

УДК 544.7:628.3

DOI 10.5281/ZENODO.19659392

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АДСОРБЦИИ
4-АМИНО-3,5,6-ТРИХЛОРПИКОЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА
МЕЗОПОРИСТОМ БЕРЕЗОВОМ АКТИВИРОВАННОМ УГЛЕ**

Шарифуллина Л. Р., Булкин С. А., Михайлова С. М.

*ФГБВОУ ВО «Академия гражданской защиты МЧС России», Химки, Россия
E-mail: L.sharifullina@agz.50.mchs.gov.ru*

Впервые изучена адсорбция стойкого гербицида пиклорама (4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновой кислоты) на отечественном березовом активированном угле БАУ-А. Установлено, что мезопористая структура сорбента (пик распределения пор 2.5 нм, Суд = 868 м²/г) обеспечивает высокую емкость (до 102 мг/г) и быстрый массоперенос. Кинетика процесса лучше всего описывается моделью псевдовторного порядка, что указывает на доминирующую роль хемосорбции. Степень извлечения пиклорама достигает 93.3 %, что подтверждает перспективность БАУ-А для очистки сточных вод от хлорпиридиновых гербицидов.

Ключевые слова: активированный уголь, БАУ-А, пиклорам, 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновая кислота, кинетика, адсорбция, очистка сточных вод, хлорпиридиновые гербициды.

ВВЕДЕНИЕ

Активированные угли (АУ) благодаря высокой удельной поверхности, развитой пористой структуре и относительно низкой стоимости остаются одним из наиболее востребованных сорбентов для очистки природных и сточных вод [1, 2]. Особое внимание в последние годы уделяется удалению стойких хлорзамещенных гетероциклических соединений, в том числе производных пиридинкарбоновых кислот, используемых в качестве гербицидов широкого спектра действия. К их числу относится 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновая кислота (ТХПК, пиклорам) [3–5]. Пиклорам и его производные характеризуются высокой химической и биологической устойчивостью, длительным периодом полураспада в окружающей среде и способностью к биоаккумуляции [4, 6], что создает значительный экологический риск.

Несмотря на это, в литературе крайне мало работ, посвященных методам удаления ТХПК из водных сред. В доступных источниках упоминается лишь единичное исследование адсорбции ТХПК на углеродном сорбенте *Sibunit* [3], где не рассмотрены детальные механизмы взаимодействия и влияние структуры сорбента. Для обоснованного выбора адсорбента и проектирования технологий очистки необходимо выявить связь между физико-химическими характеристиками сорбента и его адсорбционной способностью по отношению к целевому

загрязнителю, особенно в случае полярных молекул, способных к водородному связыванию, как ТХПК [7, 8].

Целью данной работы стало установление взаимосвязи между текстурными и поверхностными характеристиками отечественного березового активированного угля (БАУ-А) и его эффективностью при адсорбции стойкого гербицида – 4-амино-3,5,6-трихлорпиколоиновой кислоты, с определением ключевых кинетических параметров и доминирующего механизма сорбционного процесса.

Новизна настоящей работы заключается в комплексном исследовании адсорбционной способности БАУ-А по отношению к ТХПК в широком диапазоне концентраций (20–200 мг/дм³) и соотношений массы сорбента к объему раствора, а также детальном анализе кинетики и механизма сорбции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали коммерческий образец березового активного угля марки БАУ-А (НПО «Неорганика»). В качестве сорбата применяли 4-амино-3,5,6-трихлорпиколоиновую кислоту («Sigma-Aldrich Chemie»). Рабочие растворы готовили на бидистиллированной воде. Текстуальные характеристики сорбента определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при 77 К на анализаторе ASAP-2020MP (Micromeritics, США) в Центре коллективного пользования (ЦКП) им. Д. И. Менделеева. Удельную поверхность рассчитывали по модели Ленгмюра и в рамках теории БЭТ. Объем и распределение микропор анализировали по t-методу (Де Бур), а распределение мезопор по размерам – по методу Барретта-Джойнера-Халенды (ВЖН) по ветви десорбции изотермы. Величину рН точки нулевого заряда ($\text{pH}_\text{p}^{\text{zc}}$) сорбента определяли методом потенциометрического титрования. Исследование поверхностной химии адсорбента проводили методом ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре Bruker Alpha. Адсорбционные эксперименты проводили в статических условиях при $25 \pm 0,5$ °С, варьируя массу сорбента (от 0,025 до 0,300 г) при постоянном объеме раствора ТХПК (0,1 дм³) и начальных концентрациях 20, 100 и 200 мг/дм³. Остаточную концентрацию ТХПК определяли методом УФ-спектрофотометрии ($\lambda = 223$ нм) на спектрофотометре «Spekol-1300». Величину адсорбции (q_t , мг/г) в момент времени t рассчитывали по стандартному уравнению [3]. Для описания кинетики использовали нелинейную форму модели псевдопервого порядка (Лагергрена) [2, 9] и модель псевдовторого порядка [3, 9]. Кинетические данные обрабатывали в программном пакете Mathcad-15.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления взаимосвязи между структурой сорбента и его функциональными свойствами был проведен комплексный анализ активированного угля БАУ-А.

Анализ пористой структуры проведен методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Полученная изотерма (рис. 1) относится к IV типу по классификации Брунауэра и демонстрирует выраженную петлю гистерезиса типа

H4 (IUPAC), что свидетельствует о наличии развитой мезопористой структуры с широкими порами, в которых происходит капиллярная конденсация, а также о присутствии микропор [10]. Данный тип изотермы характерен для сорбентов, эффективно работающих в процессах адсорбции из жидкой фазы.

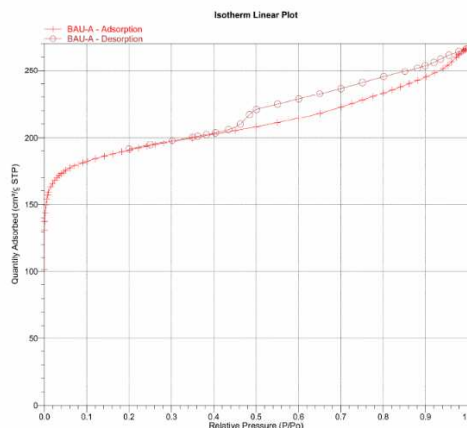


Рис. 1. Изотерма адсорбции/десорбции азота на БАУ-А при 77 К: точки – эксперимент, сплошная линия – адсорбция, пунктирная линия – десорбция.

Количественная обработка данных позволила определить ключевые параметры сорбента. Удельная поверхность, рассчитанная по модели Ленгмюра, составила $868 \text{ м}^2/\text{г}$. Объем микропор, определенный t-методом (Де Бур), равен $0,238 \text{ см}^3/\text{г}$, что составляет значительную долю от общего объема пор. Наиболее важной для понимания скорости процесса является информация о распределении пор по размерам (рис. 2).

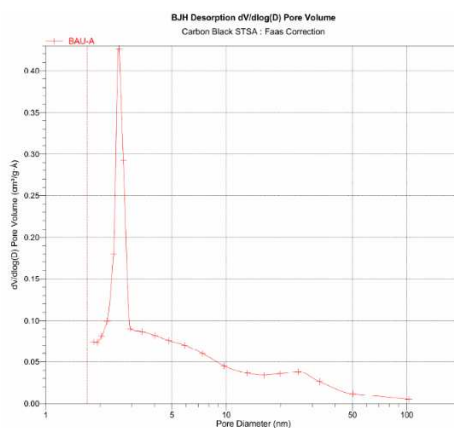


Рис. 2. Распределение пор образца адсорбента БАУ-А по размерам (метод ВЈН, кривая десорбции).

Как видно из рис. 2, распределение, построенное по методу Барретта-Джонера-Халенды (ВНН) по ветви десорбции, имеет выраженный максимум в области 2,5 нм, что прямо указывает на мезопористый характер БАУ-А. Наличие такой «транспортной сети» из мезопор (2–50 нм) является критическим фактором, обеспечивающим быстрый массоперенос молекул сорбата к активным адсорбционным центрам, расположенным в микропорах.

Значение точки нулевого заряда сорбента, определенное методом потенциометрического титрования, составило $\text{pH}_p^{\text{zc}} = 6,8$. Это означает, что в используемой дистиллированной воде ($\text{pH} \approx 5,5\text{--}6,0$) поверхность угля имеет слабый положительный заряд. Данные ИК-Фурье спектроскопии подтвердили наличие на поверхности БАУ-А кислородсодержащих функциональных групп (гидроксильных, карбонильных, фенольных), способных к специфическим взаимодействиям.

Для оценки скорости процесса и установления лимитирующих стадий была изучена кинетика адсорбции ТХПК на БАУ-А в зависимости от исходной концентрации загрязнителя ($C_0 = 20\text{--}200 \text{ мг/дм}^3$) и массы сорбента ($m = 0,025\text{--}0,300 \text{ г}$). Экспериментальные кинетические кривые, представленные на рис. 3, во всех случаях демонстрируют характерную двухстадийную динамику.

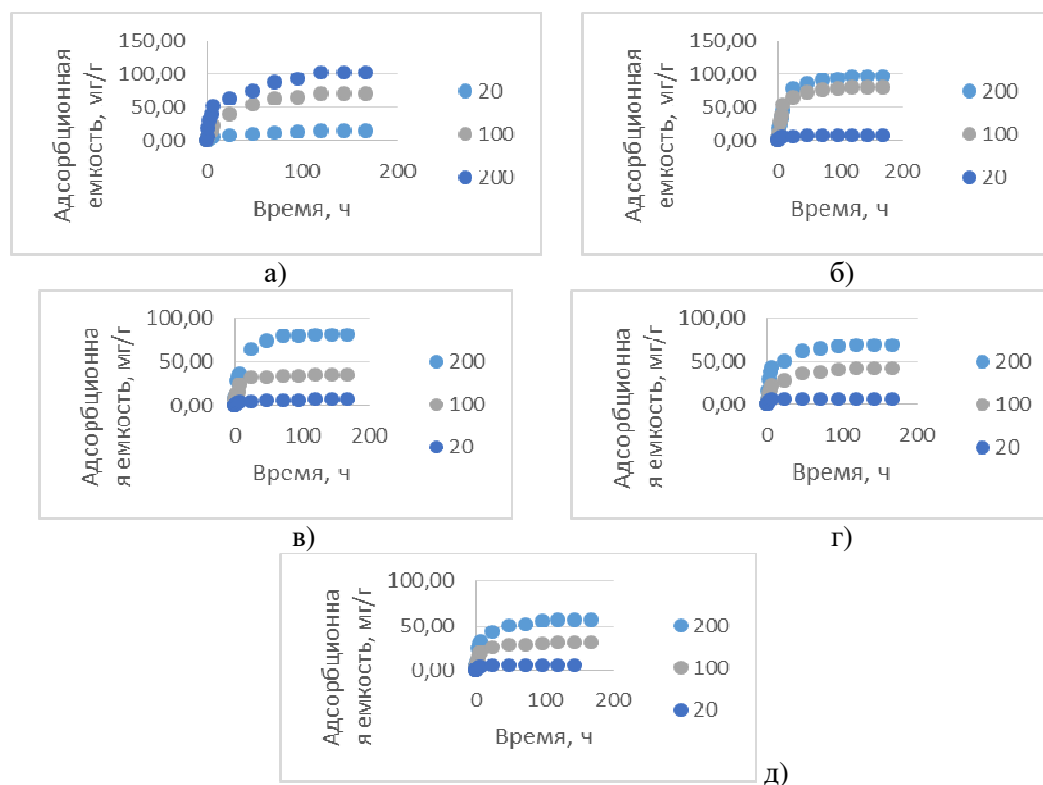


Рис. 3. Кинетика адсорбции пиклорама на БАУ-А при 25 °С и объеме растворов 0,1 дм³: (а) – масса адсорбента 0,025 г; (б) – 0,050 г; (в) – 0,100 г; (г) – 0,200 г; (д) – 0,300 г; 1–3 – экспериментальные данные при исходной концентрации адсорбата $C_0 = 20$ (синий), 100 (серый), 200 мг/дм³ (голубой).

Начальная стадия (примерно до 24 часов) отличается высокой скоростью адсорбции, что связано с заполнением легкодоступных активных центров на внешней поверхности и в устьях мезопор. Последующая стадия характеризуется постепенным замедлением и выходом на адсорбционное равновесие через 168 ч, что обусловлено лимитирующей диффузией молекул сорбата в глубь микропор.

Равновесная адсорбционная емкость q_e закономерно возрастала с увеличением C_0 и снижением массы сорбента, достигая максимума 102 мг/г при $C_0 = 200$ мг/дм³ и $m = 25$ мг. Для количественного описания кинетики экспериментальные данные аппроксимировали нелинейными формами моделей псевдопервого и псевдовторого порядков, рассчитанные параметры которых представлены в табл. 1.

Таблица 1

Кинетические параметры адсорбции ТХПК на БАУ-А при 25 °С

m , мг	C_0 , мг/дм ³	Псевдопервый порядок			Псевдовторой порядок		
		q_e , мг/г	k_1 , 1/ч	R^2	q_e , мг/г	k_2 , г/(мг·ч)	R^2
25	20	15	0,031	0,969	17	0,0024	0,979
	100	70	0,037	0,993	82	0,0005	0,997
	200	92	0,103	0,930	102	0,0012	0,969
50	20	8	0,259	0,944	9	0,0458	0,976
	100	78	0,147	0,986	84	0,0022	0,993
	200	94	0,092	0,988	103	0,0011	0,995
100	20	6	0,171	0,956	7	0,0352	0,980
	100	34	0,17	0,973	36	0,0071	0,980
	200	78	0,102	0,987	85	0,0015	0,996
200	20	7	0,309	0,992	7	0,0669	0,986
	100	39	0,106	0,965	43	0,0030	0,990
	200	65	0,171	0,964	69	0,0033	0,989
300	20	6	0,200	0,984	6	0,0469	0,994
	100	29	0,197	0,976	31	0,0088	0,994
	200	53	0,162	0,967	57	0,0037	0,991

Анализ коэффициента детерминации (R^2) показал, что обе модели удовлетворительно описывают процесс ($R^2 = 0,930–0,997$). Однако сопоставление расчетных значений равновесной емкости $q_e(\text{calc})$ с экспериментально найденными $q_e(\text{exp})$ выявило более точное соответствие для модели псевдовторого порядка, так как она чаще дает значение q_e , более близкое к максимальным экспериментальным значениям, особенно в области высоких нагрузок сорбента (при низких значениях соотношения (m/V)), что может указывать на возрастание вклада хемосорбционного взаимодействия при данных условиях [11, 12].

Эффективность удаления пиклорама, выраженная степенью извлечения (Y , %), варьировалась в широком диапазоне (табл. 2, рис. 4). Наивысшая эффективность (до 93,3 %) была достигнута при малых исходных концентрациях (20 мг/дм³) и

максимальной дозировке сорбента (3,0 г/дм³). С ростом C_0 и уменьшением отношения (m/V) наблюдалось ожидаемое снижение степени извлечения.

Таблица 2

Степень извлечения (Y, %) ТХПК на БАУ-А

C_0 , мг/дм ³ \ m/V, г/дм ³	0,25	0,5	1,0	2,0	3,0
20	19,35	40,50	53,00	77,15	93,30
100	17,9	32,45	44,77	72,80	88,25
200	12,86	24,46	40,26	69,06	85,48

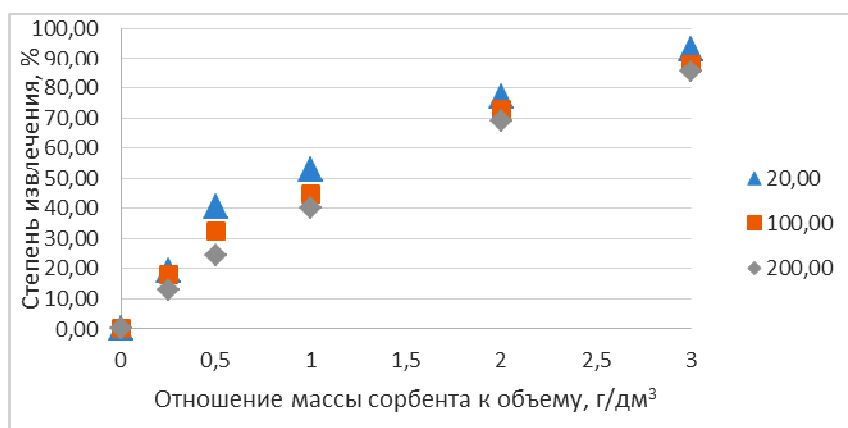


Рис. 4. Степень извлечения пиклорама на БАУ-А из раствора C_0 , мг/дм³: голубой – 20, оранжевый – 100, серый – 200.

Полученные результаты позволяют обосновать комбинированный механизм адсорбции пиклорама на БАУ-А. Ключевым фактором, определяющим механизм адсорбции, является электростатическое взаимодействие. Поскольку pH среды ниже pH_p^{zc} сорбента, то поверхность угля приобретает положительный заряд, а молекула ТХПК в этих условиях находится преимущественно в ионизированной форме, так как значение pH среды превышает типичные значения pK_a карбоксильной группы производных пиколиновой кислоты, что способствует электростатическому взаимодействию с положительно заряженной поверхностью сорбента [4, 5]. Таким образом, электростатическое притяжение между положительно заряженными участками поверхности угля и анионом ТХПК способствует ускорению начальной стадии адсорбции. Дополнительную роль играют водородные связи и π - π взаимодействия. ИК-спектры БАУ-А демонстрируют наличие на поверхности гидроксильных (3400 см⁻¹), карбонильных (1700 см⁻¹) и фенольных (1220 см⁻¹) групп – потенциальных доноров/акцепторов водородных связей с -NH₂ и -COO⁻ группами ТХПК. Кроме того, ароматические фрагменты графитопобных доменов угля могут вступать в π - π -стэкинг-взаимодействие с пиридиновым кольцом молекулы ТХПК.

Данный механизм широко признан в литературе как ключевой для адсорбции ароматических и гетероциклических соединений на углеродных материалах с развитой системой sp^2 -гибридизированных кластеров [11, 12]. Сравнение с литературными данными показывает, что эффективность БАУ-А сопоставима с показателями коммерческих сорбентов. Так, максимальная q_e для ТХПК на *Sibunit* составляет 140 мг/г [3], тогда как на гранулированных активированных углях (ГАС) сообщается о $q_e = 60\text{--}120$ мг/г [4–6]. Превосходство *Sibunit* объясняется его более высокой удельной поверхностью (>1000 м²/г), однако БАУ-А имеет существенное преимущество – низкую стоимость и отечественное производство. При этом степень извлечения ТХПК достигает 93,3 % уже при $m/V = 3,0$ г/дм³ и $C_0 = 20$ мг/дм³ (табл. 2), что делает БАУ-А перспективным сорбентом для доочистки стоков с низким содержанием гербицидов, например, на предприятиях по розливу и упаковке агрохимикатов.

Следует отметить, что при увеличении C_0 степень извлечения снижается (от 93,3 % до 85,5 % при $m/V = 3,0$ г/дм³), что типично для адсорбции и связано с насыщением активных центров. Однако абсолютное количество извлеченного вещества (q_e) при этом возрастает почти в 17 раз (от 6 до 102 мг/г), что говорит о целесообразности применения БАУ-А при высоких нагрузках загрязнителя, например при возникновении аварийных ситуаций на предприятиях.

Таким образом, высокая адсорбционная способность БАУ-А по отношению к ТХПК обусловлена синергетическим действием: развитой микропористости (85 % поверхности), обеспечивающей высокую емкость; мезопористой «транспортной сетью» (2–50 нм), ускоряющей диффузию; поверхностным химизмом (наличием функциональных групп, pH_p^{zc}), способствующим специфическим взаимодействиям.

Полученные результаты расширяют представления о поведении хлорпиридиновых гербицидов в водных системах и подтверждают потенциал отечественных активированных углей для решения практических задач экологической безопасности в агрохимической отрасли.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что березовый активированный уголь БАУ-А обладает развитой мезопористой структурой (пик распределения пор 2,5 нм) и высокой удельной поверхностью (868 м²/г). Максимальная адсорбционная емкость БАУ-А по отношению к 4-амино-3,5,6-трихлорпиколиновой кислоте составляет 102 мг/г, а степень извлечения достигает 93,3 % при оптимальных условиях.
2. Доказано, что кинетика процесса удовлетворительно описывается моделью псевдвторого порядка, а механизм адсорбции является комбинированным и включает электростатические взаимодействия, водородное связывание и π - π -стэкинг.
3. Подтверждена перспективность использования отечественного сорбента БАУ-А для очистки сточных вод от устойчивых хлорпиридиновых гербицидов.

Список литературы

1. Foo K. Y. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems / K. Y. Foo, B. H. Hameed // Chemical Engineering Journal. – 2010. – Vol. 156. – P. 2–10. – DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.
2. Ahmed M. J. Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis / M. J. Ahmed, S. K. Theydan // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2014. – Vol. 45. – P. 219–226. – DOI: 10.1016/j.jtice.2013.05.014.
3. Bulkin S. A. Adsorption of 3,5,6-trichloro-4-aminopicric acid on Sibunit in an aqueous medium / S. A. Bulkin, M. D. Vedenyapina, L. R. Sharifullina, [et al.] // Solid Fuel Chemistry. – 2025. – Vol. 59, № 2. – P. 150–154. – DOI: 10.3103/S0361521924700551.
4. Derylo-Marczewska A. Adsorption of selected herbicides from aqueous solutions on activated carbon / A. Derylo-Marczewska, M. Blachnio, A. W. Marczewski [et al.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2010. – Vol. 101, № 2. – P. 785–794. DOI: 10.1007/s10973-010-0846-1.
5. Salman J. M. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon / J. M. Salman, B. H. Hameed // Desalination. – 2010. – Vol. 256, № 1–3. – P. 129–135. – DOI: 10.1016/j.desal.2010.02.002.
6. Patel H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review / H. Patel // Applied Water Science. – 2019. – Vol. 9, № 3. – P. 45. – DOI: 10.1007/s13201-019-0927-7.
7. Иванов Н. Н. Сорбция фенола из водных растворов химически активированными углеродными сорбентами / Н. Н. Иванов, И. Ю. Зыков, В. Э. Цветков [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – Т. 28, № 6. – С. 550–556. – DOI: 10.15372/KhUR2020262.
8. Горелкина А. К. Адсорбция хлор- и кислородсодержащих загрязняющих веществ из сточных вод активными углями / А. К. Горелкина, И. В. Тимошук, Н. С. Голубева [и др.] // Теоретическая и прикладная экология. – 2022. – № 4. – С. 28–37. – DOI: 10.25750/1995-4301-2022-4-028-037.
9. Ho Y. S. Pseudo-second order model for sorption processes / Y. S. Ho, G. McKay // Process Biochemistry. – 1999. – Vol. 34, № 5. – P. 451–465. – DOI: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
10. Thommes M. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark [et al.] // Pure and Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 87, № 9–10. – P. 1051–1069. – DOI: 10.1515/pac-2014-1117.
11. Björk J. Adsorption of aromatic and anti-aromatic systems on graphene through π – π stacking / J. Björk, F. Hanke, C.-A. Palma [et al.] // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2010. – Vol. 1, № 23. – P. 3407–3412. – DOI: 10.1021/jz101360k.
12. Hu X. Enhanced π – π stacks of aromatic ring-rich polymer adsorbent for the rapid adsorption of organic dyes / X. Hu, X. Sun, Y. Song [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2022. – Vol. 643. – 128782. – DOI: 10.1016/j.colsurfa.2022.128782.

KINETICS AND MECHANISM OF ADSORPTION OF 4-AMINO-3,5,6-TRICHLOROPICOLIC ACID ON MESOPOROUS BIRCH ACTIVATED CARBON

Sharifullina L. R., Bulkin S. A., Mikhailova S. M.

*Civil Defence Academy EMERCOM of Russia, Khimki, Russia
E-mail: L.sharifullina@agz.50.mchs.gov.ru*

This study investigates the adsorption of the persistent chlorinated herbicide picloram (4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid, TCPA) onto a domestic birch-derived activated carbon, BAU-A. The research aims to establish a correlation between the sorbent's

textural properties and its adsorption efficiency for this polar contaminant, while determining the key kinetic parameters and the dominant removal mechanism.

The BAU-A carbon was characterized using low-temperature nitrogen adsorption-desorption, FTIR spectroscopy, and potentiometric titration. The analysis revealed a developed mesoporous structure with a distinct pore size distribution peak at 2.5 nm (BJH method) and a high specific surface area of 868 m²/g. The pH at the point of zero charge (pH_{p^{zc}}) was 6.8. Batch adsorption experiments were conducted under static conditions (25°C) across a range of TCPA concentrations (20–200 mg/dm³) and sorbent doses.

The adsorption kinetics followed a characteristic two-stage pattern, well-described by the pseudo-second-order model ($R^2 = 0.969–0.997$), indicating a chemisorption-dominated process. The maximum equilibrium adsorption capacity reached 102 mg/g at an initial concentration of 200 mg/dm³. The removal efficiency of TCPA was as high as 93.3 % at $C_0 = 20$ mg/dm³ and a sorbent dose of 3.0 g/dm³.

The proposed adsorption mechanism involves synergistic effects: electrostatic attraction between the positively charged carbon surface ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{p}^{\text{zc}}}$) and the anionic form of TCPA, hydrogen bonding with surface functional groups, and π - π stacking interactions. The developed mesoporous network of BAU-A (2–50 nm) ensures rapid mass transfer. The results demonstrate that BAU-A, with its high capacity, efficiency, and domestic production, is a promising and cost-effective sorbent for the remediation of wastewater contaminated with chloropyridine herbicides like picloram.

Keywords: activated carbon, BAU-A, picloram, 4-amino-3,5,6-trichloropicolic acid, kinetics, adsorption, wastewater treatment, chloropyridine herbicides.

References

1. Foo K. Y., Hameed B. H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal*, **(156)**, 2 (2010).
2. Ahmed M. J., Theydan S. K., Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45** (3), 219 (2014).
3. Bulkin S. A., Vedenyapina M. D., Sharifullina L. R., Rakishev A. K., Streltsova E. D., Adsorption of 3,5,6-trichloro-4-aminopicric acid on Sibunit in an aqueous medium, *Solid Fuel Chemistry*, **59** (2), 150 (2025).
4. Derylo-Marczewska A., Blachnio M., Marczewski A. W., Swiatkowski A., Tarasiuk B., Adsorption of selected herbicides from aqueous solutions on activated carbon, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **101** (2), 785 (2010).
5. Salman J. M., Hameed B. H., Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon, *Desalination*, **256** (1-3), 129 (2010).
6. Patel H., Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review, *Applied Water Science*, **9** (3), 45 (2019).
7. Ivanov N. N., Zykov I. Yu., Tsvetkov V. E., Dudnikova Yu. N., Sorption of phenol from aqueous solutions by chemically activated carbon sorbents, *Chemistry for sustainable development*, **28** (6), 550 (2020). (in Russ.).
8. Gorelkina A. K., Timoshchuk I. V., Golubeva N. S., Belyaeva O. V., Gora N. V., Ivanova L. A., Adsorption of chlorine- and oxygen-containing pollutants from wastewater by activated carbons, *Theoretical and applied ecology*, **(4)**, 28 (2022). (in Russ.).
9. Ho Y. S., McKay G., Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, **34** (5), 451 (1999).

10. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, **87** (9-10), 1051 (2015).
11. Björk J., Hanke F., Palma C.-A., Samori P., Cecchini M., Persson M., Adsorption of aromatic and anti-aromatic systems on graphene through π - π stacking, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **1** (23), 3407 (2010).
12. Hu X., Sun X., Song Y., Fang Z., Wu S., Wang G., Enhanced π - π stacks of aromatic ring-rich polymer adsorbent for the rapid adsorption of organic dyes, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, (**643**), 128782 (2022).