

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。



天津汉沽基地 TIANJIN HANGU



宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI



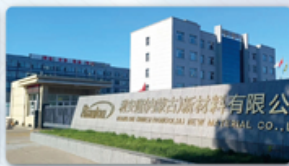
浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN



河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI



广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI



内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG



辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

## 全球认证



美国

FDA



欧盟

10/2011/EU



日本

JCI



全线产品

REACH

## 全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。



全球化工50强



TFS 57家



全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层 邮编:300384

电话:022-83718769

邮箱:market@rianlon.com

公司网址:www.rianlon.com



# 载镁含油污泥基活性炭的制备及其 对甲基橙的吸附性能

王玉蝶<sup>1</sup>, 何丕文<sup>1\*</sup>, 彭峰<sup>1</sup>, 黄向阳<sup>1,2</sup>

(1. 长江大学 城市建设学院, 湖北 荆州 434023; 2. 西北水资源与环境生态教育部重点实验室, 陕西 西安 710055)

**摘要:** 首先, 含油污泥经 600 °C 热解得到了含油污泥基活性炭 (OS); 再以 MgCl<sub>2</sub> 为活化剂, 将 OS 高温热解得到了载镁污泥基活性炭 (M-OS)。通过 BET、SEM、XRD、XPS 和 FTIR 对 M-OS 进行了表征。将 M-OS 用于水体中甲基橙 (MO) 的吸附去除, 通过单因素实验, 考察了 M-OS 的制备和吸附条件对 MO 吸附性能的影响, 推测了其吸附机理。结果表明, OS 加入量为 1.5 g、热解温度为 800 °C、活化时间为 2 h 制备的 M-OS (M-OS-1) 具有最高的 MO 吸附量和去除率; 在吸附时间 360 min、投加量 100 mg 的条件下, M-OS-1 对 100 mL 初始质量浓度 200 mg/L 的 MO 水溶液 (初始 pH=5) 的吸附量为 172.47 mg/g, 去除率为 86.24%; 镁主要是以 MgO 的形式负载在 OS 表面上, M-OS-1 的比表面积为 30.91 m<sup>2</sup>/g, M-OS-1 对 MB 的吸附过程属于自发过程, 符合拟二级吸附动力学模型 ( $R^2=0.97$ ) 和 Langmuir 等温模型 ( $R^2=0.94$ ), 根据等温模型测试得到其对 MB 的最大吸附量为 3901.87 mg/g; M-OS-1 对 MO 的吸附主要是表面络合、羟基和孔隙填充等多种作用的结果。

**关键词:** 含油污泥; 活性炭; 甲基橙; 氧化镁; 化学吸附; 水处理技术

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 08-1831-10

## Preparation of magnesium-loaded oily sludge-based activated carbon and its adsorption performance for Methyl Orange

WANG Yudie<sup>1</sup>, HE Piwen<sup>1\*</sup>, PENG Feng<sup>1</sup>, HUANG Xiangyang<sup>1,2</sup>

(1. School of Urban Construction, Yangtze University, Jingzhou 434023, Hubei, China; 2. Key Laboratory of Northwest Water Resources and Environmental Ecology, Ministry of Education, Xi'an 710055, Shaanxi, China)

**Abstract:** Magnesium-loaded sludge-based activated carbon (M-OS) was prepared from pyrolysis of oily sludge based activated carbon (OS), which was obtained from oily sludge pyrolysis at 600 °C, using MgCl<sub>2</sub> as activator, characterized by BET, SEM, XRD, XPS and FTIR, and used for the adsorption and removal of Methyl Orange (MO) from water. The effects of M-OS preparation process and adsorption conditions on the adsorption performance of M-OS for MO were investigated by single factor experiments, with the adsorption mechanism speculated. The results showed that M-OS (M-OS-1), prepared under the conditions of OS 1.5 g, pyrolysis temperature 800 °C and activation time 2 h, displayed the highest adsorption capacity and removal rate for MO. Under the conditions of adsorption time 360 min and dosage 100 mg, the adsorption capacity of M-OS-1 for 100 mL MO aqueous solution with an initial mass concentration of 200 mg/L (initial pH=5) was 172.47 mg/g, and the removal rate was 86.24%. Magnesium predominantly existed on the surface of OS in the form of MgO, and the specific surface area of M-OS-1 was 30.91 m<sup>2</sup>/g. The adsorption process of M-OS-1 for MO was a spontaneous process, which conformed to the pseudo-second-order adsorption kinetic model ( $R^2=0.97$ ) and the Langmuir isothermal model ( $R^2=0.94$ ).

收稿日期: 2024-08-27; 定用日期: 2024-09-30; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240660

基金项目: 西北水资源与环境生态教育部重点实验室开放基金项目 (2022SZY03)

作者简介: 王玉蝶 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: 2466705125@qq.com。联系人: 何丕文 (1977—), 男, 博士, 讲师, E-mail: pwhe@yangtzeu.edu.cn。

According to the isothermal model test, the maximum adsorption capacity of MO was 3901.87 mg/g. The adsorption of M-OS-1 for MO was mainly the result of surface complexation, hydroxyl group and pore filling.

**Key words:** oily sludge; activated carbon; Methyl Orange; magnesium oxide; chemisorption; water treatment technology

甲基橙是一种常用的有机染料,广泛用于染料、纺织、印染等行业。在甲基橙的生产和使用过程中,约有 10%~20%会被释放到水体中,成为水环境污染的主要来源之一<sup>[1]</sup>。甲基橙可以在水体中扩散,扩大污染范围,增加治理难度,并通过食物链影响更多的生物<sup>[2]</sup>。目前,处理水体中染料污染的方法主要包括絮凝沉降法、磁分离法、电化学处理法、膜分离法和吸附法,其中,吸附法处理染料废水因具有吸附能力高效和处理成本较低而应用广泛<sup>[3]</sup>。

随着工业化进程的加快,含油污泥作为工业废弃物之一,正逐渐加剧环境污染,并对人类健康构成威胁。有效处理和利用含油污泥,已成为环境科学领域的重要课题。含油污泥富含有机碳源和潜在的活性组分,这为其制备活性炭提供了良好的原料基础。

含油污泥热解活化技术可以将含油污泥转化为高效吸附剂,酸碱盐改性是含油污泥基吸附剂改性常用方法。张端怡等<sup>[4]</sup>以石油焦(含油污泥热解残渣)为原料、KOH 为活化剂,经热解活化制备多孔碳材料用于吸附 CO<sub>2</sub>;姚雪等<sup>[5]</sup>以含油污泥为原料,粉煤灰氧化钙和十六烷基三甲基溴化铵为调质剂、玉米秸秆为增稠剂,对比了 3 种活化剂(ZnCl<sub>2</sub>、KOH、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)制备的材料对含油废水的吸附影响。在吸附剂的研究中,金属及其氧化物因具有独特的化学功能和催化特性<sup>[6]</sup>,在生物质炭改性与吸附等领域已引起了人们的普遍重视,但在非生物质炭负载金属方面的研究相对较少,对含油污泥基活性炭负载金属氧化物的机理探究也鲜见报道。

本文拟利用含油污泥制备载镁活性炭,通过技术表征研究其吸附机理,并探讨其对水体中甲基橙的吸附性能。通过优化制备工艺提升载镁活性炭的吸附性能。以期对含油污泥的资源化利用提供思路,并为水体中染料污染的治理提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 材料、试剂与仪器

含油污泥,取自中国辽河油田某处理厂的落地油泥,其主要成分为 C(40%~50%,均为质量分数)、H(10%~30%)和 O(30%~40%)。

甲基橙、NaOH、无水 MgCl<sub>2</sub> 固体粉末、浓盐酸(质量分数 36%),均为市售 AR。

ASAP 2460 型全自动比表面积及孔径分析仪(BET),美国 Micromeritics 公司; Gemini SEM 300 型发射扫描电子显微镜(SEM),德国 Carl Zeiss 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD),德国 Bruker 公司; ESCALAB Xi+型 X 射线光电子能谱仪(XPS)、Nicolet iS20 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国 Thermo Fisher Scientific 公司; UV-2600 型紫外-可见分光光度计,日本 Shimadzu 公司; SG-GL1200 管式炉,上海恒大光学精密机械有限公司。

### 1.2 制备方法

首先,将装有含油污泥的坩埚放入管式炉中,以升温速率为 10 °C/min 升至 600 °C 热解 2 h 后降至室温。然后,将坩埚内的热解物研磨过 50 目筛,得到污泥基活性炭,记为 OS,备用。

采用共沉淀法制备载镁活性炭。首先,配制浓度为 1 mol/L 的 MgCl<sub>2</sub> 水溶液,量取 50 mL 于烧杯中<sup>[7]</sup>,加入 1.5 g 的 OS,于 20 °C 下磁力搅拌,缓慢滴加 100 mL 浓度 1 mol/L 的 NaOH 水溶液至烧杯中,滴加完毕后继续搅拌 18 h 后,过滤、纯水洗涤、于 60 °C 烘干 24 h,移入管式炉中,以 10 °C/min 的升温速率升至热解温度 800 °C 活化 2 h 后,降至室温。最后,将产品研磨过 50 目筛,得到载镁污泥基活性炭(M-OS),记为 M-OS-1。

采用上述制备方法和步骤,调整 OS 加入量(分别为 1.0、2.5、3.0 g),考察其对甲基橙的吸附量和去除率的影响。

采用上述制备方法和步骤,调整热解温度(分别为 600、700、900 °C),考察其对甲基橙的吸附量和去除率的影响。

采用上述制备方法和步骤,调整热解时间(分别为 1、3 h),考察其对甲基橙的吸附量和去除率的影响。

### 1.3 表征与测试

BET 测试:脱气温度 200 °C,脱气时间 8 h,液氮环境(77 K)。SEM 测试:低位二次电子(LEI)模式,工作电流 20 μA,电子加速电压 5.0 kV。XRD 测试:靶材 Cu,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率 2 (°)/min,扫描范围 10°~80°。XPS 测试:Al K<sub>α</sub> 为射线源,并以 C 1s(284.8 eV)为基准对数据进行校正。FTIR 测试:波数范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数 32 次。

### 1.4 甲基橙吸附实验

首先, 用去离子水配制质量浓度为 1 g/L 的甲基橙水溶液, 并稀释至不同质量浓度。用 UV-Vis 测定不同质量浓度甲基橙水溶液在 464 nm 处的吸光度, 绘制甲基橙质量浓度 ( $x$ )-吸光度 ( $y$ ) 标准曲线, 得到拟合方程为  $y=0.7135x-0.00157$  ( $R^2=0.99903$ )。然后, 取一定量 M-OS-1 投加到装有 100 mL 不同质量浓度的甲基橙水溶液的烧杯中, 用浓度 0.1 mol/L 的 HCl 和 NaOH 溶液调整溶液 pH, 在 20 °C、500 r/min 磁力搅拌下吸附一定时间后, 用针孔滤膜过滤, 用 UV-Vis 测定滤液在 464 nm 处的吸光度<sup>[8]</sup>。根据标准曲线拟合方程计算得到吸附平衡时甲基橙溶液的质量浓度。再根据公式 (1) 和 (2) 计算 M-OS 对甲基橙的平衡吸附量 ( $q_e$ , mg/g) 和去除率 ( $E$ , %) <sup>[9]</sup>。

$$q_e=(\rho_0-\rho_e)\times V/m \quad (1)$$

$$E/\%=(\rho_0-\rho_e)/\rho_0 \quad (2)$$

式中:  $\rho_0$  为初始甲基橙水溶液的质量浓度, mg/L;  $\rho_e$  为吸附平衡时甲基橙水溶液的质量浓度, mg/L;  $V$  为甲基橙水溶液的体积, L;  $m$  为加入活性炭的质量, g。

### 1.5 吸附条件的考察

采用 1.4 节方法和步骤, 保持吸附时间 360 min、M-OS 投加量 100 mg、甲基橙溶液初始质量浓度 100 mg/L, 调整溶液初始 pH (4~11), 考察 M-OS 对甲基橙吸附量的影响。

采用 1.4 节方法和步骤, 保持溶液初始 pH=5、M-OS 投加量 100 mg、甲基橙溶液初始质量浓度 100 mg/L, 调整吸附时间 (0~360 min), 考察 M-OS 对甲基橙吸附量的影响。

采用 1.4 节方法和步骤, 保持溶液初始 pH=5、M-OS 投加量 100 mg、吸附时间 360 min, 调整甲基橙溶液初始质量浓度 (25~200 mg/L), 考察 M-OS 对甲基橙吸附量的影响。

采用 1.4 节方法和步骤, 保持溶液初始 pH=5、甲基橙溶液初始质量浓度 100 mg/L、吸附时间 360 min, 调整 M-OS 投加量 (50~150 mg), 考察 M-OS 对甲基橙吸附量的影响。

### 1.6 吸附动力学和吸附等温线实验

吸附动力学实验: 取 100 mL 初始质量浓度为 100 mg/L 的甲基橙溶液, 加入 100 mg 的 M-OS-1 进行吸附反应, 控制 pH=5、反应温度 20 °C, 反应时间 5~360 min 的区域内进行一系列反应时间梯度弥散, 然后采用与 1.4 节相同的方法测定吸附后各个时间点的甲基橙质量浓度。采用拟一级吸附动力学模型 [公式 (3)] 和拟二级吸附动力学模型 [公式

(4)] 研究吸附行为。

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (4)$$

式中:  $q_t$  为  $t$  时的吸附量, mg/g;  $q_e$  为平衡吸附量, mg/g;  $t$  为反应时间, min;  $k_1$  为拟一级动力学方程的反应速率常数,  $\text{min}^{-1}$ ;  $k_2$  为拟二级动力学方程的反应速率常数,  $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})$ 。

吸附等温线实验: 分别取一系列质量浓度梯度 (100~4000 mg/L) 的甲基橙水溶液 100 mL, 加入 100 mg 的 M-OS-1, 控制 pH=5、反应温度 20 °C、反应时间 360 min, 按 1.4 节方法测定吸附后的甲基橙质量浓度。选取 Langmuir [公式 (5)] 和 Freundlich [公式 (6)] 两个等温线模型进行拟合。

$$q_e = q_m k_L \rho / (1 + k_L \rho_e) \quad (5)$$

$$q_e = k_F \rho_e^{1/n} \quad (6)$$

式中:  $q_m$  为 Langmuir 最大吸附量, mg/g;  $\rho$  为吸附一定时间时甲基橙溶液的质量浓度, mg/L;  $k_L$  为 Langmuir 常数, L/mg;  $k_F$  为吸附常数, (mg/g) (L/mg)<sup>1/n</sup>;  $n$  为 Freundlich 常数。

### 1.7 循环再生实验

首先, 将 100 mg 的 M-OS-1 加入到 100 mL 初始质量浓度为 100 mg/L、pH=5 的甲基橙溶液中, 然后在 20 °C、500 r/min 的磁力搅拌下进行 360 min 的吸附实验。吸附实验结束后, 将反应后的混合溶液过滤, 按 1.4 节方法测定甲基橙的质量浓度, 过滤后得到的 M-OS-1 经 3000 r/min 离心 15 min, 收集固体, 浸泡在体积比 1:1 的无水乙醇和纯水溶液中解吸 12 h 后, 抽滤, 于 60 °C 下烘干 12 h, 再进行下一次吸附实验。重复上述步骤 5 次。

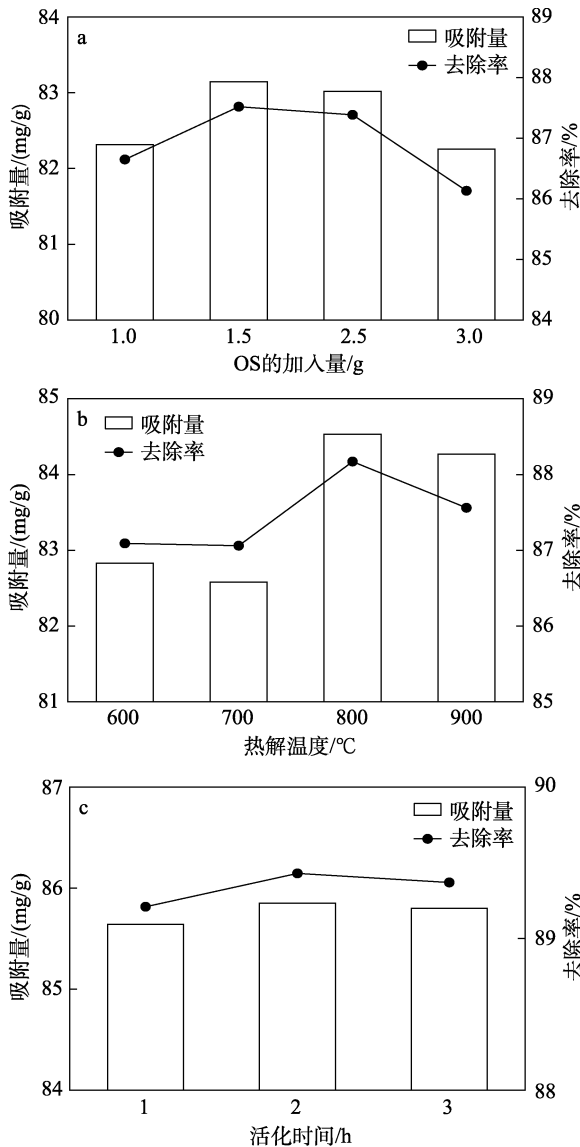
## 2 结果与讨论

### 2.1 制备条件单因素实验结果

图 1 为 M-OS 的制备条件对其甲基橙吸附量和去除率的影响。

从图 1a 可以看出, 随着 OS 加入量 (1.0~3.0 g) 的增加, 制备的 M-OS 对甲基橙的吸附效果呈现出先增加后减少的趋势; 当 OS 加入量为 1.5 g 时, 甲基橙的吸附量和去除率最高, 分别为 83.14 mg/g 和 87.52%。这是因为, 在固定  $\text{MgCl}_2$  溶液量的条件下, OS 加入量越大其活化越不完全, 负载的 Mg 越少; 当 OS 加入量为 1.0 g 时,  $\text{MgCl}_2$  含量较高, 致使活性炭上的活性点位减少, 影响吸附效果, 所以甲基橙的吸附量和去除率较低。

从图 1b 可以看出, 随着热解温度 (600、700、800、900 °C) 的升高, M-OS 对甲基橙的吸附量和去除率总体上呈现先增大后减小的趋势。



a—OS 加入量；b—热解温度；c—活化时间  
图 1 制备条件对 M-OS 甲基橙吸附性能的影响

Fig. 1 Effect of preparation conditions on adsorption properties of Methyl Orange by M-OS

这可能是由于，当热解温度较低时，升高温度可以增大 MgO 的生成速率，有利于活性炭微孔的生成，增大其比表面积，提高对甲基橙的吸附能力。当热解温度为 800 °C 时，M-OS 的孔隙生成速率达到最大，其比表面积和孔容都达到最大，故而对甲基橙的吸附能力最强。当热解温度 > 800 °C 后，因为过热导致 M-OS 内的孔隙结构不稳定，一些微孔会逐渐坍塌或破裂（如图 2 箭头所示），形成了中孔和大孔<sup>[10-11]</sup>，表面活性点位减少，导致其对甲基橙的吸附能力降低。

从图 1c 可以看出，随着活化时间（1~3 h）的延长，M-OS 对甲基橙的吸附量和去除率先增加后减少。这是因为，在活化开始阶段，材料表面逐渐形成孔结构，微孔占比逐渐升高，对甲基橙的吸附量也随之增加，并在 2 h 达到最大值。然而，随着

活化时间的继续延长，材料在活化过程中可能导致一些微孔坍塌，小孔转变为中孔和大孔<sup>[12-13]</sup>。M-OS 上活性点位减少，致使对甲基橙的吸附能力降低。

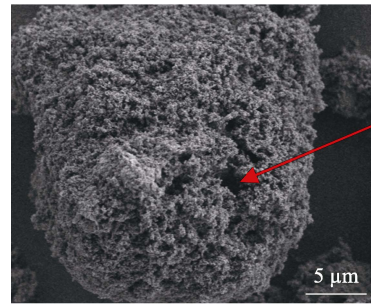


图 2 热解温度为 900 °C 时 M-OS 的微孔坍塌图  
Fig. 2 Micropore collapse diagram of M-OS (pyrolysis temperature 900 °C)

综合分析得到 M-OS 的最佳制备条件为：OS 加入量 1.5 g、热解温度 800 °C、活化时间 2 h。

## 2.2 表征结果分析

### 2.2.1 BET 分析

图 3 为 M-OS-1 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线和孔径分布图。

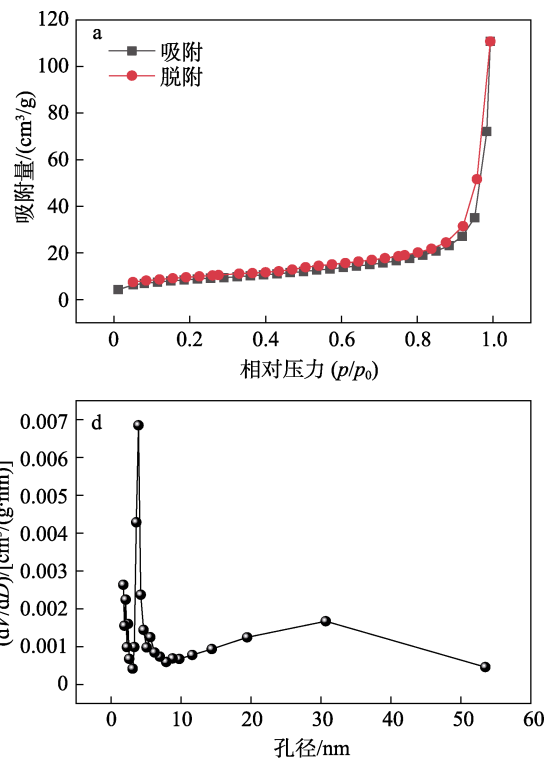


图 3 M-OS-1 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 3 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curve (b) of M-OS-1

从图 3 可以看出，M-OS-1 的 N<sub>2</sub> 吸附-脱附等温线符合 IV 型等温线，在  $p/p_0 > 0.8$  后，吸附量显著上

升, 且脱附等温线在吸附等温线的上方 (图 3a), 根据介孔回滞环的类型, 为 H3 型迟滞环, 迟滞环的存在说明 M-OS-1 存在大量介孔结构。经计算, M-OS-1 的比表面积为 30.91 m<sup>2</sup>/g, 是 OS 比表面积 (4.82 m<sup>2</sup>/g) 的 6 倍多。比表面积的增加, 说明 Mg 负载对 OS 的表面改性和孔隙扩容是有效的。M-OS-1 的总孔体积和平均孔径分别为 0.169 cm<sup>3</sup>/g 和 25.66 nm (图 3b)。

### 2.2.2 SEM 和 EDS

图 4 为 OS 和 M-OS-1 的 SEM 图。从图 4 可以看出, OS 表面较光滑, 孔隙数量少, 且孔径较大 (图 4a、b)。与 OS 相比, M-OS-1 的表面形态发生了显著变化, 其表面微孔数量增多且孔隙结构丰富 (图 4c、d)。

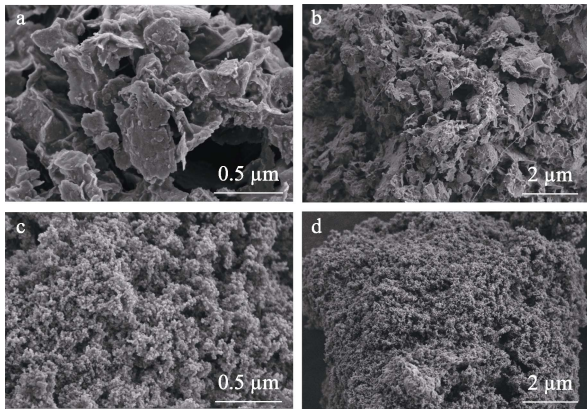


图 4 OS (a、b) 和 M-OS-1 (c、d) 在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of OS (a, b) and M-OS-1 (c, d) at different magnifications

图 5 为 M-OS-1 的 EDS 点扫描谱图。从图 5 可以看出, M-OS-1 中检测出 Mg 的存在, 其质量分数为 11.91%, 说明 Mg 成功负载在 OS 表面。C 和 O 也是主要元素, Mg 负载在活性炭上应该以金属氧化物的形式存在<sup>[14]</sup>, 这表明活化可以有效地形成分层结构, 提高 M-OS-1 的孔隙率, 使 M-OS-1 具有更大的比表面积。

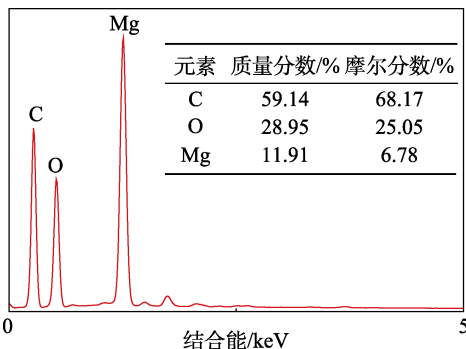


图 5 M-OS-1 的 EDS 谱图  
Fig. 5 EDS spectrum of M-OS-1

### 2.2.3 XRD

图 6 为 OS 和 M-OS-1 的 XRD 谱图。从图 6 可以看出, 2θ=26°处峰对应于 C(002)晶面<sup>[13]</sup>。经过改性处理后, M-OS-1 显示出多个与 MgO 相关的特征峰, 在 2θ=37°、43°、62°处峰分别对应 MgO 的(111)、(200)、(220)晶面<sup>[14]</sup>。结果表明, 经共沉淀法生成的沉淀热解后, 以 MgO 的形式负载在 OS 表面上。

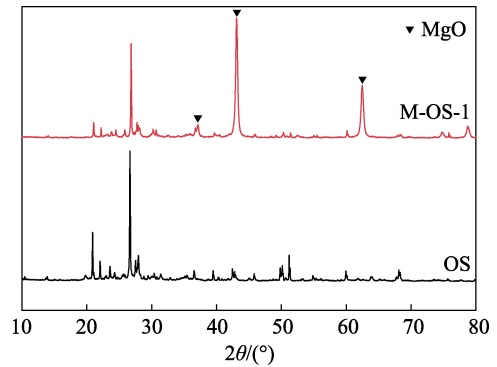


图 6 改性前后 OS 的 XRD 谱图

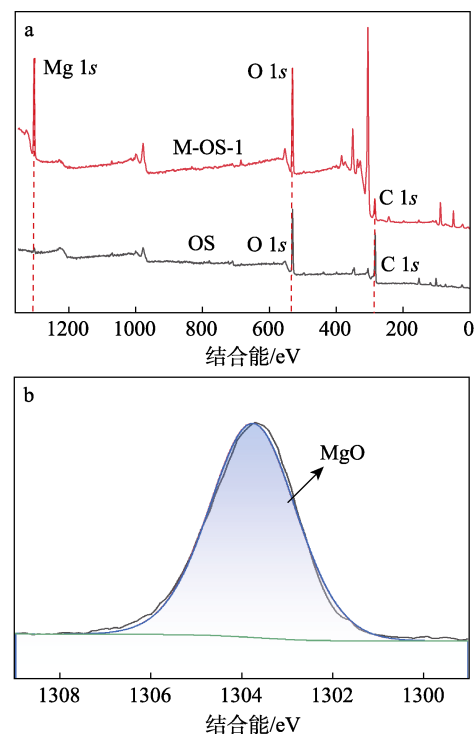
Fig. 6 XRD patterns of OS before and after modification

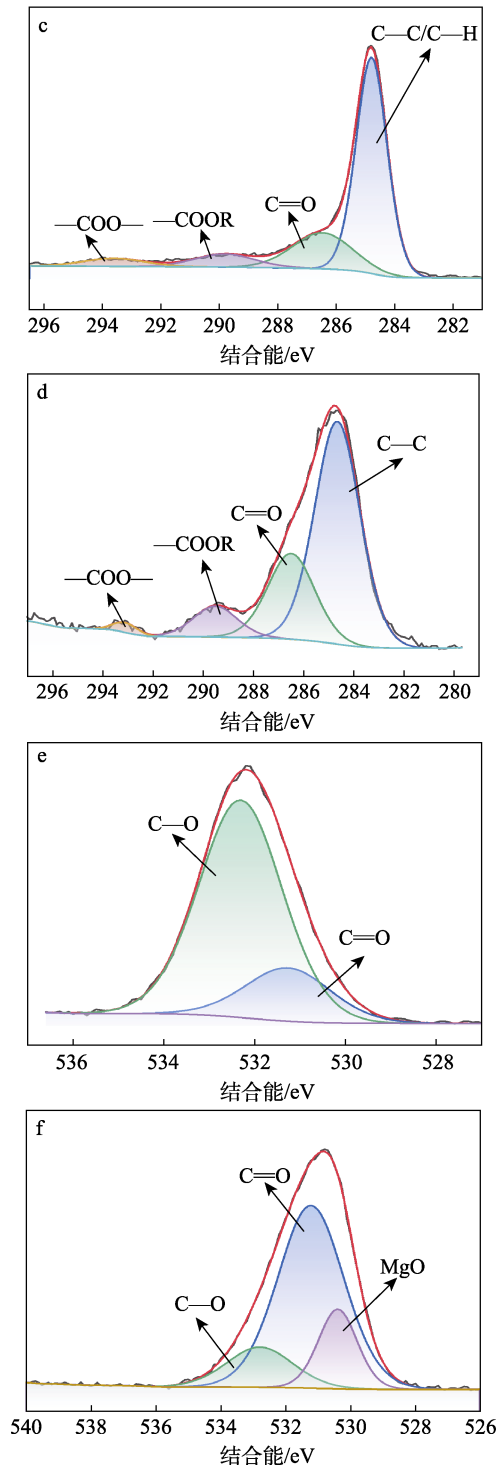
### 2.2.4 XPS

图 7 为 M-OS-1 和 OS 的 XPS 谱图。

从图 7a 的 XPS 总谱可以看出, OS 的主要成分是 C 和 O, 与 OS 相比, M-OS-1 的 Mg 和 O 含量明显提高, C 的含量有所降低, 说明载镁过程中, 产生了大量含氧官能团。

从图 7b 的 Mg 1s 高分辨谱图可以看出, 结合能 1303.75 eV 处强峰属于 MgO, 进一步证实了 MgO 成功负载到 OS 表面上。





a—XPS 全谱; b—M-OS-1 的 Mg 1s 高分辨谱图; c—OS 的 C 1s 高分辨谱图; d—M-OS-1 的 C 1s 高分辨谱图; e—OS 的 O 1s 高分辨谱图; f—M-OS-1 的 O 1s 高分辨谱图

图 7 OS 和 M-OS-1 的 XPS 谱图

Fig. 7 XPS spectra of OS and M-OS-1

从图 7c 和 d 的 C 1s 高分辨谱图可以看出, OS 的 C 1s 结合能 284.79、286.47、289.81、293.60 eV 处峰分别代表 C—C/C—H、C=O、—COOR 和—COO—基团<sup>[15-17]</sup>(图 7c), 与 M-OS-1 的 C 1s 结合能 284.64、286.47、289.49、293.09 eV 处峰一一对应。表明 Mg 改性降低了 C—C/C—H 基团比例, 增加了

含氧基团比例。

从图 7e 和 f 的 O 1s 高分辨谱图可以看出, OS 的 O 1s 结合能 531.27 和 532.31 eV 处峰分别归属于 C=O 和 C—O<sup>[18]</sup>(图 7e)。经过 Mg 改性后, M-OS-1 中 C=O 取代 C—O 成为主要的含 O 基团, 并增加了金属氧化物的峰(图 7f), 说明 Mg 改性能显著影响生物炭的表面官能团, 尤其是含氧基团。

### 2.2.5 FTIR

图 8 为吸附甲基橙 1 次前后 M-OS-1 的 FTIR 谱图。

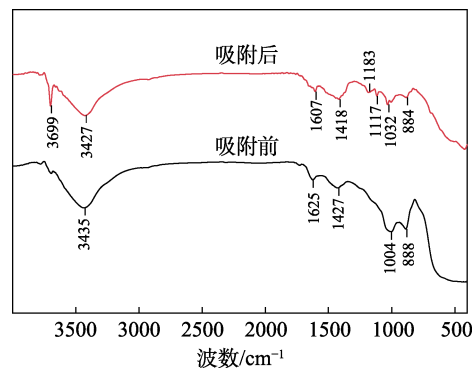


图 8 吸附甲基橙前后的 M-OS-1 的 FTIR 谱图

Fig. 8 FTIR spectra of M-OS-1 before and after adsorption Methyl Orange

从图 8 可以看出, 吸附甲基橙前, M-OS-1 在 1427、1004、900~700  $\text{cm}^{-1}$  处峰对应于 C=C 键、—C—O 键的伸缩振动以及芳香烃的 C—H 面外弯曲振动<sup>[19]</sup>; 3435  $\text{cm}^{-1}$  处峰是由 O—H 伸缩振动引起的; 1625  $\text{cm}^{-1}$  处峰为 C=O 键的伸缩振动<sup>[20]</sup>。与吸附甲基橙前的 M-OS-1 相比, 吸附甲基橙后的 M-OS-1 在 1500~800  $\text{cm}^{-1}$  处峰发生了明显的偏移和强度变化, 表明 M-OS-1 吸附甲基橙过程中发生了化学吸附, 其中碳官能团的变化主要涉及  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 而含氧官能团的变化主要与氢键作用和表面络合作用有关。3500~3400  $\text{cm}^{-1}$  处峰对应于 O—H 的伸缩振动, 吸附前后发生了位移和强度变化, 说明 M-OS-1 吸附甲基橙过程中, 甲基橙分子与活性炭表面羟基发生相互作用; 而在 3699  $\text{cm}^{-1}$  处新出现的窄而尖锐的吸收峰, 归属于—OH 的伸缩振动, 属于自由或未形成氢键的羟基, 说明材料表面的羟基官能团在吸附过程中发生化学反应, 从而形成部分自由羟基。

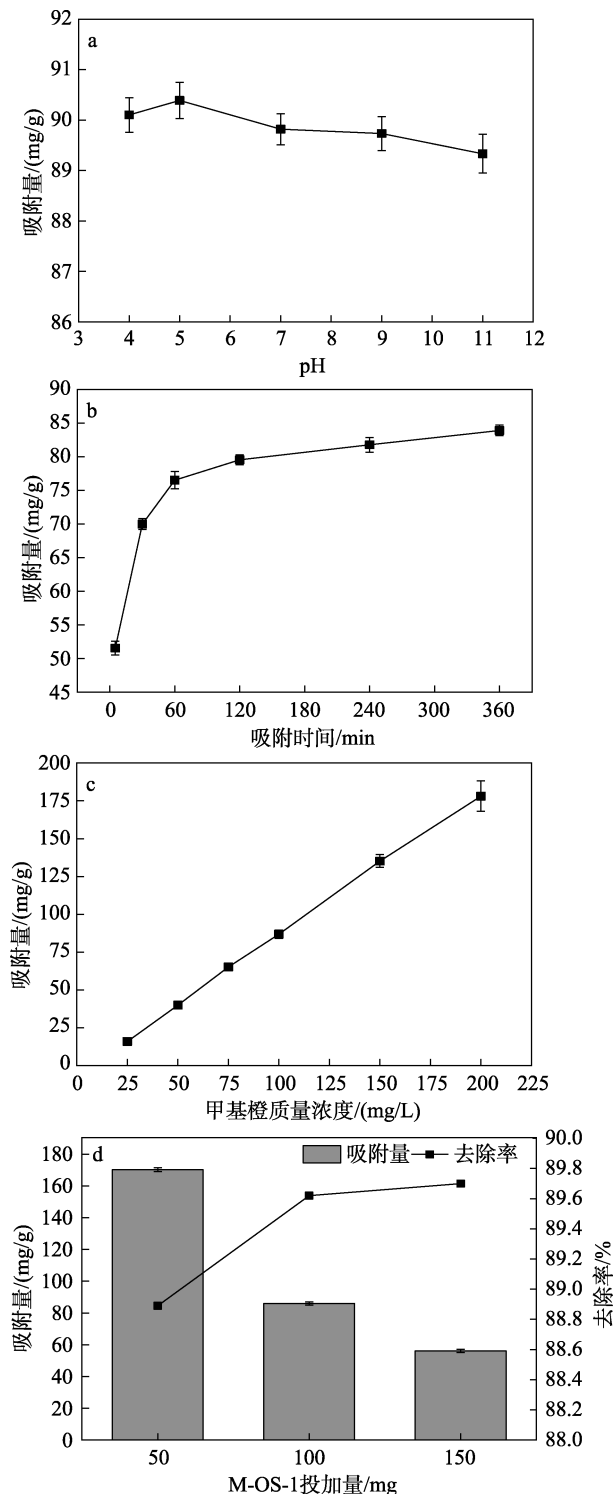
### 2.3 反应条件对吸附效果的影响

#### 2.3.1 溶液初始 pH 的影响

图 9a 为不同溶液初始 pH 条件下, M-OS-1 对甲基橙的吸附量。

溶液 pH 影响吸附质分子和吸附剂接触间相互作用, 是吸附研究中的一个重要参数<sup>[21]</sup>。从图 9a 可以看出, 随着初始溶液 pH (4~11) 的增加, M-OS-1

对甲基橙的吸附量先略微升高, 然后缓慢降低。当 pH=5 时, M-OS-1 对甲基橙的吸附量最大, 为 90.39 mg/g; 当 pH=4 时, 甲基橙处于变色范围, 可能因为, 形成的变色产物被 M-OS-1 先吸附, 导致甲基橙的吸附量 (90.10 mg/g) 低于 pH=5 时的吸附量。



a—初始 pH; b—吸附时间; c—甲基橙初始质量浓度; d—M-OS-1 投加量

图 9 不同吸附条件下 M-OS-1 对甲基橙的吸附量

Fig. 9 Adsorption capacity of M-OS-1 for Methyl Orange under different adsorption conditions

继续提高 pH (7、9、11), 甲基橙在溶液中解离后生成带负电荷的染料分子, 溶液中 OH<sup>-</sup> 浓度增加, 与同为阴离子的甲基橙在 M-OS-1 表面形成竞争吸附, 导致 M-OS-1 表面与甲基橙的静电作用减小<sup>[9]</sup>, 因此, 后续实验测试的 pH 取 5。

2.3.2 吸附时间的影响

图 9b 为不同吸附时间条件下, M-OS-1 对甲基橙的吸附量。

从图 9b 可以看出, 随着吸附时间的增加, M-OS-1 对甲基橙的吸附量先快速升高 (0~60 min), 然后缓慢增加并逐渐稳定 (120~360 min)。这是因为, 吸附反应初期, M-OS-1 表面存在大量未被占据的吸附位点, 甲基橙到达 M-OS-1 表面并被大量微孔结构吸附固定, 因此甲基橙的吸附速率较高, 在 30 min 时吸附量已经接近 70 mg/g; 随着吸附剂表面的吸附点位逐渐被甲基橙占据<sup>[22]</sup>, 甲基橙的扩散速率降低, M-OS-1 的吸附增加量逐渐减少, 并在 360 min 时吸附量趋于饱和, 吸附达到动态平衡。

2.3.3 溶液初始质量浓度的影响

图 9c 为不同甲基橙初始质量浓度条件下, M-OS-1 对甲基橙的吸附量。

吸附过程受到吸附质和吸附剂双重特性影响<sup>[23]</sup>。从图 9c 可以看出, 随着甲基橙初始质量浓度 (25~200 mg/L) 的增加, M-OS-1 对甲基橙的吸附量近乎呈现线性增长。当甲基橙初始质量浓度为 200 mg/L 时, M-OS-1 对甲基橙水溶液的吸附量为 172.47 mg/g, 去除率为 86.24%。这是因为, 一方面, 在所考察的甲基橙初始质量浓度 (25~200 mg/L) 范围内, M-OS-1 的表面活性吸附位点充足, 尚未被甲基橙分子完全占据, 远未达到其饱和吸附量; 另一方面, 在吸附质和吸附剂的关系中, 初始质量浓度较高的甲基橙溶液存在较高的质量浓度差, 这为 M-OS-1 吸附甲基橙提供了更强的驱动力, 增加了 M-OS-1 和甲基橙分子的接触机会, 促进了甲基橙分子从溶液向 M-OS-1 表面转移<sup>[24]</sup>。

2.3.4 吸附剂投加量的影响

图 9d 为不同 M-OS-1 投加量下, M-OS-1 对甲基橙的吸附量。

增加吸附剂投加量会提高吸附效率, 但单位质量的活性炭对甲基橙的吸附量降低。从图 9d 可以看出, 当甲基橙初始质量浓度为 100 mg/L 时, 随着 M-OS-1 投加量 (50~150 mg) 的增加, 总吸附点位增加, 但吸附点位未被充分利用, 造成单位吸附位点的甲基橙量偏低, 以致于吸附量随吸附剂投加量的增加而降低。当吸附剂投加量为 50 mg 时, M-OS-1 对甲基橙的吸附量最大, 为 169.98 mg/g。考虑到去除率, 当投加量为 100 mg 时去除率为 89.65%, 大于

投加量 50 mg 时的去除率 (88.89%), 而继续增加吸附剂后, 去除率稳定不变, 所以最佳投加量为 100 mg。

### 2.4 吸附动力学和吸附等温线分析

图 10 为 M-OS-1 的拟一级和拟二级动力学模型拟合趋势线, 拟合结果见表 1。

从表 1 可以看出, 拟二级动力学模型的相关系数  $R^2=0.97$ , 大于拟一级动力学模型的  $R^2=0.87$ , 因此, M-OS-1 对甲基橙的吸附更符合拟二级动力学模型。

从图 10 可以看出, 吸附过程受吸附点位影响, 分为快速吸附和慢速吸附两个阶段, 随着吸附点位被快速占据, 吸附逐渐趋于饱和, 最终达到吸附平衡, 表明化学吸附在 M-OS-1 对甲基橙的吸附中占主导地位。

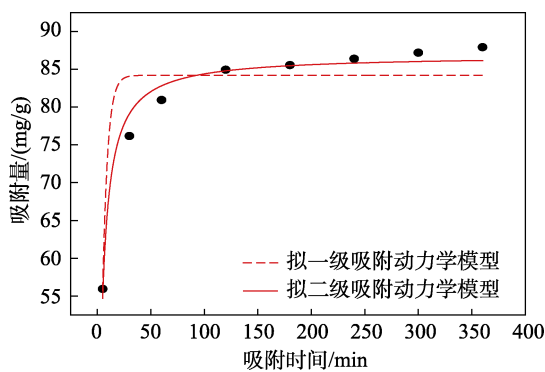


图 10 M-OS-1 吸附甲基橙的吸附动力学拟合线

Fig. 10 Adsorption kinetics fitting curves of M-OS-1 for Methyl Orange

表 1 动力学模型参数

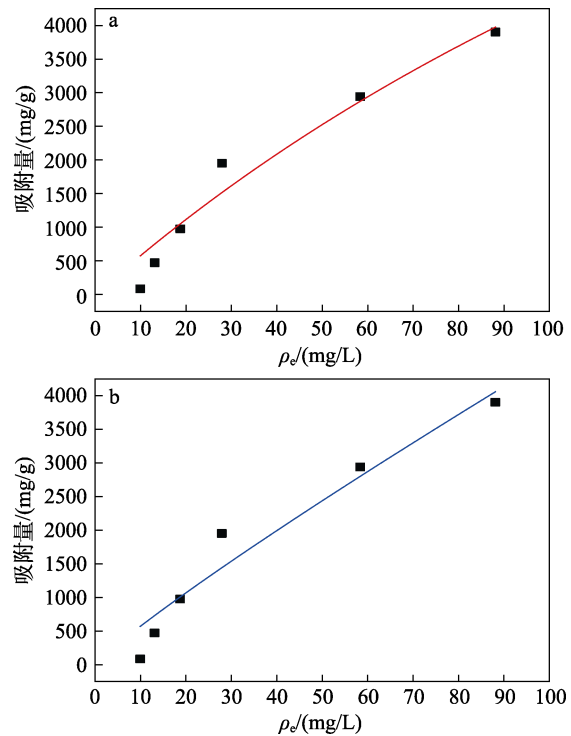
Table 1 Parameters of kinetic models

拟一级吸附动力学模型				拟二级吸附动力学模型		
$\rho_0/$ (mg/L)	$q_m/$ (mg/g)	$k_1/$ $\text{min}^{-1}$	$R^2$	$q_m/$ (mg/g)	$k_2/$ [ $\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})$ ]	$R^2$
100	84.21	0.217	0.87	86.88	0.004	0.97

图 11 为 M-OS-1 对甲基橙的等温吸附拟合线, 拟合结果见表 2。

由图 11 和表 2 可见, 在 pH=5, 100 mL 初始质量浓度为 4000 mg/L 的甲基橙溶液, M-OS-1 投加量为 100 mg, 吸附时间 360 min 的条件下, M-OS-1 对甲基橙的最大吸附量为 3901.87 mg/g。等温线在恒定温度下描绘了吸附质的平衡浓度与吸附量之间的关系, 有利于理解吸附质与吸附剂的相互作用<sup>[25]</sup>。可以看出, Langmuir 模型的相关系数  $R^2=0.94$ , 大于 Freundlich 模型的  $R^2=0.93$ 。Langmuir 模型是描述单分子层的理论模型, 表明 M-OS-1 吸附甲基橙是基于活性点位的表面吸附过程<sup>[26]</sup>。从表 2 还可以看出,  $0.1 < 1/n < 1.0$ , 表明表面吸附反应容易发生。

表 3 比较了 M-OS-1 与文献报道的活性炭对甲基橙的最大吸附量。可以看出, 本文制备的 M-OS-1 具有良好的吸附性能。



a—Langmuir 吸附等温模型; b—Freundlich 吸附等温模型

图 11 M-OS-1 吸附甲基橙的等温吸附拟合线

Fig. 11 Isothermal adsorption fitting curves of M-OS-1 for Methyl Orange

表 2 吸附等温线模型参数

Table 2 Adsorption isotherm model parameters

Langmuir 等温模型			Freundlich 等温模型		
$q_m/$ (mg/g)	$k_L/$ (L/mg)	$R^2$	$k_F/$ [ $(\text{mg}/\text{g})(\text{L}/\text{mg})^{1/n}$ ]	$n$	$R^2$
3901.87	$3.73 \times 10^{-3}$	0.94	72.13	1.11	0.93

表 3 不同原料制备的活性炭对甲基橙的最大吸附量

Table 3 Maximum adsorption capacity of activated carbon prepared from different raw materials for Methyl Orange

活性炭材料	$q_m/$ (mg/g)	参考文献
茶叶基多孔炭	1290.66	[27]
造纸污泥基生物炭	352.05	[28]
水滑石/蒙脱石复合物	740.74	[29]
钙铝类水滑石	545	[30]
改性柚皮粉	200.03	[31]
碳纳米管/铁氧化物复合材料	3450	[32]
M-OS-1	3901.87	本文

### 2.5 吸附机制分析

M-OS-1 的 SEM 图 (图 4) 结合 EDS 点扫描谱图 (图 5) 的结果表明,  $\text{MgCl}_2$  通过共沉淀法成功将 Mg 负载到含油污泥基活性炭上, 并且在活化过程中对活性炭具有开孔扩容作用, 显著提高活性炭表面微孔数量, 增加其比表面积; M-OS-1 的 XRD 谱图 (图 6) 结果表明,  $\text{MgO}$  是 Mg 负载在 OS 上

形成的主要晶体结构,  $MgCl_2$  的改性主要是在活性炭表面形成金属氧化物; M-OS-1 的 XPS 谱图(图 7)结果表明, Mg 改性后的 M-OS-1, C—C/C—H 基团比例降低, 含氧基团比例增加, 进而提高了 M-OS-1 对甲基橙的吸附能力。通过 M-OS-1 的 FTIR(图 8)分析表明, M-OS-1 吸附甲基橙的过程是化学吸附为主, 其中的含碳官能团的变化主要与  $\pi-\pi$  相互作用有关, 含氧官能团变化主要与氢键作用及表面络合作用有关。吸附动力学和吸附等温线(2.4 节)分析表明, M-OS-1 对甲基橙的吸附属于自发过程。

## 2.6 循环再生性能分析

图 12 为 M-OS-1 对甲基橙的循环再生吸附测试结果。

优质的吸附材料不仅要具备高效的吸附效果, 还需要良好的循环再生性能。从图 12 可以看出, 经过 4 次的循环再生后, M-OS-1 对甲基橙的吸附量(75.24 mg/g)与第 1 次吸附(86.26 mg/g)相比降低了 12.78%, 说明 M-OS-1 在重复吸附和解吸后, 表面的活性位点较稳定, 可以多次循环使用。

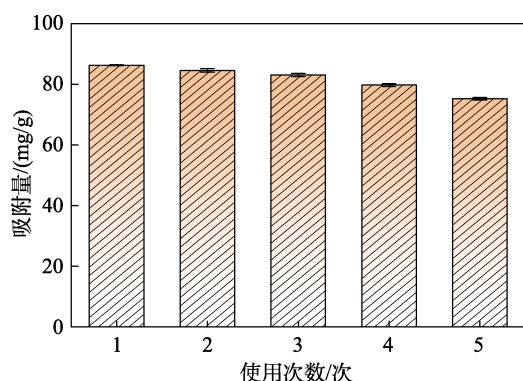


图 12 M-OS-1 对甲基橙的循环再生性能

Fig. 12 Recycling properties of M-OS-1 for Methyl Orange

## 3 结论

通过共沉淀法成功地制备了 M-OS-1。通过单因素实验得到 M-OS 的最佳制备条件为: OS 加入量 1.5 g, 热解温度 800 °C, 活化时间 2 h。M-OS-1 比表面积为 30.91  $m^2/g$ , 是 OS 比表面积(4.82  $m^2/g$ )的 6 倍多, 活性基团更多, 介孔数量增加。

在 pH=5、甲基橙初始质量浓度为 4000 mg/L、M-OS-1 投加量为 100 mg、吸附时间 360 min 的条件下, M-OS-1 对甲基橙的最大吸附量为 3901.87 mg/g。M-OS-1 对甲基橙的吸附过程主要建立在吸附剂表面的化学吸附基础上, 辅以物理吸附, 是表面络合、氢键、孔隙填充和  $\pi-\pi$  相互作用等多种吸附力共同作用的结果。

本文利用含油污泥制备的 M-OS-1 材料表面结

构稳定, 对甲基橙的吸附性能优良, 可作为一种优质吸附剂应用于水中染料污染的处理。

## 参考文献:

- [1] NAGARAJA K, ARUNPANDIAN M, TAE H O H. Facile bio-inspired synthesis of polysaccharide-mediated zinc oxide nanoparticles and their efficient antimicrobial and photocatalytic activity[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 688: 133564.
- [2] SARATALE R G, SARATALE G D, CHANG J S, *et al.* Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2011, 42(1): 138-157.
- [3] LYU Y X (吕雅鑫), WANG Y W (王亚威), FENG Y (封严). Preparation of etherification modified spent grain and its adsorption for Methylene Blue[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(4): 830-837.
- [4] ZHANG D Y (张端怡), YIN J (殷娇), WANG C Y (王传义), *et al.* Preparation and characterization of petroleum coke-based microporous activated carbon by KOH activation[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2015, 43(9): 166-168.
- [5] YAO X (姚雪), WU S H (武淑慧), YANG Y (杨阳), *et al.* Treatment of oily wastewater by oily sludge-based biochar[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2024, 43(6): 3398-3409.
- [6] WANG H C (汪辉春), WANG Y (王莹), GU M Y (顾明言), *et al.* Mechanism of synergistic adsorption of  $CO_2$  by metal oxides and nitrogen-doped biomass[J]. *Clean Coal Technology (洁净煤技术)*, 2023, 29(10): 98-107.
- [7] WANG J (王健), WANG X J (王学江), ZHAO J F (赵建夫), *et al.* Study on the treatment of mixed wastewater by activated sludge enhanced by magnesium modified activated carbon[J]. *Technology of Water Treatment (水处理技术)*, 2020, 46(4): 83-87.
- [8] LIANG S R (梁胜容), AN M Z (安明泽), XIA S N (夏赛男), *et al.* Effect of pyrolysis temperature of biochar on photocatalytic degradation of Methyl Orange by  $TiO_2$ /biochar composite[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2024, 52(9): 180-188.
- [9] SHI Y Y (史月月), SHAN R (单锐), YUAN H R (袁浩然). Effects and mechanisms of Methyl Orange removal from aqueous solutions by modified rice shell biochar[J]. *Environmental Science (环境科学)*, 2019, 40(6): 2783-2792.
- [10] LIN F F, LIU X H, MA M N, *et al.* Real-time monitoring the carbonization and activation process of activated carbon prepared from Chinese parasol via zinc chloride activation[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2021, 155: 105089.
- [11] SMITH K M, FOWLER G D, PULLKET S, *et al.* Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications[J]. *Water Research*, 2009, 43(10): 2569-2594.
- [12] ÜNER O, GEÇGEL Ü, BAYRAK Y. Preparation and characterization of mesoporous activated carbons from waste watermelon rind by using the chemical activation method with zinc chloride[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(8): 3621-3627.
- [13] ZHAO Y H (赵玉红), ZHANG W L (张文林), LIAO Q H (廖钦洪), *et al.* Preparation and adsorption performance of ginger straw-based porous activated carbon[J]. *Environmental Science & Technology (环境科学与技术)*, 2022, 45(7): 177-186.
- [14] LI Y H (李运环), FENG C J (冯长江), CUI J Y (崔俊琰), *et al.* Adsorption of  $Cu^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  in aqueous solution by aquatic plant-based magnesium-loading biochar[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2022, 42(S2): 263-268.
- [15] ZHANG H (张宏), HE D D (贺丹丹), WANG J L (王九玲), *et al.* Adsorption capacity of Fe/Zn modified municipal sludge biochar for tetracycline[J]. *Journal of Functional Materials (功能材料)*, 2022, 53(10): 10137-10145, 10156.
- [16] XIAO Y (肖阳), LI C Q (李常清), SHI X J (史晓健), *et al.* Formation and evolution of oxygenous structures of polyacrylonitrile-based preoxidized fibers[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*

- (高分子材料科学与工程), 2013, 29(8): 105-109.
- [17] HISADA M, KAWASE Y. Recovery of rare-earth metal neodymium from aqueous solutions by poly- $\gamma$ -glutamic acid and its sodium salt as biosorbents: Effects of solution pH on neodymium recovery mechanisms[J]. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36(5): 528-536.
- [18] YIN Y Z (尹雅芝), HU B (胡兵), LIU G L (刘国亮), *et al.* ZnO@ZIF-8 core-shell structure as host for highly selective and stable Pd/ZnO catalysts for hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2019, 35(3): 327-336.
- [19] RUESGAS-RAMÓN M, FIGUEROA-ESPINOZA M C, DURAND E. Application of deep eutectic solvents (DES) for phenolic compounds extraction: Overview, challenges, and opportunities[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(18): 3591-3601.
- [20] LI R, WANG J J, ZHOU B, *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: 209-214.
- [21] LOPES G K P, ZANELLA H G, SPESSATO L, *et al.* Steam-activated carbon from malt bagasse: Optimization of preparation conditions and adsorption studies of sunset yellow food dye[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2021, 14(3): 103001.
- [22] GUO D L, HU D G, YAN Z Y, *et al.* Preparation and characteristic of high surface area lignin-based porous carbon by potassium tartrate activation[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, 326: 111340.
- [23] YANG Y L, CANNON F S. Biomass activated carbon derived from pine sawdust with steam bursting pretreatment; perfluorooctanoic acid and Methylene Blue adsorption[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 344: 126161.
- [24] ZHANG W L (张文林). Development of new micro/nanomaterials from citrus pomace/pectin and their applications[D]. Chongqing: Southwest University (西南大学), 2017.
- [25] WANG P F, CAO M H, WANG C, *et al.* Kinetics and thermodynamics of adsorption of Methylene Blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 290: 116-124.
- [26] DU M M, LI J L, WANG F F, *et al.* The sludge-based adsorbent from oily sludge and sawdust: Preparation and optimization[J]. *Environmental Technology*, 2021, 42(20): 3164-3177.
- [27] ZHANG H Y (张昊宇), ZHOU Y K (周亿康), WANG Y (汪燕), *et al.* Preparation and adsorption study of waste tea-based porous carbon for Methyl Orange dyes[J]. *Industrial Water Treatment (工业水处理)*, 2024, 44(8): 171-177.
- [28] CHEN H (陈华), HU X P (胡霄鹏), CUI Y D (崔英德). Preparation of paper mill sludge-based biochar and removal of Methyl Orange[J]. *Transactions of China Pulp and Paper (中国造纸学报)*, 2023, 38(4): 55-59.
- [29] WANG B N (王百年), ZHANG G S (张告时), CHEN Y J (陈宇佳), *et al.* Study on the performance of hydrotalcite/montmorillonite composite for adsorption of Methyl Orange[J]. *Technology of Water Treatment (水处理技术)*, 2022, 48(8): 58-62.
- [30] ZHANG C (张超), ZHOU X C (周新崇), ZHOU X (周喜), *et al.* Clean preparation of Ca-Al layered double hydroxide and its adsorption for Methyl Orange dye[J]. *Industrial Water Treatment (工业水处理)*, 2022, 42(2): 124-129.
- [31] HE Y (何宇), HUANG X Y (黄香衍), GAO S T (高树涛), *et al.* Study on the adsorption mechanism of ethylenediamine modified pomelo peel powder to Methyl Orange[J]. *Yunnan Chemical Technology (云南化工)*, 2024, 51(2): 115-119.
- [32] CHEN Y P (陈一萍), PAN J T (潘吉特). Preparation of carbon nanotubes/iron oxide composite adsorbents fortreatment of dye-containing wastewater[J]. *Journal of Textile Research (纺织学报)*, 2016, 37(10): 89-93.

(上接第 1755 页)

- [15] LIU H L (刘红雷), GUO J M (郭俊明), XIANG M W (向明武), *et al.* Synthesis and electrochemical performance of submicron LiFe<sub>0.05</sub>Mn<sub>1.95</sub>O<sub>4</sub> cathode material[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(7): 3915-3922.
- [16] TAO Y, LIU Q, GUO Y J, *et al.* Regulation of morphology evolution and Mn dissolution for ultra-long cycled spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials by B-doping[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 524: 231073.
- [17] CHEN Y F, LI M, ZHU Q, *et al.* Enhanced high-rate performance in Zn/Al dual-doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with submicron truncated structure[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 82: 110610.
- [18] YANG M, LIANG Q M, GUO Y J, *et al.* Boosting high-rate capacity and long-cycle stability of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by the Cr-Al co-doping strategy[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108528.
- [19] LOU X Y (罗学英), LI Y (李燕), GUO J M (郭俊明), *et al.* Synthesis of LiNi<sub>0.01</sub>Cr<sub>x</sub>Mn<sub>1.99-x</sub>O<sub>4</sub> ( $x \leq 0.07$ ) cathode materials by molten salt combustion and their electrochemical properties[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报)*, 2020, 34(4): 1060-1068.
- [20] GU H Y, WANG G J, ZHU C C, *et al.* Correlating cycle performance improvement and structural alleviation in LiMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>4</sub> spinel cathode materials: A systematic study on the effects of metal-ion doping[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 298: 806-817.
- [21] LANGDON J, MANTHIRAM A. A perspective on single-crystal layered oxide cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 37: 143-160.
- [22] YANG M, MA J, XIA L, *et al.* Regulation of morphology and particle size of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> induced by Fe-B co-doping for high-power lithium ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 986: 174122.
- [23] ZHOU S Y, MEI T, WANG X B, *et al.* Crystal structural design of exposed planes: Express channels, high-rate capability cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2018, 10(37): 17435-17455.
- [24] LI X T, SHAO Z, LIU K R, *et al.* Synthesis and electrochemical characterizations of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> prepared by high temperature ball milling combustion method with citric acid as fuel[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 818: 204-209.
- [25] BIESINGER M C, PAYNE B P, GROSVENOR A P, *et al.* Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni[J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257(7): 2717-2730.
- [26] PANG W L, ZHANG X H, GUO J Z, *et al.* P2-type Na<sub>2/3</sub>Mn<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub> cathode material for sodium-ion batteries: Al-doped enhanced electrochemical properties and studies on the electrode kinetics[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 356: 80-88.
- [27] PU X G, ZHAO D, FU C L, *et al.* Understanding and calibration of charge storage mechanism in cyclic voltammetry curves[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(39): 21310-21318.
- [28] XU C S, LI J L, FENG X Y, *et al.* The improved performance of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode with micro-nanostructured sphere-interconnected-tube morphology and surface orientation at extreme conditions for lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 358: 136901.
- [29] WANG Y Z, SHAO X, XU H Y, *et al.* Facile synthesis of porous LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spheres as cathode materials for high-power lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 226(6): 140-148.
- [30] CHOU S L, WANG J Z, SUN J Z, *et al.* High capacity, safety, and enhanced cyclability of lithium metal battery using a V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanomaterial cathode and room temperature ionic liquid electrolyte[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20: 7044-7051.