

海藻酸钠水凝胶的研究进展

张新龙, 李美青, 李 湘, 夏宝国, 刘天宝*, 闫秀玲*

伊犁师范大学化学与环境科学学院, 新疆 伊宁

收稿日期: 2023年3月12日; 录用日期: 2023年6月23日; 发布日期: 2023年6月30日

摘 要

海藻酸钠具有原料来源广泛、价格低廉、环保无毒,且海藻酸钠的水溶液黏度较高,凝胶形成条件温和、形成速度快等优点。而海藻酸钠水凝胶具有良好的生物相容性、可生物降解、凝胶强度高的优点,受到广泛关注。因此,本文综述了以注滴法、喷雾法、乳化交联法、复凝聚法制备海藻酸钠水凝胶及其应用。

关键词

海藻酸钠, 制备方法, 水凝胶, 聚合物

Research Progress of Sodium Alginate Hydrogels

Xinlong Zhang, Meiqing Li, Xiang Li, Baoguo Xia, Tianbao Liu*, Xiulin Yan*

College of Chemistry and Environmental Science, Yili Normal University, Yining Xinjiang

Received: Mar. 12th, 2023; accepted: Jun. 23rd, 2023; published: Jun. 30th, 2023

Abstract

Sodium alginate has the advantages of wide raw material sources, low price, environmental protection and non-toxicity, high viscosity of sodium alginate aqueous solution, mild gel formation conditions, fast formation speed and the like. Sodium alginate hydrogels have good biocompatibility, biodegradability and high gel strength, which have attracted wide attention. In this paper, the preparation and application of sodium alginate hydrogels by drip method, spray method, emulsion crosslinking method and complex coacervation method were reviewed.

Keywords

Sodium Alginate, Preparation, Hydrogel, Polymer

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

高分子溶液或溶胶形成的弹性半固体被称为凝胶。水凝胶是一类由亲水性聚合物链通过交联保持在一起的三维网络结构凝胶，其在水中迅速溶胀并在此溶胀状态下可以保持大量体积的水。其原料如一些亲水性聚合物包括天然的透明质酸、藻酸、果胶、壳聚糖、明胶、胶原蛋白、血纤维蛋白、葡聚糖及其硫酸盐等，还有人工合成的聚氧化乙烯、聚乙二醇、聚乙烯醇等。水凝胶资源丰富、价格低廉、有优良的生物相容性，且对低分子物质具有较好的透过性。但合成水凝胶通常存在凝胶强度低、韧性差和吸水速度慢等缺点，无法满足使用的要求。

同时海藻酸钠水凝胶能够作为吸附材料。通常情况下有大比表面积和特殊基团的材料被用于吸附。活性成分可以附着在吸附剂的表面，以促进水溶液中的液体化合物向固体化合物转移和沉淀。一般吸附剂可分为四类，即活性炭[1][2]；天然有机吸附剂(纤维素、淀粉、木质素和壳聚糖)；天然无机吸附剂(沸石、蒙脱石、硅藻土、膨润土)以及合成吸附剂聚氨酯[3][4]、树脂[5][6]和聚丙烯酰胺(PAM)。

值得注意的是，海藻酸钠分子链上存在着大量的羟基和羧基，其在水溶剂中与二价或三价的各种金属阳离子进行络合反应，产生了海藻酸钠凝胶，因此，当向海藻酸钠水溶剂中加入了铜、钙、钡、锶等各种金属离子后，其均能与金属钠发生电离置换作用，也可产生凝胶。正是因为海藻酸钠的这些特点，所以海藻酸钠凝胶能够同时吸收土壤中不同的重金属离子物质。海藻酸钠凝胶具有增稠性好、成膜物质性好、凝胶材料硬度高、成丝性好等优势。但海藻酸钠凝胶微球在成形方面还不够充分，达不到成实际使用的程度，现还必须对合成方法进一步改良。所以综述了海藻酸钠凝胶制备方法和常见的应用领域。

2. 海藻酸钠结构与性质

2.1. 结构与性质

海藻酸钠 $[C_6H_7O_6Na]_n$ 是从主要原料为马尾藻或海带等褐藻类中萃取碘与甘露醇后的副产物，它是由 β -1, 4-D-甘露糖醛酸(M) (β -D-Mannuronic, m)单位和 α -1, 4-L-古洛糖醛酸(G) (α -L-guluronic, G)单位所组成的直线型天然多糖聚合物，结构如图1所示。海藻酸钠中的两种糖醛酸在分子中的比重和所占地位的不同，将会使得海藻酸的胶凝力、黏度、分子选择性等特征出现显著不同。由于海藻酸钠中含有大量的羧基，在水溶液中能显示出聚阴离子现象，产生相应的黏附性物质，使得海藻酸钠的水溶液含有很大的黏性，且海藻酸钠环保无毒，价格低廉，目前已被广泛用于增稠剂、分散剂、凝固剂、稳定剂、乳化剂等食品添加剂。也可作为处理黏膜组织中的药物载体。重要的是，海藻酸钠的G单元中的 Na^+ 可在水溶液中与多价金属阳离子(Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ba^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ca^{2+} 等)进行离子交换，使多个G单元与多价金属阳离子相互交联组成“蛋盒”模型[7]，如图2所示，形成含金属离子的海藻酸钠基水凝胶。

海藻酸钠能够在非常温暖的气候条件下迅速产生凝胶材料，因海藻酸钠所具备成膜性好和凝胶材料强度高的功能特性而被广泛应用于医药方面，目前也越来越被广泛应用于水处理方面。而传统的生物活性吸附物主要有活性炭和活性硅藻土等，尽管拥有优异的吸收特性，但资源再生比较麻烦，利用成本高，且粉末状应用极不便利，而海藻酸钠水凝胶恰具有来源较广，物美价廉，且小球状材料便于长期贮存、运输和使用等优点。

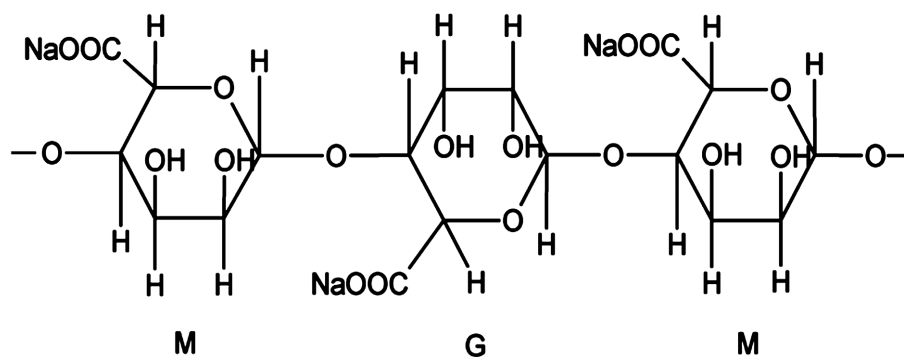


Figure 1. Structure of sodium alginate

图 1. 海藻酸钠结构

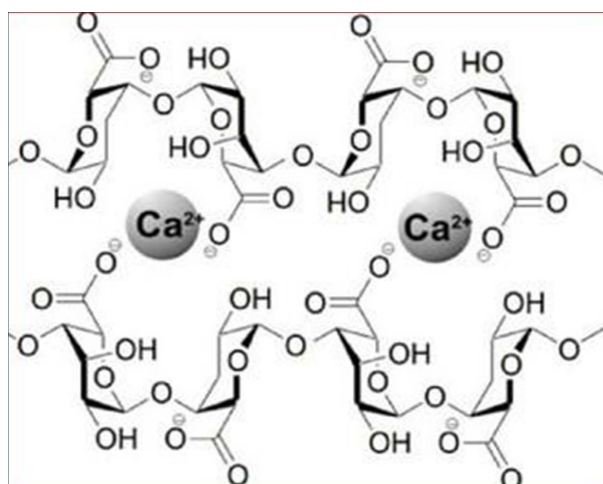


Figure 2. Calcium alginate egg box model [7]

图 2. 海藻酸钙蛋盒模型[7]

2.2. 水凝胶简介

水凝胶由单体或聚合物(即结构单元)通过形成水渗透的交联网络而合成,能够保留大量的水并保持三维网状结构[8],如图3所示。凝胶网络的交联可分为非共价键(即物理交联)或共价键(即化学交联)。水凝胶通常是果冻状的固体,具有弹性,在我们的日常生活中十分常见,如婴儿的尿布、软性隐形眼镜等。根据组成和衍生物的不同,水凝胶可以分为合成水凝胶、生物水凝胶和杂化水凝胶。

3. 海藻酸钠水凝胶微球制备方法

3.1. 注滴法

注滴法是指用注射器将一定浓度的海藻酸钠溶液均匀滴入到含有金属阳离子的溶液中进行固化交联,最终得到大小较为均一的毫米级粒径微球。如图4所示,此方法所获得的微球粒径大小受注射器针管口的大小、海藻酸钠溶液的浓度和粘度、液滴被滴加时下降的距离与速度等因素的影响。当海藻酸钠溶液的浓度较低时,液滴难以成形为球状。当海藻酸钠溶液的浓度较高时,溶液的粘度变高,容易将注射器的针管口堵住,滴入含有阳离子的溶液时受到一个拖力,使制备的微球形态呈水滴状而不是均匀的球状。因此,海藻酸钠溶液的浓度不同,所得微球的球形也将大小各异。注滴法条件温和,但产量和生产效率较低,适合用于实验室的小型实验,不适合用于工业化批量生产[9]。Lichen Xia等[10]使用注滴法,在一

定温度下利用机械搅动使海藻酸钠迅速扩散到去离子水中，以产生均匀的 2% 的海藻酸钠水溶液。然后将 CaSO_4 水溶剂作为交联剂，加入在海藻酸钠水溶剂中。当加入 CaSO_4 水溶剂后，用海藻酸钠水溶剂进行凝胶材料化生成海藻酸钠水凝胶后，将生成的海藻酸钠水凝胶用去离子水进行冲洗并冷冻干燥。

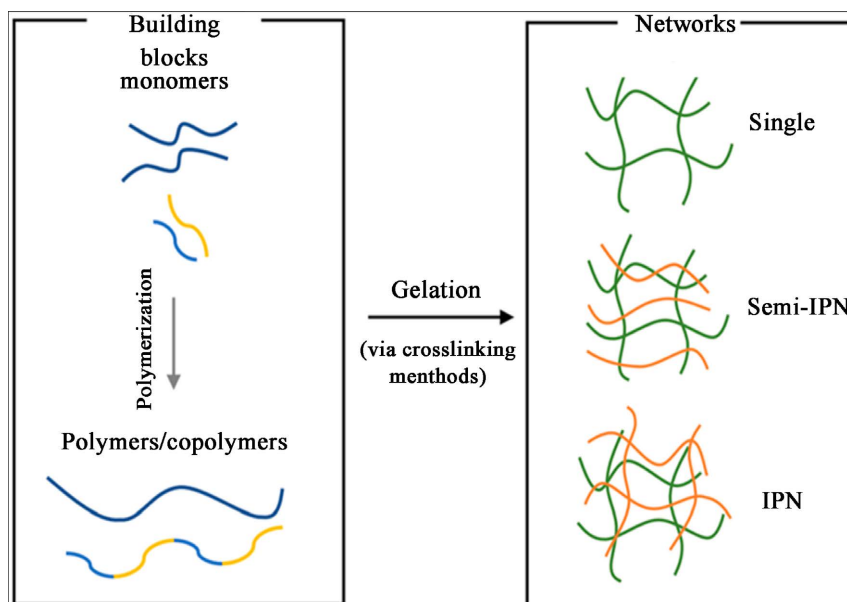


Figure 3. Schematic representation of the building blocks and the polymer network of the hydrogel
图 3. 水凝胶的构建模块和聚合物网络的示意图

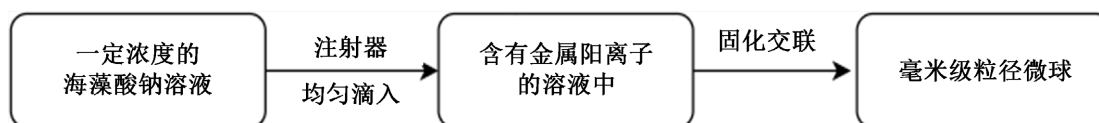


Figure 4. A brief process for preparation of hydrogels by dropping method
图 4. 注滴法制备水凝胶的简要流程

3.2. 喷雾法

喷雾法是将放入挤压装置且具有一定浓度的海藻酸钠溶液通过小孔喷入含有交联剂(氯化钙溶液等)的搅拌池中，进行固化交联。此法所制备的水凝胶微球粒径较大，可通过改变喷口的直径、海藻酸钠的浓度、气体在轴方向上的流速等方法来制备粒径较小的水凝胶微球，如图 5 所示。

此方法具有成球快、成本低廉、制备流程简单、操作方便、无药物含量的损失、可工业化批量生产等特点[11]。Jing-Hao Cui 等[12]采用喷雾法制备海藻酸盐微粒，通过对海藻酸盐微粒的尺寸和表面形貌进行表征后发现，微球的平均粒径随着海藻酸盐浓度的增加而增大，随着输送速率的增加而增大，随空气压力的降低而减小，海藻酸钠溶液的输送速率与空气压力的比值将会影响海藻酸钠微粒的尺寸和表面形态。Baekhoon Seong 等[13]通过喷雾法研究了海藻酸水凝胶的成形特性，并将其应用于涂层中。他们发现当液滴撞击到含有钙离子的液体表面上时，来自喷嘴的海藻酸钠液滴在包封过程中由于几种外力而具有不同的形状。采用一种双流体喷雾的方法，可以获得适合大规模生产的可扩展大小的褐藻胶液滴。通过该实验方法获得了含有脂质体的各种形状，如蘑菇状、花瓣状、球状和薄片状等海藻酸水凝胶。进而根据液滴大小和海藻酸钠溶液的浓度确定了各种形状的方案，基于方案的不同形状的藻酸盐水凝胶将在整个不同的后处理中用于涂层。

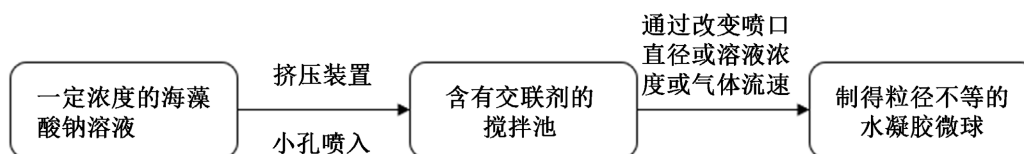


Figure 5. A brief process for preparing hydrogels by spray method
图 5. 喷雾法制备水凝胶的简要流程

3.3. 乳化交联法

乳化交联法一般可分为内源乳化法和外源乳化法。内源乳化法制备海藻酸钠水凝胶微球，是将 CaCO_3 等和海藻酸钠溶液进行混合后加入到含有表面活性剂的油相中，通过搅拌均匀得到 W/O (油包水) 乳液，倒入油性酸将被海藻酸钠所包裹的 Ca^{2+} 释放，在乳液里面发生凝胶反应，去除油相，最后通过洗涤干燥制得内部密实的海藻酸钠水凝胶微球。如图 6 所示。此法相比于外源乳化法，其交联速度较慢，但是可以制得粒径较小且球形均一整齐，粒径在 1~100 μm 的海藻酸钠微球。为提高微球的机械性能，专家们向其外部添加了壳聚糖。

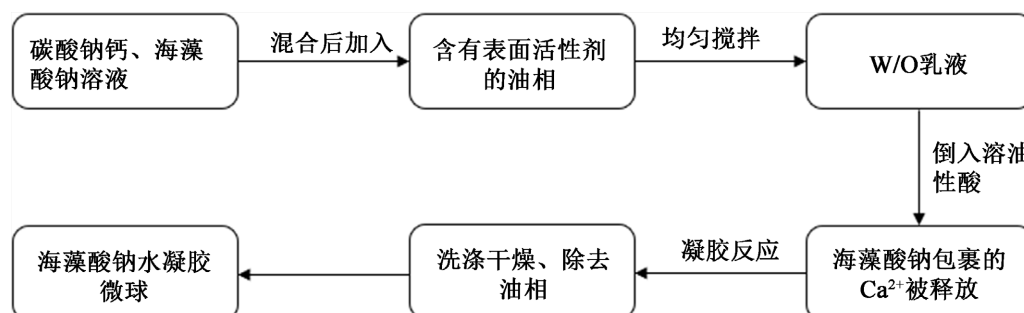


Figure 6. A brief process for preparation of hydrogels by emulsion crosslinking
图 6. 乳化交联法制备水凝胶的简要流程

不同的制备条件将会影响到微球的形貌、粒径大小等，此法可用于工业化生产微球[11]。Qiang Zou 等[14]使用内源乳化法来制备含有双歧杆菌 F-35 的海藻酸盐微球，通过与淀粉或果胶混合，涂上壳聚糖或聚-L-赖氨酸进行增强，向菌株提供额外的保护。探究了不同的处理方法对微球的粒径、包封率、微球对细胞的保护作用的影响。增强后的海藻酸盐微球的平均粒径在 117~178 μm 。而被壳聚糖包被的海藻酸钠微球对微囊化细胞在模拟胃肠道中的保护效果最好，可在 4 $^{\circ}\text{C}$ 下贮藏 1 个月，此系统可作为双歧杆菌较为有效的肠道递送载体。D. Poncelet 等[15]也使用内源乳化法，让海藻酸盐溶液在植物油中乳化后，经过内部凝胶反应，形成小粒径的海藻酸盐微球。再加入油性酸引发胶凝，从而降低海藻酸盐溶液的 pH 值，并从柠檬酸盐络合物中释放出可溶性 Ca^{2+} ，进而形成了光滑的微米级球形珠粒。通过反应器叶轮设计和转速控制，平均直径范围为 200~1000 μm 。从中可以看出此技术具有大规模和连续应用于固定化的潜力。

用外源乳化法制备海藻酸钠水凝胶微球，是将作为水相的海藻酸钠溶液均匀滴入含有表面活性剂的油相中，通过搅拌均匀得到 W/O (油包水) 乳液，然后加入多价阳离子(Ca^{2+} 等) 进行搅拌，经过由外往内的固化交联后去除油相，由于在进行凝胶化反应时微球表面会快速形成一层薄膜，使得 Ca^{2+} 扩散到微球内部时所收到的阻力变大，最后通过洗涤干燥制得结构为外部紧密内部疏松的海藻酸钠水凝胶微球。可通过将此方法与其他制备方法相结合来解决所得微球存在的形状差和不均一的问题。

由于内源乳化法在制备微球时引入酸会影响到许多包埋物，相比之下，外源乳化法更受到研究者的

青眯[7]。Ai MeyChuah 等[16]采用外源乳化法和微通道乳化技术相结合的方法来制备粒径分布窄的海藻酸盐微球。他们利用疏水性微通道阵列的微通道乳化技术,将海藻溶液以油包水(W/O)乳状液滴分散在含有 5%的异辛烷中作为不互溶连续相。当海藻酸盐溶液浓度为 0.5%~3.0%,流速为 0.05~0.4 mL·h⁻¹时,由微通道产生的单分散(W/O)乳液滴的平均粒径范围为 18~22 μm。在分散相临界流速 0.2 mL·h⁻¹以下,乳液液滴的平均粒径几乎不变,但随着分散相浓度的增加,平均粒径逐渐变小。然后通过使所得乳液液滴与 CaCl₂ 溶液反应而使其凝结以形成刚性海藻酸盐凝胶颗粒。Ca²⁺对海藻酸盐液滴的凝胶化导致其平均粒径收缩,形成大小均匀的平均直径为 6.2 μm 的海藻酸盐微球。

3.4. 复凝聚法

复凝聚法又被称为静电络合法,是指两种带不同电荷的物质在一定的 pH 值、浓度和离子强度下通过静电吸引发生络合反应,进而形成复合物,由于复合物在溶剂内的溶解度降低而析出,得到微球。蛋白、壳聚糖、明胶等材料均可以与海藻酸钠产生静电吸引。在制备海藻酸钠水凝胶微球时,把海藻酸钠溶液喷到壳聚糖内部,溶液中分子的羧基与壳聚糖等可发生静电吸引,进而制得疏水性微球。如图 7 所示。用此方法制备微球时,不会添加有机溶剂,具有环保绿色的特点,可以通过调节 pH 值、浓度和离子强度等来阻止有害物质的侵入[13]。首先将吡咯氯乙烯单体直接溶解在海藻酸钠水溶液中,使之通过原位聚合产生聚吡咯,再利用高分子间的自组装而产生聚吡咯/海藻酸钠导电水胶状。

此导电水凝胶的微观构造为典型的三维纳米柱状网络,柱状结构由聚吡咯和海藻酸钠分子链相互缠绕而成。Bo Wang 等[17]通过使用复凝聚法,制备了牛乳铁蛋白与海藻酸钠的复合凝聚层,来保护牛乳铁蛋白在胃消化阶段的结构和相关功能。通过利用静电荷密度、浊度和复合凝聚层的得率对影响复合凝聚层形成的参数(pH、海藻酸钠与牛乳铁蛋白的比例)进行了优化。在体外消化的口腔、胃和肠道阶段,测定牛乳铁蛋白,牛乳铁蛋白-海藻酸钠的抗氧化能力和铁释放/结合特性。当 pH = 4,牛乳铁蛋白与海藻酸钠的比例在 8:1 时,乳铁蛋白-海藻酸钠复合凝聚层的产率最高。高达 30%的牛乳铁蛋白以复合凝聚层的形式递送至肠道期,而全部未复合的牛乳铁蛋白在胃期被降解。在复合凝聚层中,牛乳铁蛋白的抗氧化能力提高了 12%。在乳铁蛋白-海藻酸钠复合凝聚层中,乳铁蛋白的铁结合/释放特性不受影响。Yuri Pessoa Lemo 等[18]通过使用复合凝聚法,来研究水动力学条件对以明胶-海藻酸盐为壁材的富含类胡萝卜素的布里蒂油凝聚介质的影响。搅拌速度对微胶囊粒径影响较大,雷诺数大于 70,000 时,粒径 d [9] 小于 200 μm。类胡萝卜素以冻干颗粒包封,包封率在 80%左右。从中可以看出,尽管在凝聚层的形成过程中,微粒的大小高度依赖于水动力学条件,但明胶和海藻酸钠的复合凝聚是制备布里蒂油微胶囊的可行方法。



Figure 7. A brief process for preparation of hydrogels by complex coacervation

图 7. 复凝聚法制备水凝胶的简要流程

4. 海藻酸钠水凝胶的应用

海藻酸钠水凝胶在电化学领域和吸附领域极为重要,因此,本综述研究了其在电化学和吸附领域中的应用,总结了国内外学者对海藻酸钠水凝胶在各领域的研究状况。

在电化学领域中,由于海藻酸钠水凝胶呈三维网状结构,孔隙率发达,易于电子的传输,可提供大量的活性位点,海藻酸钠水凝胶电极不存在体积的大幅度变化,因此,可提高循环稳定性。水凝胶和水

凝胶衍生材料提供了各种独特的功能,包括所需的离子和电子导电性、电解质渗透性和结构灵活性,以改善能量存储设备(如电池和超级电容器)的长期性能和安全性[8]。Huabo Huang 等人[13]通过各种测试结果表明,聚吡咯/海藻酸钠水凝胶拥有典型的赝电容特性,优异的充放电速率特性以及电容行为,在电流密度约为 $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下,比电容达到 $249 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可以发现,聚吡咯/海藻酸钠导电水凝胶在高性能超级电容器及阴极材料领域,有着巨大的使用潜能[19]。Huabo Huang 等[20]还利用烟酰胺在海藻酸钠溶液中的原位聚集,生产出了电导率约为 $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的聚苯胺-海藻酸钠水凝胶材料。由于该体系不含任何粘合剂和导电填料,具有自支撑结构的聚苯胺-海藻酸钠导电水凝胶可直接用作超级电容器的电极材料。循环伏安图研究表明,随着扫描速率的增加,阴极峰电流显著增加,表明电极材料具有良好的响应性。恒电流充放电和阻抗测试结果表明,与压片电极相比,聚苯胺-海藻酸钠水凝胶具有更长的放电时间、更高的比电容和更低的电阻。经过 1000 次充放电循环后,聚苯胺-海藻酸钠水凝胶电极与压片电极的保留比电容几乎没有差别。聚乙二醇-海藻酸钠导电水凝胶易于制备。Oudong Hu 等[21]通过冷冻-解冻过程,然后在饱和氯化钠水溶液中浸泡,成功制备聚乙烯醇/海藻酸钠/聚乙二醇有机水凝胶电解质。聚乙二醇可以改善有机水凝胶的力学性能,赋予有机水凝胶良好的循环性能和愈合能力。同时,有机水凝胶中的聚乙二醇和氯化钠也赋予了凝胶耐低温性能。水凝胶在干燥过程后具有良好的再水合性能,便于水凝胶的储存和运输。他们以活性炭为电极,聚乙烯醇/海藻酸钠/聚乙二醇为凝胶电解质,制备了柔性全固态超级电容器。柔性超级电容器在室温下 $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时的面积电容为 $103.6 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$,在零下 15°C 时的面积电容为 $91.5 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。聚乙烯醇/海藻酸钠/聚乙二醇有机水凝胶电解质具有良好的抗冻性、柔韧性、可回收性和高离子电导率,有望成为新一代柔性储能器件的候选材料。

海藻酸盐及其海藻酸盐复合材料被广泛应用在废水处理领域,海藻酸钠水凝胶因其良好的亲水性、生物相容性并且丰富的表面官能团(例如羧基和羟基)可以通过交联阳离子与目标污染物(例如重金属或染料)之间的离子交换来捕获金属或阳离子。在过去的十年中,Zhao 等人[22]通过以聚乙二醇(PEG)为致孔剂,制备了藻酸钙(CaAlg)水凝胶滤膜。当染料的分子量大于致孔剂 PEG 的分子量时,其截留能力能达到 90%以上,并且在抗污实验中表现出极佳的抗污性。Mohammadi 等人[23]制备的超顺磁性海藻酸钠涂层 Fe_3O_4 纳米颗粒用于从水溶液中去除了孔雀石绿(MG)。从 Langmuir 等温方程式计算出获得的最大吸附容量为 $47.84 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Yin [24]等成功制造出了可吸附阳离子染料(R6G, MB, MG 和 BG)和阴离子染料(CA, MO, CA)的氧化石墨烯(GO)/海藻酸钠(SA)/聚丙烯酰胺(PAM) (GO/SA/PAM)复合水凝胶。Liu [25]等人通过用藻酸盐固定埃洛石纳米管制备了一种新型的多孔水凝胶珠,发现最大对亚甲基蓝(MB)吸附能力约为 $250 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。经过 10 个连续的吸附-解吸循环后,MB 的去除效率可保持在 90%以上。在金属离子去除中海藻酸盐及其复合材料也被广泛报道。Ahmad [26]合成的藻酸盐-Au 纳米颗粒-云母仿生复合物研究在单一和二元体系中对 Pb(II)和 Cu(II)的吸附作用。结果表明, Freundlich 等温模型最适合单一和二元系统中的 Pb(II),而 Langmuir 等温模型最适合 Cu(II)。Googerdchian [27]等人通过机械活化法制备了天然羟基磷灰石纳米粒子,然后将其与海藻酸钠混合制备了颗粒状和薄膜状的 SA/纳米羟基磷灰石复合材料,用于吸附 Pb(II)。该复合膜具有很强的 Pb(II)吸附能力。Lazaridis [28]等人开发了一种复合藻酸盐-针铁矿吸附剂材料,用于从二元水溶液中去除了三价和六价铬离子。当温度从 20°C 升高到 60°C 时, Cr(VI)和 Cr(III)的吸附容量分别从 $20.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加至 $29.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $20.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 增至 $25.3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

王康[29]、杨洪[30]、王建龙[31]等人通过采用海藻酸钠的包埋技术,成功地将 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 以及其他多种重要的有机物质都有效地捕获,而且最终的产品质量都超过了国家规定的最高标准,证明海藻酸钠具有良好的净化作用。通过将盐酸与硫酸钠混合,制备出了两种不同类型的海藻酸钙钠纤维,均具备良好的 Cu^{2+} 净化效果,在 24 小时内,净化效果分别为 $68.6 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $71.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ [32]。Sergios [33]等人通过利用海藻酸钠制备出各种海藻酸钠微球,进行了对污水中 pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 的吸附实验,并且得出实

验结论, 微球对其吸附效果是 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。刑佳[34]研究的 SA-Ca 凝胶球吸附 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的实验表明, 多种金属元素共存时, SA-Ca 凝胶微球对 Cu^{2+} 的吸附能力明显增加, 而对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附能力有所下降, 但幅度不大。由此说明, SA-Ca 凝胶微球在吸附多种金属离子共存的溶液时, 其吸附作用具有一定的选择性。此外, 彭朋[35]等将海藻酸钠, 进行了改性吸附以及沉降变化的实验, 效果非常理想。

综上所述, 随着不断的研究和开发, 基于海藻酸盐的水凝胶复合材料将在未来越来越多地应用于各个领域, 尤其是电化学和吸附领域。

5. 结论

1) 海藻酸钠水凝胶的制备方法有注滴法、喷雾法、乳化交联法、复凝聚法等方法, 本组成员计划通过注滴法制备不同浓度的海藻酸钠铝凝胶球用于吸附研究, 通过比对单一因素影响来确定其的最佳合成比例、最佳性能对应的条件, 为后续的研究工作做启发和参考。随着不断的研究和开发, 基于海藻酸盐的水凝胶复合材料将在未来越来越多地应用于各个领域, 尤其是电化学和吸附领域。

2) 海藻酸钠水凝胶是一种绿色新型的材料, 其含水丰富, 物化性能可以在很大范围内发生改变。具有原料来源广泛, 环保无毒, 价格低廉, 且方便储存、运输和使用等优点。一直以来, 研究人员对海藻酸钠水凝胶进行了大量的研究, 可通过多种方法制得材料, 其性能也得到了很大程度的增强, 并在工业、农业、医学等多领域广泛应用。海藻酸钠水凝胶材料在现阶段, 已经在化学领域、材料领域的研究不断发展, 例如海藻酸钠水凝胶 3D、4D 打印技术在生物医学领域具有较好的应用前景。但目前海藻酸钠水凝胶与其他材料结合的研究仍处于发展阶段, 水凝胶的力学性能还需要不断增强, 以满足更多的需求, 从而能够应用到更多的相关领域。

基金项目

海藻酸钠铝凝胶吸附磷国家级大学生创新创业训练计划项目(项目编号: 202110764004)。

参考文献

- [1] Cazetta, A.L., Zhang, T., Silva, T.L., *et al.* (2018) Bone Char-Derived Metal-Free N- and S-co-Doped Nanoporous Carbon and Its Efficient Electrocatalytic Activity for Hydrazine Oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, **225**, 30-39. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.050>
- [2] Gopinathan, R., Bhowal, A. and Garlapati, C. (2017) Thermodynamic Study of Some Basic Dyes Adsorption from Aqueous Solutions on Activated Carbon and New Correlations. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **107**, 182-188. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2016.12.031>
- [3] Sultan, M. (2017) Polyurethane for Removal of Organic Dyes from Textile Wastewater. *Environmental Chemistry Letters*, **15**, 347-366. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0597-8>
- [4] Kong, L., Qiu, F., Zhao, Z., Zhang, X., Zhang, T., Pan, J. and Yang, D. (2016) Removal of Brilliant Green from Aqueous Solutions Based on Polyurethane Foam Adsorbent Modified with Coal. *Journal of Cleaner Production*, **137**, 51-59. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.07.067>
- [5] Darmograj, G., Prelot, B., Geneste, A., De Menorval, L.-C. and Zajac, J. (2016) Removal of Three Anionic Orange-Type Dyes and Cr(VI) Oxyanion from Aqueous Solutions onto Strongly Basic Anion-Exchange Resin. The Effect of Single Component. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **508**, 240-250. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.063>
- [6] Yaoqiang, Hu., Guo, T., Ye, X., *et al.* (2013) Dye Adsorption by Resins: Effect of Ionic Strength on Hydrophobic and Electrostatic Interactions. *Chemical Engineering Journal*, **228**, 392-397.
- [7] Fernando, I.P.S., Lee, W.W., Han, E.J. and Ahn, G. (2020) Alginate-Based Nanomaterials: Fabrication Techniques, Properties, and Applications. *Chemical Engineering Journal*, **391**, Article ID: 123823.
- [8] Guo, Y., Bae, J., Fang, Z., *et al.* (2020) Hydrogels and Hydrogel-Derived Materials for Energy and Water Sustainability. *Chemical Reviews*, **120**, 7642-7707. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00345>

- [9] 周焯, 雷世婵, 罗勉, 等. 海藻酸钠微球制备方法进展[J]. 生物化工, 2021, 7(1):131-133.
- [10] Xia, L., *et al.* (2019) Hierarchical Macro-/Meso-/Microporous Oxygen-Doped Carbon Derived from Sodium Alginate: A Cost-Effective Biomass Material for Binder-Free Supercapacitors. *Materials & Design*, **182**, Article ID: 108048. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108048>
- [11] 王婷婷, 曹光群, 董伟. 海藻酸钠微球研究进展[C]. 第十届中国化妆品学术研讨会论文集. 杭州: 中国香料香精化妆品工业协会, 2014: 9.
- [12] Cui, J.H., Goh, J.S., Park, S.Y., *et al.* (2001) Preparation and Physical Characterization of Alginate Microparticles Using Air Atomization Method. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, **27**, 309-319. <https://doi.org/10.1081/DDC-100103730>
- [13] Seong, B., Kim, J., Jung, S., *et al.* (2018) Shaping Characteristics in Alginate Hydrogel Encapsulation via a Two-Fluid Spraying Method. *Journal of Coatings Technology & Research*, **15**, 1157-1165. <https://doi.org/10.1007/s11998-018-0060-9>
- [14] Zou, Q., Zhao, J., Liu, X., *et al.* (2011) Microencapsulation of *Bifidobacterium bifidum* F-35 in Reinforced Alginate Microspheres Prepared by Emulsification/Internal Gelation. *International Journal of Food Science & Technology*, **46**, 1672-1678. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2011.02685.x>
- [15] Poncelet, D., Lencki, R., Beaulieu, C., *et al.* (1992) Production of Alginate Beads by Emulsification/Internal Gelation. I. Methodology. *Applied Microbiology and Biotechnology*, **38**, 39-45.
- [16] Ai, M.C., Kuroiwa, T., Kobayashi, I., Zhang, X. and Nakajima, M. (2009) Preparation of Uniformly Sized Alginate Microspheres Using the Novel Combined Methods of Microchannel Emulsification and External Gelation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **351**, 9-17. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.09.005>
- [17] Wang, B., Blanch, E., Barrow, C.J. and Adhikari, B. (2017) Preparation and Study of Digestion Behavior of Lactoferrin-Sodium alginate Complex Coacervates. *Journal of Functional Foods*, **37**, 97-106. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2017.07.044>
- [18] Yuri, P., Marfil, P.H.M. and Nicoletti, V.R. (2017) Particle Size Characteristics of Buriti Oil Microcapsules Produced by Gelatin-Sodium Alginate Complex Coacervation: Effect of Stirring Speed. *International Journal of Food Properties*, **20**, 1438-1447. <https://doi.org/10.1080/10942912.2017.1349139>
- [19] Liang, Y.L., *et al.* 3D Nanostructured Polypyrrole/Sodium Alginate Conducting Hydrogel from Self-Assembly with High Supercapacitor Performance.
- [20] Huang, H., Zeng, X., Li, W., *et al.* (2014) Reinforced Conducting Hydrogels Prepared from the *in Situ* Polymerization of Aniline in an Aqueous Solution of Sodium Alginate. *Journal of Materials Chemistry A*, **2**, 16516-16522. <https://doi.org/10.1039/C4TA03332A>
- [21] Hu, O., Lu, J., Chen, G., *et al.* (2021) An Antifreezing, Tough, Rehydratable, and Thermoplastic Poly(Vinyl Alcohol)/Sodium Alginate/Poly(Ethylene Glycol) Organohydrogel Electrolyte for Flexible Supercapacitors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **9**, 9833-9845. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02464>
- [22] Zhao, K.Y., Zhang, X.X., Wei, J.F., *et al.* (2015) Calcium Alginate Hydrogel Filtration Membrane with Excellent Anti-Fouling Property and Controlled Separation Performance. *Journal of Membrane Science*, **492**, 536-546. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.05.075>
- [23] Mohammadi, A., Daemi, H. and Barikani, M. (2014) Fast Removal of Malachite Green Dye Using Novel Superparamagnetic Sodium Alginate-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, **69**, 447-455. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.05.042>
- [24] Yin, J., Fan, J., Shi, Z., *et al.* (2013) Mechanically Strong Graphene Oxide/Sodium Alginate/Polyacrylamide Nanocomposite Hydrogel with Improved Dye Adsorption Capacity. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 7433-7443. <https://doi.org/10.1039/c3ta10639j>
- [25] Liu, L., Wan, Y., Xie, Y., Zhai, R., Zhang, B. and Liu, J. (2013) The Removal of Dye from Aqueous Solution Using Alginate-Halloysite Nanotube Beads. *Chemical Engineering Journal*, **187**, 210-216. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.136>
- [26] Ahmad, R. and Mirza, A. (2017) Adsorption of Pb(II) and Cu(II) by Alginate-Au-Mica Bionanocomposite: Kinetic, Isotherm and Thermodynamic Studies. *Process Safety and Environmental Protection*, **109**, 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.03.020>
- [27] Googerdchian, F., Moheb, A. and Emadi, R. (2012) Lead Sorption Properties of Nanohydroxyapatite-Alginate Composite Adsorbents. *Chemical Engineering Journal*, **200**, 471-479. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.084>
- [28] Lazaridis, N.K. and Charalambous, C. (2005) Sorptive Removal of Trivalent and Hexavalent Chromium from Binary Aqueous Solutions by Composite Alginate-Goethite Beads. *Water Research*, **39**, 4385-4396. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.09.013>

- [29] 王康, 何志敏. 海藻酸钠与钙或锌离子吸附平衡过程研究[J]. 化学工程, 2004(04):5-7+17.
- [30] 杨洪, 宁黔冀, 郭旭然. 褐藻酸钠对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 交换与吸附性能的研究[J]. 离子交换与吸附, 2000, 16(4): 351-355.
- [31] 王建龙. 生物固定化技术与水污染控制[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [32] 莫岚, 陈洁, 宋静, 李翠翠, 秦益民. 海藻酸纤维对铜离子的吸附性能[J]. 合成纤维, 2009, 38(2): 34-36.
- [33] Papageorgiou, S.K., Katsaros, F.K., Kouvelos, E.P., *et al.* (2006) Heavy Metal Sorption by Calcium Alginate Beads from *Laminaria digitata*. *Journal of Hazardous Materials*, **137**, 1765-1772. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.017>
- [34] 邢佳. 高分子凝胶球吸附重金属特性研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2008.
- [35] Peng, P., Xie, H. and Lu, L. (2005) Surface Modification of Sphalerite with Sodium Alginate. *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, **274**,150-153. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.08.043>