

片层花状氧化镁的制备及其吸附性能研究

程文婷¹ 陈亚芬¹ 李 扬² 程芳琴^{*1}

(¹ 山西大学国家环境保护煤炭废弃物资源化高效利用技术重点实验室,
山西大学资源与环境工程研究所, 太原 030006)

(² 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 本文以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为结构导向剂, 利用尿素在高温条件下受热分解生成的二氧化碳与氯化镁反应, 通过层-层自组装制备出具有片层花状结构的氧化镁, 并以其对含 Pb(II)溶液的吸附为探针反应, 研究其对重金属离子的吸附性能。实验结果表明, 所制备氧化镁的前驱体为碱式碳酸镁; 经过 600 °C 焙烧后, 得到的片层花状氧化镁比表面积大于 60 m²·g⁻¹, 具有良好的吸附性能; 对含 Pb(II)溶液的吸附过程符合 Langmuir 等温吸附, 最大吸附量达到 320 mg·g⁻¹。

关键词: 片层花状氧化镁; 碱式碳酸镁; 十六烷基三甲基溴化铵; 柠檬酸法; 吸附性能

中图分类号: TQ424.29

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2013)09-1793-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.250

Preparation and Adsorption Capacity of Flower-Like Magnesium Oxide

CHENG Wen-Ting¹ CHEN Ya-Fen¹ LI Yang² CHENG Fang-Qin^{*1}

(¹State Environmental Protection Key Laboratory on Efficient Resource-utilization Techniques of Coal Waste,
Institute of Resources and Environment Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

(²State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A novel adsorbent of flower-like magnesium oxide has been prepared via hydrothermal method using CTAB as a structure director. Experiment results showed that the precursor of flower-like MgO is basic magnesium carbonate, and MgO with large surface area was obtained after calcination at 600 °C. The adsorption performance of flower-like MgO was also studied in lead solution. The results of adsorption are conformed to Langmuir model, and maximum adsorption is 320 mg·g⁻¹, which means the novel flower-like MgO has a high adsorption performance.

Key words: flower-like MgO; basic magnesium carbonate; CTAB; citric acid method; adsorption capacity

由于在吸附、分离提纯和催化等领域的应用潜力, 具有新颖形貌材料的可控制备激发了科研人员越来越多的兴趣^[1-5]。近年来, 采用层-层自组装制备具有新颖形貌的纳米材料成为研究热点之一^[6-8]。氧化镁(MgO)以其独特的表面性质, 在污染物的消除、涂料性能的改进以及催化等领域均有广泛的应

用^[9-14]。不同应用领域对材料形貌的要求各异, 合成制备具有新颖形貌的 MgO 材料备受关注^[15]。

目前, 文献报道的 MgO 材料形貌主要有针状^[16-18]、球状^[19-22]、薄片状^[23-24]和花状^[25-26]等。Panda 等^[16]由 Mg(NO₃)₂ 制备出长度约 20 μm、宽度为 300 nm 的纳米棒状结构 MgO。Song 等^[19]以 Mg(CH₃COO)₂·

收稿日期: 2013-01-10。收修改稿日期: 2013-03-21。

国家国际科技合作专项项目(No.2012DFA91500); 高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(No.20121401120012); 山西省环保厅环保科研课题(No.2012H08)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: cfangqin@hotmail.com, Tel: 0351-7016893

4H₂O 为镁源、聚乙烯吡咯烷酮为结构导向剂、乙二醇做溶剂合成出表面形貌良好、微米尺度的 MgO 微球。Li 等^[25]以 MgCl₂·6H₂O 作为镁源、Na₂CO₃ 做沉淀剂,采用沉淀结晶的方法制备出具有花状结构的 MgO。

近年来,随着工农业的发展,有效去除水中的有毒重金属对环境的严重威胁成为一项富有挑战性的工作。作为一种新型的废水处理剂, MgO 具有比表面积大、吸附能力强等优点;由于 MgO 属于碱性物质,具有缓冲性(pH<9),可中和水中的酸性物质。与其它金属氧化物相比, MgO 的溶度积大,不仅可与重金属离子发生物理吸附,还会因置换作用使重金属离子生成沉淀。本文以氯化镁(MgCl₂·6H₂O)作为镁源、以尿素((NH₂)₂CO)为沉淀剂、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为结构导向剂,采用水热法制备出具有片层花状结构的活性 MgO,并将其用于含 Pb(II)溶液的处理,研究其对重金属的吸附性能。

1 实验部分

1.1 实验原料

六水氯化镁(MgCl₂·6H₂O)、尿素((NH₂)₂CO)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、硝酸铅(Pb(NO₃)₂)、乙二醇四乙酸二钠(EDTA)均为分析纯试剂。实验所用去离子水的电导率小于 1×10⁻⁶ S·cm⁻¹。

1.2 片层花状活性 MgO 的制备

将 MgCl₂·6H₂O、(NH₂)₂CO 与 CTAB 按照质量比 1:3:0.3 溶于 70 mL 去离子水中,混合均匀后加入水热釜中,在 120 °C 下反应 24 h 后取出。用乙醇与去离子水反复清洗产物,直至清洗液 pH=7 为止。将清洗后的产物放入 80 °C 的烘箱中 12 h,经高温焙烧 2 h 后得到白色粉体。

1.3 分析和表征方法

由德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型 X 射线粉末衍射仪测定样品晶体结构;由美国 Perkin Elmer 公司的 Pyris 1 TGA 热分析仪对样品进行热重测试,样品在测试之前于 120 °C 烘箱中干燥 6 h;采用美国 Perkin Elmer 公司的 Frontier FT-IR 型红外分析仪对样品进行红外分析;使用日本岛津公司的 JEOL JSM-6701F 型扫描电子显微镜观察样品微观形貌;采用美国 Quanta 公司的 AS-1C-VP 型比表面-孔径分布测定仪,以低温 N₂ 吸附法测定 MgO 粉体的比表面积,样品在测试之前须在 280 °C 脱气 8 h。

1.4 MgO 活性与吸附能力的测定

将 0.1 g 的 MgO 加入到 100 mL 不含 CO₂ 的去离子水中,在恒速搅拌的情况下向该溶液中滴加 2~3 滴酚酞指示剂(w=1%),溶液呈粉红色。向此溶液中加入 5 mL 浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的柠檬酸溶液并开始计时,待溶液由无色再次变成粉红色停止计时,记录所需时间^[27]。变色时间越短, MgO 的活性越好。

吸附动力学实验:准确移取 1 L 初始浓度为 100 mg·L⁻¹ 的 Pb(NO₃)₂ 溶液,向其中加入 0.5 g 经 600 °C 焙烧的 MgO 样品,在室温下每隔一段时间取 5 mL 上层清液,用 EDTA 滴定清液中 Pb(II)含量。

等温吸附平衡实验:配制 Pb(II)初始浓度为 20、50、100、200、500 和 1 000 mg·L⁻¹ 的 Pb(NO₃)₂ 溶液,各取 100 mL,向其中加入 0.05 g 经 600 °C 焙烧的 MgO 样品,在室温下恒速搅拌 12 h 后,用 EDTA 滴定清液中 Pb(II)含量。

2 结果与讨论

2.1 MgO 及其前驱体的表征与分析

图 1 为所制备 MgO 前驱体及经过不同温度焙烧所得 MgO 的 XRD 图。从图 1 (a) 可以看出以 MgCl₂·6H₂O 作为镁源、(NH₂)₂CO 为沉淀剂、CTAB 作结构导向剂,经 120 °C 水热反应 24 h 得到的 MgO 前驱体为具有单斜晶结构的碱式碳酸镁,与标准卡片(PDF No.25-0513)相一致,其结构式为 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O。由图中可以看出,制备的 MgO 前驱体的衍射峰峰型尖锐、强度较高,说明所制备的 MgO 前驱体具有良好的结晶度。图 1(b)为经过不同温度焙烧所得 MgO 的 XRD 图。由图 1(b)中可以看出,经不同温度(≥500 °C)焙烧后, MgO 前驱体的 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O 的特征峰完全消失,所得到的强而尖锐的特征衍射峰归结为立方相的 MgO (PDF No.45-0946),伴随焙烧温度的升高, MgO 的特征衍射峰峰强增大,半峰宽变窄。由 Scherrer 公式可以计算出随着焙烧温度由 500 °C 升高到 800 °C,所制备 MgO 的晶粒尺寸分别为 7.1、9.3、13.6 和 25.7 nm。这是由于生成 MgO 的临界温度范围一般为 450~500 °C^[28]。当焙烧温度较低时(一般低于 700 °C), 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O 刚刚达到热分解温度,此过程中的 MgO 晶粒尺寸较小。然而,随着焙烧温度的进一步升高,生成的 MgO 晶粒发生烧结,使得其晶粒尺寸急剧增大。

图 2(a)为 MgO 前驱体的 TG 曲线。由图中可以

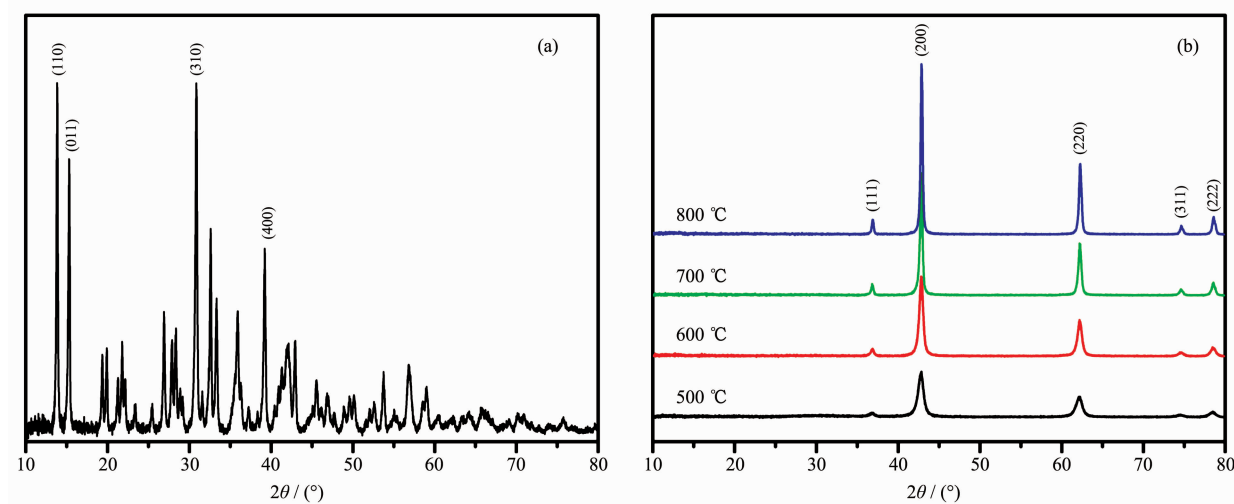


图1 MgO 前驱体(a)和经不同温度(b)焙烧所得 MgO 的 XRD 图

Fig.1 (a) XRD patterns of MgO precursor and (b) MgO with different calcination temperatures

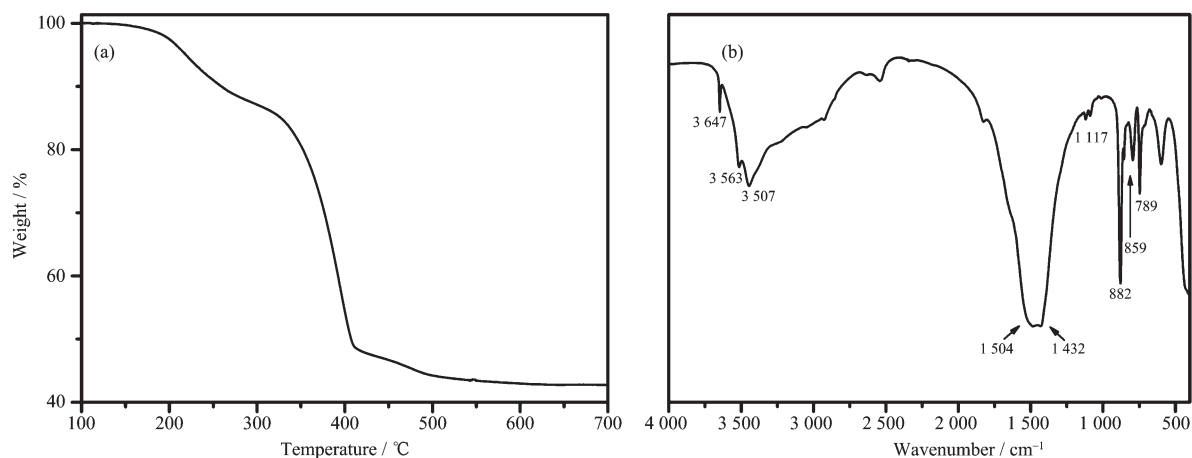


图2 MgO 前驱体的失重曲线(a)与 FT-IR 谱图(b)

Fig.2 (a) TG curve and (b) FT-IR spectrum of MgO precursor

看出, MgO 前驱体在测量范围内存在 3 个失重区间: 320 °C 以下失重约为 15%, 引起这一部分失重的原因是由于 MgO 前驱体中结晶水的脱除而引起的; 第二失重区间 320~400 °C, 失重为 37%, 可以归结为 MgCO_3 的分解; 第三失重区间 400~500 °C, 失重约为 4%, 这一部分失重是因为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的分解而引起。当温度高于 500 °C 时, MgO 前驱体完全转变为 MgO, 这一点可以由图 1(b) 看出。该失重过程与 Botha 等^[29]和 Choudhay 等^[30]报道的 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的分解过程相一致, 分为结晶水脱除、 MgCO_3 分解和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 分解 3 个过程。图 2(b) 是 MgO 前驱体的 FT-IR 谱图。对于 MgO 前驱体样品, 3 647 cm^{-1} 处的吸收峰来自 -OH 键的振动; 3 563 和 3 507 cm^{-1} 处的吸收峰来源于结晶水; CO_3^{2-} 不对称伸缩振动为 1 504 和 1 432 cm^{-1} 2 个峰; 1 117 cm^{-1}

处的峰则归因于 CO_3^{2-} 的对称伸缩振动; 位于 882、859 和 789 cm^{-1} 的 3 个峰是由 CO_3^{2-} 的弯曲振动所致。该结果与相关文献^[31-33]报道一致。

图 3(a) 是 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 与 CTAB 质量比为 1:3:0.3, 在 120 °C 下水热反应 24 h 后所得 MgO 前驱体的微观形貌图。由图可以看出所制备的 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 具有明显的花状结构, 尺寸约为 4.5 μm 。图 3(b) 为花状 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的局部放大, 可以看出这种花状结构是由片状颗粒堆砌而成, 产生这种结构的原因可用层-层自组装原理^[34-38]来解释。在反应过程中, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ 受热分解生成的 NH_3 、 CO_2 和水作用形成 CO_3^{2-} , 在碱性条件下与溶液中的 Mg^{2+} 作用形成 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 沉淀; 在有自由水参与的情况下, 随着反应时间的延长, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的热力学稳定性遭到破坏, 发生溶解,

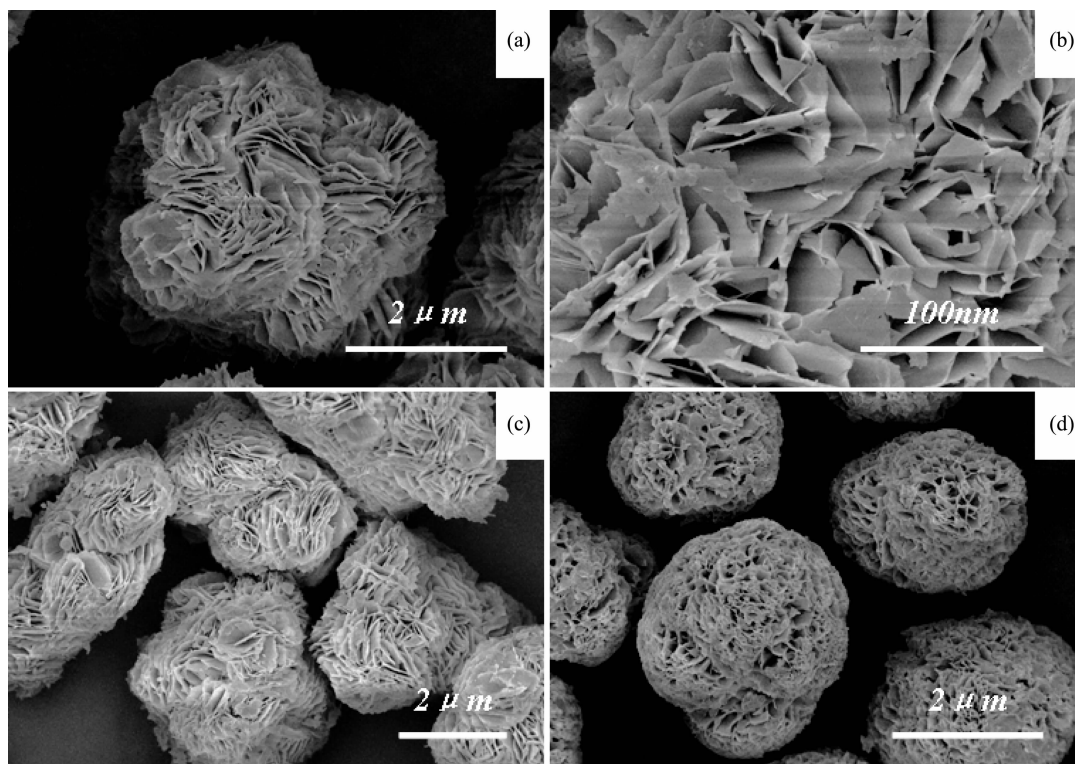


图 3 (a, b) MgO 前驱体、(c)经 600 °C 焙烧和(d)经 800 °C 焙烧所得 MgO 的微观形貌

Fig.3 SEM images of (a, b) MgO precursor, (c) MgO calcinated at 600 °C and (d) MgO calcinated at 800 °C

生成具有纳米片状结构的 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 微晶^[39-40]。在晶体生长阶段,由于结构导向剂的存在,使得已生成的 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 微晶可以在其表面作定向排布形成晶团;溶液中的结构导向剂又可在晶团表面做二次定向排列,将溶液中新析出的 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 微晶带到晶团表面,使晶团得到生长^[6],逐渐形成片层花状结构。图 3(c)和 3(d)分别是经过 600 °C 和 800 °C 焙烧所得 MgO 的微观形貌图,可以看出经过 600 °C 焙烧,所得 MgO 的微观形貌并无明显的改变,但其颗粒直径减小至约 3.8 μm。由图 3(d)可以看出经过 800 °C 焙烧, MgO 的微观形貌发生了较为明显的改变。此时 MgO 的微观形貌近似于球形,其颗粒直径达到 3.2 μm。说明当焙烧升高到 800 °C 时, MgO 微晶发生急剧烧结,片层花状结构边缘的 MgO 向内收缩性形成了图中所示的花球结构。

经不同温度焙烧所得 MgO 的比表面积和活性(变色时间)与焙烧温度的关系如图 4 所示。从图中可以看出,随着焙烧温度的升高, MgO 的比表面积与活性均呈现明显的下降趋势。当焙烧温度低于 700 °C 时, MgO 的比表面缓慢减小,保持在 $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上,变色时间均小于 15 s。随着焙烧温度达到

800 °C, MgO 的比表面积急剧减小(约 $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$),变色时间长达 44 s。这是由于焙烧温度高于 800 °C 时, MgO 颗粒发生明显的烧结,从而导致 MgO 的比表面积和活性显著下降。

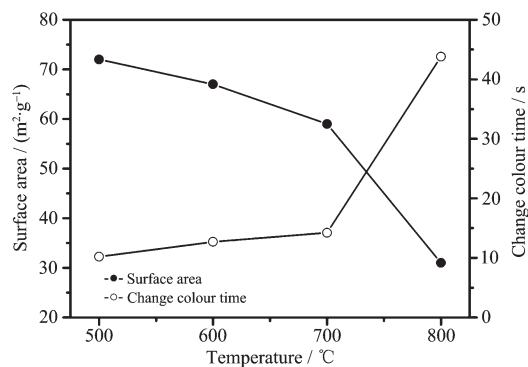


图 4 经不同温度焙烧 MgO 的比表面、变色时间

Fig.4 Surface area and change color time of MgO with different calcination temperature

2.2 氧化镁吸附能力的分析

为了考察焙烧温度对 MgO 吸附能力的影响,取 0.1 g 经不同温度焙烧的 MgO 加入到 100 mL 初始浓度为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,测定吸附 2 h、4 h 后溶液中 Pb(II) 的浓度,相关数据列于表 1。由表 1 中的数据可以看出,经过 600 °C 焙烧的 MgO

表1 经不同焙烧温度对 MgO 吸附能力的影响

Table 1 Adsorption activity of MgO with different calcination temperature

Calcination temperature / °C	Pb(NO ₃) ₂ concentration / (mg·L ⁻¹) with different adsorption time			Pb(II) removal rate / %
	0	2 h	4 h	
600	100	1.5	1.0	99.0
700	100	6.0	4.5	95.5
800	100	19.0	16.0	84.0

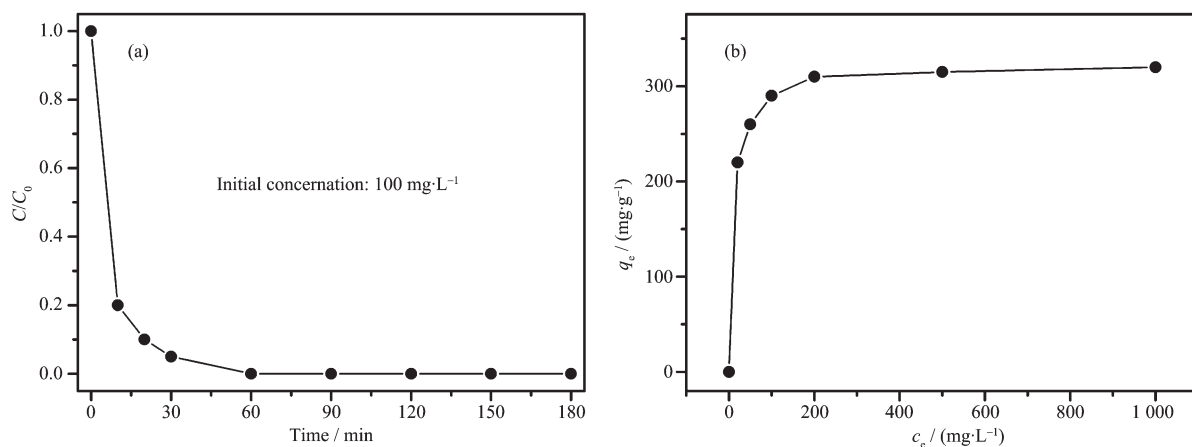


图5 MgO 吸附能力随时间的变化(a)和 MgO 对 Pb(II)吸附等温线(b)

Fig.5 (a) Adsorption activity of MgO with different time and (b) adsorption isotherm of Pb(II) with MgO as adsorbent

在吸附 4 h 后具有最高的 Pb(II)去除率;同时,其对 Pb(II)的吸附也最快。随着焙烧温度的升高,MgO 对 Pb(II)的吸附能力也逐渐减弱。当焙烧温度达到 800 °C 时,其对 Pb(II)的去除率仅有 84.0%。这与图 4 中 MgO 的活性随焙烧温度升高而减小相一致,同样是由于其比表面积减小而引起的。

图 5(a)是将 0.5 g 经 600 °C 焙烧所得片层花状 MgO 放入 1 L 初始浓度为 100 mg·L⁻¹ 的 Pb(NO₃)₂ 溶液后,Pb(NO₃)₂ 浓度随时间变化的关系曲线。从图中可以看出,MgO 对 Pb (NO₃)₂ 的吸附非常迅速,这与 MgO 的高比表面有着直接的关系。为了进一步研究 MgO 的吸附能力,将 0.05 g 经 600 °C 焙烧的 MgO 样品分别加入到不同浓度的 Pb (NO₃)₂ 溶液中吸附 12 h,测定其吸附能力,结果如图 5(b)所示。所得实验数据符合 Langmuir 等温吸附方程,由此可以推算出 MgO 对 Pb(NO₃)₂ 最大吸附量为 320 mg·g⁻¹。与相关文献比较^[41-42]可以看出,具有片层花状结构的 MgO 粉体比表面积大,吸附能力强。

3 结 论

以 MgCl₂·6H₂O 做镁源、CTAB 为结构导向剂采用水热合成的方法制备出具有纳米结构的

4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O,经 600 °C 焙烧得到具有片层花状形貌的 MgO。所制备的 MgO 具有较高的比表面积;经柠檬酸法测定,其吸附活性良好。以浓度为 100 mg·L⁻¹ 的 Pb(NO₃)₂ 溶液模拟工业废水,对具有片层花状形貌的 MgO 的吸附性能做进一步研究。研究表明所制备的片层花状形貌的 MgO 具有良好的吸附性能;使用不同浓度的 Pb(NO₃)₂ 溶液对具有片层花状形貌的 MgO 的吸附能力进行研究,结果表明所制备的具有片层花状形貌的 MgO 对 Pb(NO₃)₂ 的吸附符合 Langmuir 等温吸附,最大吸附量为 320 mg·g⁻¹。

致谢: 本文研究工作得到了国家国际科技合作专项项目(No.2012DFA91500)、高等学校博士学科点专项科研基金资助课题(No.20121401120012)和山西省环保厅环保科研课题(No.2012H08)的资助,作者表示衷心感谢。

参考文献:

- [1] Yin Y, Zhang G, Xia Y. *Adv. Funct. Mater.*, **2000**,**12**:293-298
- [2] Schüth F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**,**42**:3604-3622
- [3] PENG Qing(彭卿), LI Ya-Dong(李亚栋). *Sci. China: B*

- (*Zhongguo Kexue Huaxue*), **2009**,**39**(10):1028-1052
- [4] WANG Guo-Sheng(王国盛), WANG Lei(王蕾), CAO Ying(曹颖), et al. *Inorg. Chem. Ind. (Wujiyan Gongye)*, **2011**,**43**(3):31-33
- [5] LI Le-Le(李乐乐), SUN Ling-Dong(孙聆东), ZHANG Ya-Wen(张亚文), et al. *Sci. China: B(Zhongguo Kexue Huaxue)*, **2009**,**39**(11):1314-1323
- [6] Li Y, Feng J T, Evans D G, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**,**51**:11083-11090
- [7] WU Jian-Song(吴健松), LI Hai-Min(李海民), TAO Mao-Ping(陶茂萍). *J. Salt Lake Res. (Yanhu Yanjiu)*, **2005**,**13**(1):37-41
- [8] Rana R K, Murthy V S, Yu J, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**:1145-1150
- [9] Xu B Q, Wei J M, Wang H Y, et al. *Catal. Today*, **2001**,**68**:217-225
- [10] Choudary B M, Ranganath K V S, Yadav J, et al. *Tetrahedron Lett.*, **2005**,**46**:1369-1371
- [11] Dossin T F, Reyniers M F, Marin G B. *Appl. Catal. B*, **2006**,**62**:35-45
- [12] NAI Xue-Ying(乃学瑛), BIAN Shao-Ju(边绍菊), LI Jie(李洁), et al. *Mod. Chem. Ind. (Xiandai Huagong)*, **2007**,**27**:258-260
- [13] WU Jian-Song(吴健松), XIAO Ying-Kai(肖应凯), SU Jing-Yun(苏静韵), et al. *Sci. China: E(Zhongguo Kexue Jishu Kexue)*, **2011**,**41**(5):564-572
- [14] ZHANG Shi-Gang(张世刚), XU Lei(许磊), LIU Hong-Chao(刘红超), et al. *Chin. J. Catal. (Cuihua Xuebao)*, **2009**,**30**(6):514-518
- [15] Hideto M, Keigo K, Tomoki T, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2012**,**116**:14568-14574
- [16] Narottam S, Apurba S, Biplab R, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2011**,**46**:2163-2167
- [17] Cheng W T, Li Z B. *J. Cryst. Growth.*, **2010**,**312**(9):1563-1571
- [18] GUO Min(郭敏), LI Quan(李权), QING Bin-Ju(卿彬菊), et al. *J. Salt Chem. Ind. (Yanye Yu Huagong)*, **2010**,**39**(4):32-37
- [19] Bian S W, Ma Z, Cui Z M, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:11340-11344
- [20] LIU Zhen(刘振). *Appl. Chem. Ind. (Yingyong Huagong)*, **2012**,**41**(5):837-839
- [21] ZHU Yi-Min(朱一民), REN Jia(任佳), ZHANG Wei-Jia(张维佳), et al. *China Powder Sci. Technol. (Zhongguo Fenti Jishu)*, **2011**,**17**(5):35-39
- [22] Gao Y Y, Wang H H, Su Y L, et al. *J. Cryst. Growth*, **2008**,**310**:3771-3778
- [23] TAO Zhan-Liang(陶占良), LI Chun-Sheng(李春生), CHEN Jun(陈军). *Sci. China G(Zhongguo Kexue: Wuli)*, **2008**,**38**(11):1531-1535
- [24] Kang E S, Takahashi M, Tokuda Y, et al. *Langmuir*, **2006**,**22**:5220-5223
- [25] Cheng W T, Li Z B. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**,**49**(4):1964-1974
- [26] Cao C Y, Qu J, Wei F, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**,**4**:4283-4297
- [27] WANG Bao-Dan(王宝丹), FAN Fang-Rong(范方荣), ZHANG Wen-Bo(张文博), et al. *Inorg. Chem. Ind. (Wujiyan Gongye)*, **2005**,**37**:15-16
- [28] Gao G, Xiang L. *J. Alloys Compd.*, **2010**,**495**(1):242-246
- [29] Botha A, Strydom C A. *Hydrometallurgy*, **2001**,**62**:175-183
- [30] Choudhary V R, Pataskar S G, Gunjikar V G, et al. *Thermochim. Acta*, **1994**,**232**(1):95-110
- [31] Rao T R, Chohan V S. *Chem. Eng. Technol.*, **1995**,**18**:359-363
- [32] Botha A, Strydom C A. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2003**,**71**:987-996
- [33] Zhang Z P, Zheng Y J, Ni Y W, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**,**110**:12969-12973
- [34] LIU Huan(刘欢), ZHAI Jin(翟锦), JIANG Lei(江雷). *Chinese J. Inorg. Chem. (Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(4):585-597
- [35] YAO Jin-Ling(姚金玲), WANG Hai-Yan(王海燕), YU Yun-Jiang(于云江), et al. *Res. Environ. Sci. (Huanjing Kexue Yanjiu)*, **2010**,**23**(6):696-702
- [36] WANG Jian-Long(王建龙), CHEN Can(陈灿). *Acta Sci. Circu. (Huanjing Kexue Xuebao)*, **2010**,**30**(4):673-701
- [37] SUN Yuan-Yuan(孙媛媛), ZENG Xi-Bai(曾希柏), BAI Ling-Yu(白玲玉). *Acta Sci. Circu. (Huanjing Kexue Xuebao)*, **2011**,**31**(7):1377-1385
- [38] ZHANG Yu-Gang(张玉刚), LONG Xin-Xian(龙新宪), CHEN Xue-Mei(陈雪梅). *Environ. Sci. Technol. (Huanjing Kexue Yu Jishu)*, **2008**,**31**(6):58-63
- [39] ZOU Zhao-Hua(邹照华), HE Su-Fang(何素芳), HAN Cai-Yun(韩彩芸), et al. *Technol. Water Treat. (Shuichuli Jishu)*, **2010**,**36**(6):17-21
- [40] YANG Chen(杨晨), ZHENG Dong(郑东), YANG Xiao-Bo(杨小波), et al. *Inorg. Chem. Ind. (Wujiyan Gongye)*, **2011**,**43**(7):5-8
- [41] HAO Jian-Wen(郝建文), CHAI Duo-Li(柴多里), YANG Bao-Jun(杨保俊). *Bull. Chin. Ceram. Soc. (Guisuanyan Tongbao)*, **2012**,**31**(5):1127-1132
- [42] ZHENG Rong-Guang(郑荣光), WANG Fang(王芳). *Inorg. Chem. Ind. (Wujiyan Gongye)*, **2000**,**32**:26-27