

以活性炭为基材负载季磷盐多孔碳材料的制备与表征

肖 勇¹ 高 闯² 施亚运² 郑明涛¹ 刘应亮^{*,1,2}

(¹ 华南农业大学理学院应用化学系, 广州 510642)

(² 暨南大学化学系, 广州 510632)

摘要: 以市售普通活性炭为碳源, 先对其进行强碱活化处理制得多孔碳材料, 再经硝酸氧化后, 通过水热溶剂法将季磷阳离子负载于多孔碳上, 得到功能化的多孔碳材料。通过比表面积(BET)、热重分析(TGA)、X射线衍射(XRD)、高分辨透射电镜(HRTEM)以及 ζ 电位对其形貌和结构进行分析, 并对其抗菌活性进行表征。结果表明, 该方法成功合成了功能化多孔碳材料, 该碳材料在水溶液中具有较好的分散性、稳定性和荷电性, 并对大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)具有良好的抗菌活性。

关键词: 活性炭; 季磷盐; 制备; 表征

中图分类号: O613.71; O613.62

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2012)06-1222-07

Synthesis and Characterization of Porous Carbons Materials Containing Quaternary Phosphonium Salt Based on Activated Carbon

XIAO Yong¹ GAO Chuang² SHI Ya-Yun² ZHENG Ming-Tao¹ LIU Ying-Liang^{*,1,2}

(¹ Department of Applied Chemistry, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

(² Department of Chemistry, JiNan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: To ordinary commercial activated carbon as carbon source, after activated by alkali, and then oxidized by nitric acid, a new porous carbon material mixed with quaternary phosphonium cations in different proportions via a simple solvothermal route was synthesized. Characterization of the morphology and structure were carried out by using Brunauer-Emmet-Teller (BET), thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and ζ potential analysis. And its antibacterial activity was characterized. The results show that the method successfully synthesized a functionalized porous carbon materials, the carbon composite material show good distribution stability and electrical charge, and perfect antibacterial activity to *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*).

Key words: activated carbon; quaternary phosphonium salt; synthesis; characterization

活性炭作为市面上常见的吸附材料, 价格低廉且具有很强的吸附性能, 是功能材料的理想载体。普通活性炭经过活化后可以制备成新型多孔碳材料, 例如, Wang^[1]等在氩气保护下用 KOH 为活化剂, 通过控制碱碳比活化活性炭取得了改性普通活性炭的良好效果。多孔碳材料具有纳米尺度并且分布狭窄的孔道和大的比表面, 在水处理和催化剂载体

等方面展示了非常诱人的应用前景^[2-5]。但由于环境污染日益严重和人们环境保护意识的加强, 且随着研究的不断深入, 人们发现单一活性炭作为吸附剂时, 吸附性能不够, 特别是对微生物的吸附性能较差, 且不能将有害细菌有效杀灭^[6-7]; 而作为复合材料的增强及功能改性时, 难以分散的问题一直得不到很好的解决, 因而限制了其性能的有效发挥^[8]。因

收稿日期: 2011-11-04。收修改稿日期: 2011-12-30。

国家自然科学基金(No.20906037); 国家-广东联合基金(No.U0734005); 暨南大学本科生科技创新工程(No.cx11125)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: tliuyi@163.com; 会员登记号: S060017521P。

此,开发一种可以兼具多孔碳吸附性和复合材料改性的优点,并克服它们缺点的新型复合材料,将具有良好的应用前景和十分重要的意义。

有机阳离子抗菌剂是一类重要的有机抗菌剂。迄今,广泛研究和使用的有机阳离子抗菌剂主要有季铵盐类、季磷盐类及吡啶盐类抗菌剂,其中应用最广的是季铵盐类抗菌剂。而新一代的季磷盐与季铵盐具有相似的结构,只是用含磷的阳离子代替含氮的阳离子,但与季铵盐相比具有更好的稳定性,是一种高效、广谱和低毒杀菌剂^[9-10]。季磷盐的复合材料一直是抗菌材料的研究热点,Shi^[11]等用硝酸活化活性炭表面,再在表面上嫁接季铵阳离子,制备的季铵阳离子化多孔碳对微生物具有强的吸附性能。TAN^[12]等采用离子交换法将不同含量的季磷盐插入层状磷酸锆得到一种耐高温且具有优良抗菌性能季磷阳离子柱撑磷酸锆;ZHANG^[13]等利用离子交换法将季磷盐插入到改性蒙脱土层间得到具有稳定性较高、抗菌活性优良的季磷阳离子改性蒙脱土复合材料。目前对季磷盐的负载研究以蒙脱土等层状结构为主,而通过多孔碳吸附性与季磷盐负载研究较少报道。

本实验通过对市售活性炭进行改性后,再以水热溶剂法将有机季磷阳离子嫁接在多孔碳材料表面上,制得一种新型季磷阳离子改性多孔碳复合材料。对其进行结构分析、性能表征以及抗菌活性研究,结果表明,此法制备的碳复合材料在水溶液中具有较好的分散性、稳定性和荷电性,并对大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)具有良好的抗菌活性,有望成为一种稳定的长效复合功能材料。

1 实验部分

1.1 药品与仪器

市售普通活性炭,广州化学试剂厂;十二烷基三丁基氯化磷,广州市金华大化学试剂有限公司;氢氧化钾 KOH(AR),广州化学试剂厂;丙酮 CH₃COCH₃(AR),广州化学试剂厂;无水乙醇 CH₃CH₂OH(AR),广州化学试剂厂。浓盐酸(AR),上海化学试剂三厂;所有实验药品未经进一步纯化,直接使用。实验所需溶液均以二次蒸馏水配制。

样品结构分析在 Bruker 公司的 D8-Focus 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶 K α 射线, $\lambda=0.15415$ nm, X 射线管电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速率为 $6^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$) 上进行;形貌在 JEOL 2100F 透

射电镜(加速电压为 200 kV)上进行;EDS 能谱分析在 Oxford IE250X-Max50 上进行;比表面及孔结构在 Micromeritics 公司的 Tristar 3000 型氮气吸附-脱附分析仪上进行,以氮气为吸附质,在液氮温度 (77 K) 下测定,测定前样品在 100 °C 下真空脱气 8 h 以上;热重分析在 TA 公司的 SDT-Q600 型热重分析仪上进行; ζ 电位值在 Malvern 公司的 Nano-ZS 型 ζ 电位分析仪上进行。

1.2 季磷盐功能化活性炭材料的制备

1.2.1 多孔碳材料活化氧化的制备

称取 4 g KOH 溶于适量蒸馏水中,加入 5 mL 丙酮和 1 g 市售活性炭,常温下磁力搅拌 4 h,之后于 100 °C 加热,至蒸干多余水分形成浆状混合物。然后将反应物浆料转移到镍坩锅中,再放入管式炉中,在 N₂ 气氛下,以 $1.25^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升到 750 °C,恒温 1 h,再自然冷却至室温。将所得产物先用 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀盐酸浸泡,再用热蒸馏水反复洗涤活化产物,直至 pH 值呈中性,过滤,收集固体产物,置于 100 °C 下真空干燥 12 h,即得活化后活性炭样品。再称取 0.5 g 活化后活性炭样品加入 10 mL 65% HNO₃ 进行氧化处理 5 h,再用热蒸馏水反复洗涤活化产物,直至 pH 值呈中性,过滤,收集固体产物,置于 100 °C 下真空干燥 12 h,即得 KOH 活化后再经过 65% HNO₃ 氧化的活性炭样品 (记为 K-H-AC)。

1.2.2 负载季磷盐的功能化制备

采用 QPC (十二烷基三丁基季磷盐阳离子,热分解温度在 200 °C) 为季磷盐原料,反应时按照物质的量比来定量。为了比较,我们同时做了市售活性炭 (Activated Carbon, 记为 AC)、市售活性炭直接经过 65% HNO₃ 氧化处理后的活性炭 (记为 H-AC),以及 KOH 活化后再经过 65% HNO₃ 氧化的活性炭 (记为 K-H-AC) 3 种样品的负载季磷盐功能化平行实验。具体实验过程如下:以碳材料与季磷盐物质的量比为 1:0;1:0.1;1:0.2;1:0.3 这 4 种比例分别加入不同量的季磷盐进行搅拌混合,于 60 °C 水浴下搅拌 4 h。反应结束后,经离心再多次洗涤后至样品 pH 值为中性,置于 50 °C 真空干燥 12 h,收集样品。制备得到季磷盐功能化样品分别标记为 AC、AC/QPC-1、AC/QPC-2、AC/QPC-3;H-AC、H-AC/QPC-1、H-AC/QPC-2、H-AC/QPC-3;K-H-AC、K-H-AC/QPC-1、K-H-AC/QPC-2、K-H-AC/QPC-3,并进行下一步表征分析。

1.3 抗菌活性试验

测试的细菌分别为大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)(广州市微生物所);参照最小抑菌浓度(minimal inhibitory concentration, MIC)的测试方法^[14],称取一定量样品,用水解酪蛋白胨肉汤(MH)稀释到不同浓度。加入到含有菌种的 MH 培养液中,使最终菌液的浓度控制在 10^6 cfu·mL⁻¹,置于 37℃ 振荡培养 24 h,观察其结果。不加抗菌样品的试管作为对照管,无菌生长的实验管液体透明,以不长菌管的碳材料最低浓度计量为该碳材料的 MIC。测试样品对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的最低抑菌浓度(MIC)。

2 结果与讨论

2.1 组成分析

2.1.3 XRD

图 1a 为 AC、H-AC、K-H-AC 3 种碳材料及以物质的量比例 1:0.3 制备出的季磷盐复合材料为代

表的 XRD 图。从图中可以看出 AC、H-AC、K-H-AC 在 2θ 为 26.04° 和 43.34° 处出现的 2 个衍射峰,分别对应于标准卡(PDF No.75-1621)中的(002)和(101) 2 个衍射晶面。从这 2 个明显宽化的衍射峰可以说明样品的石墨化程度较低。除了碳的衍射峰以外,图中并没有发现季磷盐的衍射峰。

图 1b 为不同季磷盐物质的量比例复合材料的 XRD 图。从图中可以发现季磷盐复合材料的衍射峰从 $2\theta=26.04^\circ$ 位置向小角度方向发生偏移,而且随着季磷盐物质的量比例的增大,偏移量也在逐渐增大。这可能由于活性炭在活化过程中尽管石墨化程度较低,但仍有部分层状结构炭质石墨化形成,在季磷盐反应复合过程中,季磷盐插入石墨化碳层之间,使得两层的层间距增大。随着季磷盐反应比例的增大,进入层间的季磷盐越多,层间距也不断变大。一方面证明了季磷盐的成功插入负载,另一方面也证明了季磷盐的负载含量随反应物质的量比的增大而增加。

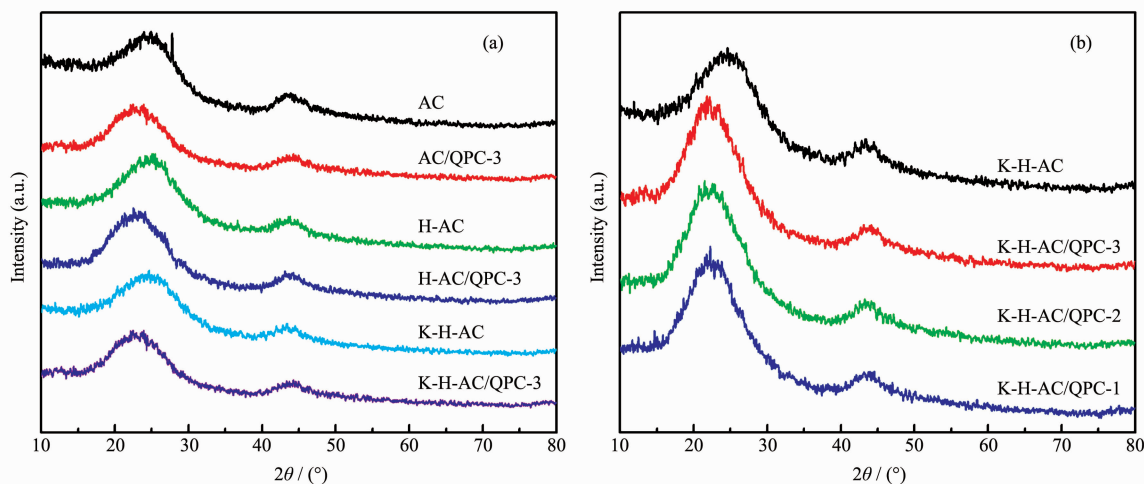


图 1 不同样品的 XRD 图(a) AC、H-AC、K-H-AC 3 种碳材料及以物质的量比例 1:0.3 制备出的季磷盐复合材料;
(b) 不同季磷盐物质的量比例

Fig.1 XRD patterns of different products. (a) AC, H-AC, K-H-AC and composites represented by molar ratio $n_{\text{carbon materials}}:n_{\text{QPC}}=1:0.3$; (b) Molar ratio of different quaternary phosphonium salt

2.1.1 BET

图 2 为各种碳材料与不同比例季磷盐复合后的 BET 图(不同样品的 BET 参数见表 1)。图 2a 为未复合的四种活性炭样品,从图中可以计算出 AC 的比表面积为 $895.4232 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔容为 $0.568320 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。而经过 1:4 碳碱比活化后,K-AC 比表面积有效提升到了 $1161.7932 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔容达到 $0.749750 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,比表面积和孔容的大小是影响吸附性能的重要因素,多孔碳的比表面积和孔容越大,吸附能力越

强^[15-16],活化结果使材料的吸附性能有了较大提高。当活性炭材料用硝酸氧化处理后,比表面积以及总孔容数据均稍微减小,这可能是经过氧化后,活性炭材料表面及孔中引入了羧基团(-COOH),导致孔隙空间被占据^[8]。对比 BET 数据,发现 K-H-AC 比 K-AC 的比表面积缩减了 5.72%,总孔容缩减了 5.62%;比 H-AC 的比表面积缩减了 3.38%,总孔容缩减了 2.76%,说明活化后所引入的羧基官能团明显多于原始活性炭,有利于季磷盐的负载。

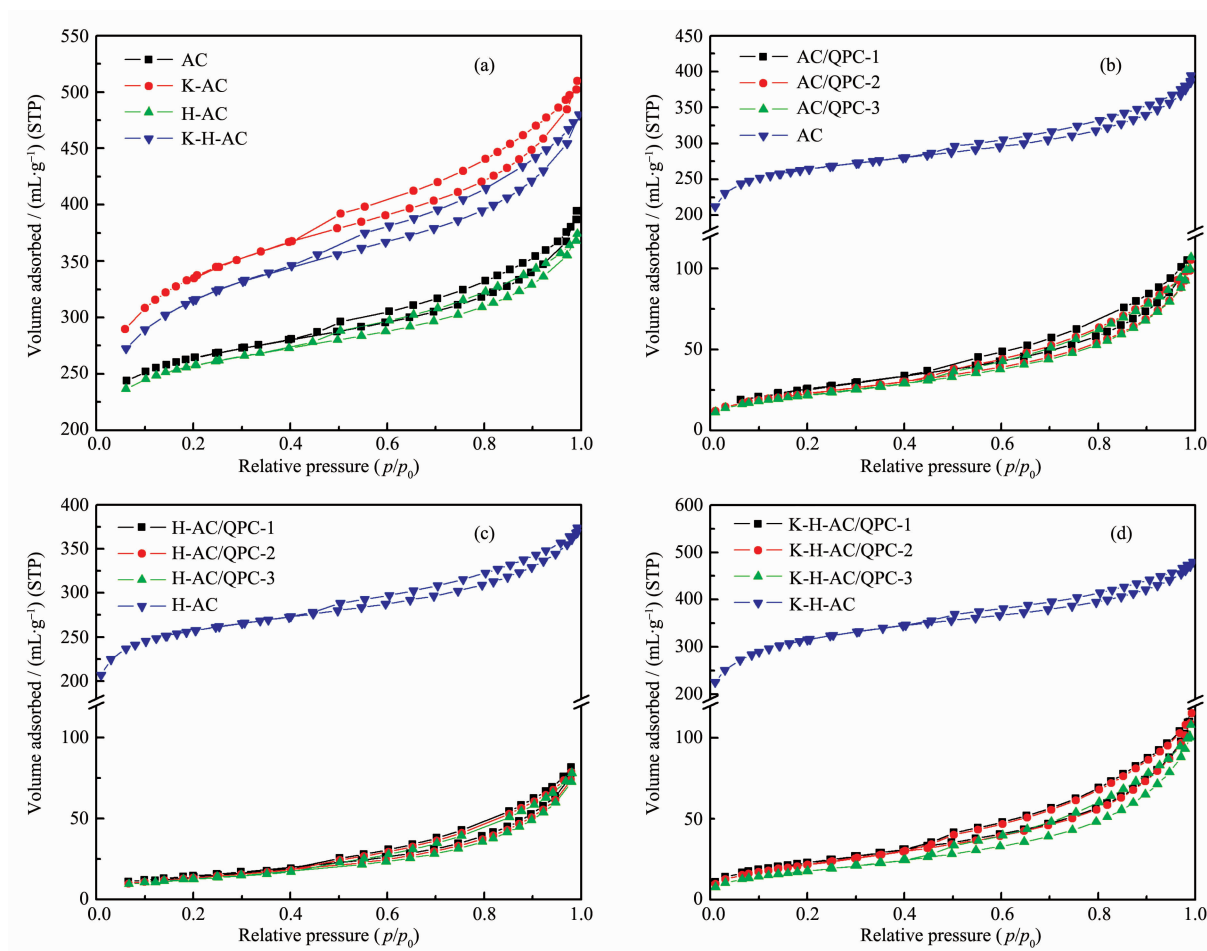


图2 不同样品的BET曲线图: (a) 4种未复合季磷盐的活性炭材料 (b) AC系列不同季磷盐复合比例
(c) H-AC系列不同季磷盐复合比例 (d) K-H-AC系列不同季磷盐复合比例

Fig.2 BET curves of different products: (a) four kinds of activated carbon materials without quaternary phosphonium salt;
(b) series of AC with quaternary phosphonium salt in different ratios; (c) series of H-AC with quaternary
phosphonium salt in different ratios; (d) series of K-H-AC with quaternary phosphonium salt in different ratios

图2b是AC及复合材料BET图,从图中可以看出,季磷盐负载后,活性炭的比表面积和孔容都急剧减小,这可能是季磷盐嫁接于羧基上以及储存或吸附在活性炭表面和内孔中而致。对比3组不同活性炭季磷盐物质的量比样品,样品QPC/AC-3即 $n_{\text{活性炭}}:n_{\text{QPC}}=1:0.3$ 的各项数据缩减程度都比其他两种比例(1:0.1和1:0.2)的材料大,说明随着季磷盐物质的量比例的增加,季磷盐的负载量也随之增大。图2c和图2d分别是硝酸处理原始活性炭和活化处理活性炭及其各种比例季磷盐复合材料数据,所反映的缩减趋势同图2b相同。综上可知,季磷盐的复合效果与材料结构密切相关; $\text{K-H-AC} > \text{H-AC} > \text{AC}$;同时也受季磷盐与活性炭的物质的量比例影响,比例越大的复合材料所含的季磷盐量也越多。

2.1.2 TGA

图3是不同活性炭材料的TGA图。图3a所示为各种未复合的碳材料及以物质的量比1:0.3为代表的复合材料的TGA图,从图中发现未复合的碳材料失重发生在 $\text{RT} \sim 100^\circ\text{C}$ 这个区域,这个阶段为样品干燥,加热蒸发脱去活性炭微孔中所吸附自由水。AC失重达到16.5%;而H-AC只有12.0%,这可能是由于羧基的存在,孔中含有的水量少;K-H-AC样品的水含量达到了22.5%,其原因可能是活化后的样品比表面积和孔容增加较大,羧基含量不足以过量抑制水分存在,因此在空气中吸附的水分较其他活性炭材料多。 100°C 以后重量的减小趋势逐渐缓慢,碳材料质量相对趋于稳定。季磷盐复合材料失重主要有两个阶段,第一阶段即为样品干燥阶段,失重比例较小,主要是多孔碳材料中自由水挥

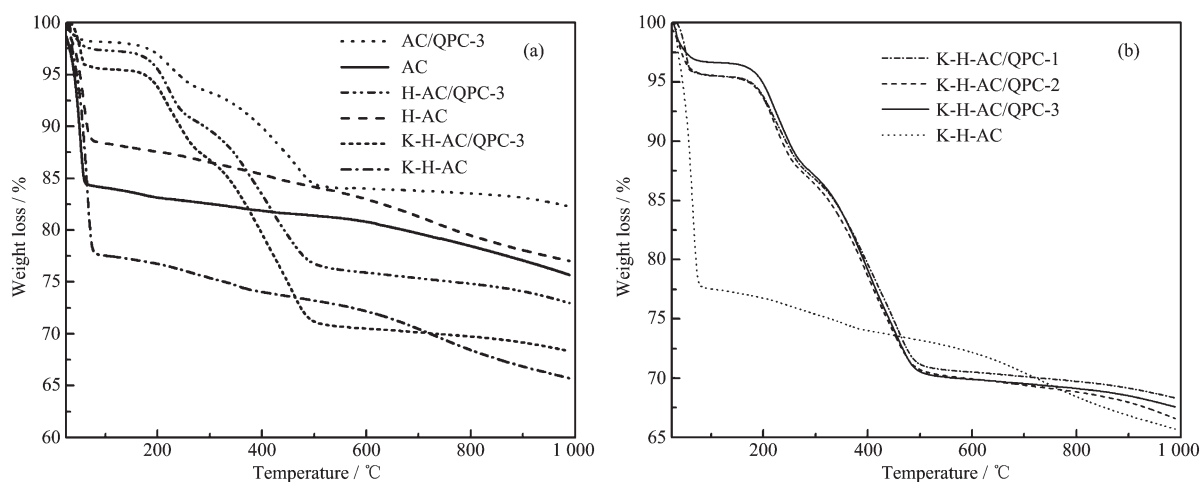


图 3 不同样品的热失重曲线图: (a) AC、H-AC、K-H-AC 三种碳材料及以物质的量比例 1:0.3 制备出的季磷盐复合材料, (b) 不同季磷盐物质的量比例

Fig.3 TGA curves of different products: (a) AC, H-AC, K-H-AC and composites represented by molar ratio $n_{\text{carbon materials}}:n_{\text{QPC}}=1:0.3$; (b) Molar ratio of different quaternary phosphonium salt

发所致;第二个阶段为 200~500 °C 季磷盐分解阶段,这是由于十二烷基三丁基季磷盐分解温度为 200 °C,高于此温度后逐渐分解,从而使碳材料的质量不断减小,也进一步说明季磷盐负载成功。另外,通过计算发现,AC/QPC-1 的季磷盐量约为 13.1%,而 K-H-AC/QPC-1 的季磷盐含量约为 25.0%,说明氧化活化后的负载效果明显优于氧化活化前,主要因为活化后碳材料孔容增大,氧化过程羧基等官能团的增加,使得所负载的季磷盐越多。图 3b 是 K-H-AC 系列不同比例季磷盐复合材料的 TGA 图,从图中可以看出,随着季磷盐物质的量比例的增大,碳材料季磷盐含量增加,其中样品 K-H-AC/QPC-3 含

量最大,达到 26.13%。

2.1.4 ζ 电位

ζ 电位是表征胶体分散系稳定性的重要指标。分子或分散粒子越小, ζ 电位(正或负)越高,体系越稳定,即溶解或分散可以抵抗聚集。反之, ζ 电位(正或负)越低,越倾向于凝结或凝聚^[17]。

表 1 反映的是 25 °C, pH=7 时各种碳材料在水溶液中重复测试 3 次的 ζ 电位平均数据,可以看出,AC 的 ζ 电位仅为 7.66 mV,在水溶液中极不稳定。以硝酸氧化后,碳材料的电位值变为负值,由于通过水洗调节 pH 值排除了 HNO₃ 的干扰,因而可能原因是由于羧基等负电基团引入,羧酸基团有效

表 1 不同样品的 BET 参数、抗菌活性和 ζ 电位

Table 1 BET parameters, antibacterial activity and ζ potentials of different products

Sample	$S_{\text{BET}} / (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Total pore volume / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	MICs / $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		ζ potentials / mV
			<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	
AC	895.423 2	0.568 320	>10 000	>10 000	7.66
AC/QPC-1	92.839 2	0.145 217	3 000	1 000	52.63
AC/QPC-2	84.749 9	0.136 853	1 200	430	53.13
AC/QPC-3	81.025	0.136 125	1 150	420	55.00
H-AC	872.823 4	0.549 086	>10 000	>10 000	-23.93
H-AC/QPC-1	53.665 4	0.111 404	1 400	500	50.97
H-AC/QPC-2	50.021 6	0.107 38	1 000	380	50.83
H-AC/QPC-3	47.7445	0.105 577	1 100	400	52.40
K-H-AC	1 095.344 7	0.707 562	>10 000	>10 000	-17.43
K-H-AC/QPC-1	85.648 8	0.151 007	800	280	52.47
K-H-AC/QPC-2	81.3043	0.150 065	700	250	51.33
K-H-AC/QPC-3	66.938 5	0.136 384	450	160	50.97

嫁接于活性炭表面和内部且不易水洗脱离,使得整个材料在水溶液中呈电负性。季磷盐阳离子带正电荷,负载后的复合材料,其 ζ 电位均变成正值,且均超过 50 mV,说明季磷盐阳离子复合材料在水溶液中有较好的稳定性和分散性,不易凝聚而沉降,有利于抗菌活性研究^[18]。

2.2 材料形貌

图 4 为 AC、K-AC 以及 K-H-AC/QPC 复合材料的 HRTEM 图和负载后样品的 EDS 能谱分析图。图 4a 为商品 AC 的 HRTEM 图,从图中发现样品主要由介孔以上孔径构成,而微孔道及孔洞分布并不明显。图 4b 为经过 KOH 活化后样品 K-AC 的

HRTEM 图,从图中可以看出经过强碱处理后的 AC 表面孔洞明显增多,说明 KOH 对碳材料的表面活化效果良好,可以明显地观察到众多微孔道和孔洞,较大程度地增大活性炭的比表面积和孔容。图 4c 为 K-H-AC/QAC 的 HRTEM 图,从图中发现经季磷盐负载后的 K-H-AC/QAC 表面微孔道及孔洞明显减少,说明季磷盐可明显被吸附在微孔道及孔洞上,进一步的 EDS 能谱分析(图 4d)证实季磷盐成功的负载于多孔碳上,其中 Si 元素来自商品 AC 本身,P、Cl 和 O 元素来自十二烷基三丁基氯化磷,Cu 元素来自铜网本身。

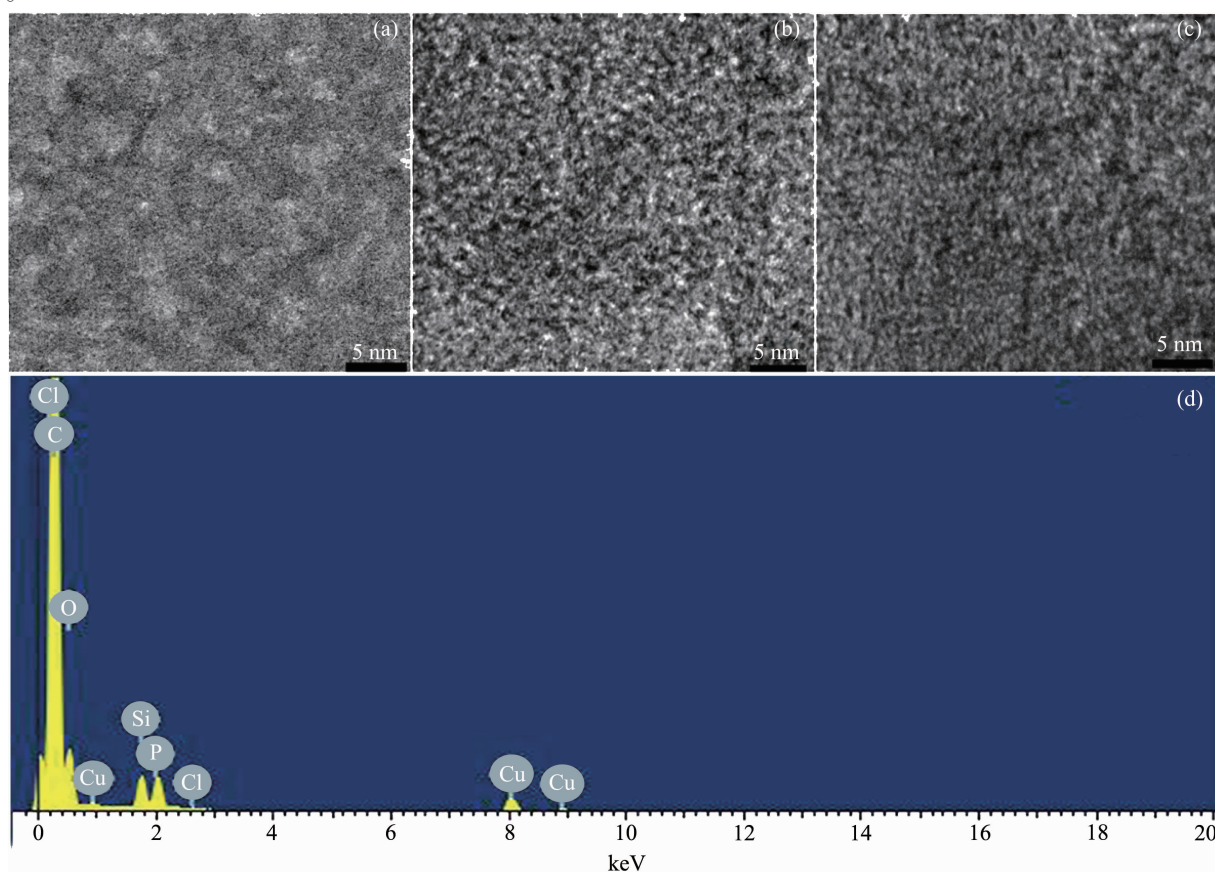


图 4 不同样品的 HRTEM 图;(a) AC、(b) K-AC 和 (c) K-H-AC/QPC、(d)复合后样品的能谱图

Fig.4 HREM images of different products; (a) AC, (b) K-AC, (c) K-H-AC/QPC and (d) EDS pattern of the composite product

2.3 抗菌活性研究

大肠杆菌(*E. coli*)是人和许多动物肠道中最主要且数量最多的一种细菌,主要寄生在大肠内。人在感染大肠杆菌后的症状为胃痛、呕吐、腹泻和发热,感染可能是致命性的,尤其对孩子及老人^[19-20]。金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)是一种革兰氏阳性球菌,是最常见的化脓球菌,也是医学交叉干扰的重要来源^[21]。表 1 列出了各种活性炭材料以及不同物质的

量比复合材料抗菌活性数据。从表中可以发现,复合材料的抗菌效果随着复合材料中季磷阳离子含量的增加,浸泡材料释放进入水溶液中季磷盐浓度增大,抗菌活性也逐渐增强,样品 K-H-AC/QPC-3 其季磷盐含量达到 26.13%,其抗菌性能最好,对 *E. coli* 和 *S. aureus* 的 MICs 分别为 $450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $160 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,显示出良好的抗菌效果。

负载季磷盐的活性炭复合材料具有良好抗菌

效果,这是因为细菌表面的细胞壁带负电荷,而复合材料 ζ 电位均为正电荷,带正电荷的季磷阳离子可被带负电荷的细菌选择性地吸附,通过渗透和扩散作用,进入细胞内部,使细胞酶钝化,不能产生蛋白质酶,从而使蛋白质变性,达到杀死细菌细胞的作用。*S. aureus* 是革兰氏阳性菌,而 *E. coli* 是革兰氏阴性菌。革兰氏阳性菌细胞壁具有高含量肽聚糖,其网状多孔结构有利于小分子扩散,使抗菌剂能较好地接触细胞膜,从而破坏膜的完整性进入细胞破坏蛋白质;而革兰氏阴性菌有一层像筛子一样的脂多精外膜,抗菌活性物质较难通过荚膜进入细胞内部^[10]。因此,季磷盐复合材料对 *S. aureus* 比对 *E. coli* 的抗菌活性更明显。

3 结 论

通过水热溶剂法成功制备了季磷盐与改性活性炭的复合碳材料,并探讨了 KOH 活化、HNO₃ 表面酸化以及季磷盐浓度对复合材料性能的影响。结果表明,活性炭先经 KOH 活化及表面酸化处理后,再负载季磷盐,得到一种在水溶液中具有较好分散性、稳定性和荷电性的复合功能材料,该材料释放的季磷盐阳离子对大肠杆菌(*E. coli*)和金黄色葡萄球菌(*S. aureus*)均具有良好的抗菌活性,其中季磷盐阳离子浓度最高的 K-H-AC/QPC-3 样品抗菌活性最好。该材料有望在环境治理方面具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] Wang H L, Gao Q M, Hu J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, **131**: 7016-7022
- [2] Sun Z H, Wang L F, Liu P P, et al. *Adv. Mater.*, **2006**, **18**: 1968-1971
- [3] Kyotani T. *Carbon*, **2000**, **38**: 269-286
- [4] Lee J J. *Adv. Mater.*, **2006**, **18**(16): 2073-2094
- [5] JIANG Chun-Ming(姜春明), ZHANG Hong-Zhe(张宏哲), ZHANG Hai-Feng(张海峰), et al. *New Carbon Mater.* (*Xinxing Tancailliao*), **2007**, **24**(4): 295-301
- [6] WU Ming-Bo(吴明铂), ZHENG Jing-Tang(郑经堂), QIU Jie-Shan(邱介山). *Chemistry (Huaxue Tongbao)*, **2011**, **74**(7): 617-627
- [7] ZHANG Jin-Ling(张金岭), BAO Xu-Chen(鲍旭晨), DAI Xiao-Dong(代晓东), et al. *J. Mol. Catal. (Fenzi Cuihua)*, **2009**, **23**(6): 574-578
- [8] HOU Fang(侯方), TONG Ming-You(佟明友), CHEN Ming(陈明). *Guangdong Chem. Ind. (Guangdong Huagong)*, **2010**, **37**(9): 66-69
- [9] ZHANG Chang-Hui(张昌辉), XIE Yu(谢瑜), XU Xuan(徐旋). *Chem. Ind. Eng. Prog. (Huagong Jinzhan)*, **2007**, **26**(9): 1237-1242
- [10] Alexis A O, Mountinside N J. *US Patent: A01N009136*, 4188380, 1980-02-12.
- [11] Shi Z L, Neoh K G, Kang E T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, **46**: 439-445
- [12] LIAO Ma-Hua(廖马花), YAN Wen-Yan(颜文艳), CAI Xiang(蔡祥), et al. *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**, **27**(5): 977-983
- [13] ZHANG Li-Ling(张力玲), TAN Shao-Zao(谭绍早), ZHENG Jia(郑佳), et al. *Bull. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Tongbao)*, **2008**, **27**(4): 681-685
- [14] Kasuga N C, Sekino K, Koumo C, et al. *J. Inorg. Biochem.*, **2001**, **84**: 55-65
- [15] Sukdeb P, Joardar J, Song J M. *Removal E. Technol.*, **2006**, **40**(19): 6091-6097
- [16] Quinlivan P A, Li L, Knappe D R. *Water Res.*, **2005**, **39**: 1663-1673
- [17] Shin Y, Fryxell G E, Um W, et al. *Adv. Funct. Mater.*, **2007**, **17**: 2897-2901
- [18] Giora R, Shlomo N, Leno M. *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, **181**: 551-560
- [19] Pilavtepe-Celik M, Buzrul S, Alpas H, et al. *J. Food Eng.*, **2009**, **90**(3): 388-394
- [20] Taulo S, Wetlesen A, Abrahamsen R K, et al. *Food Control*, **2009**, **20**(12): 1158-1166
- [21] Xue X H, Pan J, Xie H M, et al. *Talanta*, **2009**, **77**: 1808-1813