



吡啶基碳纳米笼的阳离子染料吸附性能研究

黄靖皓, 杨 莹, 何晓燕, 白 翔

(伊犁师范大学化学与环境科学学院, 污染物化学与环境治理重点实验室, 新疆伊宁 835000)

[摘要] 采用一步法制备了以氮掺杂碳纳米笼(NCNCs)为组成单元的分级多孔碳微球, 采用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)和X-射线衍射(XRD)等技术手段对其进行表征, 并以阳离子染料罗丹明B(Rh-B)和亚甲基蓝(MB)模拟废水作为处理对象, 考察其吸附性能。结果表明, 由于其多级的孔隙结构, 吸附剂的吸附效果随着染料分子体积的减小而增大, 对Rh-B和MB的最大吸附容量分别达到318 mg/g和505 mg/g。吸附过程均符合准二级动力学方程和Langmuir等温吸附方程, 并且四次回收后的吸附效率可以保持在99%。

[关键词] 碳纳米笼; 阳离子染料; 印染废水处理

[中图分类号] X703.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)09-0109-08

Adsorption performance of pyridine-based carbon nanocages for cationic dyes

HUANG Jinghao, YANG Ying, HE Xiaoyan, BAI Xiang

(Key Laboratory of Pollutant Chemistry and Environmental Treatment, School of Chemistry and Environmental Science, Yili Normal University, Yining 835000, China)

Abstract: Graded porous carbon microspheres with nitrogen-doped carbon nanocages (NCNCs) were prepared by one-step method, which were analyzed by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM) and X-ray diffractometer (XRD). Using cationic dyes Rhodamine B (Rh-B) and methylthionine chloride (MB) as simulate waste water, the adsorption performance of prepared NCNCs was investigated. The results showed, because of its multistage pore structure, the adsorption effect of adsorbent increased with the decrease of dye molecular volume, and the maximum adsorption capacity for Rh-B and MB reached 318 mg/g and 505 mg/g respectively. The adsorption process met the quasi-second-order kinetic equation and Langmuir isotherm equation, and the adsorption efficiency could be kept at 99% after four times of recovery.

Key words: carbon nanocage; cationic dye; printing and dyeing wastewater treatment

水污染是现代社会的重大环境问题, 被污染的水资源会对人类和其他生物造成严重危害, 而在所有的水污染物中, 有机染料的危害性居于首位, 其往往含有一N—N—、C—SO₃H或C—Cl等官能团, 例如罗丹明B、甲基橙、结晶紫等, 具有毒性、致突变性和致癌性, 会导致人类和动物的严重健康问题^[1-3]。同时由于有机染料本身结构的稳定性, 难以生物降解, 因此其危害更显巨大。目前, 寻找合适的净水材料和工艺是工业界十分关注的问题。目前常用印染废水处理技术包括吸附法^[4]、生物法^[5]、高级氧化法^[6]

等, 其中吸附法^[7-8]由于其非破坏性的去污能力而备受关注, 其成本低、效率高、操作简单, 并且不会造成二次污染。而在吸附法的研究中, 找到合适的吸附材料是研究的关键。

吸附材料往往具有孔隙丰富、比表面积大等特点。而在众多的吸附材料中, 由碳作为基本骨架的多孔碳材料由于其独特的性质, 即原料廉价易得、孔隙结构多样而丰富、物理化学性质稳定、比表面积大等, 成为吸附材料的优选^[9-11], 其中包括活性炭^[12]、碳纳米管^[13]、石墨烯^[14]等材料。但是这些碳

材料用作吸附材料时都存在的问题,包括吸附效果不理想、再生性能差等。因此需要开发一种制备方法简单、易掺杂、可再生利用的新型碳材料,以增强对水中污染物的处理能力。而多孔碳纳米笼(CNCs)由于其独特的结构,即大的中空体积结构和小的开孔结构,当吸附水体中染料时,对染料分子吸附速度快而解吸速度慢,成为处理染料的理想材料^[15-18]。

Yingying LÜ 等以苯酚为前驱体,合成了多孔碳纳米笼,其比表面积达到 $800 \text{ m}^2/\text{g}$,对于罗丹明 B 具有良好的吸附能力^[15]。但是 CNCs 材料的表面疏水性使其无法与水中染料充分接触,极大地影响了其对染料分子的吸附能力和速率,因此提高其亲水性可以显著增加其吸附性能,其方法包括碳材料的表面官能团化和杂原子掺杂等。朱鸿宇等^[16]以十二烷基苯磺酸钠对 CNCs 表面进行亲水性改性,相同条件下其对结晶紫的饱和吸附容量由 542.6 mg/g 提升至 748.5 mg/g ,吸附性能得到了明显提升。

笔者通过原位模板法,制备了以氮掺杂碳纳米笼(NCNCs)为组成单元的分级多孔碳微球,并以其作为吸附剂,罗丹明 B(Rh-B)和亚甲基蓝(MB)溶液作为模拟废水,探讨了吸附时间、污染物初始浓度和溶液 pH 对吸附效果的影响。同时研究了材料的吸附动力学、吸附热力学和再生性能,测量了材料在不同 pH 条件下的 Zeta 电位,探讨了材料吸附水体中染料时的吸附机理,以期制备出脱色时间短、吸附容量大、再生性能优异的吸附材料,为工业废水的处理提供可行方案和理论依据。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

材料:吡啶、亚甲基蓝、罗丹明 B、HCl、NaOH、无水乙醇,以上均为分析纯。

仪器: Rigaku Ultima IV 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, 日本理学); S-3400 型扫描电子显微镜(SEM, 日本日立); Tecnai 型高分辨透射电子显微镜(HRTEM, 美国 PEI); Lamda-750 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis, 美国珀金埃尔默); K-Alpha X 射线

光电子能谱仪(XPS, 美国赛默飞世尔); NOVA2000 E 型比表面积和孔隙分析仪(BET, 美国康塔)。

1.2 NCNCs 的制备

将 2 g 碱式碳酸镁均匀平铺在一根石英管中心处,将石英管插入管式电炉中,并保证碱式碳酸镁位于电炉的中心保温区。使用氩气排出石英管中空气后,以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$,保持 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度,使用进样泵将 2 g 吡啶以 $0.2 \text{ g}/\text{min}$ 的速率注入石英管中,保温 30 min 后,在氩气保护下自然冷却至室温^[17]。收集石英管中的产物并转移至烧杯中,加入 100 mL 1 mol/L 盐酸,搅拌 24 h ,离心洗涤样品至中性,最后在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h ,产物记为 NCNCs。

1.3 吸附实验

在 150 mL 锥形瓶中加入 4 mg 的 NCNCs,再加入 100 mL 8 mg/L Rh-B(MB)溶液,放入振荡器中,保持 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温,振荡一定时间后取样,将样品离心后取上清液。采用分光光度计在对应波长(Rh-B 554 nm , MB 664 nm)下测量其吸光度,通过测定的标准曲线计算出吸附后溶液中染料的质量浓度,计算出平衡吸附量和去除率^[1]。

2 结果与讨论

2.1 NCNCs 的形貌与结构分析

通过 SEM 和 TEM 观察了 NCNCs 的形貌结构,见图 1。

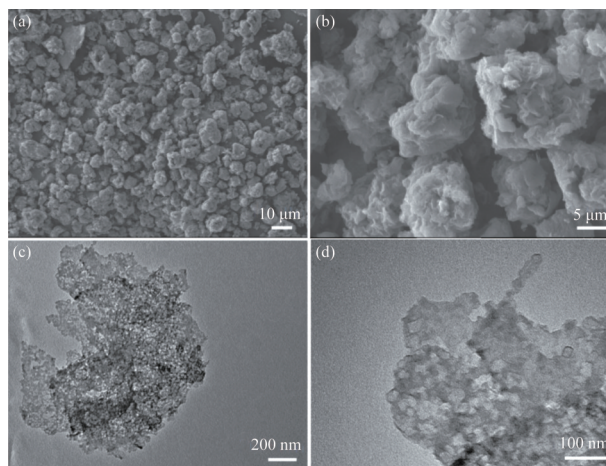


图1 NCNCs 的 SEM 图(a-b)和 TEM 图(c-d)

Fig. 1 SEM(a-b) and TEM(c-d) images of NCNCs

由图1(a)、(b)的SEM图可以观察到NCNCs呈现出一种类似于表面充满褶皱的微球结构,直径约为10~15 μm 。通过TEM对NCNCs微球的精细结构进行观察,如图1(c)、(d)所示,NCNCs微球是由尺寸约为800 nm的NCNCs纳米片组成,在进一步放大后,由图1(d)发现NCNCs纳米片的组成单元为尺寸20~30 nm的空心纳米笼。这样复杂的多级结构使得NCNCs吸附剂具有大的比表面积和孔隙,其复杂的介孔结构也使得NCNCs吸附剂表面具有较多的活性中心,有利于其对染料分子的吸附。

NCNCs的XRD谱图、XPS谱图、N 1s、O 1s的XPS谱图、静态接触角测定结果见图2。

由图2(a)可知, 2θ 分别为 26.38° 、 44.39° 处石墨结构的(002)晶面、(101)晶面的衍射信号,出现在 $2\theta=26.38^\circ$ 处为强衍射峰,出现在 44.39° 处为弱衍射峰,这两个衍射峰的峰形较宽,尤其是(101)晶面信号较弱,证明NCNCs为无定型结构,且具有较多缺陷,这有利于增加吸附位点,提高吸附能力^[19-20]。

由图2(b)可知,全谱中3种衍射峰分别对应C、N、O,证明材料主要由C(285 eV)、N(401 eV)、O(532 eV)元素组成,其原子质量分数分别为92.29%、4.25%、5.46%。

由图2(c)可知,在N 1s图谱中,位于398.4、400.1、401.0、403.7 eV处的4个峰分别对应于吡咯氮(N-5)、吡啶氮(N-6)、石墨化氮(N-Q)、氮-氧化物(N-O),其占总氮原子的质量分数分别为20.36%、2.97%、53.07%、23.60%。其中吡啶氮仅与两个碳原子相连,由于氮原子相比碳原子具有更低的电负性,因此与其相邻的碳原子带正电荷,并在氮原子的位置上形成带负电的活性位点,增强了吸附剂表面电负性。而石墨氮与3个碳原子相连,取代了石墨平面的1个碳原子,由于氮原子直径小于碳原子,因此使得材料中的缺陷增加,提供更多的吸附位点^[21]。

对于O 1s谱图,可以将其归类于3个氧物种,分别为C=O(O-I, 531.8 eV), C-OH/C-O-C(O-II, 532.6 eV)和-COOH(O-III, 533.3 eV)官能团。由图2(d)可知,

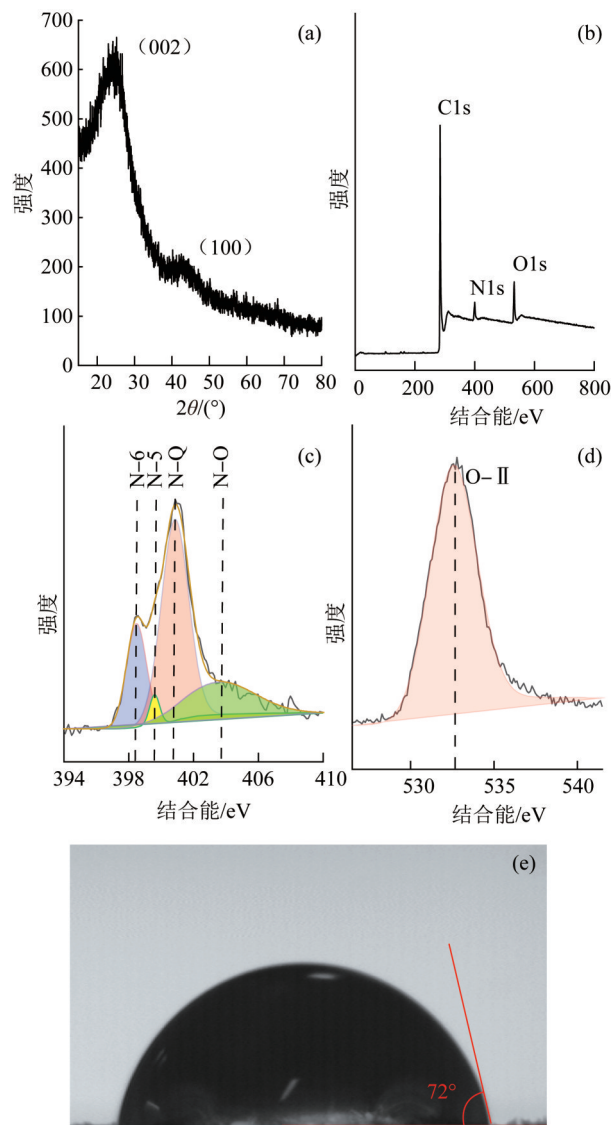


图2 NCNCs的XRD图(a)、XPS谱图(b)、N 1s的XPS谱图(c)、O 1s的XPS谱图(d)、静态接触角(e)

Fig. 2 XRD(a), XPS(b), N 1s peak(c), O 1s peak images(d) and static contact angle(e) of NCNCs

发现只存在O-II, 证明材料含有碱性的酚羟基C—OH, 提高对于阳离子染料的吸附能力。同时材料中的氮掺杂以及含氧官能团能够促进材料界面润湿性^[22], 显著改善了碳材料的表面亲水性, 在提高吸附速率的同时, 也使得材料的有效利用面积得到了提升。

使用座滴法对材料表面的亲水性进行了测试, 由图2(e)可知, 材料与水的接触角为 72° , 从而进一步说明了材料具有优异的亲水性。

2.2 比表面积及孔径分布

通过 N_2 吸附-脱附法测试了材料的比表面积及

孔径分布,结果见图3。

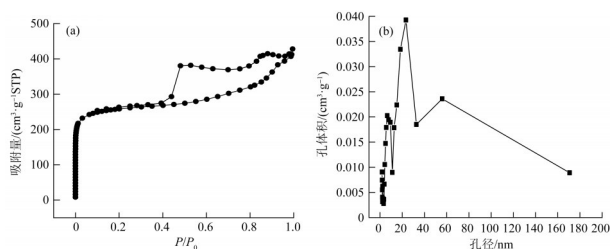


图3 NCNCs的 N_2 吸附-脱附等温曲线(a)和BJH孔径分布(b)

Fig. 3 N_2 adsorption/desorption isotherms(a) and pore diameter distribution for NCNCs(b)

由图3(a)可知,材料比表面积为 $789.6 \text{ m}^2/\text{g}$,其 N_2 吸附-脱附曲线存在滞后环,为IV型等温线,证明其存在介孔,同时滞后环较强,属于H2型回滞环,证明材料具有“墨水瓶”孔和堆积孔^[23-25],这与前文测试的SEM和TEM图片相符合。

由图3(b)可知,材料孔径分布宽,主要分布在6~10 nm和20~30 nm两个范围,证明其为分级多孔结构,并以介孔结构为主。这样大的比表面积和多级分布的孔隙结构,有利于染料分子在材料内部的传输,提高了对于染料的吸附速率,也使得材料对于染料具有大的吸附容量。

2.3 吸附性能研究

为研究吸附时间的影响,在保持Rh-B和MB染料初始质量浓度分别为4、12、20 mg/L,溶液体积为100 mL,吸附剂投加质量为4 mg的情况下,对比不同时间下的吸附效果,结果见图4。

由图4可知,在吸附起始阶段,由于NCNCs吸附剂拥有较多空置的表面活性位点,此时传质的推动力较大,染料吸附处于快速吸附阶段,吸附速率最高;随着吸附的进行,NCNCs表面活性位点被染料分子占据,吸附过程由表面吸附逐渐转向孔隙内吸附,同时染料浓度降低使得推动力减弱,吸附与解吸逐渐达到动态平衡,这使得吸附速率呈现先快速上升后平缓的现象^[1]。对于Rh-B染料,在最初的10 min内,吸附量迅速增加,在10 min时达到饱和和吸附量的95%,最终在30 min时达到平衡;对于MB染料,在吸附2 min后,吸附量已经达到饱和和吸附量的95%,在10 min时达到平衡。对比吸附Rh-B和MB

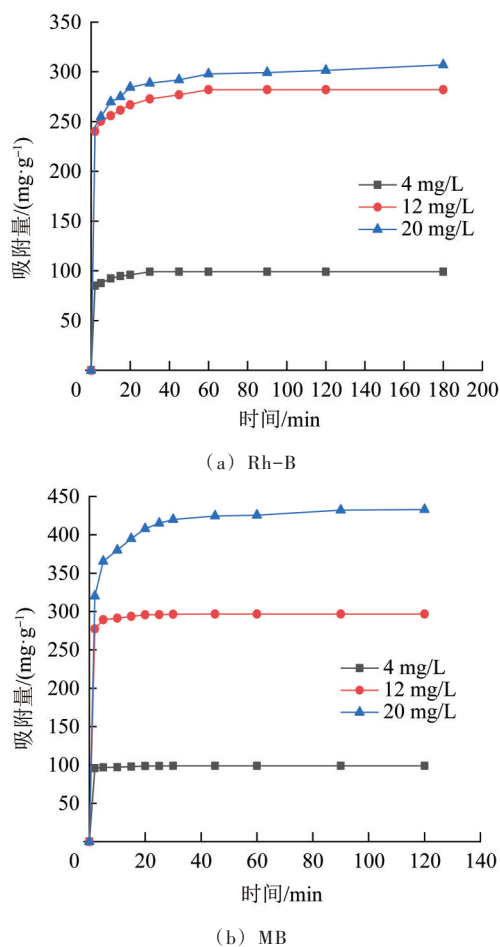


图4 时间对吸附效果的影响

Fig. 4 Effect of time on adsorption

的过程,发现对MB的吸附速度明显大于Rh-B,这是由于MB的分子尺寸更小,因此MB分子更容易进入碳材料孔道,同时较大的Rh-B分子会堵塞材料孔隙,因此NCNCs对于MB的吸附速度更快,吸附容量更大^[2]。

染料初始浓度是影响材料吸附效果的重要因素,因此保持40 mg/L的吸附剂投加量以及100 mL的溶液体积,对比不同初始浓度下的吸附效果,结果见图5。

由图5可知,随着Rh-B和MB初始质量浓度由4 mg/L增加到40 mg/L,吸附量呈现先快速上升后逐渐平缓的趋势,当浓度增加到一定程度后,吸附量逐渐接近最大吸附量,吸附量上升变得平缓,当Rh-B质量浓度为40 mg/L时,对Rh-B的吸附量为328 mg/g,当MB质量浓度为40 mg/L时,对MB的吸附量为

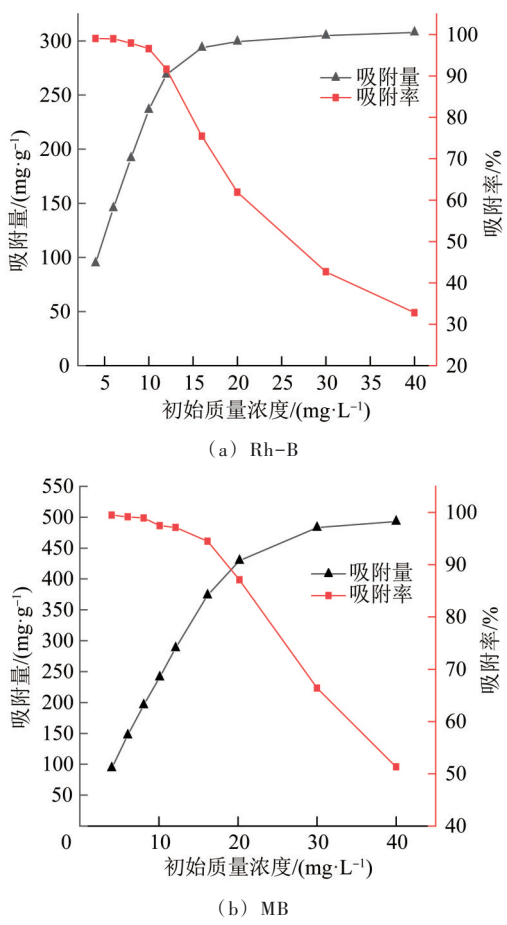


图5 染料初始浓度对吸附性能的影响

Fig. 5 Effect of initial dye concentration on adsorption performance

508 mg/g,对Rh-B的吸附量明显低于MB,这是因为Rh-B的分子尺寸比较大,在占据更多活性位点的同时,也会堵塞材料的孔隙。同时随着染料浓度的增大,对于两种染料的吸附率都呈现先平缓后快速下降的趋势,这是由于在低浓度时,染料分子有足够的吸附位点,而在高浓度时,吸附位点逐渐被染料分子完全占据,材料无法提供更多的吸附位点,使得吸附率快速下降,当Rh-B染料质量浓度为4 mg/L时吸附率达到99.03%,当MB染料质量浓度为4 mg/L时吸附率达到99.51%。

在吸附过程中,pH会对吸附效果产生很大影响,因此保持40 mg/L的吸附剂投加量和4 mg/L的染料初始质量浓度以及100 mL的溶液体积,对比不同pH下的吸附效果,结果见图6。

由图6可知,NCNCs对于Rh-B的吸附效果在酸性和碱性条件下较低,对于MB的吸附效果在酸性

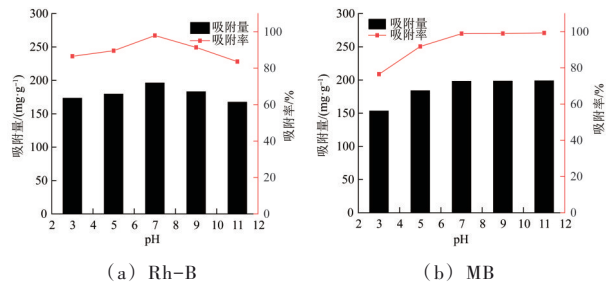


图6 pH对吸附量和吸附率的影响

Fig. 6 Effect of pH on adsorption capacity and adsorption rate

条件下较低,两者的共同点是酸性条件下都更不利于吸附,这是由于酸性条件下,材料表面的活性位点被质子所占据,与染料分子产生竞争,使得吸附容量下降^[11];而在碱性条件下Rh-B吸附容量之所以降低,是因为Rh-B分子之间发生了相互缔合,使得溶液中产生更高分子质量的染料聚集体,既提高了与NCNCs之间的位阻效应,大的染料分子也更难进入吸附剂的孔隙之中^[26]。

2.4 吸附动力学

在吸附过程中,通过对吸附量随吸附时间变化的曲线的模拟,能够揭示吸附过程中发生的机理,即吸附动力学。准一级动力学假定吸附受扩散步骤控制;准二级动力学模型假定吸附过程为化学吸附或物理化学吸附^[1],图4中Rh-B和MB染料初始质量浓度为20 mg/L的实验数据,分别采用2种动力学方程进行拟合,结果见图7和表1。

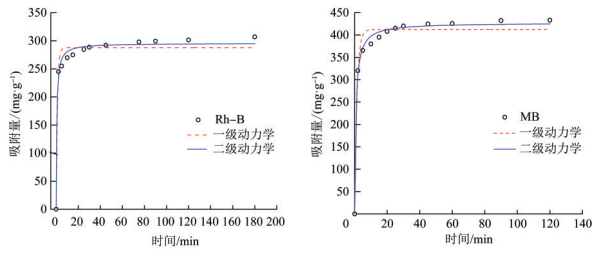


图7 NCNCs的吸附动力学

Fig. 7 Adsorption kinetics of NCNCs

表1 吸附动力学参数

吸附质	准一级动力学			准二级动力学		
	$k_1/$ min^{-1}	$q_e/$ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/$ $(\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$q_e/$ $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	R^2
Rh-B	0.896 3	287.82	0.971 5	0.006 343	295.60	0.989 8
MB	0.691 4	412.18	0.976 1	0.003 073	427.38	0.995 2

由图7、表1可知, NCNCs对Rh-B和MB的吸附动力学均更符合准二级动力学模型, 这表明吸附过程存在电子的共用、交换和转移的作用, 限速步骤可能以化学吸附为主^[1]。

2.5 吸附热力学

吸附热力学通过一定温度下等温模型的构建来描述吸附质与吸附剂的相互作用, 包括Langmuir等温模型和Freundlich等温模型^[1]。使用Langmuir模型以及Freundlich模型对图5中NCNCs吸附Rh-B和MB染料的数据进行拟合, 结果见图8和表2。

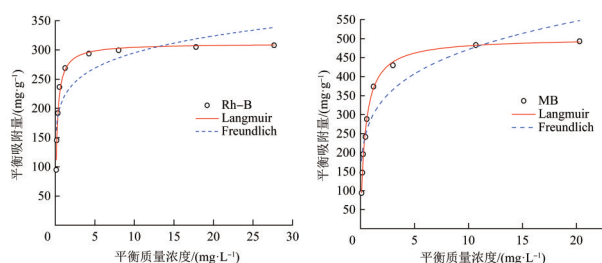


图8 NCNCs吸附热力学拟合

Fig. 8 Adsorption thermodynamic fitting of NCNCs

表2 吸附等温线拟合参数

Table 2 Adsorption isotherm fitting parameters

吸附质	Langmuir			Freundlich		
	$q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2	$K_F / (\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	R^2
Rh-B	318.27	4.685	0.983 5	235.84	0.180 4	0.856 4
MB	505.78	2.582	0.943 5	325.28	0.355 4	0.918 3

由图8、表2可知, NCNCs对Rh-B和MB的吸附均更符合Langmuir模型, 这表明吸附更接近于单层吸附, 同时可能以化学吸附为主^[12], Rh-B的饱和吸附量为318.27 mg/g, MB的饱和吸附量为505.78 mg/g。

2.6 吸附机理

静电引力作用是影响材料吸附性能的重要因素, 当材料与染料分子之间携带不同电荷时, 往往会起到积极作用, 反之则会产生负面影响, 因此通过Zeta电位仪测定了不同pH下NCNCs的Zeta电位, 结果见图9。

由图9可知, 在pH为3~11时, NCNCs微球表面均带负电, 而经过测定, NCNCs微球的等电点IEP约为2.4。因此, 在pH为3~11的实验条件下, Rh-B与MB作为阳离子染料, 染料分子带正电, 而带负电荷的NCNCs吸附剂能够通过存在的静电引力吸引带

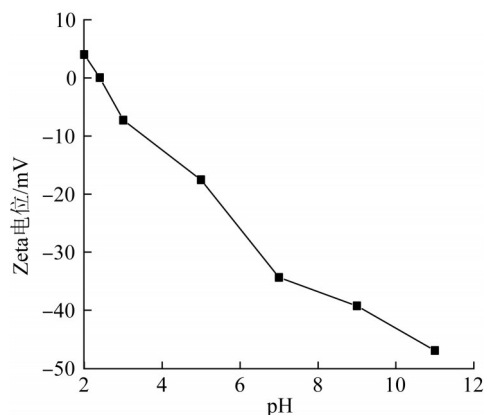


图9 NCNCs的Zeta电位

Fig. 9 Zeta potential of NCNCs

正电荷的染料分子。同时材料具有高度的芳香性, 本身存在的苯环结构富含 π 电子, 与染料分子的苯环结构之间形成 π - π 键, 形成了 π - π 电子供体-受体作用^[27-28], 结合材料本身的分级多孔结构, 都使得NCNCs吸附剂对Rh-B和MB具有较好的吸附性能。

2.7 再生性能

吸附剂的再生性能显示了吸附剂的回收能力, 是评价吸附剂优劣的一项重要指标。将NCNCs离心收集后, 使用乙醇解吸, 再使用去离子水离心洗涤至中性, 60℃烘干24 h, 再次进行吸附实验, 使用4 mg NCNCs分别吸附100 mL 4 mg/L的Rh-B和MB染料, 测量吸附率, 实验重复4次。再生次数对吸附效果的影响见表3。

表3 再生次数对吸附效果的影响

Table 3 Effect of regeneration times on adsorption rate

次数/次	0	1	2	3	4
Rh-B吸附率/%	99.03	98.71	98.44	98.12	97.80
MB吸附率/%	99.51	99.32	99.10	98.82	98.49

由表3可知, 经过4次吸附-解吸过程, 对Rh-B的吸附率由99.03%降到97.80%, 对MB的吸附率由99.51%降到98.49%, 吸附率的保持率基本达到99%, 展现出了良好的再生性能, 证明NCNCs吸附剂可以进行重复利用。

3 结论

以原位分解的MgO为模板, 吡啶为前驱体, 使

用气相沉积法获得了NCNCs并以其为组成单元构建出了分级多孔碳微球,具有 $789.6\text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积与分级的孔径分布。由于其较大的比表面和丰富的孔隙结构,其对Rh-B和MB均有较好的吸附效果。在吸附剂投加量为 40 mg/L 的条件下,对 4 mg/L Rh-B染料和MB染料的吸附率分别达到 99.03% 和 99.51% 。

对Rh-B和MB的吸附符合准二级动力学方程和Langmuir吸附等温模型,Rh-B和MB的最大吸附容量分别达到 318 mg/g 和 505 mg/g ,呈现出了明显的差异,原因是其分级多孔的结构在吸附时受到染料分子大小的影响,吸附效果随染料分子体积的增大而下降。同时吸附效果也受到静电引力的影响。并且4次再生后,对Rh-B和MB吸附率衰减均低于 2% ,证明NCNCs是一种能够高效回收利用的吸附剂。

参考文献

- [1] 薛诚,刘东方,李松荣,等.壳聚糖的改性及其对亚甲基蓝废水吸附性能研究[J].水处理技术,2020,46(12):25-29.
XUE Cheng, LIU Dongfang, LI Songrong, et al. Modification of chitosan and its adsorption performances for methylene blue wastewater[J]. Technology of Water Treatment, 2020, 46(12): 25-29.
- [2] 李艳春,张鹏会,张强,等.4种生物炭对阳离子染料吸附性能[J].环境科学与技术,2020,43(7):101-110.
LI Yanchun, ZHANG Penghui, ZHANG Qiang, et al. Adsorption of cationic dye in aqueous solution by four biochars[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 43(7): 101-110.
- [3] 柴红梅,任宜霞,祝磊,等.新型吸附剂的制备、表征及对罗丹明B的吸附研究[J].离子交换与吸附,2019,35(3):251-259.
CHAI Hongmei, REN Yixia, ZHU Lei, et al. Preparation, characterization and adsorption to rhodamine B of a novel adsorbing material[J]. Ion Exchange and Adsorption, 2019, 35(3): 251-259.
- [4] 崔玉民,殷榕灿.染料废水处理方法研究进展[J].科技导报,2021,39(18):79-87.
CUI Yumin, YIN Rongcan. The progress of treatment methods of dye wastewater[J]. Science & Technology Review, 2021, 39(18): 79-87.
- [5] 梁波,徐金球,关杰,等.生物法处理印染废水的研究进展[J].化工环保,2015,35(3):259-266.
LIANG Bo, XU Jinqu, GUAN Jie, et al. Research progresses in treatment of dyeing wastewater by biological methods[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2015, 35(3): 259-266.
- [6] MEDRANO-RODRÍGUEZ F, PICOS-BENÍTEZ A, BRILLAS E, et al. Electrochemical advanced oxidation discoloration and removal of three brown diazo dyes used in the tannery industry[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020, 873: 114360.
- [7] 梁琼,汤斌斌,杨胜祥,等.改性山核桃外果皮炭对碱性染料的吸附特性研究[J].工业水处理,2016,36(2):51-54.
LIANG Qiong, TANG Binbin, YANG Shengxiang, et al. Research on the characteristics of alkaline dyes adsorbed with modified hickory shell biomass carbon[J]. Industrial Water Treatment, 2016, 36(2): 51-54.
- [8] 刘俐莉,杨荣,郭静.咖啡渣生物炭对水体中阳离子染料的吸附研究[J].山东化工,2021,50(4):299-302.
LIU Lili, YANG Rong, GUO Jing. Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by biochar derived from coffee waste[J]. Shandong Chemical Industry, 2021, 50(4): 299-302.
- [9] ISAH A U, ABDULRAHEEM G, BALA S, et al. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C. I. Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2015, 102: 265-273.
- [10] HADI P, YEUNG K Y, BARFORD J, et al. Significance of "effective" surface area of activated carbons on elucidating the adsorption mechanism of large dye molecules[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015, 3(2): 1029-1037.
- [11] 徐恩兵,李坤权,朱志强,等.双孔介孔碳的合成及其对亚甲基蓝的吸附[J].环境化学,2015,34(1):137-143.
XU Enbing, LI Kunquan, ZHU Zhiqiang, et al. Synthesis of mesoporous carbon with dual-pore structure and their adsorption of methylene blue[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(1): 137-143.
- [12] 张晋峰,张莹琪.花生壳活性炭吸附染料废水中结晶紫的研究[J].节水灌溉,2015(4):52-54.
ZHANG Jinfeng, ZHANG Yingqi. Study on adsorbing crystal violet from dyeing wastewater by peanut shell active carbon[J]. Water Saving Irrigation, 2015(4): 52-54.
- [13] DE VOLDER M F L, TAWFICK S H, BAUGHMAN R H, et al. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications[J]. Science, 2013, 339(6119): 535-539.
- [14] 周波,汪舒,康文泽,等.三维石墨烯的制备及其对罗丹明B的吸附性能[J].黑龙江科技大学学报,2015,25(3):242-246.
ZHOU Bo, WANG Shu, KANG Wenzhe, et al. Preparation of 3D graphene and its adsorption ability for rhodamine B[J]. Journal of Heilongjiang University of Science and Technology, 2015, 25(3): 242-246.
- [15] LÜ Yingying, LIN Jiayu, MA Yihong, et al. Amorphous carbon

- nanocages by thermal CVD synthesis from the precursor of phenol, and their excellent adsorbility for dye[J]. *Nano*, 2020, 15(5): 2050056.
- [16] 朱鸿宇, 杨汉培, 孙慧华, 等. 一种规整单壁碳纳米笼的合成与改性及其对水体结晶紫分子的吸附性能[J]. *无机化学学报*, 2018, 34(3): 445-453.
- ZHU Hongyu, YANG Hanpei, SUN Huihua, et al. Highly uniform monolayer-carbon nanocages: Facile synthesis, simple modification and adsorptive properties for aqueous crystal violet[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, 34(3): 445-453.
- [17] XIE Ke, QIN Xingtai, WANG Xizhang, et al. Carbon nanocages as supercapacitor electrode materials[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(3): 347-352.
- [18] CHEN Sheng, BI Jiyu, ZHAO Yu, et al. Nitrogen-doped carbon nanocages as efficient metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(41): 5593-5597.
- [19] 乔志军, 李家俊, 赵乃勤, 等. 高温热处理对活性炭纤维微孔及表面性能的影响[J]. *新型炭材料*, 2004, 19(1): 53-56.
- QIAO Zhijun, LI Jiajun, ZHAO Naiqin, et al. Pore size and surface properties of activated carbon fibres modified by high temperature treatment[J]. *New Carbon Materials*, 2004, 19(1): 53-56.
- [20] 任爱玲, 王启山, 郭斌. 污泥活性炭的结构特征及表面分形分析[J]. *化学学报*, 2006, 64(10): 1068-1072.
- REN AiLing, WANG QiShana, GUO Bin. Structure characterization and surface fractal analysis of sludge activated carbon[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2006, 64(10): 1068-1072.
- [21] MATTER P H, ZHANG Ling, OZKAN U S. The role of nanostructure in nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 239(1): 83-96.
- [22] TIAN Weiqian, GAO Qiuming, ZHANG Liming, et al. Renewable graphene-like nitrogen-doped carbon nanosheets as supercapacitor electrodes with integrated high energy-power properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(22): 8690-8699.
- [23] WU Qiang, YANG Lijun, WANG Xizhang, et al. Mesostructured carbon-based nanocages: An advanced platform for energy chemistry[J]. *Science China Chemistry*, 2020, 63(5): 665-681.
- [24] ZHENG Zongmin, GUO Hongchen, PEI Fei, et al. High sulfur loading in hierarchical porous carbon rods constructed by vertically oriented porous graphene-like nanosheets for Li-S batteries[J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(48): 8952-8959.
- [25] SING K S W, EVERETT D H, HAUL R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603-619.
- [26] LIU Jiing, SHI Jinghao, QIAN Chenxuan, et al. Decolorization of rhodamine B from aqueous solutions by spent mushroom substrate[J]. *BioResources*, 2017, 12(4): 8612-8628.
- [27] CANEBA G T, AXLAND J. Electrical and thermal coatings from A single-walled carbon nanotube (SWCNT)/polymer composite[J]. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 2004, 3(2): 73-80.
- [28] 王宁, 侯艳伟, 彭静静, 等. 生物炭吸附有机污染物的研究进展[J]. *环境化学*, 2012, 31(3): 287-295.
- WANG Ning, HOU Yanwei, PENG Jingjing, et al. Research progress on sorption of organic contaminants to biochar[J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(3): 287-295.
-
- [作者简介] 黄靖皓(1997—), 硕士。E-mail: 13626166223@163.com。通讯作者: 白翔, 博士。E-mail: xiangzi0009@163.com。
- [收稿日期] 2022-07-04(修改稿)