

响应面优化棉秆基活性炭的制备及其吸附性能研究

宾 齐,李海红*,张田田

(西安工程大学环境与化学工程学院,陕西 西安 710048)

摘要:以棉花秸秆为原料, $\text{ZnCl}_2/\text{AlCl}_3$ 为改性剂制备活性炭(AC)。利用中心复合设计法(CCD)对主要影响因子进行参数优化,并利用预测模型确定最佳制备工艺为:活化温度为 640°C 、浸渍质量比(棉秸秆与改性剂的质量比)为 1.58:1、活化时间为 87 min、改性剂配比(改性剂中 ZnCl_2 与 AlCl_3 的质量比)为 9:1。在实际实验条件下,样品得率、总酸含量分别为 44.32%、0.87 mmol/g,与模型预测值误差分别为 1.79%、1.04%。利用碱性有机染料甲基紫研究其吸附性能,当活性炭投加量为 1.18 g/L、溶液质量浓度为 82.00 mg/L 时,其对甲基紫去除率均能达到 90% 以上。 $\text{ZnCl}_2/\text{AlCl}_3$ 改性棉秆基活性炭具有良好的吸附性能,为棉秸秆的应用提供了参考依据。

关键词:棉花秸秆;改性;活性炭;响应曲面;吸附性能

中图分类号:TQ424.1+9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)06-0161-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.06.033

Optimization of cotton stalk-based activated carbon preparation by response surface and study on adsorption properties

BIN Qi, LI Hai-hong*, ZHANG Tian-tian

(School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Activated carbon is prepared by chemical activation method using cotton stalk as material and $\text{ZnCl}_2/\text{AlCl}_3$ as modifier. Central Composite Design (CCD) method is used to optimize the parameters of main influencing factors. By utilizing the predicted model, the optimum parameters are obtained as follows: activation temperature at 640°C , mass ratio between cotton straw and modifier is 1.58:1, activation time lasts for 87 min, and mass ratio of ZnCl_2 to AlCl_3 in modifier is 9:1. Under actual experimental conditions, the sample yield and total acid content are 44.32% and 0.87 mmol \cdot g⁻¹, respectively, and the errors to the predicted values are 1.79% and 1.04%, respectively. Structure and composition of the prepared activated carbon are characterized. The removal rate of methyl violet by the prepared activated carbon can exceed 90% when the dosage of activated carbon is 1.18 g \cdot L⁻¹ and the concentration of solution is 82.00 mg \cdot L⁻¹. $\text{ZnCl}_2/\text{AlCl}_3$ modified cotton stalk-based activated carbon has good adsorption properties, which provides references for the application of cotton stalks.

Key words: cotton straw; modification; activated carbon; response surface; adsorptive property

多年以来,研究人员对利用生物质制备活性炭进行了大量研究^[1]。生物炭含碳量尤为丰富,逐渐成为一种成本低廉且效果优异的吸附剂。可用来制作生物质活性炭的原料有木屑^[2]、秸秆、椰壳^[3]等。张宾朋等^[4]利用脱硫稻壳残渣制备的活性炭是处理含恩诺沙星废水的理想材料。程琼^[5]采用玉米秸秆制备活性炭,结果发现氨水、 NaCO_3 为改性剂,可使活性炭对苯二酚的去除率明显提高。利用秸秆制备活性炭吸附剂进行环境净化符合绿色循环经济的理念^[6]。棉花在我国新疆种植面积大,棉花秸秆产出量高^[7],且其含有丰富的碳元素,灰分含量较低^[8-9]。目前大多利用单因素和正交法对活性炭

的制备工艺进行研究。马培勇等^[10]通过单因素实验考察了活性炭制备过程中各单因素对其性能的影响,但无法对各因素之间的交互影响进行描述。孔德国等^[11]采用正交法研究棉秆基活性炭制备过程中各因素对活性炭持水能力的影响,但最终的实验方案需要进一步验证。

响应面优化法是 1951 年英国统计学家 G. Box 和 Wilso 提出的将数学和统计相结合的一种优化方法^[12]。能以较少实验次数和较短的时间对所选的参数进行全面优化^[13],并寻求最优实验条件参数^[14]。项国梁等^[15]利用响应面优化法,在最优条件下制备的甘蔗渣-污泥基活性炭吸附值优于未优

收稿日期:2020-07-24;修回日期:2021-04-04

基金项目:陕西省科技厅社会发展领域项目(2020SF-435);陕西省“三秦学者”基金资助项目(2017-4);柯桥纺织产业创新研究院项目(19KQYB04)

作者简介:宾齐(1995-),女,硕士研究生,研究方向为环保材料,1457636356@qq.com;李海红(1971-),女,硕士,教授,研究方向为环保材料研发,通讯联系人,1624116019@qq.com。

化条件下制备的活性炭。

因此,笔者以棉花秸秆为原料,选用 $ZnCl_2/AlCl_3$ 为改性剂制备 AC。利用中心复合设计 CCD 分析各工艺条件间的交互影响及各因素与活性炭性能之间的关系,优化改性棉秆基活性炭制备工艺的参数。并利用染料对 AC 吸附性能进行研究。

1 材料及仪器

材料:废弃的棉花秸秆、 $ZnCl_2/AlCl_3$ 改性剂、HCl、甲基紫。

仪器:OTF-1200X 管式电阻炉;5700 傅里叶变换红外光谱仪;TriStar II 3020 比表面积及孔径分析仪;UV-1800 紫外分光光度计。

2 实验方法

2.1 活性炭的制备

用蒸馏水清洗棉花秸秆并干燥至恒重,用破碎机破碎;称取适量破碎后的棉秸秆,在 $ZnCl_2/AlCl_3$ 的水溶液中浸渍,干燥后备用;将浸渍后的样品置于管式电阻炉中,密封抽真空,通入适量氮气,按具体实验条件设置程序烧制活性炭,冷却后用球磨机将其研磨至粉末状(100 目);研磨后的样品用体积比为 9:1 的水和盐酸混合液浸泡 2 h,反复清洗至清洗液呈中性,后于 105℃ 干燥 24 h,得棉秆基活性炭(简称 AC)。

2.2 实验设计

利用 CCD 中心复合设计,以活性炭得率和总酸含量为测试指标进行响应面分析实验。自变量因素编码及水平如表 1 所示。其中浸渍比为浸渍时棉秸秆与改性剂的质量比,改性剂配比为改性剂中 $ZnCl_2$ 与 $AlCl_3$ 的质量比。

表 1 CCD 实验设计表

因素	水平					
	编码	(-α)	(-1)	(0)	(+1)	(+α)
活化温度/℃	A	550	600	650	700	750
活化时间/min	B	50	70	90	110	130
浸渍比	C	0.5:1	1:1	1.5:1	2:1	2.5:1
改性剂配比	D	7:1	8:1	9:1	10:1	11:1

2.3 活性炭性能测试

利用表面分析仪,通过 N_2 吸脱附等温线并利用 BET 多点法和 BJH 法计算活性炭比表面积、孔体积及孔径参数;利用红外光谱仪测定活性炭表面基团

的化学成分;采用 Boehm 滴定法测定活性炭中酸性基团的含量^[16]。

活性炭得率的计算式为:

$$\text{活性炭得率} =$$

$$(\text{活化后产品质量} / \text{活化前产品质量}) \times 100\% \quad (1)$$

吸附容量计算式为:

$$Q = [V(C_0 - C_e)] / M \quad (2)$$

式中:Q 为吸附容量,mg/g; C_0 、 C_e 分别为初始质量浓度和平衡后甲基紫质量浓度,mg/L; V 为溶液体积,mL; M 为吸附剂质量,g。

3 结果与分析

3.1 中心复合设计法(CCD)结果分析

利用统计软件 Design Expert8.0 中的 CCD 设计对表 1 中的 4 个影响因素进行实验设计,升温速率和浸泡时间分别取定值 5℃/min 与 24 h。实验结果如表 2 所示。

表 2 CCD 法实验方案及结果表

序号	因素				得率/ %	总酸含量/ (mmol·g ⁻¹)
	A	B	C	D		
1	600	70	1:1	8:1	45.62	0.68
2	700	70	1:1	8:1	41.45	0.39
3	600	110	1:1	8:1	45.01	0.90
4	700	110	1:1	8:1	43.79	0.37
5	600	70	2:1	8:1	43.86	0.85
6	700	70	2:1	8:1	37.87	0.24
7	600	110	2:1	8:1	37.67	0.57
8	700	110	2:1	8:1	45.58	0.89
9	600	70	1:1	10:1	40.18	0.58
10	700	70	1:1	10:1	41.57	0.82
11	600	110	1:1	10:1	44.58	0.63
12	700	110	1:1	10:1	37.51	0.65
13	600	70	2:1	10:1	37.35	0.73
14	700	70	2:1	10:1	39.86	0.64
15	600	110	2:1	10:1	35.83	0.31
16	700	110	2:1	10:1	42.94	0.63
17	550	90	1.5:1	9:1	36.69	0.53
18	750	90	1.5:1	9:1	41.77	0.86
19	650	50	1.5:1	9:1	41.87	0.53
20	650	130	1.5:1	9:1	43.94	0.35
21	650	90	0.5:1	9:1	39.94	0.63
22	650	90	2.5:1	9:1	43.61	0.45
23	650	90	1.5:1	7:1	37.12	0.54

续表

序号	因素				得率/ %	总酸含量/ (mmol·g ⁻¹)
	A	B	C	D		
24	650	90	1.5:1	11:1	40.72	0.55
25	650	90	1.5:1	9:1	43.14	0.47
26	650	90	1.5:1	9:1	41.29	0.85
27	650	90	1.5:1	9:1	44.38	0.35
28	650	90	1.5:1	9:1	44.26	0.48
29	650	90	1.5:1	9:1	42.51	0.60
30	650	90	1.5:1	9:1	44.45	0.46

X_1X_2	0.020	1	0.020	3.18	0.0949
X_1X_3	0.010	1	0.010	1.64	0.2192
X_1X_4	6.472×10^{-3}	1	6.472×10^{-3}	1.03	0.3260
X_2X_3	1.323×10^{-4}	1	1.323×10^{-4}	0.021	0.8865
X_2X_4	0.025	1	0.025	3.93	0.0661
X_3X_4	0.029	1	0.029	4.61	0.0486
残差	0.094	15	6.278×10^{-3}		

采用 Design Expert 8.0 对表 2 的实验数据进行多元回归方程拟合, 得到活性炭样品得率 Y_1 、总酸含量 Y_2 的预测模型方程为:

$$Y_1 = 43.18 - 0.64A - 0.84B + 1.65C - 0.94D - 0.52AB + 0.21AC - 0.14AD + 1.17BC + 0.77BD + 0.15CD - 1.22A^2 - 0.64B^2 - 0.40C^2 + 0.22D^2$$

$$(R_1^2 = 81.67\%) \quad (3)$$

$$Y_2 = 0.86 - 0.056A - 0.014B - 0.026C + 0.038D - 0.035AB + 0.025AC + 0.020AD + 2.875 \times 10^{-3}BC - 0.039BD - 0.043CD - 0.11A^2 - 0.078B^2 - 0.053C^2 - 0.10D^2 (R_2^2 = 90.24\%) \quad (4)$$

回归方程的方差分析结果如表 3、表 4 所示。

表 3 样品得率回归方程的方差分析

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	204.31	14	14.59	4.77	0.0024
X_1	9.60	1	9.60	3.14	0.0967
X_2	16.90	1	16.90	5.53	0.0328
X_3	65.74	1	65.74	21.50	0.0003
X_4	21.06	1	21.06	6.89	0.0192
X_1X_2	4.31	1	4.31	1.41	0.2538
X_1X_3	0.68	1	0.68	0.22	0.6439
X_1X_4	0.32	1	0.32	0.10	0.7511
X_2X_3	21.86	1	21.86	7.15	0.0174
X_2X_4	9.46	1	9.46	3.09	0.0990
X_3X_4	0.35	1	0.35	0.12	0.7384
残差	45.87	15	3.06		

表 4 样品总酸含量回归方程的方差分析

来源	平方和	自由度	均方	F 值	P 值
模型	0.87	14	0.062	9.91	<0.0001
X_1	0.074	1	0.074	11.78	0.0037
X_2	4.643×10^{-3}	1	4.643×10^{-3}	0.74	0.4034
X_3	0.016	1	0.016	2.53	0.1324
X_4	0.034	1	0.034	5.39	0.0348

由实验结果可知, 活性炭得率和总含酸量的相关系数 R^2 分别为 81.67% 和 90.24%, 表明模型具有较好的相关性。在实验范围内, 该方程模型可以解释活性炭样品得率 81.67% 以及总酸含量 90.24% 的实验数据离散情况; 此模型可以用于 $ZnCl_2/AlCl_3$ 改性棉秆基制备活性炭的理论预测, 其中 (X_1 、 X_2 、 X_3 和 X_4 分别表示活化温度、活化时间、浸渍质量比和活化剂质量比。)

由表 3 可知, 得率模型 Y_1 的 P 值 $0.0024 < 0.01$, 表明活性炭得率与 4 个因素之间存在较为显著的多元回归关系; 其中 X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_{12} 的 P 值均 < 0.05 , 说明这几项对 AC 炭得率的影响显著。浸渍比的 F 值为 21.50, 为最主要影响因素。

由表 4 可知, 模型 Y_2 的 P 值 < 0.0001 , 表明总酸含量与 4 个影响因素之间存在极其显著的多元回归关系; 其中 X_1 、 X_4 、 X_{12} 、 X_{22} 、 X_{32} 、 X_{42} 的 P 值均 < 0.05 , 说明这几项对 AC 总酸含量的影响显著。活化温度 F 值为 11.78 是最主要的影响因素。4 个因素中浸渍质量比和改性剂质量比对 AC 总酸含量的交互作用影响最为显著。

3.2 CCD 因素响应面分析

3.2.1 总酸值

浸渍质量比和改性剂质量比对 AC 总酸值影响的响应曲面图如图 1 所示。活化时间和改性剂质量比对 AC 总酸值的响应曲面图如图 2 所示。由图 1 和图 2 中可以看出, 活性炭的总酸值随着浸渍质量

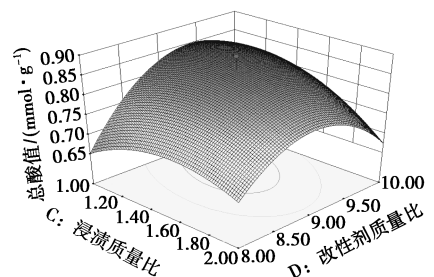


图 1 浸渍质量比和改性剂质量比对样品总酸值的响应曲面图

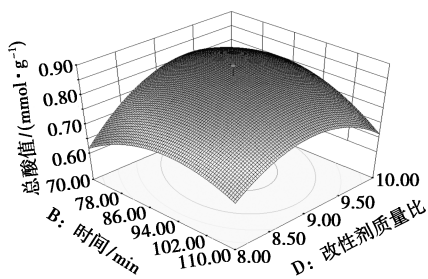


图 2 活化时间和改性剂质量比对样品总酸值的响应曲面图

比、改性剂质量比和活化时间的增加,均出现先升高后下降的趋势。这是由于改性剂用量的增加,可使原料改性更充分。而过多的 Zn²⁺会导致表面的部分含酸基团被破坏,降低 AC 总酸含量。活化时间适中时,改性 AC 含酸量达到较高值。

3.2.2 得率

活化温度与活化时间对 AC 得率的响应曲面图如图 3 所示。活化时间与浸渍质量比对 AC 得率的响应曲面图如图 4 所示。由图 3 可知,随着活化时间的增加和 650℃ 之后温度的升高,活性炭得率明显下降,这是由于随着活化时间和活化温度的增加,试样中部分物质挥发释放,使活性炭质量下降。由图 4 可知,随着浸渍质量比的增大和活化时间的减少,活性炭得率逐渐增加,超过一定值后得率呈现降低趋势。在实验取值范围内,控制其中一个因素不

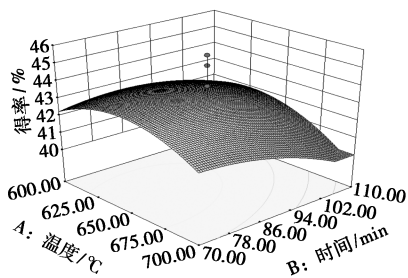


图 3 活化温度和活化时间对样品得率的响应曲面图

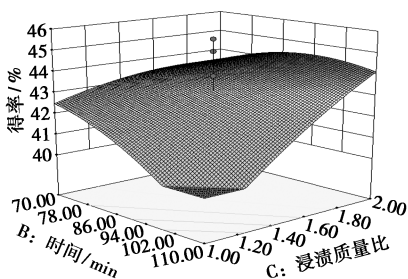


图 4 活化时间和浸渍比对样品得率的响应曲面图

变增大另一因素的取值时,响应值均出现先增大后减小的趋势。因此,在活性炭的制备过程中,需选取合适的条件参数,从而达到较好的效果。

3.2.3 响应曲面优化

通过 Design Expert 对 AC 得率和总酸含量方程模型进行工艺条件优化,得到的最佳制备工艺为:活化温度为 640℃、浸渍质量比为 1.58:1、活化时间为 87 min、改性剂质量比为 9:1,此时活性炭得率、总酸值的响应值分别达到 43.54%、0.86 mmol/g。

在实验允许条件下,选择在活化温度为 640℃、浸渍质量比为 1.5:1、活化时间为 90 min、改性剂质量比为 9:1 的条件下制备棉秆基活性炭并进行相关指标测试,做 3 组平行实验取平均值。测得样品得率、总酸含量的平均值分别为 44.32%、0.87 mmol/g,与模型预测值的误差分别为 1.04%、1.79%。此 CCD 模型的预测值与试验值之间具有较高的相关性,将该模型用于 ZnCl₂/AlCl₃ 改性棉秆基制备活性炭试验条件的优化以及结果的预测是准确可靠的。

3.3 活性炭的表征分析

3.3.1 FT-IR 分析

最佳工艺条件下制备的棉秆基活性炭的傅里叶变换红外光谱图如图 5 所示。

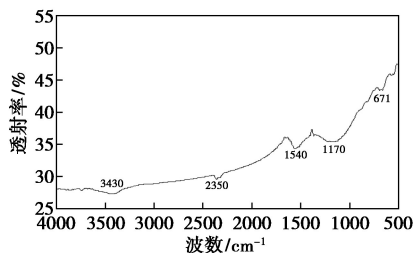
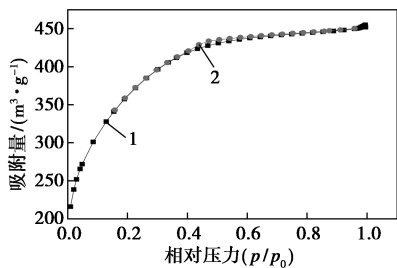


图 5 活性炭的红外光谱图

由图 5 可知,AC 光谱图在波数为 769 ~ 659 cm⁻¹左右的吸收峰属于 O—H 面外弯曲振动峰。1 550~600 cm⁻¹吸收峰主要由弯曲振动引起,C—C、C—O、C—N 单键的伸缩,其中 1 170 cm⁻¹处吸收峰是醚键中 C—O 的伸缩振动;1 540 cm⁻¹处出现的吸收峰是由于活性炭骨架中 C=C 伸缩振动^[17];3 430 cm⁻¹处出现的微弱吸收峰是氢键缔合的醇、酚羟基 O—H 的伸缩振动或胺和酰胺基团中—NH 伸缩振动,含氮基团的存在使活性炭具有一定的水溶性;1 170 cm⁻¹和 1 540 cm⁻¹处的吸收峰振动较强,说明活性炭中醚键和 C=C 基团含量较多。棉花秸秆经 ZnCl₂/AlCl₃ 改性制备的活性炭含有羟基、酚、醚键等亲水基团。

3.3.2 孔结构及孔径分析

活性炭氮气吸脱附等温线如图6所示。由图6中可以看出,棉秆基活性炭的吸-脱附等温线结合了I型和IV型2种吸附等温线。在较低的相对压力($p/p_0 < 0.1$)下,吸附量急剧上升。在 $p/p_0 > 0.4$ 时,出现微弱的滞后回线,说明活性炭中含有部分中孔或大孔。



1—吸附等温线;2—脱附等温线

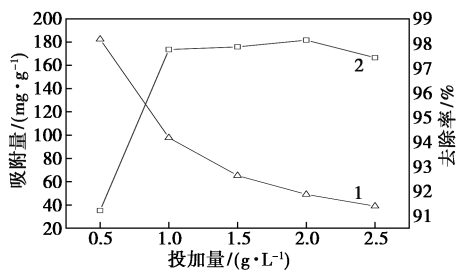
图6 活性炭氮气吸脱附等温线

3.4 吸附性能研究

利用最优工艺下制备的活性炭对碱性阳离子有机染料甲基紫进行吸附实验。

3.4.1 吸附剂投加量的影响

吸附剂投加量对吸附性能的影响如图7所示。由图7可知,染料去除率随着活性炭投加量的增加而迅速增大,投加量为1 g/L时,对染料的去除率达到97%,随后逐渐趋于稳定。当投加量为0.5 g/L时,AC对染料的吸附容量达到最大,为182 mg/g。相比于程琼^[5]利用氨水和 Na_2CO_3 改性玉米秸秆活性炭吸附量分别为77.5、68.75 mg/g,棉秆基活性炭具有更大的吸附量。



1—吸附量;2—去除率

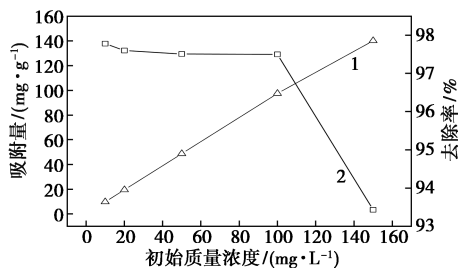
图7 活性炭投加量对吸附效果的影响

注:甲基紫质量浓度为100 mg/L,pH为7, T 为25℃。

3.4.2 染料初始质量浓度的影响

染料初始质量浓度对吸附性能的影响如图8所示。由图8可知,活性炭吸附量随着染料质量浓度的增大而一直增加。在染料质量浓度小于100 mg/L时,1 g/L的活性炭对甲基紫的去除率可达97%。

但当染料质量浓度过大时,去除率下降至93%左右,这主要是因为过高的染料质量浓度会因为吸附点位的抢夺而抑制其吸附^[18],随着染料质量浓度的增大,去除率下降。当活性炭投加量大于1.18 g/L、溶液质量浓度低于150 mg/L时,其对甲基紫去除率均为90%以上。李本盛等^[19]在柚皮残渣制备活性炭对 Cu^{2+} 吸附性能的研究中,活性炭投加量为4 g/L,对30 mg/L的 Cu^{2+} 去除率为94.47%,最大吸附容量为7.09 mg/g。相比柚皮基活性炭,棉秆基活性炭具有更大吸附容量,投加少量活性炭也有较高去除率。



1—吸附量;2—去除率

图8 染料初始质量浓度对吸附效果的影响

注:投加量1 g/L,pH为7, T 为25℃。

3.4.3 吸附等温线研究

选用Langmuir和Freundlich吸附等温模型对活性炭吸附甲基紫的吸附数据进行拟合,依据拟合曲线的 R^2 值判断吸附过程更符合哪个模型。计算的相关参数如表5所示。

表5 2种等温方程的拟合参数

吸附模型	Langmuir		
	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L / (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
AC	25.59	0.2107	0.9045
吸附模型	Freundlich		
	$K_F / [(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})^{-1/n}]$	$1/n$	R^2
AC	102.79	0.4428	0.9897

由表5可知, Freundlich吸附等温方程拟合曲线的相关系数比Langmuir的更大且接近于0.9999,表明甲基紫在AC上的吸附过程更符合Freundlich吸附等温模型,为非均质多层吸附。Freundlich吸附等温方程中的参数 $1/n < 1$,说明制备的活性炭和甲基紫亲和力较大,吸附效果较好。

4 结论

(1)在活化温度为640℃、浸渍质量比为1.58:

1、活化时间为 87 min、改性剂质量比为 9:1 的最佳制备工艺条件下,AC 得率、总酸含量的预测值分别为 43.54%、0.86 mmol/g;验证试验 AC 得率、总酸含量分别为 44.32%、0.87 mmol/g,与模型预测值误差分别为 1.79%、1.04%。

(2) 红外光谱分析表明,AC 含有羟基、酚、醚键等亲水基团;AC 对甲基紫的吸附容量可达 182 mg/g。活性炭表面亲水基团的增加促进了其表面与碱性染料分子的接触,染料分子易进入介孔炭孔道内部,提高材料的吸附能力。

(3) 活性炭对甲基紫有较好的吸附效果,活性炭投加量为 0.5~2.5 g/L、染料质量浓度为 10~150 mg/L 时,活性炭对甲基紫去除率均能达到 90%,最高达 97% 以上。

(4) 等温吸附研究表明,AC 对甲基紫的吸附为多分子层吸附,根据 Freundlich 模型拟合,AC 理论最大吸附容量为 102.79 mg/g, $1/n < 1$, 本实验制备的活性炭和甲基紫亲和力较大,吸附效果较好。

参考文献

- [1] 申朋飞,朱颖颖,李信宝,等.植物基活性炭的制备及吸附应用研究进展[J].化工进展,2019,38(8):3763-3773.
- [2] Peng Hongbo, Gao Peng, Chu Gang, *et al.* Enhanced adsorption of Cu(II) and Cd(II) by phosphoric acid-modified biochars[J]. Environmental Pollution, 2017, 229(2): 846-853.
- [3] 周琴,邱国华,沈健,等.减压条件下氯化锌活化油茶果壳活性炭的制备工艺[J].精细化工,2015,32(5):500-504.
- [4] 张宾朋,韩秀丽,方书起,等.响应面法优化脱硅稻壳活性炭对恩诺沙星的吸附[J].郑州大学学报(工学版),2018,39(6):64-68.
- [5] 程琼.玉米秸秆活性炭的改性及处理对苯二酚废水的研究[D].太原:中北大学,2016.
- [6] 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.
- [7] 李凤娟,安静,兰海鹏,等.农业废弃物棉秆活性炭的制备及其孔隙结构表征[J].塔里木大学学报,2016,28(4):95-98.
- [8] 郑梦桃,羊依金,谭显东,等.棉花秸秆制备活性炭及其吸附性能的研究[J].青岛科技大学学报(自然科学版),2016,37(1):18-22.
- [9] Li K Q, Zheng Z, Li Y. Characterization and lead adsorption properties of activated carbons prepared from cotton stalk by one-step H₃PO₄ activation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1): 440-447.
- [10] 马培勇,武晋州,张贤文,等.聚丙烯塑料-锯末干混合制备高介孔率柱状活性炭[J].环境科学学报,2018,38(2):484-491.
- [11] 孔德国,陈明鸽,周岭,等.氯化锌活化法制备棉秆基活性炭及结构表征[J].洛阳师范学院学报,2017,36(8):14-17.
- [12] Kruk M, Jaroniec M. Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic nanocomposite materials[J]. Chemistry of Materials, 2001, 13(2): 3169-3183.
- [13] 牛志睿,刘羽,李大海,等.响应面法优化制备污泥基活性炭[J].环境科学学报,2014,34(12):3022-3029.
- [14] Choi Y S, Kim J J, Kim M J, *et al.* Optimization of bioleaching conditions for metal removal from CCA-treated wood by using an unknown Polyporales sp. KUC8959[J]. Journal of Environmental Management, 2013, 121: 6-12.
- [15] 项国梁,喻泽斌,陈颖,等.响应面法优化甘蔗渣-污泥复合活性炭的制备工艺[J].环境工程学报,2014,8(12):5475-5482.
- [16] 郜礼阳,邓金环,唐国强,等.不同温度桉树叶生物炭对 Cd²⁺ 的吸附特性及机制[J].中国环境科学,2018,38(3):1001-1009.
- [17] Das D D, Schnitzer M I, Monreal C M, *et al.* Chemical composition of acid-base fractions separated from biooil derived by fast pyrolysis of chicken manure[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(24): 6524-6532.
- [18] Feng Y F, Zhou H, Liu G H, *et al.* Methylene blue adsorption onto swede rape straw (Brassica napus L.) modified by tartaric acid: Equilibrium, kinetic and adsorption mechanisms[J]. Bioresource Technology, 2012, 125: 138-144.
- [19] 李本盛,吴彩斌,倪帅男,等.柚皮残渣制备活性炭对 Cu²⁺ 吸附性能[J].有色金属科学与工程,2018,9(6):38-44. ■
- [14] Aron W, Yan Y, Huda M N, *et al.* Band edge electronic structure of BiVO₄: Elucidating the role of the Bi s and V d orbitals[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21: 547-551.
- [15] Du X, Zhao T, Xiu Z, *et al.* Nano-zero-valent iron and MnO_x selective deposition on BiVO₄ decahedron superstructures for promoted spatial charge separation and exceptional catalytic activity in visible-light-driven photocatalysis-Fenton coupling system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 377: 330-340.
- [16] Gao X, Ma C, Liu Y, *et al.* Self-induced Fenton reaction constructed by Fe(III) grafted BiVO₄ nanosheets with improved photocatalytic performance and mechanism insight[J]. Applied Surface Science, 2019, 467-468: 673-683.
- [17] Wang D, Jiang H, Xu Z, *et al.* Crystal facet dependence of water oxidation on BiVO₄ sheets under visible light irradiation[J]. Chem Eur J, 2011, 17: 1275-1282.
- [18] Li R, Zhang F X, Wang D, *et al.* Spatial separation of photogenerated electrons and holes among {010} and {110} crystal facets of BiVO₄[J]. Nature Communications, 2013, 4: 1432-.
- [19] Wang Y, Tan G Q, Liu T, *et al.* Photocatalytic properties of the g-C₃N₄/ {010} facets BiVO₄ interface Z-Scheme photocatalysts induced by BiVO₄ surface heterojunction[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 234: 37-49.
- [20] Zhu J, Fan F T, Chen R T, *et al.* Direct imaging of highly anisotropic photogenerated charge separations on different facets of a single BiVO₄ photocatalyst[J]. Angew Chem Int Ed, 2015, 54: 9111-9114. ■

(上接第 160 页)