

α -SiW₁₁Cu/PANI/ZnO 复合催化剂的制备 及光催化降解孔雀石绿研究

马荣华¹ 张婧睿¹ 刘春涛²

(1. 齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 齐齐哈尔 161006;
2. 齐齐哈尔市环境监测中心站, 齐齐哈尔 161005)

摘 要 以铜取代杂多酸盐 α -SiW₁₁Cu 为活性组分, 制备了 α -SiW₁₁Cu/聚苯胺(PANI)/ZnO 三元复合催化剂, 采用傅里叶变换红外光谱仪、紫外-可见分光光度计、X 射线衍射仪、X 射线光电子能谱仪和扫描电子显微镜表征了其结构, 并以模拟污染物孔雀石绿的光催化降解评价了 α -SiW₁₁Cu/PANI/ZnO 的光催化性能。结果表明: 在 30W 紫外灯照射下, 当孔雀石绿溶液 pH=3, 孔雀石绿初始质量浓度为 10mg/L, 复合催化剂投加量为 20mg/L, 照射时间为 200min 时, 脱色率可达 83.78%。光催化降解孔雀石绿过程符合一级动力学方程, 一级方程表观反应速率常数为 0.00917min⁻¹。

关键词 杂多酸, 催化剂, 聚苯胺, 光催化降解, 孔雀石绿

Preparation of α -SiW₁₁Cu/PANI/ZnO composite catalyst and the photocatalytic degradation of malachite green

Ma Ronghua¹ Zhang Jingrui¹ Liu Chuntao²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihaer University, Qiqihaer 161006;
2. Qiqihar Environmental Monitoring Center, Qiqihar 161005)

Abstract The ternary composite catalyst α -SiW₁₁Cu/PANI/ZnO was prepared and characterized by FT-IR, UV-Vis, XRD and SEM. The photocatalytic degradation of malachite green was selected as probe to evaluate the enhanced photocatalytic activity of as-synthesized α -SiW₁₁Cu/PANI/ZnO. Experimental results showed that the decoloration efficiency of malachite green was achieved 83.78% when 10mg/L of malachite green containing simulated solution at pH 3 was treated by 30W ultraviolet light with 20mg/L of α -SiW₁₁Cu/PANI/ZnO as catalyst. The kinetics of photodegradation of malachite green was satisfied by the pseudo-first-order equation, with a constant at 0.00917min⁻¹.

Key words polyoxometalates, composite catalyst, polyaniline, photocatalytic degradation, malachite green

染料是工业废水的主要污染源之一。光催化是一种高效环保的污染物处理技术, 有机污染物通过光催化降解最终矿化为无害的 CO₂、H₂O 和其他无机盐^[1-3]。近年来, 杂多酸光催化降解染料废水技术成为研究热点^[4-6]。杂多酸催化活性高、反应条件温和、不腐蚀设备、不污染环境, 是环境友好的绿色催化剂。但杂多酸比表面积小易溶于水, 导致在反应中回收困难。研究发现将杂多酸与聚苯胺(PANI)、金属氧化物等复合不仅能扩大光吸收范围, 提高杂多酸的光催化性能, 而且催化剂可回收利用^[7-8]。在前期研究中, 课题组发现三元复合催化剂显示出明显的可见光催化活性^[9], 而杂多酸种类繁多, 其酸

性、氧化还原性可以通过改变组成元素来调变。因此, 本研究以铜取代杂多酸盐 α -SiW₁₁Cu 为活性组分, 与 ZnO 和 PANI 复合, 合成三元复合催化剂 α -SiW₁₁Cu/PANI/ZnO, 研究其对模拟染料废水孔雀石绿溶液的降解效果, 以期 α -SiW₁₁Cu、PANI 和 ZnO 的协同作用能提高染料废水的降解率, 同时易于回收和重复利用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅酸钠、氯化钾、硅酸钠、浓盐酸, 均为分析纯, 天津市博迪化工有限公司; 硝酸锌、无水乙醇、硝酸

铜,均为分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;过硫酸铵(分析纯),中国远航试剂厂;孔雀石绿(分析纯),中国远航试剂厂;苯胺为二次蒸馏。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Spectuum-One 型)美国 PE 公司;X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 Focus 型),德国 Bruker-Axs 公司;X 射线光电子能谱仪(XPS, ESCALB 250Xi 型),美国 Thermo 公司;场发射扫描电子显微镜(SEM, S-4300 型),日本日立公司;双光束紫外-可见分光光度计(UV-Vis, TU-1901 型),北京普析通用仪器有限责任公司;PH-10 型酸度计,上海大普仪器有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 催化剂的制备

按参考文献[10]合成 $\alpha\text{-K}_6[\text{SiW}_{11}\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})\text{O}_{39}] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (简记为 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu}$),按参考文献[11]合成 ZnO ,按参考文献[12]合成 PANI/ZnO 。

1.2.2 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$ 的制备

在 20mL 蒸馏水中加入 0.2g PANI/ZnO ,超声溶解,在磁力搅拌下依次加入 3.9g $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu}$ 、15mL 乙醇和 15mL 蒸馏水,调节 $\text{pH} = 3 \sim 4$,于 60°C 反应 12h。冷却至室温,抽滤,于 60°C 真空干燥 2h,所得产物为 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$ 。

1.2.3 光催化实验

取一定浓度孔雀石绿溶液,加入 20mg/L 复合催化剂,调节 pH 后放置在遮光处磁力搅拌 40min,使催化剂对染料溶液达到吸附-脱附平衡,取一定量样品离心后取上层清液用紫外-可见分光光度计在最大波长 617nm 处测定样品吸光度,然后用 30W (波长 254nm) 紫外灯照射,每隔 10min 取样,用紫外-可见分光光度计测定样品吸光度,根据公式(1)计算溶液降解率。

$$DC = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,DC 为溶液降解率,%; A_0 为光照前溶液的吸光度; A 为光照后溶液的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 复合催化剂的表征

2.1.1 FT-IR 分析

图 1 为复合催化剂 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$ 的 FT-IR 谱图。由图可知:复合催化剂在 961.26, 901.79, 801.34, 693.52 cm^{-1} 处出现的 4 个特征吸收峰,分别对应于 $\text{Si}-\text{O}_a$ 、 $\text{W}=\text{O}_d$ 、 $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$ 和 $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ 的反对称伸缩振动吸收,是 Keggin 结构

杂多酸的特征吸收峰^[10];501 cm^{-1} 处为 $\text{Zn}-\text{O}$ 的特征吸收峰;1577.8 cm^{-1} 、1501.96 cm^{-1} 、1304.14 cm^{-1} 、1238.69 cm^{-1} 和 1153.69 cm^{-1} 处出现的振动吸收峰分别为 PANI 醌环的 $\text{C}=\text{C}$ 振动吸收峰,苯环的 $\text{C}=\text{C}$ 振动吸收峰,醌环的 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动吸收峰,苯环的 $\text{C}-\text{N}$ 振动峰和醌环的振动峰^[13];在 3429.8 cm^{-1} 处出现的宽大吸收峰是 $-\text{OH}$ 的振动峰。上述分析表明复合催化剂由 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu}$ 、PANI 和 ZnO 复合而成。

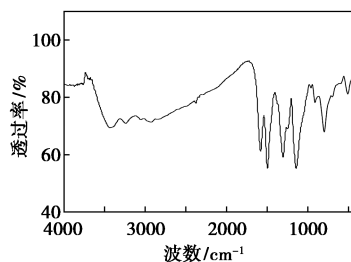


图 1 复合催化剂 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$ 的 FT-IR 谱图

2.1.2 UV-Vis 分析

图 2 为 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$ 和 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu}$ 的 UV-Vis 谱图。由图可见, $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu}$ 在 194nm 和 262nm 附近有 2 个吸收峰,分别由 $\text{O}_d \rightarrow \text{W}$ 和 $\text{O}_b/\text{O}_c \rightarrow \text{W}$ 的荷移跃迁产生,是 Keggin 结构杂多酸阴离子的特征吸收峰^[10]。复合催化剂 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$ 中杂多酸的吸收峰发生红移,光吸收范围延伸到可见光区,光的响应范围扩大。

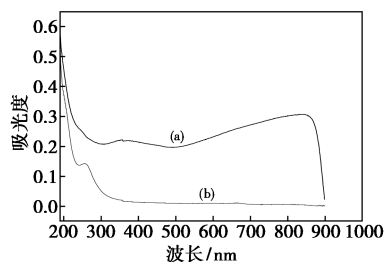


图 2 催化剂的 UV-Vis 谱图

[(a) $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$; (b) $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu}$]

2.1.3 XRD 分析

图 3 为 ZnO 、 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$ 和 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu}$ 的 XRD 谱图。由图可知,复合催化剂 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$ 在衍射角 $2\theta = 26.3^\circ$, 37.8° , 48.3° , 54.1° 处出现明显的 ZnO 衍射峰,在 2θ 为 $8 \sim 10^\circ$, $15 \sim 25^\circ$, $25 \sim 30^\circ$, $31 \sim 38^\circ$ 的 4 个区间出现了 Keggin 结构杂多酸盐 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu}$ 的衍射峰,这些衍射峰清晰、尖锐,基本没有杂峰,晶相结晶度比较高。与 ZnO 的衍射峰相比, $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$ 衍射强度有所减弱,说明晶粒缩小,表明 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/}$

ZnO 是一种晶态复合材料。

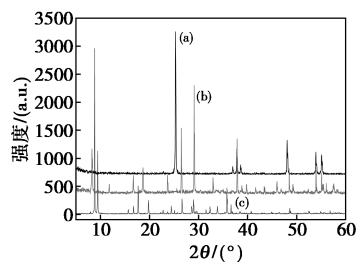


图3 ZnO(a)、 α -SiW₁₁Cu/PANI/ZnO(b)和 α -SiW₁₁Cu(c)的XRD谱图

2.1.4 XPS 分析

图4为复合催化剂 α -SiW₁₁Cu/PANI/ZnO 的XPS谱图。由图可知:复合催化剂中含有来自杂多酸 α -SiW₁₁Cu 的 O、Si、W、Cu 元素,来自 PANI 的 N 和 C 元素以及来自载体 ZnO 的 Zn 和 O 元素。XPS 分析证明复合催化剂由 α -SiW₁₁Cu、PANI 和 ZnO 复合而成。

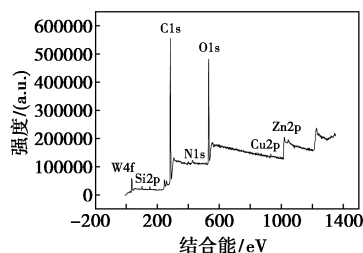


图4 复合催化剂 α -SiW₁₁Cu/PANI/ZnO 的XPS谱图

2.1.5 SEM 分析

图5为复合催化剂 α -SiW₁₁Cu/PANI/ZnO 的SEM图。从图可以看出:催化剂呈片状堆积,表面较为光滑,有明显的孔隙。这种多孔结构能为吸附质提供较多的吸附位点,有利于吸附被降解的染料分子,从而提高染料的降解速率。

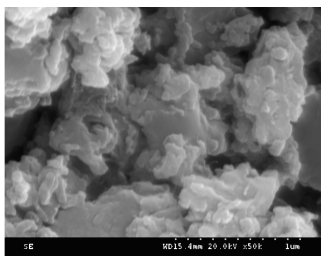


图5 复合催化剂 α -SiW₁₁Cu/PANI/ZnO 的SEM图

2.2 光催化降解孔雀石绿研究

2.2.1 溶液 pH 对孔雀石绿脱色率的影响

在孔雀石绿溶液初始质量浓度为 10mg/L、复合催化剂用量 20mg/L、紫外光照射条件下,考察溶液 pH 对孔雀石绿脱色率的影响[见图6(a)]。从图

6(a)可知:当 pH=3 时脱色率最大,达到 79.22%。根据动力学方程 $\ln(C_0/C_t) = -kKt = k_{app}t$ (C_0 为溶液初始质量浓度, mol/L; C_t 为光照后溶液的质量浓度, mol/L; t 为光照时间, min; k 为反应速率常数, mg/(L·min); K 为反应物的吸收系数, L/mg; k_{app} 为表观反应速率常数, min⁻¹) 得出 $\ln(C_0/C_t)$ 与反应时间 t 具有很好的线性关系[见图6(b)],说明光催化降解孔雀石绿过程符合一级反应动力学。pH 为 1, 3, 5, 7, 9, 11 时, 光催化降解孔雀石绿的表现反应速率常数分别为 0.00587min⁻¹、0.00834min⁻¹、0.00549min⁻¹、0.00598min⁻¹、0.00575min⁻¹、0.00636min⁻¹。由此可见,当 pH=3 时,表观反应速率常数最大,线性方程为 $\ln(C_0/C_t) = 0.0892 + 0.00834t$, 拟合常数 R 为 0.9835。

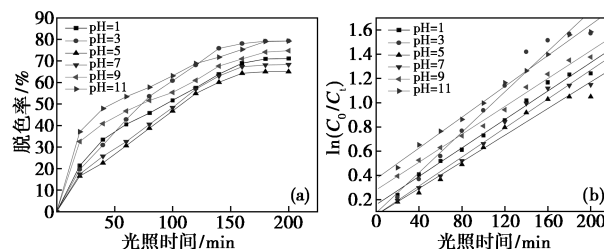


图6 溶液 pH 对孔雀石绿脱色率的影响(a)及 $\ln(C_0/C_t) - t$ 关系曲线图(b)

2.2.2 孔雀石绿溶液初始质量浓度对脱色率的影响

在孔雀石绿溶液 pH=3、复合催化剂用量为 20mg/L、用 30W 紫外灯照射 200min 条件下,考察孔雀石绿溶液初始质量浓度对脱色率的影响[见图7(a)]。由图7(a)可知,当孔雀石绿溶液初始质量浓度为 10mg/L 时,脱色率最大为 83.18%。因为孔雀石绿溶液初始质量浓度太高会影响紫外光在溶液中的传播,使光子的透过率降低,到达催化剂表面的光子更少,光降解效果差。根据图7(b)可知,孔雀石绿溶液初始质量浓度对脱色率的影响符合一级动力学方程,孔雀石绿溶液初始质量浓度为

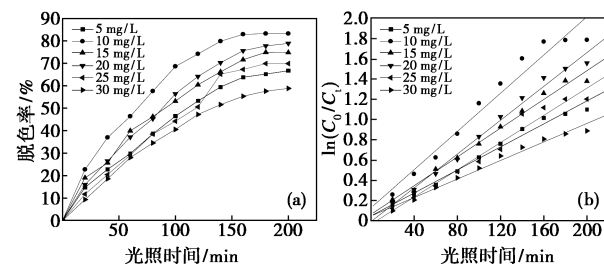


图7 孔雀石绿初始质量浓度对脱色率的影响(a)及 $\ln(C_0/C_t) - t$ 关系曲线图(b)

5mg/L、10mg/L、15mg/L、20mg/L、25mg/L、30mg/L 时,光催化降解孔雀石绿的表观反应速率常数分别为 0.00567min^{-1} 、 0.0942min^{-1} 、 0.00709min^{-1} 、 0.0834min^{-1} 、 0.00671min^{-1} 、 0.00457min^{-1} 。由此可见,孔雀石绿溶液初始质量浓度为 10mg/L 时,表观反应速率常数最大,线性方程为 $\ln(C_0/C_t) = 0.12706 + 0.00942t$ 。

2.2.3 复合催化剂用量对脱色率的影响

在孔雀石绿溶液初始质量浓度为 10mg/L,溶液 pH=3,30W 紫外灯照射 200min 条件下,考察复合催化剂 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$ 用量对脱色率的影响[见图 8(a)]。由图 8(a)可知,当复合催化剂用量为 20mg/L 时,光降解效果最好,达到 85.73%。如果继续增加复合催化剂的用量,会因催化剂过多而使光屏蔽造成光散射,影响光的吸收,导致染料光降解率降低。根据图 8(b)可知, $\ln(C_0/C_t)$ 与反应时间 t 有较好的线性关系,说明光催化降解孔雀石绿过程符合一级反应动力学方程。复合催化剂用量为 10mg/L、20mg/L、30mg/L、40mg/L、50mg/L、60mg/L 时,表观反应速率常数分别为 0.00798min^{-1} 、 0.0995min^{-1} 、 0.00824min^{-1} 、 0.0761min^{-1} 、 0.00673min^{-1} 、 0.0023min^{-1} 。由此可见,当复合催化剂用量为 20mg/L 时,表观反应速率常数最大,反应最快。

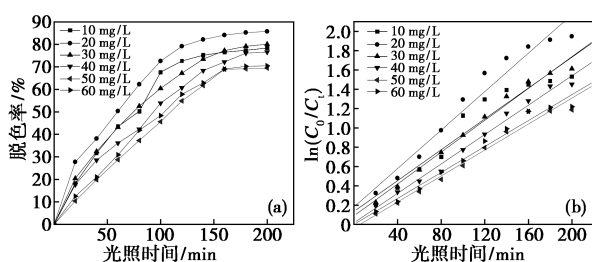


图 8 复合催化剂 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$ 用量对脱色率的影响(a)及 $\ln(C_0/C_t)-t$ 关系曲线图(b)

2.2.4 紫外光和日光降解效果对比

在孔雀石绿溶液初始质量浓度为 10mg/L、pH=3、复合催化剂用量为 20mg/L 条件下,考察不同光源对孔雀石绿脱色率的影响[见图 9(a)]。由图 9(a)可知,日光和紫外光的脱色率分别为 79.50%和 83.74%,且日光和紫外光的降解过程都符合一级动力学方程,紫外光降解的线性方程为 $\ln(C_0/C_t) = 0.1853 + 0.00929t$,表观反应速率常数为 0.0929min^{-1} ,拟合常数 R 为 0.9768。日光降解的线性方程为 $\ln(C_0/C_t) = 0.09402 + 0.00801t$,表观反应速率常数为 0.00801min^{-1} ,拟合常数 R 为

0.9941。由此可见,紫外光降解反应速率常数大,降解更快,但阳光来源广泛,安全绿色,是光催化降解的最佳光源。

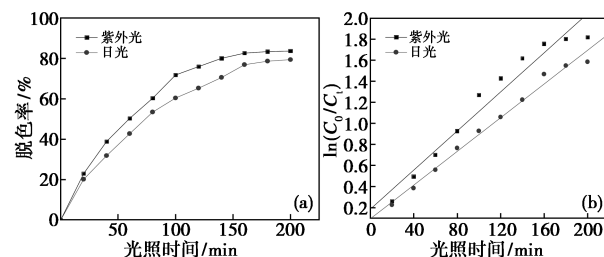


图 9 不同光源对孔雀石绿脱色率的影响(a)及 $\ln(C_0/C_t)-t$ 关系曲线图(b)

2.2.5 催化剂活性对比

在孔雀石绿溶液初始质量浓度 10mg/L、pH=3,复合催化剂 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$ 用量为 20mg/L 条件下,考察不同催化剂对脱色率的影响[见图 10(a)]。由图 10(a)可知:直接光降解脱色率仅为 31.08%,加入复合催化剂后脱色率明显增大,三元复合催化剂 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$ 催化降解效果最好,脱色率为 83.78%,明显高于一元和二元复合催化剂 $\alpha\text{-SiW}_{11}$ 、 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu}$ 和 PANI/ZnO 的降解效果,而且 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$ 不溶于水,反应后易分离回收和重复使用。由图 10(b)可知,复合催化剂降解孔雀石绿过程符合准一级动力学方程, $\alpha\text{-SiW}_{11}$ 、 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu}$ 、 PANI/ZnO 和 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$ 的表观反应速率常数分别为 0.00667min^{-1} 、 0.00678min^{-1} 、 0.00357min^{-1} 和 0.00917min^{-1} ,直接光降解时表观反应速率常数为 0.00161min^{-1} 。由此可见, $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$ 催化降解效果最好,反应速率最快,线性方程为 $\ln(C_0/C_t) = 0.1851 + 0.00917t$,拟合常数 R 为 0.9831。

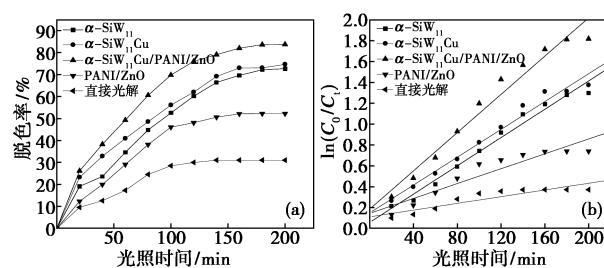


图 10 不同催化剂对孔雀石绿脱色率的影响(a)及 $\ln(C_0/C_t)-t$ 关系曲线图(b)

3 结论

(1)制备的三元复合催化剂 $\alpha\text{-SiW}_{11}\text{Cu/PANI/ZnO}$ 在紫外光和日光下对孔雀石绿均有良好光催

化降解性能。

(2) 在 α -SiW₁₁Cu/PANI/ZnO 用量为 20mg/L、孔雀石绿溶液初始质量浓度为 10mg/L、pH = 3、30W 紫外灯照射 200min 条件下,孔雀石绿脱色率最高,达到 83.78%。

(3) 复合催化剂 α -SiW₁₁Cu/PANI/ZnO 催化降解孔雀石绿的过程符合一级动力学方程,线性方程为 $\ln(C_0/C_t) = 0.1851 + 0.00917t$,表观反应速率常数为 0.00917min^{-1} ,约为直接光降解表观反应速率常数(0.00161min^{-1})的 5.7 倍。

参考文献

- [1] Qiu B C, Zhou Y, Ma Y F, et al. Facile synthesis of the Ti³⁺-self-doped TiO₂-graphene nanosheet composites with enhanced photocatalysis[J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 8591-8596.
- [2] 张宏忠, 王利, 王明花, 等. TiO₂/SiO₂/rGO 复合材料的制备及光催化性能探讨研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(8): 56-58.
- [3] Xin B, Jing L, Ren Z, et al. Effects of simultaneously doped and deposited Ag on the photocatalytic activity and surface states of TiO₂[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(7): 2805-2809.
- [4] 石淑云, 任百祥. 新型杂多酸盐光催化降解亚甲基蓝染料废水

[J]. 应用化学, 2016, 33(5): 577-582.

- [5] 魏红, 李克斌, 赵峰, 等. 磷酸光催化降解直接大红 4BE 溶液的研究[J]. 中国环境科学, 2011, 31(8): 921-926.
- [6] 华英杰, 徐孝南, 邹晓梅, 等. PW₁₁O₃₉Co(II)(H₂O)⁵⁻ 的均相及异相体系可见光催化性能研究[J]. 无机化学学报, 2014, 30(8): 1895-1903.
- [7] 邹晓梅, 陈艳, 朱兴旺, 等. Keggin 型铬取代的磷钨杂多阴离子/二氧化钛纳米膜光催化剂的制备及可见光催化性能[J]. 应用化学, 2016, 33(3): 321-329.
- [8] 马荣华, 程惠, 邸继鹏, 等. β_2 -SiW₁₁Cr/PANI 光催化剂制备、表征及光催化性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(6): 214-2168.
- [9] 马荣华, 苏宁, 高垒. β_2 -SiW₁₁/PANI/SnO₂ 三元复合催化剂的制备及光催化性能[J]. 化工新型材料, 2015, 43(3): 35-37.
- [10] 马荣华, 刘春涛. 杂多配合物异构体[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2001: 21-24.
- [11] 才红, 陈艳, 谢绍坚. 纳米氧化锌的制备和表面改性[J]. 无机盐工业, 2010, 42(6): 24-26.
- [12] 吴镇玉, 李奉杰, 李村, 等. ZnO-聚苯胺纳米复合材料的制备及光催化性质[J]. 无机化学学报, 2013, 29(10): 2091-2098.
- [13] Ma Ronghua. Synthesis and properties of polyaniline doped with iron-substituted silicotungstate isomers with Keggin structure[J]. Journal of Coordination Chemistry, 2008, 61(7): 1056-1065.

收稿日期: 2017-09-16

修稿日期: 2018-10-23

(上接第 196 页)

3 结论

以 PVA、CS、SA 为原料制备 PVA/CS/SA 复合水凝胶。研究发现,交联剂的用量、成胶温度、PVA/CS/SA 的质量比、交联时间都对复合凝胶的性质有非常显著的影响。实验结果表明:当温度为 20℃时,SA 质量为 0.1g, PVA/CS/SA 的质量比例为 8:4:1, 甲醛用量为 1.1mL, 是制备复合水凝胶的最佳条件。

参考文献

- [1] Cai D, Zeng C, Quan D, et al. Biodegradable chitosan scaffolds containing microspheres as carriers for controlled transforming growth factor-beta1 delivery for cartilage tissue engineering[J]. Chinese Medical Journal, 2007, 120(3): 197-203.
- [2] Shan W, Minyan Z. In situ synthesis of chitosan-capped CuS nanoparticles film as a friendly fluorescence sensor for phenolic[J]. Materials Technology, 2017, 32(3): 186-190.
- [3] 张秀荷, 张振方, 童昕. 壳聚糖/聚乙烯醇复合水凝胶的溶胀与

力学性能[J]. 沈阳理工大学学报, 2007, 26(3): 77-81.

- [4] Shan W, Yihong G. Fabrication of chitosan/silver nanocomposite films and their fluorescence sensing of aluminum ions[J]. Materials Technology, 2017, 32: 569-573.
- [5] Hauselmann H, Fernandes R, Mok S, et al. Phenotypic stability of bovine articular chondrocytes after long-term culture in alginate beads[J]. Plastic and Reconstructive Surgery, 1991, 88(1): 753-758.
- [6] Cai D, Zeng C, Quan D, et al. Biodegradable chitosan scaffolds containing microspheres as carriers for controlled transforming growth factor-beta1 delivery for cartilage tissue engineering[J]. Chinese Medical Journal, 2007, 120(3): 197-203.
- [7] Bobacz K, Erlacher F, et al. Cartilage-derived morphogenetic protein-1 and protein-2 are endogenously expressed in healthy and osteoarthritic human articular chondrocytes and stimulate matrix synthesis[J]. Osteoarthritis and Cartilage, 2002, 10(5): 394-401.
- [8] Chen J, Lin Y. Decolorization of azo dye by immobilized pseudomonas luteola entrapped in alginate-silicate sol-gel beads[J]. Process Biochemistry, 2007, 42: 4933-4942.

收稿日期: 2017-08-03

修稿日期: 2017-10-12