

聚丙烯腈前驱体的优化及其 中空碳纳米纤维的制备

李树锋^{1,2*}, 罗永莎², 徐经纬², 袁亮², 海滇²

(1. 天津工业大学先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300387;

2. 天津工业大学纺织科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为制备力学性能较好的聚丙烯腈(PAN)中空碳纳米纤维, 首先通过正交试验研究了 PAN 聚合参数对聚合反应的影响, 然后选取适宜于纺丝的 PAN 进行同轴静电纺丝、预氧化、碳化, 对得到的中空碳纳米纤维进行表征。结果表明, 引发剂用量(A)对 PAN 相对黏均分子质量的影响最大; 第二单体衣康酸浓度(B)对 PAN 环化放热的影响最大; 第三单体丙烯酸甲酯浓度(C)对 PAN 聚合收率的影响最大。SEM 分析结果表明, PAN 中空碳纳米纤维横截面具有明显的中空结构, 纤维表面较为致密。BET 测试结果表明, PAN 中空碳纳米纤维的孔容为 $0.069\ 69\ \text{cm}^3/\text{g}$, 比表面积为 $55.719\ \text{m}^2/\text{g}$ 。

关键词: PAN; 中空碳纳米纤维; 同轴静电纺丝; 聚合; 环化放热

中图分类号: TS343

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)11-0108-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.11.023

Optimization of polyacrylonitrile precursor and preparation of hollow carbon nanofibers

LI Shu-feng^{1,2*}, LUO Yong-sha², XU Jing-wei², YUAN Liang², HAI Dian²

(1. Key Laboratory of Advanced Textile Composite Materials of the Ministry of Education, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: To prepare polyacrylonitrile (PAN) based hollow carbon nanofibers with good mechanical properties through coaxial electrospinning, the orthogonal experiment is at first used to optimize the polymerization of PAN. Then, PAN suitable for spinning is selected to perform coaxial electrospinning, pre-oxidation and carbonization. Finally, the obtained PAN-based hollow carbon nanofibers are characterized. The experimental results show that the initiator dosage has the biggest impact on the relative viscosity-average molecular weight of PAN, the content of itaconic acid, the second co-monomer has the greatest influence on cyclization heat release, and the content of methyl acrylate, the third co-monomer has the largest effect on the yield of PAN polymerization. SEM analysis reveals that the cross section of the prepared PAN-based hollow carbon nanofibers shows obvious hollow structure and compact surface. BET test shows that the pore volume of the nanofibers is $0.069\ 69\ \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ and total specific surface area is $55.719\ \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: PAN; hollow carbon nanofiber; coaxial electrospinning; polymerization; cyclization heat release

中空碳纳米纤维是将同轴静电纺丝制备的壳-芯纳米纤维经高温热处理而得到的一种具有中空结构、含碳量大于 90% 的纳米碳材料。中空碳纳米纤维不仅具有优异的电导性、耐热性和耐腐蚀性, 其特有的中空结构可为进一步修饰碳纳米材料提供较大的比表面积和空间, 在催化剂载体^[1-2]、电极材料^[3]、电容器^[4-5]、过滤材料^[6]、吸附材料^[7]、抗菌剂载体^[8]等领域具有潜在的应用价值。

制备中空碳纳米纤维的聚合物原料主要有聚丙烯腈(PAN)、沥青、黏胶等。PAN 由于具有碳化收率高、最终碳纳米纤维的结构易于控制等优点^[9],

已成为制备中空碳纳米纤维的最主要原料^[10-11]。中空碳纳米纤维的结构性能与前驱体 PAN 的性质密切相关, 目前相关文献报道较少。

笔者利用水相沉淀聚合法制备 PAN, 选取丙烯酸甲酯(MA)、衣康酸(IA)作为丙烯腈(AN)的共聚单体, 通过设计三因素三水平正交试验, 详细考察了 MA 浓度、IA 浓度和引发剂用量对 PAN 相对黏均分子质量、聚合收率和环化放热的影响。选取适宜于同轴静电纺丝的 PAN 共聚物进行纺丝, 经预氧化、碳化后获得了具有明显中空结构的中空碳纳米纤维, 为优化聚丙烯腈共聚物的聚合工艺以及获得较

收稿日期: 2019-01-08; 修回日期: 2019-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(51603144); 天津市高等学校科技发展基金计划项目(20140304)

作者简介: 李树锋(1977-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为碳纳米纤维的制备, 通讯联系人, lishufeng@tjpu.edu.cn。

好力学性能的中空碳纳米纤维奠定了理论基础。

1 实验材料和方法

1.1 材料

实验中所用试剂未做说明则为购买后直接使用。AN 在使用前先用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液洗涤, 除去其中的阻聚剂; 有机相用蒸馏水洗涤至 pH = 7, 再用 CaCl_2 干燥, 干燥后的 AN 用蒸馏法收集 80℃ 的馏分。MA 在使用前蒸馏收集 83℃ 的馏分, 备用。IA 在使用前经沸水重结晶。聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 通用型 相对分子质量为 50 万。

1.2 PAN 水相沉淀的聚合

在 250 mL 四口瓶中加入适量的蒸馏水、AN、MA 和 IA, 升温至 50℃, 加入氧化还原引发剂亚硫酸氢钠和过硫酸钾, 聚合 1.5 h。固体沉淀过滤, 分别用丙酮、乙醇和水洗涤 3 次, 于 50℃ 真空干燥至恒重。聚合反应的收率为:

聚合收率 =

$$\left[\frac{m_{\text{PAN}}}{m_{\text{AN}} + m_{\text{MA}} + m_{\text{IA}} + m_{\text{引发剂}}} \right] \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_{PAN} 、 m_{AN} 、 m_{MA} 、 m_{IA} 、 $m_{\text{引发剂}}$ 分别为 PAN、AN、MA、IA、引发剂的质量。

利用乌氏黏度计法计算 PAN 共聚物的相对黏均分子质量^[12]:

$$[\eta] = 3.92 \times 10^{-2} \times M^{0.75} \quad (2)$$

式中: $[\eta]$ 为特性黏度; M 为相对黏均分子质量。

1.3 同轴静电纺丝

以质量分数为 33% PMMA 的 N,N -二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液为芯层, 以 8% PAN 的 DMF 溶液为壳层, 在同轴静电纺丝机上制备 PAN/PMMA 壳-芯纳米纤维。芯层泵速为 9 mL/h, 壳层泵速为 3 mL/h, 纺丝电压为 23 kV, 接收距离为 20 cm。

1.4 预氧化及碳化

纳米纤维于空气气氛在马弗炉中进行预氧化, 以 5℃/min 的速率升温至 330℃, 保温 1 h, 自然冷却至室温, 取出备用。将预氧化后的纤维于氮气气氛在管式碳化炉中进行碳化, 以 5℃/min 的速率升温至 1 000℃, 保温 1 h, 自然冷却至室温, 取出备用。

1.5 DSC 测试

利用 Netzsch DSC 200 F3 型差示扫描量热仪对 PAN 共聚物进行 DSC 测试。测试参数为: 氮气气氛, 以 10.0 K/min 的速度升温至 400℃。

1.6 电镜测试

利用 S-4800 场发射扫描电镜观测中空碳纳米

纤维的形态。纤维样品在测试前进行喷金处理。

1.7 BET 测试

利用康塔公司 Autosorb iQ Station 1 比表面积测试仪于 77 K 测试中空碳纳米纤维的 N_2 吸附与脱附等温线。测试前, 样品在 300℃ 真空脱气 3 h。利用 BET 模式测试样品的比表面积, 利用 langmuir 方法计算孔的总比表面积, 利用 BJH 方法计算介孔分布和平均介孔孔径。

2 结果与分析

2.1 PAN 共聚物的制备

采用 $L_9(3^3)$ 正交试验设计, 选取 IA、MA 作为 AN 的共聚单体, 利用氧化还原引发剂在水相条件下制备 PAN 共聚物, 详细考察了引发剂用量 (A)、单体 IA 浓度 (B) 和 MA 浓度 (C) 这 3 个因素对 PAN 相对黏均分子质量、共聚合反应收率和环化放热的影响。正交试验参数及实验结果如表 1 所示。

表 1 PAN 共聚合反应的因素水平表

	因素		
	引发剂浓度 A	IA 浓度 B	MA 浓度 C
水平 1	1/298	1%	6%
水平 2	1/350	3%	10%
水平 3	1/400	5%	15%

2.1.1 聚合参数对 PAN 相对黏均分子质量的影响

正交试验结果如表 2 所示。由表 2 可以看出, 引发剂用量 (A) 对 PAN 相对黏均分子质量的影响最大, IA 浓度 (B) 次之, MA 浓度 (C) 的影响最小。为了获得较大的 PAN 相对黏均分子质量, PAN 聚合工艺的最佳水平组合是 A3B1C3。

表 2 PAN 聚合的正交试验设计及直观分析结果

PAN 样品	因素 A	因素 B	因素 C	PAN 相对粘均	PAN 聚合	DSC 环化放热
				分子质量 $\times 10^{-4}$	收率/ %	量 $\times 10^{-2}$ / (J·g ⁻¹)
1	1	1	1	10.9522	97.56	5.88
2	1	2	2	4.4300	75.83	5.85
3	1	3	3	1.9868	27.82	4.97
4	2	1	2	3.6023	92.60	5.26
5	2	2	3	1.7054	15.00	5.67
6	2	3	1	5.2573	74.03	4.87
7	3	1	3	20.9808	45.97	5.86
8	3	2	1	4.3071	79.42	5.39
9	3	3	2	13.5991	66.87	4.87

续表

PAN 样品	因素 A	因素 B	因素 C	PAN 相对黏均分子质量 $\times 10^{-4}$	PAN 聚合收率/%	DSC 环化放热量 $\times 10^{-2} / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
水平 1 平均值	5.790	11.845	6.839			
水平 2 平均值	3.522	3.481	7.210			
水平 3 平均值	12.962	6.948	8.224			
极差	9.08	7.56	1.385			
主次顺序	1	2	3			
优水平	A3	B1	C3			

对正交试验数据进行方差分析 结果如表 3 所示。

表 3 PAN 相对黏均分子质量的方差分析

	SS	df	MS	F
引发剂(A)	145.7099	2	72.8550	1.824
IA(B)	105.9721	2	52.9861	1.3267 $F_{0.25(2,2)} = 3.00$
MA(C)	3.0544	2	1.5272	<1
误差	79.8751	2	39.9376	
总和	334.6115	8		

由表 3 可以看出,引发剂用量(A)、IA 浓度(B)、MA 浓度(C)这 3 个因素对 PAN 相对黏均分子质量的影响均不显著。这是由于本实验中 PAN 相对黏均分子质量是通过乌式黏度计法求特性黏度参数而获得,PAN 相对黏均分子质量的计算较复杂,只有 1 个实验值,且自由度小,仅为 2,降低了本实验的灵敏度,使实验误差增大,影响甚至掩盖了所考察因素的显著性。

2.1.2 聚合参数对 PAN 收率的影响

PAN 聚合收率的正交试验结果如表 4 所示。

表 4 PAN 聚合收率的正交试验结果

	因素 A	因素 B	因素 C
水平 1 总和	201.21	236.13	251.01
水平 2 总和	181.62	170.25	235.29
水平 3 总和	192.27	168.72	88.8
水平 1 平均值	67.07	78.71	83.67
水平 2 平均值	60.54	56.75	78.43
水平 3 平均值	64.09	56.24	29.60
极差	6.53	22.47	54.07
主次顺序	3	2	1
优水平	A1	B1	C1

由表 4 可以看出,MA 浓度(C)对 PAN 聚合收率的影响最大,IA 浓度(B)次之,引发剂用量(A)的影响最小。为了获得最大的聚合收率,最佳的 PAN 聚合工艺组合是 A1B1C1。

对表 4 中实验数据的方差分析结果如表 5 所示。

表 5 PAN 聚合收率的方差分析表

	SS	df	MS	F
引发剂(A)	65.33	2	32.665	0.8412 $F_{0.25(2,2)} = 3.00$
IA(B)	987.403	2	493.7015	12.7144 $F_{0.10(2,2)} = 9.00$
MA(C)	5335.39	2	2667.695	68.7019 $F_{0.025(2,2)} = 39$
误差	77.66	2	38.83	
总和	6465.78	8		

由表 5 可以看出,F 检验的结果显示,MA 浓度(C)对 PAN 聚合收率影响的显著性为 97.5%,IA 浓度(B)的显著性为 90%,引发剂用量(A)的影响不显著。

2.1.3 聚合参数对 PAN 环化放热的影响

为了制备 PAN 碳中空纳米纤维,需要将同轴纺丝制备的 PAN 纳米纤维在碳化前进行预氧化,以提高纤维的耐热性。在预氧化过程中,PAN 大分子侧基氰基会发生分子内的环化和分子间的交联反应,大分子链剧烈放热,形成耐热的梯型结构。预氧化放热越缓和,放热温度越低,越有利于预氧化的进行^[13]。对表 1 中制备的 9 种 PAN 共聚物进行 DSC 分析,通过观测升温过程中 PAN 共聚物的放热情况来表征 PAN 的预氧化过程。对 PAN 共聚物进行 DSC 测试后得到的放热量的正交试验结果如表 6 所示。由表 6 可以看出,IA 浓度(B)对 PAN 环化放热的影响最大,引发剂用量(A)次之,MA 浓度(C)的影响最小。为了获得最小的环化放热量,最佳的 PAN 聚合工艺组合是 A2B3C2。

表 6 PAN 环化放热的正交试验结果分析

	因素 A	因素 B	因素 C
水平 1 总和	16.70	17.00	16.14
水平 2 总和	15.80	16.91	15.98
水平 3 总和	16.12	14.71	16.50
水平 1 平均值	5.57	5.67	5.38
水平 2 平均值	5.27	5.64	5.33
水平 3 平均值	5.37	4.90	5.50
极差	0.30	0.77	0.17
主次顺序	2	1	3
优水平	A2	B3	C2

对表 6 中实验数据进行方差分析, 结果如表 7 所示。

表 7 PAN 预氧化环化放热的方差分析表

	SS	df	MS	F
引发剂用量(A)	0.13	2	0.065	0.68 $F_{0.05(2,2)} = 19.08$
IA 浓度(B)	1.12	2	0.560	5.89 $F_{0.10(2,2)} = 9.00$
MA 浓度(C)	0.04	2	0.020	0.21 $F_{0.25(2,2)} = 3.00$
误差	0.19	2	0.095	
总和	1.48	8		

表 7 中 F 检验结果表明, 引发剂用量(A) 和 MA 浓度(C) 对放热量的影响不大, IA 浓度(B) 对放热量影响的显著性为 75%。

2.2 PAN 中空碳纳米纤维

为了制备 PAN 中空碳纳米纤维, 首先通过同轴静电纺丝制备具有壳-芯结构的 PAN 纳米纤维。而 PAN 分子质量是影响同轴静电纺丝稳定性的重要因素。PAN 分子质量太大, 同轴静电纺丝过程不稳定; PAN 分子质量太小, 获得的碳中空纳米纤维太脆, 无法实际使用。综合考虑 PAN 分子质量和聚合收率的影响, 选取 PAN 样品 1 作为制备中空碳纳米纤维的壳层原料。

2.2.1 扫描电镜分析

同轴静电纺丝制备的 PAN 壳-芯纳米纤维经预氧化、碳化后得到的中空碳纳米纤维的电镜照片如图 1 所示。从图 1(a) 中可以看出, 碳化后的碳纳米纤维仍保留了完整的纤维形状, 纤维表面没有观察到明显的孔隙。说明制备的中空碳纳米纤维表面较为致密, 其前驱体 PAN 分子质量能满足本实验中碳纳米纤维制备的要求。从图 1(b) 中可以看出, 碳纳米纤维呈现出明显的中空结构, 说明由同轴静电纺丝制备的纳米纤维的壳-芯结构形成与保持较为稳定。该工艺可进一步应用于后续中空碳纳米纤维的制备。

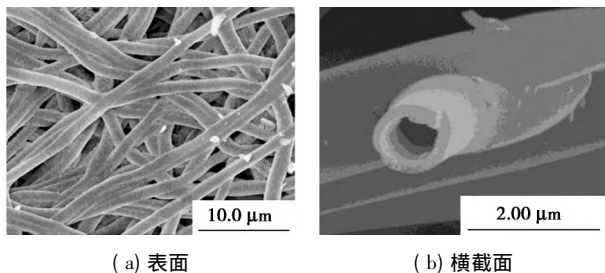


图 1 PAN 中空碳纳米纤维的表面和横截面照片

2.2.2 BET 分析

PAN 中空碳纳米纤维的氮气吸附与脱附等温线如图 2 所示。

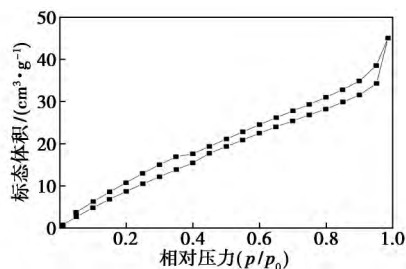


图 2 中空碳纳米纤维的氮气吸附与脱附等温线

由图 2 可以看出, PAN 中空碳纳米纤维的氮气物理吸附等温线属于第 II 类。曲线呈反 S 型, 前半段上升缓慢, 呈现向上凸的形状, 后半段由于样品中的孔发生了毛细孔凝聚, 吸附量急剧上升, 直至最后曲线上翘而呈现不饱和状态。

BET 测试得到的 PAN 中空碳纳米纤维的比表面积为 $55.719 \text{ m}^2/\text{g}$, t -plot 法测得的微孔比表面积为 $0.458 \text{ m}^2/\text{g}$, 介孔比表面积为 $55.261 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔容为 $0.06969 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。说明制备的 PAN 中空碳纳米纤维的孔隙率较小, 孔隙中大部分是介孔, 微孔极少, 这与电镜照片观测到的中空碳纳米纤维表面较为致密相一致。

利用 BJH 方法得到的 PAN 中空碳纳米纤维介孔孔径分布如图 3 所示。由图 3 可以看出, PAN 中空碳纳米纤维中的孔大部分为介孔($2 \sim 50 \text{ nm}$), 由 BJH 法计算得到的介孔平均孔径为 3.4080 nm 。此外, 当孔径 $> 50 \text{ nm}$ 时, 孔体积不为零, 说明有极少量大孔出现。由于孔径范围从介孔增大到大孔, 毛细孔凝聚引起的吸附量的急剧增加也就没有尽头, 所以导致图 2 中的曲线后半段急剧上翘。

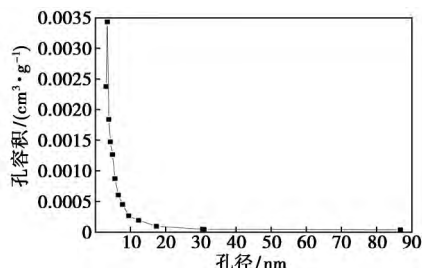


图 3 中空碳纳米纤维的介孔孔径分布

3 结论

(1) 影响 PAN 相对黏均分子质量的因素依次

为 $A > B > C$; 具有最高 PAN 相对黏均分子质量的共聚合工艺组合是 $A3B1C3$ 3 个因素对 PAN 相对黏均分子质量的影响均不显著。

(2) 影响 PAN 聚合收率的因素依次为 $C > B > A$; PAN 收率最大的共聚合工艺组合是 $A1B1C1$, 因素 C 、 B 的显著性分别为 97.5%、90%, 因素 A 的影响不显著。

(3) 影响 PAN 环化放热大小的因素依次为 $B > A > C$; 环化放热量最小的 PAN 聚合工艺组合是 $A2B3C2$ 因素 A 、 C 对放热量的影响不大, 因素 B 对放热量影响的显著性为 75%。

(4) PAN 中空碳纳米纤维的横截面具有明显的中空结构。

(5) BET 分析表明 PAN 中空碳纳米纤维的孔容积为 $0.06969 \text{ cm}^3/\text{g}$, 总比表面积为 $55.719 \text{ m}^2/\text{g}$, 介孔比表面积为 $55.261 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 3.4080 nm 。

参考文献

- [1] Patil S A, Chigome S, Hägerhäll C, *et al.* Electrospun carbon nanofibers from polyacrylonitrile blended with activated or graphitized carbonaceous materials for improving anodic bioelectrocatalysis [J]. *Bioresource Technology* 2013, 132(3): 121–126.
- [2] Liu H, Bai J, Wang S, *et al.* The preparation of silver nanoparticles/carbon nanofibers as catalyst in the styrene epoxidation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects* 2014, 448(448): 154–159.
- [3] Park S H, Jung H R, Lee W J. Hollow activated carbon nanofibers prepared by electrospinning as counter electrodes for dye-sensitized solar cells [J]. *Electrochimica Acta* 2013, 102(21): 423–428.
- [4] An G H, Ahn H J. Activated porous carbon nanofibers using Sn segregation for high-performance electrochemical Capacitors [J]. *Carbon* 2013, 65(6): 87–96.
- [5] Hsu Y H, Lai C C, Ho C L, *et al.* Preparation of interconnected carbon nanofibers as electrodes for supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta* 2014, 127(5): 369–376.
- [6] Feng C, Khulbe K C, Matsuura T, *et al.* Preparation and characterization of electro-spun nanofiber membranes and their possible applications in water treatment [J]. *Separation and Purification Technology* 2013, 102: 118–135.
- [7] Teng M, Qiao J L, Li F T, *et al.* Electrospun mesoporous carbon nanofibers produced from phenolic resin and their use in the adsorption of large dye molecules [J]. *Carbon* 2012, 50(8): 2877–2886.
- [8] Singh S, Ashfaq M, Singh R K, *et al.* Preparation of surfactant-mediated silver and copper nanoparticles dispersed in hierarchical carbon micro-nanofibers for antibacterial applications [J]. *New Biotechnology* 2013, 30(6): 656–665.
- [9] Gu S Y, Ren J, Vancso G J. Process optimization and empirical modeling for electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofiber precursor of carbon nanofibers [J]. *European Polymer Journal*, 2005, 41(11): 2559–2568.
- [10] Nataraj S K, Yang K S, Aminabhavi T M. Polyacrylonitrile-based nanofibers—A state-of-the-art review [J]. *Progress in Polymer Science* 2012, 37(3): 487–513.
- [11] 海濱, 李树锋, 丁晓, 等. 高分子量聚丙烯腈基碳纳米纤维的制备 [J]. *纺织学报* 2016, 37(3): 1–5.
- [12] 刘凤岐, 汤心颐. 高分子物理 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 174.
- [13] 冯闻, 肖士洁, 昌智龙, 等. PAN 大分子预氧化结构形成及演变机理 [J]. *北京化工大学学报(自然科学版)* 2011, 38(4): 58–63. ■
- [5] 成永霞, 赵宗生, 王亚洲, 等. 河南省某铅冶炼厂附近农田土壤重金属污染特征 [J]. *土壤通报* 2014, 45(6): 1505–1510.
- [6] 彭怀银, 胡彦, 司友斌, 等. 某再生铅工业园周边土壤重金属的空间分布及来源分析 [J]. *土壤* 2014, 46(5): 869–874.
- [7] 石占飞, 王力. 神木矿区土壤重金属含量特征及潜在风险评价 [J]. *农业环境科学学报* 2013, 32(6): 1150–1158.
- [8] 吴春宇. 某铅锌矿区矿渣和土壤中重金属浸出特性及生物毒性 [D]. 南京: 南京农业大学, 2015.
- [9] 陈璐. 铅锌尾矿及其周边土壤重金属形态分布与浸出特征研究 [D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2016.
- [10] 孙涛, 陆扣萍, 王海龙. 不同淋洗剂和淋洗条件下重金属污染土壤淋洗修复研究进展 [J]. *浙江农林大学学报* 2015, 32(1): 140–149.
- [11] 曾嘉强, 吴文成, 戴军, 等. 有机酸-氯化物复合浸提去除土壤重金属的效应及对土壤理化性质的影响 [J]. *生态环境学报*, 2015, 24(11): 1898–1903.
- [12] 袁大刚, 吴金权, 翟鸿凯, 等. 氮、磷、钾肥与酚对漂洗水稻土硅、铝、铁的活化效应 [J]. *植物营养与肥料学报*, 2012, 18(3): 771–776.
- [13] 石锦芹, 丁瑞兴. 尿素和茶树落叶对荒地土壤元素迁移的影响 [J]. *茶叶科学*, 1999, 2: 125–130.
- [14] 薛南冬, 廖柏寒, 周细红. 施氮对长沙地区两种水稻土铝及盐基离子溶出的影响 [J]. *湖南农业大学学报(自然科学版)* 2001, 27(2): 134–138.
- [15] 李九玉, 徐仁扣. 低分子量有机酸对土壤中铝的化学行为的影响 [J]. *土壤* 2007, 39(2): 196–203.
- [16] 章艺. 过量 Fe^{2+} 对大豆生理特性和叶肉细胞超微结构的影响 [D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
- [17] 罗冰, 张清东. 柠檬酸浸出土壤中铜、锌的优化设计. *环境工程学报* 2013, 7(9): 3629–3634.
- [18] 许端平, 李晓波, 孙璐. 有机酸对土壤中 Pb 和 Cd 淋洗动力学特征及去除机理 [J]. *安全与环境学报* 2015, 15(3): 261–266.
- [19] 平安, 南绘. 有机酸对土壤重金属的浸提效果研究 [J]. *农业科技与装备* 2011, 6(6): 24–25. 28. ■

(上接第 107 页)