

磁性壳聚糖复合微球的制备及其 Cu²⁺吸附性能

李建军^{*、1,2} 鲍旭¹ 吴先锋¹ Islam Nazrul² 刘银¹ 乔尚元¹ 余臻伟² 朱金波¹

(¹安徽理工大学,材料科学与工程学院,安徽省现代矿业工程重点实验室,淮南 232001)

(²伍伦贡大学,超导与电子材料研究所,澳大利亚,新南威尔士州伍伦贡市 2500)

摘要:以球磨后的粉煤灰磁珠(MS)颗粒为磁核,通过溶胶凝胶法和反相微乳液法依次包覆 SiO₂ 和壳聚糖(CS),制备了 MS@SiO₂@CS 磁性微球。利用扫描电镜及能量色散谱仪、热重分析仪、红外光谱仪、X 射线衍射仪、振动样品磁强计对所得样品的结构和磁性进行了系统表征。结果表明,磁珠颗粒表面实现了逐层包覆,较均匀的分散在壳聚糖基体中,MS@SiO₂@CS 微球的比饱和磁化强度可达 7.04 emu·g⁻¹。Cu²⁺离子吸附实验表明,所得磁性壳聚糖微球对 Cu²⁺具有良好的吸附能力,最大吸附量可达 11.08 mg·g⁻¹;而且可通过磁选法高效固液分离。吸附动力学研究表明,MS@SiO₂@CS 微球对 Cu²⁺离子的吸附符合准二级动力学模型,以化学吸附为主。

关键词:粉煤灰磁珠;磁性壳聚糖;吸附;重金属离子;磁分离

中图分类号:O647.33 文献标识码:A 文章编号:1001-4861(2017)03-0383-06

DOI:10.11862/CJIC.2017.052

Magnetic Chitosan Micron Spheres: Synthesis and Adsorption Property for Cu²⁺

LI Jian-Jun^{*、1,2} BAO Xu¹ WU Xian-Feng¹ Islam Nazrul² LIU Yin¹
QIAO Shang-Yuan¹ YU Zhen-Wei² ZHU Jin-Bo¹

(¹Department of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China)

(²Institute for Superconducting and Electronic Materials, University of Wollongong, Wollongong NSW 2500, Australia)

Abstract: MS@SiO₂@CS magnetic micron spheres were fabricated by successively coating the ball-milled coal fly ash magneticsphere (MS) particles with SiO₂ and chitosan (CS) through a sol-gel and an inverse microemulsion method, respectively. The structures and properties were carefully characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), X-ray diffraction(XRD), and vibrating sample magnetometer(VSM). The results showed that the MS particles were coated layer by layer of SiO₂ and CS, respectively, and relative evenly distributed in the CS substrate. Since MSs are magnetic, the MS@SiO₂@CS samples also show relatively strong magnetism with a specific saturation magnetization of 7.04 emu·g⁻¹. Adsorption experiments indicated that the magnetic composite micronspheres showed the good adsorption capability for Cu²⁺ ions, and the adsorption capacity was up to 11.08 mg·g⁻¹. In addition, after Cu²⁺ adsorption, the adsorbents could be separated effectively from water by magnetic separation. According to the adsorption kinetics simulation, the Cu²⁺ adsorption of MS@SiO₂@CS corresponds to pseudo second order kinetics, which implies a dominant chemical adsorption.

Keywords: fly ash magneticspheres; magnetic chitosan; adsorption; heavy metal ions; magnetic separation

收稿日期:2016-11-08。收修改稿日期:2016-12-15。

国家自然科学基金(No.51374015)、教育部博士点专项基金(No.20133415120004)、安徽省高校自然科学研究重点项目(No.KJ2016A189)资助。

*通信联系人。E-mail:ljhero4@gmail.com

0 引言

壳聚糖(CS, β -1,4-2-氨基葡萄糖)是一种经甲壳素脱乙酰化制得的碱性多糖, 是地球上来源最广泛的生物材料之一。由于壳聚糖分子中含有大量的氨基和羟基, 能与多种重金属离子, 如铜、铬、铅、汞等, 结合形成稳定的螯合物, 因而对这些重金属离子具有良好的吸附能力, 从而使其成为重金属吸附剂的重要备选材料^[1]。经过多年来的持续研究, 壳聚糖结构和性能研究取得了显著进展。研究者们通过化学交联、复合改性等方法增强壳聚糖结构强度和耐化学性, 较好的克服了其原有的机械强度弱、易在酸性条件下溶解等不足, 进一步扩展了其作为重金属吸附剂的应用范围^[2]。近年来, 磁性壳聚糖成为了研究热点。由于磁性壳聚糖同时具有磁性和壳聚糖的吸附性, 因而在对重金属离子进行吸附后, 可经磁分离技术实现高效固液分离^[3-5]。同时, 磁性壳聚糖还在靶向药物输送、催化剂载体等领域具有重要应用前景。目前, 磁性壳聚糖的合成多以化学合成的纳米 Fe_3O_4 作为磁核, 然后将壳聚糖复合在磁核表面^[6]。由于纳米 Fe_3O_4 的合成工艺较复杂、保存条件要求高, 增加了磁性壳聚糖吸附剂的使用成本, 同时也容易造成二次污染, 因此极大的限制了磁性壳聚糖的应用。为此, 选择清洁廉价的磁核成为磁性壳聚糖工业化应用的重要前提。

粉煤灰中的磁珠(MS)是一种颇具潜力的备选磁核材料。粉煤灰是工业燃煤产物, 是一种典型的工业废弃物^[7]。我国每年排放的粉煤灰总量超过4亿吨, 其中磁珠的含量占2%~18%^[8]。磁珠是具有多孔结构的富铁微球, 一般粒径为2.0~110 μm ; 同时具有较强磁性, 其比饱和磁化强度可达15~40 $\text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 满足磁分离的要求^[9]。如果磁珠能与壳聚糖复合, 制备磁性壳聚糖吸附剂, 将可同时利用磁珠的磁性和壳聚糖对重金属离子的吸附性^[10], 从而达到吸附和高效固液分离的目的。然而, 磁珠的主要成分是磁铁矿和赤铁矿等碱性氧化物, 因此极易与酸反应, 而壳聚糖往往以酸溶液的形式参加化学反应, 所以磁珠很难直接与壳聚糖复合。如果在磁珠外表面包覆一层 SiO_2 , 可使其满足在酸溶液中反应的要求^[11], 同时二氧化硅包覆赋予磁珠表面丰富的硅氧悬挂键, 利于其与壳聚糖化学结合。

本文通过溶胶凝胶法和反相微乳液法结合, 分步合成了MS@ SiO_2 @CS复合微球, 并对其形貌、结

构、磁性以及其对铜离子的吸附性能进行了系统表征分析。结果表明, 磁珠表面实现了逐层包覆, 所得磁性壳聚糖微球结构稳定, 磁性满足磁分离要求, 其对20 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 离子溶液的最大吸附量可达11.08 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 吸附过程符合准二级动力学模型。

1 实验部分

1.1 主要试剂

正硅酸四乙酯($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, TEOS), 壳聚糖(脱乙酰度>90%), 三水合二乙基二硫代氨基甲酸钠($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 铜试剂), 五水合硫酸铜($\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 冰醋酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$), 氨水($\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$, 质量分数5%), 液体石蜡, 司班80, 戊二醛($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, 质量分数25%), 石油醚, 丙酮($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)等, 以上试剂均为分析纯, 购于上海国药试剂有限公司; 实验所用粉煤灰来源于大唐淮南洛河发电厂, 实验用水为自制去离子水。

1.2 材料合成

1.2.1 磁珠的预处理

将粉煤灰过200目筛, 然后使用磁选管在200 mT的磁场下进行湿法磁选, 获得粉煤灰磁珠。利用行星球磨机对磁珠进行球磨处理, 获得最大粒径小于10 μm 的磁珠颗粒。将所得磁珠颗粒用去离子水洗涤, 烘干备用。

1.2.2 MS@ SiO_2 @CS微球的合成

采用溶胶凝胶法对磁珠表面进行包硅处理^[12]。将2 g磁珠置于三角烧瓶中, 依次加入40 mL无水乙醇、2 mL去离子水和2 mL氨水, 混合均匀。随后逐滴加入2 mL TEOS, 室温下搅拌12 h。利用磁铁辅助固液分离磁性颗粒, 去离子水清洗后, 50 °C真空干燥即获得MS@ SiO_2 。

壳聚糖包覆通过反相微乳液法实现^[13]。将2 g壳聚糖溶于20 mL的醋酸水溶液(2%, V/V)中, 充分搅拌溶解后超声处理以消除气泡。取0.6 g MS@ SiO_2 加入到壳聚糖溶液中, 电动搅拌20 min。将100 mL含3%司班80的石蜡混合液在搅拌状态下逐滴加入, 经1 000 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 高速搅拌形成乳化体系, 持续搅拌30 min。水浴加热至50 °C, 然后加入1.2 mL戊二醛溶液, 恒温交联反应2 h。加氨水调节pH=10, 继续搅拌1 h结束反应。依次用石油醚、丙酮、去离子水洗涤数次, 用永磁铁分离固体物即获得MS@ SiO_2 @CS微球吸附剂。

1.3 性能表征

采用日本 JEOL 公司的 JSM-7001F 场发射扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS), 观察样品的整体形态及进行能谱分析, 工作电压 20 kV。采用 KBr 固体压片法, 在德国布努克公司的红外光谱仪(VEVATOR33)上测定样品红外光谱(FTIR), 分析样品所带官能团。采用法国 SETAMAR 型热重分析仪, 在空气气氛下进行热重分析(TG)分析, 升温速率 5 °C·min⁻¹。采用日本 Shimadzu 公司的 XRD-6000 型 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构, 扫描电压 40 kV, 扫描电流 30 mA, 辐射源为 Cu 靶 $K\alpha(\lambda=0.154 \text{ nm})$, 扫描角度范围 20°~80°, 扫描速度 3°·min⁻¹, 并通过 Jade6.0 软件与标准 PDF 卡片进行对比, 确定样品特征衍射峰。使用南京大学仪器厂生产的 HH-20 振动样品磁强计(VSM)测量样品的磁性能。利用岛津 UV-2600 型紫外可见分光光度计测量了样品的紫外可见吸收光谱, Cu²⁺吸收峰为 452 nm 处。

1.4 吸附性能测试

1.4.1 吸附实验

利用实验室配制的 Cu²⁺离子模拟污水检测 MS @SiO₂@CS 微球的吸附性能, 其中, CuSO₄ 水溶液中 pH=5.0, Cu²⁺离子的浓度分别为 10.0 和 20.0 mg·L⁻¹。将 250 mg MS@SiO₂@CS 加入到 250 mL 的 CuSO₄ 水溶液中, 室温下以 150 r·min⁻¹ 的转速持续电动搅拌, 每隔 1 h 取上清液 5 mL 用于测定 Cu²⁺离子浓度, 12 h 后结束吸附实验。

1.4.2 Cu²⁺离子浓度的测定

Cu²⁺离子浓度测定采用二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法^[14]。图 1 是以 452 nm 吸收强度为标尺

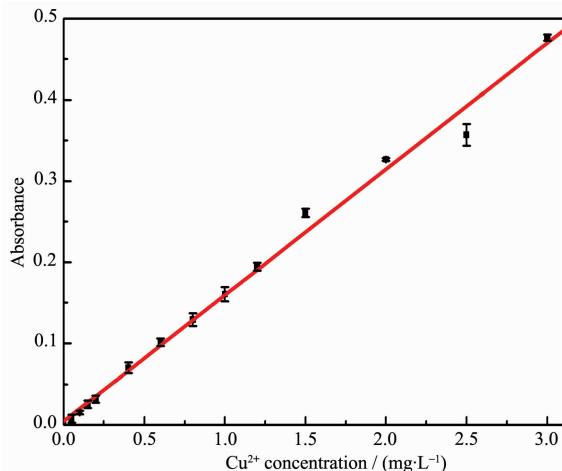


图 1 Cu²⁺离子的标准曲线测定

Fig.1 Standard adsorption curve of Cu²⁺ ions

获得的标准 Cu²⁺离子吸收曲线。标准曲线方程为: $y=0.165x+0.001, R^2=0.999$, 为铜离子溶液在 0~3.0 mg·L⁻¹ 范围内的标准曲线; 说明在该检测范围内, Cu²⁺离子浓度与 452 nm 处的吸收强度具有良好的线性关系, 该浓度为吸附所用浓度的 1/10 倍。

试验中 Cu²⁺浓度可由标准吸收曲线获得。吸附量可通过式 1 计算:

$$Q=(c_0-c_1)V/m \quad (1)$$

式中, Q 为吸附量 (mg·g⁻¹); c_0 和 c_1 分别为溶液中 Cu²⁺的初始浓度和吸附平衡后的 Cu²⁺浓度 (mg·L⁻¹); V 为溶液体积(L); m 为吸附剂的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 结构与性能表征

从 SEM 照片(图 2c,d)可知, 所得 MS@SiO₂@CS 样品为比较规则的微球, 粒径范围介于 60~340 μm 之间。微球表面呈细密均匀的富含纤维的网络结构, 说明壳聚糖成功包覆在微球表面^[15]。作为对比, 包覆 SiO₂ 后的 MS 颗粒的 SEM 照片如图 2b 所示, 可以看到其钝化了尖锐的边角, 轮廓比较圆滑但不是球形。为研究微球中磁珠颗粒的分布情况, 对样品进行了 EDS 面扫描分析, 如图 3 所示。从图 3b,c 可以看到碳、氧元素分布遍布 MS@SiO₂@CS 微球。由于磁珠本身碳含量极低, 因此 EDS 检测到的碳源应该来自于壳聚糖, 说明壳聚糖包裹在了磁珠表面。铁、硅、铝是本研究磁珠中除氧元素外含量最丰富的 3 种元素, 其中铁含量最高, 铝元素最低。从图 3d,e,f 中 3 种元素的分布情况看, 磁珠颗粒较均匀

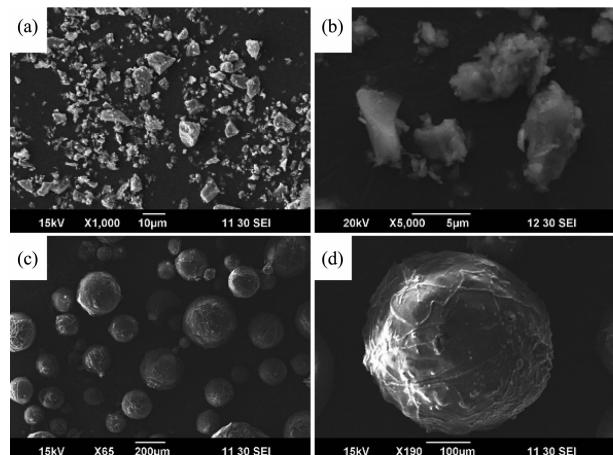


图 2 球磨后的 MS (a)、MS@SiO₂ (b) 和 MS@SiO₂@CS 微球 (c, d) 的 SEM 图像

Fig.2 SEM images of ball-milled MS (a), MS@ SiO₂ (b) and MS@SiO₂@CS microspheres (c, d)

的分布在壳聚糖微球中。其中 Fe 和 Si 的分布几乎重合,但与 Fe 元素相比,Si 的分布略显弥散。在磁珠颗粒中 Fe 与 Si 的质量比为 37:11,而在复合微球中,该比例大幅提升为 32:15,由此推测 SiO_2 包裹在了磁珠颗粒的表面。CS 的包覆量可由 TG 结果给出,如图 4 所示,CS 在 600 ℃后完全分解完毕。排除吸附水,可以推算出 CS 大约占复合微球质量的 66%。

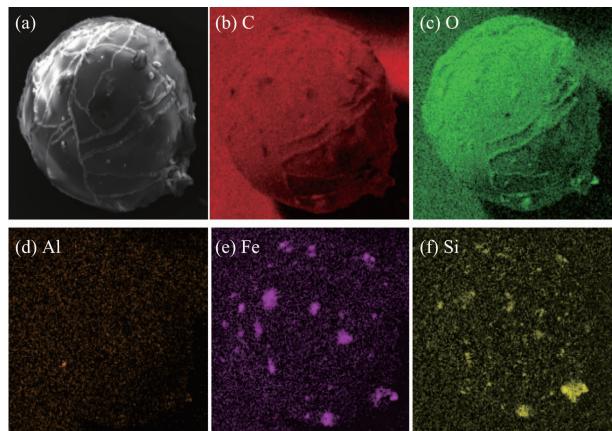


图 3 MS@ SiO_2 @CS 微球的 EDS 面扫描图像

Fig.3 EDS surface scan images of MS@ SiO_2 @CS microspheres

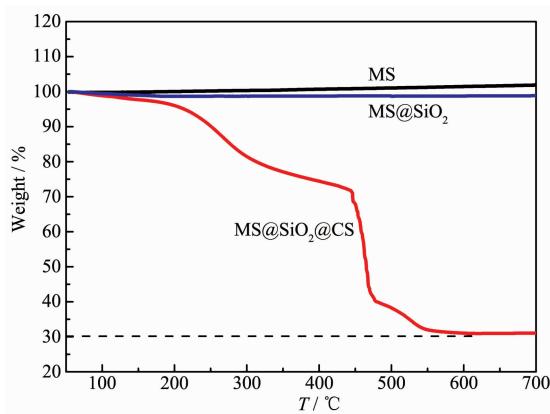


图 4 MS、MS@ SiO_2 和 MS@ SiO_2 @CS 微球的 TG 图

Fig.4 TG curves of MS, MS@ SiO_2 and MS@ SiO_2 @CS microspheres

图 5 为 MS 和 MS@ SiO_2 @CS 的红外光谱图。其中,3 450 cm^{-1} 是样品吸附的水分子的振动吸收峰,1 635 cm^{-1} 是样品所吸附的水羟基(-OH)的弯曲振动。1 100 cm^{-1} 处的吸收峰为 Si-O-Si 的反对称伸缩振动吸收峰,470 cm^{-1} 是 Si-O 弯曲振动峰,来源于磁珠本身具有的和磁珠颗粒表面包覆的 SiO_2 。在磁珠的谱线上,585 cm^{-1} 是 Fe-O 特征振动吸收峰^[16],而 MS@ SiO_2 @CS 样品的 Fe-O 特征峰从 585 cm^{-1} 偏

移到了 613 cm^{-1} ,发生了一定“蓝移”。说明 SiO_2 以化学键合的形式包裹在磁珠表面上。在 MS@ SiO_2 @CS 的谱线中,2 926 cm^{-1} 是 C-H 烷烃伸缩振动吸收峰,2 850 cm^{-1} 是壳聚糖残糖基上-CH₃ 伸缩振动吸收峰^[17],1 556 cm^{-1} 是-NH₂ 变形振动吸收峰。结合 EDS 面扫描结果,可以判断壳聚糖成功修饰在 MS@ SiO_2 表面。从 XRD 衍射图(图 6)看,MS 和 MS@ SiO_2 @CS 微球的主要衍射峰位重合,但后者的衍射强度较前者明显降低;同时 MS@ SiO_2 @CS 微球的衍射图中并未出现新的衍射峰。这说明,微球的复合过程并未影响 MS 的晶体结构;复合微球中包裹的 SiO_2 和壳聚糖为无定型结构。

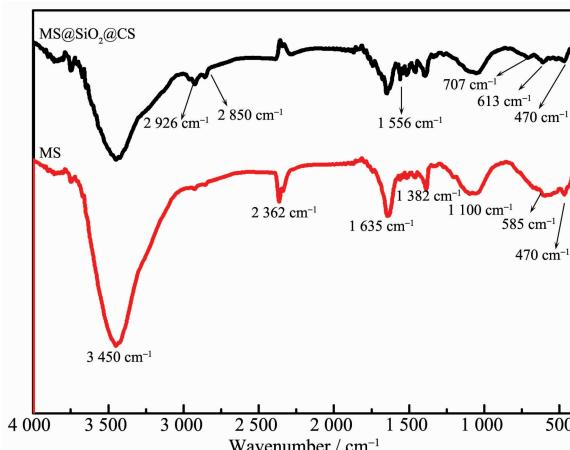
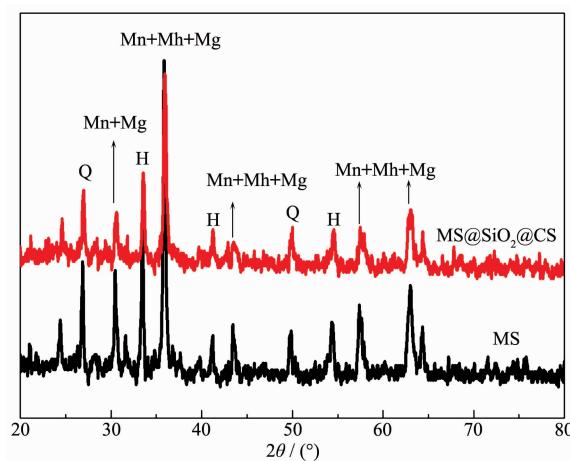


图 5 MS 和 MS@ SiO_2 @CS 微球的红外光谱

Fig.5 FTIR spectra of MS and MS@ SiO_2 @CS microspheres



Mn: magnetite, Mh: maghemite, Mg: magnoferrite, Q: quartz, H: hematite

图 6 MS 和 MS@ SiO_2 @CS 微球的 XRD 衍射图

Fig.6 XRD patterns of MS and MS@ SiO_2 @CS microspheres

MS@SiO₂@CS复合微球具有显著的铁磁性。如图7所示,MS的比饱和磁化强度为22.18 emu·g⁻¹。经过SiO₂和壳聚糖包覆后,MS@SiO₂@CS微球中磁性物质相对含量减少,复合微球的比饱和磁化强度相应下降为7.04 emu·g⁻¹。根据TG结果,复合微球中MS的占比大约为30.4%,说明微球的磁性与球体中包含MS的量成比例。MS@SiO₂@CS的磁性虽然较磁珠颗粒明显减弱,但完全满足磁分离的要求,可实现快速固液分离(补充材料,图S1)。

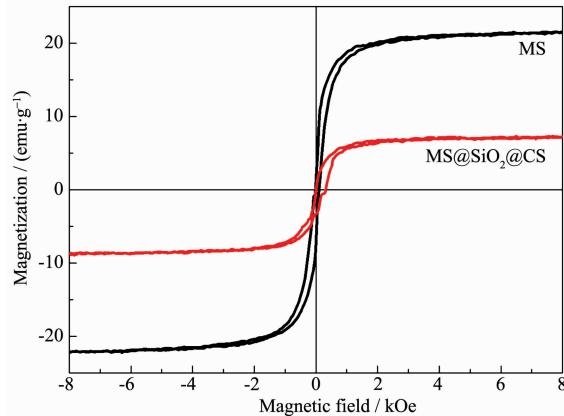


图7 MS 和 MS@SiO₂@CS 微球的磁滞回线

Fig.7 Magnetic hysteresis loops of MS and MS@SiO₂@CS microspheres

2.2 样品的Cu²⁺离子吸附性能

2.2.1 吸附性能对比

图8为MS、MS@SiO₂和MS@SiO₂@CS微球对不同浓度Cu²⁺离子溶液的吸附曲线。从图中可以看出,MS和MS@SiO₂在10和20 mg·L⁻¹的铜离子溶液中的吸附量均较小。在20 mg·L⁻¹的铜离子溶液中,其最大吸附量分别为2.17、1.98 mg·g⁻¹;而MS@SiO₂@CS微球的最大吸附量可达11.08 mg·g⁻¹,分别较MS和MS@SiO₂提高4.1和4.6倍。这是因为复合微球表面的壳聚糖分子中-NH₂易与Cu²⁺形成配合物,形成特异性吸附^[18]。值得注意的是,将所得MS@SiO₂@CS吸附剂加入到不同浓度的Cu²⁺离子溶液中,所获得的最终平衡浓度不同。这说明Cu²⁺离子初始浓度对所得磁性吸附剂的吸附量具有重要影响。如图8所示,当溶液里含Cu²⁺离子浓度为10 mg·L⁻¹时,MS@SiO₂@CS微球样品的最大吸附量为8.63 mg·g⁻¹;而初始浓度提升为20 mg·L⁻¹时,最大吸附量为11.08 mg·g⁻¹。MS@SiO₂@CS吸附剂在低初始浓度的Cu²⁺溶液中具有更高的铜去除率,说明该

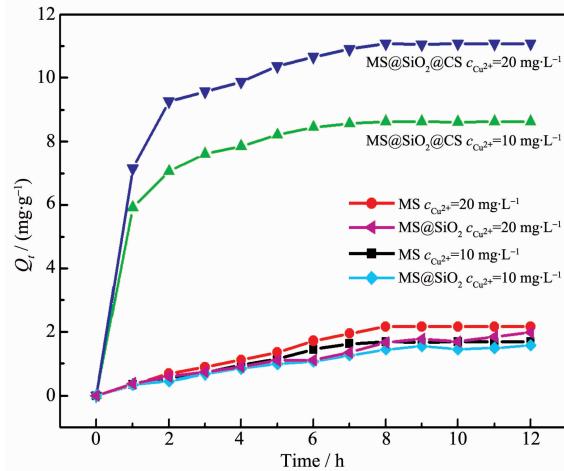


图8 MS、MS@SiO₂ 和 MS@SiO₂@CS 微球对不同浓度Cu²⁺溶液的吸附曲线

Fig.8 Adsorption-time curves of MS, MS@SiO₂ and MS@SiO₂@CS microspheres

吸附剂在低浓度含铜废水中表现出更好的特异性吸附^[19]。

2.2.2 吸附动力学研究

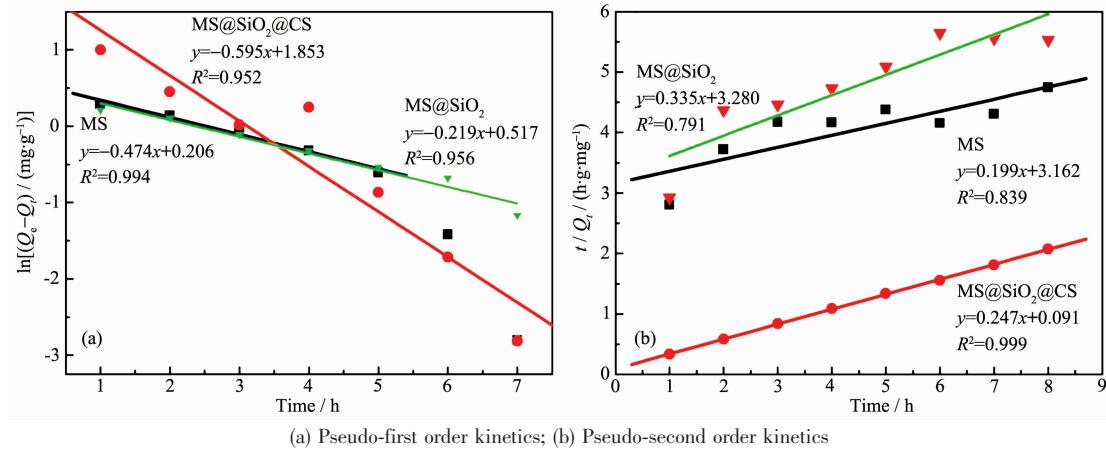
为进一步探讨MS@SiO₂@CS微球对Cu²⁺的吸附动力学特性^[20],选用准一级动力学方程(式2)和准二级动力学方程(式3)对吸附动力学数据进行拟合^[21]。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$t/Q_t = q/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (3)$$

式中,Q_t为t时刻的吸附量(mg·g⁻¹);Q_e为平衡吸附量;k₁为一级吸附速率常数(h⁻¹),k₂为二级吸附速率常数(g·mg⁻¹·h⁻¹)。

由图9可知,MS@SiO₂@CS微球在吸附10 mg·L⁻¹Cu²⁺离子过程中,按准二级动力学模型拟合得到的R²为0.999,明显大于准一级动力学模型所得R²(0.952),这表明准二级动力学方程比准一级动力学方程能更好地描述MS@SiO₂@CS微球在室温下对Cu²⁺离子的吸附。而MS和MS@SiO₂对Cu²⁺离子的吸附的准一级动力学方程的R²分别为0.994和0.956,准二级动力学方程的R²分别为0.839和0.791,说明两者是准一级动力学占主导位置,属物理吸附。准一级动力学模型主要描述物理吸附,而准二级动力学模型适用于化学吸附,主要通过吸附剂与吸附质之间的电子共用或电子转移来实现吸附。以上结果表明MS@SiO₂@CS对Cu²⁺离子的吸附过程以化学吸附过程为主,而MS和MS@SiO₂的吸附过程主要是物理吸附。



(a) Pseudo-first order kinetics; (b) Pseudo-second order kinetics

图9 MS、MS@SiO₂ 和 MS@SiO₂@CS 的动力学模型Fig.9 Kinetic model of MS, MS@SiO₂ and MS@SiO₂@CS microspheres

3 结 论

以磁珠颗粒为磁核,利用溶胶凝胶法与反相微乳液法,分步骤制备了MS@SiO₂@CS磁性壳聚糖吸附剂。系统的结构与物性表征表明,复合微球结构稳定,磁珠颗粒较均匀地分布在壳聚糖基体中,MS外层包覆的SiO₂和壳聚糖均为非晶结构;所得复合微球比饱和磁化强度可达7.04 emu·g⁻¹,满足磁分离要求。Cu²⁺离子吸附实验表明,当Cu²⁺初始浓度为20 mg·L⁻¹时,MS@SiO₂@CS微球对Cu²⁺离子的最大吸附量为11.08 mg·g⁻¹,比MS提高4.1倍;初始Cu²⁺离子浓度对吸附率具有显著影响。吸附动力学研究表明,MS@SiO₂@CS微球对Cu²⁺离子的吸附符合准二级动力学模型。

采用粉煤灰磁珠颗粒作为磁核制备磁性壳聚糖,解决了以往采用纳米材料磁核造成的工艺复杂、成本高和保存条件苛刻,且易造成二次污染等难题,有助于实现磁性壳聚糖的绿色工业生产和推广应用。

Supporting information is available at <http://www.wjhxxb.cn>

参考文献:

- [1] Cheng K C, Kong X Y, Goh T L, et al. *Carbohydr. Polym.*, **2016**, *138*:16-26
- [2] Fan C, Li K, Wang Y, et al. *RSC Adv.*, **2015**, *6*(4):2678-2686
- [3] Ren Y, Abbood H A, He F, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**, *226*:300-311
- [4] Zhu Y, Hu J, Wang J. *Prog. Nucl. Energy*, **2014**, *71*:172-178
- [5] Monier M, Ayad D M, Wei Y, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, *177*(1/2/3):962-970
- [6] Cho D W, Jeon B H, Chon C M, et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**, *28*:60-66
- [7] WU Xian-Feng(吴先锋), LI Jian-Jun(李建军), ZHU Jin-Bo(朱金波), et al. *Mater. Rev.*(材料导报), **2015**, *29*(23):103-107
- [8] Pan J M, Yao H, Li X X, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2011**, *190*(1/2/3):276-284
- [9] Sun X, Li Q, Yang L, et al. *Particuology*, **2016**, *26*:79-86
- [10] Xu Y Y, Dang Q F, Liu CS, et al. *Colloids Surf. A*, **2015**, *482*:353-364
- [11] PENG Hong-Xia(彭红霞), HU Chuan-Yue(胡传跃), WU Teng-Yan(吴腾宴), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2016**, *32*(7):1154-1160
- [12] Peng S, Meng H C, Yong O Y, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*:2106-2113
- [13] Park J, Hong Y K, Kim S G, et al. *J. Magn. Magn. Mater.*, **2014**, *355*:1-6
- [14] YANG Run-Ping(杨润萍), LI Xiao-Xia(李晓霞), CHEN Wei(陈微), et al. *Chin. J. Health Lab. Technol.*(中国卫生检验杂志), **2007**, *12*(17):2217-2219
- [15] LIU Yun-Fang(刘云芳), REN Sen(任森), WU Ri-Liang(吴日良), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**, *31*(12):2373-2378
- [16] WANG Jun(王珺), CAI Wei-Quan(蔡卫权), WU Xuan-Jun(吴选军). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2014**, *30*(11):2564-2570
- [17] Lu C, Yu S, Yao T, et al. *J. Porous Mater.*, **2015**, *22*(5):1255-1263
- [18] Cai Y, Zheng L, Fang Z. *RSC Adv.*, **2015**, *5*(118):97435-97445
- [19] Wei P, Xie Z, Ge C, et al. *J. Hazard. Mater.*, **2015**, *294*:9-16
- [20] Negm N A, Sheikh RE, El-Farargy A F, et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2014**, *21*:526-534
- [21] Goze B, Evirgen O A, Acikel Y S. *Desalin. Water Treat.*, **2014**, *57*(9):4059-4072