

氯化锂插层氮化碳材料的可控制备及吸附性能

位亚茹 马晶* 袁婷婷 姜嘉伟 段银利* 薛娟琴

(西安建筑科技大学化学与化工学院 西安 710055)

摘要 近年来,有机废水对环境造成的污染已经引起了广泛的关注. 吸附法操作简单,已经被广泛用于处理染料废水. 通过在类石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)上用氯化锂(LiCl)插层制备了一系列 Li/GCN- x 复合材料,并采用 X 射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、 N_2 -吸附脱附、场发射扫描电子显微镜(SEM)以及 X 射线光电子能谱(XPS)等对所得吸附剂的形貌和结构进行了表征. 测试结果表明, $g-C_3N_4$ 具有明显的层状结构,使得 LiCl 在层间能够稳定地生长. LiCl 的加入使得 $g-C_3N_4$ 晶格膨胀,层间距扩大,表明 LiCl 成功插层. 此外,插层后 Li/GCN 的比表面积远大于 $g-C_3N_4$,扩大的比表面积以及形成的 π 共轭体系使得 Li/GCN 在吸附方面具有较大的潜力. 通过控制实验条件,研究了 Li/GCN 对有机染料亚甲基蓝(MB)的吸附性能. 结果表明, Li/GCN-5 吸附剂在 pH 为 6 时, 5 min 吸附量可达 $704\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. 通过动力学拟合, Li/GCN 对 MB 的吸附过程是由准二级动力学模型占主导地位. 进一步通过 Weber-Morris 模型探究吸附控制过程,结果表明 MB 的吸附由表面扩散和孔内扩散共同作用,其中表面扩散占主导,且新增官能团与 MB 分子间可形成氢键,并通过 π - π 键相互作用增强吸附能力. 采用共混热聚合法所制备的 Li/GCN 吸附剂具有稳定、均一、比表面积大等优点,且简单快速地实现对 MB 的吸附,克服了常用吸附剂动力学缓慢的缺点,为该材料的工业化应用提供一定的借鉴.

关键词 氮化碳; 插层; 吸附性能; 氯化锂; 动力学模拟

Preparation and Adsorption Properties of Lithium Chloride Intercalation Carbon Nitride

Wei, Yaru Ma, Jing* Yuan, Tingting Jiang, Jiawei Duan, Yinli* Xue, Juanqin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055)

Abstract In recent years, the pollution of organic wastewater to the environment has attracted extensive attention. The adsorption method is simple and has been used for the adsorption of organic dyes in wastewater. In this study, lithium chloride (LiCl) was intercalated on graphite like carbon nitride ($g-C_3N_4$), a series of Li intercalated $g-C_3N_4$ adsorbents (Li/GCN- x) were synthesized. And use X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (SEM), N_2 adsorption-desorption and other methods to comprehensively test and characterize the phase structure, morphology, and surface area of the prepared samples. At the same time, the influence of the amount of LiCl added on the adsorption of methylene blue (MB) on the intercalation material at room temperature was investigated. The optimal Li content in the intercalation $g-C_3N_4$ was determined. The research results show that compared with pure $g-C_3N_4$, the prepared Li/GCN-5 can form fibers with uniform diameters between the layers, XRD results show that the addition of LiCl makes the lattice of $g-C_3N_4$ expand and the layer spacing expand, indicating the successful intercalation of LiCl. The pH and the binding time between the adsorbent and MB were studied. The new functional groups of the adsorbent can form hydrogen bonds with MB molecules and interact through π - π bonds. When only 50 mg of the adsorbent is added, the maximum adsorption capacity can reach $704\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ in 5 min. In addition, adsorption kinetics simulations have been carried out. The results show that the intercalation adsorbent can adsorb MB. The model conforms to the quasi-second-order kinetic equation. The Weber-Morris model was further used to explore the adsorption control process. The results showed that the adsorption of MB was caused by the combined action of surface diffusion and intrapore diffusion, in which surface diffusion was dominant, and the newly added functional groups could form hydrogen bonds with MB molecules, and the interaction enhances the adsorption capacity through π - π bonds. The as-prepared materials in this study are stable, uniform and have large specific surface area, which can simply and quickly realize the adsorption of MB. It provides a simple, low-cost, and efficient method for the adsorption and removal of organic pollutants, which overcomes the shortcomings of slow kinetics of commonly used adsorbents.

Keywords carbon nitride; intercalation; adsorption property; lithium chloride; kinetics simulations

* E-mail: majing@xauat.edu.cn; 1149252381@qq.com

Received December 29, 2021; published February 21, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51874227, 51402231) and the Shaanxi Provincial Research Foundation for Basic Research, China (Nos. 2019JLM-43, 2020JQ-677, 2022KW-33).

国家自然科学基金(Nos. 51874227, 51402231)和陕西省自然科学基金(Nos. 2019JLM-43, 2020JQ-677, 2022KW-33)资助项目.

1 引言

随着我国经济的迅速发展,国内生产总值(GDP)增长速率已经连续数年位居世界前列,取得了举世瞩目的成就.与此同时,诸多工业领域都无法避免产生大量的有机染料废水^[1-2].其中,亚甲基蓝(MB)是一种典型的有机阳离子染料,分子直径为1.1~1.2 nm,是纺织、皮革、造纸和印刷等行业常见的着色物质^[3-4].在水体环境中,MB会增加化学需氧量,且使水质变差,随意排放将引起严重的水质问题,无疑会对人类健康和生态平衡造成严重的危害.针对有机染料对人类和环境所带来的危害,有必要寻找一种高效去除有机污染物的方法.其中,吸附法具有操作简单、吸附性能优异且投资成本较低的优势,可大量清除污染物且无副产物产生,从而受到广泛应用^[5-10].典型吸附剂如商用活性炭,其最大吸附量仅为45 mg·L⁻¹且价格昂贵,经济性较差,故难以大规模利用.因此,开发新的廉价且吸附性强的吸附剂是目前重要的研究方向.最近,二维材料(2D)因其优异的性能及应用吸引了广泛的关注.石墨相氮化碳(g-C₃N₄),是一种极具吸附潜力的层状材料^[11-12],g-C₃N₄含有地球上储量丰富的C、N元素^[13],可由尿素、硫脲和三聚氰胺等富N前驱体直接煅烧制备而成^[14].此外,g-C₃N₄无毒、物理化学稳定性好、具有独特的层状结构及较窄的带隙(≈2.7 eV),在光催化、H₂O₂裂解以及CO₂还原等领域发挥优异的作用^[15-19].其次,g-C₃N₄的七嗪结构单元通过 π - π 相互作用成为吸附污染物的有潜力的吸附剂,单层g-C₃N₄的比表面积理论可达2500 m²·g⁻¹,具有广阔的应用前景^[20].然而,通过简单热聚合法制备g-C₃N₄的实际比表面积仅为8~10 m²·g⁻¹,较低的比表面积严重制约了g-C₃N₄的高吸附性能^[21].因此,寻找合适的方法来获得更大的比表面积具有重要的研究意义.

考虑到g-C₃N₄层间存在较弱的范德华力^[22-24],故可采用插层法对g-C₃N₄处理以获得更大比表面积,进而提高其理化性能.插层法指利用材料层与层之间的弱范德华力,使材料在特定方向进行膨胀,嵌入剂在材料的平面内进行扩散并在层间均匀分布^[25-27].插层法已经作为调整2D材料性质的主要方法之一^[28],研究表明碱金属离子可以实现对g-C₃N₄的插层^[29-31].Wang等^[32]以三聚氰胺和二水合氟化钾为前驱体,合成了钾插层g-C₃N₄样品,成功将g-C₃N₄的比表面积从13.0 m²·g⁻¹提高至20.8 m²·g⁻¹;Li等^[33]将硫脲与铷、铯的硝酸盐共热解制备了插层g-C₃N₄样品(CN-Rb、CN-Cs).此后,Cui等^[24]首次利用KNO₃共热解实现在g-C₃N₄层间形成K⁺通道与NO₃⁻通道,增大了层间距,提高了电子-空穴对分离和运输效率;Xiong等^[34]通过理论计算与实验等方法证实了在g-C₃N₄层间引入钾(K)、钠(Na)原子对g-C₃N₄结构的影响,K原子插入g-C₃N₄层间,Na原子处于g-C₃N₄平面的孔洞之中,这种嵌入方式调变了g-C₃N₄的比表面积,加剧了光催化反应中载流子的复合.在上述针对

g-C₃N₄的插层方法中,使用易制爆的硝酸钾作为钾离子给体,或使用价格昂贵的硝酸铷、硝酸铯等作为嵌入剂,易引发安全隐患,同时提高了实验过程中的成本.

本研究以氯化锂(LiCl)与三聚氰胺(C₃H₆N₆)为前驱体,通过简单的共混热聚合法制备了一系列Li插层的氮化碳样品(Li/GCN-*x*, *x*=3, 5, 7, 9),通过采用X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、场发射扫描电子显微镜(SEM)和X射线光电子能谱(XPS)分析材料的结构,同时利用N₂吸脱附曲线研究吸附剂的比表面积和孔结构.将材料用于MB废水的吸附研究中,分别探究废水浓度和pH对吸附性能的影响.最后采用动力学模拟和Weber-Morris模型分析吸附过程动力学和吸附控制过程.本研究提供了一种操作简便、成本低廉的合成方法,并显示了高效的吸附能力,同时这种新型的复合材料具有尺寸均一和无生理毒性的特点,因此在生物催化、吸附及分离等方面有较大的应用价值.

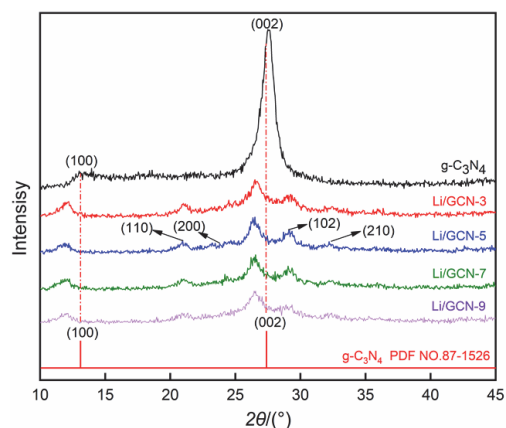
2 结果与讨论

2.1 X射线粉末衍射(XRD)

为探究材料的物相结构,对所合成的一系列复合材料进行了X射线衍射(XRD)表征.图1给出了g-C₃N₄,Li/GCN-3,Li/GCN-5,Li/GCN-7和Li/GCN-9的XRD衍射图.由图可见:g-C₃N₄和Li/GCN-*x*均在2 θ 为13.1°和27.4°处出现尖锐的特征衍射峰^[35-36],通过与g-C₃N₄(PDF No. 87-1526)^[37-38]衍射峰位对比可知,这些衍射峰分别属于庚嗪基g-C₃N₄的(100)和(002)晶面,对应于g-C₃N₄的芳香族的面内堆积与层间结构堆积基序^[39].随着Li含量的增加,g-C₃N₄(002)衍射峰位从27.4°偏移至26.3°,层间距由0.325变为0.338 nm.这表明g-C₃N₄被成功插层,且层间距有明显增加,但并未发现LiCl的特征衍射峰,可能是因为LiCl发生热解或其含量低于XRD的检出限.与g-C₃N₄相比,Li/GCN-*x*的(002)峰强度均有所减弱,这可能是由于插层导致了g-C₃N₄结晶度降低.此外,吸附剂在21.0°,24.4°,29.2°和32.0°处出现了新的衍射峰,这分别归属于三嗪基g-C₃N₄的(110),(200),(102),(210)晶面,说明LiCl可提供一种特殊的介质促进g-C₃N₄三嗪结构单元的形成,此结果与文献报道一致^[40-41].

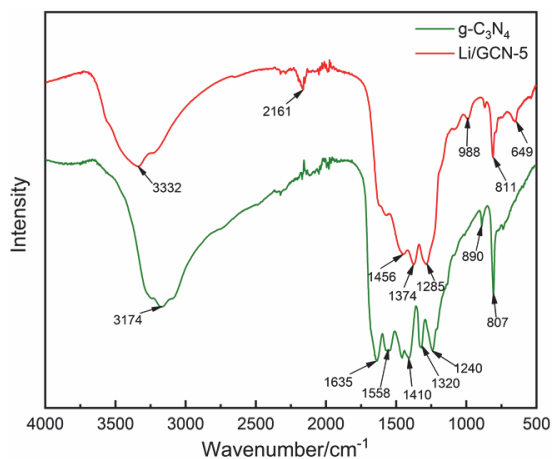
2.2 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析

图2为g-C₃N₄和Li/GCN-5的傅里叶变换红外光谱(FT-IR).由图可知,g-C₃N₄和Li/GCN-5的FT-IR光谱具有相似性,表明插层不会改变g-C₃N₄的主要化学结构.在g-C₃N₄的FT-IR光谱图中,890 cm⁻¹处出现了N—H的伸缩振动峰,这是由氨基-NH₂的不完全缩合引起的,3000~3400 cm⁻¹处观察到了水分子中吸附的O—H振动峰以及未缩合的胺基的N—H振动峰^[42-43].807,1240,1320,1410,1558和1635 cm⁻¹处的吸收峰对应于CN杂

图1 g-C₃N₄ 和 Li/GCN-*x* 的 XRD 图谱Figure 1 XRD patterns of synthesized g-C₃N₄ and Li/GCN-*x*

环的典型拉伸振动, 其中, 1240, 1320 以及 1410 cm⁻¹ 处可归因为芳香族-N 拉伸^[44-46], 1320 和 1635 cm⁻¹ 处则是由七嗪结构单元的特性产生的^[47].

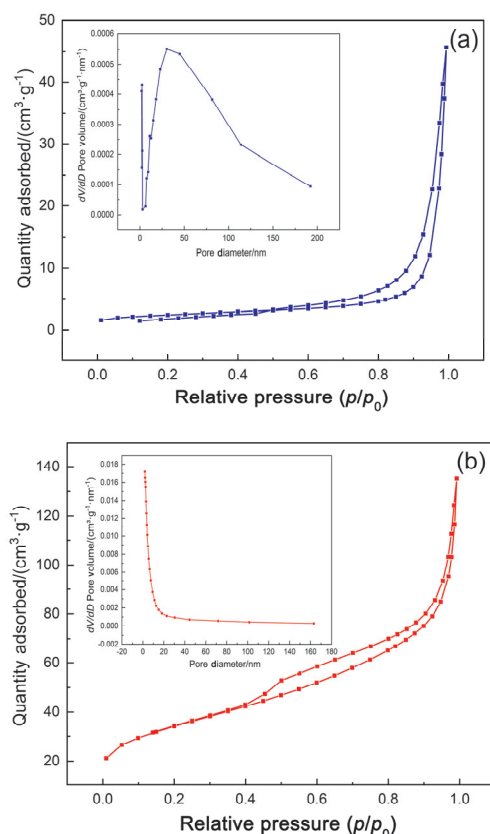
与 g-C₃N₄ 相比, Li/GCN-5 的红外光谱图在 649, 988, 1285, 1374, 1456 和 2161 cm⁻¹ 处出现的吸收峰, 属于三嗪基 g-C₃N₄ 的典型结构^[40], 其中 1285, 1374, 1454 cm⁻¹ 处的吸收峰是由三嗪单元的特征拉伸模式引起的, 2161 cm⁻¹ 处的特征峰推测为氰基基团的伸缩振动, 这说明 LiCl 的加入可以有效促进 Li/GCN 中氰基的生成, 且随着 LiCl 的插层, g-C₃N₄ 增加了三嗪基化学结构, XRD 分析结果也证实了这一结论.

图2 g-C₃N₄ 和 Li/GCN-5 的 FTIR 图谱Figure 2 FTIR spectra of g-C₃N₄ and Li/GCN-5

2.3 N₂ 吸附-脱附分析

比表面积一般会影响到材料的吸附性能, 因此, 采用 N₂ 吸-脱附法测定 g-C₃N₄ 和 Li/GCN-5 的比表面积和孔径分布^[48]. 图 3(a) 和 3(b) 为 g-C₃N₄ 和 Li/GCN-5 的 N₂ 吸脱附等温线, 由图可得, g-C₃N₄ 和 Li/GCN-5 均显示 IV 型等温线^[49]. 在相对压力较高下, N₂ 的吸附速率迅速增加, 并出现微小的滞后环, 可归为材料的非致密结构,

表明样品中存在孔隙. 图 3 内插图图为 g-C₃N₄ 和 Li/GCN-5 的孔径分布图, 可以看出, 样品的孔径均在 2~200 nm 之间, 证实了样品中存在介孔和大孔结构. 表 1 为 g-C₃N₄ 和 Li/GCN-5 的比表面积和孔结构参数. 由表 1 可知, Li/GCN-5 的比表面积(119.3 m²·g⁻¹)约为 g-C₃N₄ (8.3 m²·g⁻¹) 的 14 倍, 孔体积扩大了 3 倍(从 0.07 cm³·g⁻¹ 扩大为 0.21 cm³·g⁻¹). Li/GCN-5 孔体积的增大, 为吸附质进行吸附提供了更大的容积. 而 Li/GCN-5 的平均孔径减小, 源于插层过程增大了吸附剂的比表面积, 为吸附反应提供了更多的活性吸附位点, 有利于反应物分子的吸附^[50].

图3 g-C₃N₄ 和 Li/GCN-5 的 N₂ 吸脱附图与孔径分布图: (a) g-C₃N₄; (b) Li/GCN-5Figure 3 N₂ adsorption-desorption and pore size distribution of g-C₃N₄ and Li/GCN-5: (a) g-C₃N₄; (b) Li/GCN-5表1 g-C₃N₄ 和 Li/GCN-5 的比表面积、孔体积和平均孔径数据Table 1 Surface area, pore volume, and average pore diameter data of g-C₃N₄ and Li/GCN-5

Sample	Surface area/ (m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)	Pore diameter/ nm
g-C ₃ N ₄	8.30	0.07	33.52
Li/GCN-5	119.3	0.21	7.02

2.4 场发射扫描电子显微镜(SEM)分析

用场发射扫描电子显微镜(SEM)对 g-C₃N₄ 和 Li/GCN-5 的微观结构进行了表征分析, 结果如图 4 所

示. 图 4(a)为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ SEM 图, 由图中可以看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 呈相互堆叠的层状结构, 但层之间排列紧密, 形貌与相关文献报道一致^[51-52]. 图 4(b)为 Li/GCN-5 的 SEM 图, 可以清晰看出, 加入 LiCl 之后, 并未改变 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的层状结构, 但在层间生长出了平均直径约为 $10\sim 50\text{ nm}$ 的纤维状结构, 长度均大于 $1\text{ }\mu\text{m}$, 这种形如立方体的细长纤维是氯化物或其他无机化合物晶体的典型特征, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Li/GCN-5 的形貌差异是由 LiCl 熔盐所引起的. 在热聚合反应过程中, LiCl 调控了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 三嗪结构单元的生成, 此外, 插层过程中 LiCl 可能以软模板和反应物的形态存在, Li/GCN-5 内的空隙可能是在离心过程中洗涤 LiCl 所留下的. 以上结果表明了 LiCl 在 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 上的成功插层, 并扩大了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的层间距.

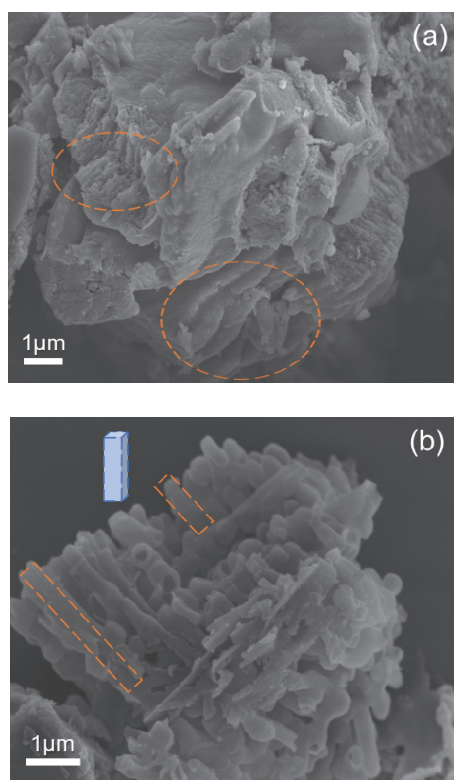


图 4 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 与 Li/GCN-5 的形貌表征: (a) $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的 SEM 图, (b) Li/GCN-5 的 SEM 图

Figure 4 SEM images of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (a) and Li/GCN-5 (b)

2.5 X 射线光电子能谱(XPS)分析

为了进一步研究 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Li/GCN-5 的化学结构, 采用了 X 射线光电子能谱(XPS)对样品进行分析^[53]. 图 5(a)中全谱图表明, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中仅出现 C, N 元素, 插层后的 Li/GCN-5 新增了 Li 和 Cl 元素. 图 5(b)是 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Li/GCN-5 的 C 1s XPS 谱图. 通过拟合可以分为位于 283.68 和 287.53 eV 处的两个峰, 分别归属于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sp^2 键合碳的 C—C 配位和含 N 芳香环中表面不定碳(N—C=N)^[54-55], Li/GCN-5 中的 C 1s 特征峰向低结合能方向偏移, 且 286.17 eV 处的特征峰强度显著增强, 表明 Li 插

层后吸附剂产生了氰基. 图 5(c)为 N 1s XPS 谱图, Li/GCN-5 的 N 结合能较 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中由 sp^2 杂化氮 C—N=C (398.24 eV)和三级氮 N—(C)₃ (400.20 eV)均向低结合能偏移, 表明 Li 插层影响了 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 周围的电子云密度^[56]. 图 5(d)为 Li/GCN-5 的 Li 1s 和 Cl 2p 的 XPS 谱图. Li/GCN-5 在 53.40 eV 处 Li 1s 的结合能峰和处于 196.33 eV 和 197.83 eV 的 Cl 2p 特征峰进一步表明 LiCl 成功存在于 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 中.

2.6 Li/GCN-x 材料吸附性能研究

2.6.1 MB 浓度对吸附性能的影响

吸附 MB 测试是在温度为 $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$ 的条件下进行的, 探究吸附 MB 染料的浓度分别为 20 , 30 和 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 将 50 mg 的吸附剂分别加入到不同浓度的 MB 溶液中, 在黑暗条件下连续搅拌 60 min . 然后, 取 1 mL 上清液, 以水为参比, 置于 50 mL 比色管中, 用水稀释到标线, 测定样品在 663 nm 处的吸光度. MB 的吸附量 (q_t)由 Eq. 1 计算所得:

$$q_t = \frac{(c_0 - c_t)V}{m} \quad (1)$$

式中, q_t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)为 t 时刻吸附剂对 MB 的吸附量, c_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)为 MB 溶液的初始平衡浓度, c_t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)为 MB 溶液在 t 时刻的平衡浓度, V (mL)为溶液的体积, m (mg)为吸附剂质量.

图 6 为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Li/GCN-x 对不同浓度 MB 溶液的吸附曲线. 由图 6(a)可看出, $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 对 MB 的吸附能力极弱, 吸附量几乎可忽略不计. 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相比, Li/GCN-x 对不同的浓度 MB 的吸附量均得到了不同程度的提高. 在最初阶段, Li/GCN-x 表面上活跃较多的吸附活性位点, 因此 MB 的吸附迅速增加. 随着时间的增加, 表面活性位点达到饱和, 分子 MB 需要从吸附材料的表面进入孔隙, 从而引起吸附率缓慢增加, 最终达到平衡. Li/GCN-x 对 MB 的最大吸附量可达到 $704\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 此数据远远高于其他文献中所报道的结果(表 2). 在上述三种浓度梯度下, Li/GCN-5 与 Li/GCN-7 的吸附量较为显著, 仅在 5 min 内即可达到吸附平衡. 但相比之下 Li/GCN-5 的吸附性能较 Li/GCN-7 更优, 其原因可归于 Li/GCN-5 具有更发达的比表面积和更大的孔径.

2.6.2 pH 值对样品吸附性能的影响

吸附性能不可避免地受到体系酸碱度的影响, 优化溶液 pH 值对吸附速率检测起到关键性作用^[59]. 为了确定吸附剂的最佳 pH 条件, 考察了 pH 值($2\sim 12$)对 Li/GCN-5 吸附 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ MB 溶液的影响, 结果如图 7 所示. 由图可知, 样品在酸性环境的吸附性能优于碱性环境, 其中最佳吸附环境为 $\text{pH}=6$. 这可归因于在反应过程中, 吸附质和吸附剂的异号电荷有利于吸附反应^[60]. $\text{pH}=2$ 时, Li/GCN-5 的吸附能力相对较低, 这是由于阳离子染料 MB 与质子间发生竞争吸附, 使得 MB 难

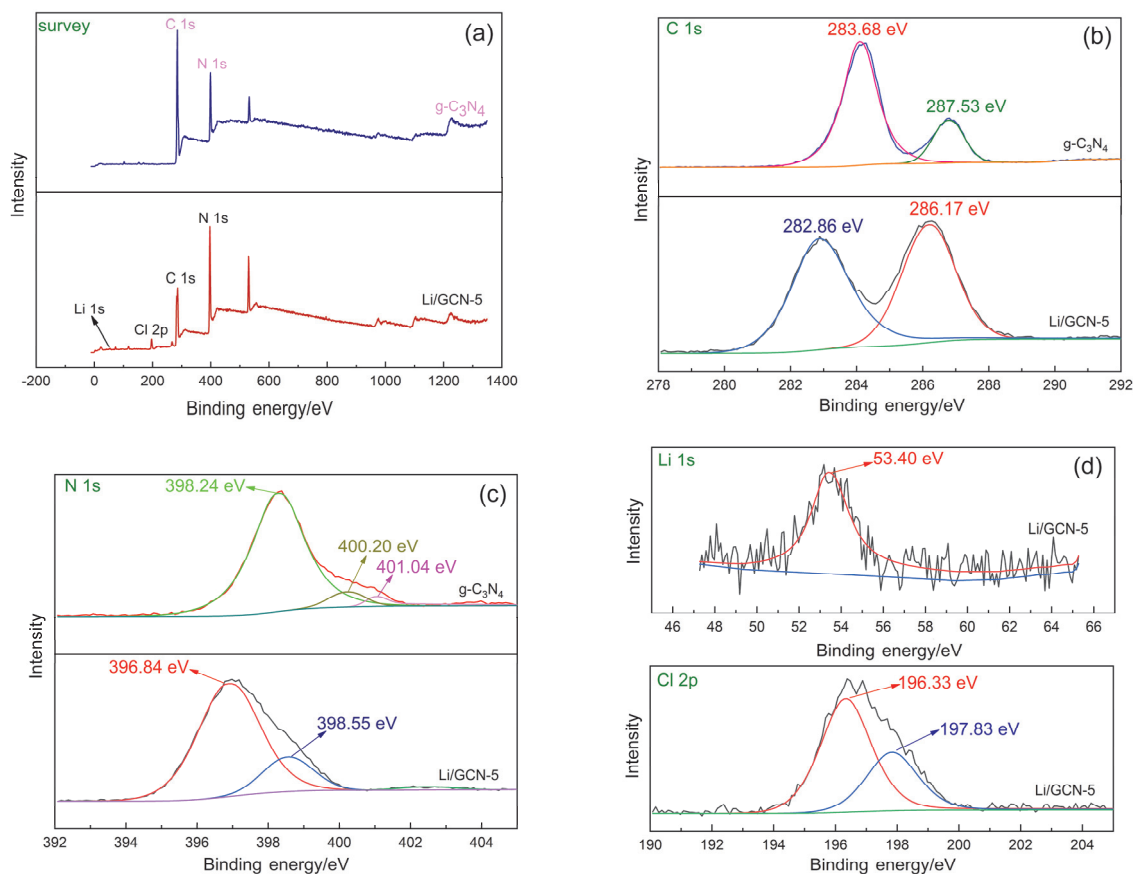


图5 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 和 Li/GCN-5 的 XPS 谱图: (a) 全谱图; (b) C 1s; (c) N 1s; (d) Li 1s 和 Cl 2p

Figure 5 XPS spectra of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ and Li/GCN-5 : (a) survey spectra; (b) C 1s; (c) N 1s; (d) Li 1s and Cl 2p

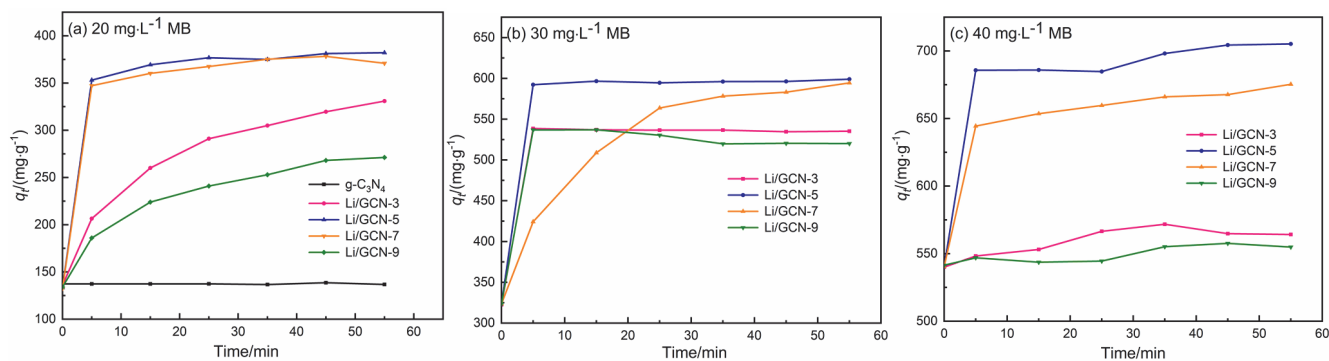


图6 不同吸附剂在不同浓度下对溶液的吸附曲线: (a) $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

Figure 6 Adsorption curves of different adsorbents at different concentrations: (a) $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; (b) $30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; (c) $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

表2 各种氮化碳吸附剂对 MB 吸附性能的比较

Table 2 Comparison of the adsorption performance of various carbon nitride adsorbents on MB

Adsorbent	Adsorbate	Surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	$q_m/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	Reference
$\text{Li}_{0.5}\text{-CN}$	RhB	10.1	—	[57]
50-CN	MB	1.0	360	[58]
NCG-2	MB	432.0	348.2	[48]
LiCl-CN-4h	Pb(II)	36.54	172.41	[17]
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	Pb(II)	11.0	281.79	[6]
$\text{g-C}_3\text{N}_4$	Cd^{2+}	52.0	94.4	[3]

以吸附在 Li/GCN-5 的正电荷表面; pH 在 4~6 时, 由于 H_3O^+ 的降低和 Li/GCN-5 表面电荷的变化, Li/GCN-5 能够快速将 MB 聚集在表面, 显著提高了吸附效率. 当 pH 继续升高时, 吸附量逐渐降低, 这是由于过多的 OH^- 在溶液中与 Li/GCN-5 间存在对 MB 的竞争吸附^[61].

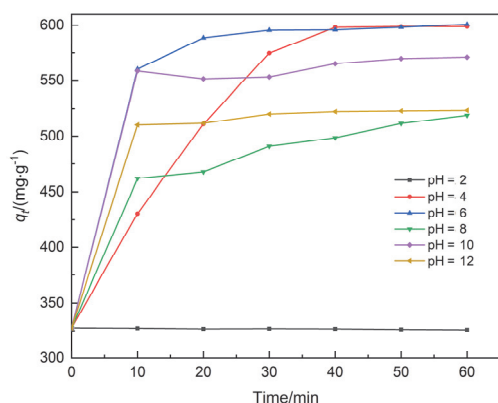


图 7 不同 pH 下 Li/GCN-5 对 $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MB 溶液的吸附量
Figure 7 Adsorption capacity of Li/GCN-5 to $30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MB solution under different pH

2.6.3 吸附动力学研究

为了探讨 Li/GCN-5 对 MB 溶液的吸附速率, 控制实验温度 25°C , MB 浓度 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 吸附剂添加量为 50 mg 的条件下, 研究了吸附剂的吸附动力学特性, 并用准一级动力学模型(Eq. 2)和准二级动力学模型(Eq. 3)对吸附过程的实验数据进行拟合:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

式中, q_e 为平衡吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), q_t 为 t 时刻下的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_1 和 k_2 分别为一级吸附速率常数(min^{-1})、二级吸附速率常数($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

图 8 为 Li/GCN-5 吸附 $20.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MB 溶液实验数据的动力学拟合曲线. 其他浓度下的吸附动力学线性回归数据列于表 3.

从图 8 中可得, 准二级动力学能更好地拟合 Li/GCN-5 的吸附过程. 从表 3 中相关系数 R^2 来看, 在不同浓度梯度下, 准二级动力学的相关系数 R^2 均大于准一级动力学的相关系数, 表明准二级动力学模型能更好的描述 Li/GCN-5 对 MB 的吸附. 准二级动力学模型假定吸附质与吸附剂之间通过电子共用或电子转移来实现吸附过程, 属于化学吸附. 如前所述, Li/GCN-5 在插层后形成的氨基官能团, 与 MB 分子中的芳香族基团存在 π - π 相互作用, 可进一步提高吸附性能.

考虑到吸附反应过程复杂, 液相中的吸附质被吸附到吸附剂颗粒中, 一般分为外扩散、内扩散以及吸附反应三个步骤. 吸附质通过扩散作用(如分子扩散、对流扩

散等)首先到达吸附剂颗粒外表面, 此过程被称为外扩散步骤; 随后, 吸附质继续向吸附剂颗粒内微孔进行扩散, 到达吸附剂的内表面, 为内扩散步骤; 最终, 吸附质内表面的吸附剂被吸附剂上的吸附位点所吸附.

为了对扩散机理进行详尽的说明, 进一步采用颗粒内扩散模型对吸附过程进行拟合, 内扩散模型计算公式如 Eq. 4 所示^[62]:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (4)$$

式中, q_t 为 t 时刻下的吸附量($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), k_p 为颗粒内扩散系数($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1/2} \cdot \text{g}^{-1}$), C 为边界层厚度的常数($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

图 9 为 Li/GCN-5 吸附 MB 的内扩散模型计算结果. 采用 Weber-Morris 模型说明吸附过程中表面扩散和孔内扩散的贡献程度. 根据 Weber-Morris 模型, q_t 与 $t^{1/2}$ 之间存在线性关系, 但直线并未经过原点, 表明孔内扩散并不是控制步骤. 由此可知, Li/GCN-5 对 MB 的吸附可分为三个阶段. 在第一个阶段, 曲线上升速率较快, 即吸附速率较快, 约有 75%~85% 的 MB 被吸附, 这主要是由于表面吸附作用, 即 MB 在吸附剂上的表面扩散. 第二阶段, 由于内扩散效应, 扩散速率明显低于表面扩散, 主要是 MB 向 Li/GCN 孔内扩散. 第三阶段吸附速率再次变缓, 在此过程中斜率达到最小, 这是由于达到吸附平衡所致. 因此可得, MB 在 Li/GCN 上的吸附过程除内扩散过程外, 吸附反应初期的外扩散也会对吸附速率产生一定的影响, 因此推断该吸附过程是表面扩散和孔内扩散共同作用的结果, 其中表面扩散占主要成分, 此结果与动力学拟合结果一致.

2.6.4 吸附机理分析

通过上述材料结构表征以及后续的吸附实验研究, 我们推断了 Li/GCN-5 吸附 MB 的反应机理(图 10). 通过简单的共混热聚合法, 合成了一系列 Li/GCN- x , 合成过程中, 熔盐生长在 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 层间, 得到了具有大比表面积的复合材料, 使其具有优异的吸附潜能. 这种结构特征增加了染料分子与材料表面吸附位点的接触几率, 显示出了良好的吸附特性, 此外, MB 分子中的氨基可作为反应吸附位点, 与吸附剂中的官能团生成氢键进行相互作用, 从而达到吸附染料的目的. 其次, $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 的七嗪特征结构单元能够与 MB 分子中的芳香族基团通过 π - π 相互作用, 进而吸附 MB 分子. 根据吸附动力学拟合结果可得: Li/GCN-5 对 MB 的吸附符合二级动力学模型, 且其吸附主要是由孔内扩散为主导.

3 结论

本研究通过简单的共混热聚合法, 合成了一系列 LiCl 插层 $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 复合材料 Li/GCN- x . 通过 XRD, FT-IR, N_2 -吸脱附, SEM 以及 XPS 对样品的物相组成、形貌结构以及比表面积进行了测试表征. 结果表明, $\text{g}-\text{C}_3\text{N}_4$ 具

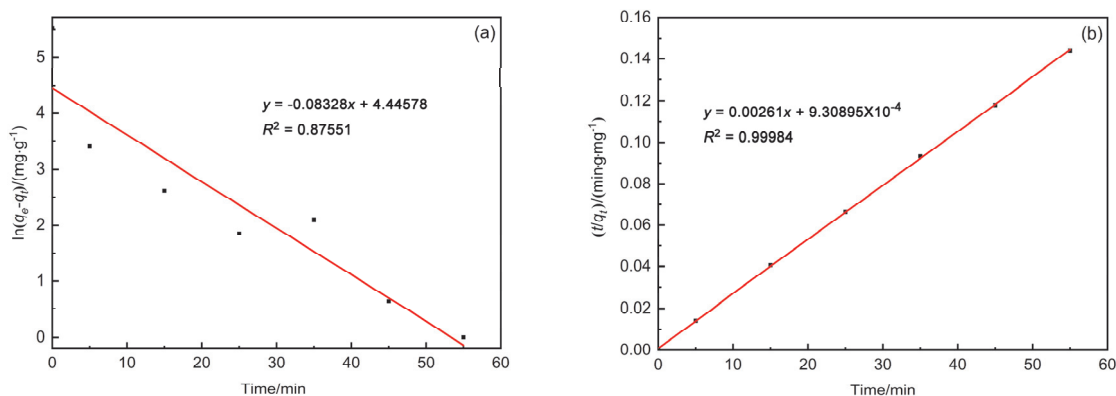


图8 Li/GCN-5 吸附 MB 溶液的动力学模型: (a) 准一级动力学模型; (b) 准二级动力学模型

Figure 8 Kinetic model of Li/GCN-5 adsorption of MB solution: (a) Quasi-first-order kinetic model; (b) Quasi-second-order kinetic model

表3 Li/GCN-5 在不同浓度下吸附 MB 的最佳拟合模型及动力学参数

Table 3 The best fitting model and kinetic parameters of Li/GCN-5 adsorption of MB at different concentrations

MB/(mg·L ⁻¹)	准一级动力学			准二级动力学		
	$k_1/(\text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
20	0.08328	85.26	0.87551	0.00732	383.14	0.99984
30	0.06911	30.28	0.56804	0.00351	598.80	0.99999
40	0.15555	169.02	0.79305	0.00526	704.23	0.99983

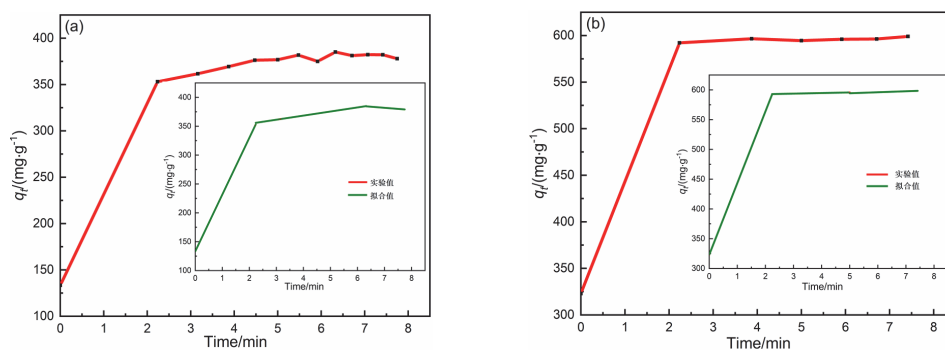


图9 Li/GCN-5 吸附不同浓度 MB 溶液的颗粒内扩散模型: (a) MB 浓度为 20 mg·L⁻¹; (b) MB 浓度为 30 mg·L⁻¹

Figure 9 Intra-particle diffusion model of Li/GCN-5 adsorbing MB solutions with different concentrations: (a) 20 mg·L⁻¹; (b) 30 mg·L⁻¹

有明显的层状结构, 使得 LiCl 在层间能够稳定地生长. LiCl 的加入使得 g-C₃N₄ 晶格膨胀, 层间距扩大, 表明 LiCl 成功插层. 插层后 Li/GCN 的比表面积远大于 g-C₃N₄, 扩大的比表面积以及形成的 π 共轭体系使得 Li/GCN 在吸附方面具有较大的潜力. 根据吸附动力学拟合结果可得: Li/GCN-5 对 MB 的吸附符合二级动力学模型, 且其吸附主要是由孔内扩散为主导. 当加入 50 mg Li/GCN-5 时, 5 min 之内吸附量为 704 mg·g⁻¹. 此外, 研究了 pH 对吸附性能的影响, 在不同 pH 下, 溶液中过多的 H⁺ 和 OH⁻ 均对阳离子染料 MB 的吸附量影响显著. 在 pH=1~6 范围内, 随着 pH 值的增大, 吸附效果逐渐增强, 继续升高 pH 时, 吸附量逐渐减小, 由此确定反应最佳 pH 为 6. 总而言之, 采用简单的一步煅烧法制备了 Li/GCN, 复合样品稳定、均一、比表面积大, 可以简单快速地对 MB 的吸附, 克服了常用吸附剂动力学缓慢的缺点, 具有潜在的经济和社会效益价值.

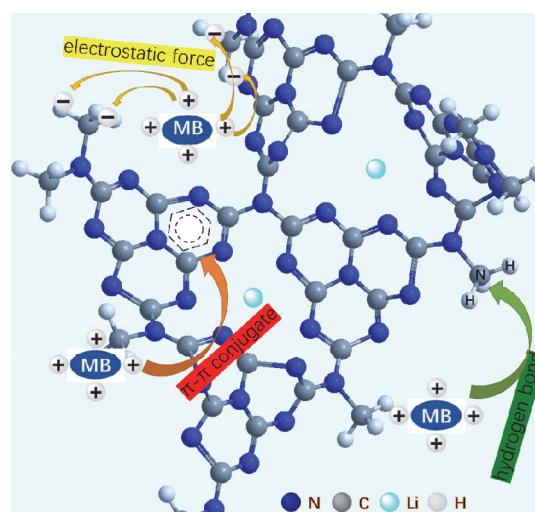


图10 Li/GCN-5 对 MB 的吸附机理图

Figure 10 Li/GCN-5 adsorption mechanism diagram for MB

4 实验部分

4.1 主要试剂

三聚氰胺(Melamine, 97.0%)与无水氯化锂(LiCl, 99.5%)均为分析纯, 购于上海阿拉丁生化有限公司; 无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99.7%)为分析纯, 购自上海化学试剂有限公司; 亚甲基蓝(MB)为分析纯, 购于国药集团, 去离子水自制。

4.2 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的合成

$\text{g-C}_3\text{N}_4$ 样品是采用简单的热聚合法制备所得。具体来说, 称取 4 g 三聚氰胺, 置于半封闭的带盖氧化铝坩埚中, 随后, 在空气气氛下以 $4\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率在管式炉中加热至 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 并在此温度下保持 4 h。待冷却至室温后, 取出样品, 研磨、超声、并用无水乙醇与去离子水交替洗涤, 在烘箱中干燥 24 h 后, 得到淡黄色固体粉末, 即为 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 。

4.3 Li/GCN 的合成

简单地说, 将无水氯化锂、三聚氰胺 (4g) 和一定量的去离子水进行混合并在室温下过夜搅拌, 之后将混合物重结晶并干燥。将干燥后的白色前体充分研磨, 之后转移到瓷舟中, 在空气中以 $4\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 并在此温度下保持 4 h。待冷却至室温后, 取出样品, 进行研磨、超声、并用无水乙醇与去离子水交替洗涤, 干燥后得到淡黄色固体粉末记为 Li/GCN- x , 以备进一步使用, 具体的流程如图 11 所示。作为比较, 改变前驱体无水氯化锂的质量, 合成了一系列的 Li/GCN- x 样品(x 为前驱体的物质的量之比), 记为 Li/GCN-3, Li/GCN-5, Li/GCN-7 和 Li/GCN-9。

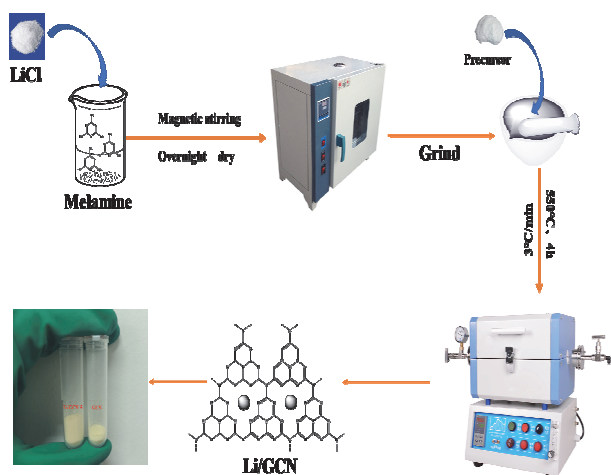


图 11 Li/GCN- x 的制备流程示意图

Figure 11 Schematic diagram of Li/GCN- x preparation process

4.4 材料表征

利用 X 射线粉末衍射仪(XRD)分析了样品的结构, 仪器来自日本理学公司的 D/max-2400 型 X 射线粉末衍射仪测量角度范围为 $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$, X 光源为用 Cu $K\alpha$ 射线($\lambda=0.154\text{ nm}$)。采用新加坡 THERMO 公司梅特勒

托利多公司的 ISQ 7000 Nicolet iS50 TGA/DSC3 型热重红外气质联用仪对样品进行红外测试(FT-IR), 对样品官能团进行分析。由科慕仪器的 ASAP 2460 3.01 型比表面积和孔径分析仪对样品进行了 N_2 吸脱附测试。开始测试前, 先将样品置于真空条件下于 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 脱气 8 h, 再根据 BET 方程计算样品的比表面积, 利用 BJH 方法计算孔径分布曲线。在日本电子光学公司的 JSM-6710F 冷场发射型扫描电镜下分析了样品的微观形貌(SEM)。利用美国物理电子公司的 PHI5700 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析样品表面的化学组成及价态分布。X 射线源为 Mg $K\alpha$ 射线, X 射线入射角为 45° , 发射电压为 12.0 kV , 电流 250 mA , 能量标以 C1s (285.0 eV)为基准, 测试过程中分析室的真空度为 10^{-7} Pa 。

4.5 吸附性能测试

4.5.1 吸附实验

为研究材料的吸附性能, 采用 MB 作为吸附模型, 通过静态吸附法测试 Li/GCN- x 对 MB 的吸附性能。在本研究中, MB 的浓度分别选择 20, 30, 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 随后在黑暗条件下加入 50 mg 吸附剂, 在连续搅拌下反应 60 min。在此期间, 在一定时间间隔内, 取出等量悬浮液, 以 8000 r/min 的转速进行离心。然后用紫外-可见分光光度计(北京普析通用仪器有限公司, TU-1901)测试产生的溶液中的 MB 的存在。以水作为参比溶液, 在 663 nm 处测定吸光度, MB 浓度采用标准溶液曲线进行测试。

4.5.2 MB 的测定

首先, 分别称取 20, 30, 40 mg MB 粉末溶于去离子水中, 稀释至 1000 mL, 混合摇匀备用。此时分别得到 20, 30, 40 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MB 标准溶液。然后, 向一系列 50 mL 的容量瓶中分别加入 0.00, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00 和 10.00 mL 标准溶液, 用去离子水稀释至刻度标线, 摇匀并静置 5~10 min 后, 通过紫外-可见分光光度计($\lambda=663\text{ nm}$)分别测定吸光度。作空白校正后, 以 663 nm 处吸光度为纵坐标, MB 的含量(mg)为横坐标, 绘制标准曲线, 如图 12 所示。

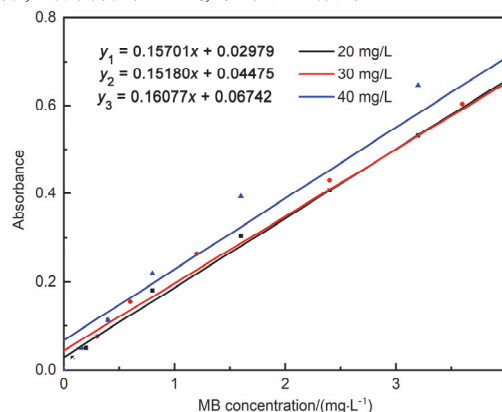


图 12 MB 标准曲线

Figure 12 MB standard curve

MB 吸附率的计算公式如 Eq. 5 所示:

$$\eta = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \times 100\% \quad (5)$$

式中, η 为吸附百分比, c_0 与 c_t 分别为初始时刻样品溶液中 MB 的浓度和 t 时刻后样品溶液中 MB 的浓度($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

References

- [1] Kumar, Y.; Rani, S.; Shabir, J.; Kumar, L. S. *ACS Omega* **2020**, *5*, 13250.
- [2] Cheng, N.; Tian, J.; Liu, Q.; Ge, C.; Qusti, A. H.; Asiri, A. M.; Al-Youbi, A. O.; Sun, X. *ACS Appl. Mater. Inter.* **2013**, *5*, 6815.
- [3] Cai, X.; He, J.; Chen, L.; Chen, K.; Li, Y.; Zhang, K.; Jin, Z.; Liu, J.; Wang, C.; Wang, X.; Kong, L.; Liu, J. *Chemosphere* **2017**, *171*, 192.
- [4] Oyewo, O. A.; Adeniyi, A.; Sithole, B. B.; Onyango, M. S. *ACS Omega* **2020**, *5*, 18798.
- [5] Liu, Q.; Li, Y.; Chen, H.; Lu, J.; Yu, G.; Moslang, M.; Zhou, Y. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *382*, 121040.
- [6] Shen, C.; Chen, C.; Wen, T.; Zhao, Z.; Wang, X.; Xu, A. *J. Colloid Interf. Sci.* **2015**, *456*, 7.
- [7] Xiong, Y.; Zhang, C.; Duan, M.; Chen, J.; Fang, S.; Li, J.; Shi, P.; Ren, J.; Wan, H. *Langmuir* **2021**, *37*, 7655.
- [8] Li, J.; Huang, Y.; Liu, Z.; Zhang, J.; Liu, X.; Luo, H.; Ma, Y.; Xu, X.; Lu, Y.; Lin, J.; Zou, J.; Tang, C. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 8185.
- [9] Wang, D.; Shen, H.; Guo, L.; Wang, C.; Fu, F. *ACS Omega* **2016**, *1*, 566.
- [10] He, X.; Male, K. B.; Nesterenko, P. N.; Brabazon, D.; Paull, B.; Luong, J. H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 8796.
- [11] Qiu, C.; Xu, Y.; Fan, X.; Xu, D.; Tandiana, R.; Ling, X.; Jiang, Y.; Liu, C.; Yu, L.; Chen, W.; Su, C. *Adv. Sci.* **2019**, *6*, 1801403.
- [12] Alam, K. M.; Kumar, P.; Kar, P.; Goswami, A.; Thakur, U. K.; Zeng, S.; Vahidzadeh, E.; Cui, K.; Shankar, K. *Nanotechnology* **2019**, *31*, 084001.
- [13] Zhang, Z.; Ge, C.; Chen, Y.; Wu, Q.; Yang, L.; Wang, X.; Hu, Z. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 60 (in Chinese). (张志琦, 葛承宣, 陈玉刚, 吴强, 杨立军, 王喜章, 胡征, 化学学报, **2019**, *77*, 60.)
- [14] Chai, B.; Yan, J.; Fan, G.; Song, G.; Wang, C. *Chin. J. Catal.* **2020**, *41*, 190 (in Chinese). (柴波, 闫俊涛, 范国枝, 宋光森, 王春蕾, 催化学报, **2020**, *41*, 190.)
- [15] Meng, Q.; Lv, H.; Yuan, M.; Chen, Z.; Chen, Z.; Wang, X. *ACS Omega* **2017**, *2*, 2728.
- [16] Tian, W.; Shen, Q.; Li, N.; Zhou, J. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 25568.
- [17] Zhou, Y.; Liao, C.; Fan, Y.; Ma, S.; Su, M.; Zhou, Z.; Chan, T.-S.; Lu, Y.-R.; Shih, K. *Environ. Sci. Nano* **2019**, *6*, 3324.
- [18] Liao, G.; Gong, Y.; Zhang, L.; Gao, H.; Yang, G.-J.; Fang, B. *Energy Environ. Sci.* **2019**, *12*, 2080.
- [19] He, L.; Tang, X.; Zhang, L.; Li, Y.; Xiang, G.; Zhou, X.; Ling, F.; Yao, L.; Jaing, H. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 506 (in Chinese). (何利蓉, 唐笑, 张灵, 李艳虹, 相国涛, 周贤菊, 凌发令, 姚璐, 蒋浩, 化学学报, **2021**, *79*, 506.)
- [20] Song, S.; Lu, C.; Wu, X.; Jiang, S.; Sun, C.; Le, Z. *Appl. Catal. B: Environ.* **2018**, *227*, 145.
- [21] Gao, X.; Feng, J.; Su, D.; Ma, Y.; Wang, G.; Ma, H.; Zhang, J. *Nano Energy* **2019**, *59*, 598.
- [22] Gao, H.; Yan, S.; Wang, J.; Huang, Y. A.; Wang, P.; Li, Z.; Zou, Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 18077.
- [23] Yan, J.; Wu, H.; Chen, H.; Pang, L.; Zhang, Y.; Jiang, R.; Li, L.; Liu, S. *Appl. Catal. B: Environ.* **2016**, *194*, 74.
- [24] Cui, W.; Li, J.; Cen, W.; Sun, Y.; Lee, S. C.; Dong, F. *J. Catal.* **2017**, *352*, 351.
- [25] Rajapakse, M.; Karki, B.; Abu, U. O.; Pishgar, S.; Musa, M. R. K.; Riyadh, S. M. S.; Yu, M.; Sumanasekera, G.; Jasinski, J. B. *Npj. 2D Mater. Appl.* **2021**, *5*, 1.
- [26] Mashtalir, O.; Naguib, M.; Mochalin, V. N.; Dall'Agnese, Y.; Heon, M.; Barsoum, M. W.; Gogotsi, Y. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1716.
- [27] Dong, X.; Cheng, F. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 23642.
- [28] Wang, N.; Pang, H.; Yu, S.; Gu, P.; Song, S.; Wang, H.; Wang, X. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 143 (in Chinese). (王宁, 庞宏伟, 于淑君, 顾鹏程, 宋爽, 王宏青, 王祥科, 化学学报, **2019**, *77*, 143.)
- [29] Zhu, X.; Liu, B.; Hou, H.; Huang, Z.; Zeinu, K. M.; Huang, L.; Yuan, X.; Guo, D.; Hu, J.; Yang, J. *Electrochim. Acta* **2017**, *248*, 46.
- [30] Cui, W.; Chen, P.; Chen, L.; Li, J.; Zhou, Y.; Dong, F. *J. Phys. Energy* **2021**, *3*, 032008.
- [31] Zeng, Z.; Quan, X.; Yu, H.; Chen, S.; Choi, W.; Kim, B.; Zhang, S. *J. Catal.* **2019**, *377*, 72.
- [32] Wang, S.; Zhan, J.; Chen, K.; Ali, A.; Zeng, L.; Zhao, H.; Hu, W.; Zhu, L.; Xu, X. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 8214.
- [33] Li, J.; Cui, W.; Sun, Y.; Chu, Y.; Cen, W.; Dong, F. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 9358.
- [34] Xiong, T.; Cen, W.; Zhang, Y.; Dong, F. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2462.
- [35] Huang, Y.; Su, M.; Zhou, Y.; Chen, D.; Xu, Z.; Zhang, H.; Liao, C. *Ceram. Int.* **2020**, *46*, 26492.
- [36] Mao, N. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 12383.
- [37] Ma, L.; Fan, H.; Wang, J.; Zhao, Y.; Tian, H.; Dong, G. *Appl. Catal. B: Environ.* **2016**, *190*, 93.
- [38] Xie, Q.; He, W.; Liu, S.; Li, C.; Zhang, J.; Wang, B. *Chin. J. Catal.* **2020**, *41*, 153 (in Chinese). (谢权, 何婉楣, 刘升卫, 李传浩, 张金锋, 王保强, 催化学报, **2020**, *41*, 153.)
- [39] Wang, M.; Jin, C.; Li, Z.; You, M.; Zhang, Y.; Zhu, T. *J. Colloid Interf. Sci.* **2019**, *533*, 513.
- [40] Jin, A.; Jia, Y.; Chen, C.; Liu, X.; Jiang, J.; Chen, X.; Zhang, F. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 21497.
- [41] Liu, H.; Chen, D.; Wang, Z.; Jing, H.; Zhang, R. *Appl. Catal. B: Environ.* **2017**, *203*, 300.
- [42] Zhu, A.; Qiao, L.; Tan, P.; Pan, J. *Inorg. Chem. Front.* **2020**, *7*, 4754.
- [43] Liu, W.; Peng, R.; Ye, X.; Guo, J.; Luo, L. *Appl. Surf. Sci.* **2021**, *560*, 150013.
- [44] Zhu, Y.-P.; Li, M.; Liu, Y.-L.; Ren, T.-Z.; Yuan, Z.-Y. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10963.
- [45] Ma, L.; Fan, H.; Li, M.; Tian, H.; Fang, J.; Dong, G. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *3*, 22404.
- [46] Lei, L.; Wang, W.; Wang, C.; Zhang, M.; Zhong, Q.; Fan, H. *Ceram. Int.* **2021**, *47*, 1258.
- [47] Fronczak, M.; Demby, K.; Strachowski, P.; Strawski, M.; Bystrzejewski, M. *Langmuir* **2018**, *34*, 7272.
- [48] Ren, B.; Miao, J.; Wang, S.; Xu, Y.; Zhai, Z.; Dong, X.; Liu, Z. *Adv. Powder Technol.* **2021**, *32*, 1774.
- [49] Liu, W.; Peng, R.; Luo, L.; Li, C.; Ye, X. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2022**, *138*.
- [50] Meng, S.; Wang, M.; Lv, B.; Xue, Q.; Yang, Z. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 1184 (in Chinese). (孟双艳, 王明明, 吕柏霖, 薛群基, 杨志旺, 化学学报, **2019**, *77*, 1184.)
- [51] Zhang, G.; Zhang, M.; Ye, X.; Qiu, X.; Lin, S.; Wang, X. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 805.
- [52] Hong, Y.; Jiang, Y.; Li, C.; Fan, W.; Yan, X.; Yan, M.; Shi, W. *Appl. Catal. B: Environ.* **2016**, *180*, 663.
- [53] Wang, R.; Zou, Y.; Hong, S.; Xu, M.; Ling, L. *Acta Chim. Sinica* **2021**, *79*, 932 (in Chinese). (王瑞兆, 邹云杰, 洪晟, 徐铭楷, 凌岚, 化学学报, **2021**, *79*, 932.)
- [54] Xiong, T.; Wang, H.; Zhou, Y.; Sun, Y.; Cen, W.; Huang, H.; Zhang, Y.; Dong, F. *Nanoscale* **2018**, *10*, 8066.
- [55] Li, D.; Li, B.; Li, C.; Yu, X.; Chan, Y.; Chen, K. *Chem. J. Chin. Univ.* **2021**, *42*, 1292 (in Chinese). (李冬平, 李彬, 李长恒, 于薛刚, 单妍, 陈克正, 高等学校化学学报, **2021**, *42*, 1292.)
- [56] Islam, M. M.; Tentu, R. D.; Ali, M. A.; Basu, S. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 11241.
- [57] Geng, A.; Zhang, Y.; Xu, X.; Bi, H.; Zhu, J. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* **2020**, *31*, 3869.
- [58] Fronczak, M.; Krajewska, M.; Demby, K.; Bystrzejewski, M. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 15756.
- [59] Ma, C.; Wu, J.; Zhu, L.; Han, X.; Ruan, W.; Song, W.; Wang, X.; Zhao, B. *Acta Chim. Sinica* **2019**, *77*, 1024 (in Chinese). (马超, 武佳炜, 朱琳, 韩晓霞, 阮伟东, 宋薇, 王旭, 赵冰, 化学学报, **2019**, *77*, 1024.)
- [60] Feng, M.; You, W.; Wu, Z.; Chen, Q.; Zhan, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 12654.
- [61] Zhu, W.; Jiang, K.; You, F.; Yao, C.; Wang, K.; Jiang, X. *Acta Mater. Compos. Sin.* **2021**, *38*, 1 (in Chinese). (朱薇, 江坤, 游峰, 姚楚, 王昆, 江学良, 复合材料学报, **2021**, *38*, 1.)
- [62] Xu, J.; Li, S.; Wang, F.; Yang, Z.; Liu, H. *J. Chem. Eng. Data* **2019**, *64*, 1816.

(Lu, Y.)