

新型层次孔聚合物的结构调控及吸附行为*

蔡力锋¹, 詹杰茗¹, 梁杰¹, 杨磊¹, 郑冰娜²

1. 福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室 / 莆田学院环境与生物工程学院, 福建莆田 351100
2. 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室 / 中山大学化学学院, 广东广州 510006

摘要: 在成功制备新型层次孔聚合物(nHPP)的基础上, 表征了nHPP的微纳结构, 详细研究了傅克超交联条件对其孔隙结构的影响, 并进一步考察了nHPP对水中有机小分子染料的吸附性能。实验结果表明, nHPP呈现由中空聚合物纳米球相互堆叠构成的三维纳米网络结构, 其中空聚合物纳米球粒径约为154 nm, 壳层聚合物厚度约为7 nm; 聚合物骨架含大量微孔结构, 聚合物纳米球相互堆砌及其中空腔体共同形成了中/大孔结构, 从而显现出典型的层次孔结构。nHPP的BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面积、微孔比表面积、总孔容和微孔孔容等孔结构参数可通过超交联反应温度和催化剂添加量进行调控。nHPP丰富的层次化孔隙结构赋予其稳定、高效、环保的良好性能, 表现为对水中刚果红(CR, Congo red)良好的吸附效果, 且吸附过程初期主要由CR在吸附剂外部液膜中的扩散控制, 后期主要由CR在吸附剂内部层次孔道中的扩散控制。

关键词: 新型层次孔聚合物; 傅克超交联; 结构调控; 液相吸附

中图分类号: TQ427.2⁺6 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137(2023)01-0161-08

Structure control and adsorption behavior of novel hierarchical porous polymer

CAI Lifeng¹, ZHAN Jieming¹, LIANG Jie¹, YANG Lei¹, ZHENG Bingna²

1. Fujian Provincial Key Laboratory of Ecology-Toxicological Effects & Control for Emerging Contaminants / College of Environmental and Biological Engineering, Putian University, Putian 351100, China
2. Key Laboratory for Polymeric Composite & Functional Materials of Ministry of Education / School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China

Abstract: Based on the successful synthesis of novel hierarchical porous polymer (nHPP), the micro-, nano-structure of nHPP was characterized, the effect of Friedel-Crafts crosslinking conditions on the porous structure was studied in detail, and the liquid phase adsorption performance of nHPP toward organic dye molecules in water was further investigated. The experimental results showed that nHPP presented a three-dimensional nano-network structure composed of hollow polymeric nanospheres stacked with each other, with a size of 154 nm for the hollow polymeric nanosphere network unit, and a shell thickness of about 7 nm. The polymer skeleton contains a large number of micropores, and the meso/macro pore structure derives from the stacking of polymeric nanospheres and the template cavi-

* 收稿日期: 2022-04-20

录用日期: 2022-05-30

网络首发日期: 2022-09-19

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(51703254); 福建省自然科学基金(2019J01808, 2021J011107); 福建省新型污染物生态毒理效应与控制重点实验室开放课题(PY17007)

作者简介: 蔡力锋(1979年生), 男; 研究方向: 多孔聚合物及碳材料; E-mail: cailf@ptu.edu.cn

通信作者: 郑冰娜(1987年生), 女; 研究方向: 功能多孔高分子与碳材料; E-mail: zhengbn3@mail.sysu.edu.cn

ties, thus forming a porous structure with hierarchical distribution of micro-, meso- and macropores. By controlling the reaction conditions, the BET (Brunauer-Emmett-Teller) specific surface area, microporous specific surface area, total pore volume and microporous pore volume can be well adjusted. The abundant and hierarchical porous structure of nHPP facilitates decent adsorption performance toward Congo red in water. The initial stage of the adsorption process is mainly controlled by the diffusion of Congo red in the external liquid film of the adsorbent, and the later stage is mainly controlled by the diffusion of Congo red in the particles in the internal pores of the adsorbent.

Key words: novel hierarchical porous polymer; Friedel-Crafts crosslinking; structural control; liquid-phase adsorption

中国是全世界纺织产业最大的国家, 2020年中国纺织工业加工总量占世界 50% 以上, 出口总量占世界 1/3, 纺织产业体系完整, 产业科技领先。纺织印染过程产生的大量废水严重威胁着人类生活环境安全, 印染废水中的有机污染物, 如刚果红(CR, Congo red)、亚甲基蓝和甲基橙等含有芳香杂环结构的染料分子, 其化学结构复杂且化学性质稳定, 难以通过光降解、氧化和生物降解等传统手段脱除, 此类污染物极易在生物体内积累而产生致癌致敏性等危害作用, 严重威胁人体健康, 因此, 寻找一种高效率、低成本且对染料分子具有良好去除作用的废水处理工艺显得尤为重要^[1-3]。相比于化学和生物方法处理废水, 物理吸附法处理印染废水具有操作简单、脱除污染物效率高、吸附剂来源广泛、成本低廉等特点, 因此得到了广泛应用^[4-6]。笔者的前期研究结果表明^[7], 采用物理吸附法脱除溶液中的有机物, 吸附剂孔结构的优化设计是关键。多孔聚合物作为新型吸附剂其自身结构优势突出: 孔隙率与比表面积高, 孔结构和纳米形貌可精确调控, 表面官能团易于通过化学手段进行改性, 理化性质稳定, 吸附过程无副产物, 在印染废水处理方面成为研究人员的“新宠”^[8-10]。

层次孔材料兼具大孔、中孔和微孔结构, 其作为吸附剂使用过程中, 微孔可以提供高比表面积和高孔隙率, 中、大孔可以作为丰富的传输通道, 因此适合作为废水处理的高效吸附剂^[11-14]。笔者设计了一种反应性模板剂(表面修饰苜基氯的SiO₂纳米球), 以对二氯苜(DCX)作为可自交联的单体, 诱导原位超交联反应, 可制备出一类新型层次孔聚合物(nHPP)^[15-16], 该方法同时实现了聚合与造孔, 简化了实验步骤。研究表明, nHPP中的空心纳米球的壳层具有丰富的微孔结构, 且空心纳米球之间相互交联堆叠形成中孔和

大孔, 因此 nHPP 具有典型的层次孔结构(图 1), 这些不同尺寸的纳米孔道紧密相连, 有望呈现出较好的协同效应, 从而提升材料的吸附性能。然而, nHPP 独特的层次孔结构调控理论尚不完善, 且该结构与 nHPP 吸附水溶液中染料分子之间的构效关系尚不明晰, 亟待进一步探讨与完善。为此, 本文在成功制备 nHPP 的基础上, 详细研究了 nHPP 的结构特点并揭示了超交联反应条件与 nHPP 微纳结构的关联性, 进一步研究了 nHPP 对溶液中代表性染料分子(CR)的吸附性能与吸附机理, 探讨了 nHPP 孔结构优化调控的作用机制, 从而为其作为吸附剂应用于印染工业废水治理提供理论依据。

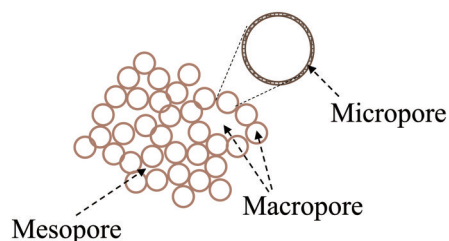


图 1 nHPP 微纳结构图

Fig. 1 Schematic structure model of nHPP

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正硅酸乙酯、三氯(4-氯甲基苯基)硅烷、对二氯苜(DCX)、无水FeCl₃: 分析纯, 阿拉丁公司; 刚果红(CR)、二氯乙烷、四氢呋喃、三乙胺、无水乙醇、氨水: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

扫描电子显微镜(S8010, 日本Hitachi公司)测试: 加速电压 10 kV, 加速电流 10 μA; 氮气吸附仪(ASAP2010, 美国Micromeritics公司)测试: 温度设定为 77 K, 最小进气量设定为 10 cm³/g, 平衡

时间设定为 30 s, 基于 Brunauer-Emmett-Teller (BET)理论计算得到比表面积 S_{BET} , 选取相对压力等于 0.99 时的氮气吸附体积计算得到总孔容 V_{total} , 采用 t -plot 方法计算得到微孔孔容 V_{mic} 、中/大孔孔容 V_{ext} 、微孔比表面积 S_{mic} 以及中/大孔比表面积 S_{ext} , 利用密度泛函理论(DFT, density functional theory)分析吸附脱附曲线, 计算得到全孔径分布曲线; 紫外可见分光光度计(UV-2550, 日本岛津公司)测试: 设定最大吸收波长 λ_{max} 为 497 nm, 表征 CR 水溶液的吸光度。

1.2 实验过程

采用 Stober 的制备方法, 在反应器中依次加入无水乙醇、氨水、去离子水, 搅拌混合均匀, 然后加入正硅酸乙酯/无水乙醇混合溶液进行反应, 产物经反复洗涤、离心分离、真空干燥, 得到二氧化硅(SiO_2)纳米球。将一定量 SiO_2 纳米球置于圆底三口烧瓶, 加入 20 mL 无水四氢呋喃与 1.5 g 三氯(4-氯甲基苯基)硅烷的混合物, 搅拌混合, 通 N_2 除 O_2 , 另将 5.0 mL 无水四氢呋喃与 1.2 mL 三乙胺混合均匀, 匀速加入上述体系, 在 N_2 中反应 8 h, 随后在空气中反应 18 h, 干燥后得到反应性二氧化硅纳米球(reactive- SiO_2 , 标记为 R- SiO_2)。

将 R- SiO_2 均匀分散在二氯乙烷中, 加入无水 FeCl_3 , 搅拌混合, 随后匀速滴加 DCX 的二氯乙烷溶液, N_2 保护下, 搅拌回流反应, 在 R- SiO_2 表面包覆交联 DCX (标记为 R- SiO_2 @×DCX), 经洗涤、HF 刻蚀、真空干燥, 得到新型层次孔聚合物(nHPP)。

通过数码照相机拍摄 nHPP 对 CR 水溶液的脱色过程。另在具塞锥形瓶中加入 CR 水溶液, 加入 nHPP 进行吸附实验, 在特定的时间取样过滤, 表征溶液中 CR 的质量浓度, 计算吸附量 q

$$q = \frac{(\rho_0 - \rho_t)V}{m}, \quad (1)$$

式中 ρ_0 为 CR 的初始质量浓度(mg/L); ρ_t 为 t 时刻 CR 质量浓度(mg/L); V 为 CR 溶液的体积(L); m 为吸附剂 nHPP 的质量(g)。

进一步地, 利用 0.1 mol/L NaOH 溶液对吸附 CR 后的 nHPP 进行再生, 以再生 nHPP 对溶液中 CR 的吸附脱除率作为评价指标, 考察 nHPP 的再生性能。

2 结果与讨论

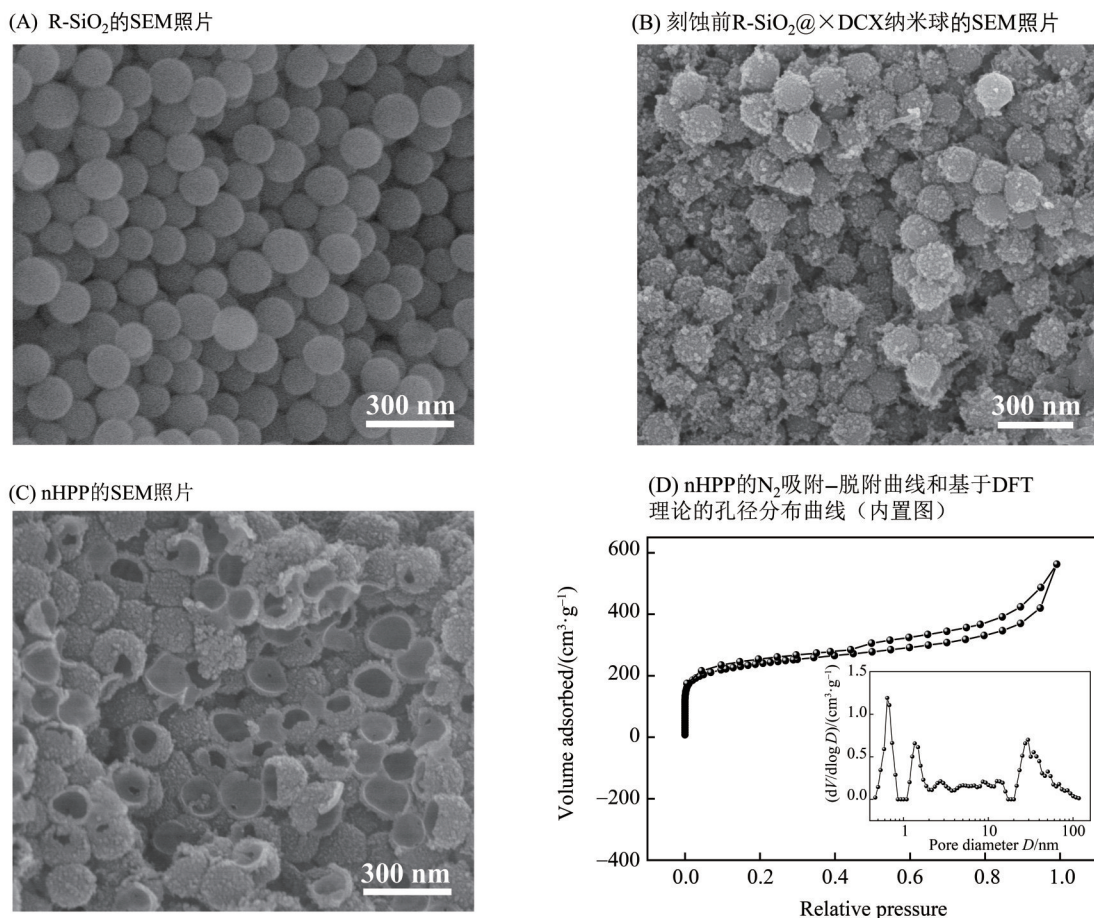
2.1 nHPP 制备与结构调控

由图 2A R- SiO_2 的 SEM 照片可见, R- SiO_2 呈现

良好的球状形貌, 平均粒径约为 140 nm。进一步以 R- SiO_2 作为模板剂, 引发原位傅克超交联反应, 得到 R- SiO_2 @×DCX 纳米球(图 2B)。R- SiO_2 @×DCX 同样呈现典型的纳米球结构, 且与 R- SiO_2 表面较为光滑的结构相比, R- SiO_2 @×DCX 表面呈现粗糙不平的×DCX 聚合物包裹层, 结合粒径分布统计, R- SiO_2 @×DCX 的平均粒径约为 154 nm, 相对于 R- SiO_2 的平均粒径增加约 14 nm, 说明 DCX 在模板剂表面聚合之后的包覆层厚度约为 7 nm。将 R- SiO_2 @×DCX 中的 SiO_2 模板刻蚀去除, 最终得到 nHPP(图 2C), 其内部空腔保持了完整的球形结构。显然, 上述结构形貌演变规律证明了 nHPP 的球状壳层是以 R- SiO_2 为模板、DCX 为单体进行原位超交联反应而形成的聚合物层, 同时也进一步证明了 DCX 的功能性单体作用: 即 DCX 与模板剂(R- SiO_2)表面的苄基氯官能团进行原位傅克超交联反应, 通过共价键交联, 有效强化了 DCX 聚合物和模板剂之间的相互作用, 有利于在纳米球模板剂表面实现聚合物的均匀包覆, 进而构筑均一尺寸的球状空腔模板孔以及交联堆叠的聚合物骨架。

本研究进一步通过 N_2 吸附-脱附技术测试了 nHPP 的孔结构。原位超交联反应过程中, 聚合物骨架中大分子链间交联和缠结形成大量的微孔, 因此 nHPP 在低压区的吸附量逐渐上升(图 2D)。交联桥将球体单元表面的聚合物有效交联起来形成连续堆叠的网络结构, 球间堆叠孔及纳米球刻蚀后形成的球状腔体共同形成了大量的中/大孔。上述微/中/大孔的多级孔道之间相互连通, 构成典型的层次孔结构。因此 nHPP 在中压区由于中孔的毛细凝聚出现明显的滞后回线, 并在相对压力接近 1 时, 吸附量显著上升, 并且未出现吸附平台, 从而分别表明了中孔和大孔结构的存在^[17]。上述层次孔结构特征也从密度泛函理论计算得到的孔径分布曲线获得了证实: nHPP 的孔径主要分布在 2 nm 以下、2~50 nm 及 50 nm 以上, 呈现微孔-中孔-大孔层次化孔隙结构特征, 其中微孔孔径主要分布于 0.64 nm 与 1.36 nm。nHPP 的 S_{BET} 为 871 m^2/g , 其中 S_{mic} 为 546 m^2/g , S_{ext} 为 325 m^2/g 。

考虑到温度会影响超交联反应过程, 进而影响材料的孔结构, 本研究进一步考察了反应温度对 nHPP 孔结构的影响规律。当反应温度在 30~90 $^\circ\text{C}$ 时, nHPP 均呈现出典型的层次化孔隙结构特征, 且具有相似的孔径分布(图 3A, 3B); 随着交联温度的提高, nHPP 的 S_{BET} 和 S_{mic} 从 30 $^\circ\text{C}$ 时的 535

图2 样品扫描电镜照片和 N_2 吸附-脱附测试结果Fig. 2 SEM images and N_2 adsorption-desorption results of samples

和 $267 \text{ m}^2/\text{g}$ (S_{mic} 百分比为 50%, S_{ext} 百分比为 50%) 分别逐渐增大到 80°C 时的 871 和 $546 \text{ m}^2/\text{g}$ (图 3C, S_{mic} 百分比为 63%, S_{ext} 百分比为 37%), V_{total} 和 V_{mic} 也由 0.56 和 $0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ (其中, V_{mic} 百分比为 18%, V_{ext} 百分比为 82%) 分别增大到 0.86 和 $0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$ (图 3D, V_{mic} 百分比为 27%, V_{ext} 百分比为 73%)。

催化剂对超交联反应具有一定的调控作用, 进而影响 nHPP 的孔结构。与交联反应温度相类似, 催化剂用量对 nHPP 层次孔结构的影响也不大 (图 4A, 4B)。设定 R-SiO₂ 和 DCX 用量分别为 0.5 和 1.5 g , 反应温度为 80°C , 当催化剂无水 FeCl₃ 用量为 1.1 g 时, 其 S_{BET} 和 S_{mic} 分别为 562 和 $265 \text{ m}^2/\text{g}$ (S_{mic} 百分比为 47%, S_{ext} 百分比为 53%), V_{total} 和 V_{mic} 分别为 0.65 和 $0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$ (V_{mic} 百分比为 18%, V_{ext} 百分比为 82%); 当催化剂用量增大到 1.6 g 时, nHPP 的 S_{BET} 、 S_{mic} 、 V_{total} 和 V_{mic} 均达到最大值, 分别为 871 、 546 、 0.86 和 $0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$ (S_{mic} 百分比为 63%, S_{ext} 百分比为 37%; V_{mic} 百分比为 27%, V_{ext} 百分比为 73%); 进一步增加催化剂用量, 其 S_{BET} 、 S_{mic} 和 V_{total} 明显降低, V_{mic} 则变化不大 (图 4C, 4D)。

上述结果表明, 通过简单调控超交联反应条件可以有效定制 nHPP 的孔结构。

2.2 nHPP 的液相吸附行为

选取最优化的超交联反应条件制备 nHPP (其 S_{BET} 为 $871 \text{ m}^2/\text{g}$, S_{mic} 为 $546 \text{ m}^2/\text{g}$, V_{total} 为 $0.86 \text{ cm}^3/\text{g}$, V_{mic} 为 $0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$), 进一步考察了 nHPP 对水中 CR 的吸附性能。如图 5A 所示, 向 CR 水溶液 (10 mL , $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 中加入 20 mg nHPP, 由于 nHPP 具有疏水性以及低密度特性, 其在吸附初期均浮于溶液表面。随着吸附时间增加, CR 溶液颜色逐渐变淡, 1 h 之后大部分 nHPP 粉末沉于瓶底, CR 溶液由橙红色变为接近无色, 直观地表明 nHPP 有效吸附了水中的 CR 小分子。这一吸附性能主要归因于 nHPP 芳香环多孔骨架较强的疏水性及丰富的孔隙结构。当 nHPP 被加入到含有 CR 的水溶液中, nHPP 的疏水性骨架与水分子之间互相排斥, 造成 nHPP 无法吸附溶液中的水分子降低表面能, 只能吸附与 nHPP 骨架更相亲的 CR 有机小分子来达到平衡。上述脱色过程的实验现象与笔者前期相关研究相类似^[7]。进一步考察 nHPP 的吸附-再

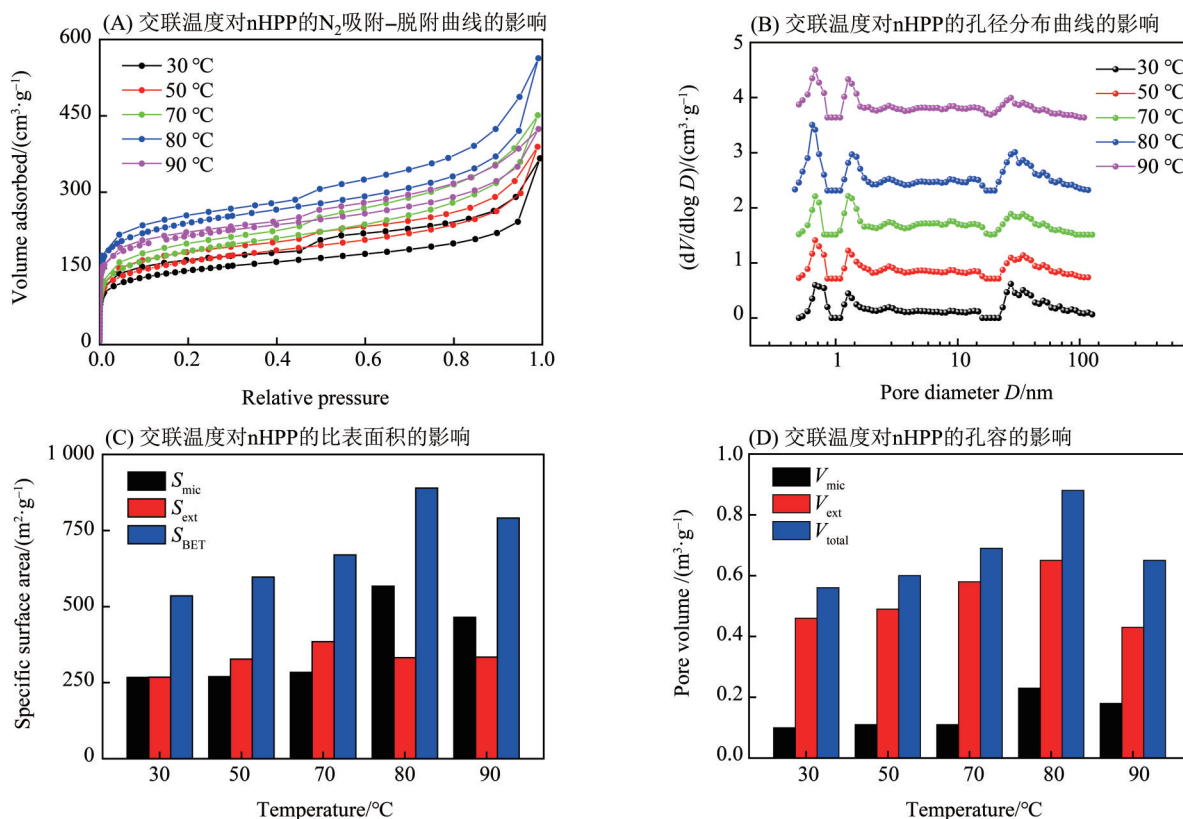


图 3 交联温度对样品 N₂ 吸附-脱附测试结果的影响

Fig. 3 Effects of crosslinking temperature on N₂ adsorption-desorption test results of samples

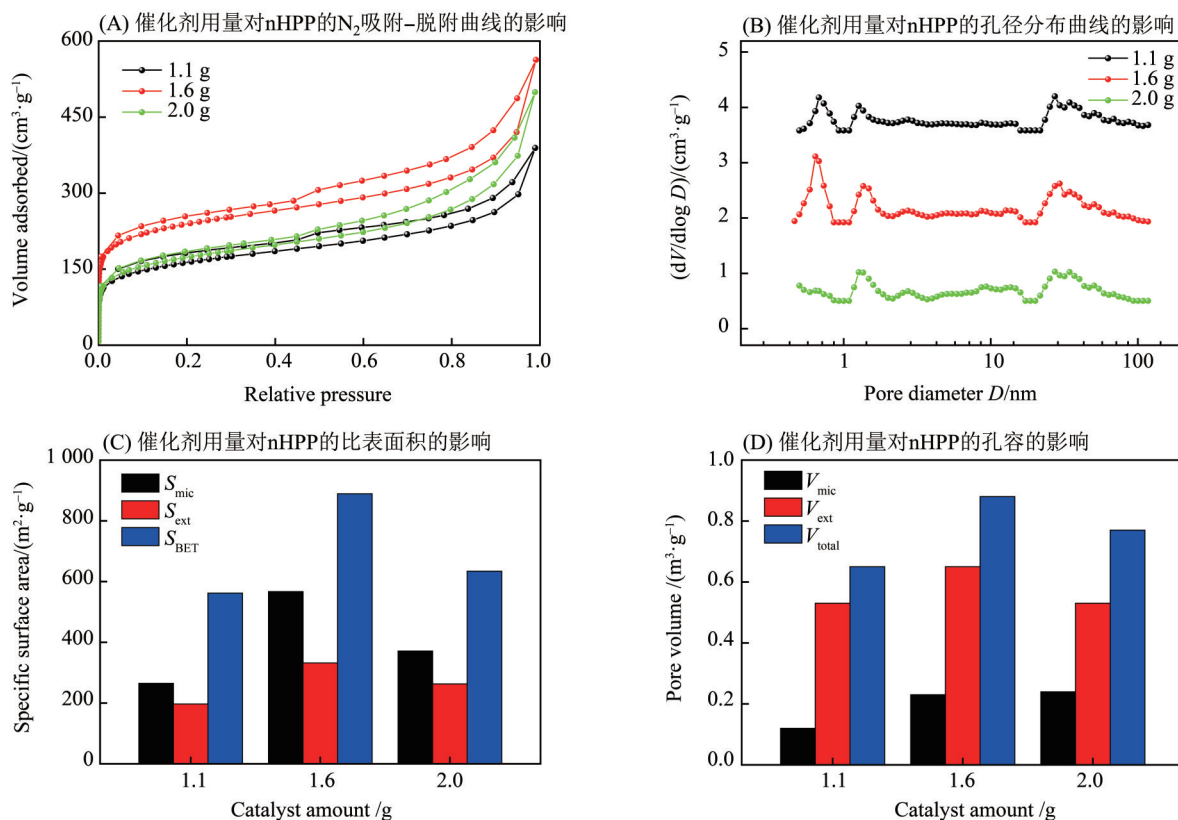


图 4 催化剂用量对样品 N₂ 吸附-脱附测试结果的影响

Fig. 4 Effects of catalyst amount on N₂ adsorption-desorption test results of samples

生循环吸附性能(图 5B), 随着吸附循环次数增加, 再生 nHPP 对 CR 的吸附脱除率有所下降, 经过 5 次再生/吸附循环操作后, 吸附脱除率为 70.9%, 说明 nHPP 具有良好的再生性能。

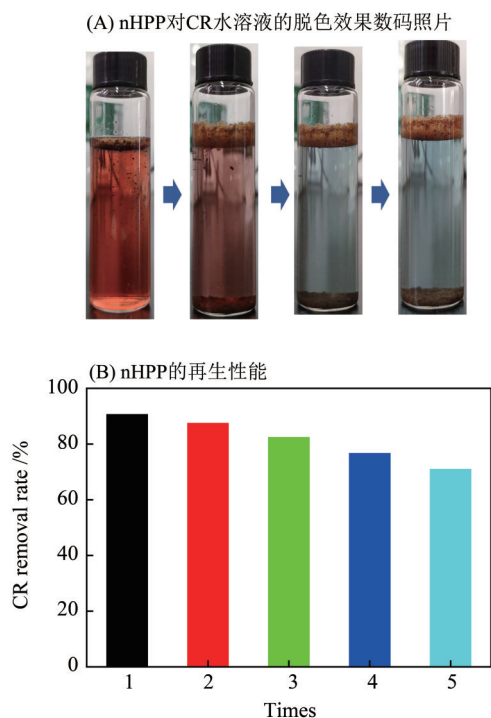


图 5 nHPP 对 CR 水溶液的脱色效果及其再生性能
Fig. 5 Decolorization effect of nHPP on CR aqueous solution and its regeneration performance

本工作进一步研究了 nHPP 对水中的 CR 小分子的吸附作用机理。吸附剂颗粒对溶液中有有机小分子的吸附过程通常分以下 3 个过程进行: 吸附反应、颗粒外部膜液扩散及颗粒内部孔道扩散。由于吸附反应的速率一般比较高, 其不会对固-液吸附过程产生控速作用, 因此有机小分子在吸附剂

颗粒外部液膜中进行扩散或在吸附剂颗粒内部孔道中进行扩散是该类吸附过程的主要控速环节^[18-19]。本研究首先采用准一级动力学模型(图 6A)对 nHPP 吸附溶液中 CR 的过程进行了线性拟合(表 1)。结果显示 $-\ln(1-q_t/q_e)$ 和 t 之间的相关性较高(判定系数 R^2 均大于 0.99), 说明该模型对吸附过程的拟合度高, 适于描述 nHPP 对溶液中 CR 的吸附过程。

表 1 nHPP 吸附水溶液中 CR 的动力学参数
(准一级吸附动力学拟合)¹⁾

Table 1 Kinetic parameters of nHPP adsorption of CR
(pseudo-first-order kinetic)

| Kinetic model | $\rho_0 / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$ | Kinetic parameters | |
|---------------------------|--|-----------------------|---------|
| | | K_1 / s^{-1} | R^2 |
| $-\ln(1-q_t/q_e) = K_1 t$ | 30 | 0.004 7 | 0.991 2 |
| | 60 | 0.005 1 | 0.990 3 |
| | 90 | 0.006 0 | 0.990 8 |

1) q_t 和 q_e 分别是 t 时刻吸附量和平衡吸附量(mg/g), K_1 是液膜扩散速率常数(s^{-1})。

为进一步考察 nHPP 对溶液中 CR 的吸附过程, 本研究还通过 Weber-Morris 颗粒内扩散模型对吸附过程的 q_t 和 $t^{1/2}$ 进行分段线性拟合, 结果见表 2。表 2 显示 q_t 和 $t^{1/2}$ 分别呈现出较好的线性相关性, 表明 nHPP 对溶液中 CR 的吸附包括两步: 即 CR 小分子前期在吸附剂 nHPP 外部液膜中的扩散过程, 以及进一步在吸附剂 nHPP 优异的孔结构内扩散^[20]。同时, 图 6 中 q_t 和 $t^{1/2}$ 线性拟合所得到的直线未过坐标原点, 说明 CR 小分子在 nHPP 内部层次孔道中的扩散并不是唯一的控速环节, 其在 nHPP 外部

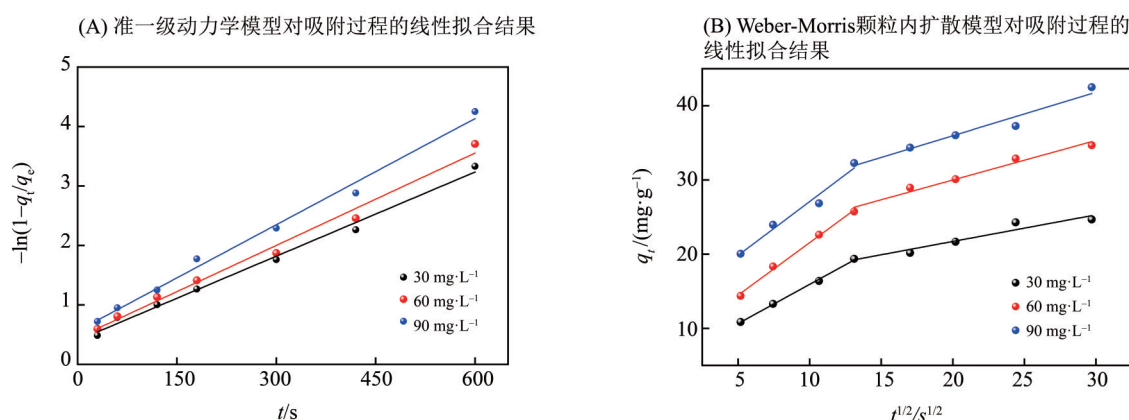


图 6 准一级动力学模型和 Weber-Morris 颗粒内扩散模型对吸附过程的线性拟合结果

Fig. 6 Linear fitting results of adsorption process by pseudo-first-order kinetic model and Weber-Morris intraparticle diffusion model

液膜中的扩散也是主要控速环节。此外, CR在nHPP内部孔道中扩散时间长于其在nHPP外部液膜中扩散时间, 这也进一步说明整个吸附过程受

吸附剂颗粒外部液膜扩散和颗粒内部层次孔道扩散共同控制^[21]。

表2 nHPP吸附水溶液中CR的动力学参数(Weber-Morris颗粒内扩散模型拟合)¹⁾
Table 2 Kinetic parameters of nHPP adsorption of CR (Weber-Morris intraparticle diffusion)

| Kinetic model | $\frac{\rho_0}{(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})}$ | Kinetic parameters | | | | | |
|----------------------------|--|---|---|---------|---|---|---------|
| | | $\frac{K_{id1}}{(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1/2})}$ | ρ_1 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | R_1^2 | $\frac{K_{id2}}{(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1/2})}$ | ρ_2 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) | R_2^2 |
| $q_t = K_{id} t^{1/2} + C$ | 30 | 1.06 | 5.35 | 0.997 1 | 0.36 | 14.53 | 0.912 1 |
| | 60 | 1.42 | 7.38 | 0.993 0 | 0.53 | 19.33 | 0.968 4 |
| | 90 | 1.45 | 12.56 | 0.958 2 | 0.59 | 24.26 | 0.943 2 |

1) q_t 是 t 时刻吸附量($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), K_{id} 是内扩散速率常数($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1/2}$), C 是常数。

3 结 论

本文在成功制备新型层次孔聚合物(nHPP)的基础上, 对其微纳结构进行了表征, 考察超交联反应过程中反应温度和催化剂添加量对nHPP孔结构的影响。结果表明, nHPP呈现由中空聚合物纳米球相互堆砌构成的三维纳米网络结构, 该聚合物纳米球的粒径约为154 nm, 壳层厚度约为7 nm; 聚合物分子链间交联和缠结形成大量的微孔, 纳米球网络单元堆叠和中空球状腔体共同形成了大

量的中/大孔, 因此nHPP显现出典型的层次孔结构(同时含有大孔/中孔和微孔)。通过控制超交联反应条件, nHPP的 S_{BET} 、 S_{mic} 、 V_{total} 和 V_{mic} 可分别在535~871 m^2/g 、265~546 m^2/g 、0.56~0.86 cm^3/g 和0.10~0.23 cm^3/g 范围内进行调控。由于nHPP含有丰富的层次孔结构, 其对水溶液中的CR小分子展现出了良好的吸附脱除效果, 且吸附过程初期主要由CR在吸附剂颗粒外部液膜中的扩散控制, 后期主要由CR在吸附剂颗粒内部层次孔道中的扩散控制。

参考文献:

- [1] 陈凤贵, 李娇, 黄露, 等. 木质素改性及其对染料的吸附性能[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2019, 58(2): 103-109.
- [2] 莫静宇, 向平, 李梦颖, 等. Ac-Co/Uio-66对水中阴离子染料的吸附性能[J]. 环境科学学报, 2021, 41(7): 2740-2747.
- [3] EBRAHIM M, SEPEHR A, ABDUL W M, et al. Simultaneous removal of Congo red and cadmium (II) from aqueous solutions using graphene oxide-silica composite as a multifunctional adsorbent [J]. Journal of Environmental Sciences, 2020, 98(12): 151-160.
- [4] 蔡力锋, 陈鹭义, 吴丁财, 等. 新型层次孔炭气凝胶的液相吸附性能新型炭材料[J]. 新型炭材料, 2015, 30(6): 560-565.
- [5] 蔡力锋, 傅明连, 吴丁财, 等. 层次孔炭气凝胶的表面改性及吸附特性[J]. 新型炭材料, 2016, 31(30): 271-276.
- [6] XIE J, YAMAGUCHI T, OH J M. Synthesis of a mesoporous Mg-Al-mixed metal oxide with P123 template for effective removal of Congo red via aggregation-driven adsorption[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2021, 293: 121758-121773.
- [7] 蔡力锋, 许静, 吴丁财, 等. 粉末状聚苯乙烯气凝胶的结构调控及其液相吸附性能初探[J]. 高分子通报, 2018(6): 51-56.
- [8] SHEN R, DU Y J, YANG X R, et al. Silsesquioxanes-based porous functional polymers for water purification [J]. Journal of Materials Science, 2020, 55: 7518-7529.
- [9] WANG Y Q, SOLDATOV M, WANG Q Z, et al. Phosphazene functionalized silsesquioxane-based porous polymers for absorbing I_2 , CO_2 and dyes[J]. Polymer, 2021, 218(18): 123491-123518.
- [10] JIAO S S, DENG L M, ZHANG X H, et al. Evalua-

- tion of an ionic porous organic polymer for water remediation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(33): 39404–39413.
- [11] AVAIS M, CHATTOPADHYAY S. Hierarchical porous polymers via a microgel intermediate: Green synthesis and applications toward the removal of pollutants[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2021, 3(2): 789–800.
- [12] CAI Y, WEN X Y, WANG Y W, et al. Preparation of hyper-crosslinked polymers with hierarchical porous structure from hyperbranched polymers for adsorption of naphthalene and 1-naphthylamine [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 266: 118542–118545.
- [13] ZHENG B N, LIN X D, ZHANG X C, et al. Emerging functional porous polymeric and carbonaceous materials for environmental treatment and energy storage [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 30(41): 1907006.
- [14] LIANG Y R, RUAN Y B, HUANG J L, et al. Synthesis of novel hierarchical porous polymers with a nanowire-interconnected network structure from core-shell polymer nanoobjects [J]. *Science China Chemistry*, 2017, 60(8): 1084–1089.
- [15] 蔡力锋, 陈鹭义, 吴丁财, 等. 反应性模板剂诱导原位超交联法制备层次孔聚合物和碳材料[J]. *化学学报*, 2015, 73: 600–604.
- [16] CAI L F, ZHAN J M, LIANG J, et al. Structural control of a novel hierarchical porous carbon material and its adsorption properties [J]. *Scientific Report*, 2022, 12: 3118–3127.
- [17] ZHOU H, WANG Z, ZHAO W, et al. Robust and sensitive pressure/strain sensors from solution processable composite hydrogels enhanced by hollow-structured conducting polymers [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403:126307.
- [18] 李稳宏, 唐璇, 李新生, 等. 黄姜黄色素在大孔树脂上的吸附动力学研究[J]. *离子交换与吸附*, 2008, 24(6): 526–534.
- [19] 朱江涛, 黄正宏, 康飞宇, 等. 活性竹炭对苯酚的吸附动力学[J]. *新型炭材料*, 2008, 23(4): 326–330.
- [20] 刘宝河, 孟冠华, 陶冬民, 等. 污泥吸附剂对 3 种染料吸附动力学的研究[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(1): 95–99.
- [21] ZHANG S W, ZENG M Y, LI J X, et al. Porous magnetic carbon sheets from biomass as an adsorbent for the fast removal of organic pollutants from aqueous solution [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2: 4391–4397.

(责任编辑 张 冰)