# 一种氮杂化多孔炭材料的制备表征 及其对染料的吸附性能研究

崔冠男1,2, 刘仲齐2, 宋正国2, 多立安1, 高子平1, 尹 洁1, 廉 菲2\*

(1.天津师范大学生命科学学院, 天津 300387; 2.农业部环境保护科研监测所, 天津 300191)

摘 要:选用玉米秸秆为原料,氨气为活化剂,制备一种新型氮杂化多孔炭质吸附材料。利用比表面积测定仪、X射线光电子能谱 仪、拉曼光谱和傅里叶红外光谱等技术,较系统地研究了该氮杂化炭材料的理化特性,并以常见染料酸性橙7为代表,探讨了其对 染料的吸附性能。结果表明:当活化温度从600℃提高到800℃时,材料表面氮元素含量从3.2%增加到8.81%,比表面积从72.7 m<sup>2</sup>· g<sup>-1</sup>增加到418.7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,微孔率从16.2%增加到71.5%;同时,其对酸性橙7的吸附效率和吸附容量也显著提高,最大吸附量可达 292 mg·g<sup>-1</sup>,优于常见的炭质吸附材料;等温吸附曲线符合Freundlich方程,为异质性表面的多层吸附过程,吸附机理主要以化学吸 附为主。该氮杂化炭材料比表面积大、微孔结构发达、吸附能力强,具有较广阔的应用前景。

关键词:秸秆;氮杂化炭材料;理化特性;酸性橙7;吸附性能

中图分类号:X712 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2015)12-2372-07 doi:10.11654/jaes.2015.12.017

## Preparation, Characterization, Dye Adsorption of a Novel N-doped Porous Carbon

CUI Guan–nan<sup>1,2</sup>, LIU Zhong–qi<sup>2</sup>, SONG Zheng–guo<sup>2</sup>, DUO Li–an<sup>1</sup>, GAO Zi–ping<sup>1</sup>, YIN Jie<sup>1</sup>, LIAN Fei<sup>2\*</sup>

(1.College of Life Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China; 2.Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China)

**Abstract**: A novel N-doped porous carbon was produced from corn stalks with NH<sub>3</sub> gas as activator. Its characterization was investigated using N<sub>2</sub> adsorption/desorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Raman spectroscopy, and Fourier transform infrared spec – troscopy (FTIR). Its adsorption of acid orange 7(AO7, as a model dye) was also examined.Results showed that increasing annealing temperature from 600 °C to 800 °C increased N content in the porous carbon from 3.2% to 8.81%, BET surface area from 72.7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> to 418.7 m<sup>2</sup>· g<sup>-1</sup>, and microporosity degree (ratio of  $V_m/V_1$ ) from 16.0% to 71.5%. This porous carbon exhibited high dye adsorption capacity, with AO7 adsorption up to 292 mg·g<sup>-1</sup>, greater than that of many common carbonaceous adsorbents.The adsorption isotherms for AO7 could be well fitted by Freundlich model, implying that the dye adsorption probably occurred on heterogeneous surfaces in a multi-layer manner.The mechanisms of dye adsorption by the carbon were dominated by chemical interactions, probably including electrostatic attraction,  $\pi - \pi$  electron donor-accepter interaction, and Lewis acid-base interaction. These results demonstrate that the N-doped porous carbon has large BET surface area, well-developed microporosity and high adsorption capacity, thus exhibiting wide applications in various aspects. **Keywords**: crop stalk; N-doped carbon; physicochemical property; acid orange 7; adsorption capacity

农作物秸秆是农业生产的主要副产物。我国作为 农业大国,秸秆资源非常丰富,年产量在7×10<sup>11</sup> kg 以

- 基金项目:中国农业科学院科技创新工程,中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资金(农业部环境保护科研监测所);国家自然科学基金(41203083,41573127)
- 作者简介:崔冠男(1992—),女,山东德州人,硕士研究生,主要从事污 染环境修复研究。E-mail:cuiguannan92@126.com

\*通信作者:廉 菲 E-mail:lianfei2000@gmail.com; E-mail:lianfei2000@126.com 上,且每年仍以 18.0%的速度不断增加<sup>11</sup>。合理利用秸 秆资源,有利于工业、农业和农村经济的健康发展。近 年来由于传统的秸秆利用方式逐渐被弱化和淘汰,秸 秆的综合利用率较低,大量剩余秸秆的不当处置(焚 烧等)已成为影响生态环境和社会经济发展的一大障 碍<sup>12</sup>。因此,如何科学有效地利用农作物秸秆已成为我 国政府和企业高度关注的重大议题之一。

高温裂解技术被认为是利用农林废弃物的有效 方式之一,近年来已得到广泛应用<sup>(3)</sup>。在裂解过程中,

收稿日期:2015-08-15

生物质通常分解为气体、液体和固体三相物质<sup>[4]</sup>。产生的生物油和可燃性气体可用作燃料,而产量更大的固相物质(即生物炭)目前主要用作土壤调理剂或炭质吸附材料<sup>[3,5]</sup>。就吸附性能而言,由于炭化温度较低且未经过活化处理,生物炭对污染物的吸附能力往往明显低于活性炭等商业吸附剂。因此,通过改性的方法(如活化<sup>[6]</sup>、磁化<sup>[7]</sup>、负载<sup>[6]</sup>等)提高其吸附性能以及应用潜力,使之可能成为高附加值的炭材料。例如,本课题组最近制备的一种生物炭-锰氧化物复合材料,其对铜离子的吸附能力较改性前提高了8倍以上<sup>[3]</sup>。

最近研究表明,氮杂化多孔炭材料在吸附<sup>19</sup>、催 化顺、储能间等诸多领域均表现出比纯炭材料更优良 的性能。因此,氮杂化被认为是提高炭材料应用潜力 的有效途径之一。目前,氮杂化的合成途径主要有两 种:氮素丰富的前驱体直接裂解(如含氮有机聚合 物)<sup>[12]</sup>;后处理(Post-treatment)。高温氨气改性是一种 有效且简单易行的氮杂化后处理方法,已有研究表明 在高温条件下利用氨气改性活性炭可以引入含氮官 能团[13]。最近,Luo等[11]以纤维素滤纸为碳源、氨气为 活化剂,成功制备了一种高比表面积(1970 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)的 氮杂化纳米孔隙炭材料,且在产物中首次发现有甲烷 生成,表明在高温条件下氨气能够与炭发生剧烈的氧 化还原反应,使之形成氮杂化的多孔结构。然而与纤 维素相比,秸秆生物炭不仅含碳量更高(40%~80%), 而且秸秆中的一些矿质元素(如 Mg、K 等)还可能作 为催化剂促进氧化还原反应的进行。因此生物炭也可 能成为制备高附加值的氮杂化多孔炭材料的理想原 料之一,然而目前还未见到相关报道。

本实验选用玉米秸秆为原料,通过高温炭化以及 氨气活化的方法,制备一种氮杂化且高比表面积的多 孔炭吸附材料,进而以一种常见的酸性染料酸性橙7 (Acid orange 7,AO7)为目标污染物,结合多种表征手 段(如比表面积测定仪、X射线光电子能谱仪、拉曼光 谱、傅里叶红外光谱等技术)来阐述该多孔炭材料对 水体中染料的吸附性能和机制。

# 1 材料与方法

## 1.1 氮杂化炭材料的制备

生物炭原料为玉米秸秆,取自天津郊区。首先将 秸秆用自来水反复清洗,去除表面附着的杂质,再置 于烘箱中于105℃烘干,用植物粉碎机粉碎。称取一 定质量秸秆,置于管式炉(SK-G10123K,天津中环实 验电炉有限公司)中,在氮气(200 mL·min<sup>-1</sup>)保护条件 下于 600 ℃炭化 2 h,升温速率为 10 ℃·min<sup>-1</sup>;待炭化 过程完成后,直接将氮气转换为氨气(纯度>99%,200 mL·min<sup>-1</sup>),再分别于 600、700、800 ℃条件下活化 1 h。对于 800 ℃炭,活化时间还增设 2 h 和 3 h 两个处 理,以进一步探讨活化时间的影响。活化过程结束后, 使管式炉自然冷却至室温,将制得的炭材料研磨过 0.147 mm 筛,分别标记为 NBC6-1、NBC7-1、NBC8-1、NBC8-2 和 NBC8-3。以未进行氨气活化的 600 ℃ 和 800 ℃条件下制备的生物炭为对照,分别标记为 BC600 和 BC800。

## 1.2 炭材料理化特性表征

采用比表面积测定仪(Autosorb-1)进行 N<sub>2</sub> 吸附/ 脱附实验,对比表面积(S<sub>BET</sub>)、孔容及孔径分布进行测定;利用 X-光电子能谱仪(XPS)分析材料的表面元素组成;用拉曼光谱(Raman spectrum)分析碳晶体结构的有序性,比较改性前后样品结构的变化;利用傅里叶红外光谱仪(FTIR)表征样品表面的特征官能团,波数范围为 4000~400 cm<sup>-1[8]</sup>。采用 pH 滴定法测定各炭材料的等电点( $pH_{PZC}$ )<sup>[14]</sup>。

#### 1.3 吸附实验

选用酸性橙 7(纯度 98%,日本 TCI 公司)为吸附 质,以不同类型炭材料为吸附剂进行实验。

1.3.1 吸附动力学实验

采用恒温批处理法研究炭材料对 AO7 的吸附动 力学特征。室温条件下(25±1)℃准确称取 20 mg 吸附 剂于 40 mL 棕色玻璃瓶中,分别加入 40 mL 一定质量 浓度的 AO7 溶液,然后立即置于水平摇床中以 150 r·min<sup>-1</sup> 振荡,分别对不同振荡时间(1/6、1/2、1、2、4、 8、12、24 h)的玻璃瓶进行取样,用孔径为 0.22 µm 的 滤膜过滤,测上清液中 AO7 的浓度。AO7 浓度的测定 采用紫外可见分光光度计于 AO7 最大吸收波长 497 nm 处测定滤液的吸光度<sup>[15]</sup>,设 2 次重复。由于吸附容 量的不同,样品 BC600、NBC6-1 和 NBC7-1 的 AO7 初始浓度为 10 mg·L<sup>-1</sup>,BC800 的为 20 mg·L<sup>-1</sup>,而 NBC8-1、NBC8-2 和 NBC8-3 则为 100 mg·L<sup>-1</sup>。 1.3.2 等温吸附实验

准确称取 20 mg 吸附剂于 40 mL 棕色玻璃瓶中, 分别加入 40 mL 不同初始浓度的 AO7 溶液,室温 (25±1)℃下振荡(150 r·min<sup>-1</sup>)24 h 使之达到吸附平衡 (根据吸附动力学),分别取样,用孔径为 0.22 µm 的 滤膜过滤,测上清液中 AO7 的浓度(方法同 1.3.1)。对 于BC600、NBC6-1、NBC7-1 和 BC800,AO7 初始浓度 范 围 为 5~35 mg·L<sup>-1</sup>,对于 NBC8-1、NBC8-2 和 NBC8-3,AO7 初始浓度范围为 75~300 mg·L<sup>-1</sup>,分别 选取 7 个不同浓度梯度,重复 2 次。

### 1.4 数据分析

根据质量平衡计算各吸附剂的吸附容量:

 $Q_e = (C_0 - C_e) V/m$ 

式中: $Q_e$ 为单位质量炭材料吸附染料的质量,mg·g<sup>-1</sup>;  $C_0$ 为染料初始浓度,mg·L<sup>-1</sup>; $C_e$ 为吸附平衡时染料的 浓度,mg·L<sup>-1</sup>;V为染料溶液的体积,mL;m为吸附剂 的质量,mg。

吸附动力学实验数据用准一级和准二级方程进 行拟合:

准一级动力学方程: $\ln(Q_e-Q_i)=\ln(Q_e)-k_1t$ 

准二级动力学方程: $t/Q_e=1/(k_2Q_e^2)+t/Q_e$ 

式中: $Q_e$ 、 $Q_i$ 分别为吸附平衡和 t 时刻的吸附量,mg·g<sup>-1</sup>; $k_1$ (h<sup>-1</sup>)和  $k_2$ (g·mg<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)分别为准一级和准二级速 率参数。

炭质吸附剂对染料的吸附是一个动态平衡过程。 为了研究氮杂化炭对染料的吸附机制,分别采用 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附方程对吸附曲线进 行拟合。

Freundlich 模型:Q<sub>e</sub>=K<sub>F</sub>C<sub>e</sub>

Langmuir 模型: $Q_e = Q_{\max} K_L C_e / (1 + K_L C_e)$ 

式中: $K_{\rm F}({\rm mg}\cdot{\rm g}^{-1})$ 和  $K_{\rm L}({\rm L}\cdot{\rm mg}^{-1})$ 分别是 Freundlich 和 Langmuir 模型的吸附常数;n 是非线性参数; $Q_{\rm max}$  是拟 合的最大吸附量,  ${\rm mg}\cdot{\rm g}^{-1}$ 。

## 2 结果与讨论

## 2.1 氮杂化炭材料理化特性表征

采用 N<sub>2</sub> 吸附/脱附法分析不同氮杂化炭材料的 比表面积和孔径分布,图 1 表明其孔隙结构存在明显 差异。800 ℃条件下制备的 3 种氮杂化炭等温吸附曲 线未出现明显的滞后环,根据国际理论与应用化学联

合会(IUPAC)的划分<sup>110</sup>,属于 I 型,说明其内部存在 大量微孔(孔径<2 nm)<sup>[17]</sup>。NBC8-3 对 N<sub>2</sub>的吸附量显 著大于 NBC8-1 和 NBC8-2, 且在相对压力 P/P。为 0.1~0.8 范围内出现了明显的台阶,表明其具有更大 的比表面积和更发达的微孔结构。NBC6-1和NBC7-1 的吸附曲线属于Ⅱ型,且 NBC7-1 的滞后环更加明 显,表明这两种材料同时存在中孔和微孔,相比之下, NBC7-1的中孔结构更发达[18]。此外,孔径分布图(图 2) 表明,800 ℃制备的氮杂化炭孔径分布非常集中, 以微孔为主,而且大部分孔径小于 1.0 nm。通过 N2 吸 附/脱附曲线计算得到的孔隙结构参数列于表1。可 见,随着活化温度的升高以及活化时间的延长,样品 的比表面积(S<sub>BET</sub>)以及微孔率(V\_V)显著增加,分别 从 72.7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和 16.2%(NBC6-1)增加到 418.7 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> 和 71.5%(NBC8-3)。以上孔隙结构数据表明,以秸秆 生物炭为碳源、氨气为活化剂,能够得到比表面积大 且微孔结构非常发达的多孔炭材料。

农业环境科学学报 第 34 卷第 12 期

除了孔隙结构,该氮杂化炭材料的表面氮元素含 量也随着活化温度的升高以及活化时间的延长而显



图 1 不同类型氮杂化炭 N<sub>2</sub> 等温吸附/脱附曲线 Figure 1 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm curves of N-doped porous carbons

表1冫	不同类型氮	杂化炭及生物	为炭对照理	化特性	表征
-----	-------	--------	-------	-----	----

Table 1 Physicochemical characteristics of various N-doped porous carbon and pristine biochars

<b>投日 S</b> ]-	立 <i>幸</i> V: 11/0	$S_{BET}\!/m^2\!\cdot g^{-1}$	$V_t/\mathrm{cm}^3\cdot\mathrm{g}^{-1}$	$V_{\rm m}/{ m cm}^3\cdot{ m g}^{-1}$	$(V_{\rm m}/V_{\rm t})/\%$ —	表面元素组成 Surface elemental composition/%			- 11	
↑∓ μμ Sample	广平 Tield/%					С	0	Ν	Si	рп <sub>рzc</sub>
BC600	31.8	34.0	0.040	1.99×10 <sup>-3</sup>	4.98	85.9	11.1	0.40	1.13	9.8
BC800	27.2	61.0	0.036	7.38×10 <sup>-3</sup>	20.5	79.4	10.1	0.25	1.77	9.8
NBC6-1	32.4	72.7	0.081	1.31×10 <sup>-2</sup>	16.2	76.7	12.9	3.24	1.75	10.0
NBC7-1	32.4	102.0	0.106	2.25×10 <sup>-2</sup>	21.8	73.4	11.2	7.11	1.73	10.1
NBC8-1	28.9	139.1	0.088	2.11×10 <sup>-2</sup>	23.9	76.8	7.75	8.56	1.69	10.2
NBC8-2	16.8	152.6	0.093	4.42×10 <sup>-2</sup>	47.5	75.6	9.76	8.81	1.17	10.3
NBC8-3	13.0	418.7	0.277	0.198	71.5	77.6	10.1	5.69	0.31	10.2





著增加(表1),说明升高温度有利于氨气与炭之间氧 化还原反应的进行,从而使更多的氮元素结合到炭材 料表面。样品表面 Si 的含量却随着活化温度的升高 而显著降低,从 1.75%降低到 0.31%,表明氨气活化 有利于矿质元素的去除,从而得到灰分含量更低的氮 杂化炭材料。以上孔隙结构以及元素组成的变化表 明,高温氨气活化有可能成为一种经济可行的、能够 大规模生产多孔氮杂化炭的有效方法。

拉曼光谱对炭材料结构中的偏移对称性反应十 分敏感,能有效表征炭材料的 sp<sup>2</sup>和 sp<sup>3</sup>有序度,图 3 (a)给出了 7 种供试炭材料的拉曼光谱图。从图中可 以看出,所有样品在 1350 cm<sup>-1</sup>和 1580 cm<sup>-1</sup>处均有较 强的吸收峰,它们是炭材料的特征吸收峰。1350 cm<sup>-1</sup> (称为 D 峰,即 Disorder 无定型碳峰)处是由石墨晶格 缺陷、边缘无序排列和低对称碳结构等因素引起的, 而 1580 cm<sup>-1</sup>(称为 G 峰,即 Graphitic 石墨化碳峰)处 是片层石墨结构的伸缩振动吸收所致<sup>[12]</sup>。*I*<sub>0</sub>*I*<sub>6</sub> 是 D 峰 和 G 峰的强度比,用来描述这二者的强度关系,反映 炭材料的石墨化程度,该比值越大代表炭材料的结构 越杂乱,石墨化程度越低<sup>[19]</sup>。从图 3(a)可见,*I*<sub>0</sub>*I*<sub>6</sub> 比值 随着氨气活化温度的升高(600~800 ℃)和时间的延 长(1~3 h)而逐渐增大,说明随着氮杂化程度的加剧, 该炭材料的石墨化程度有所降低,空间结构的无序性 增强。

炭材料的吸附行为不仅依赖于其孔隙结构,还依赖于其表面化学特征。图 3(b)为 800 ℃条件下制备的 3 种氮杂化炭以及 BC600 和 BC800 的红外光谱图,含氮元素的特征峰主要出现在 3436、1605、1228、1052 cm<sup>-1</sup>等波长位置。在 3436 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰主要是由 N-H 或 C-H 拉伸振动引起;1605 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是由于存在 C(sp<sup>2</sup>)=N 的拉伸振动;而在 1228 cm<sup>-1</sup>和 1052 cm<sup>-1</sup>出现了 C(sp<sup>2</sup>)-N 拉伸振动的特征峰<sup>[20]</sup>。由红外光谱图可知,生物炭经过 800 ℃氨气活化改性之后,含氮的特征峰强度均有所增强,尤其是样品 NBC8-2 和 NBC8-3 增强更加明显,表明不同形态的含氮基团能够杂化到生物炭表面。

## 2.2 吸附动力学

供试炭吸附剂对 AO7 的吸附速率曲线如图 4 所示。很显然,800 ℃制备的氮杂化炭比其他炭材料具有更高的吸附效率,例如:NBC8-3 在初始 1 h 内的吸附容量达到 163.3 mg·g<sup>-1</sup>,分别是对照 BC600、BC800 的 28、13 倍。然而与对照相比,NBC6-1 和 NBC7-1 的吸附效率和吸附容量无明显提高,表明活化温度对于氮杂化炭的吸附性能可能起到至关重要的作用。



图 3 炭材料的拉曼光谱(a)和红外吸收光谱(b) Figure 3 Raman spectra(a) and infrared spectra(b) of pristine biochars and N-doped porous carbons



Luo 等<sup>□□</sup>研究发现,当活化温度达到 700 ℃以上时,氨 气能够与炭材料发生剧烈的氧化还原反应,从而形成 更发达的孔隙结构以及石墨化氮。本实验中 800 ℃氮 杂化炭更强的吸附能力可能与其炭表面的含氮官能 团形态以及孔隙结构密切相关。石墨化氮是一种高温 条件下形成的、能够取代碳元素而杂化到炭微晶结构 中的氮原子。由于氮原子较碳原子具有更强的极性和 电负性,氮杂化炭比纯炭结构的电子捕获能力更强。 此外,800℃氮杂化炭的比表面积更大、孔隙结构更 加规则,因而更有利于对染料分子的吸附。

为了进一步探究供试炭材料对 AO7 的吸附机 理,分别采用准一级动力学方程和准二级动力学方程 对动力学数据进行分析拟合,动力学方程的相关参数 列于表 2。数据表明,二级动力学方程拟合的决定系 数 R<sup>2</sup> 值(>0.999)均高于一级动力学方程,且整个吸 附过程中的 t/Q,与 t 呈良好的线性关系,因此 A07 在 氮杂化炭上的吸附更符合二级动力学方程。同样, Xing 等<sup>[21]</sup>用阴离子交换膜吸附酸性红 18 和酸性红 88 时亦得到类似的结论,即二级动力学方程(R<sup>2</sup>> 0.999)更适合描述对染料的吸附过程。通过对比吸附 速率常数 k2 值可知,不同类型炭材料对 A07 的吸附速 率为 BC600≈BC800≈NBC6-1≈NBC7-1≫NBC8-3> NBC8-2 > NBC8-1。很显然,由于低温制备的氮杂化 炭(NBC6-1 和 NBC7-1)以及生物炭对照较低的比表 面积和不发达的孔隙结构(表1),其对染料分子的吸 附更容易达到表观平衡,表现出较高的吸附速率<sup>[22]</sup>。 出乎意料的是,虽然NBC8-3 与 NBC8-1、NBC8-2

|--|

Table 2 Parameters for pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models for adsorption

样品	准一级动力学方程 Pseudo-first-order kinetic model			准二级动力学方程 Pseudo-second-order kinetic model			
	$Q_e/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	$k_{ m l}/{ m h}^{-1}$	$R^2$	$Q_e/\mathrm{mg} \cdot \mathrm{g}^{-1}$	$k_2$ /g·mg <sup>-1</sup> ·h <sup>-1</sup>	$R^2$	
BC600	8.06	0.476	0.669	8.16	0.437	0.999	
BC800	14.6	0.336	-3.26	14.59	0.281	0.999	
NBC6-1	8.19	0.422	0.409	8.29	0.389	0.999	
NBC7-1	7.73	0.51	0.782	7.82	0.456	0.999	
NBC8-1	191	0.335	0.971	195	0.009	0.999	
NBC8-2	199	0.412	0.951	202	0.014	0.999	
NBC8-3	200	0.447	0.901	201	0.020	0.999	

相比具有更发达的孔隙结构以及更高的比表面积,但 其对 AO7 却表现出更高的吸附速率。这可能是因为 NBC8-3 的孔隙结构更加规则,且孔道之间的连通性 更强;此外,其炭层结构中的石墨化氮含量更高,更有 利于染料的吸附,因而在吸附过程中更容易达到吸附 平衡。吸附动力学数据表明,800 ℃制备的氮杂化炭, 尤其 NBC8-3,是一种非常高效的炭质吸附剂。

### 2.3 氮杂化炭材料的吸附性能

分别采用 Freundlich 和 Langmuir 模型对吸附平 衡数据进行非线性拟合,拟合参数见表 3。Freundlich 模型主要应用于表面非均质吸附剂的多分 子层吸附<sup>[23]</sup>,而 Langmuir 模型通常用于均质的单分 子层吸附<sup>[24]</sup>。根据拟合相关系数 *R*<sup>2</sup>,同等条件下, Freundlich 方程能更好地描述氮杂化炭材料对 AO7 的吸附行为(图 5),说明吸附更趋向于不均匀介质表 面的多分子层吸附<sup>[23]</sup>。吸附实验结果表明,800 ℃氮杂 化炭对 AO7 的吸附能力显著高于低温氮杂化炭以及 对照,其中 NBC8-3 对 AO7 的最大吸附容量高达 292 mg·g<sup>-1</sup>,是BC800 的 14.5 倍,且显著高于一些常见吸

表 3 Freundlich 和 Langmuir 等温吸附曲线拟合参数 Table 3 Parameters for Freundlich and Langmuir isotherms

长日	Freundlich			Langmuir			
作于首直	$K_{ m F}/{ m mg} \cdot { m g}^{-1}$	n	$R^2$	$Q_{ m max}/ m mg \cdot g^{-1}$	$K_{\rm I}/{ m L} \cdot { m mg}^{-1}$	$R^2$	
BC600	3.34	0.416	0.885	16.7	0.118	0.708	
BC800	8.29	0.258	0.867	17.2	1.38	0.445	
NBC6-1	3.54	0.39	0.825	16.4	0.126	0.601	
NBC7-1	3.14	0.415	0.892	15.8	0.116	0.733	
NBC8-1	148	0.112	0.996	242	0.973	0.731	
NBC8-2	224	0.147	0.962	267	46.5	0.602	
NBC8-3	208	0.068	0.999	274	3.2	0.713	



图 5 炭材料对 AO7 的等温吸附曲线以及 Freundlich 模型拟合 Figure 5 Freundlich model fitting for adsorption isotherms of AO7 on N-doped porous carbons

附材料对染料的吸附能力,如孙庆业等<sup>[25]</sup>利用聚乙烯 醇制备的改性泥炭-树脂颗粒对 AO7 的最大吸附量 为71 mg·g<sup>-1</sup>,Sheshmani等<sup>[15]</sup>制备的一种磁性石墨烯-壳聚糖复合材料对 AO7 的最大吸附量为 42.7 mg·g<sup>-1</sup>。 染料在炭材料上的吸附主要依赖于其孔隙结构和表 面化学性质。由图 5 可知,虽然 NBC8-3 的比表面积 明显高于 NBC8-1 和 NBC8-2(表 1),但三者对AO7 的最大吸附量差异却不明显,说明炭材料的表面化学 特性在该吸附过程中可能较比表面积起到更加重要 的控制作用。

AO7 是一种典型的带负电荷的阴离子染料。通过 对氮杂化炭材料等电点的测定可知,其在中性水溶液 中均带正电(表1)。因此,静电吸附在二者吸附过程 中可能起到关键的控制作用。以往研究表明,静电吸 附是一种较强的界面作用力,当多种吸附机制(如疏 水作用力、氢键、范德华力等)共存时,其往往占据主 导地位。由于氮比碳具有更强的电负性,氮的添加能 够提高炭层表面对π电子的接受能力,而 AO7 分子 是由两个芳香环连接在一起的平面结构,其芳香环可 提供 π 电子, 在吸附过程中通常可被认为是 π 电子 供体(π-donor)<sup>[25-26]</sup>。因此,π-π电子交互作用很可能 是该氮杂化炭对 AO7 吸附的另一重要作用机制。此 外,由于氮原子显碱性,炭层表面的杂化氮原子还可 能作为 Lewis 碱与染料分子中的含氧官能团(即 Lewis 酸)发生弱的 Lewis 酸碱反应而促进吸附。综上 所述,表面化学吸附在氮杂化炭与AO7的相互作用中 可能起到更加关键的控制作用。

## 3 结论

氨气活化能够显著提高炭材料的表面氮含量、 比表面积以及微孔率。当活化温度为800℃、活化时 间为2~3h时,其比表面积可达418.7m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,微孔率 和表面氮元素含量分别可达71.5%和8.81%。由于具 有较高的含氮量以及发达的孔隙结构,800℃制备的 3种氮杂化炭对染料 AO7 表现出较强的吸附效率和 吸附性能,最大吸附量为292mg·g<sup>-1</sup>,优于一些常见 的炭质吸附材料。实验结果表明,以作物秸秆为原 料,以氨气为活化剂制备的氮杂化多孔炭材料可能 成为一种制备工艺简单且高效的炭质吸附剂,可望 广泛应用于农业、环保和化工等诸多领域。

#### 参考文献:

[1] Zhang Z, Zhao W, Zhao W. Commercialization development of crop straw

gasification technologies in China[J]. Sustainability, 2014, 6(12): 9159–9178.

- [2]张 扬,李子富,张 琳,等.改性玉米芯生物碳对氨氮的吸附特性
  [J]. 化工学报, 2014, 65(3):960–966.
  ZHANG Yang, LI Zi-fu, ZHANG Lin, et al. Adsorption characters of ammonium-nitrogen in aqueous solution by modified corn cob biochars
  [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2014, 65(3):961–966
- [3] Song Z G, Lian F, Yu Z H, et al. Synthesis and characterization of a novel MnOx-loaded biochar and its adsorption properties for Cu<sup>2+</sup> in aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 242; 36–42.
- [4] Liu Y, Zhao X, Li J, et al. Characterization of biochar from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2012, 46(1-3):115-123.
- [5] Liu X Z, Chen R G, Weng R G, et al. Sorption and desorption behavious of methylene blue in soils amended with rice-straw-derived ash and biochar[J]. *Functional Materials Letters*, 2012, 5(2). DOI:10.1142/ S179360471260017X.
- [6] Ip A, Barford J, McKay G. Reactive Black dye adsorption/desorption onto different adsorbents: Effect of salt, surface chemistry, pore size and surface area[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, 337(1): 32–38.
- [7] Liu W J, Tian K, He Y R, et al. High–Yield harvest of Nanofibers/Meso– porous carbon composite bypyrolysis of waste biomass and its applica– tion for high durability electrochemical energy storage[J]. Environmental Science and Technology, 2014, 48(23):13951–13959.
- [8] 于志红,谢丽坤,刘 爽,等. 生物炭-锰氧化物复合材料对红壤吸附铜特性的影响[J]. 生态环境学报, 2014, 23(5):897-903.
  YU Zhi-hong, XIE Li-kun, LIU Shuang, et al. Effects of biochar-man-ganese oxides composite onadsorption characteristics of Cu in red soil
  [J]. Ecology and Environmental Science, 2014, 23(5):897-903.
- [9] Przepiórski J. Enhanced adsorption of phenol from water by ammoniatreated activated carbon[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 135 (1-3):453-456.
- [10] Gao L, Li R, Sui X, et al. Conversion of chicken feather waste to Ndoped carbon nanotubes for the catalytic reduction of 4–Nitrophenol[J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 48(17):10191–10197.
- [11] Luo W, Wang B, Heron C G, et al. Pyrolysis of cellulose under ammoni– a leads to nitrogen – doped nanoporous carbon generated through methane formation[J]. *Nano Letter*, 2014, 14(4):2225–2229.
- [12] Zhang S, Wang X, Li J, et al. Efficient removal of a typical dye and Cr( VI ) reduction using N-doped magnetic porous carbon[J]. RSC Advances, 2014, 4(108):63110-63117.
- [13] Boudou J P. Surface chemistry of a viscose -based activated carbon cloth modified by treatment with ammonia and steam[J]. *Carbon*, 2003, 41(10):1955-1963.
- [14] Valdés H, Sánchez-Polo M, Rivera-Utrilla J, et al. Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon[J]. Langmuir,

2002, 18(6):2111-2116.

- [15] Sheshmani S, Ashori A, Hasanzadeh S. Removal of Acid Orange 7 from aqueous solution using magnetic graphene/chitosan; A promising nanoadsorbent[J]. *International Journal Biological Macromolecules*, 2014, 68;218–224.
- [16] Huang L, Sun Y, Wang W, et al. Comparative study on characterization of activated carbons prepared by microwave and conventional heating methods and application in removal of oxytetracycline(OTC)[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 171(3):1446–1453.
- [17] 王丽丽. 生物质基胶体碳的制备及应用研究[D]. 长春:吉林大学, 2012.

WANG Li-li. The study of preparation and applications of biomassbased colloidal carbons[D]. Changchun: Jilin University, 2012.

[18] 孙媛媛. 芦竹活性炭的制备, 表征及吸附性能研究[D]. 济南: 山东 大学, 2014.

SUN Yuan-yuan. Preparation, characterization and adsorption properties of actived carbon from *Arundodonax* L.[D]. Jinan: Shangdong University, 2014.

- [19] Yang Y, Tong Z, Ngai T, et al. Nitrogen-rich and fire-resistant carbon aerogels for the removal of oil contaminants from water[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(9):6351–6360.
- [20] Bai X, Wang L, Wang Y, et al. Enhanced oxidation ability of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> photocatalyst via C<sub>60</sub> modification[J]. *Applied Catalysis B:Environmen*tal, 2014, 152:262–270.
- [21] Xing T, Kai H, Chen G. Study of adsorption and desorption performance of acid dyes on anion exchange membrane[J]. *Coloration Tech*nology, 2012, 128(4):295–259.
- [22] 曹美珠, 潘丽萍, 张超兰, 等. 四种生物质炭的表面特性及其对水溶 液中镉--阿特拉津的吸附性能研究[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33 (12):2350-2358.

CAO Mei-zhu, PAN Li-ping, ZHANG Chao-lan, et al. Surface characteristics of four biochars and their adsorption of Cd and atrazine in aqueous solution[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33 (12):2350–2358.

- [23] Freundlich H. Over the adsorption in solution[J]. The Journal of Chemical Physics, 1906, 57(385):385–470.
- [24] Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. Journal of the American Chemical Society, 1918, 40 (9):1361-403.
- [25] 孙庆业,杨林章.改性泥炭-树脂颗粒对水溶液中酸性橙 II 的吸附 [J]. 环境科学, 2007, 28(6):1300-1304. SUN Qing-ye, YANG Lin-zhang. Adsorption of acid orange II from aqueous solution onto modified peat-resin particles[J]. *Environmental Science*, 2007, 28(6):1300-1304.
- [26] Ma J, Yu F, Zhou L, et al. Enhanced adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution by alkali-activated multiwalled carbon nanotubes[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(11):5749-5760.

农业环境科学学报 第 34 卷第 12 期

2378