【材料科学 / Materials Science】

荷电下的4,4'-二氨基二苯醚印迹吸附

马明明, 杜 茹, 楚 楚

西安工程大学环境与化工学院, 陕西西安 710048

摘 要: 为提高复合吸波材料4,4'-二氨基二苯醚分子印迹聚合物(4,4'-diaminodiphenyl ether molecularly imprinted polymer, 4,4'-ODL-MIP)-聚4,4'-二氨基二苯醚(poly 4,4'-diaminodiphenyl ether, P-4,4'-ODL)(4,4'-ODL-MIP-P-4,4'-ODL)的合成率,增强其电磁波吸收性能,探索在第2次电聚合过程中4,4'-ODL-MIP对模板分子4,4'-ODL的印迹吸附机制就十分重要. 以与4,4'-ODL-MIP-P-4,4'-ODL的电磁波吸收性能密切相关的荷电量作为吸附量,在温度为298 K条件下,直接拟合了Langmuir、Brunauer-Emmett-Teller (BET)、Freundlich、Dubinin-Radushkevich (D-R)、Temkin 和 Henry 6种吸附等温模型方程. 拟合数据显示,Langmuir、Dubinin-Radushkevich 和 Henry 3种等温吸附模型更适合模拟复合材料第2次电聚合中4,4'-ODL-MIP对溶液中4,4'-ODL的印迹吸附. 同时,以荷电量所拟合的4种吸附反应动力学方程(准1级、准2级、Elovich及颗粒内扩散方程)结果显示,4,4'-ODL-MIP印迹吸附4,4'-ODL是准一级动力学反应,且反应速率大小受液膜和颗粒内扩散控制. 通过荷电量所计算的4,4'-ODL-MIP印迹吸附4,4'-ODL的热力学参数,在吸附温度范围273.15~313.15 K内,吉布斯函数变化值 $\Delta G < 0$,焓变 ΔH 和熵变 ΔS 均大于0,表明自发进行的4,4'-ODL-MIP印迹吸附4,4'-ODL是吸热和无序度增加的过程. 因此,溶液中的4,4'-ODL被4,4'-ODL-MIP自发印迹吸附,有助于第2次电聚合反应的快速实施,以保证复合材料获得优良的吸波性能.

关键词: 电化学合成; 荷电量; 4,4'-二氨基二苯醚; 吸波材料; 印迹聚合物; 吸附模型; 吸附机制
中图分类号: TM242 **文献标志码:** A **doi:** 10.3724/SP.J.1249.2020.05536

Imprinted adsorption of 4,4'-diaminodiphenyl ether under charge

MA Mingming, DU Ru, and CHU Chu

School of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, Shaanxi Province, P. R. China

Abstract: In order to improve the electrochemical synthesis efficiency and enhance the electromagnetic wave absorption properties of 4,4'-diaminodiphenyl ether molecularly imprinted polymer (4,4'-ODL-MIP) composite poly 4,4'-diaminodiphenyl ether (P-4,4'-ODL) (4,4'-ODL-MIP-P-4,4'-ODL), it is very important to investigate the mechanism of 4,4'-ODL imprinted adsorption by its MIP, which is involved to the process of the second electropolymerization of composite 4,4'-ODL-MIP-P-4,4'-ODL. The amount of charge carried by 4,4'-ODL-MIP-P-4,4'-ODL, closely relating to its electromagnetic wave absorption, can be conducted to be the amount of adsorption in this paper. At the temperature of 298 K, Langmuir, Brunauer-Emmett-Teller (BET), Freundlich, D-R, Temkin

Received: 2019-11-05; **Accepted:** 2020-01-14

Foundation: Program for Science & Technology of Shaanxi Province (2020GY-238); Innovation Leader of Science & Technology of Xi'an (201805030YD8CG14 (15)); Project for Agriculture Study and Development of Xi'an (20NYF047)

Corresponding author: Professor MA Mingming. E-mail: 18220593193@163.com

Citation: MA Mingming, DU Ru, CHU Chu. Imprinted adsorption of 4,4'-diaminodiphenyl ether under charge [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2020, 37(5): 536-542. (in Chinese)

and Henry adsorption models were fitted by the charge of composite. The fitting data showed that the three isothermal adsorption models of Langmuir, Dubinin-Radushkevich and Henry were more suitable for simulating the imprinted adsorption of 4,4'-ODL-MIP on 4,4'-ODL in solution during the second electropolymerization. Meanwhile, the results of the four adsorption kinetic rate equations fitted by charge (quasi-first-order, quasi-second-order, Elovich and intragranular diffusion) exhibited that 4,4'-ODL-MIP adsorption 4,4'-ODL was followed the quasi-first-order, while its rate was controlled by the liquid film and intra-particle diffusion. Also, in the temperature range from 273.15 to 313.15 K, the thermodynamic parameters estimated by charge of this imprinted adsorption showed that ΔH and ΔS were both larger than zero, while ΔG was less than zero. This indicated that the above spontaneously imprinted adsorption was an endothermic process, while its disorder increased at the same time. Therefore, this imprinted adsorption was advantage to perform the second electropolymerization fastly, to safeguard the good electromagnetic wave absorption properties of the composite.

Key words: electrochemical polymerization; charge; 4,4'-diaminodiphenyl ether; absorbing material; imprinted polymer; adsorption model; adsorption mechanism

考察吸附过程中的等温吸附模型不仅可以深入了解吸附剂对吸附质的捕获能力, 还可以预测具有经济价值的吸附平衡, 使吸附更有效、更实惠, 并能提高材料的相关性能. 因此, 对复合吸波材料制备过程中所涉及的吸附现象进行研究, 有助于进一步改善材料的电磁波吸收性. 常见的吸附模型有 Langmuir、Brunauer-Emmett-Teller (BET)、Freundlich、Dubinin-Radushkevich (D-R)、Temkin 和 Henry 等. 这6种吸附模型都有各自的适用条件. Langmuir 模型假定吸附剂的表面被单分子覆盖, 所有的吸附位点相同并且能量守恒, 且该吸附剂结构是均匀的^[1]; Freundlich 等温吸附方程是建立在表面能量分布不均一基础上的经验模型, 多用于溶液吸附^[2]. 尽管 BET 等温吸附模型认为固体表面均匀, 但却是多层吸附. D-R 等温模型以吸附势理论为基础, 吸附质以填充的方式贮存在微孔内, 真实反映吸附质在微孔中的吸附机理^[3]. Temkin 模型主要考虑吸附剂与溶液中吸附质之间的相互作用力对整个吸附行为和过程的影响^[4]. Henry 等温吸附方程阐述的是吸附质在吸附剂上的线性分配过程.

荷电量是物质在电化学合成过程中的基本参数, 可通过循环曲线积分面积获知其大小. 按照法拉第定律, 电化学反应中物质荷电量 Q 应与发生反应的物质的量呈正比, 因而参与电化学反应的反应物质浓度可用荷电量表示. 然而却未见用荷电量研究吸附模型的相关报道. 由于采用2次电聚合方法合成的新型吸波材料4,4'-二氨基二苯醚分子印迹聚合物 (4,4'-diaminodiphenyl ether molecularly imprinted polymer, 4,4'-ODL-MIP) -聚4,4'-二氨基二苯醚 (poly 4,4'-diaminodiphenyl ether, P-4,4'-

ODL) (4,4'-ODL-MIP-P-4,4'-ODL)^[5] 的荷电量对其电磁波吸收效率影响较大, 而该复合材料的荷电量大小与第2次电聚合过程中4,4'-ODL-MIP 印迹吸附4,4'-ODL 密切相关, 因此, 研究4,4'-ODL-MIP 对4,4'-ODL 的印迹吸附模型及印迹吸附机制十分必要. 鉴于此, 本研究基于温度为298 K 时复合材料的荷电量, 拟合 Langmuir、BET、Freundlich、D-R、Temkin 和 Henry 6种吸附等温模型方程, 从而确定4,4'-ODL-MIP 吸附4,4'-ODL 的类型与特点. 根据273.15 ~ 313.15 K 内不同吸附温度下复合材料的荷电量, 计算复合材料相应印迹吸附结合常数, 以及印迹吸附过程中的焓变 ΔH 、吉布斯自由能 ΔG 、熵变 ΔS 等热力学参数. 通过荷电量与吸附时间的拟合方程, 明确4,4'-ODL-MIP 印迹吸附4,4'-ODL 的动力学方程, 由此获得的印迹吸附模型、热力学和动力学参数, 可揭示4,4'-ODL-MIP 印迹吸附4,4'-ODL 的内在规律.

1 实验

1.1 试剂与仪器

4,4'-二氨基二苯醚 (4,4'-diaminodiphenyl ether, 4,4'-ODL) 为分析纯, 购自山东西亚试剂有限公司; 丙烯酰胺为分析纯, 购自天津市红岩化学试剂厂; 石墨烯粒径为0.5 ~ 2.0 μm , 厚度为0.8 ~ 1.2 nm, 购自杭州格蓝丰纳米科技有限公司; 无水乙醇为分析纯, 购自天津市科密欧化学试剂有限公司; 胶水为AB胶, 购自广东爱必达胶粘剂有限公司; 2B 铅笔购自中国第一铅笔有限公司; CHI610D 型电化学工作站购自上海辰华仪器厂; KQ5200DE 超

声波清洗器购自昆山市超声仪器有限公司; 数显恒温水浴锅购自上海一恒科学仪器有限公司。

1.2 4,4'-ODL-MIP 的制备

1.2.1 石墨烯-铅笔芯的制备

根据文献[6]的方法处理铅笔芯。具体操作步骤为: ① 将处理过的铅笔芯电极 (pencil electrode, PEC) 浸入质量浓度为 7.5 mg/mL 的石墨烯水分散液 10 min, 取出干燥; ② 再浸入 7.5 mg/mL 石墨烯石蜡分散液 10 min, 取出晾干, 用称量纸抛光; ③ 将铜丝缠绕在已处理的铅笔芯一端并用胶水固定 (导电体长度固定为 1.0 cm), 构成石墨烯-铅笔芯电极 (graphene-modified pencil electrode, G-PEC); ④ 为了除去电极表面的杂质, 将制备好的 G-PEC 用无水乙醇超声清洗 5 min, 晾干后即可使用。

1.2.2 4,4'-ODL-MIP 的制备

将制备好的 G-PEC、饱和甘汞电极、铂电极分别与工作电极、参比电极、对电极端口相连, 然后共同置于含有 4,4'-ODL (5.0×10^{-3} mol/L)、丙烯酰胺 (2.0×10^{-2} mol/L) 的磷酸盐缓冲溶液 (pH = 6.81) 中, 以 0.1 V/s 的扫描速率在 -0.3 ~ 1.0 V 电位范围内循环扫描 12 圈后, 取出 G-PEC, 并用二次蒸馏水清洗数次; 然后, 再将其置于无水乙醇中超声振荡清洗 5 min, 在 G-PEC 表面可获得 4,4'-ODL-MIP。

1.3 4,4'-ODL-MIP-P-4,4'-ODL 复合材料的制备

以合成的 4,4'-ODL-MIP 修饰 G-PEC 作为工作电极, 电解液为含 5.0×10^{-3} mol/L 4,4'-ODL 的磷酸盐缓冲溶液 (pH = 6.81), 按 1.2.2 节的电化学条件进行第 2 次电化学聚合, 合成 4,4'-ODL-MIP-P-4,4'-ODL。

1.4 吸附等温模型实验

将工作电极为 4,4'-ODL-MIP 修饰的 G-PEC, 置于含有一定浓度 4,4'-ODL (1.0×10^{-3} ~ 5.0×10^{-3} mol/L) 的磷酸盐缓冲溶液 (pH = 6.81) 中, 在温度为 298 K 下, 测定不同印迹吸附时间下, 4,4'-ODL-MIP 印迹吸附 4,4'-ODL 对应的复合材料荷电量 Q , 直至达到吸附饱和平衡, 每组实验均平行做 5 次, 拟合以荷电量表示的吸附等温方程。

1.5 吸附动力学实验

在 298 K 下, 测定并计算第 2 次电聚合过程中, 在 50 ~ 300 s 内, 4,4'-ODL-MIP-P-4,4'-ODL 荷电量 Q 的变化, 由此模拟动力学方程。

1.6 吸附热力学实验

测定并计算第 2 次电聚合过程中, 在反应温度

分别为 273.15、283.15、293.15、303.15 和 313.15 K, 吸附平衡时间为 160 s 时, 合成的复合吸波材料 4,4'-ODL-MIP-P-4,4'-ODL 荷电量 Q 的变化。

2 结果与讨论

2.1 六种等温吸附模型拟合

2.1.1 Langmuir 吸附模型

电化学聚合条件下, Langmuir 模型的方程式为

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{K_L}{Q_e} + \frac{t}{Q_e} \quad (1)$$

其中, Q_e 为平衡荷电量 (单位: C); Q_t 为 t 时刻的荷电量 (单位: C); K_L 为 Langmuir 模型下的结合常数 (单位: s)。以 t/Q_t 为纵坐标对时间 t 作图, 结果如图 1。根据拟合方程 $t/Q_t = 0.19t + (18.41 \pm 0.14)$, $R^2 = 0.992$, 可计算出 $K_L = 97.79 \text{ C}^2/\text{s}$, $Q_e = 5.31 \times 10^{-3} \text{ C}$ 。实验测得的最佳荷电量为 $3.32 \times 10^{-3} \text{ C}$, 比拟合数据小的原因是 4,4'-ODL-MIP 中的结合位点并非绝对等价, 且 4,4'-ODL-MIP 中存在少数非特异性印迹结合位点, 因此, 降低了其对 4,4'-ODL 分子亲和力^[7]。

图 1 Langmuir 模型的拟合曲线

Fig. 1 Fitting curve of Langmuir model

2.1.2 Freundlich 吸附模型

Freundlich 模型的方程式为

$$\lg Q_t = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg t \quad (2)$$

其中, Q_t 为 t 时刻的荷电量 (单位: C); K_F 为 Freundlich 模型下的结合常数; n 为吸附强度, 是常数。图 2 是以 $\lg Q_t$ 为纵坐标对 $\lg t$ 作图的线性曲线, 线性方程 $\lg Q_t = 0.45 \lg t - (3.39 \pm 0.03)$,

$R^2 = 0.963$. 由此计算出 $K_F = 3.00 \times 10^{-4}$, $n = 2.22$, $n > 1$. $1/n$ 值界于 $0.1 \sim 0.5$, 说明 4,4'-ODL-MIP 对 4,4'-ODL 的吸附容易且结合较强, 因而在研究范围内属于优惠吸附^[8].

图2 Freundlich 模型的拟合曲线
Fig. 2 Fitting curve of Freundlich model

2.1.3 Dubinin-Radushkevich 吸附模型

D-R 等温模型不仅是建立在微孔填充理论的吸附等温模型上, 且其可对吸附过程的类型和吸附自由能进行估算^[9], 方程式为

$$\ln Q_e = \ln Q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (3)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (4)$$

$$E_a = 1/\sqrt{2\beta} \quad (5)$$

其中, Q_m 为理论最大荷电量; β 为 D-R 常数(单位: mol^2/kJ^2), 与吸附平均自由能有关; ε 为波拉尼电位(单位: J/mol); T 为反应温度(单位: K); c_e 为溶液平衡浓度(单位: mol/L); R 为摩尔气体常数, 本研究取 $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; E_a 为活化能(单位: kJ/mol).

图3是实验数据对 D-R 模型的拟合曲线, 其线性方程为 $\ln Q_e = -0.01\varepsilon^2 + (5.11 \pm 0.01)$, $R^2 = 0.991$. 由于平均吸附自由能 E 可确定吸附机制, 当 $|E|$ 为 $1 \sim 8 \text{ kJ}/\text{mol}$ 时, 属于物理吸附; 当 $|E|$ 为 $8 \sim 16 \text{ kJ}/\text{mol}$ 时, 属于离子交换或表面络合; 当 $|E|$ 为 $20 \sim 40 \text{ kJ}/\text{mol}$ 时, 属于化学吸附^[9]. 计算出这一吸附自由能 $E = 6.31 \text{ kJ}/\text{mol}$, 因此, 4,4'-ODL 被 4,4'-ODL-MIP 吸附是物理吸附的 D-R 模型.

2.1.4 Temkin 吸附模型

Temkin 模型主要是描述吸附质的吸附热随覆盖度增加而线性下降, Temkin 模型方程^[10]为

图3 D-R 模型的拟合曲线
Fig. 3 Fitting curve of D-R model

$$Q_e = A(\ln K_T) + A(\ln c_e) \quad (6)$$

其中, K_T 为最大结合能的平衡常数; A 为温度和吸附体系性质有关的无因次常数, 与吸附热有关. 其余参数同 2.1.3 节.

图4是 Q_e 与 $\ln c_e$ 的关系曲线, 对应的线性方程为 $Q_e = 0.30 \ln c_e + (2.23 \pm 0.02)$, $R^2 = 0.944$. 计算出 $A = 0.30$. 根据文献^[11], A 值较小说明吸附剂表面与吸附质的作用较弱, 因此可以推断 4,4'-ODL-MIP 对 4,4'-ODL 的吸附不可能是化学吸附, 这与 2.1.3 节的结果一致.

图4 Temkin 模型的拟合曲线
Fig. 4 Fitting curve of Temkin model

2.1.5 Henry 吸附模型

Henry 模型方程^[12]为

$$Q_e = K_H c_e + c \quad (7)$$

其中, K_H 为相间线性吸附分配系数.

图5是 Q_e 与 c_e 的拟合曲线, 其线性方程为 $Q_e = 0.14c_e - 3 \times 10^{-5}$, $R^2 = 0.994$, 因此, 4,4'-

图 5 Henry 模型的拟合曲线

Fig. 5 Fitting curve of Henry

ODL-MIP 对 4,4'-ODL 实施的是线性 Henry 吸附.

2.1.6 BET 吸附模型

BET 模型方程^[12]为

$$Q_e = \frac{Q_m K c_e}{(1 - c_e)[1 + (K - 1)c_e]} \quad (8)$$

可简化为

$$\frac{c_e}{Q_e(1 - c_e)} = \frac{1}{Q_m K} + \frac{K - 1}{Q_m K} c_e \quad (9)$$

其中, K 为平衡常数.

图 6 是实验数据对 BET 模型的拟合曲线, 其线性方程为 $c_e/Q_e(1 - c_e) = (231.46 \pm 2.36)c_e + (6.17 \pm 0.02)$, $R^2 = 0.668$, 线性误差大. 由此可以看出, 4,4'-ODL-MIP 对 4,4'-ODL 的吸附不可能是多层吸附.

图 6 BET 模型的拟合曲线

Fig. 6 Fitting curve of BET

2.2 吸附动力学机理

考察了在反应时间为 50 ~ 300 s 内 4,4'-ODL-MIP 吸附 4,4'-ODL 的荷电量变化. 吸附反应的动力学模型方程有准 1 级、准 2 级、Elovich 和颗粒内扩散方程^[13-14], 对应的数学方程分别为

准 1 级动力学方程为

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (10)$$

准 2 级动力学方程为

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (11)$$

Elovich 方程为

$$Q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln t \quad (12)$$

颗粒内扩散方程为

$$Q_t = k_3 t^{0.5} + C \quad (13)$$

其中, Q_e 和 Q_t 分别为平衡荷电量和 t 时刻的荷电量 (单位: C); k_1 为准 1 级模型的动力学吸附速率常数 (单位: s^{-1}); k_2 为准 2 级模型的动力学吸附速率常数 (单位: $C^{-1} \cdot s^{-1}$); k_3 为颗粒内扩散速率常数 (单位: $C/s^{0.5}$); a 和 b 为吸附常数; C 为边界常数, 其值与边界层对吸附的影响有关. 将实验数据分别代入上述 4 种模型方程进行拟合, 拟合参数见表 1. 由表 1 可知, Elovich 模型的 $R^2 = 0.93$, 线性较差, 说明 4,4'-ODL-MIP 对 4,4'-ODL 的吸附不能用这种动力学模型进行描述, 即其吸附过程不存在化学吸附. 因此, 4,4'-ODL-MIP 对 4,4'-ODL 的吸附反应中存在受液膜和颗粒内扩散同时控制的因素.

表 1 四种模型下动力学参数

Table 1 Kinetic parameters under four models

动力学模型	相关参数及取值
准 1 级模型	$Q_e = 2.00 \times 10^{-4} C$; $k_1 = 0.40 s^{-1}$; $R^2 = 0.993$
准 2 级模型	$Q_e = 1.02 \times 10^{-4} C$; $k_2 = 1.93 s/C^3$; $R^2 = 0.992$
内扩散模型	$k_3 = 0.24 C/s^{0.5}$; $C = 0.30$; $R^2 = 0.970$
Elovich 模型	$a = 0.10$; $b = 0.76$; $R^2 = 0.930$

2.3 吸附热力学机理

在吸附温度范围为 273.15 ~ 313.15 K 内,考察了不同温度下 4,4'-ODL-MIP 吸附 4,4'-ODL 的荷电量变化. 吸附过程中的 ΔS 、 ΔH 和 ΔG 等参数的计算如式(14)至式(16)^[15]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (14)$$

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (15)$$

$$K_d = \frac{Q_i}{c(4,4'\text{-ODL})} \quad (16)$$

其中,本研究设 $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; K_d 为热力学平衡常数; $c(4,4'\text{-ODL}) = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 为 4,4'-ODL 的最佳浓度; T 为体系温度(单位: K).

根据式(16)计算不同吸附温度下的 K_d , 并将 $\ln K_d$ 与 $1000/T$ 进行线性拟合, 结果如图 7. 由图 7 可知线性拟合方程为 $\ln K_d = (-2.77 \pm 0.04) \times (1000/T) + (7.20 \pm 0.01)$, $R^2 = 0.996$, 其斜率和截距分别为 -2.77 和 7.20 , 按照式(15)计算可得 $\Delta H = 23.01 \text{ kJ/mol}$, $\Delta S = 59.88 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; 根据式(14)可计算出不同吸附温度下的 ΔG .

图7 $\ln K_d$ 对 $1000/T$ 的拟合曲线

Fig. 7 $\ln K_d$ fitting curve for $1000/T$

表 2 为 273.15 ~ 313.15 K 内不同吸附温度对应的热力学参数. 由表 2 可知, 在 273.15 ~ 313.15 K 内, K_d 随吸附温度的升高而增大, 说明升温有助于吸附反应; 而 $\Delta G < 0$, 说明此吸附反应是自发过程; $\Delta H > 0$, 表明吸附反应是吸热过程. 实验中 4,4'-ODL-MIP 对 4,4'-ODL 的吸附焓变 $< 40 \text{ kJ/mol}$, 说明此吸附过程主要是物理吸附; $\Delta S > 0$, 表明此吸附过程无序度增大.

表 2 印迹吸附热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of imprinted adsorption

T/K	K_d	$\Delta G/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta S/$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	$\Delta H/$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
273.15	2.74	-16.33	59.88	22.93
283.15	4.15	-16.96	59.88	22.93
293.15	5.86	-17.56	59.88	22.93
303.15	7.81	-18.15	59.88	22.93
313.15	10.04	-18.75	59.88	22.93

结 语

本研究以复合材料 4,4'-ODL-MIP-P-4,4'-ODL 的荷电量为分析指标, 研究在第 2 次电聚合过程中 4,4'-ODL-MIP 印迹吸附 4,4'-ODL 的等温吸附模型、热力学和动力学机制. 通过对 Langmuir、BET、Freundlich、D-R、Temkin 和 Henry 等 6 种等温吸附模型曲线的拟合分析, 结果表明, 只有 Langmuir、Henry 和 D-R 三种吸附等温模型符合 4,4'-ODL-MIP 印迹吸附 4,4'-ODL 特点, 说明 4,4'-ODL-MIP 是通过单层线性物理吸附实现印迹吸附 4,4'-ODL 的目标. 4 种动力学反应方程的拟合曲线显示, 受颗粒内扩散和液膜扩散同时控制的 4,4'-ODL-MIP 印迹吸附 4,4'-ODL 过程更适合由准 1 级动力学方程描述. 在吸附温度范围为 273.15 ~ 313.15 K, 通过计算此印迹吸附反应的 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 和 K_d 变化趋势, 发现增加温度更有利于这个自发熵增的印迹吸附过程. 因此, 4,4'-ODL-MIP-P-4,4'-ODL 复合吸波材料的第 2 次电化学聚合过程中, 荷电的 4,4'-ODL-MIP 印迹吸附 4,4'-ODL 无需外力推动, 即可使溶液中的大量 4,4'-ODL 分子自发进入 4,4'-ODL-MIP 印迹空穴, 使 4,4'-ODL 很容易在电极表面完成电化学聚合反应, 从而获取具有最大荷电量(即优良电磁波吸收率)的复合材料.

基金项目: 陕西省重点研发计划资助项目 (2020GY-238); 西安市科技创新引领资助项目 (201805030YD8CG14 (15)); 西安市农业科研研发资助项目 (20NYFF0047)

作者简介: 马明明 (1969—), 西安工程大学教授. 研究方向: 功能材料、清洁能源绿色制备及应用. E-mail: 18220593193@163.com

引 文: 马明明, 杜 茹, 楚 楚. 荷电下的 4,4'-二氨基二苯醚印迹吸附[J]. 深圳大学学报理工版, 2020, 37(5): 536-542.

参考文献 / References:

- [1] 孙秋红, 孙晓敏. 活性炭纤维对废水中对硝基苯酚的吸附特性研究[J]. 安徽农学通报, 2018, 24(21): 123-125, 164.
SUN Qiuhong, SUN Xiaomin. Adsorption characteristics of p-nitrophenol in wastewater by activated carbon fiber [J]. Anhui Agricultural Science Bulletin, 2018, 24(21): 123-125, 164. (in Chinese)
- [2] LI Hui, XIAO Deli, HE Hua, et al. Adsorption behavior and adsorption mechanism of Cu (II) ions on amino-functionalized magnetic nanoparticles [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23: 2657-2665.
- [3] SELIM A Q, MOHAMED E A, MOBARAK M, et al. Cr (VI) uptake by a composite of processed diatomite with MCM-41: isotherm, kinetic and thermodynamic studies [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 260: 84-92.
- [4] DHANASHREE C P, VIKESH G L, VIRENDRA K R. Rathod adsorptive removal of copper (II) from aqueous solution onto the waste sweet lime peels (SLP): equilibrium, kinetics and thermodynamics studies [J]. Desalination and Water Treatment, 2013, 52: 7822-7837.
- [5] 马明明, 杜茹, 楚楚. 4,4'-二氨基二苯醚分子印迹聚合物/聚 4,4'-二氨基二苯醚电化学合成及其吸波性能研究[J]. 化学通报, 2020, 83(1): 80-87.
MA Mingming, DU Ru, CHU Chu. Electrochemical synthesis of 4,4'-oxydianiline molecular imprinted polymer/poly 4,4'-oxydianiline and its absorbing properties [J]. Chemistry, 2020, 83(1): 80-87. (in Chinese)
- [6] 马明明, 楚楚, 刘佳, 等. 活性炭表面的聚苯胺电化学合成及电磁性能[J]. 深圳大学学报理工版, 2019, 36(6): 656-660.
MA Mingming, CHU Chu, LIU Jia, et al. Electrochemical synthesis of polyaniline on activate carbon surface and its electromagnetic properties [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2019, 36(6): 656-660. (in Chinese)
- [7] 张佑红, 钟季良, 李卫朋, 等. 分子印迹聚合物对林可霉素的静态吸附[J]. 武汉工程大学学报, 2015, 37(6): 10-14.
ZHANG Youhong, ZHONG Jiliang, LI Weipeng, et al. Static adsorption of molecularly imprinted polymer to lincomycin [J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2015, 37(6): 10-14. (in Chinese)
- [8] ABDUL G, MUHAMMAD N Y. Interaction and thermodynamics of methylene blue adsorption on oxidized multi-walled carbon nanotubes [J]. Green Processing and Synthesis, 2015, 4(3): 209-217.
- [9] COPELLO G J, MEBERT A M, RAINERI M, et al. Removal of dyes from water using chitosan hydrogel/SiO₂ and chitin hydrogel/SiO₂ hybrid materials obtained by the sol-gel method [J]. Journal of Hazardous Material, 2011, 186: 932-939.
- [10] BELAYACHI A, BESTANI B, BENDRAOUA A, et al. The influence of surface functionalization of activated carbon on dyes and metal ion removal from aqueous media [J]. Desalination and Water Treatment, 2016, 57(37): 17557-17569.
- [11] 张连科, 刘心宇, 王维大, 等. 油料作物秸秆生物炭对水体中铅离子的吸附特性与机制 [J]. 农业工程学报, 2018, 34(7): 218-226.
ZHANG Lianke, LIU Xinyu, WANG Weida, et al. Characteristics and mechanism of lead adsorption from aqueous solutions by oil crops straw-derived biochar [J]. Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34(7): 218-226. (in Chinese)
- [12] 石辉, 孙亚平. 萘在土壤上的吸附行为及温度影响的研究[J]. 土壤通报, 2010, 41(2): 308-313.
SHI Hui, SUN Yaping. Adsorption process of naphthalene in soils and the effect of temperature [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2010, 41(2): 308-313. (in Chinese)
- [13] 蒋京晏, 罗炎, 干志伟, 等. 改性活性炭对废水中甘油吸附动力学研究[J]. 工业安全与环保, 2018, 44(1): 13-17.
JIANG Jingyan, LUO Yan, GAN Zhiwei, et al. Adsorption kinetic of glycerol using modified activated carbon in synthesis of waste water [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2018, 44(1): 13-17. (in Chinese)
- [14] JIANG Subin, YU Tengfei, XIA Rui, et al. Realization of super high adsorption capability of 2D δ-MnO₂/GO through intra-particle diffusion [J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 232: 374-381.
- [15] DURAL M U, CAVAS L, PAPAGEORGIOU S K, et al. Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: kinetics and equilibrium studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 168: 77-85.

【中文责编: 晨 兮; 英文责编: 新 谷】