyes-containing industrial effluents[J]. Bioresour Technol, 2013, 146(4): 689-695.
- [8] Elango G, Roopan S M. Efficacy of SnO₂ nanoparticles toward photocatalytic degradation of methylene blue dye[J]. Journal of Photochemistry & Photobiology B Biology, 2016, 155(155): 34-38.
- [9] Pizarro A H. Decoloration of organic dyes in aqueous phase by catalytic hydrotreatment[J]. Catalysis Communications, 2016, 90: 100-105.
- [10] Wei J, Gao B, Yue Q, et al. Effect of dosing method on color removal performance and flocculation dynamics of polyferric-organic polymer dual-coagulant in synthetic dyeing solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 151(1): 176-182.

- [11] Chen J Y, Hao Y M, Liu Y, et al. Magnetic graphene oxides as highly effective adsorbents for rapid removal of a cationic dye rhodamine B from aqueous solutions[J]. RSC Adv, 2013, 3 (20): 7254-7258.
- [12] Zhao S P, Zhou F, Li L Y, et al. Removal of anionic dyes from aqueous solutions by adsorption of chitosan-based semi-IPN hydrogel composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2012, 43(3): 1570-1578.
- [13] Song S, Ma Y, Shen H, et al. Removal and recycling of ppm level methylene blue from aqueous solution with graphene oxide[J]. RSC Advances, 2015, 5(35): 27922-27932.
- [14] Purkait M K, Maiti A, Dasgupta S, et al. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 145(1): 287-295.
- [15] Chatterjee S, Lee M W, Woo S H. Adsorption of congo red by chitosan hydrogel beads impregnated with carbon nanotubes[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(6): 1800-1806.
- [16] Liu T, Li Y, Du Q, et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene[J]. Colloids Surf B Biointerfaces, 2012, 90(1): 197-203.
- [17] Tehrani-Bagha A R, Nikkar H, Mahmoodi N M, et al. The sorption of cationic dyes onto kaolin: kinetic, isotherm and thermodynamic studies[J]. Desalination, 2011, 266(1): 274-280.
- [18] Elsherbiny A S, Salem M A, Ismail A A. Influence of the alkyl chain length of cyanine dyes on their adsorption by Na⁺-montmorillonite from aqueous solutions[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 200-202: 283-290.
- [19] Huang R, Zhang L, Hu P, et al. Adsorptive removal of congo red from aqueous solutions using crosslinked chitosan and crosslinked chitosan immobilized bentonite[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, 86: 496-504.
- [20] Zhou J, Lü Q F, Luo J J. Efficient removal of organic dyes from aqueous solution by rapid adsorption onto polypyrrole-based composites[J]. Journal of Cleaner Production, 2017, 167: 739-748.
- [21] Xin Q, Fu J, Chen Z, et al. Polypyrrole nanofibers as a high-efficient adsorbent for the removal of methyl orange from aqueous solution[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(3): 1637-1647.
- [22] Feng J, Li J, Lv W, et al. Synthesis of polypyrrole nano-fibers with hierarchical structure and its adsorption property of acid red G from aqueous solution[J]. Synthetic Metals, 2014, 191: 66-73.
- [23] Ovando-Medina V M, Dávila-Guzmán N E, Pérez-Aguilar N V, et al. A semi-conducting polypyrrole/coffee grounds waste composite for rhodamine B dye adsorption[J]. Iranian Polymer Journal, 2018, 27(3): 171-181.
- [24] Ovando-Medina V M, Vizcaíno-Mercado J, González-Ortega O, et al. Synthesis of α -cellulose/polypyrrole composite for the removal of reactive red dye from aqueous solution: kinetics and equilibrium modeling[J]. Polymer Composites, 2015, 36(2): 312-321.
- [25] Ai L, Li L. Efficient removal of organic dyes from aqueous solution with ecofriendly biomass-derived carbon@ montmorillonite nanocomposites by one-step hydrothermal process[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 223: 688-695.
- 收稿日期: 2018-12-24
- ~~~~~
- (上接第 274 页)
- [6] Wang C, Yin J, Han S, et al. Preparation of palladium nanoparticles decorated polyethyleneimine/polycaprolactone composite fibers constructed by electrospinning with highly efficient and recyclable catalytic performances[J]. Catalysts, 2019, 9(6): 559.
- [7] Domènech B, Muñoz M, Muraviev D N, et al. Polymer-stabilized palladium nanoparticles for catalytic membranes: ad hoc polymer fabrication[J]. Nanoscale Res Lett, 2011, 6: 406.
- [8] Lin Y, Qiao Y, Wang Y, et al. Self-assembled laminated nanoribbon-directed synthesis of noble metallic nanoparticle-decorated silica nanotubes and their catalytic applications[J]. J Mater Chem, 2012, 22: 18314-18320.
- [9] Hermans S, Bruyr V, Devillers M. A templating effect of carbon nanomaterials on the synthesis of Pd nanoparticles by covalent grafting onto surface O-groups[J]. J Mater Chem, 2012, 22: 14479-14486.
- [10] Mourdikoudis S, Montes-García V, Rodal-Cedeira S, et al. Highly porous palladium nanodendrites: wet-chemical synthesis, electron tomography and catalytic activity[J]. Dalton Trans, 2019, 48: 3758-3767.
- [11] Huang Q, Yu D, Xu B, et al. Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability[J]. Nature, 2014, 510(7504): 250.
- [12] Jiao T, Zhao H, Zhou J, et al. Self-assembly reduced graphene oxide nanosheet hydrogel fabrication by anchorage of chitosan/silver and its potential efficient application toward dye degradation for wastewater treatments[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(12): 3130-3139.
- [13] Zhao Y, Wang Y, Dong L, et al. Core-shell structural nanodiamond@ TiN supported Pt nanoparticles as a highly efficient and stable electrocatalyst for direct methanol fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2014, 148: 8.
- [14] Zhao X N, Ma K, Jiao T F, et al. Fabrication of hierarchical layer-by-layer assembled diamond-based core-shell nanocomposites as highly efficient dye absorbents for wastewater treatment[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 44076.
- [15] Zhao X, Jiao T, Xing R, et al. Preparation of diamond-based AuNP-modified nanocomposites with elevated catalytic performances[J]. RSC Advances, 2017, 7(79): 49923-49930.
- [16] Ji Y, Ghosh K, Shu X Z, et al. Electrospun three-dimensional hyaluronic acid nanofibrous scaffolds[J]. Biomaterials, 2006, 27: 3782-3792.
- [17] Sang Y T, Cui Y Q, Li Z, et al. Electrochemical reaction of nitrobenzene and its derivatives on glassy carbon electrode modified with MnFe₂O₄ colloid nanocrystal assemblies[J]. Sens Actuators B, 2016, 234: 46-52.
- 收稿日期: 2019-12-03
修稿日期: 2020-02-05