

共轭微孔聚苯胺对废水中阴阳离子染料的 吸附性能研究

伍小溪, 王玉冰, 何边燕, 延卫

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 针对目前多数吸附剂具有较高选择性的局限,通过布赫瓦尔德-哈特维希偶联反应,合成了一类通用的吸附剂——共轭微孔聚苯胺(CMPAs)。首先,研究该系列吸附剂对阴离子染料酸性红 G(ARG)和阳离子染料亚甲基蓝(MB)的吸附效果;然后,探讨了 pH、吸附时间、初始浓度和温度等因素对吸附性能的影响,并通过吸附前后的表征分析探究吸附机理;最后,研究了 CMPAs 对混合染料的吸附效果。结果表明: CMPAs 系列吸附剂对 ARG 和 MB 均有优异的吸附性能,吸附能力随溶液 pH 变化,吸附行为符合准二级动力学模型和 Freundlich 模型;吸附剂的亚胺氮含量是决定吸附容量的关键因素,比表面积和孔径分布通过影响活性位点可及性和分子传质效率产生协同效应;在 318 K 时,吸附剂对 ARG 和 MB 的最大吸附量分别为 1 416、235 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,其主要依靠静电、氢键和 π - π 相互作用协同吸附染料;吸附剂在混合染料体系中具有同时去除阴离子和阳离子染料的普遍适用性;经过 10 次循环吸附后,其吸附效率仍保持在 99% 以上,显示出良好的稳定性和重复使用性。

关键词: 共轭微孔聚苯胺;吸附;混合染料;阴离子染料酸性红 G;阳离子染料亚甲基蓝

中图分类号: X826 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202511002 **文章编号:** 0253-987X(2025)11-0019-13

Study on the Adsorption Performance of Conjugated Microporous Polyaniline for Cationic and Anionic Dyes in Wastewater

WU Xiaoxi, WANG Yubing, HE Bianyan, YAN Wei

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: To address the limitations of most current adsorbents that exhibit high selectivity, a novel universal adsorbent—conjugated microporous polyanilines (CMPAs)—is synthesized via Buchwald-Hartwig coupling reactions. First, the adsorption performance of this series of adsorbents is investigated for anionic dye acid red G (ARG) and cationic dye Methylene Blue (MB). Subsequently, the effects of pH, adsorption time, initial concentration, and temperature on adsorption performance are systematically examined, and the adsorption mechanism is elucidated through pre-and post-adsorption characterization. Finally, the adsorption efficiency of CMPAs on mixed dyes is evaluated. Results demonstrate that the CMPAs exhibit excellent adsorption performance for both ARG and MB, with adsorption capacity varying with solution

pH. The adsorption behavior follows pseudo-second-order kinetics and the Freundlich model. Comparative analysis reveals that the imine nitrogen content of the adsorbent is the key determinant of adsorption capacity, while the specific surface area and pore size distribution create a synergistic effect by influencing the accessibility of active sites and molecular mass transfer efficiency. At 318 K, the maximum adsorption capacities reach $1\,416\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for ARG and $235\text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ for MB, primarily relying on electrostatic interactions, hydrogen bonding, and π - π interactions for the simultaneous adsorption of dyes. Notably, the adsorbent demonstrates universal applicability in simultaneously removing both anionic and cationic dyes from mixed dye systems. After 10 adsorption-desorption cycles, the adsorption efficiency remains above 99%, indicating exceptional stability and reusability.

Keywords: conjugated microporous polyaniline; adsorption; mixed ionic dyes; anionic dye acid red G; cationic dye methylene blue

随着社会的不断发展,环境污染问题日渐严重。广泛用于化妆品、纺织、绘画、印刷和食品等行业的染料被排放到环境中^[1]。染料废水的排放会对水环境和人类健康构成巨大威胁^[2]。染料中的化学物质通常具有毒性甚至致突变性、致癌性,在水环境中可能会聚集在水生生物的组织中,通过食物链进入人体,引发人体严重的功能障碍和疾病^[3]。因此,去除水环境中的染料非常紧迫且重要。

目前已有许多去除水中染料的方法,包括膜过滤、混凝沉淀、高级氧化、吸附等,其中吸附法因成本低廉、操作简单、无副产物而被广泛使用^[4]。目前,用于吸附染料的吸附剂有碳材料、金属有机骨架和共价有机框架材料、共轭微孔聚合物等。其中,碳材料应用最广泛,主要包括活性炭、石墨烯、碳纳米管和碳量子点等。虽然这些材料具有高比表面积、发达的孔结构等优点,但其吸附能力和再生能力还有待提高。金属有机骨架和共价有机框架材料虽然具有稳健有序的结构,但物理化学稳定性偏低。共轭微孔聚合物(CMPs)因其多样化的合成策略、高表面积、 π 共轭骨架、孔隙结构可设计调控等优点而成为有前途的多孔吸附材料。考虑到CMPs的 π 共轭框架与有机染料可以形成 π - π 相互作用,CMPs成为吸附有机染料的最佳候选者之一^[5]。

染料分为阴离子染料、阳离子染料和非离子染料^[6],其中前两者应用更广泛。在废水中通常多种染料共存。目前大多数吸附剂仅专注于吸附某一特定染料或某一类染料,具有很高的选择性^[7]。Sau等合成的两种CMPs在阳离子染料亚甲基蓝(MB)和阴离子染料甲基橙(MO)的混合物中对MB表现出很强的选择性^[8];Guo等研究了羧甲基纤维素/磺酸改性共轭微孔聚合物(CMC/SCMP)气凝胶对重

金属离子和阳离子染料具有最佳的吸附效果,尤其是MB,而对阴离子染料的吸附能力非常差^[9]。这种对染料的选择性吸附会限制吸附剂的实际应用,因此设计一种通用的吸附剂材料至关重要。

本研究通过布赫瓦尔德-哈特维希(BH)偶联反应合成共轭微孔聚苯胺(CMPAs),并研究了其对阴离子染料酸性红G(ARG)和阳离子染料MB的吸附效果;探讨了pH、吸附时间、初始浓度和温度等因素对吸附性能的影响,通过吸附前后的表征分析探究吸附机理,并进一步探究了CMPAs在混合染料体系中的吸附性能。

1 材料与方法

1.1 材料

三(4-溴苯基)胺、三(4-氨基苯基)胺、苯二胺、4,4'-二氨基二苯胺硫酸盐水合物、2-二环己基膦-2,4,6-三异丙基联苯(XPhos, 97%)、叔丁醇钠(NaOtBu, 97%)、双二亚苄基丙酮钯($\text{Pd}(\text{dba})_2$, 98%)、氟化钠(NaF)、四氢呋喃(THF)、三氯甲烷(CHCl_3)、氢氧化钠(NaOH)、盐酸(HCl)、乙醇、酸性红G染料、亚甲基蓝染料、刚果红染料(CR)、罗丹明B染料(RhB),均购自国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯,无需纯化即可使用。

1.2 分析测试仪器

本研究利用岛津XRD-6100粉末X射线衍射仪(XRD),以Cu/K α 辐射为光源,对材料结构进行分析。使用Setaram Labsys Evo系统在氮气气氛下以 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的加热速率进行热质量分析。使用Zeiss Gemini SEM 500显微镜获得扫描电子显微镜(SEM)图像。使用显微镜孔径及比表面积分析仪(SSA-4300)对材料的孔径分布及比表面积进

行测定,称取 0.1 g 材料在真空条件下 80℃ 加热 4 h 进行预处理,后冷却至室温进行测试,用 Brunauer-Emmet-Teller 方法根据 N_2 吸附和解吸等温线计算的表面积,用 BJH 法从 N_2 等温线解吸分支得到的总孔隙体积,其中计算了所有孔隙体积,孔径为用 BJH 法从 N_2 等温线解吸分支得到的最可能孔径。使用 PE Lambda 950 光谱仪获得固态紫外可见近红外光谱。使用 Bruker Tensor 37 FTIR 分光光度计通过 KBr 粉末压片法获得 4 000~400 cm^{-1} 之间区域的傅里叶变换红外(FTIR)光谱。使用 EA3000 元素分析仪进行元素分析(EA)。使用 Thermo SCIENTIFIC ESCALAB Xi+ 和 Al 单色 X 射线源(1 486.68 eV) 获得 X 射线光电子能谱(XPS)光谱。使用 pH 计(FE 28-Standard, Mettler Toledo 公司)

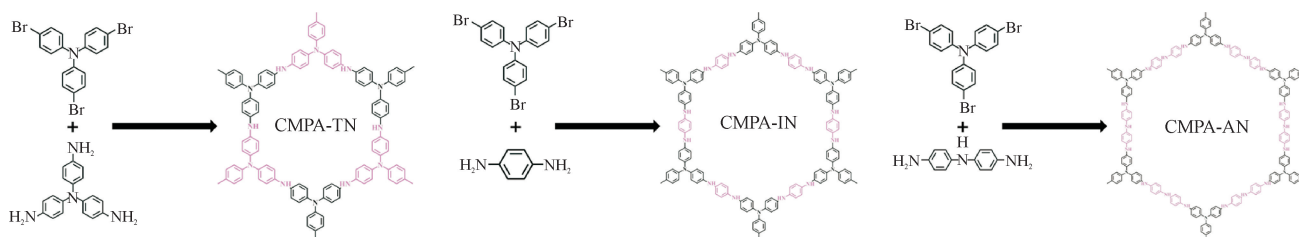


图 1 CMPAs 的合成

Fig. 1 Synthesis of CMPAs

1.4 吸附实验方法

通过投加量实验,保持 0.5 $g \cdot L^{-1}$ 的固液比不变,探究溶液 pH、初始浓度、温度和接触时间等参数对吸附性能的影响,每组实验设置 3 个平行样。通过紫外分光光度计测定吸附平衡前后的 ARG 和 MB 浓度^[10]。对于吸附动力学实验采用准一级和准二级动力学模型拟合,对于等温吸附实验采用采用朗格缪尔、弗兰德里希模型进行拟合^[11]。

准一级动力学模型为

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-K_1 t}) \quad (1)$$

式中: K_1 为准一级动力学模型的吸附速率常数; Q_t 为 t 时刻的吸附容量; Q_e 为吸附平衡时的吸附容量; t 为吸附时间。

准二级动力学模型为

$$Q_t = \frac{K_2 Q_e^2 t}{1 + K_2 Q_e t} \quad (2)$$

式中: K_2 为准二级动力学模型的吸附速率常数。

朗格缪尔模型为

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

式中: K_L 为 Langmuir 常数,表示吸附剂和吸附质之间的结合能力; Q_m 为最大单层吸附容量; C_e 为吸附平衡时溶液中吸附质的浓度。

测量溶液的 pH。

1.3 吸附剂的制备

以 1.5 mmol 三(4-溴苯基)胺作为核心子,加入 0.135 mmol XPhos、10.5 mmol NaOtBu、0.1 mmol $Pd(dba)_2$ 、1.5 mmol NaF,分别以 1.0 mmol 三(4-氨基苯基)胺、苯二胺、4,4'-二氨基二苯胺硫酸盐水合物作为连接子合成共轭微孔聚苯胺-叔氮(CMPA-TN)、共轭微孔聚苯胺-亚胺氮(CMPA-IN)、氨基氮(CMPA-AN),合成过程见图 1。将试剂加入 Schlenk 管中,将其抽真空并充满氮气。然后在氮气保护下加入 90 mL THF。反应在 66℃ 下磁力搅拌 48 h。然后将产物浸入 500 mL $CHCl_3$ 和 500 mL 乙醇中进行萃取,并用 100℃ 的纯水洗涤以除去催化剂、杂质和低聚物。

弗兰德里希模型为

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

式中: K_F 为 Freundlich 常数; n 为与亲和力有关的无量纲参数。

吸附热力学的计算可以得到吸附过程中的吉布斯自由能变(ΔG)、焓变(ΔH) 和熵变(ΔS),从而为吸附机理提供依据,公式为

$$\ln K_c = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

式中: R 为气体常数,取 $8.314 \times 10^{-3} kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$; T 为温度; K_c 为无量纲标准平衡常数。

2 结果与讨论

2.1 合成材料的物理化学性能表征

图 2 是 CMPAs 及相应的连接子、核心子的 FTIR 图。可以看出,核心子在波数 1 177 cm^{-1} 处的 C-Br 峰消失,连接子分别在 3 300~3 500、3 200~3 400、3 200~3 500 cm^{-1} 处的 $-NH_2$ 的双峰在合成后明显减弱,变成了 $-NH-$ 的单峰,表明聚合物的成功合成。CMPAs 在 1 604 cm^{-1} 和 1 497 cm^{-1} 处的峰分别对应于醌、苯的结构,醌结构的出现是空气氧化所致^[12]。

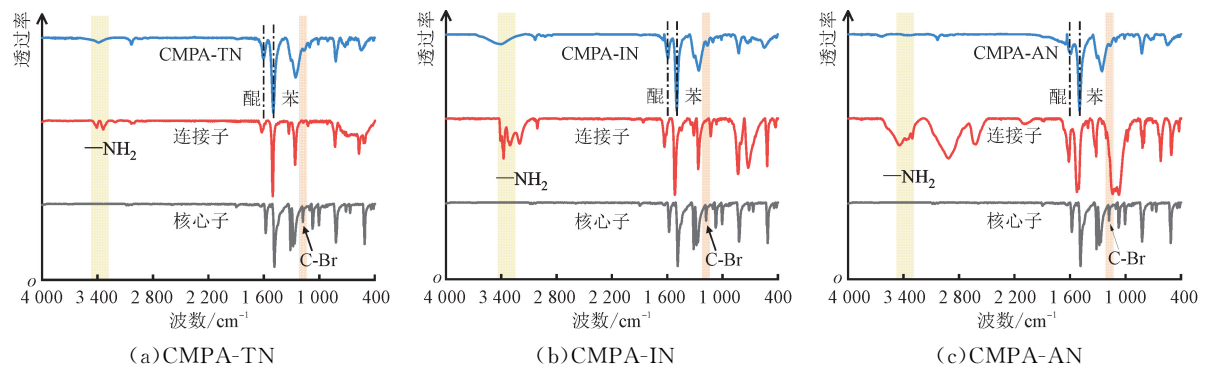


图 2 CMPAs 及核心子和连接子的 FTIR 图
Fig. 2 FTIR diagram of CMPAs and core and linker

图 3 是 CMPAs 的热质量分析结果。可以看出, CMPAs 在 800 °C 时损失不超过 27%, 反映出 3 种材料良好的热稳定性, 这可能是由于存在刚性芳香苯环主链和共轭双键^[13]。材料比表面积和孔径分析结果显示, 3 种 CMPAs 的氮气吸附解吸等温曲线的趋势与 I 型等温线一致, 表明内部存在大量微孔, CMPA-TN、CMPA-IN、CMPA-AN 的比表面积分别为 581. 4、585. 4、547. 3 m² · g⁻¹, 孔径主要分布在 1. 88、1. 90、1. 87 nm。

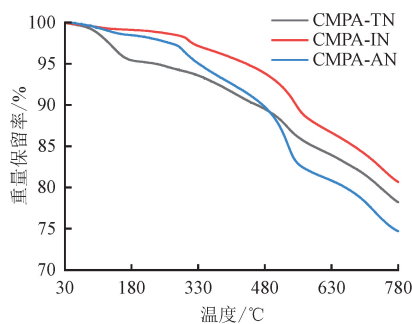


图 3 CMPAs 的热质量分析结果
Fig. 3 Thermogravimetric results of CMPAs

使用 EA 结果和 XPS 解卷积氮光谱计算 CMPA-TN、CMPA-IN 和 CMPA-AN 的氮含量, 对 XPS N 1s 进行分峰, 根据峰面积占比计算 3 种氮形态的质量摩尔浓度, 结果如表 1 所示。3 种 CMPAs 的氮质量摩尔浓度分别为 6. 74、7. 12、6. 14 mmol · g⁻¹。CMPA-TN、CMPA-IN 和 CMPA-AN 的 3 种氮形态质量摩尔浓度比较如下: 对于叔氮(—N—), CMPA-TN (2. 09 mmol · g⁻¹) 远大于 CMPA-IN (1. 64 mmol · g⁻¹) 和 CMPA-AN (1. 54 mmol · g⁻¹); 对于氨基氮(—NH—) 而言, CMPA-AN (3. 06 mmol · g⁻¹) 大于 CMPA-TN (2. 83 mmol · g⁻¹) 大于 CMPA-IN (1. 99 mmol · g⁻¹); 对于亚胺氮(=N—), CMPA-IN (3. 49 mmol · g⁻¹) 远大于 CMPA-TN (1. 82 mmol · g⁻¹) 和 CMPA-AN (1. 54 mmol · g⁻¹)。CMPA-TN 含叔胺结构的连接子三(4-氨基苯基)胺导致叔氮含量最高, CMPA-AN 的连接子 4, 4'-二氨基二苯胺的氨基数量多且反应惰性, 因此保留更多氨基氮, 而 CMPA-IN 的连接子苯二胺结构简单、反应活性高, 促进亚胺键形成, 导致亚胺氮富集。

表 1 CMPAs 在 N 1 s 处 XPS 结果的详细信息

Table 1 Detailed information of the XPS results of CMPAs for N 1 s

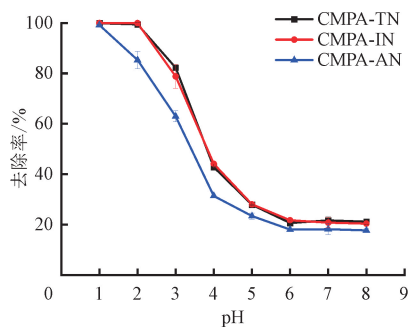
化学键	CMPA-TN			CMPA-IN			CMPA-AN		
	峰位置/ eV	峰面积 占比	质量摩尔浓度/ (mmol · g ⁻¹)	峰位置/ eV	峰面积 占比	质量摩尔浓度/ (mmol · g ⁻¹)	峰位置/ eV	峰面积 占比	质量摩尔浓度/ (mmol · g ⁻¹)
=N—	399. 36	0. 27	1. 82	399. 53	0. 49	3. 49	399. 35	0. 25	1. 54
—NH—	399. 67	0. 42	2. 83	399. 81	0. 28	1. 99	399. 71	0. 5	3. 06
—N—	400. 13	0. 31	2. 09	400. 17	0. 23	1. 64	400. 21	0. 25	1. 54

2. 2 吸附实验结果与分析

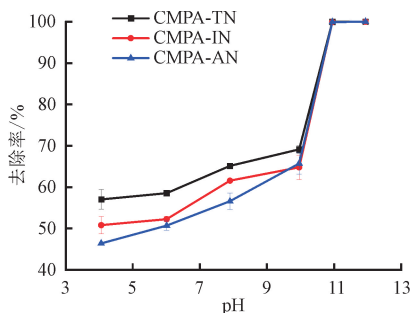
2. 2. 1 pH 对 CMPAs 吸附染料的影响

图 4 是不同初始 pH 对染料去除率的影响, 实验误差在 2. 4% 以内。可以看出, 随着 pH 的升高, CMPAs 对 ARG 的去除率逐渐下降, 而对

MB 的去除率逐渐升高。通过对 pH=11 的 MB 溶液静置过滤后测试, 发现在 pH=11 时, MB 溶液发生了沉淀。因此, 后续实验过程选择 pH=2 和 pH=10 分别作为吸附 ARG 和 MB 溶液的最佳 pH。



(a)CMPAs 吸附 ARG



(b)CMPAs 吸附 MB

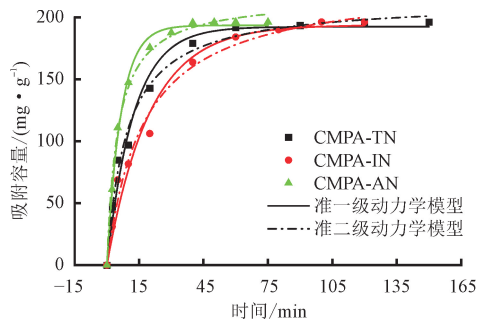
图 4 CMPAs 吸附染料 pH 实验结果

Fig. 4 Results of pH experiments of CMPAs adsorbing dyes

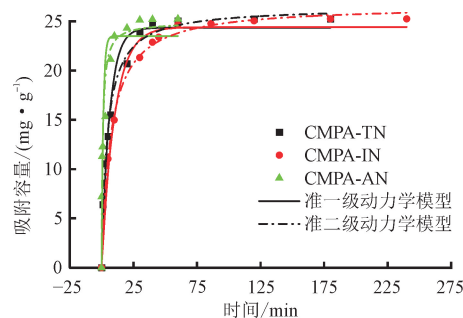
测定 3 种 CMPAs 的零点电荷 pH 分别为 7.32、7.66、7.47。当环境 pH 小于零点电荷 pH 时,吸附剂的含氮基团质子化为 $-\text{NH}^+$ 、 $-\text{NH}_2^+$ 、 $=\text{NH}^+$,这些带正电荷的基团可以通过静电引力吸附 ARG^[14];当环境 pH 大于零点电荷 pH 时,吸附剂表面带负电荷,吸附剂与 ARG 之间发生静电斥力;同时随着溶液 pH 逐渐升高, OH^- 与 ARG 竞争吸附位点。而对于阳离子染料 MB,当环境 pH 小于零点电荷 pH 时,吸附剂表面带正电荷,与 MB 之间存在静电斥力;当环境 pH 大于零点电荷 pH 时,吸附剂表面由于 OH^- 的存在带负电荷,可以与 MB 之间发生静电引力而吸附更多的 MB^[15]。

2.2.2 吸附动力学实验

为了评估 CMPAs 对水中染料的吸附速率,进行了吸附动力学实验,结果如图 5 所示。



(a)CMPAs 吸附 ARG



(b)CMPAs 吸附 MB

图 5 CMPAs 吸附染料的动力学实验及模型拟合结果

Fig. 5 Kinetics experiment and model fitting results of dye adsorption by CMPAs

从图 5 可以看出,CMPAs 可以快速吸附水中的染料。初始阶段为快速吸附阶段,CMPAs 对 ARG 和 MB 的吸附都较快,这可能是因为刚开始时 CMPAs 上存在大量的吸附位点,使得吸附反应得以快速进行,之后吸附反应以较慢的速率进行并最终达到饱和。吸附动力学拟合结果显示: CMPA-TN、CMPA-IN、CMPA-AN 对 ARG 的吸附的准一级动力学模型的 R^2 (0.9782~0.9950) 小于准二级动力学模型的 R^2 (0.9865~0.9955);对 MB 的吸附的准一级动力学模型的 R^2 (0.8923~0.9855) 小于准二级动力学模型的 R^2 (0.9536~0.9971),表明吸附更符合准二级动力学模型,说明 CMPAs 对 ARG 和 MB 的吸附过程存在化学吸附^[16]。

在吸附 ARG 和 MB 过程中,CMPA-AN 最快,其次是 CMPA-TN,CMPA-IN 吸附最慢。由前文可知,CMPA-AN 的比表面积是 3 种 CMPAs 中最小的,由此可以推断比表面积并不是影响吸附速率的主要因素。在 EA 和 XPS 分析中,CMPA-AN 的氨基氮含量是最高的,可以推测氨基含量会影响 CMPAs 吸附染料速率,这与文献结果一致。Yang 等制备了一系列具有不同氨基功能团比例的 UiO-66 样品,发现具有氨基的 UiO-66 对染料的吸附速率均快于 UiO-66,并且不同氨基功能团比例的 UiO-66 吸附速率也存在差异,说明氨基对染料吸附速率具有重要影响^[17]; Bibi 等合成两种 MOFs (MIL-125 和 NH_2 -MIL-125) 吸附 MB,发现 NH_2 -MIL-125 的吸附速率比 MIL-125 更快,表明氨基官能团起着不可或缺的作用^[18]; Heo 等制备了 3 种含伯、仲、叔胺基团的氨基硅烷改性木质素 (ASLs),发现含仲胺基团的 ASL 吸附速率快于含叔胺基团的 ASL^[19]。

2.2.3 等温吸附实验

图 6 是在不同初始浓度和温度下,CMPAs 对 ARG 和 MB 的吸附等温线。CMPAs 对于染料的吸附

容量随着染料初始浓度和温度的增加而逐渐增加,直至达到饱和状态。等温吸附模型实验数据拟合结果显示,CMPA-TN、CMPA-IN、CMPA-AN 对 ARG 的吸附的 Langmuir 模型的 R^2 (0.847 4~0.976 4) 小于 Freundlich 模型的 R^2 (0.971 1~0.999 7),对 MB 的

吸附的 Langmuir 模型的 R^2 (0.881 5~0.940 2),小于 Freundlich 的 R^2 (0.986 3~0.996 1),可知 CMPAs 对 ARG 和 MB 吸附的实验数据均更加符合 Freundlich 模型,表明 CMPAs 对 ARG 和 MB 的吸附是不均匀的多层吸附^[20]。

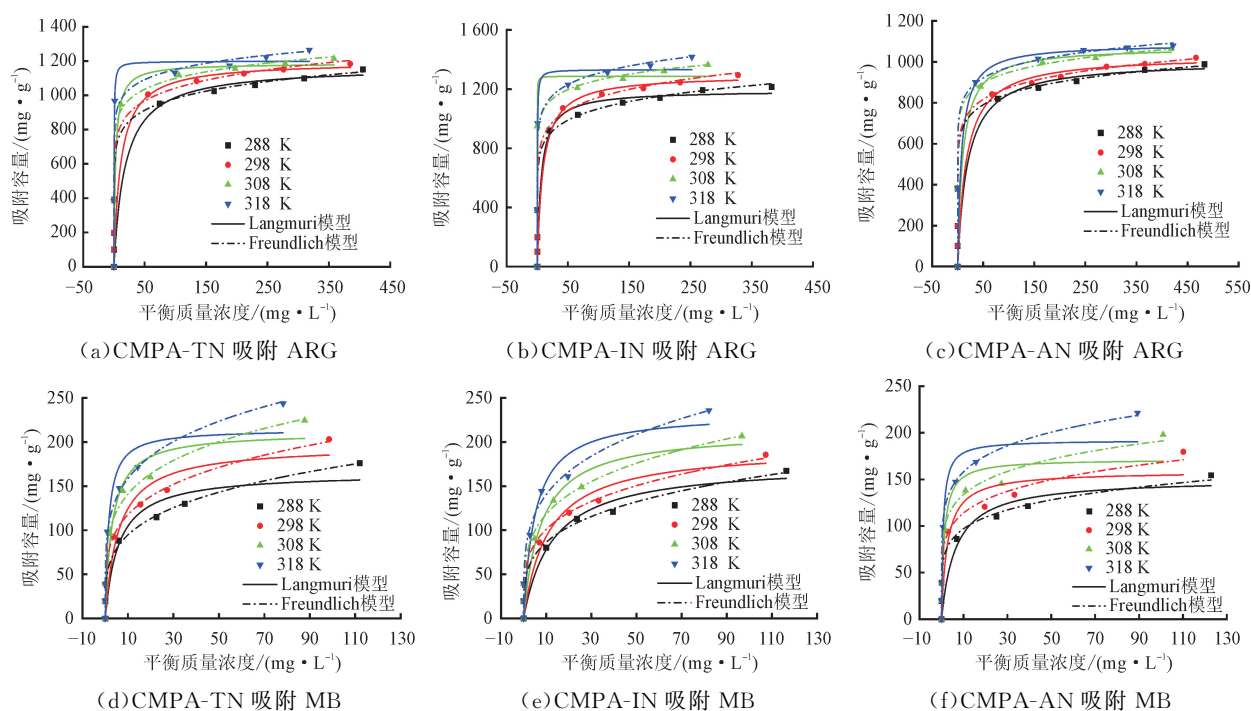


图 6 CMPAs 吸附染料的等温曲线及模型拟合

Fig. 6 Isothermal curve and model fitting of adsorbed dyes by CMPAs

3 种 CMPAs 的吸附容量差异可以从比表面积、孔径分布及含氮官能团的协同作用进行分析。CMPA-IN 的比表面积略大于 CMPA-TN, 大于 CMPA-AN; 孔径主要分布在 1.87~1.90 nm。MB 分子尺寸为 1.7 nm×0.76 nm×0.33 nm^[21], 其分子小于材料孔径, 表明 MB 分子可自由进入材料的孔道结构, 因此比表面积差异对 MB 吸附的影响可能有限。而 ARG 分子尺寸达 2.02 nm×1.01 nm×1.02 nm^[22], 其最长轴略大于 CMPA-AN 的孔径 (1.87 nm), 可能导致 ARG 在 CMPA-AN 孔道内的扩散阻力增大, 而 CMPA-IN 的孔径 (1.90 nm) 稍大, 可为 ARG 分子提供更有利的孔道传输路径。

CMPA-IN 对 ARG 和 MB 的吸附容量均为最高, CMPA-TN 次之, CMPA-AN 最低, 这与氮以及亚胺氮含量的变化趋势一致, 由此可以推断氮是吸附染料的主要吸附位点^[23]。尽管 CMPA-AN 的氨基氮含量最高, 但其吸附性能最弱, 这可能是由于该材料比表面积较低且孔径较小, 导致氨基氮活性位点的可及性受限。对于 CMPA-TN, 较高的叔氮含

量可能通过路易斯碱位点作用贡献部分吸附能力, 但其整体性能仍受限于亚胺氮含量不足。

值得注意的是, CMPA-IN 在比表面积仅略高于 CMPA-TN、孔径优势较小的情况下, 展现出显著更高的吸附容量, 这表明含氮官能团的差异是主导因素。亚胺氮作为极性官能团, 可通过氢键作用、静电吸引或 π - π 共轭效应与染料分子形成更强的相互作用。而孔径和比表面积的影响主要表现为辅助作用: 足够的比表面积提供了基本的吸附位点, 适宜的孔径分布确保了大分子染料的有效传质, 但关键吸附驱动力仍来自于亚胺氮官能团与染料分子的特异性相互作用。

综上, CMPAs 的吸附性能是孔结构参数与含氮官能团共同作用的结果; 亚胺氮含量是决定吸附容量的关键因素, 其含量越高, 特异性吸附位点越丰富; 比表面积和孔径分布通过影响活性位点可及性和分子传质效率产生协同效应。该结论为设计高效染料吸附剂提供了双重优化路径——在调控氮物种类型以增强化学吸附能力的同时, 兼顾适宜的孔道结构以保障传质效率。

当温度为 318 K 时,CMPAs 对 ARG 和 MB 的最大实际吸附容量分别达到了 1 416、235 mg · g⁻¹。

由表 2 可见,CMPAs 对染料去除能力优于大多数同类型吸附剂。

表 2 ARG 和 MB 的吸附剂的吸附容量的比较

Table 2 Comparison of adsorption capacity of ARG and MB adsorbents

吸附质	吸附剂	吸附容量/(mg · g ⁻¹)	吸附质	吸附剂	吸附容量/(mg · g ⁻¹)
ARG	PANI/TiO ₂	454.55 ^[24]	MB	PANI	12.51 ^[28]
	PANIopt	491.20 ^[25]		PANI/mATP	81.10 ^[29]
	PANI/PBG	368.59 ^[26]		CH-Mt/PANI	111.00 ^[30]
	Ppy	26.82 ^[27]		T-CMP	128.32 ^[31]
	Ppm	396.82 ^[27]		CMC/SCMP	294.84 ^[9]
	CMPA-IN	1 416.00		CMPA-IN	235.00

2.2.4 吸附热力学实验

根据 Freundlich 等温线模型拟合结果计算出 CMPAs 吸附 ARG 和 MB 的热力学参数见表 3、表 4。 $\Delta H > 0$ 表明吸附是一个吸热过程, $\Delta S > 0$ 表明液 - 固界面的自由度增加, $\Delta G < 0$ 表明吸附过程是自发的,且 ΔG 随温度升高而降低,表明吸附过程在较高温度下更容易进行。已有研究发现, $\Delta G < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示吸附过程存在化学吸附, $\Delta G > -20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 表示吸附过程存在物理吸附^[32]。

表 3 CMPAs 吸附 ARG 的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters of ARG adsorbed by CMPAs

吸附剂	温度/K	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
CMPA-TN	288	-28.1	21.259	170.92
	298	-29.8	21.159	170.92
	308	-31.5	21.159	170.92
	318	-33.2	21.159	170.92
CMPA-IN	288	-28.2	20.317	168.30
	298	-29.8	20.317	168.30
	308	-31.6	20.317	168.30
	318	-33.2	20.317	168.30
CMPA-AN	288	-28.5	12.252	141.49
	298	-29.9	12.252	141.49
	308	-31.3	12.252	141.49
	318	-32.7	12.252	141.49

表 4 CMPAs 吸附 MB 的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of MB adsorbed by CMPAs

吸附剂	温度/K	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
CMPA-TN	288	-17.7	31.468	170.82
	298	-19.4	31.468	170.82
	308	-21.1	31.468	170.82
	318	-22.9	31.468	170.82

续表

吸附剂	温度/K	$\Delta G/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
CMPA-IN	288	-17.1	19.636	127.58
	298	-18.4	19.636	127.58
	308	-19.7	19.636	127.58
	318	-20.9	19.636	127.58
CMPA-AN	288	-20.7	22.894	151.51
	298	-22.3	22.894	151.51
	308	-23.8	22.894	151.51
	318	-25.3	22.894	151.51

由表 3、表 4 可以看出, ΔG 的实验值在 $-33.2 \sim -17.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表明染料的吸附受到物理吸附和化学吸附的双重控制。

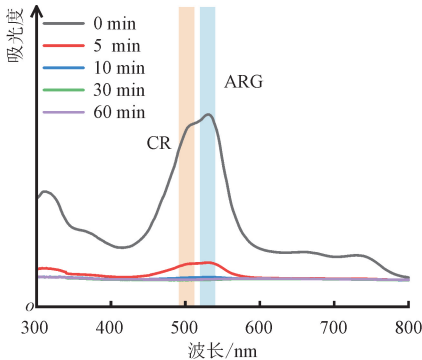
2.2.5 竞争吸附实验

由于实际工业染料废水成分复杂, 因此进一步考察了 CMPAs 在二元染料体系中的吸附性能。限于篇幅, 选取 CMPA-IN 的吸附实验进行分析。在阴离子染料二元体系中(图 7(a)), CMPA-IN 对 ARG 和 CR 在相同时间的去除率相同, 说明其对两种阴离子染料具有相同的吸附能力。在二元阳离子染料体系中(图 7(b)), MB 和 RhB 的下降趋势基本一致, 而 RhB 的吸附效果比 MB 较好, 主要原因是相比于 MB, RhB 分子中还含有羧基、含氧基团, 这些都可以和 CMPA-IN 中的含氮基团产生作用, 使 RhB 更易于吸附于吸附剂表面而被去除^[33]。

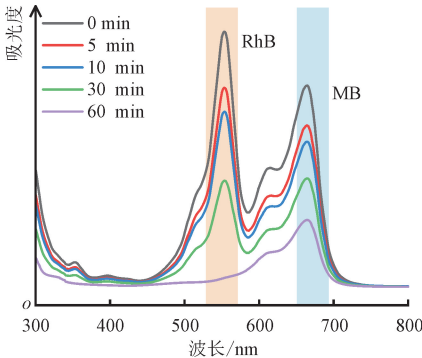
CMPA-TN 和 CMPA-AN 也具有相同趋势, 在同类型染料二元体系中对两种同类型离子染料的去除率基本一致, 这说明 CMPAs 对溶液中同类离子染料的吸附行为保持一致, 表明 CMPAs 对同类染料的吸附行为具有普适性。

CMPA-TN 对二元阴阳离子染料混合体系(ARG 和 MB)的吸附结果如图 8 所示。在 $\text{pH}=2$ 条件下, 在 30、60、120 min 时 CMPA-TN 对 ARG 的去除率分别为 77%、88%、90%, 对 MB 的去除率分别为 42%、61%、71%, 可以发现在酸性条件下, CMPA-TN 对 ARG 的吸附选择性更高。在 $\text{pH}=7$ 时, CMPA-TN 对 ARG 的去除率分别为 51%、91%、94%, 对 MB 的去除率分别为 41%、66%、79%, 可以发现 ARG 的去除率略高于 MB。在 $\text{pH}=10$ 条件下, 在 30、60、120 min 时 CMPA-TN 对 ARG 的去除率分别为 51%、81%、94%, 对 MB 的去除率分别为 51%、86%、98%, 可见 CMPA-TN 对两种染料的去除率相差不大。CMPA-IN 和

CMPA-AN 也具有相同的结果。



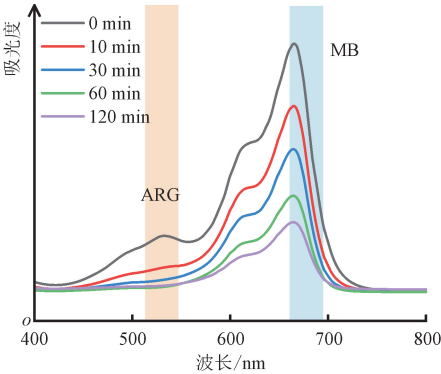
(a)CMPA-IN 吸附 ARG 和 CR 混合染料



(b)CMPA-IN 吸附 MB 和 RhB 混合染料

图 7 CMPA-IN 吸附同类型混合染料效果

Fig. 7 CMPA-IN adsorption effect of mixed dyes of the same type



(a) $\text{pH}=2$

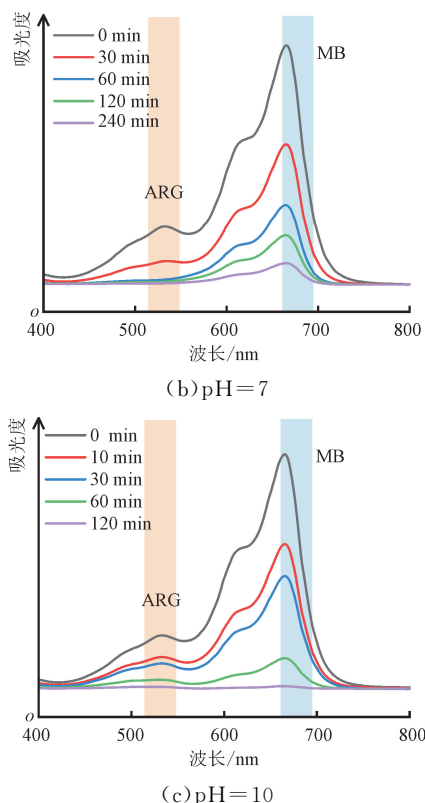


图 8 不同 pH 条件下 CMPA-TN 吸附 ARG 和 MB 混合染料
Fig. 8 CMPA-TN adsorbed ARG and MB mixed dyes under different pH conditions

可见,在该二元体系中,CMPAs 对阴离子染料 ARG 的吸附选择性高于阳离子染料 MB。结合这一有趣的现象,推测 CMPAs 对共存体系中染料的吸附存在特异性吸附。在不同 pH 条件下,发现在 ARG 和 MB 混合溶液中 CMPAs 对 ARG 和 MB 都有较好的去除效率,表明染料在 CMPAs 上的吸附具有较高的通用性。

2.2.6 吸附循环实验

吸附剂实际适用性的一个重要指标是其循环性能。分别以浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 和 HCl 作为脱附液,记录吸附剂对 ARG 和 MB 溶液连续循环吸附-脱附 10 次的去除率的变化。对于 ARG 的吸附,每次吸附后不需要再生,而对于 MB 的吸附,在每次吸附后需要用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 再生。

CMPAs 在 10 次吸附循环中对 ARG 和 MB 的去除率如图 9 所示。对于 ARG、CMPA-TN 和 CMPA-IN 在 10 次循环之后还保持着 100% 的去除率,CMPA-AN 在 10 次循环后,去除率下降到 99.05%;对于 MB,CMPAs 在 10 次循环之后均保持着 100% 的去除率。结果表明,CMPAs 对于吸附 ARG 和 MB 都拥有优异的重复使用性,在水污染治理修复领域具有良好的应用前景。

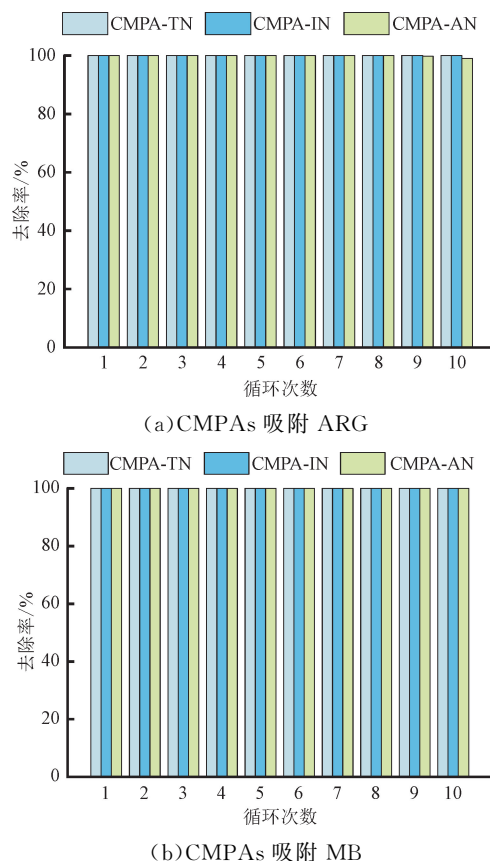


图 9 CMPAs 吸附染料的循环实验结果

Fig. 9 Results of cyclic experiments on adsorption of dyes by CMPAs

2.2.7 吸附剂规模化生产的可行性分析

通过计算,制备 1 g 的 CMPA-TN、CMPA-IN、CMPA-AN 所需试剂成本分别为 52、43、48 元,所使用的核心子和连接子在实验室规模下价格较高,但如果规模化生产可通过采购大宗化学品降低成本。钨催化剂成本高昂且难以回收,需探索催化剂的循环利用或开发非贵金属替代体系。THF、 CHCl_3 等有机溶剂的大规模使用会增加环境与安全成本,需考虑溶剂回收或替换为绿色溶剂的可能性。

Schlenk 管操作与氮气保护在实验室可行,但规模化时需设计连续化惰性气氛反应装置。萃取(CHCl_3 /乙醇)与高温水洗步骤在大规模生产中需考虑连续萃取设备与废水处理成本。这些可通过将间歇式反应转为连续流系统来缩短反应时间、提升产率,并降低钨催化剂用量。也可以通过负载型催化剂减少贵金属流失并实现循环使用。通过结合膜分离技术替代传统萃取,降低溶剂消耗与热能耗。

2.3 吸附机理

为了探究 CMPAs 与染料之间可能存在的作用机制,对 CMPAs 吸附 ARG 和 MB 前后的 FTIR 谱图

和 XPS 谱图进行分析。限于篇幅,选取 CMPA-IN 吸附 ARG 和 MB 前后的 FTIR 谱图进行分析。由图 10 可知,ARG 分子的 S=O 特征峰和 MB 分子的 C—S 特征峰^[34]在被 CMPA-IN 吸附后发生了偏移,表明 ARG 和 MB 被成功吸附。此外,CMPA-IN 位于 $1\,498\text{ cm}^{-1}$ 的苯环主链拉伸振动峰在吸附 ARG 和 MB 后分别移动到 $1\,495$ 、 $1\,496\text{ cm}^{-1}$,表明 CMPAs 中苯环与染料分子的苯环之间发生了 π - π 相互作用^[35]。

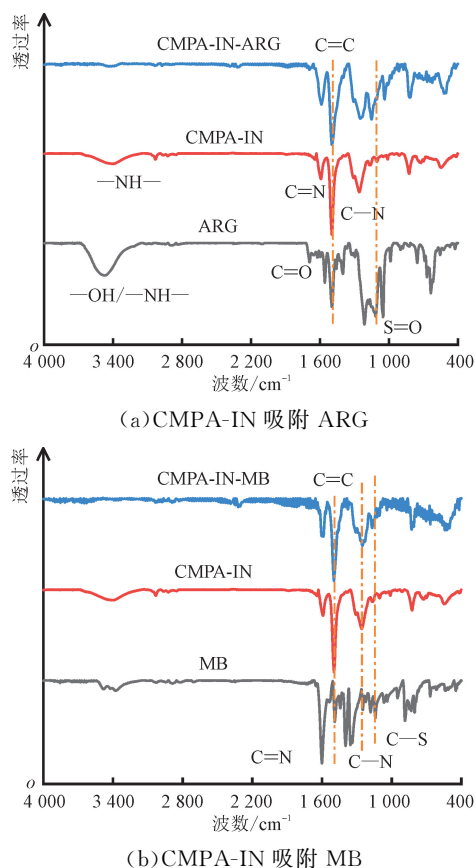


图 10 CMPA-IN 吸附染料前后的 FTIR 谱图

Fig. 10 FTIR spectra before and after CMPA-IN adsorption of dyes

ARG 位于 $3\,600\sim3\,200\text{ cm}^{-1}$ 的—OH 和—NH—峰在吸附后明显减弱甚至消失,这是由于 ARG 的—OH 和—NH—与 CMPA-IN 的—N—、—NH—、—N= 之间形成了氢键作用^[7]。ARG 的偶氮基团峰和 C=O 峰在吸附后出现了偏移,表明 ARG 的偶氮基团和 C=O 基团在吸附过程中与 CMPAs 中的—NH—基团发生了氢键作用,吸附 ARG 后,CMPA-IN 的—NH—峰减弱甚至消失, C=N 以及 C—N 峰发生偏移,也进一步说明了氢键作用的存在。

MB 分子的 C—N 峰^[36]与 C=N 峰^[37]在吸附后发生了偏移,这主要是 MB 分子中的 —N—、—N= 与 CMPAs 中的—NH—形成了氢键,同时

吸附 MB 后 CMPA-IN 的—NH—峰也出现减弱甚至消失的现象,CMPA-IN 的 C=N 和 C—N 峰也在吸附后发生了偏移,进一步佐证了氢键作用的存在。

综上,氮是 CMPAs 吸附染料的主要位点,并且氢键作用是 CMPAs 吸附染料的主要作用力之一。

为了进一步证明染料在 CMPAs 上的吸附机理,利用 XPS 分析了吸附前后 CMPAs 的元素的电荷的变化。限于篇幅,选取 CMPA-IN 吸附 ARG 和 MB 前后的 C 1s 和 N 1s 的 XPS 谱图进行分析,结果如图 11 所示。由图 11 可知,在吸附后的 C 1s 谱图中出现了明显的 C=O 峰,说明 CMPA-IN 成功吸附 ARG 和 MB^[38]。

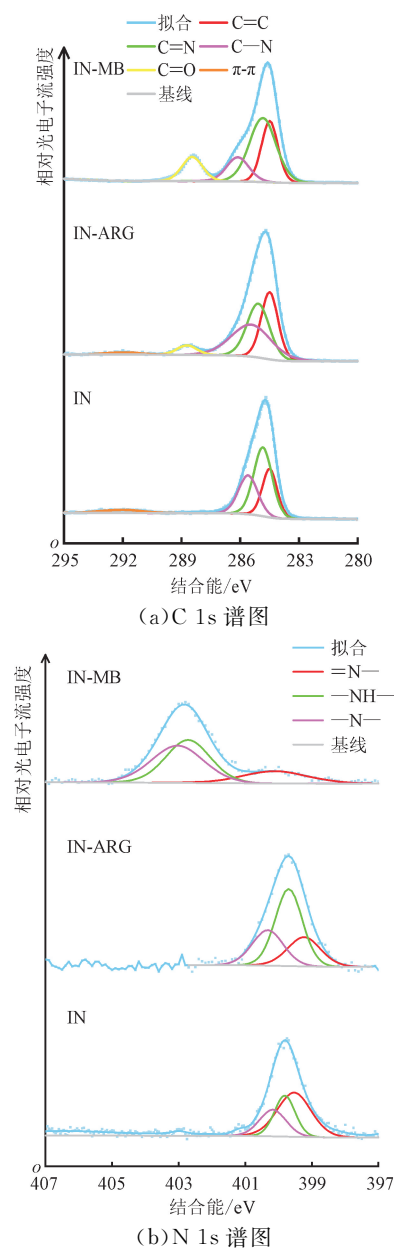


图 11 CMPA-IN 吸附染料前后的 XPS 谱图

Fig. 11 XPS spectra before and after CMPA-IN adsorption of dyes

在 CMPA-IN 吸附 ARG 前后的 N 1s 谱图中,可以发现—N—、—NH—、—N= 的结合能在吸附后都发生了偏移,主要是 CMPA-IN 中的含氮基团发生了质子化,变成了更稳定的带正电荷的离子,质子化后的基团更容易和阴离子染料形成静电引力作用,此外,含氮基团也可以和 ARG 分子中的一NH、—OH 等形成氢键,也会导致结合能发生偏移^[39]。C 1s 谱图中 C—N 及 C=N 基团的结合能的移动进一步佐证了 CMPA-IN 与 ARG 分子之间的氢键及静电引力作用。

在 CMPA-IN 吸附 MB 后的 N 1s 谱图中,—N—、—NH—、—N= 的结合能也都发生了移动,主要是由于在碱性条件下,CMPAs 的表面会有大量的 OH⁻,而这些 OH⁻ 离子除了与含氮基团作用外,还会覆盖在吸附剂的表面和溶液中的阳离子染料 MB 产生静电引力,从而将 MB 进一步吸附到 CMPAs^[40]。

综上,CMPAs 吸附 ARG 和 MB 主要通过静电引力, π - π 相互作用和氢键作用,见图 12。

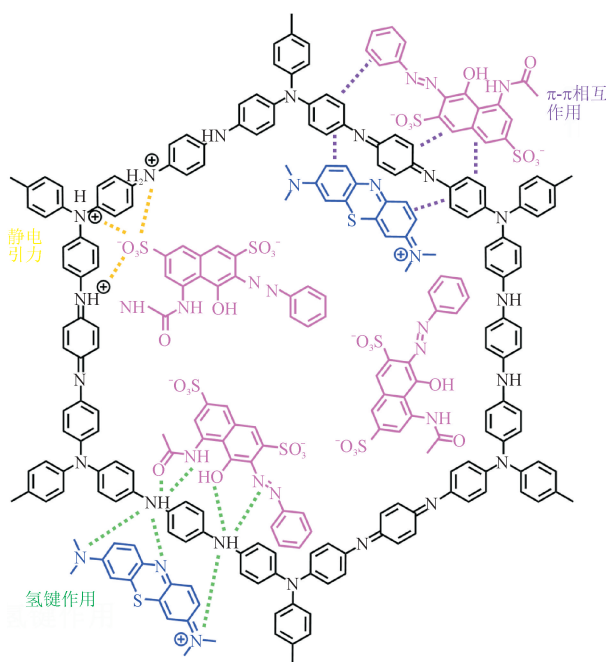


图 12 CMPA-IN 吸附 ARG 和 MB 的机理图

Fig. 12 Mechanism diagram of adsorption of ARG and MB by CMPA-IN

3 结 论

(1)本文通过 BH 偶联反应合成的 CMPAs 对阴离子 ARG 和阳离子染料 MB 都具有较好的吸附性能;在酸性条件下对 ARG 的吸附性能更好,在碱

性条件下对 MB 的吸附去除率更高。

(2)CMPAs 对 ARG 和 MB 的吸附动力学更符合准二级动力学模型;等温吸附结果更符合 Freundlich 模型,材料的亚胺氮含量是决定吸附容量的关键因素,比表面积和孔径分布通过影响活性位点可及性和分子传质效率产生协同效应。在 318 K 下,ARG 和 MB 的最大实际吸附量分别达到了 1 416、235 mg · g⁻¹。

(3)在二元混合染料体系中,CMPAs 对同类染料的吸附行为具有普遍性,此外可以同时去除阴阳离子染料,但更倾向于吸附阴离子染料 ARG。在 10 次循环之后,CMPAs 对 ARG 和 MB 的去除率仍然在 99% 以上,具有良好的稳定性和重复使用性,是一种具有实际应用潜力的高效、有价值的吸附剂。

(4)通过吸附前后的表征分析发现,CMPAs 对于 ARG 和 MB 的吸附作用包括静电作用、 π - π 相互作用、氢键作用。

参考文献:

- [1] HOMAEIGO HAR S. The nanosized dye adsorbents for water treatment [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(2): 295.
- [2] LI Jun, XIONG Yan, WAN Haiqin, et al. In-situ investigation of dye pollutant adsorption performance on graphitic carbon nitride surface: ATR spectroscopy experiment and MD simulation insight [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 418: 126297.
- [3] CERETTA M B, VIEIRA Y, WOLSKI E A, et al. Biological degradation coupled to photocatalysis by ZnO/polypyrrole composite for the treatment of real textile wastewater [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 35: 101230.
- [4] BALOO L, ISA M H, SAPARI N B, et al. Adsorptive removal of methylene blue and acid orange 10 dyes from aqueous solutions using oil palm wastes-derived activated carbons [J]. *Alexandria Engineering Journal*, 2021, 60(6): 5611-5629.
- [5] AFROZE S, SEN T K. A review on heavy metal ions and dye adsorption from water by agricultural solid waste adsorbents [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2018, 229(7): 225.
- [6] GOMA A A, EL OKLE O S, TOHAMY H G. Protective effect of methylene blue against copper oxide nanoparticle-induced neurobehavioral toxicity [J]. *Behavioural Brain Research*, 2021, 398: 112942.
- [7] TSADE KARA H, ANSHEBO S T, SABIR F K, et al. Removal of methylene blue dye from wastewater

- using periodiated modified nanocellulose [J]. International Journal of Chemical Engineering, 2021, 2021 (1): 9965452.
- [8] SAU S, MANNA S, KARMAKAR S, et al. Nanofibrillar, heteroatom-rich triphenylamine-based conjugated microporous polymers for selective dye capture and iodine uptake [J]. ACS Applied Nano Materials, 2025, 8(13): 6692-6702.
- [9] GUO Yuping, HASI Q M, YU Jiale, et al. Carboxymethyl cellulose/sulfonated conjugated microporous polymer composite aerogel for efficient pollution removal and water evaporation [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 324: 124518.
- [10] PATRA T, MOHANTY A, SINGH L, et al. Effect of calcination temperature on morphology and phase transformation of MnO_2 nanoparticles: a step towards green synthesis for reactive dye adsorption [J]. Chemosphere, 2022, 288(Part 2): 132472.
- [11] XIAO Wei, GARBA Z N, SUN Shichang, et al. Preparation and evaluation of an effective activated carbon from white sugar for the adsorption of rhodamine B dye [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 253: 119989.
- [12] WANG Yubing, LI Shanshan, WU Xiaoxi, et al. Nitrogen-Based conjugated microporous polymers for efficient $\text{Hg}(\text{II})$ removal from water: performance and mechanism [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 471: 144659.
- [13] RAJABI H R, KARIMI F, KAZEMDEHDASHTI H, et al. Fast sonochemically-assisted synthesis of pure and doped zinc sulfide quantum dots and their applicability in organic dye removal from aqueous media [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2018, 181: 98-105.
- [14] MA Zhiyao, LIU Fuyang, LIU Nengsheng, et al. Facile synthesis of sulfhydryl modified covalent organic frameworks for high efficient $\text{Hg}(\text{II})$ removal from water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 405: 124190.
- [15] ZHU Ruomeng, ZHANG Pengling, ZHANG Xinxin, et al. Fabrication of synergistic sites on an oxygen-rich covalent organic framework for efficient removal of $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Pb}(\text{II})$ from water [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 424(Part A): 127301.
- [16] 伍小溪, 王艳华, 王宇婷, 等. 埃洛石的复配改性及其对土霉素的吸附性能 [J]. 环境化学, 2022, 41 (10): 3399-3413.
- WU Xiaoxi, WANG Yanhua, WANG Yuting, et al. Study on the compound modification of halloysite and its adsorption to oxytetracycline [J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(10): 3399-3413.
- [17] YANG Lan, ZHANG Dongwei, LI Xu, et al. Pore characteristics and dye adsorption mechanism of functionalized UiO-66s with various ratios of amino groups [J]. Langmuir, 2024, 40(41): 21395-1406.
- [18] BIBI R, WEI Lingfei, SHEN Quanhao, et al. Effect of amino functionality on the uptake of cationic dye by titanium-based metal organic frameworks [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2017, 62 (5): 1615-622.
- [19] HEO J W, AN Liangliang, CHEN Jiansong, et al. Preparation of amine-functionalized lignins for the selective adsorption of Methylene blue and Congo red [J]. Chemosphere, 2022, 295: 133815.
- [20] 欧红香, 邓林蕾, 孙伟凯, 等. 硼酸盐改性凹凸棒土制备壳聚糖-羟乙基纤维素气凝胶吸附罗丹明 B 染料性能研究 [J]. 水处理技术, 2025, 51(1): 34-39.
- OU Hongxiang, DENG Linlei, SUN Weikai, et al. Chitosan-hydroxyethyl cellulose aerogels prepared from borate-modified attapulgite for the adsorption of rhodamine B dye [J]. Technology of Water Treatment, 2025, 51(1): 34-39.
- [21] ARIAS M, LÓPEZ E, NUÑEZ A, et al. Adsorption of methylene blue by red mud, an oxide-rich byproduct of bauxite refining [M] // BERTHELIN J, HUANG P M, BOLLAG J M, et al. Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments. Boston, MA, USA: Springer US, 1999: 361-365.
- [22] HAN Yitong, LIU Min, LI Keyan, et al. In situ synthesis of titanium doped hybrid metal-organic framework UiO-66 with enhanced adsorption capacity for organic dyes [J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2017, 4(11): 1870-1880.
- [23] LIANG Peipei, ZHANG Xuqiang, YANG Bingjun, et al. N-doped three-dimensional carbon nanosheets: facile synthesis and high-concentration dye adsorption [J]. Separation and Purification Technology, 2025, 359 (Part 2): 130621.
- [24] WANG Ning, LI Jingjing, LV Wei, et al. Synthesis of polyaniline/ TiO_2 composite with excellent adsorption performance on acid red G [J]. RSC Advances, 2015, 5(27): 21132-21141.
- [25] LYU Wei, YU Mengting, LI Jiaqiang, et al. Adsorption of anionic acid red G dye on polyaniline nanofibers synthesized by FeCl_3 oxidant: unravelling the role of

- synthetic conditions [J]. *Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 647: 129203.
- [26] 刘永红, 魏宇希, 王宁, 等. PANI 多孔吸附剂对酸性红 G 循环吸附应用探究 [J]. *功能材料*, 2022, 53(4): 187-192.
- LIU Yonghong, WEI Yuxi, WANG Ning, et al. Research on the application of PANI porous adsorbent to the cyclic adsorption of acid red G [J]. *Journal of Functional Materials*, 2022, 53(4): 187-192.
- [27] JI Yajun, ZHANG Wenlong, YANG Honghui, et al. Green synthesis of poly(pyrrole methane) for enhanced adsorption of anionic and cationic dyes from aqueous solution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 590: 396-406.
- [28] 魏宇希, 王宁, 刘永红. 多孔 PVA 基吸附剂对亚甲基蓝吸附再生特性研究 [J]. *西安工程大学学报*, 2022, 36(3): 93-99.
- WEI Yuxi, WANG Ning, LIU Yonghong. Study on adsorption and regeneration characteristics of methylene blue by porous PVA-based adsorbent [J]. *Journal of Xi'an Polytechnic University*, 2022, 36(3): 93-99.
- [29] 黄晓枫, 牟虹枚, 梁建豪, 等. 聚苯胺/改性凹凸棒的制备及其对亚甲基蓝的吸附性能 [J]. *西南科技大学学报*, 2020, 35(2): 7-14.
- HUANG Xiaofeng, MU Hongmei, LIANG Jianhao, et al. Preparation of polyaniline/modified attapulgite composites and its adsorption properties of methylene blue [J]. *Journal of Southwest University of Science and Technology*, 2020, 35(2): 7-14.
- [30] MINISY I M, SALAHUDDIN N A, AYAD M M. Adsorption of methylene blue onto chitosan-montmorillonite/polyaniline nanocomposite [J]. *Applied Clay Science*, 2021, 203: 105993.
- [31] LI Baoning, ZHANG Xinglong, BAI Xiaohui, et al. Electron-rich triazine-conjugated microporous polymers for the removal of Dyes from wastewater [J]. *Molecules*, 2023, 28(12): 4785.
- [32] WANG Moxi, YOU Xueyi. Efficient adsorption of antibiotics and heavy metals from aqueous solution by structural designed PSSMA-functionalized-chitosan magnetic composite [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454(Part 3): 140417.
- [33] 安瑞. 锰基氧化物/铁氧体改性生物炭的制备及其罗丹明 B 吸附性能研究 [D]. 西安: 长安大学, 2024.
- [34] 董圆. 纳米介孔材料 SBA-15 和 MCFs 吸附亚甲基蓝和酸性红 G 的比较研究 [D]. 长春: 长春理工大学, 2017.
- [35] XIAO Jianliang, LV Weiyang, XIE Zhou, et al. Environmentally friendly reduced graphene oxide as a broad-spectrum adsorbent for anionic and cationic dyes via π - π interactions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(31): 12126-12135.
- [36] 柳丹丹, 陈羽桥, 秦世尧, 等. 煤矸石-赤泥基磁性沸石对印染有机污染物的吸附性能 [J]. *环境工程学报*, 2025, 19(3): 671-683.
- LIU Dandan, CHEN Yuqiao, QIN Shiyao, et al. Adsorption performance of coal gangue-red mud based magnetic zeolite for dyeing organic compounds [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2025, 19(3): 671-683.
- [37] 石磊, 王倩, 赵晓胜, 等. 油页岩灰基分子筛的制备及对亚甲基蓝的吸附 [J]. *化工进展*, 2024, 43(S1): 650-661.
- SHI Lei, WANG Qian, ZHAO Xiaosheng, et al. Synthesis and methyl blue adsorption performance of oil shale ash-based zeolites [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2024, 43(S1): 650-661.
- [38] SU Xu, WANG Xuanming, GE Ziyi, et al. KOH-activated biochar and chitosan composites for efficient adsorption of industrial dye pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 486: 150387.
- [39] CHEN Xingzhong, LI Jiurong, ZOU Wanrong, et al. Regulating the surface state of carbon dots as ultra-high-capacity adsorbents for water treatment [J]. *Small*, 2024, 20(50): 2404407.
- [40] WANG Lu, XIAO Yao, LU Chang, et al. Ultra-high molecular weight poly(vinylamine) polyelectrolyte-functionalized 3D graphene oxide composite aerogels with pH-adaptability for the multi-selective adsorption of organic pollutants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 502: 157934.
- (编辑 亢列梅)