

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018020503

张巧利, 徐强, 张媛媛, 等. 磁性介孔碳的制备及对水体中染料的吸附去除[J]. 环境化学, 2018, 37(11): 2548-2554.

ZHANG Qiaoli, XU Qiang, ZHANG Yuanyuan, et al. Preparation of magnetic mesoporous carbon and its application for dyes removal from water [J]. Environmental Chemistry, 2018, 37(11): 2548-2554.

磁性介孔碳的制备及对水体中染料的吸附去除^{*}

张巧利¹ 徐 强^{1**} 张媛媛² 张升晓¹ 张宗元¹

(1. 鲁东大学化学与材料科学学院, 烟台, 264025; 2. 烟台市环境监测中心站, 烟台, 264000)

摘 要 以介孔氧化硅 SBA-15 为硬模板, 采用三氯化铁与蔗糖同步浇筑法制备磁性介孔碳材料. 扫描电镜、透射电镜、比表面积和振动磁强计等分析表明, 该材料具有有序的介孔孔道和较好的磁分离性能. 考察其对亚甲基蓝(MB)和日落黄(SY)的吸附性能, 结果发现溶液的 pH 对吸附两种染料有显著的影响, 阳离子染料亚甲基蓝随着溶液 pH 的增大吸附量显著升高, 而阴离子染料日落黄则相反. 由 Langmuir 吸附等温模型拟合出亚甲基蓝、日落黄的最大吸附容量分别为 473.9 mg·g⁻¹ 和 434.8 mg·g⁻¹. 该磁性介孔材料在染料污染物的去除方面具有较好的应用潜力.

关键词 介孔碳, Fe₃O₄ 纳米颗粒, 吸附, 染料.

Preparation of magnetic mesoporous carbon and its application for dyes removal from water

ZHANG Qiaoli¹ XU Qiang^{1**} ZHANG Yuanyuan² ZHANG Shengxiao¹ ZHANG Zongyuan¹

(1. School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai, 264025, China;

2. Yantai Environmental Monitoring Center, Yantai, 264000, China)

Abstract: Magnetic mesoporous carbon (MMC) material was synthesized with ferric chloride and sucrose synchronous pouring into mesoporous silica SBA-15 as hard template. Characterization with TEM, SEM, BET, and VSM demonstrated that the mesoporous material has ordered channels and superparamagnetism. The resulted MMC material was used as adsorbent to remove methylene blue (MB) and sunset yellow (SY) from water. The results showed that solution pH had significant effect on the adsorption. As a cationic dye, the adsorption capacity of MB increased obviously with the increase of pH, while the adsorption of SY (anion dye) presented the contrary results. The maximum adsorption capacity calculated from Langmuir adsorption isotherm for MB and SY was 473.9 mg·g⁻¹ and 434.8 mg·g⁻¹, respectively. The MMC material exhibited good potential for the removal of dye pollutants.

Keywords: mesoporous carbon, Fe₃O₄ nanoparticle, adsorption, dye.

由于介孔材料具有高比表面积、大的孔体积等特性, 在吸附去除水中的污染物方面得到广泛应用^[1-2]. 其中介孔碳材料发展最为迅速. 介孔碳材料的制备主要有硬模板法和软模板法^[3]. Wang 等^[4]以棒状 SBA-15 为模板, 以豆油为碳源, 采用一步固液研磨/模板路线制备了石墨化有序介孔碳材料. 介孔

2018 年 2 月 5 日收稿 (Received: February 5, 2018).

^{*} 国家自然科学基金 (21207059) 资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (21207059).

^{**} 通讯联系人, Tel: 13220935211, E-mail: ldexuqiang@126.com

Corresponding author, Tel: 13220935211, E-mail: ldexuqiang@126.com

碳材料在结构上具有长程有序的孔结构、较大的比表面积和孔容、孔隙率相对较高、孔径分布窄、孔径尺寸具有连续可调性、热稳定性较强等结构和性能上的优点,使其在吸附^[5-7]、催化^[8-9]等方面获得广泛的应用。

在应用中,介孔碳粉末难以从溶液中分离出来,如果将介孔碳同具有顺磁性的磁性纳米颗粒复合得到磁性介孔碳(MMC),在外加磁场的作用下可以方便快捷地将其分离出来^[10-11]。田勇等^[12]制备了高比表面磁性有序介孔碳并研究了对亚甲基蓝的吸附性能。

本文以介孔硅 SBA-15 为硬模板,将铁离子与蔗糖同步浇筑到 SBA-15 的孔道中,高温煅烧后,蔗糖被碳化,而铁离子转变为磁性纳米粒子,将 SBA-15 模板溶解后得到 MMC 材料,对材料进行了表征。选用碱性阳离子染料亚甲基蓝和酸性阴离子染料日落黄,考察该 MMC 的吸附性能。

1 实验部分(Experimental section)

1.1 材料和化学试剂

实验试剂为分析纯。正硅酸乙酯(TEOS)、聚醚(P123)购于 Aldrich 化学试剂有限公司(德国)。无水三氯化铁购于中国北京医药试剂有限公司。亚甲基蓝、日落黄购于阿拉丁化学试剂有限公司(中国,上海)。蔗糖购于巴斯夫化工有限公司(中国,天津)。大龙微量移液枪,上海麦尚科学仪器有限公司。

1.2 吸附剂的制备

1.2.1 水热合成法合成介孔氧化硅

按文献[13]方法合成介孔氧化硅材料。取 2.0 g P123 置于烧杯,加入 15 mL 水与 60 mL $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl,在 $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下搅拌 1—2 h,直至表面活性剂全部溶解。向溶液中加入 4.5 mL TEOS, $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下搅拌 24 h。将所得混合液移至水热反应釜中,放在干燥箱中 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 24 h。经自然冷却,减压抽滤,用蒸馏水洗涤至中性,室温下干燥,得到白色粉末。再将白色粉末置于管式炉以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度升温到 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧 5 h,除去模板剂得到 SBA-15。

1.2.2 硬模板法制备磁性介孔碳

称取 1.00 g SBA-15 于烧杯中,加入 1.25 g 蔗糖,5.0 mL 蒸馏水搅拌均匀,再加入 0.076 mL H_2SO_4 , 0.20 g 无水 FeCl_3 超声至全部溶解。然后放入干燥箱 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 6 h,再升温到 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 6 h。继续加入 0.80 g 蔗糖、0.048 mL H_2SO_4 和 5.0 mL 蒸馏水混合均匀,分别在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 各干燥 6 h。所得样品在氩气保护气氛下 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (升温速率 $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) 碳化 5 h。

碳化后的材料置于 $100\text{ mL } 3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液($\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}=1:1, \text{V/V}$)中,加热到微沸回流 5 h,冷却至室温,用蒸馏水洗涤 2—3 次,烘干得到黑色粉末即为 MMC 材料。

为研究 FeCl_3 用量对 MMC 性能的影响,其他制备条件不变, FeCl_3 加入量为 0.15、0.20、0.25 g 制备了 3 种不同的 MMC 材料,分别表示为 MMC(1)、MMC(2)、MMC(3)。

1.3 吸附剂的表征

用透射电子显微镜(TEM, Tecnai G20 FEI Corp, USA)和扫描电子显微镜(SEM, SU8020, 日本 Hitachi)观察制得的材料形貌。材料的比表面积及孔隙特性采用比表面积及孔隙度分析仪(BET, ASAP2020, 美国麦克公司)测定。材料的晶体结构采用 X-射线衍射分析仪(XRD, Rigaku D/max2500VPC, 日本理学)测定。磁性能采用振动磁强计(VSM, LDJ9600, LDJ Electronics 公司, 美国)测定。

1.4 吸附实验

吸附实验在 100 mL 聚乙烯瓶中进行,溶液总体积为 25 mL。MMC 吸附剂的浓度为 $0.10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,将溶液 pH 值调节在 3.0—10.0 的范围,测定酸度对 MMC 吸附亚甲基蓝、日落黄的影响;将亚甲基蓝和日落黄的初始浓度设定在 $10\text{—}80\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围进行等温吸附实验;初始浓度为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,温度设定为 293、303、313K 进行 MMC 对亚甲基蓝、日落黄的动力学吸附研究。吸附完成后溶液置于磁铁上分离 10 min,取上层清液 10 mL,用紫外分光光度计(UV-2550, Shimadzu 公司)测定染料的剩余浓度。

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 实验材料的表征结果

2.1.1 材料的电镜图

图 1(a) 为 SBA-15 的扫描电镜图,介孔硅材料呈现出规则的条状结构,表面光滑平整;图 1(b) 为 MMC 的扫描电镜图,可以看到制备得到的 MMC 呈扁平短饼状结构,部分卷曲,长度约为 $1\text{ }\mu\text{m}$,宽度约为 400 nm ,厚度约为 200 nm ,整体结构比较规整而且均匀,表面相比 SBA-15 变粗糙,这可能是由于磁性纳米粒子的引入所导致. 图 1(c) 是 SBA-15 透射电镜图,可以看出 SBA-15 具有有序排列的二维介孔孔道,从其截面图可以看到介孔是六方排列的,孔径大约 $4\text{--}5\text{ nm}$,孔道分布均匀. 图 1(d) 所示为 MMC 的透射电镜图,可以看到介孔碳碳壁之间均匀分布着黑色的 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒,粒径约为 $2\text{--}4\text{ nm}$,周围颜色相对较浅部分为介孔碳层,可以清楚地看出介孔碳部分具有一条条规则排列的介孔孔道,且孔道分布均匀,与模板 SBA-15 的结构相似,这说明材料很好地保留了模板的结构.

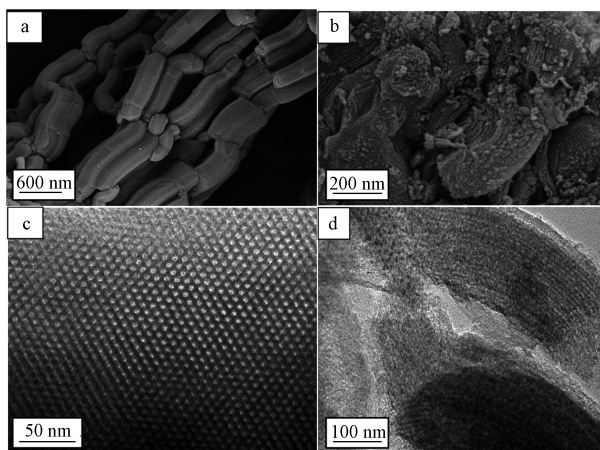


图 1 SBA-15 的扫描(a)、透射电镜图(c);MMC(2)的扫描(b)、透射电镜图(d)

Fig.1 SEM (a) and TEM images (c) of SBA-15; SEM (b) and TEM images (d) of MMC(2)

2.1.2 磁性介孔碳比表面积及孔隙度分析

图 2 为 MMC(2) 的 N_2 吸附-脱附等温线分析,按照 IUPAC 分类法,曲线为 IV 类吸附等温线,脱附等温线与吸附等温线不完全重合,曲线上含有代表介孔结构的滞后环,即具有介孔结构. 在相对压力 $0.4\text{--}0.6$ 范围内,氮气吸附量突然增大,这是由于 N_2 分子在介孔中发生毛细管冷凝现象,表明磁性介孔碳具有规则的孔结构,孔径分布比较均匀. 在较高的相对压力下 ($0.8\text{--}1.0$),可以观察到氮气吸附量的非阶跃性增加,表明有序介孔碳的孔径随之增大,材料大部分为介孔,存在很少的微孔孔道. MMC(2) 的 BET 比表面积 $540\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,孔体积在尖峰处为 $0.51\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$,孔径大小为 3.95 nm . MMC(1)、MMC(3) 的比表面积、孔体积、孔径数据与 MMC(2) 的基本一致.

2.1.3 磁性介孔碳的 XRD 分析

将按文献[14]方法制备的 Fe_3O_4 和 MMC 进行 XRD 分析,结果如图 3 所示.可以看出 Fe_3O_4 和 MMC(2) 衍射峰的位置相同(MMC(1)、MMC(3) 的衍射图与 MMC(2) 的衍射图一致,未图示),在 2θ 为 30.22° 、 35.54° 、 43.33° 、 53.60° 、 57.06° 、 62.54° 处出现了较强的衍射峰,其分别对应立方相 Fe_3O_4 的 (220)、(311)、(400)、(422)、(511)、(440) 晶面,说明 MMC 材料成功地引入了 Fe_3O_4 纳米颗粒. MMC(2) 材料在 2θ 为 23.3° 和 43.8° 较宽的非晶结构的衍射峰,分别与石墨碳结构的 (002) 晶面和 (100) 晶面对应,说明 MMC(2) 中含有类石墨微晶炭结构^[15].

2.1.4 FeCl_3 用量对材料的磁性能及吸附量影响

利用振动磁强计来测定磁性介孔碳的磁性,结果如图 4 所示. MMC(1)、MMC(2)、MMC(3) 的最大饱和磁化强度分别为 15.44 、 27.08 、 $31.67\text{ emu}\cdot\text{g}^{-1}$,随着 FeCl_3 用量增加,饱和磁强度增加,磁滞回线中均

没有发现磁滞现象,并且矫顽力基本为零,说明材料有典型的超顺磁性特性. 以亚甲基蓝和日落黄浓度初始浓度为 $60\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,吸附剂浓度保持在 $0.10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 进行吸附实验,MMC(1)、MMC(2)、MMC(3)对亚甲基蓝的吸附量分别为 386.1 、 382.7 、 $354.6\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,对日落黄的吸附量分别为 328.1 、 323.2 、 $301.5\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,随着 FeCl_3 用量的增加,吸附量呈现下降的趋势. 在加入 FeCl_3 较少时,生成的磁性纳米粒子较少,MMC 磁性小,不利于磁分离. 加入 FeCl_3 量较多时,使得磁性介孔碳表面由较多的磁性纳米粒子占据,并且会影响材料的有序介孔结构,不利于吸附. 综合考虑磁性分离和吸附性能,选择 MMC(2)材料做后续的吸附实验.

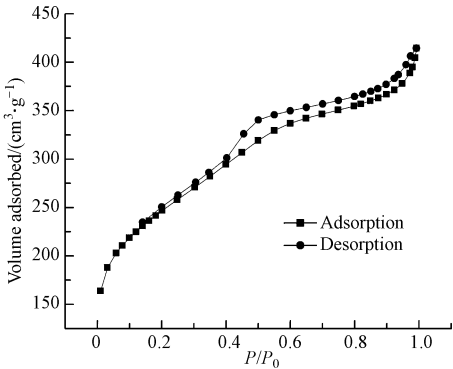


图2 MMC(2)的氮气吸附脱附等温线
Fig.2 N₂ adsorption/desorption isotherms of MMC(2)

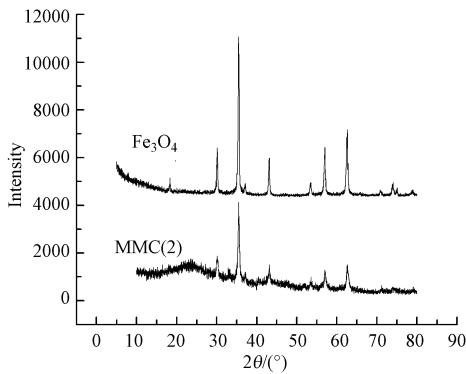


图3 Fe₃O₄和 MMC(2)的 XRD 图谱
Fig.3 XRD spectra of Fe₃O₄ and MMC(2)

2.2 吸附实验结果分析

2.2.1 pH 对吸附的影响

在吸附过程中,溶液 pH 不仅影响吸附剂表面电荷、官能团、活性位点等,还影响吸附物质的电离程度和结构,进而对吸附剂表面化学性质、吸附质在溶液中的存在形态产生影响,使吸附剂与吸附质之间的作用发生变化^[16]. 活性炭的等电点在 pH 3.0—4.4 之间^[17].MMC 在不同溶液 pH 下对染料的吸附性能影响如图 5 所示,在 pH 较低的情况下,MMC 对亚甲基蓝的吸附量较小;在 pH 3—7 之间,吸附量随着 pH 值的增加较快;当 pH>7 时,吸附量基本稳定. 在较低 pH 时,亚甲基蓝在溶液中以阳离子的形式存在^[18],亚甲基蓝在水中的溶解度增大,且溶液中的 H⁺与带正电荷的亚甲基蓝阳离子竞争活性位点,MMC 表面带正电荷不利于亚甲基蓝的吸附;随着 pH 的增大,MMC 表面带负电,且亚甲基蓝在水中的溶解度降低,亚甲基蓝的吸附量增大. 日落黄是酸性阴离子染料,当溶液 pH 小于 MMC 的零电位 pH 时,MMC 表面带正电,对日落黄酸性阴离子具有静电吸引力,当 pH 增大时,MMC 的 Zeta 电位下降,静电引力减弱,且随着溶液碱性的增强,日落黄颜色加深,日落黄溶解度增大,使得吸附量下降.

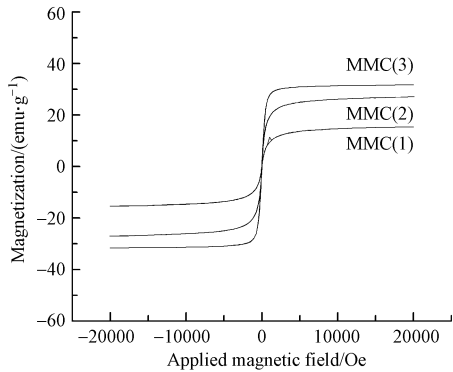


图4 MMC 磁滞回线
Fig.4 Magnetization hysteresis loops of MMC

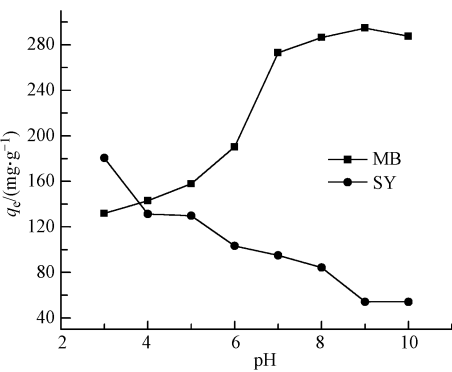


图5 溶液 pH 对材料吸附的影响
Fig.5 Effect of pH on the adsorption

2.2.2 等温吸附研究

等温吸附实验中亚甲基蓝和日落黄溶液的 pH 值分别为 9.0 和 3.0,温度为 293 K,溶液的初始浓度为 10、20、30、40、50、60、70、80 mg·L⁻¹. 图 6(a)的实验结果表明,染料的初始浓度越高,平衡浓度也会越高. 并且在初始阶段,随着染料浓度的增大,吸附量也迅速上升,随后吸附量基本不变,此时吸附达到饱和.

采用 Langmuir 和 Freundlich 两种模型对不同浓度下 MMC 吸附亚甲基蓝、日落黄的吸附数据进行拟合,线性方程如式(1)、(2):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{\theta b} + \frac{C_e}{\theta}$$

(1)

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e$$

(2)

式中, q_e :平衡吸附容量(mg·g⁻¹), C_e :平衡浓度(mg·L⁻¹); θ :最大吸附容量(mg·g⁻¹), b :平衡吸附常数(L·mg⁻¹). 其中磁性介孔碳的最大吸附容量 θ 可以利用 C_e/q_e 对 C_e 作出线性方程的斜率中计算求得. K_f 和 n 是 Freundlich 常数, n 和 K_f 的值可以通过 $\lg q_e$ 对 $\lg C_e$ 的线性拟合得出.

从图 6(b)可以看出,采用 Langmuir 模型拟合具有良好的线性,表 1 是 Langmuir 和 Freundlich 的拟合相关参数. 从实验数据来看,吸附剂对染料的 Langmuir 拟合的线性相关系数都在 0.97 以上, Freundlich 拟合的相关系数较低,说明磁性介孔碳对染料的吸附数据更符合 Langmuir 吸附等温模型. Langmuir 吸附说明磁性介孔碳作为吸附质,吸附点分布比较均匀,说明污染物与介孔碳之间主要发生单分子层吸附. Freundlich 方程拟合指数 n 均大于 1,说明介孔碳对亚甲基蓝、日落黄的吸附为优惠吸附. 根据 Langmuir 吸附等温线计算亚甲基蓝和日落黄最大吸附容量分别为 473.9 mg·g⁻¹和 434.8 mg·g⁻¹. 相对于其它吸附剂,如双孔介孔碳对亚甲基蓝的最大吸附量为 421 mg·g⁻¹[7],高比表面磁性有序介孔炭为 356 mg·g⁻¹[12],碳包覆磁性镍纳米离子为 20.6 mg·g⁻¹[18],磁性竹炭-壳聚糖材料对日落黄染料的最大吸附容量为 36.74 mg·g⁻¹[19],二乙烯三胺改性聚多巴胺包覆硅胶为 175.56 mg·g⁻¹[20],本实验制备的磁性介孔碳材料对亚甲基蓝和日落黄有更好的吸附性能.

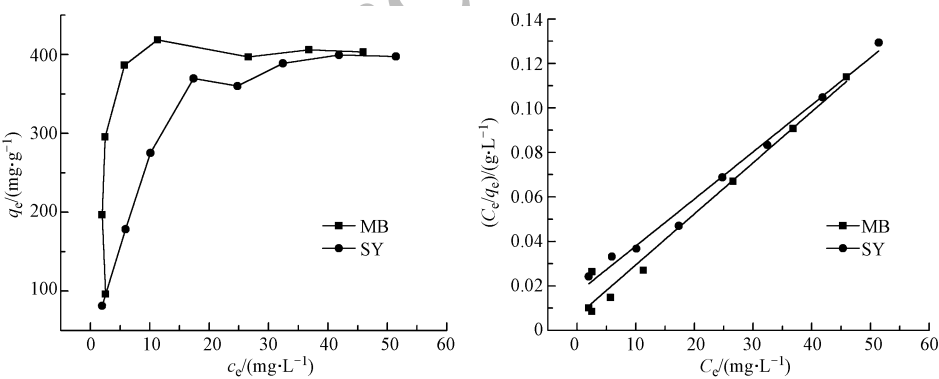


图 6 染料在 MMC 上的吸附等温线(a)及 Langmuir 线性拟合(b)

Fig.6 Adsorption isotherms of dyes on MMC (a) and linear fitting of Langmuir model(b)

表 1 MMC 吸附染料的 Langmuir 和 Freundlich 等温拟合参数

Table 1 Langmuir and Freundlich isotherm parameters for dyes adsorption on MMC

参数 Parameter	Langmuir			Freundlich		
	$\theta /$ (mg·g ⁻¹)	$b /$ (L·mg ⁻¹)	R^2	$K_f /$ (mg ^{1-1/n} ·L ^{1/n} ·g ⁻¹)	n	R^2
亚甲基蓝 Methylene blue	473.9	0.352	0.989	160.32	3.55	0.695
日落黄 Sunset yellow	434.8	0.126	0.973	72.49	2.06	0.952

注:亚甲基蓝溶液 pH 值 9.0;日落黄溶液 pH 值 3.0. The solution pH of methylene blue is 9.0; The solution pH of Sunset yellow is 3.0.

2.2.3 吸附动力学

亚甲基蓝在 MMC 上不同温度下的吸附动力学曲线如图 7(a)所示. 吸附量在前 60 min 上升较快,在 60—

240 min 之间吸附量缓慢上升,240 min 后,随着时间的增加吸附量基本不变,说明已达到吸附平衡.

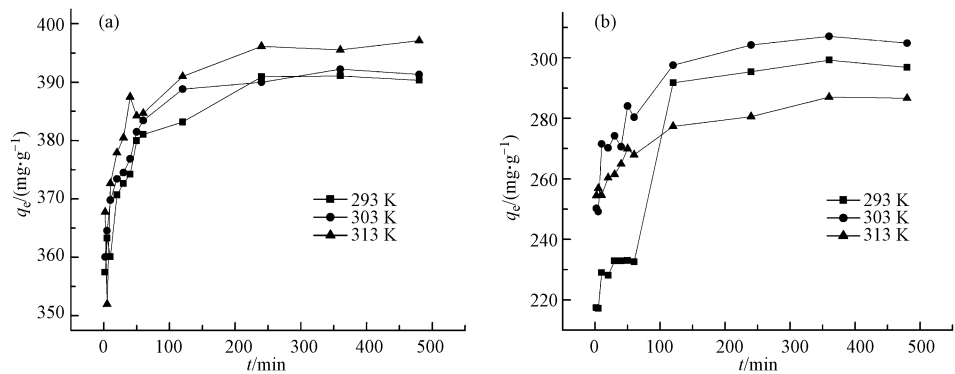


图 7 MMC 吸附亚甲基蓝(a)和日落黄(b)动力学曲线
Fig.7 Adsorption kinetics curves of methylene blue (a) and sunset yellow (b) with MMC

这可能是由于开始时吸附位点数量较多,吸附的驱动力比较大,所以吸附质分子可以很容易地到达吸附位点.随着吸附时间的延长,而吸附剂上的吸附质分子逐渐增多,剩余吸附位点数量减少,吸附变缓慢并逐渐趋于平衡.随着反应温度的升高,亚甲基蓝的平衡吸附量增大,说明亚甲基蓝在 MMC 上的吸附为吸热过程,升温有利于吸附^[7].

日落黄在 MMC 上不同温度下的吸附动力学曲线如图 7(b)所示.日落黄在 293K 的吸附呈现与 303K、313K 时不同的特点,在 293 K 时,60 min 以前,吸附量相对较小,在 60—120 min 之间吸附量增加较大;303 K、313 K 时,60 min 以前,吸附量较高,在 60—120 min 之间吸附量增加较慢.120 min 后,3 个温度的吸附量均基本不变,说明已达到吸附平衡,平衡吸附量顺序为 303 K > 293K > 313K.

为了定量地描述在不同时间段内亚甲基蓝、日落黄吸附剂上的吸附速率,用拟二级动力学模型来描述污染物在磁性介孔碳上的吸附,其线性方程如式(3):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t$$

(3)

式中, k :吸附速率常数($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), q_t :任意时刻 MMC 对染料的吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), q_e :平衡吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$).

起始吸附速率 $h(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$ 如方程(4):

$$h = kq_e^2 \quad (t \rightarrow 0)$$

(4)

以 t/q_t 对 t 进行线性拟合,由直线的斜率和截距可以计算出相关的参数,如表 2 所示.由线性拟合相关系数 R^2 大于 0.9998,说明 MMC 吸附亚甲基蓝、日落黄过程符合拟二级动力学模型,表明该吸附由表面反应过程所控制,并且具有较高的吸附速率常数和初始吸附速率.

表 2 染料在 MMC 上吸附的拟二级动力学参数

Table 2 Pseudo-second-order kinetic parameters for dyes adsorption on MMC				
吸附质 Adsorbate	T/K	$k/$ ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	$h/$ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2
亚甲基蓝 Methylene blue	293	2.13×10^{-3}	3.92×10^2	0.9999
	303	2.56×10^{-3}	2.92×10^2	0.9999
	313	2.20×10^{-3}	3.49×10^2	0.9999
日落黄 Sunset yellow	293	4.38×10^{-4}	0.402×10^2	0.9998
	303	1.08×10^{-3}	1.02×10^2	0.9999
	313	1.35×10^{-3}	1.12×10^2	0.9999

3 结论(Conclusion)

(1)制备的 MMC 具有规则的孔结构,孔径分布比较均一,大部分为介孔,存在很少的微孔孔道.

MMC 的 BET 比表面积为 $540 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔体积在尖峰处为 $0.51 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 孔径大小为 3.95 nm . MMC 具有超顺磁性.

(2) MMC 介孔结构的存在提高了对亚甲基蓝和日落黄的吸附量, 溶液的 pH 对吸附两种染料有显著的影响, 弱碱性环境有利于亚甲基蓝的吸附, 弱酸性环境有利于日落黄的吸附.

(3) MMC 对亚甲基蓝和日落黄的吸附符合 Langmuir 吸附等温模型, 主要发生单分子层吸附, 最大吸附容量分别为 $473.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $434.8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$.

(4) MMC 对染料的吸附符合拟二级动力学模型, 该吸附由表面反应过程所控制, 具有较高的吸附速率常数和初始吸附速率.

参考文献 (References)

- [1] 梁志杰. 功能化介孔硅吸附剂的制备及其选择吸附特性与作用机制[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
LIANG Z J. Synthesis of the functionalized mesoporous silica adsorbents and the selective adsorption characters and mechanism[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2017 (in Chinese).
- [2] 刘瑶, 杜平, 王玉萍. 染料化合物在改性介孔 TiO_2 上的吸附[J]. 环境化学, 2014(6): 976-984.
LIU Y, DU P, WANG Y P. Adsorption of dye compounds to modified mesoporous TiO_2 [J]. Environmental Chemistry, 2014(6): 976-984 (in Chinese).
- [3] 李鹏刚, 王靖轩, 郭飞, 等. 介孔碳的研究进展及应用[J]. 化工进展, 2018, 37(1): 149-158.
LI P G, WANG J X, GUO F F, et al. Recent progress in the synthesis and applications of mesoporous carbon materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(1): 149-158 (in Chinese).
- [4] WANG Y G, ZHANG C L, KANG S F. Simple synthesis of graphitic ordered mesoporous carbon supports using natural seed fat[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 14420-14423.
- [5] LIU G M, ZHENG S R, YIN D Q, et al. Adsorption of aqueous alkylphenol ethoxylate surfactants by mesoporous carbon CMK-3[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2006, 302(1): 47-53.
- [6] 刘献斌, 谢欣欣, 燕红, 等. 介孔炭材料及介孔炭/氧化硅复合材料对大分子有机污染物的吸附[J]. 新型炭材料, 2013, 28(4): 241-253.
LIU X B, XIE X X, YAN H, et al. A review of the adsorption of organic pollutants on mesoporous carbon and carbon/silica hybrids[J]. New carbon Materials, 2013, 28(4): 241-253 (in Chinese).
- [7] 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 E B, LI K Q, ZHU Z Q, et al. Synthesis of mesoporous carbon with dual-pore structure and their adsorption of methylene blue[J]. Environmental Chemistry, 2015, 34(1): 137-143 (in Chinese).
- [8] LIANG J F, ZHANG X M, JING L Y, et al. N-doped ordered mesoporous carbon as a multifunctional support of ultrafine Pt nanoparticles for hydrogenation of nitroarenes[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2017, 38, 1252-1260.
- [9] DU J, ZHANG L L, ZHANG Y X, et al. Fe modified mesoporous hollow carbon spheres for selective oxidation of ethylbenzene[J]. Science China Materials, 2017, 60(12): 1227-1233.
- [10] GU Z M, DENG B L, YANG J. Synthesis and evaluation of iron-containing ordered mesoporous carbon (FeOMC) for arsenic adsorption[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2007, 102(1-3): 265-273.
- [11] 王博, 莫尊理, 张春, 等. 磁性有序介孔碳的合成与药物载体应用[J]. 材料导报, 2014, 28(1): 46-49.
WANG B, MO Z L, ZHANG C, et al. Synthesis of magnetic ordered mesoporous carbons and its application as a drug carrier[J]. Materials Review, 2014, 28(1): 46-49 (in Chinese).
- [12] 田勇, 钟国英, 王秀芳, 等. 高比表面磁性有序介孔炭的合成及对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 化工学报, 2012, 63(12): 4082-4088.
TAN Y, ZHONG G Y, WANG X F, et al. Preparation of high specific surface area magnetic ordered mesoporous carbons and adsorption property of methylene blue[J]. CIESC Journal, 2012, 63(12): 4082-4088 (in Chinese).
- [13] ZHAO D Y, FENG J L, HUO Q S, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores[J]. Science, 1998, 279(5350): 548-552.
- [14] DENG Y H, Qi D W, DENG C H, et al. Superparamagnetic high-magnetization microspheres with an Fe_3O_4 @ SiO_2 core and perpendicularly aligned mesoporous SiO_2 shell for removal of microcystins[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(1): 28-29.
- [15] 徐顺建. 9 种树叶生物炭作为染料敏化太阳能电池对电极的光电性能[J]. 化工学报, 2016, 67(11): 4851-4857.
XU S J. Photovoltaic properties of 9 natural leaves derived biochars as counter electrodes for dye-sensitized solar cells[J]. CIESC Journal, 2016, 67(11): 4851-4857 (in Chinese).
- [16] CONTESCU A, Vass M, CONTESCU C, et al. Acid buffering capacity of basic carbons revealed by their continuous pK distribution[J]. Carbon, 1998, 36(3): 247-258.
- [17] TANG D Y, ZHENG Z, LIN K, et al. Adsorption of *p*-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 143(1-2): 49-56.
- [18] 李冉冉, 黄昊, 董星龙, 等. 碳包覆磁性镍纳米离子对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 材料研究学报, 2015, 29(9): 663-670.
LI R R, HUANG H, DONG X L, et al. Adsorption performance of methylene blue onto nanoparticles of carbon-encapsulated magnetic nickel[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2015, 29(9): 663-670 (in Chinese).
- [19] 陈盼, 费瑛瑛, 朱翩翩, 等. 磁性竹炭-壳聚糖复合材料吸附去除水体中日落黄染料研究[J]. 工业用水与废水, 2015, 46(2): 39-43.
CHEN P, FEI Y Y, ZHU P P, et al. Removal of sunset yellow dye from aqueous solution by magnetic bamboo charcoal-chitosan composite adsorption[J]. Industrial Water & Wasterwater, 2015, 46(2): 39-43 (in Chinese).
- [20] 林荣辉, 凌云霞, 吕海霞, 等. 二乙烯三胺改性聚多巴胺包覆硅胶吸附日落黄[J]. 化工环保, 2017, 37(5): 519-524.
LIN R H, LING Y X F, LV H X. Adsorption of sunset yellow by diethylenetriamine modified polydopamine-coated silica gel[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2017, 37(5): 519-524 (in Chinese).