

聚丙烯无纺布双亲改性及对壬基酚吸附性能的研究

张 环^{1,2,3} 方殿龙^{2,3} 沈书怡^{2,3} 李雪曦^{2,3} 李爽爽^{2,3} 魏俊富^{1,2,3*}

(1.天津工业大学省部共建分离膜与膜过程国家重点实验室,天津 300387;

2.天津工业大学环境与化学工程学院,天津 300387;

3.天津工业大学天津市水质安全评价与保障技术工程中心,天津 300387)

摘 要 以甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和正辛胺(OA)为单体,聚丙烯非织造布(PP)为基体,采用一步开环法制备了一种新型的两亲性吸附剂(PP-g-GMA-OA)。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)和接触角测量仪对改性前后 PP 非织造布的表面化学组成、表面形貌及润湿性能进行分析。采用批量实验法研究其对壬基酚(NP)的吸附行为,主要考察了 pH、离子强度及温度对 NP 吸附效果的影响,并探讨了 PP-g-GMA-OA 的解吸和再生性能。结果表明,当溶液 pH 值为 9,氯化钠浓度为 0.04mol/L,温度为 15℃时,PP-g-GMA-OA 对 NP 的吸附效果达到最好,最大吸附量 183.2mg/g,且在 5 次吸附-解吸循环后,吸附效率仍能达到原吸附量的 93%。

关键词 聚丙烯无纺布,壬基酚,离子强度,吸附

Adsorption of nonylphenol by amphiphilic polypropylene nonwoven from aqueous solution

Zhang Huan^{1,2,3} Fang Dianlong^{2,3} Shen Shuyi^{2,3} Li Xuexi^{2,3}
Li Shuangshuang^{2,3} Wei Junfu^{1,2,3}

(1.State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387;2.School of Environmental and Chemical Engineering,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387;3.Tianjin Engineering Center for Safety Evaluation of Water Quality & Safe Guards Technology,Tianjin Polytechnic University,Tianjin 300387)

Abstract A novel design of amphiphilic polypropylene nonwoven (PP-g-GMA-OA) were obtained by the glycidyl methacrylate (GMA) and *n*-octylamine (OA) via one-step ring-open reaction, and then to investigate their adsorption behaviors for the removal of nonylphenol (NP) in water. The fourier transform infrared (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM) spectrum were used to investigate the chemical composition and surface morphologies of PP-g-GMA-OA, and the wettability was measured by a contact angle analyzer. The research basically included some influencing factors such as pH, ionic strength and temperature. The results showed that the presence of NaCl in the solution could slightly facilitated the adsorption process, and the strong acid or alkali and higher temperature conditions of solution were unfavorable, and the maximum adsorption capacity of NP on PP-g-GMA-(*n*-OA) were 183.2mg/L. Meanwhile, the thermodynamic parameters demonstrated that the adsorption reaction was a spontaneous and exothermic process. In additional, the composites still exhibited excellent adsorption capacity after multiple desorption-adsorption cycles. These findings indicated that PP-g-GMA-(*n*-OA) was a promising adsorbent for the efficient elimination of NP in aqueous solution due to its excellent adsorption performance and chemical stability.

Key words polypropylene nonwoven, nonylphenol, ionic strength, adsorption

内分泌干扰物(endocrine-disrupting chemicals, EDCs)是一种新兴的环境污染物,由于其显著的生态危害,近年来引起了公众越来越多的关注^[1]。

壬基酚(NP)是一种重要的化工原料和中间体,被广泛应用于生产表面活性剂、农药乳化剂、抗氧化剂、润滑油添加剂等,其全球的生产量从 2011 年起增长

基金项目:国家自然科学基金项目(51678409);天津市科技支撑计划重点项目(15ZCZDSF00880)

作者简介:张环(1977-),女,副教授,研究生导师,研究方向为环境功能材料及应用。

联系人:魏俊富(1963-),男,教授,博士生导师,研究方向为纤维功能材料及应用。

到 31.4 万 t/a^[2-3]。NP 作为典型的 EDCs,其分子结构与人体雌二醇结构相似,可以模拟雌激素与体内雌激素受体结合,破坏动物和人体内分泌系统的自然平衡^[4]。由于 NP 具有高度脂溶性、持久性、生物蓄积性及远距离迁移性的特性,使其造成了全球性污染。因此,从水中去除 NP 是迫切需要解决的问题^[5]。

近年来,一些方法已经被应用于从水中去除 NP,如生物处理法、高级氧化法、吸附法等^[6-8],由于吸附法具有操作简单、成本较低、无二次污染等优点,受到研究人员的广泛关注。活性炭和聚合物树脂是目前两种最常用的吸附剂,且对 NP 的去除有较好的效果,但由于吸附量低、成本相对较高,且不易回收和再生,限制了其进一步的应用。因此,寻找一种再生性好、低成本、环境友好型的吸附材料是必要的。聚丙烯(PP)材料作为一种常规材料,具有成本低、机械性能强、化学性能和热稳定性好,在吸附和过滤过程中得到了广泛的应用^[9-10]。但由于 PP 非极性较高,亲水性能较差,表面缺少吸附位点,使得其对水中有机污染物吸附性能较差。通过在 PP 基体中引入一些功能基团,可以赋予 PP 纤维新的吸附性能,从而提高对水中有机污染物的作用能力。本研究采用紫外辐射法,在 PP 纤维基体上引发甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)单体的接枝,再采用正辛胺(OA)对其进行开环,得到 PP-g-GMA-OA 吸附材料,并对其微观形貌、结构和表面组成进行分析,同时考察了 PP-g-GMA-OA 复合材料对 NP 的吸附性能。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

PP 非织造布,汇鑫工程纤维有限公司;GMA、OA 和 NP,均为分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;无水乙醇、铜试剂、二苯甲酮和 1,4-二氧六环,均为分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

紫外辐照装置,北京汇亿鑫电光源有限公司;高效液相色谱仪(Waters 2695),美国 Waters 公司;傅里叶变换红外光谱(FT-IR, Nicolet-6700),美国热电公司;扫描电子显微镜(SEM, Hitachi-4800),日本日立公司;接触角测试(KRUSS DSA100),德国 KRUSS 仪器公司。

1.2 PP-g-GMA 和 PP-g-GMA-OA 的制备

PP 非织造布在使用前用蒸馏水和无水乙醇反复清洗以除去杂质,之后在 60℃ 下烘至恒重。将

PP 纤维放入聚乙烯密封袋,加入接枝液(乙醇/水(1/4, v/v)、1‰(wt, 质量分数,下同)二苯甲酮(光敏剂)、1‰铜试剂(阻聚剂)和一定质量分数的 GMA,浸泡 12h,使 PP 纤维充分溶胀。然后通入氮气(15min),去除氧气,采用紫外辐照对其进行辐射引发接枝。接枝后的 PP 非织造布,用乙醇反复清洗,去除 PP 表面的均聚物,放在烘箱中(50℃)烘至恒重。

将 PP-g-GMA 样品放入圆底烧瓶中,加入 100mL 的 1,4-二氧六环和 10mL 的 OA,在 80℃ 下进行开环反应,10h 后取出,用乙醇和去离子水反复超声清洗,去除未反应物,最后置于 60℃ 烘箱中烘至恒重得到样品 PP-g-GMA-OA。

1.3 材料性能表征

采用 FT-IR 测试分析 PP 纤维表面的化学组成;采用 SEM 对 PP 纤维的表面形貌进行观察分析;采用接触角测试仪对改性前后的 PP 非织造布的润湿性能进行测试。

1.4 吸附实验

称取 25mg 的 PP-g-GMA-OA 样品,加入 100mL 浓度为 50mg/L 的 NP 溶液中,于 25℃ 的恒温震荡水槽中震荡 20h。在特定的时间间隔取出一定量的吸附后的 NP 溶液,用高效液相色谱仪测定其浓度,吸附量(mg/g)的值由式(1)计算:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

式中, C_0 和 C_e 为吸附前后 NP 的浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; m 为样品 PP-g-GMA-OA 的质量,g。

2 结果与讨论

2.1 PP-g-GMA-OA 的表征

图 1 为 PP、PP-g-GMA 和 PP-g-GMA-OA 的 FT-IR 谱图。对比原 PP 的红外谱图,接枝后的 PP-g-GMA 的谱图中在 1725cm⁻¹处出现了 C=O 的伸缩震动峰,在 1153cm⁻¹处出现了 C—O—C 的变形震动,这表明 GMA 已被引入到 PP 非织造布表面^[11]。再经过 OA 胺化开环后,得到的 PP-g-GMA-OA 的红外谱图如图 1(c)所示,在 3100~3700cm⁻¹处出现了 O—H/N—H 的广谱变形震动峰,在 820cm⁻¹处出现了 N—H 的变形震动峰^[12],且 PP-g-GMA-OA 变形震动峰强度降低,这说明经过 OA 开环反应后,GMA 发生了部分开环,PP-g-GMA-OA 成功制备。

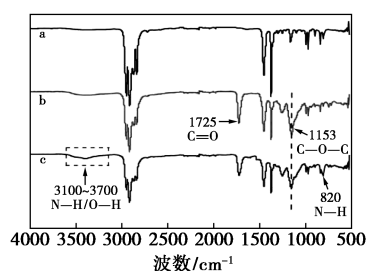


图1 PP(a)、PP-g-GMA(b)和PP-g-GMA-OA(c)的 FT-IR 谱图

图2为原PP非织造布、PP-g-GMA-OA的SEM谱图和接触角示意图。从图2(a)可知,原PP非织造布表面光滑,而从图2(b)可见,PP-g-GMA-OA表面相对粗糙,分布一些不规则的接枝共聚物,这说明改性后的PP非织造布比原PP非织造布有更多的吸附位点,有利于后期对NP的吸附。由图2(c)、图2(d)可知,PP和PP-g-GMA-OA的接触角分别为 131° 和 65° ,这主要因为原PP非织造布表面富含烷基链,使得其亲水性能较差,而经胺化一次开环后得到的PP-g-GMA-OA样品,虽然其表面有疏水性的长链烷基存在,但开环形成了亲水性的氨基和羟基,使得改性后的PP非织造布的亲水性明显增强。后期的吸附实验表明,较好的亲水性可以有效提高吸附材料对水体中目标污染物的亲和力,提高扩散速率和吸附速度。

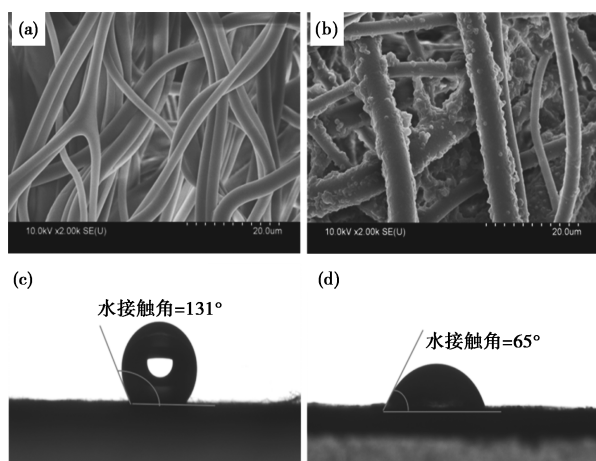


图2 PP非织造布、PP-g-GMA-OA的 SEM图(a)、(b)和水接触角(c)、(d)

2.2 pH对NP吸附效果的影响

按pH 4、5、6、7、8、9、10、11、12的条件分别处理50mg/L的NP溶液,考察pH对NP吸附效果的影响,结果见图3。实验条件: $m_{\text{吸附剂}} = 25\text{mg}$; $C_0 = 50\text{mg/L}$; $C_{\text{离子强度}} = 0.04\text{mol/L}$; $T = 15^\circ\text{C}$ 。所有实验重复3次,取平均值。

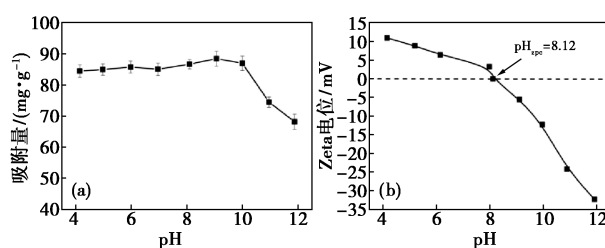


图3 pH对NP吸附效果影响(a) 及PP-g-GMA-OA的Zeta电位图(b)

由图3(a)可知,当 $4 < \text{pH} < 10$ 时,PP-g-GMA-OA的吸附量无明显变化;当 $\text{pH} > 10$ 时,PP-g-GMA-OA的吸附量出现了明显的减小。如图3(b)所示,pH在4.0~7.5之间时PP-g-GMA-OA的Zeta电位仅有微小变化,这可能是造成在pH 3.0~8.0时NP吸附量没有明显变化的原因。而NP的解离常数(pK_a)为10.7,当 $\text{pH} > pK_a$,NP会发生去质子化,带负电荷^[13]。因此,在较高pH时,NP和PP-g-GMA-OA之间的静电斥力作用是主要作用力,导致吸附量较低。

2.3 离子强度对NP吸附效果的影响

按氯化钠浓度0.02、0.04、0.06、0.08、0.1mol/L的条件分别配制50mg/L的NP溶液,考察离子强度对NP吸附效果的影响,结果见图4。实验条件: $m_{\text{吸附剂}} = 25\text{mg}$; $C_0 = 50\text{mg/L}$; $T = 15^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9$ 。所有实验重复3次,取平均值。

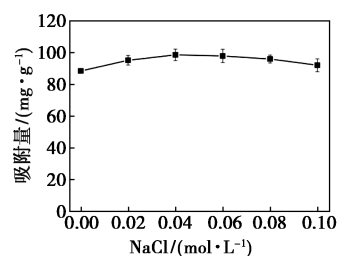


图4 离子强度对NP吸附效果的影响

由图4可知,离子强度对NP的吸附无显著影响。在一定范围内,随着离子强度的增加,促进了PP-g-GMA-OA对NP的吸附。但当离子强度继续增加时,吸附效果反而逐渐降低。在这个过程中可能存在两个潜在的影响:(1)增加的离子强度提高了NP的活度系数,降低了其溶解度(盐析效应)^[14],这有利于对NP的吸附;(2)持续增大的离子强度促使NP分子形成更紧凑的聚集结构(挤出效应)^[15],这不利于对NP的吸附。当氯化钠浓度小于0.04mol/L时,盐析效应强于挤出效应,所以NP的吸附量增加;当氯化钠浓度大于0.04mol/L时,NP

的吸附量略有下降,表明盐析效应持续下降。

2.4 温度对 NP 吸附效果的影响

分别在 15、25、35、50℃ 条件下处理 10、20、40、60、80、100mg/L 的 NP 溶液,考察温度对 NP 吸附效果的影响及评估吸附过程的可行性,结果见图 5。实验条件: $m_{\text{吸附剂}} = 25\text{mg}$; $C_{\text{离子强度}} = 0.04\text{mol/L}$; $\text{pH} = 9$ 。所有实验重复 3 次,取平均值。

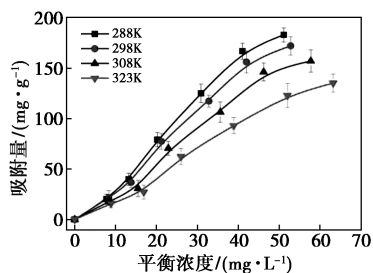


图 5 温度对 NP 吸附效果的影响

采用热力学参数吉布斯自由能 (ΔG^0)、焓变 (ΔH^0)、熵变 (ΔS^0) 评估 PP-g-GMA-OA 对 NP 吸附过程的可行性, ΔG^0 、 ΔH^0 及 ΔS^0 值由式(2)~式(4)计算。表 1 为 PP-g-GMA-OA 吸附 NP 的等温吸附热力学参数。由表 1 可知, ΔG^0 小于 0, 表明 NP 的吸附是一个自发的过程; ΔS^0 小于 0, 说明整个吸附过程中体系的混乱度减小; ΔH^0 小于 0, 说明对 NP 的吸附过程是放热过程, 这表明温度升高是不利于对 NP 的吸附。由图 5 可见, 在相同条件时, 随着温度升高, PP-g-GMA-OA 对 NP 吸附量降低。同时, Maszkowska 等^[16] 研究表明, ΔG^0 在 $-40 \sim 0\text{kJ/mol}$ 范围内为物理吸附, 而在 $-800 \sim -40\text{kJ/mol}$ 范围内为化学吸附, 表 1 中 ΔG^0 值为 -29.19kJ/mol , 表明 PP-g-GMA-OA 吸附 NP 以物理吸附为主, 并且 $\Delta H^0 < 40\text{kJ/mol}$, 同样证实了 NP 的吸附过程以物理吸附为主。

$$K^0 = (C_0 - C_e)V/mC_e \quad (2)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K^0 \quad (3)$$

$$\ln K^0 = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT \quad (4)$$

式中, K^0 为吸附平衡常数, kJ/mol ; T 为绝对温度, K ; R 为理想气体摩尔常数 [$8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]。

表 1 PP-g-GMA-OA 吸附 NP 的等温吸附热力学参数值

热力学常数	T/K			
	288	298	308	323
$\ln K^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	1.28	1.18	1.0	0.77
$\Delta G^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-3.06	-2.92	-2.56	-2.07
$\Delta H^0/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-11.53			
$\Delta S^0/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	-29.19			

2.5 解吸与再生

采用乙醇和水的混合液 (1/1, v/v) 作为洗脱剂, 将吸附后的 PP-g-GMA-OA 浸入洗脱液中, 超声清洗 1h, 然后取出置于 60°C 烘箱中烘至恒重, 在相同条件下进行重复吸附实验。5 次吸附-解吸循环实验结果如图 6 所示。由图可见, 在 5 次连续的吸附-解吸循环后, PP-g-GMA-OA 对 NP 的吸附效率无明显下降, 这表明 PP-g-GMA-OA 具有良好的可重复使用性和化学稳定性。而吸附量的轻微损失 ($< 7\%$) 可能是由于在反复吸附和清洗过程中造成了 PP-g-GMA-OA 孔道的堵塞或吸附位点的破坏。这些结果表明, PP-g-GMA-OA 在污染水处理领域是一个很有前途的吸附剂。

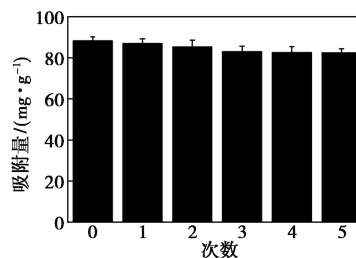


图 6 PP-g-GMA-OA 对 NP 的吸附-解吸循环实验

3 结论

以 GMA 和 OA 为单体, PP 非织造布为基体, 采用紫外辐照接枝和一次开环法接枝改性 PP 纤维基体, 制备了一种新型的两亲性吸附剂 (PP-g-GMA-OA)。该吸附剂具有优良的吸附水中 NP 的性能, 在实验条件下 ($\text{pH} = 9$, $C_{\text{NaCl}} = 0.04\text{mol/L}$, $T = 288\text{K}$), PP-g-GMA-OA 对 NP 的饱和吸附量可达 183.2mg/g , 通过简单过滤即可从水体中有效分离, 且在 5 次吸附-解吸循环后, 吸附效率仍能达到原吸附量的 93%, 在污染水处理领域具有潜在的应用前景。

参考文献

- [1] Fan Z L, Hu J Y, An W, et al. Detection and occurrence of chlorinated byproducts of bisphenol A, nonylphenol, and estrogens in drinking water of China: comparison to the parent compounds[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47 (19): 10841-10850.
- [2] Huang J, Zhang X, Liu S, et al. Development of molecularly imprinted electrochemical sensor with titanium oxide and gold nanomaterials enhanced technique for determination of 4-nonylphenol[J]. Sens Actuators B, 2011, 152(2): 292-298.
- [3] Gao P, Li Z Y, Gibson M, Gao H W. Ecological risk assessment of nonylphenol in coastal waters of China based on spe-

- cies sensitivity distribution model[J]. *Chemosphere*, 2014, 104:113-119.
- [4] Quan F, Hu Y, Liu X X, et al. The cooperative adsorption properties of cetyl/amino-SBA-15 for 4-nonylphenol[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17(29):19491-19409.
- [5] Soares A, Guieysse B, Jefferson B, et al. Nonylphenol in the environment: a critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters[J]. *Environ Int*, 2008, 34(7):1033-1049.
- [6] Omeroglu S, Sanin F D. Fate and degradation kinetics of nonylphenol compounds in aerobic batch digesters[J]. *Water Research*, 2014, 64:1-12.
- [7] Lu Z J, Gan J. Oxidation of nonylphenol and octylphenol by manganese dioxide: kinetics and pathways[J]. *Environ Pollu*, 2013, 180:214-220.
- [8] Jin Z X, Wang X X, Sun Y B, et al. Adsorption of 4-*n*-Nonylphenol and bisphenol-a on magnetic reduced graphene oxides: a combined experimental and theoretical studies[J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(15):9168-9175.
- [9] Thakur V K, Vennerberg D, Kessler M R. Green aqueous surface modification of polypropylene for novel polymer nanocomposites[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(12):9349-9356.
- [10] Li T Y, Chen S X, Li H C, et al. Preparation of an ion-imprinted fiber for the selective removal of Cu^{2+} [J]. *Langmuir*, 2011, 27(11):6753-6758.
- [11] Zhou X Y, Wei J F, Zhang H, et al. Adsorption of phthalic acid esters (PAEs) by amphiphilic polypropylene nonwoven from aqueous solution: the study of hydrophilic and hydrophobic microdomain[J]. *J Hazard Mater*, 2014, 273:61-69.
- [12] Liu W, Yang Q, Yang Z L, et al. Adsorption of 2,4-D on magnetic graphene and mechanism study[J]. *Colloid Surface A*, 2016, 509:367-375.
- [13] Ince N H, Gultekin I, Tezcanli-Guyur G. Sonochemical destruction of nonylphenol: effects of pH and hydroxyl radical scavengers[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 172(2/3):739-743.
- [14] Zhang S J, Shao T, Karanfil T, et al. Adsorption of synthetic organic chemicals by carbon nanotubes: effects of background solution chemistry[J]. *Water Research*, 2010, 44(6):2067-2074.
- [15] Zhang Y B, Ali S F, Dervishi E, et al. Cytotoxicity effects of graphene and single-wall carbon nanotubes in neural pheochromocytoma-derived PC12 cells[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(6):3181-3186.
- [16] Maszkowska J, Wagil M, Mioduszevska K, et al. Thermodynamic studies for adsorption of ionizable pharmaceuticals onto soil[J]. *Chemosphere*, 2014, 111:568-574.

收稿日期:2017-04-22

(上接第 160 页)

- [18] Wu G, Johnston C M, Mack N H, et al. Synthesis-structure-performance correlation for polyaniline-Me-C non-precious metal cathode catalysts for oxygen reduction in fuel cells[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(30):11392-11405.
- [19] Liu D, Lei W, Chen Y, et al. Scalable production of wrinkled and few-layered graphene sheets and their use for oil and organic solvent absorption [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics Pccp*, 2015, 17(10):6913-69138.
- [20] Qiao L, Jin J, Zhang J, et al. NiCo_2S_4 @graphene as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions[J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(11):5002-5008.
- [21] Guo D, Shibuya R, Akiba C, et al. Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts [J]. *Science*, 2016, 351(6271):361-365.
- [22] Shao Y, Zhang S, Engelhard M H, et al. Nitrogen-doped graphene and its electrochemical applications[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(35):7491-7496.
- [23] Niwa H, Horiba K, Harada Y, et al. X-ray absorption analysis of nitrogen contribution to oxygen reduction reaction in carbon alloy cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 187(1):93-97.

收稿日期:2017-05-22

修稿日期:2018-06-24

(上接第 164 页)

- [14] 同帆, 霍乐乐, 董旭娟, 等. 溶胶-凝胶法制备氧化锆薄膜的工艺与表征[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2016, 21(1):174-179.
- [15] 于春晓, 韦奇, 王艳丽, 等. 疏水介孔二氧化硅膜的制备与表征[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(6):957-962.
- [16] 管昊, 贡湘君, 刘荣, 等. 不同晶型结构纳米 ZrO_2 的稳定化制备[J]. *材料研究学报*, 2014, 28(2):139-143.
- [17] 杨靖, 霍翔, 李保松, 等. 纳米 TiO_2 制备过程中乙醇含量对其性能的影响[J]. *材料导报*, 2015, 29(11):75-78, 100.
- [18] 王大志, 罗毅, 杨兰, 等. 非晶氧化锆水合物红外研究[J]. *化学物理学报*, 2000, 13(4):481-486.
- [19] 郭兴忠, 任静, 宋杰, 等. 溶胶-凝胶法随相分离法制备 Li 掺杂 ZrO_2 多孔块体[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016, 45(S1):250-253.
- [20] 刘宇尘, 陈卫平, 聂东红, 等. 铈稳定钪掺杂氧化锆的水热合成与结构表征[J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2014, 19(5):715-720.
- [21] 周新木, 赵光好, 谈宏宇, 等. 纳米氧化锆的固相合成及机理研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2006(1):50-53.
- [22] 尚用甲, 郑峰. 草酸盐共沉淀法制备 $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ 长余辉发光材料的性能研究[J]. *功能材料*, 2009, 40(1):17-19.
- [23] 宋艳玲, 周迎春, 张启俭. 溶胶-凝胶法制备纳米二氧化锆[J]. *辽宁化工*, 2004, 33(12):688-690.

收稿日期:2017-05-08

修稿日期:2018-06-13