

江美琳, 金辉, 邓聪, 等. 生物炭负载 Fe_3O_4 纳米粒子的制备与表征[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(3): 592–597.

JIANG Mei-lin, JIN Hui, DENG Cong, et al. Preparation and characterization of nanoparticles containing Fe_3O_4 cores in biochar[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(3): 592–597.

生物炭负载 Fe_3O_4 纳米粒子的制备与表征

江美琳^{1,2}, 金辉^{1,2*}, 邓聪¹, 王思¹

(1.中山大学环境科学与工程学院, 广州 510275; 2.广东省环境污染控制与修复技术重点实验室, 广州 510275)

摘要:为了推进可再生资源的综合利用, 本文以水稻秸秆为原料, 利用高温热解有机前驱体法成功制备磁性 Fe_3O_4 纳米粒子/生物炭复合材料。用 X 射线衍射仪(XRD)、傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、热重分析仪(TG)、综合物性测量系统(PPMS)、元素分析仪(EA)、电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)及全自动快速比表面与孔隙度分析仪(BET)对其进行了表征。结果表明: 复合材料上生成了形貌均一、结晶度较高、粒径范围为 3~10 nm 的 Fe_3O_4 纳米粒子; 复合材料的饱和磁化强度达到 $26.64 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$; 复合材料相比于原始生物炭具有更好的热稳定性和更大的比表面积; 复合材料的微孔数量少于原始生物炭, 孔隙结构以中大孔为主; 铁元素在复合材料上的含量为 $12.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。通过对两种材料物理化学性质的比较与归纳, 以期复合材料的合成及应用提供参考。

关键词: 生物炭; 纳米四氧化三铁; 磁性

中图分类号: X712 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)03-0592-06 doi:10.11654/jaes.2017-1266

Preparation and characterization of nanoparticles containing Fe_3O_4 cores in biochar

JIANG Mei-lin^{1,2}, JIN Hui^{1,2*}, DENG Cong¹, WANG Si¹

(1.School of Environmental Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China; 2.Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Guangzhou 510275, China)

Abstract: This study successfully prepared magnetic Fe_3O_4 nanoparticles/biochar composite materials (MB) using rice straw as a raw material and the pyrolyzing organic precursor method at high temperature to promote the comprehensive utilization of renewable resources. MB was characterized using X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transformed-infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TG), physical property measurement system (PPMS), elemental analyses (EA), inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-OES), and the automatic surface area and pore size analyzer (BET). The results showed that Fe_3O_4 nanoparticles with uniform morphology, high crystallinity, and particle size ranging from 3~10 nm were formed on the composite material, and the saturation magnetization reached $26.64 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$. In addition, the MB had better thermal stability and greater surface specific area than the original biochar (BC). The number of micropores in the MB was less than that in BC, and the pore structure was mainly mesopore. The Fe content in the MB was $12.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. This comparison and summary of the physicochemical properties of these two materials provides a reference for the synthesis and application of composite materials.

Keywords: biochar; nanoparticles Fe_3O_4 ; magnetic

生物炭是指污泥、动物粪便和植物残体等生物质材料在厌氧或缺氧及一定的热解温度下产生的芳香化程度高、具有较大比表面积的富碳材料^[1]。由于其含

有丰富的含氧官能团和较大的孔隙度, 对存在于生态环境(水、土壤或沉积物)中的污染物都有较好的吸附稳定作用^[2-4]。而且我国生物质资源极其丰富, 价格低

收稿日期: 2017-09-17 录用日期: 2017-11-27

作者简介: 江美琳(1992—), 女, 安徽宣城人, 硕士研究生, 从事水环境修复与规划研究。E-mail: jiangmlin@mail2.sysu.edu.cn

*通信作者: 金辉 E-mail: eesjh@mail.sysu.edu.cn

廉。近些年来,生物炭这种新型环境功能材料的制备及应用引起了广泛的关注。但是在环境保护领域,尤其是水体污染物去除应用中,这些碳材料具有质轻、颗粒细小和难分离等缺点,限值了其实际应用。为此针对性地引入磁性物质以便于其分离是推进其环境应用的有效举措^[5]。近些年来,研究人员应用新兴的吸附剂磁化技术将非磁性吸附剂磁化^[6],其中很多学者选择将生物炭负载铁元素来制备磁性复合材料^[7-8],吸附后可以通过外加磁场将吸附材料回收。磁性生物炭的制备方法主要有以下几类:①微乳液法^[9-10]:此方法合成的磁性材料颗粒分散性好但结晶度不高;②研磨法^[11]:又可称为机械力化学法,优点是降低反应活化能、细化晶粒、改善颗粒分布均匀性,缺点是易受污染且材料的晶体结构被破坏;③铁前躯体负载法^[12]:此过程简单,反应时间低,但颗粒团聚现象严重;④铁前躯体和生物质原料混合热解法^[13]:制备的纳米颗粒形态规则、粒径分布较窄,但有化合物修饰的磁性材料不稳定,条件控制较苛刻;⑤生物质原料前期负载铁前躯体辅助后期热解法^[14-15]:此法可得到分布均匀纯度较高的磁性复合材料,但前躯体转化率较低,周期长,成本高。以上这些缺陷会对磁性纳米材料的后期应用产生很大的影响。为解决以上问题,本研究运用热分解有机前躯体法^[16-18]来制备 Fe₃O₄ 纳米粒子/生物炭,此法操作简单、周期短、成本低,且能得到粒径分布、结晶度和分散性都非常好的磁性纳米颗粒。

本研究以水稻秸秆为原料,利用热分解有机前躯体法,制备环保且可循环使用的纳米 Fe₃O₄/生物炭复合材料,并对复合材料的组成、形貌、粒径、官能团及磁性等进行表征,以期生物炭复合材料的研究和应用提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验采用的水稻秸秆来自于江苏宿迁,乙酰丙酮铁(98%)与油胺(C18:80-90%)来源于 Macklin 公司,所有其他化学试剂均为分析纯(广州化学试剂厂)。

1.2 纳米 Fe₃O₄/生物炭的制备

以水稻秸秆为原料制备生物炭,将烘干粉碎的生物炭放置于持续通入氩气的管式炉中,以 10 °C·min⁻¹ 的升温速率加热到 500 °C,并在该温度下保持 3 h。冷却至室温取出,用去离子水洗涤至中性,烘干研磨并过 100 目筛,储存于干燥器中备用。此生物炭标记为

BC。

Fe₃O₄ 磁性纳米粒子是通过高温分解铁的前驱物乙酰丙酮铁制备的。将 1.0 g BC 与 60 mL 油胺加入到 100 mL 三颈烧瓶中超声 10 min,再加入 2.0 g 乙酰丙酮铁,持续通氮气 10 min 以赶走装置内空气,将混合液加热。在氮气保护与磁力搅拌作用下,将混合液升温至 200 °C 并保持 0.5 h,继续升温至 280 °C 并恒温 0.5 h,停止加热,待温度冷却至室温后,混合液用正己烷与无水乙醇洗涤并移至离心管离心,分离出黑色产物,干燥备用。此黑色产物即为 Fe₃O₄/生物炭,将其标记为 MB。

1.3 纳米 Fe₃O₄/生物炭的表征

采用(锐影)X 射线粉末衍射仪(XRD,Empyrean,荷兰 PANalytical)分析复合生物炭的矿物组分。表面官能团的定性测试利用傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR,EQUINOX55,德国 Bruker)。复合生物炭样品的形貌特征利用扫描电子显微镜(SEM,EVO MA10,德国 Carl Zeiss)测试。通过日本 JEOL 200kV 场发射透射电子显微镜 JEM-2100F(TEM)表征纳米颗粒形貌、粒径,选区电子衍射和晶体结构分析,配合 EDS 能谱仪对各种元素进行定性和半定量微区分析。粉末样品在 N₂ 气氛下,用热重分析仪(TG 209F1 Libra,德国 Netzsch)在 25~900 °C 进行扫描来研究样品的热稳定性。样品磁学性能采用综合物性测量系统(PPMS-9,美国 Quantum Design)测定。元素分析仪(Vario EL Cube,德国 Elementar)用于样品中 C、H、N 元素含量的测定。样品消解后经电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES,Optima 5300DV,美国 Perkin-Elmer Instruments)测定样品中 Fe 的含量。全自动快速比表面与孔隙度分析仪(ASAP 2460,美国 Micromeritics Instrument)可快速精确地测定复合生物炭的比表面积及孔隙度。

2 结果与讨论

2.1 XRD 图谱

图 1 所示为本实验中 BC 和 MB 的 XRD 图谱。通过比较两种材料的 XRD 图谱可知,MB 图谱上主要的 6 个衍射峰 30.19°、35.49°、43.18°、57.05°、62.74° 和 74.25°——对应于 Fe₃O₄ 立方晶体^[19]中的(220)、(311)、(400)、(511)、(440)和(533)晶面,与磁铁矿 Fe₃O₄ 标准衍射谱图(JCPDS:88-0315)相吻合,说明生物炭上成功合成 Fe₃O₄ 纳米粒子且结晶度较高。通过 Scherrer 公式^[20]计算得到 Fe₃O₄ 颗粒平均粒径为

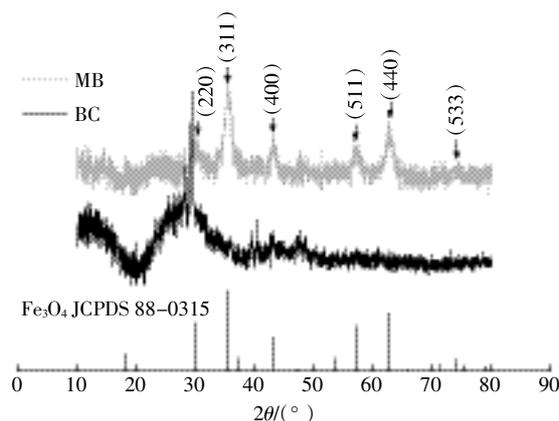


图1 BC和MB的XRD图谱

Figure 1 XRD pattern of BC and MB

9.9 nm。

2.2 FT-IR 分析

MB与BC的红外光谱图很相似(图2),最大的不同是MB在 587 cm^{-1} 多了一个Fe-O强吸收峰^[12],这间接证明了生物炭上 Fe_3O_4 的存在。 3428 cm^{-1} 处为-OH基团伸缩振动,相对于BC,MB官能团位置发生蓝移且吸收峰减弱,表明生物炭在负磁的过程中羟基数量减少。 2921 、 2852 cm^{-1} 和 1423 cm^{-1} 处分别为脂肪性 CH_2 的不对称和对称C-H伸缩振动峰,MB对应于BC官能团位置发生红移且吸收峰增强。生物炭所含羧基、羟基和内酯基中的C=O和C=C的伸缩振动峰^[21]在负磁后,由 1591 cm^{-1} 位移到 1585 cm^{-1} 。生物炭所含C-O伸缩振动峰^[22]在负磁后,由 1086 cm^{-1} 位移到 1090 cm^{-1} ,且峰强减弱。 873 cm^{-1} 和 452 cm^{-1} 左右的吸收峰对应的是Si-O-Si振动吸收^[23]。

2.3 SEM与TEM分析

由BC与MB的SEM图(图3a、图3b)可以看出水稻秸秆为多孔物质,内部呈管状及孔状结构。改性后的生物炭表面比较粗糙,凹凸不平, Fe_3O_4 纳米粒子

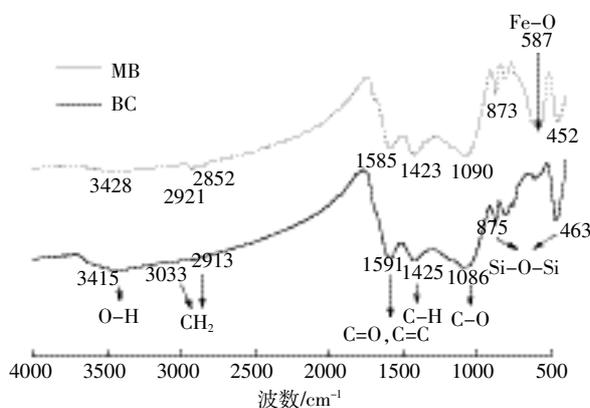


图2 BC与MB的FT-IR图谱

Figure 2 FT-IR spectra of BC and MB

不均匀地附着在生物炭表面及内部,有利于增大生物炭的总比表面积(表1)。同时可能由于生物炭中大部分的中、微孔隙被 Fe_3O_4 纳米粒子填充^[20],导致MB的微孔体积和微孔面积都小于BC(表1)。

观察MB的TEM图(图3c)可知所制备的 Fe_3O_4 纳米粒子为形貌均一的球体,粒径分布较均匀且有较好的分散性,粒径范围为 $3\sim 8\text{ nm}$ (图3e),这与XRD估算的粒径大小基本一致。图3f电子衍射中较清晰的5个圆环,分别对应于 Fe_3O_4 纳米晶体的各个晶面。通过对两个相邻晶格之间的距离的测量,发现所得的晶格间距为 0.252 nm ,这与 Fe_3O_4 晶面(311)相对应。由EDS谱图可得出MB的元素组成及Fe的原子比为2.0%,质量比为8.3%(图3d)。

2.4 热重分析

图4为BC和MB在升温速率为 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时的热重曲线(TG为质量损失率、DTG为质量损失速率)。由图可知,它们的热解过程大致相同^[24],可总结为四个阶段:①在室温到 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 为失水阶段,主要是水分蒸发及少量挥发性气体析出。而烘干破碎处理的生物炭含水量较少,所以此阶段两种材料的质量损失也少,BC和MB的质量损失率分别为4.5%和2%,BC的质量损失速率略高于MB;②在 $120\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 为保持阶段,这个阶段样品质量基本不发生变化,这是秸秆的解聚及“玻璃化转变”现象,释放出 H_2O 、 CO 及 CO_2 等小分子化合物;③在 $300\sim 530\text{ }^\circ\text{C}$ 是快速热解阶段,此阶段发生的是秸秆中的纤维素与半纤维素大量分解及部分木质素的分解,生成挥发性物质和碳。BC和MB的质量损失率分别达到80%与60%,DTG曲线表明BC和MB分别在 $460\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $470\text{ }^\circ\text{C}$ 质量损失最快,且BC的质量损失速率大于MB的质量损失速率;④ $530\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 是炭化阶段,此阶段是木质素的缓慢分

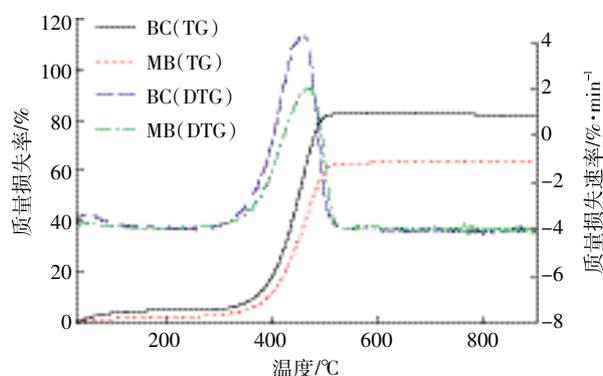
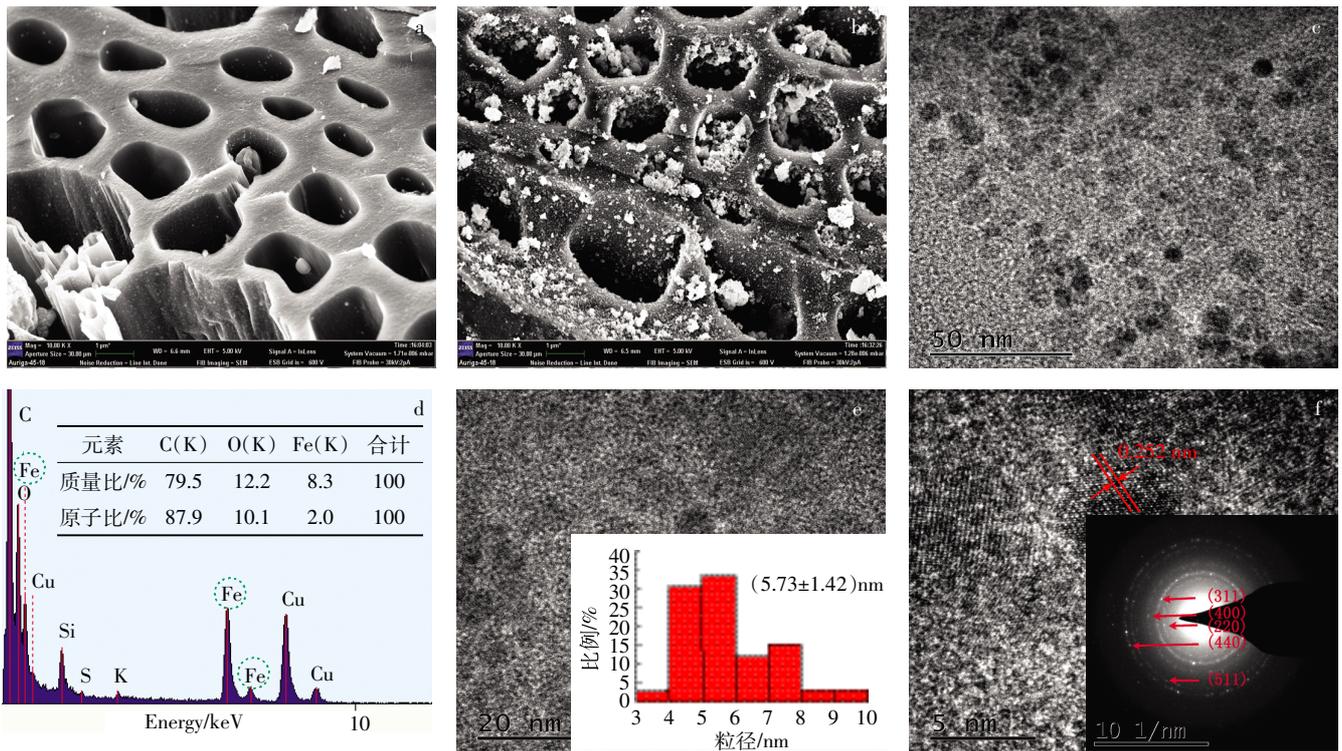


图4 BC和MB的热重曲线

Figure 4 TG and DTG curves of BC and MB



a.BC的扫描电镜图($\times 10\ 000$);b.MB的扫描电镜图($\times 10\ 000$);c.MB的透射电镜图;d.MB的选区能谱分析;
e.MB放大的透射电镜图及粒径分布图(插入);f.高分辨透射电镜图及选区电子衍射图(插入)

a.SEM image of BC($\times 10\ 000$);b.SEM image of MB($\times 10\ 000$);c.TEM image of MB;d.EDS results of selected areas of MB;e.Magnified TEM image and corresponding particle size distribution curve(inset) of MB;f.HRTEM image and selected area electron diffraction pattern(inset) of MB

图3 BC和MB的形貌表征

Figure 3 Morphology characterization of BC and MB

解,该阶段TG曲线表明样品的失重变化非常平缓,DTG曲线基本是一条直线。综上所述,MB的失重率整体低于BC,分解温度高于BC,说明负载的Fe₃O₄提高了复合材料的热分解温度,材料的热稳定性能有所提高。

2.5 磁性表征

图5为PPMS在300 K下测试得到BC和MB的磁化曲线。由图5可知BC的磁化曲线几乎为一条直线,其饱和磁化强度基本为0 emu·g⁻¹;在外磁场强度为0时MB的剩余磁化强度和矫顽力都为零,说明在室温下MB具有明显的超顺磁特性^[25],其饱和磁化强度达到26.64 emu·g⁻¹。在外磁场力作用下MB能够很容易从溶液中分离出来,这对于MB的回收利用具有十分重要的意义^[26]。

2.6 BET及元素分析

本实验样品采用多点BET算法^[27]、H-K理论^[28]及BJH孔容方程^[29]进行拟合计算,得到样本的比表面积、孔容以及孔径分布等数据。从表1可知MB的比表面积和总孔体积分别为33.30 m²·g⁻¹和0.043 7

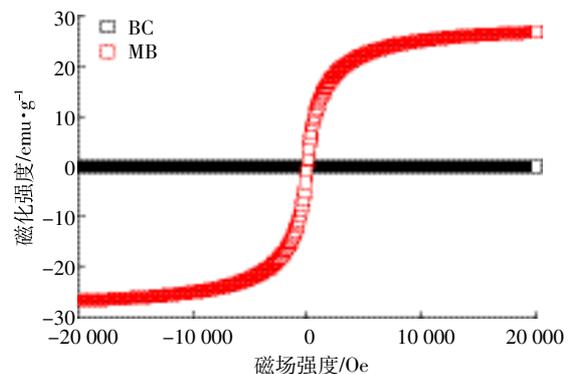


图5 BC和MB在300 K下的磁化曲线

Figure 5 Magnetization curves of BC and MB at 300 K

cm³·g⁻¹,均大于BC的22.90 m²·g⁻¹和0.010 7 cm³·g⁻¹;BC与MB的微孔比表面积分别占总比表面积的47.1%与8.7%,微孔孔容分别为总孔容的54.2%与3.2%;BC和MB的平均孔径分别为8.15 nm和7.48 nm,MB的平均微孔直径为1.21 nm,略大于BC(1.11 nm)。说明有些Fe₃O₄纳米粒子堵塞了生物炭孔隙,导致复合材料微孔数量减少,微孔面积及体积都减少,

表1 BC与MB的BET相关参数及元素分析

Table 1 Relevant parameters for BET and elemental analysis of BC and MB

样品	BET面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	微孔体积/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	平均孔径/ nm	平均微孔 直径/nm	元素组成				
							C/%	H/%	N/%	C/H	Fe/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$
BC	22.90	10.78	0.010 7	0.005 8	8.15	1.11	64.18	3.09	1.45	20.77	0.25
MB	33.30	2.90	0.043 7	0.001 4	7.48	1.21	55.92	2.60	1.32	21.52	12.08

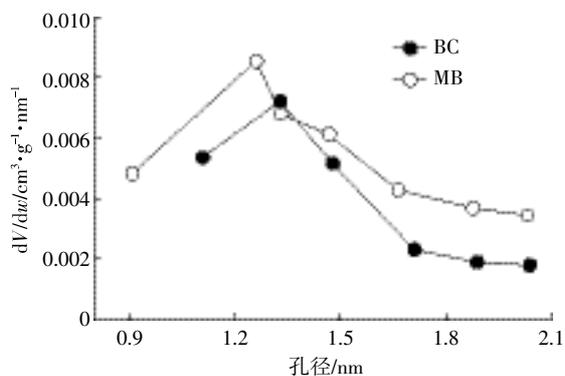


图6 BC和MB的微孔孔径分布H-K图

Figure 6 H-K diagram of micropore pore size distribution of BC and MB

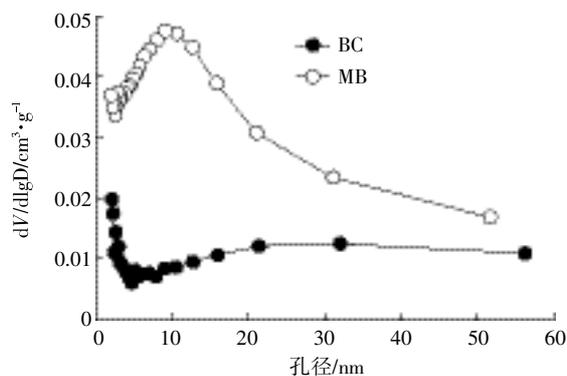


图7 BC和MB的介孔孔径分布BJH图

Figure 7 BJH diagram of mesopore pore size distribution of BC and MB

使平均孔径也降低。而部分 Fe_3O_4 纳米粒子负载在生物炭表面, 颗粒的增多导致颗粒表面积总和增多, 促使复合材料的比表面积增大。从孔径孔径图(图6与图7)来看, BC微孔孔径主要集中在1.1~1.5 nm, 中孔孔径多分布在2.1 nm及31 nm左右, 而MB微孔孔径集中于0.9~1.4 nm, 中孔孔径主要在9.2 nm左右。说明本实验所制备的 Fe_3O_4 /生物炭的孔隙相比于原始生物炭具有更少量的微孔, 以中大孔为主, 有利于对大分子污染物进行吸附固定。

从元素组成来分析, BC与MB中含量最高的元素都为C元素, 而C、H、N元素在MB中的含量都低于BC, BC与MB中Fe的含量分别为 $0.25 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $12.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 间接证明了MB中 Fe_3O_4 的存在。MB的H/C比稍高于BC, 说明后者具有较高的芳构化程度^[30]。

3 结论

(1) 本研究中运用高温分解有机前驱体法成功制备磁性 Fe_3O_4 纳米粒子/生物炭复合材料。复合材料上形成了结晶度高、分散性好、形貌均一、粒径范围为3~10 nm的 Fe_3O_4 纳米粒子。

(2) Fe_3O_4 /生物炭的BET面积、孔体积及平均孔径分别为 $33.30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $0.043 7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 7.48 nm ; 孔结构以中大孔为主, 微孔数量相对较少; Fe_3O_4 纳米粒子不均匀地附着在生物炭内部及表面。

(3) 复合材料中 Fe_3O_4 的含量为 $12.08 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, Fe_3O_4 的存在增加了复合材料的磁性($26.64 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$), 同时增强了复合材料的热稳定性。

材料的低成本、经济可行性、较大的比表面积、热稳定性及磁分离性质, 成为这种新的复合材料的主要优点, 本研究拓展了磁性纳米材料的应用。

参考文献:

- [1] Crombie K, Masek O. Pyrolysis biochar systems, balance between bioenergy and carbon sequestration[J]. *Global Change Biology Bioenergy*, 2015, 7(2):349-361.
- [2] Mohan D, Sarswat A, Ok Y S, et al. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent: A critical review[J]. *Bioresour Technol*, 2014, 160(1): 191-202.
- [3] Yang X, Liu J J, Mcgrouter K, et al. Effect of biochar on the extractability of heavy metals(Cd, Cu, Pb, and Zn) and enzyme activity in soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(2): 974-984.
- [4] Ahmad M, Rajapaksha A U, Lim J E, et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review[J]. *Chemosphere*, 2014, 99(1): 19-33.
- [5] Tan X F, Liu Y G, Gu Y L, et al. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review[J]. *Bioresour Technol*, 2016, 212(1):318-333.
- [6] Thines K R, Abdullah E C, Mubarak N M, et al. Synthesis of magnetic biochar from agricultural waste biomass to enhancing route for waste

- water and polymer application; A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 67(1):257–276.
- [7] Venkateswarlu S, Lee D, Yoon M. Bioinspired 2D-carbon flakes and Fe₃O₄ nanoparticles composite for arsenite removal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(36):23876–23885.
- [8] Baig S A, Lou Z, Hayat M T, et al. Characterization of magnetic biochar amended with silicon dioxide prepared at high temperature calcination [J]. *Materials Science-Poland*, 2016, 34(3):597–604.
- [9] Wang F, Zhang X, Shao L L, et al. Synthesis of magnetic Fe₃O₄/polyamine hybrid microsphere using O/W/O Pickering emulsion droplet as the polymerization micro-reactor[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(28):22188–22198.
- [10] Pham X N, Nguyen T P, Pham T N, et al. Synthesis and characterization of chitosan-coated magnetite nanoparticles and their application in curcumin drug delivery[J]. *Advances in Natural Sciences-Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 7(4):1–9.
- [11] Shan D N, Deng S B, Zhao T N, et al. Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 305(1):156–163.
- [12] Chen B L, Chen Z M, Lv S F. A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(2):716–723.
- [13] Zhou Y M, Gao B, Zimmerman A R, et al. Biochar-supported zerovalent iron reclaims silver from aqueous solution to form antimicrobial nanocomposite[J]. *Chemosphere*, 2014, 117(1):801–805.
- [14] Zhang M, Gao B, Varnosfaderani S, et al. Preparation and characterization of a novel magnetic biochar for arsenic removal[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 130(1):457–462.
- [15] Li R H, Wang J J, Zhou B Y, et al. Recovery of phosphate from aqueous solution by magnesium oxide decorated magnetic biochar and its potential as phosphate-based fertilizer substitute[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 215(1):209–214.
- [16] Kovalenko M V, Bodnarchuk M I, Lechner R T, et al. Fatty acid salts as stabilizers in size- and shape-controlled nanocrystal synthesis: The case of inverse spinel iron oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(20):6352–6353.
- [17] Yoo D, Lee C, Seo B, et al. One pot synthesis of amine-functionalized and angular-shaped superparamagnetic iron oxide nanoparticles for MR/fluorescence bimodal imaging application[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(21):12876–12885.
- [18] Gavilan H, Posth O, Bogart L K, et al. How shape and internal structure affect the magnetic properties of anisometric magnetite nanoparticles[J]. *Acta Materialia*, 2017, 125(1):416–424.
- [19] Qu H, Lai Y M, Niu D Z, et al. Surface-enhanced Raman scattering from magneto-metal nanoparticle assemblies[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 763(1):38–42.
- [20] Jung K W, Choi B H, Jeong T U, et al. Facile synthesis of magnetic biochar/Fe₃O₄ nanocomposites using electro-magnetization technique and its application on the removal of acid orange 7 from aqueous media [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 220(1):672–676.
- [21] Sun P F, Hui C, Khan R A, et al. Efficient removal of crystal violet using Fe₃O₄-coated biochar; The role of the Fe₃O₄ nanoparticles and modeling study their adsorption behavior[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1):1–12.
- [22] Komnitsas K, Zaharaki D, Bartzas G, et al. Efficiency of pecan shells and sawdust biochar on Pb and Cu adsorption[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2016, 57(7):3237–3246.
- [23] Yang H, Xu R, Xue X M, et al. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(2):690–698.
- [24] Baig S A, Zhu J, Muhammad N, et al. Effect of synthesis methods on magnetic Kans grass biochar for enhanced As(Ⅲ, V) adsorption from aqueous solutions[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2014, 71(1):299–310.
- [25] Khan M Y, Mangrich A S, Schultz J, et al. Green chemistry preparation of superparamagnetic nanoparticles containing Fe₃O₄ cores in biochar [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 116(1):42–48.
- [26] Ouyang X, Han Y T, Cao X, et al. Magnetic biochar combining adsorption and separation recycle for removal of chromium in aqueous solution[J]. *Water Science and Technology*, 2017, 75(5):1177–1184.
- [27] Liu Z Y, Demisie W, Zhang M K. Simulated degradation of biochar and its potential environmental implications[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 179(1):146–152.
- [28] Haghightajfu F, Rafsanjani H H, Esmailzadeh F. Estimation of the dimension of micropores and mesopores in single walled carbon nanotubes using the method Horvath-Kawazoe, Saito and Foley and BJH equations[J]. *Micro & Nano Letters*, 2017, 12(1):1–5.
- [29] Lin Y H, Yan W, Sheng K C. Effect of pyrolysis conditions on the characteristics of biochar produced from a tobacco stem[J]. *Waste Management & Research*, 2016, 34(8):793–801.
- [30] Chen B L, Zhou D D, Zhu L Z. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(14):5137–5143.