



赵大洲. 3 种不同土壤的理化性质及其对 Cu^{2+} 的吸附行为研究[J]. 轻工学报, 2021, 36(1): 67–72.

ZHAO D Z. Study on physical and chemical properties of three different kinds of soils and their adsorption behavior of copper ion[J]. Journal of Light Industry, 2021, 36(1): 67–72. DOI: 10.12187/2021.01.009

中图分类号: S154.2; O611.4 文献标识码: A 文章编号: 2096–1553(2021)01–0067–06

3 种不同土壤的理化性质及其对 Cu^{2+} 的吸附行为研究

Study on physical and chemical properties of three different kinds of soils and their adsorption behavior of copper ion

赵大洲

ZHAO Dazhou

陕西学前师范学院 化学化工学院, 陕西 西安 710100

School of Chemistry & Chemical Engineering, Shaanxi Xueqian Normal University, Xi'an 710100, China

关键词:

土壤; 理化性质; 铜离子; 吸附行为

Key words:

soil; physical and chemical properties; copper ion; adsorption behavior

摘要: 对不同地区 3 种土壤的水浸 pH 值、有机质含量、游离氧化铁含量、土壤机械组成、阳离子交换量等基本理化指标进行测定, 并对 3 种土壤吸附废水中 Cu^{2+} 的动力学进行研究, 结果表明: 红壤呈酸性, 其游离氧化铁含量最高; 黑土呈中性, 其阳离子交换量最高; 棕黄壤呈中性, 其有机质含量最高. 与红壤和棕黄壤相比, 黑土对 Cu^{2+} 的吸附过程更符合二级动力学方程, 更适合作为 Cu^{2+} 的吸附材料.

收稿日期: 2020–02–27

基金项目: 国家自然科学基金项目(50573030); 陕西省教育厅科研计划项目(20JK0584)

作者简介: 赵大洲(1985—), 男, 山西省朔州市人, 陕西学前师范学院副教授, 博士, 主要研究方向为无机生物材料的功能化应用.

Abstract: The basic physical and chemical indicators such as pH value, organic matter content, free iron oxide content, soil mechanical composition, cation exchange capacity of the three kinds of soils in different regions were measured, and the kinetics of the three kinds of soils adsorbing Cu^{2+} in wastewater were studied. The results showed that red soil was acidic and had the highest free iron oxide content, black soil was neutral and its cation exchange capacity was the highest, brown soil was neutral and its organic matter content was the highest; compared with red soil and brown yellow soil, the adsorption process of black soil on Cu^{2+} was more in line with the second-order kinetic equation and more suitable for Cu^{2+} adsorption material.

0 引言

据中华人民共和国水利部 2017 年的水资源公报显示,我国水质总体评价情况较差^[1]. 水质优良的测量站数量偏低,而较差的测量站超过半数,且部分地区水资源存在重金属污染问题^[2-3]. 近年来,随着重金属矿物的开采、冶炼、加工等活动的不断增加,水体中重金属离子的种类和含量急剧上升,长期排放含重金属的污水使得排污口的生态系统不断恶化. 重金属离子不能被生物降解且具有一定的生物积累性,主要通过食物链聚集在人体内,严重威胁着人类的身体健康. 因此,重金属离子污染问题成为亟待解决的环境污染问题之一. 据估算,全球每年进入到水体中的重金属高达数百万吨,其中铜为 14.7×10^4 t, 砷为 12.5×10^4 t, 镉为 3.9×10^4 t, 汞为 1.2×10^4 t, 且呈逐年上升的趋势^[4]. 由于铜的排放量占比最大,故水体中重金属 Cu^{2+} 的去除显得尤为重要.

去除重金属离子最常用的方法是吸附法^[5-7]. 土壤具有胶体性质,其较大的比表面积和大量的表面反应位点对有机农药、重金属、放射性核素等污染物具有良好的吸附性能,是学者研究的重点. 我国国土辽阔,土壤类型多样,按照纬度从热带到寒温带大致可以分为砖红壤、赤红壤、红壤、黄壤、棕黄壤、暗棕壤、黑土、灰化土. 从沿海到内陆分别为棕壤、黄壤、红壤、钙土,青藏高原为高山土壤,新疆则多为漠土^[8-10]. 土壤对重金属离子的吸附/解吸作用主要受土壤中有有机质种类、阳离子交换量、pH

值等的影响^[11-12],因此对不同土壤理化性质进行研究具有重要意义.

本文拟以不同地区的 3 种土壤为研究对象,测定 3 种土壤的水浸 pH 值、有机质含量、游离氧化铁含量、土壤机械组成、阳离子交换量等基本理化指标,并研究 3 种土壤吸附废水溶液中 Cu^{2+} 的规律,以期土壤在重金属离子吸附领域的应用提供理论参考.

1 材料与方法

1.1 主要材料、试剂与仪器

主要材料:黑土,吉林市黑土炭素技术开发公司提供;红壤,娄底市大屋农科发展有限公司提供;棕黄壤,西安恒通水土保持生态技术有限公司提供.

主要试剂:邻菲罗啉、液体石蜡、甲基红、溴甲酚绿、粉状 SiO_2 , 国药集团药业股份有限公司产;无水乙醇、硼酸、氯化镁 (MgCl_2)、六偏磷酸钠、($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)、氢氧化钠 (NaOH)、氯化铵 (NH_4Cl)、氯化钠 (NaCl)、连二亚硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)、柠檬酸钠、硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)、重铬酸钾、乙酸铵 (NH_4Ac), 北京化工厂产. 以上试剂均为分析纯,且未作进一步纯化处理.

主要仪器:HJ-3 型恒温磁力搅拌器,江苏中大仪器科技有限公司产;PHS-3C 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司产;SHB-III 型循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司产;SP1150-721 型分光光度计,上海光谱仪器有限公司产;PHS-3C 型酸度计,上海精科仪器有限公司产;Spectrum 65 型红外光谱

仪、BDS200 型电感耦合等离子体光谱仪(ICP),美国 Perkin Elmer 有限公司产。

1.2 土壤理化性质的测定方法

土壤的 pH 值决定了土壤中 H^+ 和 OH^- 的浓度,影响土壤所带的表面电荷,进而影响其对 Cu^{2+} 的吸附作用. 土壤中游离氧化铁对重金属离子有较强的吸附作用,制约着重金属离子在土壤中的活性^[13]. 因此,本文对 3 种土壤样品的理化性质进行测定.

1.2.1 水浸 pH 值的测定 称取研磨均匀的风干土壤样品 4.0 g,将其倒入 25 mL 小烧杯中,加入 10 mL 蒸馏水,搅拌成泥浆状态,静置 30 min;用 pH 计测定上清液的 pH 值,每种土壤平行测定 3 次,取平均值^[14].

1.2.2 有机质含量的测定 称取研磨均匀的风干土壤样品各 0.1 g 置于圆底烧瓶中,加入 10 mL 浓度为 0.4 mol/L 的重铬酸钾-硫酸溶液,振荡均匀后连接冷凝管;油浴锅升温至 180 °C 后,将圆底烧瓶置于其中,使瓶内溶液保持微沸 5 min,停止加热;待溶液冷却至室温,将连接口的冷凝液用蒸馏水冲洗至烧瓶内,滴入 2~3 滴邻菲罗啉指示剂,并用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$ 标准溶液对其进行滴定,以溶液由橙黄色转变为浅绿色,最后变为棕红色为终点. 另取 0.1 g 粉状 SiO_2 进行空白实验. 土壤中有机质含量的计算公式如下^[15]:

$$O_m = [C \times (V_0 - V) \times 0.003 \times 1.724 \times 1.08] / m$$

其中, O_m 表示土壤样品有机质含量/(g · kg⁻¹); V_0 表示空白实验所消耗的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$ 标准溶液的体积/mL; V 表示土壤样品所消耗 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$ 标准溶液的体积/mL; C 表示 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$ 标准溶液的浓度/(mol · L⁻¹); 1.724 为有机碳换算成有机质的系数; 1.08 为氧化校正系数; m 表示风干土壤样品质量/g.

1.2.3 阳离子交换量的测定 称取研磨均匀

的风干土壤样品置于 110 °C 条件下烘干至恒重,计算水分换算系数^[16].

首先,称取上述烘干至恒重的土壤样品 1.0 g 置于小烧杯中,加入 50 mL NH_4Ac 溶液,用磁力搅拌器上搅拌 4 h,真空抽滤,用无水乙醇反复洗涤;然后,将洗涤后的土壤、100 mL 蒸馏水和 1.5 g $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 加入到三颈烧瓶中,滴入 5~6 滴液体石蜡,回馏 30 min 后,用蒸馏水冲洗冷凝管内壁;将所得混合溶液加入到硼酸溶液中,滴入 2~3 滴甲基红-溴甲酚绿指示剂,用浓度为 0.02 mol/L 的标准 HCl 溶液滴定,以溶液由绿色变为酒红色为滴定终点. 阳离子交换量计算公式如下:

$$\text{CEC} = [C \times (V_0 - V)] \times 1000 / (m \times K \times 10)$$

其中, CEC 表示阳离子交换量/(mol · kg⁻¹); C 表示 HCl 标准溶液浓度/(mol · L⁻¹); V_0 表示空白实验消耗 HCl 标准溶液的体积/mL; V 表示样品消耗 HCl 标准溶液的体积/mL; K 表示水分换算系数; m 表示土壤样品质量/g.

1.2.4 游离氧化铁含量的测定 称取 0.5 g 研磨均匀的风干土壤样品置于小烧杯中,依次加入 1 mol/L 的柠檬酸钠溶液 20 mL 和 1 mol/L 的 NaCO_3 溶液 2.5 mL,置于 80 °C 恒温磁力搅拌器上;加入 1.5 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 后持续搅拌 15 min,冷却至室温;加入 5 mL 饱和 NaCl 溶液,混合均匀后进行抽滤;用 1 mol/L 的 NaCl 溶液不断清洗滤饼至少 3 遍,将滤液倒入 50 mL 容量瓶,加水稀释至刻度. 采用邻二氮菲分光光度法测定土壤样品中 Fe 的浓度. 游离氧化铁含量的计算公式如下:

$$W = (C' \times 50 \times 1.4297) \times 1000 / (m \times K \times 10^3)$$

其中, W 表示游离氧化铁含量/(mg · kg⁻¹); C' 表示土壤样品中 Fe 的浓度; 1.4297 为将 Fe 换算成 Fe_2O_3 的系数.

1.2.5 土壤机械组成的测定 分别称取研磨均匀的风干黑土样品和棕黄壤样品各 20 g 置

于 250 mL 锥形瓶中,然后分别加入 16 mL 浓度为 0.25 mol/L 的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液,再向装有红壤样品的锥形瓶中加入 16 mL 浓度为 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液;分别加入蒸馏水至 100 mL,振荡均匀,静置 2 h;取上层浊液 5 mL 置于恒重小烧杯中,于 105 ℃ 条件下烘干至恒重;将剩余的泥水混合物进行加热,不断搅拌,保持微沸 1 h 后,过 0.2 mm 标准筛,用蒸馏水冲洗标准筛至流出液澄清为止;将剩余的砂粒过筛,置于烧杯中,于 105 ℃ 条件下烘干至恒重^[17]. 土壤中机械组成的计算公式如下:

$$W_a = (m_a - m_0) / (0.05 \times 20 \times K) \times 100\%$$

$$W_b = (m_b - m_0) / (20 \times K) \times 100\%$$

其中, W_a 表示土样黏粒质量分数/%; W_b 表示土样砂粒质量分数/%; m_a 表示烧杯与悬浊液烘干至恒重后质量/g; m_b 表示烧杯与砂粒烘干至恒重后质量/g; m_0 表示恒重后空烧杯质量/g.

1.3 Cu^{2+} 吸附实验方法

1.3.1 实验步骤 首先,量取 250 mL 质量浓度为 0.1 g/L 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液置于 500 mL 烧杯中,将烧杯置于 30 ℃ 恒温磁力搅拌器上进行搅拌;然后,称取 1 g 风干土壤样品倒入上述溶液中;最后,在反应 0 min、3 min、6 min、8 min、10 min、30 min、60 min、120 min、360 min、480 min 时,用注射器分别吸取 5 mL 反应液,经 0.22 μm 膜过滤后,注入 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水反复洗涤注射器,洗涤液也一并注入容量瓶,定容,用 ICP 测定样品的离子浓度.

1.3.2 拟合方程 选取土壤化学动力学研究中应用比较广泛的 Elovich 方程、一级动力学方程和二级动力学方程对 3 种土壤吸附 Cu^{2+} 的过程进行拟合,具体方程如下:

1) Elovich 方程

$$q = b + k \ln t$$

2) 一级动力学方程

$$\ln q = \ln q_{\max} + k \ln t$$

3) 二级动力学方程

$$t/q = 1/kq_{\max}^2 + t/q_{\max}$$

其中, t 表示反应时间/min; q 表示反应时间为 t 时,土壤对 Cu^{2+} 的吸附量/(mg · g⁻¹); $q_{\max}$ 表示土壤对 Cu^{2+} 的最大饱和吸附量/(mg · g⁻¹); b 、 k 为常数.

2 结果与讨论

2.1 土壤样品的基本理化性质分析

土壤理化性质的差别会影响其对 Cu^{2+} 的吸附能力,3 种土壤样品的基本理化指标见表 1. 由表 1 可知,土壤 pH 值大小依次为棕黄壤 > 黑土 > 红壤;土壤有机质含量由多到少依次为棕黄壤 > 黑土 > 红壤;土壤阳离子交换量大小依次为黑土 > 棕黄壤 > 红壤;土壤中游离氧化铁含量为红壤 > 黑土 > 棕黄壤;3 种土壤机械组成中粉粒质量分数均最大,其中棕黄壤的粉粒质量分数最大,达 87.74%.

2.2 土壤样品的结构分析

2.2.1 黑土的红外光谱分析 图 1 为黑土的红外光谱图. 由图 1 可知,黑土分别在 3619 cm⁻¹、

表 1 3 种土壤样品的基本理化指标

Table 1 Basic physical and chemical properties of three kinds of soil samples

土壤类型	pH 值	有机质含量/ (g · mg ⁻¹)	阳离子交换量/ (cmol · kg ⁻¹)	游离氧化铁 含量/(mg · kg ⁻¹)	黏粒质量 分数/%	砂粒质量 分数/%	粉粒质量 分数/%
黑土	7.57	65.82	32.94	14.43	47.51	2.59	49.90
红壤	4.56	60.39	7.34	16.58	33.67	13.05	53.28
棕黄壤	7.68	72.73	9.09	3.55	5.13	7.13	87.74

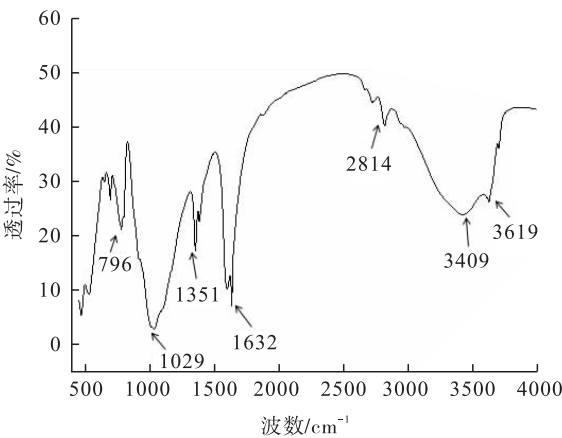


图 1 黑土的红外光谱图
Fig.1 FTIR of black soil

3409 cm⁻¹、2814 cm⁻¹、1632 cm⁻¹、1351 cm⁻¹、1029 cm⁻¹、796 cm⁻¹处有较明显的吸收峰,这些吸收峰分别归属于游离—OH,多分子缔和—OH,羧酸—OH,—C = C—,—C—N,伯醇—OH,Si—O、Al—O 的特征峰.其中,羟基和氨基都可以与 Cu²⁺ 络合,有利于土壤吸附 Cu²⁺.

2.2.2 红壤的红外光谱分析 图 2 为红壤的红外光谱图.由图 2 可知,在 3619 cm⁻¹处出现的吸收峰归属于游离—OH 的特征峰,在 3430 cm⁻¹处出现的吸收峰归属于多分子缔合—OH 的特征峰,在 1794 cm⁻¹处出现的吸收峰归属于脂环酮—C = O 的特征峰,在 1035 cm⁻¹处出现的吸收峰归属于伯醇 OH 吸收峰,在 795 cm⁻¹处出现的吸收峰归属于 Si—O、Al—O 的特征峰.多—OH 的存在,有利于土壤与 Cu²⁺ 的结合.

2.2.3 棕黄壤的红外光谱分析 图 3 为棕黄壤的红外光谱图.由图 3 可知,在 3621 cm⁻¹处和 3426 cm⁻¹处出现两处明显的吸收峰,分别归属于游离—OH 和缔合—OH,多—OH 的存在在可为吸附重金属离子提供条件.

综上可知,3 种土壤样品中含有的官能团基本一致,均含有可用于与 Cu²⁺ 结合的多—OH官能团.

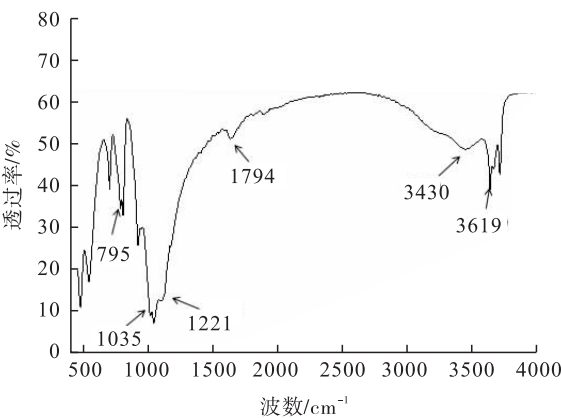


图 2 红壤的红外光谱图
Fig.2 FTIR of red soil

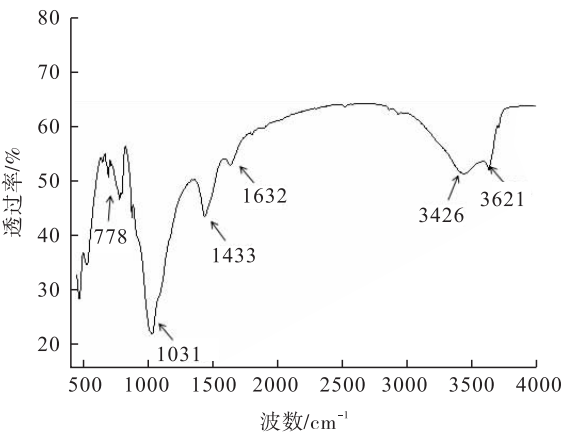


图 3 棕黄壤的红外光谱图
Fig.3 FTIR of brown yellow soil

2.3 土壤样品对 Cu²⁺ 的吸附过程分析

表 2—4 分别为 3 种土壤吸附 Cu²⁺ 的 Elovich 方程、一级动力学方程、二级动力学方程拟合参数.由表 2—4 可知,与红壤、棕黄壤相比,黑土对 Cu²⁺ 的吸附过程的决定系数 r² 值最高,黑土对 Cu²⁺ 的吸附过程与 Elovich 方程、一

表 2 3 种土壤吸附 Cu²⁺ 的 Elovich 方程拟合参数
Table 2 Fitting parameters of elovich equation for adsorption of copper ions on three kinds of soils

土壤类型	r ²	k	b
黑土	0.930 42	2.967 29	7.920 91
红壤	0.508 74	1.537 81	12.775 37
棕黄壤	0.537 30	1.067 07	15.682 12

表 3 3 种土壤吸附 Cu^{2+} 的一级动力学方程
拟合参数

Table 3 Fitting parameters of the first order
kinetic equation for adsorption of copper
ions on three kinds of soils

土壤类型	r^2	$q_{\max}$	k
黑土	0.783 01	10.726 40	0.144 63
红壤	0.474 39	13.690 44	0.077 86
棕黄壤	0.508 16	16.155 95	0.051 47

表 4 3 种土壤吸附 Cu^{2+} 的二级动力学方程拟合参数

Table 4 Fitting parameters of the second-order
kinetic equation for adsorption of
copper ions on three kinds of soils

土壤类型	r^2	$q_{\max}$	k
黑土	0.980 82	24.444 97	0.007 17
红壤	0.793 37	21.536 06	0.019 12
棕黄壤	0.880 23	21.611 63	0.031 21

级动力学方程和二级动力学方程拟合均较佳,且更符合二级动力学方程,这表明黑土更适合作为 Cu^{2+} 的吸附剂。

3 结论

本文以不同地区的 3 种土壤为研究对象,通过测定 3 种土壤的基本理化性质可知:土壤 pH 值大小依次为棕黄壤 > 黑土 > 红壤;土壤有机质含量由多到少依次为棕黄壤 > 黑土 > 红壤;土壤阳离子交换量大小依次为黑土 > 棕黄壤 > 红壤;土壤游离氧化铁含量大小依次为红壤 > 黑土 > 棕黄壤;3 种土壤机械组成中粉粒质量分数均最大,其中棕黄壤的粉粒质量分数最大,达 87.74%。对 3 种土壤吸附 Cu^{2+} 的动力学研究发现,3 种土壤对 Cu^{2+} 的吸附过程存在明显差异,与红壤和棕黄壤相比,黑土对 Cu^{2+} 的吸附过程的决定系数 r^2 值最高,且更符合二级动力学方程,更适合作为 Cu^{2+} 的吸附材料。本研究结果可为后期选择不同地区土壤进行重金属离子吸附研究提供理论基础,未来将进一

步探究土壤对重金属离子的循环吸附机理及提高循环吸附效率的途径。

参考文献:

[1] 中华人民共和国水利部. 2017 年中国水资源公报[R/OL]. (2018-11-16) [2019-12-03]. http://www.mwr.gov.cn/sj/tjgb/szygb/201811/t20181116_1055003.html.

[2] 张翔. 新型硫化物重金属捕集剂的制备及应用[D]. 南京:南京理工大学,2006.

[3] 韩怀芬,陈小娟,褚淑祎,等. 交联阳离子淀粉螯合剂用于重金属离子的处理[J]. 水处理技术,2005,31(4):45.

[4] 马建. 对土壤分布规律的再认识[J]. 河南大学学报(自然科学版),1992,22(1):1.

[5] 张作荣. 我国土壤分布大势简述[J]. 中学地理教学参考,1986(3):9.

[6] 刘立华,周智华,吴俊,等. 两性高分子螯合絮凝剂与 Cu(II) 、 Pb(II) 、 Cd(II) 、 Ni(II) 的螯合稳定性[J]. 环境科学学报,2013,33(1):79.

[7] 徐根良,陈雪明,陈海辉. 废渣法处理酸性重金属废水技术研究:去除机理及反应动力学初探[J]. 水处理技术,1994,20(2):116.

[8] 傅伟昌,王继徽. 改性天然高分子重金属离子去除剂的研究现状[J]. 吉首大学学报(自然科学版),2001,22(3):86.

[9] JANG A,SEO Y,BISHOP P L. The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch[J]. Environmental Pollution, 2005, 133(1):117.

[10] CHEN Y L,ZHANG H,ZHOU G J. Technical characterization of furfural wastewater treatment by electrodialysis [J]. Water Treatment, 1993(8):347.

[11] 马宗云. 重金属废水处理技术及其研究进展[J]. 冶金与材料,2018,38(3):59.

2015,88(9):91.

[10] YANG Y X, LIU C, LONG Z, et al. Full-scale experimental study on fire under vehicle operations in a sloped tunnel[J]. *International Journal of Thermal Sciences*,2020,158:106524.

[11] KUNSCH J P. Critical velocity and range of a fire-gas plume in a ventilated tunnel [J]. *Atmospheric Environment*,1998,33:13.

[12] KUNSCH J P . Simple model for control of fire gases in a ventilated tunnel [J]. *Fire Safety Journal*,2002,37:67.

[13] 高子鹤. 隧道内受限火羽流行为特征及竖井自然排烟机理研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2016.

[14] 潘李伟. 烟气控制条件下狭长空间烟气分层蔓延特性研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2011.

[15] 纪杰,霍然,张英,等. 长通道内烟气层水平蔓延阶段的质量卷吸速率实验研究[J]. *中国科学技术大学学报*,2009,39(7):738.

[16] REVEG A, HASSID S, POREH M. Calculation of entrainment in density jumps [J]. *Environmental Fluid Mechanics*,2006,6(5):407.

[17] CHOTZOGLOUK E, ASIMAKOPOULOUA E K, ZHANG J P, et al. An experimental investigation of burning behaviour of liquid pool fire in corridor-like enclosures [J]. *Fire Safety Journal*, 2019,108:102826.

[18] 王浩波,纪杰,钟委,等. 长通道内烟气一维水平蔓延阶段质量卷吸系数的实验研究[J]. *工程力学*,2009,26(11):247.

(上接第 72 页)

[12] TILLER K G, GERTH J, BRÜMMER G. The relative affinities of Cd, Ni and Zn for different soil clay fractions and goethite[J]. *Geoderma*,1984, 34(1):17.

[13] 牟海燕,蒋茜茜,吴晨伟,等. 五种土壤胶体对重金属镉的吸附特征研究[J]. *四川大学学报(自然科学版)*,2019,56(6):1125.

[14] 刘金燕,刘立华,薛建荣,等. 重金属废水吸附处理的研究进展[J]. *环境化学*,2018,37(9):2016.

[15] 师杰,赵志伟,崔福义,等. 化学改性强化活性炭纤维吸附重金属离子[J]. *哈尔滨工业大学学报*,2016,48(8):102.

[16] ZARE-DORANEI R, FERDOWSI S M, BARZIN A, et al. Highly efficient simultaneous ultrasonic-assisted adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) ions from aqueous solutions by graphene oxide modified with 2,2'-dipyridylamine: Central composite design optimization [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*,2016,32:265.

[17] LOTA K, ACHZNIK I, SIERCZYNSKA A, et al. The capacitance properties of activated carbon obtained from chitosan as the electrode material for electrochemical capacitors[J]. *Materials Letters*,2016,173:72.