

海藻酸钠固定化 Bi_2WO_6 的制备及光催化降解土壤中染料罗丹明 B 研究

勾泽华, 梁严文, 金 帅, 王呈玉*

(吉林农业大学资源与环境学院, 长春 130118)

摘 要: 采用一步溶剂热法制备出钨酸铋(Bi_2WO_6), 并用海藻酸钠(SA)固定化制成凝胶微球。通过模拟污染土壤的染料罗丹明 B(RhB), 以太阳光作为能源, 通过正交试验, 研究海藻酸钠浓度、交联剂浓度、催化剂用量和交联时间对 Bi_2WO_6 光催化性能的影响, 采用 XRD、SEM、EDS、FT-IR、TG 来表征海藻酸钠固定化 Bi_2WO_6 光催化剂的结构、形貌、官能团和热稳定性, 并测定了其对 RhB 溶液的光催化性能。结果表明, Bi_2WO_6 固定化颗粒制备的最佳条件为: 海藻酸钠浓度 1.5%, 交联剂浓度 1%, 交联时间 2 h, Bi_2WO_6 0.6 g。在可见光照时间 90 min 条件下, RhB 的降解率可达到 96.81%, 且在 4 次重复试验中仍保持高度活性。此种固定化光催化剂有效地解决了粉体材料难回收、二次污染等问题。

关键词: 钨酸铋(Bi_2WO_6); 海藻酸钠; 固定化; 光催化剂; 污染土壤

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

文章编号: 2096-5877(2023)04-0139-06

Preparation of Bi_2WO_6 Immobilized by Sodium Alginate and Photocatalytic Degradation of Rhodamine B in Soil

GOU Zehua, LIANG Yanwen, JIN Shuai, WANG Chengyu*

(College of Resources and Environment, Jilin Agricultural University, Changchun 130118, China)

Abstract: Bismuth tungstate (Bi_2WO_6) was prepared by one-step solvothermal method and was then immobilized on sodium alginate (SA) to prepare gel microspheres. By simulating the dye Rhodamine B (RhB) that contaminates soil, the effects of the concentration of SA, the concentration of cross-linking agent, the amount of applied catalyst and the time of cross-linking on the photocatalytic performance of the Bi_2WO_6 were studied. In the concrete process of study, the techniques of XRD, SEM, EDS, FT-IR and TG were utilized to characterize the structure, morphology, functional groups and thermal stability of Bi_2WO_6 photocatalyst immobilized by SA, and its photocatalytic performance to rhodamine B (RhB) solution was hereby determined. According to the concrete results of orthogonal test, the finest conditions for the preparation of Bi_2WO_6 immobilized particles can be described as follows: the concentration of SA is 1.5%, the concentration of crosslinking agent is 1%, the crosslinking time is 2 hours, and the amount of Bi_2WO_6 is 0.6 g. The degradation rate of RhB can be reached to 96.81% under the condition of visible light for a duration of 90 min, while its activity remains still high after 4 repeated tests. Such kind of catalyst effectively deals with the issues concerning hard recovery and secondary pollution of powder materials.

Key words: Bi_2WO_6 ; Alginate; Immobilization; Photocataly; Contaminated soil

土壤是最重要的自然资源,不仅可以维持生态系统的稳定,还是农业发展以及人类健康的重要保障^[1]。然而近年来随着染料生产、纺织和印染等乡镇工业的迅速发展,有机染料作为一类重要的化学污染物,在我国东部沿海地区已经对土

壤产生了严重的污染^[2-3]。以往大部分工作集中于对污水中有机染料的脱色处理进行研究,而对土壤中有机染料环境化学行为的研究至今仍未给予重视。其中罗丹明 B(RhB)这种有机染料在土壤中最为常见,它是一种人工合成的阳离子型碱性染料,具有可生化性差、色度高、有毒等特点^[4]。土壤中存在的 RhB 不仅破坏了植被的自然生长,而且容易造成地下水和地表水水质的恶化,一些有机污染物可由表层土壤向下淋溶进入亚表层土壤进而对地下水构成污染。更重要的是

收稿日期: 2020-07-07

基金项目: 吉林省科技发展规划项目(20140204043NY); 国家自然科学基金项目(31301850)

作者简介: 勾泽华(1994-),男,在读硕士,从事水处理技术研究。

通讯作者: 王呈玉,女,博士,副教授, E-mail: 1760312812@qq.com

RhB能够通过直接摄入、皮肤接触及吸入土壤尘等方式侵入人体,并在人体内富集,给人体健康造成严重的危害^[5]。因此需要探寻有效的处理染料RhB的降解方法及处理工艺。

光催化技术因具有反应条件温和、耗能少、可减少二次污染等优点被学术界看好^[6-7]。该技术可在常温、常压条件下,将被污染土壤置于适合与光源充分接触的特殊仪器中处理,从而使其中的挥发性有机物分解成 CO_2 、 H_2O 和无机物质,反应过程快速高效,易于操作,价格相对不高且无二次污染问题,因此具有巨大的潜在应用价值。传统光催化剂 TiO_2 只能响应太阳光中约占3%的紫外光,对太阳能的利用率很低^[8-9],作为新型的半导体光催化剂 Bi_2WO_6 具有比 TiO_2 更窄的光学带隙^[10],故而可更好地满足太阳能应用要求^[11-12]。另外在制备纳米光催化材料中,必须考虑催化剂的回收问题。纳米光催化材料直接应用在固相体系中小颗粒的分离是一个复杂的工作^[13]。在具体操作过程中,颗粒容易团聚,导致其光催化活性受到影响,这对催化技术发展也产生了负面影响^[14]。因此,在光催化环境规模化应用中将光催化材料固定化是一个亟待解决的问题。

本研究通过一步溶剂热法^[15]制备钨酸铋(Bi_2WO_6),以海藻酸钠为固定化材料,经过钙离子交联,制备可回收、可重复使用、无毒环保的海藻酸钠/ Bi_2WO_6 核壳结构光催化剂。通过光催化降解染料RhB探究样品的光催化性能,为未来的流化床操作实验提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 试验用土

试验所用土样取自长春市净月潭下游河流土壤,经检测受到RhB污染,浓度在2.5~10 mg/kg。去除掉土壤中的植物杂质和大颗粒砾石自然风干后用1 mm尼龙筛过筛,用自封袋封存备用。

1.2 Bi_2WO_6 的制备

将4.00 mmol的油酸钠溶解在35.00 mL乙二醇溶液中,加入4.00 mmol的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,搅拌一段时间后溶解,制备成溶液A;将4.00 mmol的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶解在20.00 mL乙二醇溶液中,制备成溶液B。以上步骤完成后,将溶液B缓慢倒入溶液A中,磁力搅拌2 h,再将混合溶液转入100 mL的水热反应釜中,180 °C条件下恒温加热20 h后,冷却至室温,采用无水乙醇和去离子水反复清洗3~4次,60 °C条件下烘干12 h,研磨,最后

获得褐色粉末状 Bi_2WO_6 ^[15]。

1.3 固定化 Bi_2WO_6 光催化剂的制备

以海藻酸钠作固定剂、 CaCl_2 为交联剂制备固定化 Bi_2WO_6 光催化剂^[16]。以海藻酸钠浓度、交联剂浓度和交联时间为变量进行正交试验,以确定最佳固定化 Bi_2WO_6 光催化剂制备条件。具体操作如下:将一定量海藻酸钠加入100 mL蒸馏水中,加热搅拌至透明溶胶。待溶液冷却至室温,加入 Bi_2WO_6 光催化剂,搅拌均匀呈糊胶状,用10 mL注射器将其滴入1.0 % CaCl_2 中,交联2 h,最后于4 °C条件下储存备用。

1.4 光催化剂的表征分析

分别采用X射线衍射仪(日本岛津,XD-3型)、扫描电子显微镜(日本,JSM-6700F型)、傅里叶转换红外光谱仪(岛津,FTIR-8400S)和热重差热综合分析仪(法国,TG-LAQBSYS EVO)对光催化剂样品的化学相态、组成、结晶度及晶面生长特征、形貌和颗粒分布状况、光催化剂的官能团以及热性能进行分析。

1.5 光催化剂催化活性

取5 g污染土壤放入100 mL的烧杯中,加入一定量的固定化光催化剂和蒸馏水,首先在无光条件下磁力搅拌0.5 h作为吸附试验部分,每15 min取样一次,每次取样量为3.00 mL,放置于暗处。然后开启可见光光源(300 W 氙灯,模拟太阳光滤光片)进行光催化试验,在磁力搅拌光照条件下分别在0、15、30、45、60、75、90 min后取上清液3.00 mL,最后将所有抽取的溶液离心后用紫外可见分光光度计检测,用得到的吸光度值来评价制备所得样品的吸附性和可见光催化活性。

2 结果与分析

2.1 制备条件的优化

按照以上方法制备固定化光催化剂,同时降解RhB,用紫外可见分光光度计测定RhB吸光度,确定出相应的正交试验表(表1)。表1中R代表极差,极差越大说明该因素对 Bi_2WO_6 固定化颗粒制备的影响越大。由表1可以看出,影响因素的大小顺序为: Bi_2WO_6 的量>交联剂浓度>SA浓度>交联时间。光催化剂的量影响着降解的效果,过高或过低都会影响降解效果。固定化颗粒的制备需要选择合适的条件, Bi_2WO_6 固定化颗粒制备的最佳条件为:SA浓度1.5%,交联剂浓度1%,交联时间2 h, Bi_2WO_6 0.6 g。因此,接下来的表征和光催化性能试验中的样品都采用最佳条件的 Bi_2WO_6 。

表 1 SA/Bi₂WO₆正交试验设计表

试验号	SA 浓度 (%)	交联剂浓度 (%)	交联时间 (h)	Bi ₂ WO ₆ (g)	降解率 (%)
1	0.5	1	1	0.4	80.06
2	0.5	2	2	0.6	92.64
3	0.5	3	3	0.8	77.65
4	1	1	2	0.8	86.92
5	1	2	3	0.4	74.35
6	1	3	1	0.6	85.45
7	1.5	1	3	0.6	94.85
8	1.5	2	1	0.8	86.23
9	1.5	3	2	0.4	73.74
K ₁	83.45	87.28	83.91	76.05	
K ₂	82.24	84.41	84.43	90.98	
K ₃	84.94	78.94	82.28	83.60	
R	2.7	8.34	2.15	14.93	
最佳条件	1.50%	1%	2 h	0.6 g	96.81%

固定化颗粒。

2.2 XRD 表征分析

图 1 为 SA、Bi₂WO₆ 和 SA/Bi₂WO₆ 的 XRD 图。分析该图可知,加入油酸钠的 Bi₂WO₆ 衍射峰对应斜方晶系 Bi₂WO₆ (a=5.457Å, b=16.435Å, c=5.438Å, JCPDS No.39-0256) PDF 标准卡^[17],且晶型完整,无其他杂峰出现,制备的 Bi₂WO₆ 纯度较高,结晶性好。而 SA 的 XRD 中只有一些无定型峰。若该物质与 Bi₂WO₆ 结合,对应的 XRD 光谱中有 Bi₂WO₆ 的衍射峰出现,这表明 Bi₂WO₆ 的加入影响了 SA 的形貌和结构。SA/Bi₂WO₆ 衍射峰的形状和位置均未发生变化,可以看出无论是粉末形态还是分散于小球中,Bi₂WO₆ 的晶型没有改变。

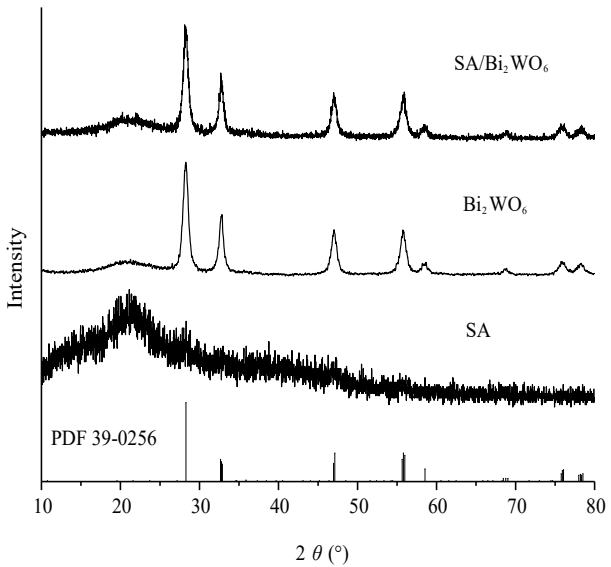
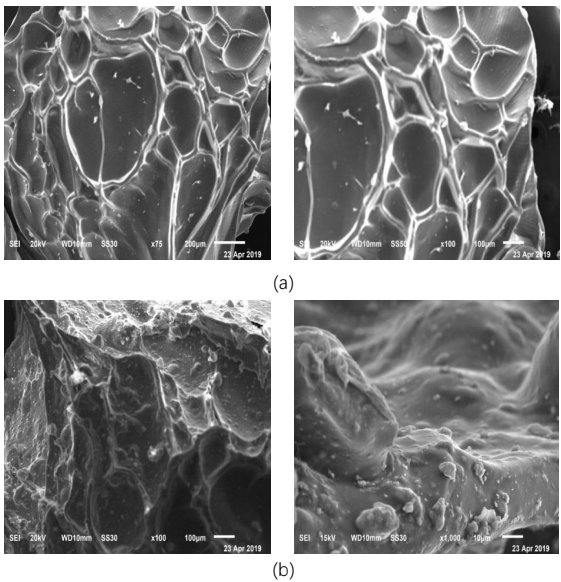


图 1 SA、Bi₂WO₆ 和 SA/Bi₂WO₆ 的 XRD 图

2.3 SEM 分析

图 2(a) 为空白颗粒的 SEM 图谱,图 2(b) 为 SA/Bi₂WO₆ 的图谱,由固定化 Bi₂WO₆ 与空白颗粒相比形成了粗糙的表面,SA/Bi₂WO₆ 颗粒中存在大量的褶皱结构,进而导致其表面积有所增长,这也为后续对颗粒吸附及降解染料的处理提供一定的支持,从而提高固定化光催化剂的光催化效率。另外随着焦距的增大,可以清晰地看到微球状光催化剂附着在 SA 上,具有良好的分散性,这说明其成功固定在海藻酸钠上。

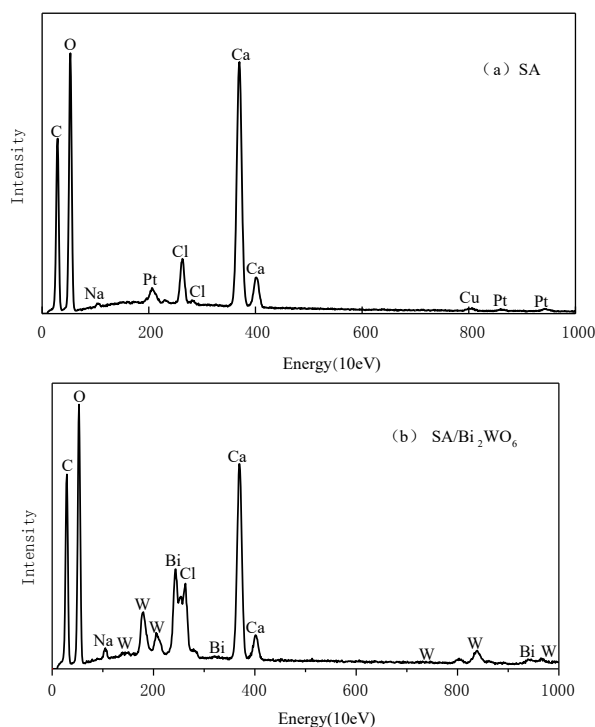


注:(a):SA;(b):SA/Bi₂WO₆

图 2 固定化光催化剂的 SEM 图谱

2.4 固定化光催化剂的元素组成分析

图 3 为所制备的 SA 和 SA/Bi₂WO₆ 的 EDS 能谱图。海藻酸钠的主要元素组成为 Na、C、O、Ca、Cl



注:(a):SA;(b):SA/Bi₂WO₆。

图3 固定化光催化剂的EDS能谱图

等(Cu为测试制样过程中喷在样品表面的金属)。而固定后海藻酸钠表面的EDS能谱中明显出现了Bi元素和W元素,且该4种元素物质的量之比与Bi₂WO₆的化学计量数接近,因此表明海藻酸钠成功地固定化在催化剂Bi₂WO₆上。

2.5 红外表征分析

在400~1 100 cm⁻¹时刻为Bi₂WO₆金属氧化物的伸缩振动峰^[18],通过分析图4可以看到在569、727 cm⁻¹的吸收峰表明Bi₂WO₆的存在,在2 852 cm⁻¹处峰值代表-CH₂基团伸缩振动峰,它是来自反应体系中的乙二醇和油酸钠。而海藻酸钠中峰值1 621 cm⁻¹和1 419 cm⁻¹与O-C-O键的对称伸缩和非对称伸缩相对应,这说明其中包含羧酸根。峰值3 440

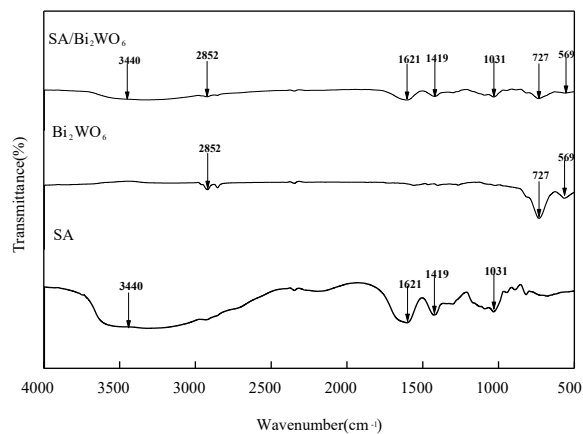


图4 SA和SA/Bi₂WO₆的TG曲线

cm⁻¹处来源于-OH的伸缩振动峰,由于Bi₂WO₆表明含有羟基,可与SA的羟基形成氢键,使SA/Bi₂WO₆的羟基伸缩振动峰变宽,说明加入的Bi₂WO₆与SA相互作用。

2.6 TG 表征分析

SA和SA/Bi₂WO₆的TG表征见图5。海藻酸钠的热解过程主要包括两部分:第一部分集中在225~300℃,主要是在羧基中的CO₂作用下出现的;第二部分集中在650~800℃,主要是在聚合物的解聚作用下实现的。在低于150℃时,质量保持率维持在高水平。之所以出现这种情况,通常是由内部结合水的丧失和部分糖苷键断裂导致的,在Bi₂WO₆的作用下使得羟基含量大大提高,进而导致SA吸附的结合水规模扩大,因此在保持温度相同的条件下,SA/Bi₂WO₆比纯SA的失重增加。在150~800℃这一阶段受到糖苷键持续断裂的影响,这一过程会出现中间产物。实际上,这同样是SA/Bi₂WO₆热裂解的过程。与SA/Bi₂WO₆相比,SA的质量保持率相对偏低,说明SA/Bi₂WO₆的热稳定性要高于SA,热性能也有所提升。

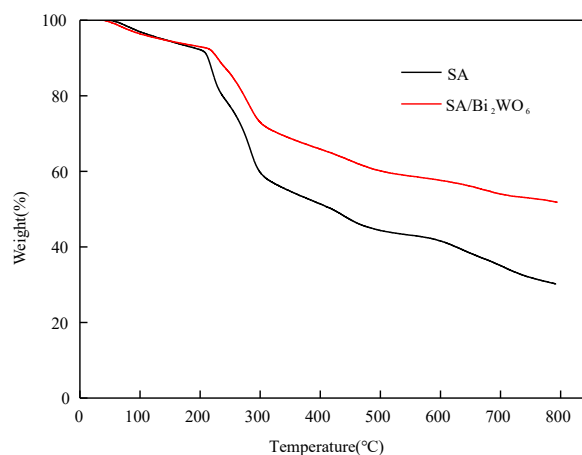


图5 SA、Bi₂WO₆和SA/Bi₂WO₆的FT-IR光谱图

2.7 可见光催化活性分析

图6(a)为SA和SA/Bi₂WO₆在可见光降解RhB的光催化活性对比图,图6(b)为SA/Bi₂WO₆光催化降解RhB溶液的紫外-可见光谱。首先考察吸附能力,图6(a)中在30 min的避光搅拌条件下RhB浓度越低,说明其被吸附去除率越高。其中纯Bi₂WO₆的吸附效果最好,这是由于加入的Bi₂WO₆是粉末状,有着更大的比表面积,可与RhB充分接触。由图6可见,纯SA对RhB的吸附效果达到12.64%,而SA/Bi₂WO₆比纯SA的吸附性略有提高,达到19.09%。其次在可见光照射下SA/Bi₂WO₆催化剂对降解RhB表现出良好的光催化活

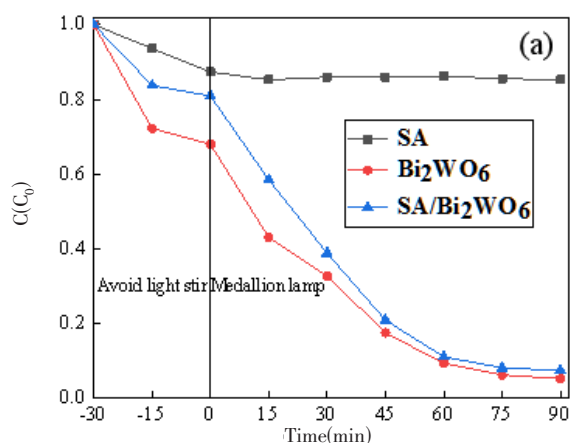


图6 (a): SA、 Bi_2WO_6 和SA/ Bi_2WO_6 在可见光下降解RhB的光催化活性对比图

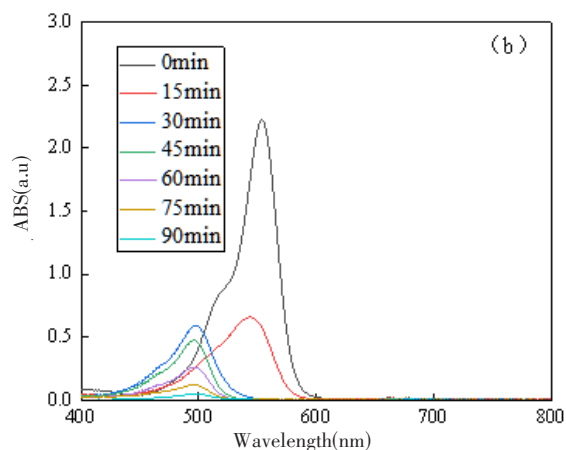


图6 (b): SA/ Bi_2WO_6 光催化降解RhB溶液的紫外-可见光谱

性,与固定前的 Bi_2WO_6 催化剂效果相差不大,而纯SA对RhB没有明显的降解作用。由此表明,海藻酸钠固定的 Bi_2WO_6 是降解RhB的主要催化剂,光催化降解90 min后RhB的去除率达到96.81%。

分析图6(b)不难看出,随着时间的推移,RhB溶液的最大吸收峰逐渐蓝移,在实验进行30 min后,相应的吸收波长也发生了较为明显的变化,波长从553 nm迁移到了496 nm,同时波峰、溶液的颜色也出现了变化,出现这一现象可能是因为反应物经历了脱N-乙基基团和裂环反应。随着光催化反应的进行,RhB溶液的吸光度在496 nm处明显下降,且溶液颜色由浅黄色逐渐变为无色,RhB溶液的最大吸收峰也几乎消失,吸光度逐渐接近于0。综上可知,在可见光照射条件下,SA/ Bi_2WO_6 对RhB及相应的有机基团具有很好的降解作用,且在降解过程中发生的是光催化化学反应不是吸附作用。

2.8 循环降解

图7为不同重复次数下SA/ Bi_2WO_6 降解RhB的结果。由图7可知,在重复使用2~4次后,该光催化剂对RhB溶液的光催化降解能力并未出现明显下滑。降解率均维持在90%以上,仍然保留了较强的光催化活性。可是却不如第一次使用效果好,可能是由于第一次反应完后,有部分RhB产物仍吸附于固定化光催化剂表面,影响了后续试验的进行。

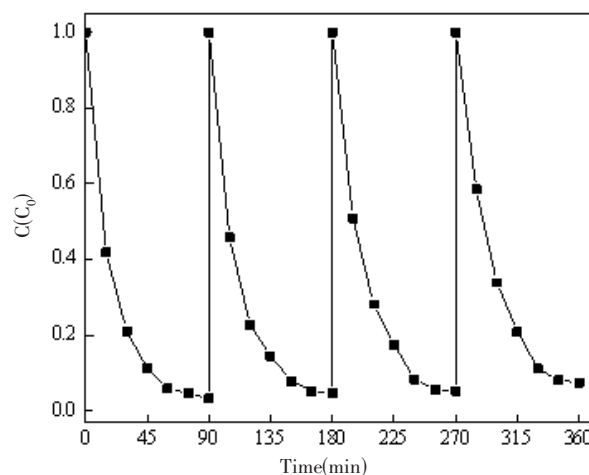


图7 可见光下SA/ Bi_2WO_6 对RhB的循环降解

3 讨论

固定化光催化剂的方法有很多,其中研究较多的固定载体包括:高分子聚合物、黏土、钛金属、不锈钢网、石英、硅胶以及陶瓷和玻璃等。但这种方法却存在如下几个问题:第一,载体的附着会降低催化剂的比表面积,影响催化剂活性,降低其反应效率;第二,在光照射后,光催化剂的氧化能力将会大幅度提升,因此固定载体应具有较强的抗氧化能力,避免被光催化剂氧化;第三,光催化剂一旦固定到固体载体上,就不能与废水中的污染物相结合,降低了催化效率。为了解决上述问题,就需要找到一种良好的光催化固定材料,在能够实现光催化剂的分离循环再利用的同时,不明显地降低光催化能力。催化剂固定方面比较优良的一种固定剂就是海藻酸盐。这种材料具有较好的生物相容性、成膜性、黏性以及稳定性,能够在较简单的条件下发生降解。Papageorgiou等^[19]选用海藻酸钠作为固体催化剂,并将二氧化钛粒子均匀地分散到海藻酸钠中,实现了二氧化钛的固定。Zhao等^[20]将磷酸盐加入海藻酸钠溶液中,制备出二氧化钛磷酸盐水凝珠,增加了

水凝珠的抗溶胀性。本研究将光催化性能较好的纳米 Bi_2WO_6 光催化粉末固定于具有优异物理和化学性质的海藻酸钠中,不仅有效解决纳米催化剂粉末的回收问题,同时海藻酸钠的结构降低了其凝胶催化性能的阻碍作用,实现两种材料的性能互补。综上所述,本研究制备的固定化光催化剂不仅有很好的抗氧化能力,还能与污染物充分结合,增强催化效率。但本研究对其他种类污染物的降解未过多涉及,在日后的研究中应着力于对其他种类污染物的降解效果进行更深层次的探究。

4 结 论

本研究采用一步溶剂热法制备出 Bi_2WO_6 ,并用海藻酸钠固定化制成凝胶微球。以 RhB 为土壤中目标污染物,太阳光作为能源,研究海藻酸钠浓度、交联剂浓度、催化剂用量和交联时间对新型 Bi_2WO_6 的光催化性能的影响,同时采用 XRD、SEM、EDS、FT-IR 来表征海藻酸钠固定化 Bi_2WO_6 光催化剂的结构,并测定了其对 RhB 溶液的光催化性能,得出以下结论。(1)通过正交试验,确定 Bi_2WO_6 固定化颗粒制备的最佳条件为:海藻酸钠浓度 1.5%,交联剂浓度 1%,交联时间 2 h, Bi_2WO_6 0.6 g。(2)通过 XRD、SEM、EDS、FT-IR、TG 表征海藻酸钠固定化 Bi_2WO_6 光催化剂的结构,对光催化剂样品的组成、结晶度、形貌和颗粒分布状况,以及催化剂的官能团和热性能进行分析,最终确定 Bi_2WO_6 成功固定化在海藻酸钠上。(3)固定化光催化剂在可见光照 90 min 下 RhB 的降解率可达到 96.81%,且在 4 次重复试验中仍保持 90% 以上的催化活性,有效解决了粉体材料难以回收、二次污染和固定化后光催化效率低等问题。基于海藻酸钠固定光催化剂的作用下,整个分离测定步骤和流程得到了明显优化,整体操作效率大大提高。

参考文献:

- [1] 刘迎春,王小琴,陶波.不同土壤条件对氟磺胺草醚降解作用的研究[J].东北农业科学,2016,41(1):81-85,112.
- [2] 刘辉,王琪,姜林,等.染料厂污染土壤中六氯苯的水淹法厌氧降解[J].环境工程学报,2014,8(4):1605-1612.
- [3] Allison G C, Jos C G, Corey R J S. Visible-Light Photoredox Catalysis: Aza-Henry Reactions via C-H Functionalization[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(5): 1464-1465.
- [4] 李翼然,朱喜礼,谢海婷,等.热脱附处理罗丹明 B 污染土壤的试验研究[J].环境工程,2017,35(S2):553-557.
- [5] 张顺平,孙向阳,祁娜,等.光谱分析法在土壤污染监测中的应用研究进展[J].吉林农业科学,2012,37(4):21-24.
- [6] 牟铭,顾宝珊,刘洋洋,等.氧化石墨烯/ H_2O_2 可见光催化性能影响因素[J].材料科学与工艺,2019,27(5):78-83.
- [7] 苏碧桃,邓超,费鹏,等. Fe^{3+} 及 S-N 共掺杂 TiO_2 纳米材料的制备及其光催化性能[J].西北师范大学学报(自然科学版),2012,48(5):48-52,71.
- [8] 赵玉鑫,杨静,张军军,等. TiO_2 与 Cu_2O 复合催化剂的制备及对甲基橙的脱色效能[J].吉林农业大学学报,2016,38(3):320-324.
- [9] 李晓娜. $\text{SiO}_2/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 中空复合微球的合成及水体污染处理研究[J].吉林农业大学学报,2018,40(5):617-621.
- [10] 范金福,姚倩,张晓辰,等.水热法制备钨酸铋及其在光催化中的应用[J].青岛科技大学学报(自然科学版),2019,40(1):57-61,67.
- [11] 王亚飞,吴尚卓,崔文权,等. Bi_2WO_6 光催化剂的研究进展[J].上海化工,2014,39(3):23-26.
- [12] 李红章,刘新华,吴筱.钨酸铋光催化剂制备及改性的研究进展[J].安徽化工,2013,39(5):1-4,12.
- [13] 张士成,姚文清,朱永法,等.可见光响应 Bi_2WO_6 薄膜的制备与光电化学性能[J].物理化学学报,2007(1):111-115.
- [14] Changlin Y U, Yang K, Shu Q, et al. Preparation of WO_3/ZnO Composite Photocatalyst and Its Photocatalytic Performance[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(3): 555-565.
- [15] 王天野.新型钨酸铋基异质结的制备及应用研究[D].长春:吉林大学,2014.
- [16] 裴哲,朱启忠,韩雷强,等.微胶囊法固定平菇半纤维素酶[J].江苏农业学报,2010,26(4):838-842.
- [17] Zhang F J, Xie F Z, Liu J, et al. Rapid sonochemical synthesis of irregular nanolaminar-like Bi_2WO_6 as efficient visible-light-active photocatalysts[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2013, 20(1): 209-215.
- [18] Zhang J F, Li M. Synthesis of nanometer Bi_2WO_6 synthesized by sol-gel method and its visible-light photocatalytic activity for degradation of 4BS[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2010, 71(4): 579-582.
- [19] Papageorgiou S K, Katsaros F K, Favvas E P, et al. Alginate fibers as photocatalyst immobilizing agents applied in hybrid photocatalytic/ultrafiltration water treatment processes[J]. Water Research, 2012, 46(6): 1858-1872.
- [20] Zhao K, Cheng G, Huang J, et al. Rebinding and recognition properties of protein-macromolecularly imprinted calcium phosphate/alginate hybrid polymer microspheres[J]. Reactive and Functional Polymers, 2008, 68(3): 732-741.

(责任编辑:范杰英)