

印迹介孔材料的制备及其相关应用研究

鲁秀国, 段建菊*, 杨凌焱, 黄林长

(华东交通大学土木建筑学院, 江西南昌 330013)

摘要:结合国内外研究成果, 综述了印迹介孔材料的制备方法, 简要说明了该材料对重金属离子的识别吸附机理, 着重介绍了印迹介孔材料在重金属吸附、富集分离及其他领域内的应用, 并对其未来的前景发展进行了展望。

关键词:印迹; 吸附机理; 介孔材料; 重金属; 应用

中图分类号: O635

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0042-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.010

Preparation of imprinted mesoporous materials and its related application research

LU Xiu-guo, DUAN Jian-ju*, YANG Ling-yan, HUANG Lin-zhang

(School of Civil Engineering and Architecture, East China Jiao Tong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: Combined with the research results at home and abroad, the preparation methods of imprinted mesoporous materials are summarized. The mechanism of recognition and adsorption of heavy metal ions is briefly illustrated. The applications of imprinted mesoporous materials in the adsorption of heavy metal ions, enrichment separation and other fields, are highlighted. Moreover, the prospect of imprinted mesoporous materials in the future is also proposed.

Key words: imprinting; adsorption mechanism; mesoporous materials; heavy metal; application

国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)依据不同尺寸孔隙中分子方式的不同,将多孔材料分为3类:大孔材料,孔径 $\omega > 50$ nm;介孔材料(也称为中孔材料),孔径 $2 \text{ nm} < \omega < 50$ nm;微孔材料,孔径 $\omega < 2 \text{ nm}$ ^[1]。介孔材料中的孔隙联通外界环境,其孔隙的数量通常较大,其值可以达到 $10^{19}/\text{g}$,比表面积在 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上,甚至有些介孔材料的比表面积可以达到 $1\ 200 \text{ m}^2/\text{g}$,故其表面效应十分显著,孔道尺寸的大小可以通过表面效应得以体现,当介孔材料的孔径尺寸相对较小时,便会产生一系列不同于体相的特征^[2]。介孔材料具有一系列的特点:表面结构易于化学改性、比表面积大、排列规则有序的孔道结构、稳定性好、孔径分布范围极窄等。关于去除废水中的污染物,特别是重金属离子,传统的处理方法缺乏对重金属离子的选择性能。为了克服这一缺点,研究学者们不断地探索,研发出了离子印迹材料(ion imprinted polymer, IIP)。离子印迹技术是由分子印迹技术(模板技术)通过衍生而来的,是分子印迹技术中的一项重要分支,通常是以离子为模板,制备出对目标离子具有特异性识别吸附和选择性功能材料的技术^[3-5]。离子印迹介孔材料是一种以介孔材料为单体,选择合适的表面修饰剂或改性剂对单

体材料进行离子印迹而制备成的一种新型的功能化介孔材料。其被广泛应用于药物分析、重金属吸附、富集分离等方面。本文中着重介绍了有关合成印迹介孔材料的方法,阐述了其制备方法的特征点,简要说明了重金属离子在印迹介孔材料结构上以何种方式被吸附,即识别吸附机理,论述了其在各个领域内的广泛应用,以期对介孔材料发展成具有多项功能化材料的研究提供参考依据。

1 印迹介孔材料的制备方法

据有关研究报告,印迹介孔材料的制备方法较多,通常情况下,在材料制备过程中研究者会采取一些手段对材料的有机官能团(巯基、氨基等)进行修饰和离子印迹,以期得到功能化更强的介孔材料^[6]。

1.1 溶胶-凝胶法

目前,合成介孔材料的制备方法中使用最多的一种方法是溶胶-凝胶法,通常会结合分子印迹技术,且制备过程中会选择使用不同的致孔剂,模板为新形成的超分子结构,有机物与无机物的界面之间会形成一种引导作用,再经过溶胶-凝胶化,自组装成介孔材料,该材料孔道规则有序,孔径分布范围

收稿日期:2016-06-25;修回日期:2016-12-29

基金项目:国家自然科学基金项目(51168013);国家科技支撑计划项目(2014BAC04B03)

作者简介:鲁秀国(1964-),男,博士,教授,主要从事水污染控制的研究,149862562@qq.com;段建菊(1989-),女,硕士生,研究方向为水污染控制技术,通讯联系人,0791-87046078,1075087425@qq.com。

较窄。

溶胶-凝胶法制备印迹介孔材料具有的特征包括反应条件温和、易于控制、易于获得均相系统、生物相容性较好等。Chi等^[7]选择辅助材料聚乙烯吡咯烷酮,利用溶胶-凝胶法制备了介孔钛酸锌棒,在制备过程中,主要是通过前体物质与聚乙烯吡咯烷酮之间的协同自组装作用来控制纳米结构物的生长,获得较好的一维结构和中孔,且棒状形态的规律性对协同组装温度较敏感;将介孔钛酸锌棒对有机染料进行光降解,结果证明了其具有良好的光催化活性,可重复利用,为环境整治提供了广泛的机会。唐志民等^[8]采用溶胶-凝胶法制备了罗红霉素分子印迹硅胶材料,其中模板分子为罗红霉素,甲基丙烯酸为功能单体,并选用了一些表面改性剂和交联剂等;利用静态和动态吸附实验来研究罗红霉素分子印迹硅胶材料的吸附性能,结果显示罗红霉素具有良好的选择性吸附性能。

1.2 挥发诱导自组合法

挥发诱导自组合法是通过合理选用各种性质不相同的表面活性剂,结合制备方法溶胶-凝胶法,合成多种具有立方、六方和层状等有序结构的介孔材料^[9]。利用挥发诱导自组合法来制备介孔材料,该方法对环境温度较为敏感,结合了连续自组合法和表面活性剂模板法的优点,克服了传统生物模拟方法的不足,具有快速、简便和高效的优点。Wu等^[10]以TPED为功能单体,Hg和表面活性剂胶束CTAB作模板,TEOS为交联剂,利用挥发诱导自组合法制备了双印迹的新型分层的有机-无机杂化介孔吸附材料。该双印迹材料吸附动力学较快,可重复利用,并成功地应用于处理实际废水中,效果较好。俞义轩等^[11]在弱酸性条件下,利用溶剂挥发诱导自组合法并结合离子印迹技术合成了一种二氧化硅薄膜;在制备过程中,通过控制反应过程中易于溶剂挥发的环境条件,在一定粒径范围内调节介孔结构的孔径,结果显示,当溶剂的挥发速率较快时,对生成较大孔径的介孔结构有利;该介孔薄膜的孔径均一性较好,其孔道结构呈现出蠕虫状;外观上介孔薄膜均匀、透明,可以自支撑,且具有一定的韧性。

1.3 微波辅助合成法

在制备印迹介孔材料的过程中可以采用微波辅助的方式,通过微波辐射能够对加热对象进行选择,只通过对水相进行加热就能够有效地提高反应速率。采用微波辅助的特点有升温速度快、合成周期短、内外加热均匀、高效节能等。罗小林等^[12]以十

六烷基三甲基溴化铵为介孔模板剂,以碱液处理的ZSM-5分子筛反应液为硅铝源,利用离子印迹技术,以微波辅助的方式合成了ZSM-5/MCM-41复合分子筛,该复合分子筛具有微-介孔结构,孔体积、比表面积比ZSM-5分子筛提高了约3倍。赵国峥等^[13]采用了微波加热辅助技术,结合离子印迹技术,模板剂为F127共聚物,硅源为 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,在酸性条件下快速合成了SBA-16介孔分子筛。该材料的外观为球形外貌,具有较高的结晶度和发达的多孔结构。

1.4 共聚法

共聚法是一种将2种或多种前驱体在有结构导向剂存在下进行聚合而生成介孔材料的方法。Li等^[14]选择以 Cu^{2+} 为模板,印迹分子采用蔗糖、聚乙二醇,通过共价接枝共聚法合成一种新型的多孔吸附材料。张萌等^[15]采用共聚法和后期接枝法合成了三氨基改性自助装有序多孔二氧化硅,同时结合离子印迹技术修饰该材料,得到对 Cu^{2+} 具有较好吸附能力的介孔材料,结果显示,共聚法能够促进氨基在有序多孔二氧化硅孔隙中的定向排列,其吸附作用不是范德华力作用的简单物理吸附过程。张铁明等^[16]以十六烷基三甲基溴化铵为结构导向剂,以桥联硅氧烷1,1'-双二茂铁(BTEF)和正硅酸乙酯为前驱体,采用共聚法制备了一种具有周期性的介孔有机硅烷材料,再选择适合的修饰剂和分散剂,嫁接合成一种杂化介孔材料(Fc-MCM-41)。

1.5 其他方法

有关印迹介孔材料的制备,越来越多的制备方法或手段在不断地被引进或利用,如限进技术^[17]、温敏型材料技术^[18]、超声^[19]等方法都可以用来制备离子印迹介孔材料。许多研究者还制备了一些新型的赋有磁性的印迹介孔材料。王皓卿等^[20]以 Ni^{2+} 为模板,黄腐酸为功能单体, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 为磁核,成功制备了新型离子印迹磁球;当溶液中同时存在 Ni^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cr^{3+} 时,该磁球对 Ni^{2+} 表现出较高的选择识别能力。

2 印迹介孔材料对重金属的识别吸附机理

离子印迹技术印迹介孔材料较多的是应用于材料的吸附实验,其吸附机理类似于常规的介孔材料,主要表现为络合作用、离子交换、静电吸引等。Jin等^[21]采用EDTA-SBA-15吸附废水中的 Pb^{2+} ,对材料吸附前后进行了XPS表征,测试结果分析得出,其吸附过程是一个多重因素共同作用的结果,包括

离子交换和表面配位反应。Billinge 等^[22]运用拉曼光谱系统探索了巯基功能化介孔材料对 Hg^{2+} 的吸附机理,同时采用原子对分布函数分析,并结合 X 射线数据,结果发现其表现的是络合作用。

3 印迹介孔材料的应用

随着离子印迹技术的发展,印迹介孔材料作为一种新型的功能化高分子材料,对模板离子具有迅速选择和辨别能力,并逐渐被运用到各个领域,且在各个领域中所表现出的作用也不相同。

3.1 择形吸附与分离

印迹介孔材料的比表面积及孔容较高,识别选择性较强,孔径可以灵活调节,可以择形吸附和选择性分离不同的分子结构以及不同的体积分子。Buhani 等^[23]采用表面印迹法制备了 $\text{Cd}(\text{II})$ 印迹巯基功能化硅基介孔吸附材料,在同一富含 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 的溶液中,该材料只对 Cd^{2+} 具有较高的选择吸附性,且吸附容量较大,而对 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 选择性较差。Sadeghi^[24]合成了一种新型的 $\text{Pb}(\text{II})$ 离子印迹磁性介孔材料,可以用该材料来测定牛奶组分中含有的低浓度铅离子,同时可以分离检测草和牛奶中 $\text{Pb}(\text{II})$ 的含量。印迹介孔材料的特殊性质有利于其吸附与分离有害废气,在生活污水和工业污水领域应用较普遍,高效处理,且成本较低。

3.2 电化学传感器领域

分子印迹介孔材料在电化学传感器中的应用,具有高灵敏度、高选择性、较易于自动化等,使得该材料不仅有分子印迹技术的优点,还兼备电化学检测技术的优点。Bai 等^[25]以丙烯酰胺为功能单体,石墨烯修饰的玻碳电极为载体电极,利用原位聚合法制备了一种青蒿素分子印迹电化学传感器,且该传感器的峰电流与青蒿素浓度在一定范围内具有线性关系。Behnia 等^[26]在玻碳电极表面原位聚合物 $\text{Zn}(\text{II})$ 离子印迹聚合物,制备了一种用于测定锌的电化学传感器,该传感器对 $\text{Zn}(\text{II})$ 的检测范围为 $5 \times 10^{-10} \sim 1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$,检测限值为 0.5 nmol/L 。该方法操作简便,响应时间短,选择性好等,因此应用比较广泛。

3.3 固相萃取领域

固相萃取操作简单、价格便宜、易于与检测仪器联用,印迹介孔材料在固相萃取方面的应用主要是用作固相萃取剂,即填料。孙红等^[27]针对分析水样中的痕量微囊藻毒素,采用磁性介孔纳米粒子

($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{mSiO}_2 @ \text{Cu}^{2+}$) 来进行固相萃取,结果发现,该材料的回收率达到 78%,且具有良好的萃取性能。申书昌等^[28]采用甲基丙烯酸、二乙烯苯等为原材料,以过氧化苯甲酰为引发剂,制备了一种聚合物微球,该材料具有弱阳离子交换性能,且能够亲脂,可用作固相萃取填料。以氰草津、西玛津等 4 种除草剂为目标化合物,通过固相萃取来考察各种因素对萃取回收率的影响。

3.4 药物分析领域

近年来,许多研究者利用表面活性剂作为结构导向剂,合成新型有序的印迹介孔材料,同时可以掺杂一些稀土金属元素,使介孔材料多元、功能化,应用于药物分析领域。赵大洲^[29]在硝酸催化作用下制备了球状介孔生物玻璃,其中掺杂了稀土 Eu^{3+} ,同时研究了该材料对布洛芬模型药物分子的装载和释放能力。结果发现,该材料具有可观的载药量和良好的药物缓释性能。Gurler 等^[30]采用多西环素印迹聚吡咯(MIP)形成一种石墨电极,该电极应用于电化学反应,测定样品中的药物直流。结果发现,MIP 电极具有较高的选择性和灵敏度,可以作为传感器,容易准确测定药物样品。

4 结论与展望

印迹介孔材料吸附速率快、吸附容量高、识别性强和专一的吸附性质使得其在应用过程备受人们关注,且印迹介孔材料在重金属污染领域具有独特的优势和潜力,其易解析再生,能够重复利用,从而简化了回收、分离及纯化的操作过程,为生活污水和工业废水的处理提供了可能。然而印迹介孔材料在制备过程受到了一些环境因素和技术条件的限制,为了体现印迹介孔材料的高性能,可以从以下几个方面展开研究。

(1) 研究印迹介孔材料作为吸附剂方面的吸附机理。研究吸附材料处理重金属离子的主导方向是吸附机理,目前,有关印迹介孔材料在吸附机理方面的探讨相对较少,其吸附机理尚不明晰,因而可以借助一些高端、先进的仪器来分析其吸附机理。

(2) 在制备过程中有关模板剂的选择、表面修饰及改性、功能化等方面仍然需要进行探索并完善。

(3) 针对稀土金属和贵金属的深入研究,利用印迹介孔材料的优势实现环境保护和资源回收利用的双重效果。

(4) 印迹介孔材料多数为颗粒状的粉末,解决其在实际过程中的应用还有待提高。另外,寻找一

种合理的制备方法,结合其他工艺,降低合成成本,使制得的材料功能性强。

参考文献

- [1] Ruszel M, Grzybowska B, Taniecki M, *et al.* Au/Ti-SBA-15 catalysts in CO and preferential (PROX) CO oxidation[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(8): 1284 - 1286.
- [2] 伊华敏. 双酚 A 分子印迹介孔有机硅材料的制备和表征[D]. 北京:北京理工大学, 2015.
- [3] 许龙, 黄运安, 朱秋劲, 等. 基于壳聚糖的分子印迹聚合物的制备和应用[J]. *化工进展*, 2016, 35(3): 847 - 855.
- [4] Zhang H J, Liang H, Chen Q D, *et al.* Synthesis of a new ionic imprinted polymer for the extraction of uranium from seawater[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2013, 298(3): 1705 - 1712.
- [5] 陈晶晶, 李曼. 苯酚分子印迹聚合物的制备及吸附性能研究[J]. *武汉轻工大学学报*, 2016, 35(1): 53 - 56.
- [6] Yang H, Feng Q. Direct synthesis of pore-expanded amino-functionalized mesoporous silicas with dimethyldecylamine and the effect of expander dosage on their characterization and decolorization of sulphonated azo dyes[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, 135(1/2/3): 124 - 130.
- [7] Chi Y, Yuan Q, Hou S S, *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous ZnTiO₃ rods via a polyvinylpyrrolidone assisted sol-gel method[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(3): 5094 - 5099.
- [8] 唐志民, 马新宾. 硅胶表面罗红霉素分子印迹聚合物的制备及选择性吸附性能[J]. *化工进展*, 2016, 35(4): 1162 - 1166.
- [9] Yang H, Feng Q. Characterization of pore-expanded amino-functionalized mesoporous silicas directly synthesized with dimethyldecylamine and its application for decolorization of sulphonated azo dyes[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 180(1/2/3): 106 - 114.
- [10] Wu G H, Wang Z Q. Hierarchically imprinted organic-inorganic hybrid sorbent for selective separation of mercury ion from aqueous solution[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 582: 304 - 310.
- [11] 俞义轩, 刘建, 南海明, 等. 孔径可调的介孔 SiO₂ 自支持薄膜的溶剂挥发诱导自组装合成与表征[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(11): 2136 - 2140.
- [12] 罗小林, 杨得锁, 罗旭梅, 等. ZSM-5/MCM-41 微-介孔复合分子筛的微波合成及表征[J]. *石油化工*, 2015, 44(3): 308 - 313.
- [13] 赵国峥, 张洪林, 周明堂, 等. 微波辅助合成介孔 SBA-16 的实验研究[J]. *应用化工*, 2016, 45(2): 195 - 197.
- [14] Li F, Du P, Chen W, *et al.* Preparation of silica-sorbent for heavy metal ions removal in wastewater treatment by organic-inorganic hybridization combined with sucrose and polyethylene glycol imprinting[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2007, (585): 211 - 218.
- [15] 张萌, 秦睿, 王力, 等. 氨基改性自助装有序多孔二氧化硅的制备及其吸附性能初探[J]. *西北农林科技大学学报: 自然科学版*, 2014, 42(1): 211 - 217.
- [16] 张铁明, 高鹏飞, 高春光, 等. 共聚法和嫁接法制备二茂铁杂化介孔材料及其催化性能[J]. *催化学报*, 2010, 31(6): 701 - 704.
- [17] Dipakshi S, Avinash N. Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review[J]. *Talanta*, 2010, 82: 1077 - 1089.
- [18] Luo X, Lauber K E, Mather P T. A thermally responsive, rigid, and reversible adhesive[J]. *Polymer*, 2010, 51: 1169 - 1175.
- [19] Perkas N, Zhong Z, Chen L W, *et al.* Sonochemically prepared high dispersed Ru/TiO₂ mesoporous catalyst for partial oxidation of methane to syngas[J]. *Catalysis Letters*, 2005, 103(1/2): 9 - 14.
- [20] 王皓卿, 杜耀龙, 张鑫, 等. 新型离子印迹磁球的制备及吸附性能研究[J]. *现代化工*, 2016, 36(5): 57 - 61.
- [21] Jin H, Meng Y, Yu Q, *et al.* Pb(II) removal from aqueous media by EDTA-modified mesoporous silica SBA-15[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 385(1): 137 - 146.
- [22] Billinge S J L, Mckimmy E J, Shatnawi M. Mercury binding sites in thiol-functionalized mesostructured silica[J]. *Am Chem Soc*, 2005, 127: 8492 - 8498.
- [23] Buhani, Narsito, Nuryono, *et al.* Production of metal ion imprinted polymer from mercapto-silica through sol-gel process as selective adsorbent of cadmium[J]. *Desalination*, 2010, 251: 83 - 89.
- [24] Sadeghi Q. Determination of Pb(II) ions using novel ion-imprinted polymer magnetic nanoparticles: Investigation of the relation between Pb(II) ions in cow's milk and their nutrition[J]. *Food Anal Methods*, 2013, 6: 753 - 760.
- [25] Bai H P, Wang C Q, Chen J, *et al.* A novel sensitive electrochemical sensor based on in-situ polymerized molecularly imprinted membranes at graphene modified electrode for artemisinin determination[J]. *Biosens Bioelectron*, 2015, 64: 352 - 358.
- [26] Behnia N, Asgari M, Feizbakhsh A. Sub-nanomolar detection of zinc on the ion-imprinted polymer modified glassy carbon electrode[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2015, 3(1): 271 - 276.
- [27] 孙红, 娄大伟, 连丽丽, 等. 基于介孔 Fe₃O₄@mSiO₂@Cu²⁺ 磁性纳米粒子的固相萃取-高效液相色谱法测定水中微囊藻毒素[J]. *色谱*, 2015, 33(5): 449 - 454.
- [28] 申书昌, 马柏凤, 徐雅雯. 苯乙烯-二乙烯苯-甲基丙烯酸聚合物微球的制备及其固相萃取性能[J]. *理化检验: 化学分册*, 2016, 33(3): 259 - 265.
- [29] 赵大洲. 掺杂 Eu³⁺ 球状介孔生物玻璃的药物缓释研究[J]. *陕西师范大学学报: 自然科学版*, 2016, 44(3): 64 - 68.
- [30] Gurler B, Özkorucuklu S P, Kir E. Voltammetric behavior and determination of doxycycline in pharmaceuticals at molecularly imprinted and non-imprinted overoxidized polypyrrole electrodes[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2013, 84: 263 - 268. ■