

引文格式:秦蕾,王旭珍.微纳碳球基表面分子印迹吸附材料研究进展[J].太原理工大学学报,2022,53(3):345-359.

QIN Lei, WANG Xuzhen. Research progress of carbon micro/nanosphere-based surface molecularly imprinted adsorption materials[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2022, 53(3): 345-359.

微纳碳球基表面分子印迹吸附材料研究进展

秦 蕾¹, 王旭珍²

(1. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 太原 030024;

2. 大连理工大学 化工学院, 辽宁 大连 116023)

摘 要:微纳碳球基表面分子印迹吸附材料(SMIP@CS)用于液相环境体系中有有机化合物的吸附脱除与富集回收时,可以满足高效、深度、选择性、无损性和可回收性的分离要求,具有广阔的应用前景。对近十年来应用于生态环境领域的各个典型的 SMIP@CS 进行归纳总结,对 SMIP@CS 的一般制备方法与评价指标加以概述,并通过分析比较具有不同孔结构的微纳碳球作为基质材料时所获得的 SMIP@CS 吸附脱除各类小分子的吸附性能,探究和确证基质微纳碳球材料的结构性能对相应 SMIP@CS 制备及吸附行为的影响规律,推断印迹材料吸附机理,为接下来深入研究 SMIP@CS 的基质筛选、印迹方法、吸附效果优化提供一些可借鉴的理论和实践经验。

关键词:微纳碳球;表面分子印迹;选择性吸附;吸附机理

中图分类号:TB321 **文献标识码:**A

DOI:10.16355/j.cnki.issn1007-9432tyut.2022.03.001 **文章编号:**1007-9432(2022)03-0345-15

Research Progress of Carbon Micro/Nanosphere-based Surface Molecularly Imprinted Adsorption Materials

QIN Lei¹, WANG Xuzhen²

(1. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials of Ministry of Education,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. School of Chemical Engineering,

Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Carbon micro/nanosphere-based surface molecularly imprinted adsorption material (SMIP@CS) has shown broad application prospects in the field of organic compound adsorption removal and recovery from liquid-phase environmental systems since it can meet all the separation requirements of high efficiency, deep level, identified selectivity, non-destructiveness, and recyclability. In this review, typical SMIP@CS materials applied in eco-environment field in past decade are reviewed. The general preparation methods and evaluation indices of SMIP@CS are summarized. Furthermore, by exploring the relationship between the matrix materials' pore structures and adsorption properties of SMIP@CS towards organic compounds, the adsorption mechanism of SMIP@CS is deduced and confirmed. This work provides some theoretical support and practical experience for further research on imprinting matrix screening, imprinting method de-

收稿日期:2022-03-28

基金项目:山西省自然科学基金面上资助项目(20210302124046);国家自然科学基金资助项目(22179017);山西省重点研发计划(国际合作)资助项目(201903D421077);银川市科技局重点计划资助项目(2021ZD08);山西省高等学校科技创新资助项目(2020L0097,2019L0255)

第一作者:秦蕾(1988—),副教授,主要从事碳基功能吸附材料研究。(E-mail)qinlei@tyut.edu.cn

通信作者:王旭珍(1968—),教授,主要从事功能纳米材料的控制合成及其环境/能源应用基础研究。(E-mail)xzwang@dlut.edu.cn

signing, and adsorption performance improving.

Keywords: carbon micro/nanosphere; surface molecular imprinting; selective adsorption; adsorption mechanism

随着我国经济规模日益壮大与生态环境问题日益突出,人们对经济、社会、生态协同发展的认识越来越深入,对能源的低碳化利用、对资源的高值化回收和对环境的绿色化治理已经被提到了战略层次的高度。

伴随着化工、石油、农药、化肥等工业的迅猛发展,通过废水或者燃油燃烧进入环境的有机小分子污染物种类多达 10 万种,其中很大一部分都对环境或人体有害或有毒^[1]。从环境保护的角度来看,亟待将这些有机小分子污染物从液相环境体系(燃油和水体)中充分脱除。然而,从资源利用的角度来看,诸如噻吩类、呋喃类、酚类、喹啉类杂原子有机化合物,虽然它们在环境体系中是有害污染物,但这些有机化合物在新能源、精细化工和功能材料开发等领域却有着很高的经济价值,若能将其无损地脱除分离,就可以回收应用到药物、农药、合成橡胶、合成纤维、有机光电材料和太阳能电池等的制备生产过程中,将会在解决环境污染问题的同时取得更高的经济效益^[2]。

针对从液相环境体系中脱除并回收有机小分子的这一重大需求,微纳碳球基表面分子印迹吸附剂(SMIP@CS),作为一种能够完全满足高效、深度、选择性、无损性和可回收性要求的吸附剂,成为一种非常理想的适用材料^[3]。核壳结构的 SMIP@CS 可以通过表面分子印迹技术,将纳米级厚度的印迹聚合物层包覆在微纳碳球基质材料的表面构筑获得。SMIP@CS 的表面壳层为聚合物印迹层,由于印迹层上印迹位点的设计具有构效预定性和专一选择性,使印迹材料能够特异性地识别吸附复杂液相环境体系中的特定有机化合物^[4-5]。此外,通过将印迹位点局限在基质表面的印迹聚合物层上,使目标分子更易于同印迹位点接触,有助于提高印迹空穴的利用效率,加快目标分子的吸附和脱附速率^[6]。

SMIP@CS 的内核为粒径在几十纳米至数微米的微纳碳球,以微纳碳球作为基质材料具有以下 4 方面的优点:首先,微纳米碳材料通常具有低密度、高强度、耐酸碱性和原料价廉易得等诸多优点,其孔结构丰富、表面活性高、尺寸大小可调、易于修饰等特点,可以提高印迹效果、传质扩散效率和吸附表现;其次,相较于粒径小于 10 nm 的碳量子点^[7],微

纳碳球不易团聚,可以更好地担载印迹聚合物层,而相较于石墨烯^[8]和碳纳米管^[9]等碳材料,将形状规整的准零维球粒状微纳碳球用作基质材料,可以促进印迹层的均匀包覆,而使相应的印迹材料形貌结构均一稳定;再次,球粒状粉体的印迹材料相较于印迹薄膜和印迹块体等印迹材料^[10],在应用于液相时可以有效分散于液相中,使印迹表面同液相中的目标有机化合物分子充分接触,提高传质效率和吸附效率;最后,可以通过调控、优化基质微纳碳球材料的结构和性能,提高 SMIP@CS 的吸附能力和稳定性或者赋予印迹吸附材料磁性等特殊性能,使印迹吸附材料获得更加广阔的应用前景。

由此,本文对近十年来应用于生态环境领域的各个典型微纳碳球基表面印迹材料进行归纳总结,对 SMIP@CS 的一般制备方法与评价指标加以概述,并通过分析比较具有不同孔结构的微纳碳球作为基质材料时所获得的 SMIP@CS 吸附脱除各类小分子的吸附性能,探究和确证基质微纳碳球材料的结构性能对相应 SMIP@CS 制备及吸附行为的影响规律,推断印迹材料吸附机理,为接下来深入研究 SMIP@CS 的基质筛选、印迹方法、吸附效果优化提供一些可借鉴的理论和实践经验。

1 SMIP@CS 的制备方法及其评价指标

1.1 SMIP@CS 的制备方法

表面分子印迹技术诞生于 20 世纪 90 年代。目前为止,核壳结构的 SMIP@CS 普遍通过对基质微纳碳球表面进行改性修饰的方法来构建,利用牺牲载体法、化学接枝法和活性可控自由基聚合等手段可以实现富含印迹空穴的印迹聚合物层在微纳碳球表面的包覆^[11-12]。常规的 SMIP@CS 制备流程如图 1 所示。首先,需要对微纳碳球表面进行适当的活化处理,通常可以通过表面酸化增加表面含氧官能团含量,或者通过含有不饱和双键结构和甲氧基官能团的硅烷偶联剂修饰,促进后续有机功能单体同无机微纳碳球的连接;随后,将针对特定目标分子所选取的功能单体接枝在材料表面,同目标分子自组装形成复合物;再经交联剂交联聚合,将目标分子-功能单体自组装体排列固定在高分子体系中;最后将作为模板的目标分子除去,就会在聚合物中留

下许多印迹空穴,这些空穴在形状、大小、识别位点等方面都与目标分子相匹配,从而使所获得的 SMIP@CS 能够重新选择性识别吸附目标分子^[13-14]。

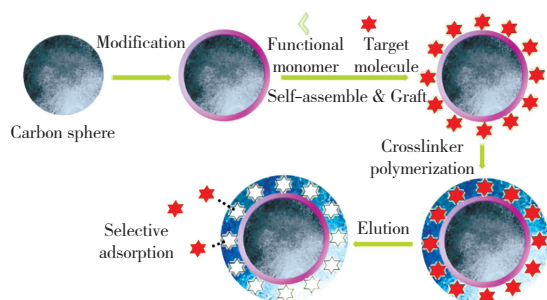


图1 SMIP@CS 的常规制备流程

Fig.1 Conventional processes for SMIP@CS preparation

SMIP@CS 对目标分子的选择性吸附通常需要借助非共价键作用,例如离子键、氢键、静电作用、金属螯合作用、电荷转移以及 van der Waals 作用等^[15]。虽然非共价键的键能较低,但多重非共价键以及多个作用位点的协同影响也会形成足够强度的相互作用,使 SMIP@CS 可以“百里挑一”甚至“万里挑一”地从复杂环境体系中特异性地识别并吸附特定的目标分子;其特异识别性使得印迹吸附剂能够高效专一地吸附脱除指定目标分子,在很低浓度的目标分子体系中仍能有效发挥作用;其非破坏性的吸附特点,使得有机小分子的分子结构不会被破坏。这样,这些有机小分子在从环境中被捕获后,可以直接被富集回收,进而得到较为纯净的高附加值有机小分子产品,变废为宝地用于后续精细化工合成和材料制备。

1.2 SMIP@CS 的评价指标

目前在对用于有机分子吸附的 SMIP@CS 进行吸附性能测试时,通常采用静态吸附试验方法,即将固定质量的吸附剂置于一定体积和初始浓度的溶液中进行测试,由此可以获得吸附剂在该体系中吸附量随吸附时间的变化,即得到吸附剂的吸附动力学曲线。根据静态吸附实验结果,可以获得的吸附剂主要性能评价指标包括:1) 饱和和吸附容量 Q_e , mg/g; 2) 平衡时间 t_e , min; 3) 印迹因子 f_{imp} ; 4) 相对选择因子 K' ^[16-17]。

具体地,饱和和吸附容量 Q_e (mg/g) 和平衡时间 t_e (min) 可以由吸附动力学曲线获得。当吸附量不再随时间的增加而增加时,即可认为吸附剂材料对溶液中目标分子的吸附已经达到了平衡,此时 SMIP@CS 吸附剂对目标分子的吸附量即为其饱和和吸附容量 Q_e , mg/g; 达到该吸附平衡所需要的时间,即为吸附平衡时间 t_e , min, 通常可以通过平衡

时间的长短来直观地看出吸附材料的吸附效率^[18]。此外,由于 Q_e 是在特定吸附条件(溶剂、初始浓度、温度)下所得到的吸附量值,不便于不同吸附剂吸附性能的横向比较,因此现多引入不受吸附条件影响的分配系数(PC , $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \mu\text{mol}^{-1}$)作为吸附剂吸附容量的评价指标之一^[19], PC 可根据公式(1)计算获得^[20-21]。

印迹因子(f_{imp})为相同吸附条件下, SMIP@CS 与相应非印迹材料(NIP)对目标分子的饱和和吸附量之比^[22-23],其数值可由公式(2)计算获得,其大小可以反映 SMIP@CS 由于印迹作用而拥有的吸附性能。这是由于 SMIP 的制备过程会将目标分子和功能单体进行预组装,在交联剂聚合的过程中将目标分子-单体的组装体整体包裹在其网络结构中。在之后的洗脱过程中,仅仅将模板分子洗除,这样就可以在材料表面留下同目标分子相匹配的印迹空穴。而在 NIP 的制备过程中,没有加入目标分子同功能单体预组装,交联剂聚合层中仅仅包裹了随机散布的功能单体,没有印迹空穴存在于 NIP 的表面。因而,通过比较 SMIP@CS 和 NIP 在相同条件下对目标分子的吸附量,可以有效反应印迹空穴对吸附过程起到的作用的大小。通常 $f_{imp} > 1.5$ 时即可认为印迹空穴的构建有效。

相对选择因子 K' 可以体现 SMIP@CS 优于 NIP 的对目标分子特有的选择识别吸附能力^[24]。将一定量的 SMIP@CS 和 NIP 分别置于目标分子与多种干扰分子以相同浓度共同存在的吸附溶液中进行吸附测试,考察 SMIP@CS 和 NIP 对多元混合溶液中各个吸附质的吸附情况,根据公式(3)–(5)可以计算得到 K' 值,通常认为 $K' > 1.5$ 则表明材料具有较好的选择吸附性能。

$$PC = Q_e / c_e \quad (1)$$

$$f_{imp} = Q_{e(\text{SMIP})} / Q_{e(\text{NIP})} \quad (2)$$

$$K_d = Q_e / (M c_e) \quad (3)$$

$$K = K_{d(\text{target})} / K_{d(\text{interferent})} \quad (4)$$

$$K' = K_{(\text{SMIP})} / K_{(\text{NIP})} \quad (5)$$

式中: c_e 为吸附质在溶液中的初始浓度, $\mu\text{mol/L}$; $Q_{e(\text{SMIP})}$ 和 $Q_{e(\text{NIP})}$ 分别为 SMIP@CS 和 NIP 对目标分子的饱和和吸附量, mg/g; K_d 为每个吸附质分子(目标分子或干扰分子)的分配系数; M 为吸附质分子的相对分子质量, mg/mmol; K 为吸附材料(SMIP@CS 或 NIP)对目标分子的吸附能力与对某种干扰分子的吸附能力之比。

进一步通过测试吸附剂在一系列梯度变化的初

始浓度溶液体系中的动力学曲线或饱和吸附量,则可以计算绘制出吸附剂的等温吸附曲线。通过测试一系列梯度变化的温度条件下吸附剂的等温吸附曲线,可以推断得到吸附过程中自由能变、焓变、熵变等信息。对相应动力学和热力学曲线做各自的拟合分析,可以发现同 SMIP@CS 的吸附行为相符合的经典吸附过程模型,进而推断和掌握 SMIP@CS 吸附剂的吸附行为机制。

对于 SMIP@CS 吸附动力学曲线拟合,准一级吸附动力学模型(公式(6))^[25-26]和准二级吸附动力学模型(公式(7))^[27-28]是最常用的两种拟合分析模型。一般来说,准一级模型假定吸附受物理扩散步骤控制,即在吸附过程中扩散、传质、目标分子运动等对吸附过程影响较大;而准二级吸附动力学模型假定吸附过程受化学键合作用控制,即吸附过程中印迹空穴对目标分子的相互作用较为显著^[29-30]。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (6)$$

$$t/Q_t = 1/(k_2 Q_e^2) + t/Q_e \quad (7)$$

式中: Q_e 和 Q_t (mg/g)分别是吸附平衡时和吸附一定时间 t (min)时吸附剂对目标分子的吸附量; k_1 (min^{-1})和 k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)分别为准一级和准二级吸附速率常数。

通过对吸附等温线的分析,可以得到吸附容量随溶液初始浓度变化的规律,拟合出吸附剂的最大吸附量,同时考察各个吸附模型对实际吸附过程的符合情况,推测出吸附类型。对于 SMIP@CS 吸附等温曲线,通常采用 Langmuir(公式(8))^[31-32]、Freundlich(公式(9))^[33]、Langmuir-Freundlich(公式(10))^[34-35]和 Dubinin-Radushkevich(公式(11), (12))^[36-37]等温吸附模型进行拟合分析。其中 Langmuir 等温吸附模型主要用于描述吸附质在吸附剂上单分子层吸附的过程,该模型假定吸附剂表面均匀,吸附质分子之间没有相互作用,吸附只发生在吸附剂的外表面,该模型的假设对实验条件的变化比较敏感。当印迹材料吸附行为同 Langmuir 模型吻合度较高时,往往表明印迹吸附材料表面印迹空穴分布较为均匀且对目标分子吸附作用较为显著。Freundlich 等温吸附模型作为一个不均匀表面的经验吸附等温式,尽管无法通过 Freundlich 等温吸附模型拟合出最大吸附量,但很多印迹吸附材料表面印迹层与深层孔结构同时会对目标分子产生吸附作用,并且吸附过程多是在低浓度条件下进行的,在这种情况下下的吸附行为往往能够由 Freundlich 等温吸附模型较好地描述。Langmuir-Freundlich

等温模型(L-F 模型)可以兼容 Langmuir 和 Freundlich 模型的特点,适用于对混合吸附过程的描述。而 Dubinin-Radushkevich 等温模型(D-R 模型)通常被用来考察多孔结构的吸附剂材料,孔吸附的作用越明显,该模型的拟合度就越高。

$$c_e/Q_e = c_e/Q_m + 1/(Q_m k_L) \quad (8)$$

$$\ln Q_e = \ln c_e/n + \ln k_F \quad (9)$$

$$Q_e = (Q_m - Q_e)(k_L c_e)^{1/n} \quad (10)$$

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \epsilon^2 \quad (11)$$

$$\epsilon = RT \ln(1 + 1/c_e) \quad (12)$$

式中: Q_e 为吸附质的饱和吸附量,mg/g; c_e (mmol/L)为吸附完成后溶液的平衡浓度; Q_m (mg/g)为根据 Langmuir 拟合结果得到的最大理论吸附容量; k_L 是 Langmuir 常数,与结合位点的亲和力有关, L/mmol; k_F 和 n 均为 Freundlich 常数; β 是平均吸附自由能相关系数, $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$; ϵ 为 Polanyi 势值; R 为理想气体常数($8.314 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); T 为绝对温度,K。

此外,可以通过计算不同温度下 SMIP@CS 对目标分子吸附的相关热力学参数 ΔG^θ 、 ΔH^θ 和 ΔS^θ (式(13),(14)),对 SMIP@CS 吸附热力学进行考察^[38-39]。通过 ΔG^θ 、 ΔH^θ 和 ΔS^θ 值的大小和正负,可以大致判断吸附过程的热力学情况。通常 ΔG^θ 为负值时,则认为该吸附过程是自发的。并且通常认为当 ΔG^θ 的绝对值介于 $0 \sim 20 \text{ kJ/mol}$ 时,吸附过程属于物理吸附;当 ΔG^θ 的绝对值介于 $80 \sim 400 \text{ kJ/mol}$ 时,吸附过程属于化学吸附,对于印迹吸附材料来说即表示印迹位点对目标分子的吸引作用非常强烈。

$$\Delta G^\theta = -RT \ln K_e \quad (13)$$

$$\ln K_e = \Delta S^\theta/R - \Delta H^\theta/(RT) \quad (14)$$

式中: K_e 为平衡常数, $\text{mg} \cdot \text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为绝对温度,K; R 为理想气体常数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。通过 $\ln K_e$ 与 $1/T$ 作图可计算得到 ΔH^θ 和 ΔS^θ 值。

2 用于液相体系中有有机污染物吸附脱除的各类 SMIP@CS

2.1 基于不同孔结构微纳碳球的 SMIP@CS

鉴于 SMIP@CS 对液相体系中有有机化合物表现出优异的选择性吸附脱除能力,众多研究者以各类不同孔结构的微纳碳球为基质,获得了一系列 SMIP@CS 分别用于燃油中噻吩、二苯并噻吩(DBT)和废水中苯酚、喹啉、全氟辛酸磺酸等有机化合物分子的吸附脱除。

具体地,对于以无孔碳纳米球(NCNS)为基质的印迹材料,郭明聪等^[40]采用气相沉积法制备得到粒径均一、形貌规整的NCNS,平均粒径为350 nm. 对该NCNS表面用体积比为3:1的 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 进行活化处理,以甲基丙烯酸(MAA)作为功能单体,二甲基丙烯酸乙二醇酯(EGDMA)作为交联剂,采用原位聚合法得到以DBT作为模板分子的SMIP@NCNS,对DBT的吸附平衡时间为5 h,饱和吸附量为109.5 mg/g. 但原位聚合法得到的SMIP印迹包覆层较厚,使吸附平衡时间较长,且吸附剂难以再生利用. LIU et al^[41]采用相同处理方法得到NCNS,并通过光引发的方式逐步接枝功能

单体MAA,经EGDMA交联后获得表面印迹层厚度约20 nm的印迹聚合物SMIP@NCNS,如图2(a)所示. 将该SMIP@NCNS用于DBT的吸附时,吸附平衡时间缩短至3 h,对DBT的饱和吸附量为88.8 mg/g(图2(c)). 另外,LIU et al^[42]还制备得到了同时以DBT和苯并噻吩(BT)两种噻吩类有机硫化物作为模板分子的双模板分子表面印迹聚合物D-SMIP@NCNS(图2(b)). 该D-SMIP@NCNS可同时表现出对DBT和BT两种分子优良的选择识别性能,约需1.5 h即可达到吸附平衡,对DBT和BT的饱和吸附量分别为67.2和57.2 mg/g(图2(d)).

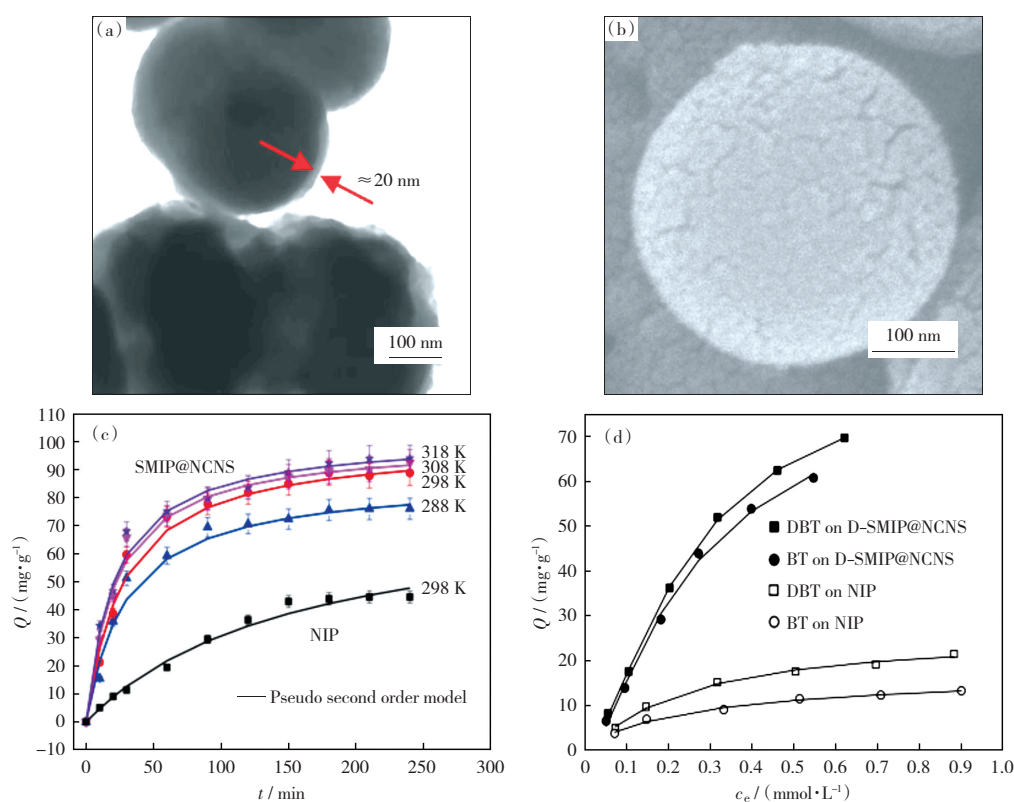


图2 SMIP@NCNS的(a)TEM像及(c)吸附情况^[41]; D-SMIP@NCNS的(b)SEM像及(d)吸附情况^[42]

Fig. 2 (a) TEM image and (c) adsorption performance of SMIP@NCNS^[41]; (b) SEM image and (d) adsorption performance of D-SMIP@NCNS^[42]

为了进一步提高SMIP的吸附性能,许多研究者利用条件温和的水热法制备多孔碳纳米球(PCNS)用作表面印迹的基质材料. 一方面,此类PCNS不需经过酸氧化步骤就具有丰富的含氧官能团,另一方面由于PCNS在制备过程中经过高温退火处理使部分有机物质挥发而具有丰富的微孔结构. 同样在燃油脱硫领域,HUA et al^[43]以 β -环糊精为碳源制备具有均匀纳米球状形态(尺寸介于40~60 nm)的PCNS(图3(a)). 并以噻吩为模板分子,马来酸(MA)为功能单体,EGDMA为交联剂制

备相应的印迹吸附材料SMIP@PCNS(图3(d)). 得益于基质PCNS的高比表面积(518 m²/g),相应SMIP@PCNS吸附剂的比表面积(578 m²/g)和吸附性能(在120 min内达59.42 mg/g)都表现优异. 该SMIP@PCNS在3-甲基噻吩、苯和环戊烷这三种干扰分子存在的混合溶液中,仍能选择性吸附噻吩目标分子. 该SMIP@PCNS也具有较好的稳定性和再生能力,经过8次重复使用,吸附量仅降低7.6%. 其吸附行为较为符合准一级动力学模型和Langmuir等温模型,表明印迹空穴均匀地分散在吸

附剂表层,物理作用在吸附过程中占主导地位。为了去除更稳定的含硫化合物 DBT, QIN et al^[44] 以葡萄糖为碳源制备 PCNS 作为基质(图 3(b)), 在 MAA 单体接枝, DBT 组装, EGDMA 交联和 DBT 洗脱后, 获得相应印迹材料 SMIP@PCNS, 粒径约为 400 nm(图 3(e)), 比表面积达 725.3 m²/g. 用于 DBT 吸附时, 于 2.5 h 达到吸附平衡, 饱和吸附量

为 118.03 mg/g. 相较于干扰分子 BT、联苯和茚的 K' 值分别为 2.83、2.14 和 2.18, 具有明显的选择性吸附能力。其吸附动力学曲线可用准一级模型来描述, 而等温曲线与 Langmuir、Freundlich 和 D-R 模型拟合度都较高, 表明该吸附过程受到孔吸附和印迹层吸附的共同影响。

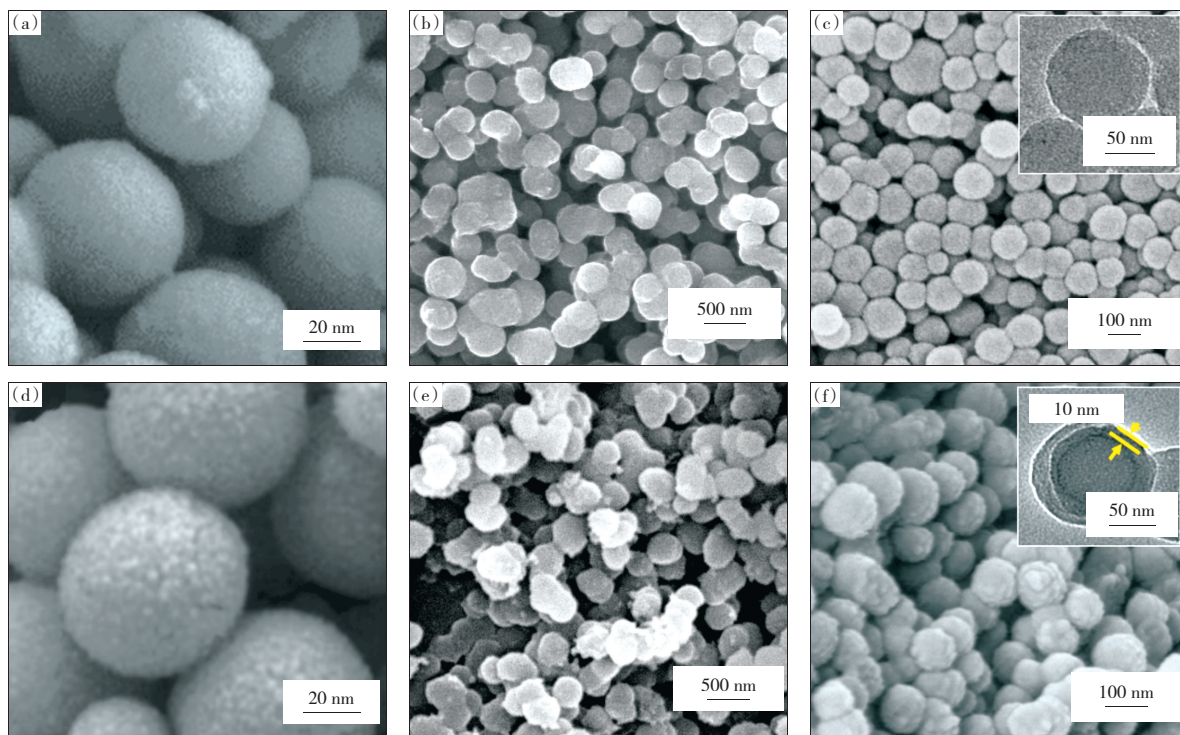


图 3 (a,b,c) 基质 PCNS 及其相应的分别用于噻吩, DBT 和苯酚吸附的 (d,e,f) SMIP@PCNS^[43-45]

Fig. 3 (a,b,c) PCNS support and (d,e,f) corresponding SMIP@PCNS for thiophene, DBT, and phenol adsorption^[43-45]

在水相中吸附和去除苯酚的应用中, QU et al^[45] 使用此类 PCNS 作为基质材料(图 3(c)), 以 4-乙烯基吡啶(4-VP)作为功能单体与苯酚相互作用, 所得球状 SMIP@PCNS 颗粒的平均尺寸为 132 nm, 表面包覆有一层 10 nm 厚的印迹聚合物层(图 3(f)), 印迹后的孔径集中于 2~3 nm. 该 SMIP@PCNS 的吸附容量达 215.49 mg/g, 对苯酚表现出一定的选择吸附作用, 相较于对苯二酚、对硝基苯酚和对叔丁基苯酚的相对选择因子 K' 分别为 8.38、7.96 和 6.67. 该 SMIP@PCNS 具有良好的再生性能, 经过 8 次再生循环后, 吸附容量仅下降 13%. 该 SMIP@PCNS 的吸附行为更符合准二级动力学模型和 L-F 等温模型, 表明印迹位点的作用控制了整个吸附过程。为了使印迹吸附剂在水中更分散, 并进一步提高苯酚吸附能力, ZHANG et al^[46] 同时使用了丙烯酰胺(AM)和亲水性的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)两种功能单体来制备 SMIP@

PCNS. 所得印迹吸附材料为 100 nm 左右的均一球粒吸附剂, 印迹层厚度为 10 nm. 尽管材料对苯酚的饱和吸附量仅为 47.59 mg/g, 但随着亲水单体 AMPS 的引入, 印迹吸附剂表面亲水性获得了明显改善, 并将平衡时间缩短到 180 min. 该吸附材料在重复使用 5 次后, 吸附量仍保持在原有吸附水平的 80% 以上。吸附剂的吸附动力学曲线同准二级动力学模型拟合结果较优, 吸附等温曲线同 Langmuir 和 Freundlich 模型均相吻合, 表明吸附剂表层和内部孔结构均对苯酚起到吸附作用, 其中以表面印迹位点吸附作用更为突出。

进一步地, QIN et al^[47] 以有序介孔碳纳米球(OMCNS)为载体, 以 DBT 为模板, 通过一系列 MAA 改性和 EGDMA 聚合, 获得了相应的 SMIP@OMCNS, 用于燃油中 DBT 的深度脱除。由于 OMCNS 基质具有有序的介孔结构和高比表面积, 其相应印迹材料 SMIP@OMCNS 也具有球粒状形

貌,粒径约为 130 nm(图 4(a),(b)),比表面积为 327.61 m²/g。该 SMIP@OMCNS 对 DBT 的吸附量增加到 218.29 mg/g(图 4(c)),且相较于 BT、联苯和芴的 K' 值分别达到 2.19、2.29 和 2.37,表现出对 DBT 的优异识别选择吸附作用(图 4(d))。吸附材料的吸附容量在 6 次吸附-解吸循环后仅下降

12.53%,具有良好的稳定性。其吸附动力学模型同准一级动力学模型拟合度较高,表明了物理相互作用和扩散过程的重要作用。同时,其等温吸附曲线同 Langmuir 和 Freundlich 模型相符合,且表现出吸热和自发吸附的特点,表明吸附剂表面印迹层和内部多孔结构均对 DBT 起到吸附作用。

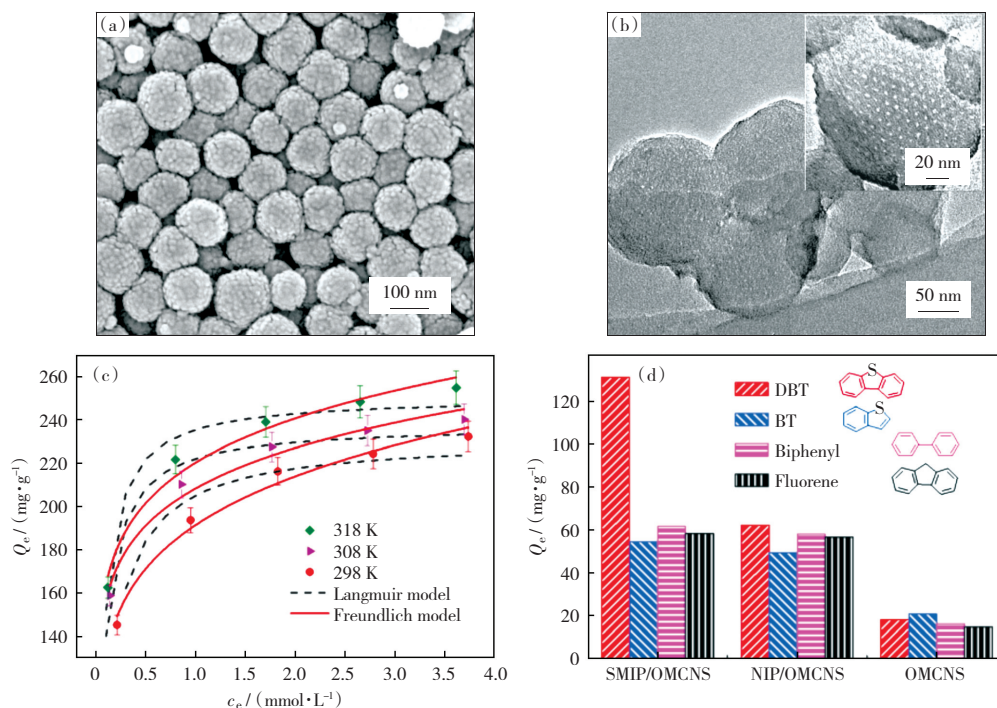


图 4 SMIP@OMCNS 的(a)SEM 像, (b)TEM 像, (c)吸附动力学曲线和(d)选择性吸附情况^[47]

Fig. 4 (a) SEM image, (b) TEM image, (c) kinetic curves, and (d) selective adsorption performance of SMIP@OMCNS^[47]

另外, GUO et al^[48] 以大尺寸微米级碳球(CMS)为载体,采用甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)和 2-(三氟甲基)丙烯酸(TFMA)两种功能单体,以 N,N'-亚甲基二丙烯酰胺(MBA)为交联剂,全氟辛烷磺酸(PFOS)为模板分子,制备了 SMIP@CMS 印迹吸附材料(图 5(a)),用于废水中的全氟辛烷磺酸(PFOS)吸附。获得的 SMIP@CMS 印迹层厚度约 30 nm。在酸性溶液中,60 min 内可达到对 PFOS 的最大吸附量 75.99 mg/g(图 5(b))。与全氟辛酸相比,最大 K' 值达到 9.35。在经过 4 次再生后,SMIP@CMS 可保持 89.3% 的原始吸附容量。此外,吸附过程可以用准二级模型和 Langmuir 模型很好地描述,表明吸附过程表现出化学吸附的特点。

2.2 响应型功能化 SMIP@CS

微纳米球粒状的粉体 SMIP@CS 在应用时能够充分分散于溶剂体系中,一方面促进吸附过程的进行,但另一方面,当吸附过程结束后,吸附剂同液相分离的困难就会凸显出来,使得吸附剂和目标吸

附质分子难以被分离再生和回收再利用。为改善 SMIP@CS 的固液分离效率,具有特定响应性的 SMIP@CS 应运而生。由于印迹材料上印迹位点对目标分子的识别性吸附是通过多重分子间相互作用来实现的,因此温度和酸碱度不是非常适用于作为印迹材料响应开关,因为过高或过低的温度,或者强酸强碱的环境都不利于目标化合物分子在 SMIP 表面的传质和识别过程^[49-50]。因此,不改变溶液体系环境的非介入式响应型 SMIP@CS 更加受到研究者的青睐^[51]。

采用磁性微纳碳球(MCS)作为基质材料制备相应表面印迹吸附材料 SMIP@MCS 已被证实是一种简便有效的改善印迹材料固液分离效果的有效手段^[52]。LIU et al^[53] 采用负载磁性颗粒的磁性碳纳米球(MCNS)为载体,以 DBT 为模板,MAA 为单体,EGDMA 为交联剂,得到了平均粒径为 126 nm 的 SMIP@MCNS,用于燃油中 DBT 的吸附去除。该 SMIP@MCNS 比表面积为 253 m²/g,在 60 min 内可达到吸附平衡,饱和吸附量为 32.00 mg/g,

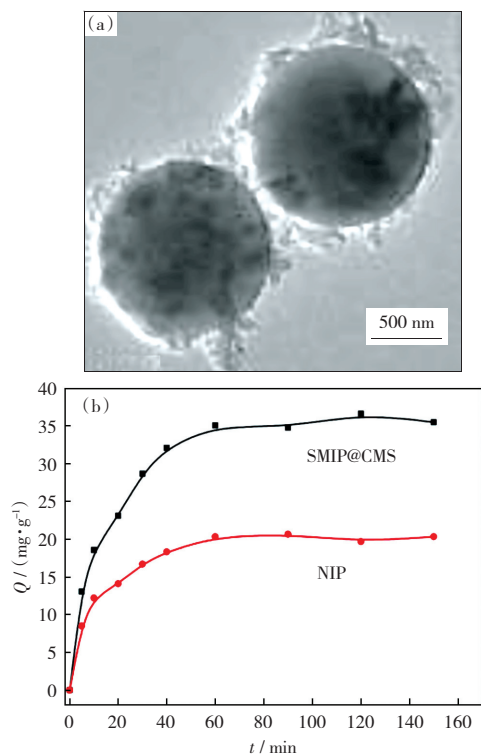


图 5 SMIP@CMS 的(a)TEM 像和(b)吸附动力学^[48]

Fig. 5 (a) TEM image and (b) kinetic adsorption performance of SMIP@CMS^[48]

其相较于 BT 的 K' 值为 1.7, 对 DBT 表现出明显的选择性。其吸附过程更符合准二级动力学模型和 Freundlich 模型, 这意味着速率限制步骤是 DBT 与印迹空穴之间的相互识别吸附作用。类似地, CUI et al^[54] 也采用了负载磁性颗粒的 MCNS 为载体, 并以 AM 为功能单体, EGDMA 为交联剂制备 SMIP@MCNS, 其平均粒径约为 300 nm (图 6(a)), 印迹层厚度为 9 nm, 比表面积为 $86.74 \text{ m}^2/\text{g}$ 。在用于水相中的喹啉吸附时, 在 100 min 时达到吸附平衡, 饱和吸附量为 76.63 mg/g 。SMIP@MCNS 对喹啉具有良好的选择性, 对苯酚和吡啶的相对选择因子 (K') 分别为 3.58 和 3.32。吸附动力学和热力学分析表明 SMIP@MCNS 对喹啉的吸附是放热的、自发的过程, 印迹位点的强烈作用使吸附过程表现出近似化学吸附的特点。此外, SMIP@MCNS 的磁性使其在吸附后可通过外加磁场分离回收, 保证了在多次吸附-解吸循环中优异的再生性能 (图 6(b))。

具有磁性的微纳碳球基质也可以通过碳球内包 Fe_3O_4 来实现。LI et al^[55] 采用溶剂热法制备了内包 Fe_3O_4 的磁性碳纳米球 MCNS- Fe_3O_4 (图 7(a)), 并将其用作基质材料, 以 N-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM) 为温度敏感单体, N, N'-亚甲基双丙烯酰胺

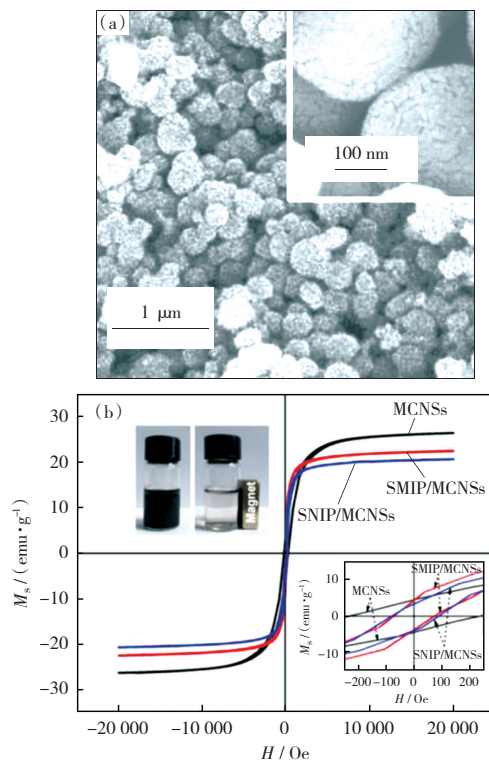


图 6 SMIP@MCNS 的(a)SEM 像和(b)磁分离特性^[54]

Fig. 6 (a) SEM image and (b) magnetic property of SMIP@MCNS^[54]

(MBA) 为交联剂, 获得了温度和磁性双响应的 SMIP@MCNS- Fe_3O_4 印迹吸附剂, 并将其用于五氟尿嘧啶 (5-FU) 的选择性吸附和控制释放。SMIP@MCNS- Fe_3O_4 的平均粒径约为 150 nm, 其中 Fe_3O_4 簇内核在 50~70 nm 之间, 碳层厚度约为 30 nm, 印迹聚合物层厚度约为 20 nm (图 7(b))。将该 SMIP@MCNS- Fe_3O_4 用于 5-FU 吸附时, 在 200 min 可达吸附平衡, 饱和吸附量为 96.53 mg/g , 吸附动力学数据表明更符合准二级动力学模型, 吸附热力学模型则同 Freundlich 和 Langmuir 等温模型都较为吻合, 表明吸附剂表层和内部孔结构均对 5-FU 起到吸附作用。YANG et al^[56] 合成并使用蛋黄核壳结构的磁性介孔碳 (YSMCNS) 作为基质 (图 7(c)), 进一步以邻苯二甲酸二异辛酯 (DINP) 为模板分子, MAA 为功能单体, EGDMA 为交联剂, 对 YSMCNS 进行逐步改性, 获得可用于邻苯二甲酸酯吸附去除的 SMIP@YSMCNS (图 7(d)), 其平均孔径和比表面积分别为 9.9 nm 和 $430.25 \text{ m}^2/\text{g}$, 对目标分子的吸附容量最高可达 569.2 mg/g , 且平衡时间仅为 20 min (图 7(f)), 这些优异的性能得益于基质 YSMCNS 独特的结构和良好的分散性。其磁响应性使得 SMIP@YSMCNS 材料易于从液相中分离再生, 大大提高了材料的分离效率。

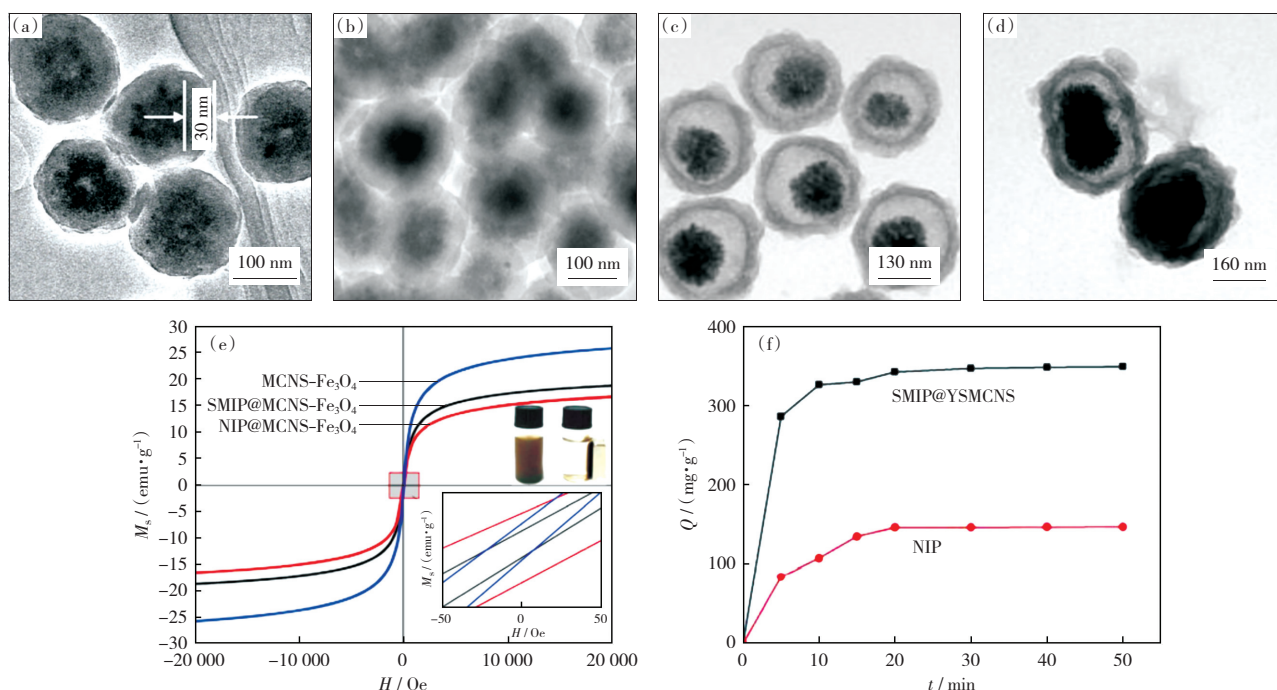


图7 (a) MCNS-Fe₃O₄ 和(b) SMIP@MCNS-Fe₃O₄ 的 TEM 像以及(e) SMIP@MCNS-Fe₃O₄ 的磁分离特性^[55]; (c) YSMCNS 和(d) SMIP@YSMCNS 的 TEM 像以及(f) SMIP@YSMCNS 的吸附动力学情况^[56]

Fig. 7 TEM images of (a) MCNS-Fe₃O₄ and (b) SMIP@MCNS-Fe₃O₄, (e) magnetic property of SMIP@MCNS-Fe₃O₄^[55]; TEM images of (c) YSMCNS and (d) SMIP@YSMCNS, (f) kinetic adsorption performance of SMIP@YSMCNS^[56]

除磁响应调控方式,光响应调控也是一种非介入式的材料性能调控手段。QIN et al^[57] 以中空碳球(HC)为基质,采用液相聚合等修饰手段,使 HC 表面逐步功能化,获得表面浸润性受光响应切换的印迹材料 SMIP@HC. 该 SMIP@HC 一方面以苯酚作为模板分子,以 4-VP 作为功能单体,通过印迹空穴的构建使其对目标分子苯酚具有专一识别吸附性;另一方面通过光致亲水的 TiO₂ 和疏水交联剂三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(TRIM)的共载,实现 SMIP@HC 表面亲/疏水性能的可逆切换。经

0.5 h 紫外光照射,SMIP@HC 吸附剂表面可转变为亲水性,有良好的分散性和传质效率,在 1 h 内吸附容量达 106.2 mg/g. 随着吸附过程在黑暗中进行,吸附剂的表面会逐渐向疏水性转变,使得吸附完成后,吸附剂同水相相斥,可以快速地自团聚和沉淀,使吸附剂具有良好的固液分离效率和再生性,98%的吸附苯酚可在室温下通过后续清洗回收,同时再生吸附剂在 5 个吸附-脱附循环后吸附容量仍保持稳定(图 8)。

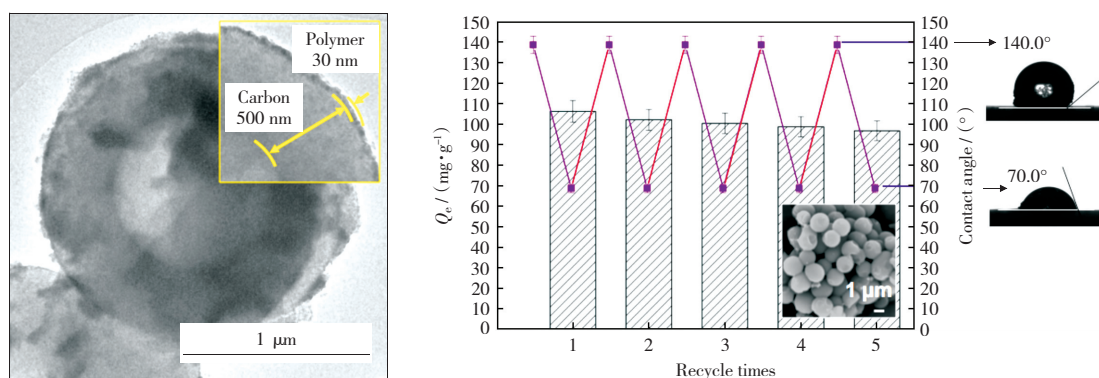


图8 紫外光响应浸润性可切换的 SMIP@HC 吸附材料 TEM 像及其吸附再生性能^[57]

Fig. 8 TEM image and adsorption regeneration properties of SMIP@HC with UV-responsive switchable wettability^[57]

3 SMIP@CS 的构效规律与吸附机理

3.1 微纳碳球孔结构与 SMIP@CS 吸附性能的构效规律

将上述各种 SMIP@CS 的基质材料、目标分子、所用单体和交联剂、印迹前后比表面积以及各项吸附情况汇总于表 1. 各个文献所针对的目标分子、

溶剂、pH 值、初始浓度、吸附温度等都不尽相同,而这些条件的差异对所表现出的吸附容量、平衡时间和选择性等都有一定的影响。因此,本部分对印迹材料结构与性能的比较并不是绝对的,只是定性地找出大致规律,并推断影响这些吸附表现的潜在因素。

表 1 SMIP@CS 的结构、组成与吸附表现

Table 1 Composition, structure, and adsorption performance of reported SMIP@CS

序号	基质碳球	目标分子	单体	交联剂	$S_{\text{基质}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{SMIP}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$PC/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \mu\text{mol}^{-1})$	f_{imp}	t_e/min	K'_{max}	动力学模型	等温模型	$\Delta G^\theta/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	吸热/放热	Ref.
1	NCNS	DBT	MAA	EGDMA	—	—	109.50	0.02	1.50	300	—	—	—	—	—	[40]
2	NCNS	DBT	MAA	EGDMA	—	—	88.80	0.40	2.11	180	3.04	2	L-F	-10.85	吸热	[41]
3	NCNS	DBT/BT	MAA	EGDMA	—	—	67.19/57.16	0.15/0.15	3.29/4.64	90	7.40	2	L-F	—	—	[42]
4	PCNS	噻吩	MA	EGDMA	518.0	578.0	59.42	0.01	3.93	120	4.73	1	L	-3.09	吸热	[43]
5	PCNS	DBT	MAA	EGDMA	607.5	725.3	118.10	0.74	1.81	150	1.70	1	F,D-R	-16.28	吸热	[44]
6	PCNS	苯酚	4-VP	EGDMA	402.7	215.5	85.72	1.13	1.64	300	8.38	2	L-F	—	—	[45]
7	PCNS	苯酚	AMPS-AM	EGDMA	—	—	96.59	1.47	1.67	180	1.70	2	L,F	—	—	[46]
8	OMCNS	DBT	MAA	EGDMA	488.0	327.6	197.62	0.43	2.30	90	3.80	1	L,F	-13.26	吸热	[47]
9	CMS	PFOS	TFMA & 4-VP	MBA	—	—	35.05	0.42	1.73	120	9.35	2	L	—	—	[48]
10	MCNS	DBT	MAA	EGDMA	172.0	253.0	32.00	0.01	1.67	60	1.70	2	F	—	—	[53]
11	MCNS	喹啉	AM	EGDMA	104.6	86.7	76.63	0.85	1.46	100	3.58	2	L-F	-31.98	放热	[54]
12	MCNS-Fe ₃ O ₄	5-FU	NIPAM	MBA	—	—	96.53	0.02	1.50	200	2.88	2	L,F	—	—	[55]
13	YSMCNS	DINP	MAA	EGDMA	—	430.3	569.50	0.15	3.80	20	—	—	—	—	—	[56]
14	HC	苯酚	4-VP	TRIM	514.4	12.9	106.23	0.57	2.10	50	5.38	1	L	-14.68	吸热	[57]

注: Q_e 和 ΔG^θ 值是在 298 K 条件下计算得到的; K'_{max} 是文中最大的相对选择因子值;动力学栏中的 1 和 2 分别代表同准一级和准二级动力学模型更符合;热力学模型栏中 L、F、L-F 和 D-R 分别代表同 Langmuir、Freundlich、Langmuir-Freundlich 和 Dubinin-Radushkevich 模型更符合。

对比印迹前后基质材料与相应印迹吸附材料的比表面积 $S_{\text{SMIP}}(\text{m}^2/\text{g})$ 变化情况可以看到,以 EGDMA 为交联剂时,在适宜的印迹聚合反应条件下,基质微纳碳球的比表面积和相应 SMIP@HC 的比表面积基本上呈正相关。且当印迹层较薄时,SMIP 的比表面积同基质的比表面积相关性更为明显。如基质比表面积最大的 5 号 PCNS,其比表面积为 $607.5 \text{ m}^2/\text{g}$,其相应的印迹产物 SMIP@PCNS 比表面积也是印迹材料中最高的,为 $725.3 \text{ m}^2/\text{g}$,而以疏水交联剂 TRIM 为交联剂时,由于聚合物层较为致密,使印迹材料的比表面积急剧降低至 $12.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

对各个印迹吸附材料的吸附量,特别是 PC 值进行比较,可以看出,以微孔 PCNS 为基质的印迹吸附材料,相较于其他各类微纳碳球基印迹材料,对目标分子表现出更高的吸附容量。PCNS 丰富的微孔结构对吸附起到了一定的促进作用。再比较各个印迹吸附材料的吸附平衡时间,可见 t_e 值的分布较

宽,从 20 min 到数百分钟不等。但结合各个材料的印迹因子 f_{imp} 值可以发现, f_{imp} 值较大的印迹材料通常平衡时间都比较短,例如平衡时间最短的 13 号印迹材料 SMIP@YSMCNS, t_e 值仅为 20 min,其 f_{imp} 值高达 3.8;而平衡时间最长的 1 号和 6 号印迹材料,需要 300 min 才可达到吸附平衡,二者的 f_{imp} 值都仅在 1.5 左右。这是由于 SMIP 表面印迹空穴在其吸附过程中扮演着最为重要的角色,越高的 f_{imp} 值表明印迹空穴对目标分子的吸引强度就越大,因而可以促进吸附的进行,缩短平衡时间,提高吸附效率。由于 f_{imp} 值的大小取决于印迹层是否被均匀地、适度地包裹,以及功能单体是否能够充分有效地发挥作用,因而通过印迹空穴的精确设计和印迹层的优化调控,可以促进 f_{imp} 值的提高和 t_e 值的缩短。

由于各个 SMIP@CS 制备时所用单体种类、用量,进行选择吸附测试时吸附溶液的浓度、温度,溶液中的其它干扰分子种类等各个因素都会影响印

迹吸附材料相对选择因子的大小,因此表1中的相对选择因子值并没有表现出很强的规律性。一般来说,单体同模板分子作用强、材料的印迹因子值较高、表面印迹层厚度适宜、孔吸附作用较弱时更能体现出印迹空穴对模板分子的选择识别作用。文献中所有 SMIP@CS 的 K' 均大于 1.5,表明通过单体的选取和印迹过程参数的优化,可以在吸附材料表面有效构建出针对特定目标有机化合物分子的印迹空穴。这些空穴内部有可以同目标分子进行相互作用的、来自于功能单体的结合位点。同时,这些空穴的尺寸和形状也同目标分子相匹配,能够筛选出目标分子进行结合吸附。再次证实分子印迹技术的确是一种制备选择性吸附剂的有效方法。

3.2 SMIP@CS 对目标分子的选择性吸附机理

从各个 SMIP@CS 吸附动力学曲线来看,其变化趋势都是一致的。在吸附的初期阶段,由于存在大量未被占据的印迹空穴,吸附量随时间迅速增加。这之后,随着时间进一步延长,由于印迹空穴逐渐被占据,目标分子需要克服更高的传质阻力才能够同剩余印迹空穴中的识别位点相结合,吸附速率因此逐渐减小而达到吸附平衡。而通过对吸附动力学和等温曲线拟合分析结果进行比较可见,不同 SMIP@CS 吸附行为表现不尽相同,其吸附动力学特征有可能相符于准一级模型,也可能符合于准二级模型,而等温拟合结果也多呈现出兼具 Langmuir 和 Freundlich 两种等温模型特点的形式。

上述结果表明 SMIP@CS 对目标分子的吸附过程是一个较为复杂的、受多方面因素共同作用影响的固-液相间吸附过程^[58]。吸附体系中的各组分,包括吸附剂(SMIP@CS)、吸附质(目标分子)与吸附溶剂(水或油)这三者间都存在相互作用,由于液体混合物是几乎不可压缩的凝聚相,目标分子在 SMIP@CS 表面上吸附的同时就要置换掉 SMIP@CS 表面上的相当量的溶剂组分,使之进入液相主体溶液中^[59]。因此,固-液相吸附时各组分的竞争不可避免,实际上即是目标分子-溶剂、目标分子-SMIP@CS 吸附剂、溶剂-SMIP@CS 吸附剂三者相互作用的结果。该吸附过程主要包括 4 个步骤:1) 目标分子脱离溶剂分子;2) 目标分子扩散到 SMIP 表面;3) 目标分子调整姿势嵌入印迹空穴或进入孔洞结构中;4) 目标分子与印迹空穴中的识别位点相互作用而被吸附。

当进行吸附数据的拟合分析时,涉及的是整个四阶段吸附过程。而前 3 个阶段是物理过程,只有

第 4 阶段的过程是偏化学性的。这两方面作用此消彼长,使得吸附热力学特征会出现差异。在实现 SMIP@CS 吸附剂对目标分子吸附的过程中,孔吸附作用和印迹空穴的吸附作用都会起到一定作用(图 9)。一般地,孔吸附作用较突出时,会使拟合结果偏向于物理吸附,其动力学和热力学拟合结果通常会更加符合准一级模型和 Freundlich 模型。相反地,如果是印迹空穴的吸附作用更为明显时,由于印迹空穴中大量单体可以按照目标分子的结构特点排布,空穴的形状又可以促进这些单体作用位点同目标分子的接触,再加上 SMIP@CS 表面众多的印迹空穴的共同作用,使得 SMIP@CS 对目标分子的吸引变得非常显著,而使得吸附行为表现出化学吸附的特点,动力学和热力学拟合通常会分别更加符合准二级动力学模型和 Langmuir 模型。另外,也正是由于印迹空穴的这部分吸附作用,使得印迹材料拥有了对目标分子的特殊吸附选择性。因此,印迹空穴的吸附效果越显著时,吸附剂的印迹因子和选择性更高。而孔吸附作用和印迹空穴的吸附这两方面因素,都会对吸附剂整体的饱和吸附量产生影响。

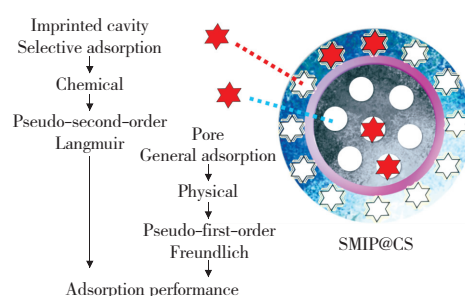


图 9 SMIP@CS 吸附机理示意图

Fig. 9 Schematic diagram of SMIP@CS adsorption mechanism

从是否成键的角度来看,SMIP@CS 对目标分子的吸附本质上还是物理性的,因为该吸附过程没有涉及到化学键的生成与破坏,没有电子的转移与原子的重排等,印迹空穴对目标分子只是通过范德华力、氢键、 π - π 作用等分子间弱相互作用力进行吸附。虽然非共价键的键能较共价键的键能低,但通过将模板分子先同功能单体预组装,再用交联剂将组装体包裹,最后洗脱模板分子,得到功能单体按需分布的具有特定形状的印迹空穴,空穴中的识别位点同模板分子之间存在离子键、氢键、静电作用以及范德华力等非共价作用,多重非共价键以及多个作用位点的协同影响也会形成足够强度的相互作用,使 SMIP@CS 对模板分子产生了近似于化学吸附才有的识别和选择吸附作用^[60-61]。这一作用机制类

似于一些超分子相互作用体系,而使 SMIP@CS 吸附剂对目标分子能够进行选择识别性吸附。

根据文献中给出的实验数据,SMIP@CS 对目标有机化合物分子的吸附过程都是自发过程。这是由于目标分子被吸附固定在吸附剂表面后直至达到吸附平衡,是一个热力学上趋于平衡的过程,会使吸附体系的总体自由能变得更低。由表 1 可以看出,绝大多数的吸附过程的标准自由能变 ΔG^θ 绝对值基本上都介于 0~20 kJ/mol 的范围内,同时吸附过程大都是吸热的自发过程,这也间接证明了整个吸附过程以物理吸附作用占主导。在对吸附过程进行热力学分析时,需将吸附质分子从溶剂中转移到吸附剂上并被印迹空穴吸附的整个过程考虑在内,在该过程中,溶剂的影响、扩散传质以及模板分子同印迹空穴相匹配时的运动等物理作用也在很大程度上掌控着吸附过程。随着温度的升高,这些分子运动都会被加快,从而促进吸附的进行,使吸附过程呈现出吸热的特性。而个别呈现放热特性的 SMIP@CS,如第 11 号 SMIP@MCNS,其吸附 ΔG^θ 值为 -31.98 kJ/mol,由于模板和功能单体的作用更为强烈,可以抵消上述物理过程的影响,使吸附过程整体呈现出受印迹空穴影响强烈的化学性吸附特征。

4 结论与展望

SMIP@CS 作为具有特异性识别吸附功能的吸附剂可以完美地实现对液相环境中有机化合物的高效、深度、非破坏、选择性吸附脱除,进而能够建立起一种环境与经济相互促进、相护协调的良性关系,有助于实现能源和资源的绿色低碳可持续利用。本文对近十年来各个典型 SMIP@CS 在环境有机污染物吸附脱除方面的研究工作进行了归纳总结。全面系统地分析比较各类微纳碳球基质材料的特点,及其所对应的 SMIP@CS 脱除各类小分子的吸附性能。通过这些比较和分析,获得了基质微纳碳球结构性能对相应 SMIP@CS 制备及吸附行为的影响规律,推断出印迹材料吸附过程的机制,并为接下来 SMIP@CS 的研发提供一些借鉴。主要结论包括:

1) 基质微纳碳球结构对 SMIP@CS 吸附性能的影响。对于基质微纳碳球的选用,由于微纳碳球具有规整的形状和大的可用比表面积,可以促进印迹层的均匀包覆,从而促进目标分子嵌入印迹空穴的过程,因而球粒状的微纳碳球非常适于用作表面印迹的基质材料,通过选用孔结构丰富、比表面积较大的微纳碳球,可以将孔吸附作用部分遗传给相应

印迹材料而提高 SMIP@CS 整体的吸附容量。

2) SMIP@CS 表面印迹空穴对其吸附性能的影响。对于整个吸附过程中第 4 阶段,即目标分子和印迹空穴中作用位点的相互作用阶段,影响因素毋庸置疑的是单体选用和接枝情况。一方面,通过理论模拟或者实验优选同目标分子有适度结合能力的功能单体,对改善单体与目标分子的作用强度、提高吸附效果、缩短平衡时间尤为重要。另一方面,对基质表面的预处理和修饰,以及调控交联剂聚合的紧实程度,都可以使单体在空穴中有更为理想的排布,进而对目标分子有更强的吸引作用和更高的选择性。

3) 吸附条件对 SMIP@CS 吸附性能的影响。整个吸附过程的前三阶段,多为扩散、传质、分子运动等物理过程。这些过程会受到吸附条件等影响。溶液的 pH 值、吸附温度、溶剂组分等都会对固-液界面吸附产生一定影响。对于 SMIP@CS 的吸附过程,温度是影响该过程的主要因素之一。可以根据吸附过程的吸热放热特征来调控使用温度,从而加快目标分子从溶剂分子中脱离并扩散到 SMIP@CS 表面,促进 SMIP@CS 对目标分子的吸附并缩短平衡时间。

4) SMIP@CS 的吸附机理。SMIP@CS 的吸附,本质上是固体吸附剂在液相中的物理吸附过程。吸附容量主要来自于孔吸附和印迹空穴吸附两方面作用。而特异识别的选择吸附能力仅来自于印迹空穴的吸附作用。通过分子印迹技术,将交联聚合物网络结构上同一性的拓扑结构空隙塑造为特异性的几何结构印迹空穴,多种作用力、多重位点协同作用,从而实现 SMIP@CS 近乎化学作用行为的吸附强度和对目标分子的选择性。

可见,在今后的研究工作中,还需要针对孔吸附作用和印迹空穴作用两方面共同改进来提升 SMIP@CS 的吸附效果。另外,对于 SMIP@CS 在吸附领域的研究,有一些非常有趣的方向在本文的资料收集中让人觉得非常具有启发性。例如不借助印迹层而直接在碳球表面印迹的工作^[62],有望简化印迹材料的制备流程,提高材料的生产效率;一些基于微纳碳球同宏观二维薄膜和三维块体气凝胶复合印迹的工作^[63-64],有望获得实用性更强的微纳碳球基高维印迹材料;一些具有多重响应性的印迹功能材料^[65-66],有望促进多功能型、智能型 SMIP@CS 的设计。这些研究工作都非常值得借鉴学习,这样博采众长,进一步丰富 SMIP@CS 的结构设计和制备

理论,优化其制备工艺和使用性能,将有助于 SMIP @CS 今后的研发和应用。

参考文献:

- [1] ZHI D, LIN Y H, JIANG L, et al. Remediation of persistent organic pollutants in aqueous systems by electrochemical activation of persulfates; a review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 260: 110125.
- [2] AZIZI A, BOTTARO C S. A critical review of molecularly imprinted polymers for the analysis of organic pollutants in environmental water samples[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1614: 460603.
- [3] CHEN L X, WANG X Y, LU W H, et al. Molecular imprinting: perspectives and applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45: 2137.
- [4] WUL G, SARHAN A. The use of polymers with enzyme-analogous structures for the resolution of racemates[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1972, 11: 341-343.
- [5] POMA A, GUERREIRO A, WHITCOMBE M, et al. Solid-phase synthesis of molecularly imprinted polymer nanoparticles with a reusable template—"plastic antibodies"[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23: 2821-2827.
- [6] BELUOMINI M A, DA SILVA J L, DE SÁ A C, et al. Electrochemical sensors based on molecularly imprinted polymer on nanostructured carbon materials; a review[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 840: 343-366.
- [7] YANG X X, SUN J D, CUI F C, et al. An eco-friendly sensor based on CQD@MIPs for detection of N-acylated homoserine lactones and its 3D printing applications[J]. *Talanta*, 2020, 219: 121343.
- [8] DUAN F F, CHEN C Q, WANG G Z, et al. Efficient adsorptive removal of dibenzothiophene by graphene oxide-based surface molecularly imprinted polymer[J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 1469-1475.
- [9] ZHAO Z H, FAN J M, WANG C, et al. Preparation and properties of phenol imprinted polymers based on silica modified multi-walled carbon nanotubes[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2017, 17: 1504-1509.
- [10] KAUSAR A. Advances in polymer-anchored carbon nanotube foam; a review[J]. *Polymer-plastics Technology and Materials*, 2019, 58: 1956-1978.
- [11] 杨永珍. 碳微球表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [12] PANDEY H, KHARE P, SINGH S, et al. Carbon nanomaterials integrated molecularly imprinted polymers for biological sample analysis; a critical review[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 239: 121966.
- [13] CORMACK P A G, MOSBACH K. Molecular imprinting: recent developments and the road ahead[J]. *Reactive & Functional Polymers*, 1999, 41(1): 115-124.
- [14] BALOGUN H A, SULAIMAN R, MARZOUK S S, et al. 3D printing and surface imprinting technologies for water treatment; a review[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2019, 31: 100786.
- [15] 韩霜. 分子印迹技术及其研究进展[D]. 大庆: 东北石油大学, 2014.
- [16] MAYES A G, WHITCOMBE M J. Synthetic strategies for the generation of molecularly imprinted organic polymers[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2005, 57(12): 1742-1778.
- [17] QIN L, LIU W F, LIU X G, et al. A review of nano-carbon based molecularly imprinted polymer adsorbents and their adsorption mechanism[J]. *New Carbon Materials*, 2020, 35(5): 459-485.
- [18] YANG W M, ZHOU W, XU W Z, et al. Synthesis and characterization of a surface molecular imprinted polymer as a new adsorbent for the removal of dibenzothiophene[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, 36(6): 1713-1720.
- [19] HUANG Y M, LEE X Q, GRATIERI M, et al. Modified biochar for phosphate adsorption in environmentally relevant conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122375.
- [20] VIKRANT K, KIM K H. Nanomaterials for the adsorptive treatment of Hg(II) ions from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358: 264-282.
- [21] KIM S, PARK Y H, LEE J B, et al. Phosphorus adsorption behavior of industrial waste biomass-based adsorbent, esterified polyethylenimine-coated polysulfone-Escherichia coli biomass composite fibers in aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 400: 123217.
- [22] NANTASENAMAT C, ISARANKURA-NA-AYUDHYA C, NAENNA T, et al. Quantitative structure-imprinting factor relationship of molecularly imprinted polymers[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2007, 22(12): 3309-3317.
- [23] YARMAN A, SCHELLER F W. Coupling biocatalysis with molecular imprinting in a biomimetic sensor[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(44): 11521-11525.
- [24] SIEMANN M, ANDERSSON L I, MOSBACH K. Selective recognition of the herbicide atrazine by noncovalent molecularly imprinted polymers[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1996, 44(1): 141-145.
- [25] CORBETT, JOHN F. Pseudo first-order kinetics[J]. *Journal of Chemical Education*, 1972, 49(10): 663-670.
- [26] WONG Y C, SZETO Y S, CHEUNG W H, et al. Pseudo-first-order kinetic studies of the sorption of acid dyes onto chitosan

- [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(3): 1633-1645.
- [27] WU F C, TSENG R L, HUANG S C, et al. Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: a mini-review[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 151(1/3): 1-9.
- [28] HO Y S, OFOMAJA A E. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 129(1/3): 137-142.
- [29] HO Y S. Review of second-order models for adsorption systems[J]. ChemInform, 2006, 37(3): 681-689.
- [30] LIU Y. New insights into pseudo-second-order kinetic equation for adsorption[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2008, 320(1/3): 275-278.
- [31] NGAH W S W, ENDUD C S, MAYANAR R. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads[J]. Reactive & Functional Polymers, 2002, 50(2): 181-190.
- [32] BODDU V M, ABBURI K, TALBOTT J L, et al. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent[J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(19): 4449-4456.
- [33] BRADLEY H. Adsorption isotherms[J]. Nature, 1927, 120(3011): 82-82.
- [34] HO Y S. Selection of optimum sorption isotherm[J]. Carbon, 2004, 42(10): 2115-2116.
- [35] MALEK A, FAROOQ S. Kinetics of hydrocarbon adsorption on activated carbon and silica gel[J]. Aiche Journal, 1997, 43(3): 761-776.
- [36] MITTAL A, MITTAL J, MALVIYA A, et al. Decoloration treatment of a hazardous triarylmethane dye, light green SF (yellowish) by waste material adsorbents[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2010, 342(2): 518-527.
- [37] TAN X, WANG X, FANG M, et al. Sorption and desorption of Th (IV) on nanoparticles of anatase studied by batch and spectroscopy methods[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 296(1/3): 109-116.
- [38] DOGAN M, ALKAN M, TÜRKYILMAZ A, et al. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 109(1/3): 141-148.
- [39] HELEN K M, REGUPATHI I, PILLAI M G, et al. Modelling, analysis and optimization of adsorption parameters for H_3PO_4 activated rubber wood sawdust using response surface methodology (RSM)[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2009, 70(1): 35-45.
- [40] 郭明聪. 碳微球表面二苯并噻吩分子印迹聚合材料的制备及性能[D]. 太原: 太原理工大学, 2010.
- [41] LIU W F, QIN L, YANG Y Z, et al. Synthesis and characterization of dibenzothiophene imprinted polymers on the surface of iniferter-modified carbon microspheres[J]. Materials Chemistry and Physics, 2014, 148: 605-613.
- [42] LIU W F, LIU X G, YANG Y Z, et al. Selective removal of benzothiophene and dibenzothiophene from gasoline using double-template molecularly imprinted polymers on the surface of carbon microspheres[J]. Fuel, 2014, 117: 184-190.
- [43] HUA S J, HU Y Q, ZHAO L, et al. Selective removal of thiophene using surface molecularly imprinted polymers based on β -cyclodextrin porous carbon nanospheres and polycarboxylic acid functional monomers[J]. Energy Fuels, 2019, 33: 12637-12646.
- [44] QIN L, JIA X R, YANG Y Z, et al. Porous carbon microspheres: an excellent support to prepare surface molecularly imprinted polymers for selective removal of dibenzothiophene in fuel oil[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55: 1710-1719.
- [45] QU Y, QIN L, LIU X G, et al. Reasonable design and sifting of microporous carbon nanosphere-based surface molecularly imprinted polymer for selective removal of phenol from wastewater[J]. Chemosphere, 2020, 251: 126376.
- [46] ZHANG Y, QIN L, CUI Y, et al. A hydrophilic surface molecularly imprinted polymer on a spherical porous carbon support for selective phenol removal from coking wastewater[J]. New Carbon Materials, 2020, 35(3): 220-231.
- [47] QIN L, SHI W P, LIU W F, et al. Surface molecularly imprinted polymers grafted on ordered mesoporous carbon nanospheres for fuel desulfurization[J]. RSC Advances, 2016, 6: 12504-12513.
- [48] GUO H Q, LIU Y, MA W T, et al. Surface molecular imprinting on carbon microspheres for fast and selective adsorption of perfluorooctane sulfonate[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 348: 29-38.
- [49] GUO J F, CHEN H, WEI X. Thermally sensitive molecularly imprinted polymers on mesoporous silica nanospheres: preparation, characterization, and properties as novel adsorbents for dichlorophen[J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2019, 64(9): 4005-4012.
- [50] ZHOU J J, WANG Y F, MA Y, et al. Surface molecularly imprinted thermo-sensitive polymers based on light-weight hollow magnetic microspheres for specific recognition of BSA[J]. Applied Surface Science, 2019, 486: 265-273.
- [51] LIU J T, WANG S F, HUANG T F, et al. Smart covalent organic networks (CONs) with "on-off-on" light-switchable pores for molecular separation[J]. Science Advances, 2020, 6: eabb3188.
- [52] SAAVEDRA L N M, BAETA B E L, PEREIRA M C, et al. Thermodynamic study of a magnetic molecular imprinted poly-

- mer for removal of nitrogenous pollutant from gasoline[J]. *Fuel*, 2017, 210: 380-389.
- [53] LIU W F, QIN L, AN Z L, et al. Selective adsorption and separation of dibenzothiophene by molecularly imprinted polymer on the surface of porous magnetic carbon nanospheres[J]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2019, 27(1): 14-22.
- [54] CUI Y, KANG W W, QIN L, et al. Magnetic surface molecularly imprinted polymer for selective adsorption of quinoline from coking wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125480.
- [55] LI L F, CHEN L, ZHANG H, et al. Temperature and magnetism bi-responsive molecularly imprinted polymers: Preparation, adsorption mechanism and properties as drug delivery system for sustained release of 5-fluorouracil[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2016, 61: 158-168.
- [56] YANG R, LIU Y X, YAN X Y, et al. An effective method for the synthesis of yolk-shell magnetic mesoporous carbon-surface molecularly imprinted microspheres[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 9807-9815.
- [57] QIN L, LIU W F, ZHOU S, et al. Photo-switchable imprinted adsorbent towards a selective phenol recovery from wastewater[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 129549.
- [58] KATZ A, DAVIS M E. Investigations into the mechanisms of molecular recognition with imprinted polymers[J]. *Macromolecules*, 1999, 32(12): 4113-4121.
- [59] HILL T L. Thermodynamic transition from adsorption to solution[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1949, 17(5): 507.
- [60] O'MAHONY J, MOLINELLI A, NOLAN K, et al. Anatomy of a successful imprint: analysing the recognition mechanisms of a molecularly imprinted polymer for quercetin[J]. *Biosens Bioelectron.* 2006, 21(7): 1383-1392.
- [61] FARRINGTON K, REGAN F. Investigation of the nature of MIP recognition: The development and characterisation of a MIP for Ibuprofen[J]. *Biosensors & Bioelectronics*, 2007, 22(6): 1138-1146.
- [62] YU H, CHEN Y F, GUO H Q, et al. Preparation of molecularly imprinted carbon microspheres by one-pot hydrothermal method and their adsorption properties to perfluorooctane sulfonate[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(11): 1776-1784.
- [63] QU Y, QIN L, LIU X G, et al. Porous carbon nanosphere-based imprinted composite membrane for selective and effective separation of dibenzothiophene[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 265: 118530.
- [64] ZHANG J C, QIN L, YANG Y Z, et al. Porous carbon nanospheres aerogel based molecularly imprinted polymer for efficient phenol adsorption and removal from wastewater[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 119029.
- [65] WANG R Y, WU P, CUI Y R, et al. Selective recognition and enrichment of sterigmatocystin in wheat by thermo-responsive imprinted polymer based on magnetic halloysite nanotubes[J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1619: 460952.
- [66] ANSARI S, MASOUM S. Ultrasound-assisted dispersive solid-phase microextraction of capecitabine by multi-stimuli responsive molecularly imprinted polymer modified with chitosan nanoparticles followed by HPLC analysis[J]. *Microchimica Acta*, 2020, 187: 366.

(编辑:杨 鹏)