



Research  
Green Chemical Engineering—Article

## 用于选择性吸附和高效脱附的具有光响应分子开关的铈掺杂智能吸附剂

谈朋, 江耀, 亓士超, 高夏君, 刘晓勤\*, 孙林兵\*

State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Jiangsu National Synergetic Innovation Center for Advanced Materials (SICAM), College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 2 January 2019

Revised 25 February 2019

Accepted 17 June 2019

Available online 19 March 2020

#### 关键词

偶氮苯

铈掺杂介孔二氧化硅

分子开关

选择性吸附

高效脱附

### 摘要

在不同工艺阶段通过可控调整吸附剂性质实现高效吸附和脱附是非常有吸引力的。然而, 传统的吸附剂由于其固定的活性位点而难以实现这一目标。因此, 我们将具有顺反异构体的偶氮苯衍生物引入铈掺杂的介孔氧化硅中, 构筑了一种光响应智能吸附剂。这些光响应基团具有“分子开关”的作用, 能够遮蔽或暴露活性位点, 从而实现吸附剂的高效吸附和脱附。掺杂了铈元素的吸附剂可以提供额外的活性位点, 进而提高吸附剂的吸附性能。结果表明, 偶氮苯顺式异构体能够有效遮蔽活性位点, 使吸附剂对亚甲基蓝 (MB) 和亮蓝 (BB) 进行选择性的吸附, 而其反式异构体则使活性位点暴露, 导致吸附质释放。这些智能吸附剂通过光刺激能够可控地实现选择性吸附和高效脱附。此外, 经过5次循环后, 材料的性能保持良好。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

基于固体吸附剂的吸附分离过程具有设备投资小、操作条件温和以及能源利用效率高等优点, 因此在过去几十年里受到越来越多的关注[1–4]。吸附过程应当能够选择性地从混合物中去除目标物质, 并且能高效地释放吸附质以实现再生, 这个过程与产品质量以及投入的时间和能耗密切相关[5]。由于吸附剂在这一过程中扮演着重要的角色, 因而在不同工艺阶段可控调整吸附剂性质来实现高效吸附和脱附是非常有吸引力的[6–9]。然而, 传统的吸附剂由于其固定的活性位点而难以达到这一目标。具体来说, 大孔径传统吸附剂的活性位点能

够接触所有的吸附质, 但这会导致低选择性, 使产品纯度不能满足日益增长的工业要求。调节孔尺寸或构筑靶向位点可以提高选择性, 但会导致脱附困难。这是由扩散阻力增大或吸附剂-吸附质相互作用增强引起的, 因而不可避免地造成脱附困难和能耗提高。由此可见, 选择性吸附和高效脱附之间的权衡问题给理想吸附剂的设计带来了巨大的挑战[10]。由于吸附和脱附是吸附过程中的连续阶段, 如果能使吸附剂响应外界的刺激并根据需要遮蔽或暴露其活性位点, 则可显著提高工艺效率。这一设计概念不同于传统理念中通过压力和 (或) 温度的循环变化调节吸附容量, 该设计理念有望显著降低能源消耗。

\* Corresponding author.

E-mail address: [liuxq@njtech.edu.cn](mailto:liuxq@njtech.edu.cn) (X. Liu), [lbsun@njtech.edu.cn](mailto:lbsun@njtech.edu.cn) (L. Sun).

生物系统能够对环境的变化进行适应性调节。受到这一启发, 具有结构或化学可调节性质的响应型功能材料近年来被设计并用于各类实际应用[11–15]。外部刺激包括光[16–19]、温度[20–23]、pH值[24–28]和氧化还原反应[29–32]刺激。在这些不同形式的刺激中, 光刺激因其快速和精确的控制性以及不产生非理想产物而受到特别的关注。偶氮苯作为典型的光响应分子, 在紫外光 (UV) 和可见光 (Vis) 的刺激下, 能够可逆地在顺式结构和反式结构之间进行转换[33–35]。这种异构化使得偶氮苯及其衍生物的构型能够在类棒状和弯曲态之间进行改变。基于这一构型变化, 偶氮苯有望实现利用紫外线或可见光的调节遮蔽或暴露功能吸附活性位点[36–39]。但值得注意的是, 实现这一目标要求吸附剂的载体具有合适的孔尺寸。大孔或介孔材料具有相对较大的孔径, 因此不同尺寸的分子都可以通过孔道与活性位点接触, 导致选择性吸附失败[40–42]。微孔材料虽然可以阻碍大分子的进入, 但吸附质难以被释放出来[43,44]。相比较而言, 孔径为2~5 nm的介孔材料是捕获不同尺寸分子的理想光响应吸附剂载体。引入光响应分子有望赋予介孔材料可调节的选择性特点并降低脱附所需的能耗。

本研究在制备铈 (Ce) 掺杂MCM-41 (此处被标记为CeM) 时, 将分子开关偶氮苯脲丙基三乙氧基硅烷 (AB-TPI) 引入其介孔作为可移动组分。Ce的引入

为吸附剂提供了更多的活性位点, 从而提高吸附性能[45–48]。选用尺寸相对较大的亚甲基蓝 (MB) 以及尺寸相对较小的亮蓝 (BB) 测试吸附性能, 结果表明, Ce的掺杂使MCM-41捕获MB和BB的能力分别提高了13.5%和65.5%。AB-TPI作为分子开关, 通过光异构化交替遮蔽和暴露活性位点。具体来说, 弯曲态的顺式异构体在空间上更接近于活性位点, 对大尺寸分子具有位阻效应, 而对小尺寸分子的接近则可忽略不计[图1(a)]。当AB-TPI转变为反式构型时, 它充分暴露活性位点, 使吸附质很容易被释放, 从而实现高效脱附[图1(b)]。由此可见, 这些分子开关能够可逆地调节吸附和脱附。这种智能吸附剂在UV/Vis的刺激下表现出了优异的选择性吸附和高效脱附性能, 为高效和可控吸附剂的开发提供了思路。

## 2. 实验部分

### 2.1. 试剂

3-(三乙氧基硅基) 异氰酸丙酯 (TESPIC)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、正硅酸四乙酯 (TEOS) 和 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 购自美国Sigma-Aldrich公司。4-苯基偶氮苯胺 (PAA) 由日本东京化成工业株式会社 (TCI) 生产。甲醇、正己烷、甲苯和四氢呋喃 (THF) 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。甲苯和THF中的微量

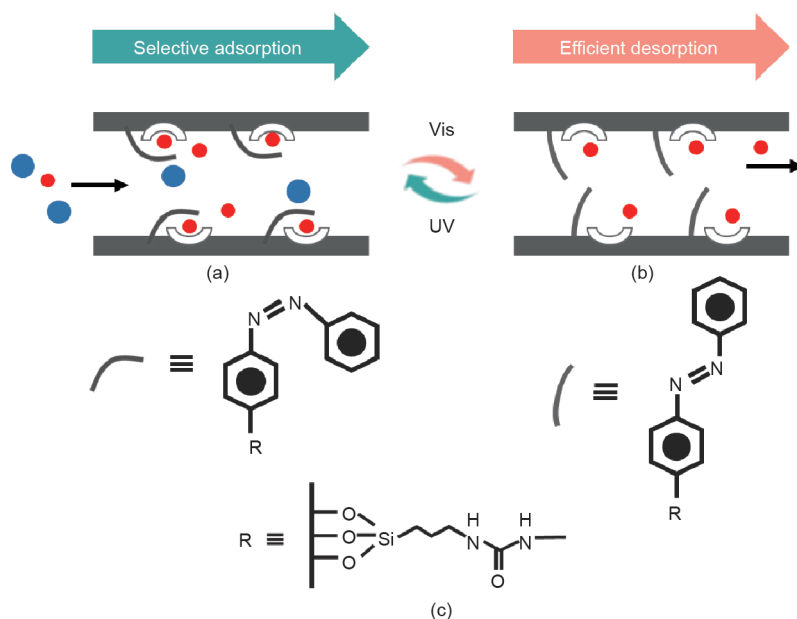


图1. (a) AB-TPI处于顺式构型时智能吸附剂的选择性吸附; (b) AB-TPI处于反式构型时智能吸附剂的高效脱附; (c) UV/Vis照射下AB-TPI的顺反异构。

水通过4A分子筛除去, 其余试剂使用前未经提纯。

## 2.2. 材料合成

光响应分子AB-TPI的合成采用文献报道的方法(见Supplementary data中的图S1)[49]。1.58 g的PAA和2.05 g的TESPIC首先混合在12 mL的无水THF中。然后将混合物转移到氮气(N<sub>2</sub>)气氛下的Pyrex管中。65 °C加热12 h后, 向混合物中加入40 mL正己烷。母体材料在20 °C下恒温过夜。固体产物经过3次正己烷的洗涤, 得到橙色结晶。

MCM-41的合成参照文献报道的方法[50]。将3.5 mL的NaOH和1.00 g的CTAB溶于480 mL水中并升温至80 °C, 然后在剧烈搅拌下逐滴加入TEOS (5 mL)。反应2 h后, 将白色的二氧化硅胶体悬浮液过滤, 得到的固体经过水洗后分散在乙醇(100 mL)和盐酸(1 mol·L<sup>-1</sup>, 1 mL)中, 80 °C回流6 h。最终产物经过乙醇萃取脱除模板剂。CeM的制备过程与MCM-41相似, 但在初始混合物中加入了0.18 g的Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O。

采用原位合成法制备了偶氮苯功能化的智能吸附剂。将3.5 mL的NaOH (2 mol·L<sup>-1</sup>)和1.00 g的CTAB溶于480 mL的水中。然后向混合物中滴加5 mL的TEOS和一定量的AB-TPI(见下文), 剧烈搅拌。后续步骤与制备MCM-41相同。将得到的样品分别记为Azo-CeM-1、Azo-CeM-2、Azo-CeM-3和Azo-CeM-4, 对应AP-TPI的添加量分别为34.7 mg、69.4 mg、138.7 mg和218.0 mg。

## 2.3. 材料表征

在Bruker AVANCE NEO光谱仪(400 MHz, Bruker公司, 美国)上进行<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C核磁共振(NMR)测试, 溶剂为二甲基亚砜。在Rigaku D/MAX-γA衍射仪(Rigaku公司, 日本)上收集X射线衍射(XRD)图。扫描电子显微镜(SEM)选用日本的Hitachi SU8010。采用能量色散X射线(EDX)光谱仪分析不同样品的金属含量。透射电子显微镜(TEM)选用日本的FEI Tecnai G2 F20, 加速电压为200 kV。利用ASAP 2020分析仪(GAT Scientific Sdn Bhd, 马来西亚)在-196 °C下进行N<sub>2</sub>吸附-脱附测试, 样品在高真空下经过100 °C、4 h的预处理。根据吸附数据计算Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面积, 相对压强( $p/p_0$ )为0.04~0.20。基于吸附数据, 采用Barrett-Joyner-Halenda (BJH)法计算孔尺寸分布。在PerkinElmer Lambda 35光谱仪(PerkinElmer公司, 美国)上进行紫外-可见光光谱测试, 波长范围为

300~600 nm。傅里叶变换红外光谱(IR)的波长范围为550~4000 nm (Nicolet Nexus 470, Thermo Fisher Scientific公司, 美国)。利用德国Elementar Analysensysteme GmbH公司的元素分析仪测定样品的碳(C)、氢(H)、氮(N)含量。热重(TG)数据在STA-499C (NETZSCH, 德国)上进行测试分析, 升温速率为20 °C·min<sup>-1</sup>。

## 2.4. 吸附实验

在选择性吸附研究中, 吸附剂中的偶氮苯基团保持为顺式异构体, 因而活性位点处于遮蔽状态。选择两种染料分子MB和BB作为吸附质。在一个典型实验中, 吸附质(3 mL, 25 mg·L<sup>-1</sup>)被加入到一个含有2 mg吸附剂的容器中。用UV(波长为365 nm)照射混合物3 h。吸附量( $Q_e$ )根据式(1)确定。

$$Q_e = \frac{(c_i - c_e)V}{m} \quad (1)$$

式中,  $c_i$ 为初始浓度;  $c_e$ 为平衡浓度;  $V$ 为水的体积;  $m$ 为吸附剂的质量。

在脱附研究中, 吸附剂中的偶氮苯基团由顺式异构体转化为反式异构体, 因而活性位点充分暴露。在一个典型实验中, 用波长为450 nm的Vis照射饱和吸附剂180 min。用乙醇/水混合溶液清洗吸附剂, 在固定时间间隔测定吸附质的脱附浓度。脱附量( $Q_d$ )根据式(2)计算。

$$Q_d = \frac{c_d V}{m Q_e} \times 100\% \quad (2)$$

式中,  $c_d$ 为解吸过程中的平衡浓度。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 结构特性

首先通过<sup>1</sup>H和<sup>13</sup>C的NMR分析AB-TPI[图S2(a)、(b)]。特征共振清楚地表明了AB-TPI的成功合成[19]。实验中没有观察到杂峰, 表明产物的纯度较高。除去模板剂后, 光响应基团被用于调节遮蔽和暴露活性位点。计算结果显示, Azo-CeM-1、Azo-CeM-2、Azo-CeM-3和Azo-CeM-4上的光响应基团嫁接量分别为5.6 wt%、7.8 wt%、12.6 wt%和17.8 wt%(表1)。

通过XRD谱图分析材料的结构信息。图2(a)为CeM的小角XRD谱图。在 $2\theta$ 为2.4°处的突出峰可以归

属于(100)晶面间距( $d_{100}$ )的反射。这代表了MCM-41的二维(2D)六方孔的对称性[图S3(a)][51,52]。Azo-CeM-1、Azo-CeM-2、Azo-CeM-3和Azo-CeM-4的衍射峰与CeM相同,说明偶氮苯基团对CeM的结构未造成明显影响。对样品的广角XRD谱图进行测试。MCM-41仅在 $23^\circ$ 处显示出一个宽峰[图S3(b)][53-55],而引入Ce后,可以在 $2\theta$ 为 $28^\circ$ 、 $47^\circ$ 和 $56^\circ$ 处观察到三个衍射峰[图2(b)],这三个衍射峰分别归属于 $\text{CeO}_2$ 的 $d_{111}$ 、 $d_{220}$ 和 $d_{311}$ 反射(JCPDS no. 034-0394)[56]。值得一提的是,这些新的峰型宽化并且峰强较弱,这意味着 $\text{CeO}_2$ 的分散度较高。

利用 $\text{N}_2$ 吸附-脱附测试研究孔结构。从图3(a)和图S4(a)可以看出,所有的样品都表现出典型的IV型等温线。在相对压力为0.3~0.4时,样品的吸附量显著增加,表明样品具有丰富的介孔孔道。MCM-41的BET表面积为 $1224 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,意味着其具有高度开放的孔结构(表S1)。引入Ce后这一数值下降至 $971 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (表1)。光响应基团的引入则进一步降低了比表面积,但其仍保持在一个较高的水平。例如,嫁接量最大的Azo-CeM-4,其比表面积仍然可以达到 $825 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。从图3(b)和图S4(b)

可以看出,样品的孔径分布较窄,大多数分布于 $2.9 \text{ nm}$ 范围内,适合偶氮苯基团的伸展和弯曲。此外,Ce掺杂和AB-TPI嫁接后,介孔结构也可以被很好地保留。CeM的孔体积小于MCM-41的孔体积,并且AB-TPI的引入也导致了样品孔体积呈现出减小的趋势。这一结果证实活性位点和AB-TPI被引入MCM-41的孔道内。Azo-CeM-3在反式和顺式构型中表现出相同的 $\text{N}_2$ 吸附行为(图S5),这是因为 $\text{N}_2$ 分子的尺寸相对较小。

利用TEM和SEM观察了吸附剂的形貌。从SEM图像(图S6)可以看出,MCM-41颗粒是规则的球体。CeM是具有较大颗粒的亚球形态,且表面有少量颗粒堆积。这可能是由于Ce掺杂引起的颗粒轻微聚集所致。Azo-CeM-3没有进一步聚集,说明AB-TPI嫁接对形貌影响有限。TEM图像清晰地显示了Azo-CeM-3的孔道[图4(a)]。Azo-CeM-3规整的线型孔道对捕获吸附质非常重要,这一结果与XRD和 $\text{N}_2$ 吸附结果相符。上述结果说明,吸附剂颗粒在合成过程中虽然有一定程度的聚集,但其孔结构仍然保持良好。

AB-TPI的鉴定和吸附剂的热稳定性通过以下方法进行验证。EDX分析显示(图S7),Azo-CeM-3由元素

表1 不同样品的理化参数和元素组成

Sample	Grafted amount of AB-TPI <sup>a</sup> (wt%)	$S_{\text{BET}}^b$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_p^c$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Elemental composition (wt%)		
				N	C	H
CeM	0.0	971	0.93	—	—	—
Azo-CeM-1	5.6	933	1.07	0.70	5.87	1.12
Azo-CeM-2	7.8	902	0.94	0.98	7.80	1.05
Azo-CeM-3	12.6	873	0.91	1.59	9.50	1.04
Azo-CeM-4	17.8	825	0.79	2.24	11.78	1.50

<sup>a</sup> The introduced amount was calculated based on elemental analysis.

<sup>b</sup> The BET surface area ( $S_{\text{BET}}$ ) was calculated using adsorption data in relative pressures ranging from 0.04 to 0.20.

<sup>c</sup> The pore volume ( $V_p$ ) was determined from the amount adsorbed at a relative pressure of 0.99.

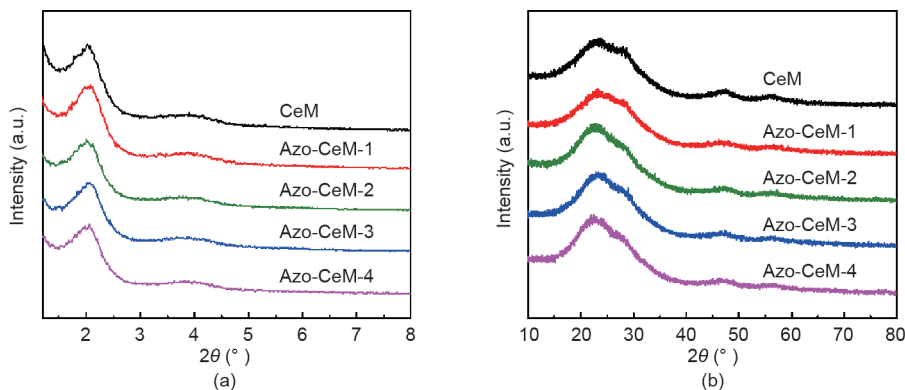


图2. 不同样品的小角XRD谱图(a)和广角XRD谱图(b)。

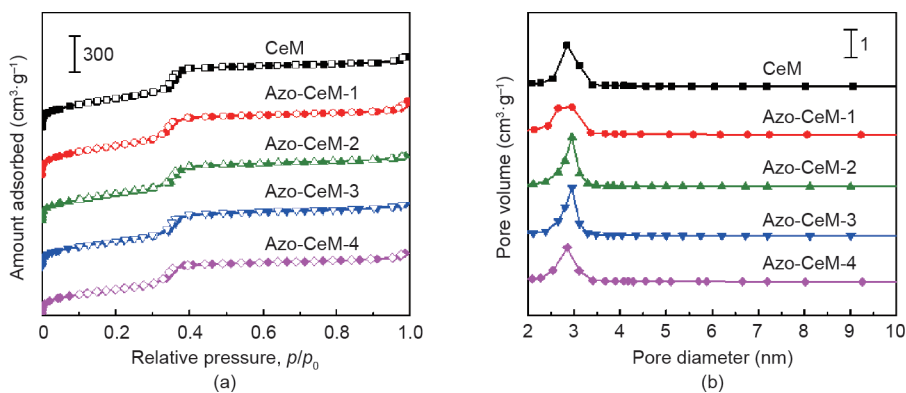


图3. 不同样品的 $N_2$ 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布 (b)。曲线在y轴上进行了偏移。

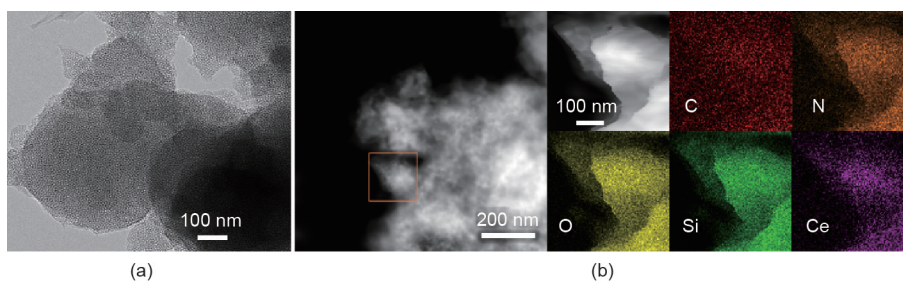


图4. Azo-CeM-3的TEM图像 (a) 及其C、N、O、Si和Ce元素的EDX mapping图 (b)。

C、N、氧 (O)、硅 (Si) 和Ce组成。从EDX mapping图 [图4 (b)] 中可以清楚地看出这些元素在骨架中是均匀分散的。利用IR光谱法测定了吸附剂的主要有机基团和共价键 [图5 (a) 和图S8 (a)]。对于MCM-41,  $957\text{ cm}^{-1}$  处的峰可以归属于硅-羟基的伸缩振动。 $1086\text{ cm}^{-1}$  和  $797\text{ cm}^{-1}$  处的峰分别归属于Si-O-Si骨架的非对称和对称伸缩振动 [57,58]。对于其他样品, MCM-41的特征峰可以被清晰地观察到。在引入AB-TPI之后, 出现了三个新的峰。 $1548\text{ cm}^{-1}$  处的峰可以归属于-NH-CO-NH-的伸缩振动,  $1502\text{ cm}^{-1}$  处的峰对应于-NH-的伸缩振动,  $688\text{ cm}^{-1}$  处的峰归属于芳香胺的伸缩振动 [49]。这些结果证实了AB-TPI的成功引入。此外, 随着更多的AB-TPI被引入, 这些特征峰的强度不断增加。 $2950\text{ cm}^{-1}$  附近的弱峰是由CTAB碳链的振动引起的, 是源于萃取法对模板剂的不完全去除。通过TG测试不同样品的热稳定性 [图5 (b) 和图S8 (b)], 结果表明, AB-TPI在  $200\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$  的温度区间内分解, 残余模板剂CTAB在  $500\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$  的温度区间内分解。

### 3.2. 光响应性质

用UV/Vis光谱分析乙醇溶液中AB-TPI的光响应异构。如图6所示,  $350\text{ nm}$  和  $450\text{ nm}$  处的两个特征峰

对应于AB-TPI的 $\pi$ 共轭系统中 $\pi$ -to- $\pi^*$ 和n-to- $\pi^*$ 的转换。UV照射导致 $360\text{ nm}$ 处的峰强下降, 以及 $450\text{ nm}$ 处的峰强增加。这一变化对应于AB-TPI从反式构型变为顺式构型。当光照时间达到 $60\text{ s}$ 时, AB-TPI达到光稳态。Vis照射恢复了这两个特征峰的强度, 对应于AB-TPI从顺式构型转变为反式构型。当光照时间大于 $90\text{ s}$ 时,  $350\text{ nm}$ 处的峰强大于AB-TPI的峰强初始值。这一结果表明, 部分偶氮苯基团初始时处于顺式异构体。通过UV和Vis的循环变化, AB-TPI能够在反式构型和顺式构型之间进行可逆转换 [图S9 (a)、(b)], 成为光激发的分子开关。将Ce和AB-TPI引入MCM-41的孔道后, 依然可以实现偶氮苯基团的光异构化。以Aoz-CeM-3为例, 其UV-Vis光谱 [图7 (a) 和图7 (b)] 在UV或Vis照射下表现出与AB-TPI的UV-Vis光谱相同的变化。此外, 3次循环后的光异构化仍然是可逆的。由此可以证实偶氮苯基团在MCM-41上固定后, 依然保持了其光响应性质。在此基础上, 利用AB-TPI对活性位点进行调变是可行的, 并可能对吸附和脱附产生明显影响。

### 3.3. 吸附性能

利用两种探针分子研究了Ce掺杂对吸附的促进作用以及光响应基团对吸附的影响。MB为相对较小的

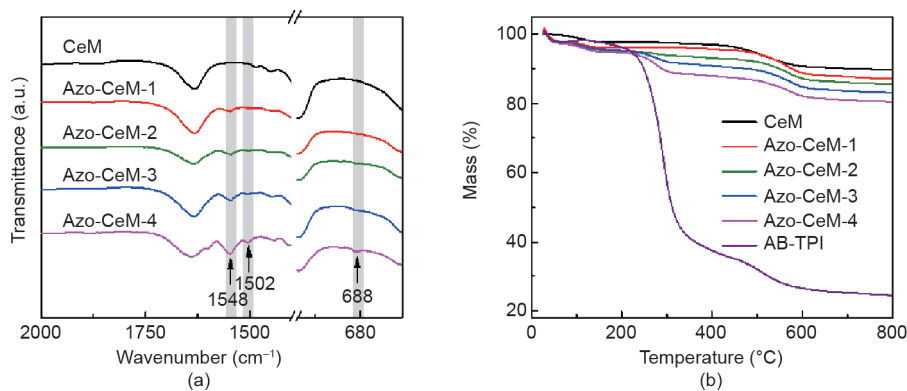


图5. 不同样品的IR分析 (a) 和TG曲线 (b)。

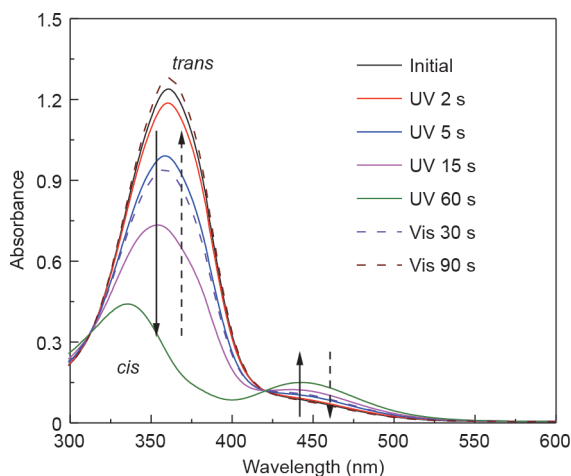


图6. 在UV/Vis照射下AB-TPI的UV-Vis光谱变化。

分子, 尺寸为1.26 nm; BB为相对较大的分子, 尺寸为1.98 nm (图S10)。首先研究了Ce掺杂对吸附的影响。与MCM-41相比[图S11 (a)], CeM对MB和BB的吸附量明显增大[图S12 (a) 和图S13 (a)], 表明Ce掺杂可以增加活性位点的数量。由于MB为弱路易斯碱[59], 其可以与吸附活性位点形成酸碱作用而被捕获。Ce掺杂增加了电子对对内孔壁表面的贡献, 从而形成路易斯酸中心, 促进吸附剂的路易斯酸性[60]。对于BB这种阴离子染料的捕获, Ce掺杂可以促进BB分子与改性表面之间的阳离子-阴离子相互作用。正电荷化的表面有利于吸附质与吸附剂之间的静电吸引[61-63]。因此, Ce掺杂为捕获MB和BB提供了额外的活性位点。

接下来研究了光响应基团的影响。在UV照射下, CeM对MB和BB吸附量变化不明显, 说明外部光刺激不会影响CeM的吸附性能。遮蔽活性位点后, 光响应样品的MB吸附量差异不明显[图S12 (b)、(c)、(d)], 但BB吸附量明显下降[图S13 (b)、(c)、(d)]。以

Azo-CeM-3为例, 其对MB的吸附量从 $22.4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $20.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  [图8 (a)]。在UV照射后, Azo-CeM-3对BB的吸附量下降了43%左右[从 $13.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 下降到 $7.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 图8 (b)]。这一结果表明, Azo-CeM-3在光刺激后对MB和BB具有良好的选择性。可以推测, 导致这一现象的原因是MCM-41中AB-TPI光响应异构使空间位阻发生了变化。UV照射后, 吸附剂孔道内的活性位点被顺式构型的AB-TPI所遮蔽。在这一状态下, 弯曲的光响应基团阻碍了大分子BB靠近活性位点。与此相反, 相对较小的MB分子可以自由通过受限空间, 从而被活性位点吸附。

进一步调节AB-TPI的负载量以考察其对吸附性能的影响。如图9所示, 虽然在CeM中加入了更多的AB-TPI基团, 但在UV照射前后MB的等温线变化并不明显。这一结果证实光响应基团不能阻碍MB分子的进入。值得注意的是, UV照射后, 吸附剂对BB的捕获变得困难, 并且随着AB-TPI负载量的增加, 吸附能力呈下降趋势。值得一提的是, 当负载过量的AB-TPI时, MCM-41的有序度下降, 导致孔道堵塞, 从而对吸附能力产生不利影响。最优样品为Aoz-CeM-3, 其吸附量变化为43%。这一结果表明, AB-TPI空间构型的变化是通过空间位阻的方式干扰了BB分子接近活性位点, 这为吸附剂的性能调节提供了一种高效节能的方法。

对吸附MB达饱和状态的Aoz-CeM-3脱附性能进行进一步考察。从图10可以看出, AB-TPI处于反式构型时, 脱附量最高可达97.4%。然而, AB-TPI处于顺式构型时, 仅68.3%的吸附质能被脱除。这一结果表明, 当AB-TPI转化为反式构型时, 活性位点的暴露有助于脱附过程。最后对Aoz-CeM-3的再生性进行研究。如图11所示, 经过5次循环后, 吸附量未出现明显下降, 表明吸附剂良好的循环使用性。

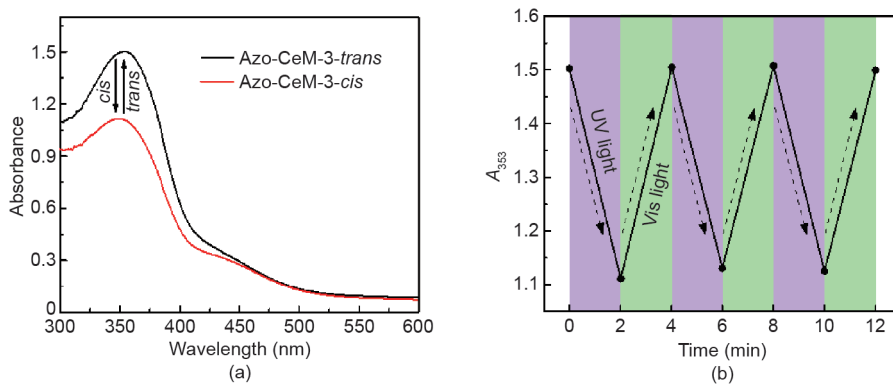


图7. (a) 在UV/Vis照射下 Aoz-CeM-3的UV-Vis光谱变化; (b) Aoz-CeM-3在353 nm ( $A_{353}$ ) 处的吸光度随循环的可逆变化。

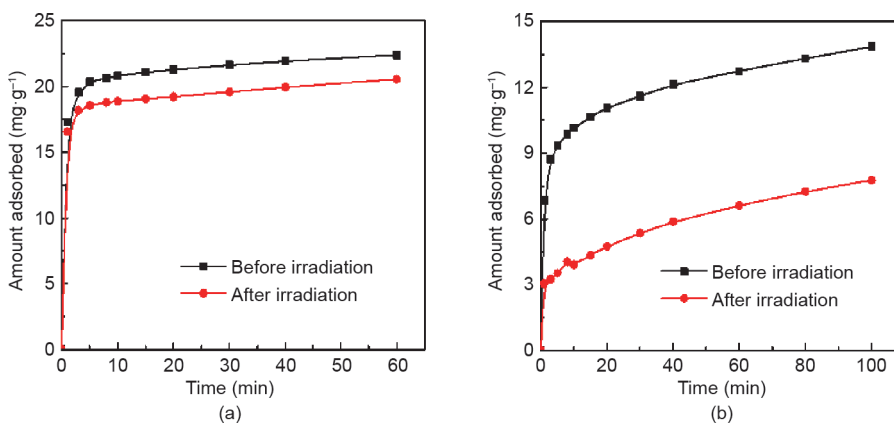


图8. Aoz-CeM-3在UV照射前后对MB (a) 和BB (b) 的动力学吸附曲线。

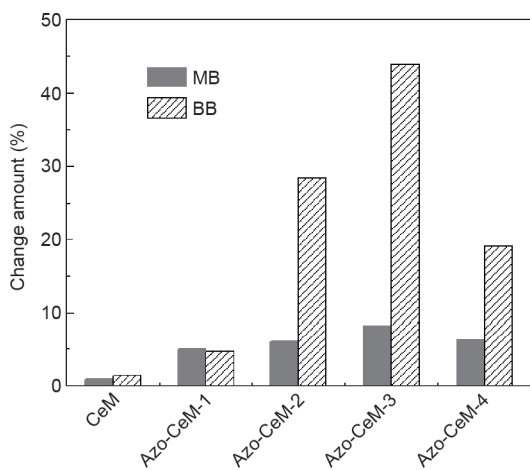


图9. UV照射前后不同吸附剂对MB和BB吸附量的变化。

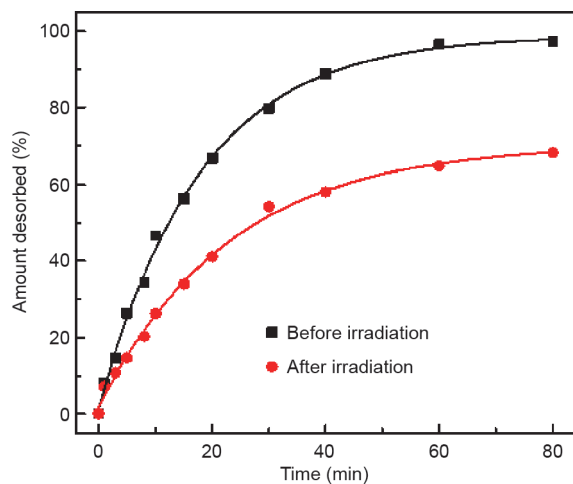


图10. Aoz-CeM-3在UV照射前后的MB脱附曲线。

## 4. 结论

综上所述, Ce掺杂的光响应智能吸附剂被成功制备。Ce掺杂是为了提供额外的活性位点以增强吸附性能。通过光响应基团对活性位点的遮蔽和暴露, 智能吸

附剂表现出优异的选择性吸附和高效脱附性能。此外, 这些分子开关能够可逆地调节吸附和脱附过程。这些智能吸附剂表现出的吸附选择性和高效脱附性能为高效率、可控吸附剂的开发提供思路。此外, 引入刺激响应型分子这一概念也适用于其他类型的吸附剂, 从而拓宽

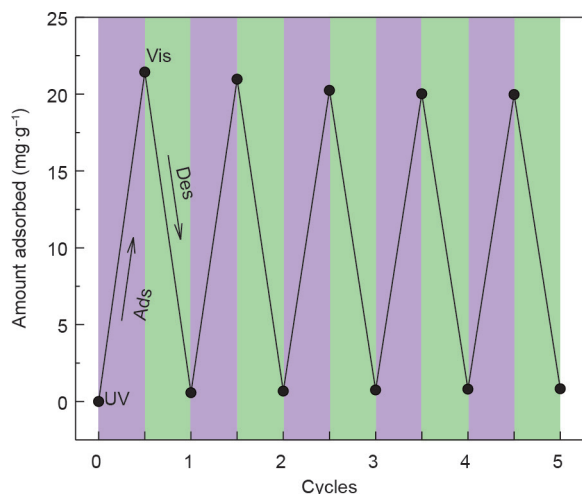


图11. Azo-CeM-3在UV/Vis照射下的MB吸附/脱附循环。Ads: 吸附; Des: 脱附。

光能在吸附过程中的应用以实现保护环境和提高能源利用效率。

## 致谢

感谢国家优秀青年科学基金(21722606)、国家自然科学基金(21676138、21878149、21808110、21576137)、中国博士后科学基金(2018M632295)和江苏省“六大人才高峰计划”(2016XCL031)对本工作的资助。

## Compliance with ethics guidelines

Peng Tan, Yao Jiang, Shi-Chao Qi, Xia-Jun Gao, Xiao-Qin Liu, and Lin-Bing Sun declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.03.005>.

## References

- [1] Li L, Lin RB, Krishna R, Li H, Xiang S, Wu H, et al. Ethane/ethylene separation in a metal-organic framework with iron-peroxo sites. *Science* 2018;362(6413):443–6.
- [2] Reed DA, Keitz BK, Oktawiec J, Mason JA, Runčevski T, Xiao DJ, et al. A spin transition mechanism for cooperative adsorption in metal-organic frameworks. *Nature* 2017;550(7674):96–100.
- [3] Cui X, Chen K, Xing H, Yang Q, Krishna R, Bao Z, et al. Pore chemistry and size control in hybrid porous materials for acetylene capture from ethylene. *Science* 2016;353(6295):141–4.
- [4] Tan P, Xue DM, Zhu J, Jiang Y, He QX, Hou Z, et al. Hierarchical N-doped carbons from designed N-rich polymer: adsorbents with a record-high capacity for desulfurization. *AIChE J* 2018;64(11):3786–93.
- [5] Li JR, Yu J, Lu W, Sun LB, Sculley J, Balbuena PB, et al. Porous materials with pre-designed single-molecule traps for CO<sub>2</sub> selective adsorption. *Nat Commun* 2013;4:1538.
- [6] Flytzani-Stephanopoulos M, Sakbodin M, Wang Z. Regenerative adsorption and removal of H<sub>2</sub>S from hot fuel gas streams by rare earth oxides. *Science* 2006;312(5779):1508–10.
- [7] Sun LB, Li JR, Lu W, Gu ZY, Luo Z, Zhou HC. Confinement of metal-organic polyhedra in silica nanopores. *J Am Chem Soc* 2012;134(38):15923–8.
- [8] Kang YH, Liu XD, Yan N, Jiang Y, Liu XQ, Sun LB, et al. Fabrication of isolated metal-organic polyhedra in confined cavities: adsorbents/catalysts with unusual dispersity and activity. *J Am Chem Soc* 2016;138(19):6099–102.
- [9] Jiang WJ, Yin Y, Liu XQ, Yin XQ, Shi YQ, Sun LB. Fabrication of supported cuprous sites at low temperatures: an efficient, controllable strategy using vapor-induced reduction. *J Am Chem Soc* 2013;135(22):8137–40.
- [10] Jiang Y, Shan SF, Liu W, Zhu J, He QX, Tan P, et al. Rational design of thermoresponsive adsorbents: demand-oriented active sites for the adsorption of dyes. *Chem Commun* 2017;53(69):9538–41.
- [11] Theato P, Sumerlin BS, O'Reilly RK, Epps 3rd TH. Stimuli responsive materials. *Chem Soc Rev* 2013;42(17):7055–6.
- [12] Nath N, Chilkoti A. Creating, “smart” surfaces using stimuli responsive polymers. *Adv Mater* 2002;14(17):1243–7.
- [13] Mendes PM. Stimuli-responsive surfaces for bio-applications. *Chem Soc Rev* 2008;37(11):2512–29.
- [14] Roy D, Cambre JN, Sumerlin BS. Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials. *Prog Polym Sci* 2010;35(1–2):278–301.
- [15] Stuart MA, Huck WT, Genzer J, Müller M, Ober C, Stamm M, et al. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nat Mater* 2010;9(2):101–13.
- [16] Li P, Xie G, Kong XY, Zhang Z, Xiao K, Wen L, et al. Light-controlled ion transport through biomimetic DNA-based channels. *Angew Chem Int Ed Engl* 2016;55(50):15637–41.
- [17] Liu N, Dunphy DR, Rodriguez MA, Singer S, Brinker J. Synthesis and crystallographic structure of a novel photoresponsive azobenzene-containing organosilane. *Chem Commun* 2003;10:1144–5.
- [18] Yagai S, Kitamura A. Recent advances in photoresponsive supramolecular self-assemblies. *Chem Soc Rev* 2008;37(8):1520–9.
- [19] Zhu J, Tan P, Yang PP, Liu XQ, Jiang Y, Sun LB. Smart adsorbents with reversible photo-regulated molecular switches for selective adsorption and efficient regeneration. *Chem Commun* 2016;52(77):11531–4.
- [20] Moon HJ, Ko du Y, Park MH, Joo MK, Jeong B. Temperature-responsive compounds as in situ gelling biomedical materials. *Chem Soc Rev* 2012;41(14):4860–83.
- [21] Yu Z, Li N, Zheng P, Pan W, Tang B. Temperature-responsive DNA-gated nanocarriers for intracellular controlled release. *Chem Commun* 2014;50(26):3494–7.
- [22] Yue M, Hoshino Y, Ohshiro Y, Imamura K, Miura Y. Temperature-responsive microgel films as reversible carbon dioxide adsorbents in wet environment. *Angew Chem Int Ed Engl* 2014;53(10):2654–7.
- [23] Ding JJ, Zhu J, Li YX, Liu XQ, Sun LB. Smart adsorbents functionalized with thermoresponsive polymers for selective adsorption and energy-saving regeneration. *Ind Eng Chem Res* 2017;56(15):4341–9.
- [24] Park C, Oh K, Lee SC, Kim C. Controlled release of guest molecules from mesoporous silica particles based on a pH-responsive polypseudorotaxane motif. *Angew Chem Int Ed Engl* 2007;46(9):1455–7.
- [25] Yu X, Wang Z, Jiang Y, Shi F, Zhang X. Reversible pH-responsive surface: from superhydrophobicity to superhydrophilicity. *Adv Mater* 2005;17(10):1289–93.
- [26] Lee CH, Cheng SH, Huang IP, Souris JS, Yang CS, Mou CY, et al. Intracellular pH-responsive mesoporous silica nanoparticles for the controlled release of anticancer chemotherapeutics. *Angew Chem Int Ed Engl* 2010;49(44):8214–9.
- [27] Krämer M, Stumbé JF, Türk H, Krause S, Komp A, Delineau L, et al. pH-responsive molecular nanocarriers based on dendritic core-shell architectures. *Angew Chem Int Ed Engl* 2002;41(22):4252–6.
- [28] Das M, Mardiyani S, Chan WCW, Kumacheva E. Biofunctionalized pH-responsive microgels for cancer cell targeting: rational design. *Adv Mater* 2006;18(1):80–3.
- [29] Li ZY, Hu JJ, Xu Q, Chen S, Jia HZ, Sun YX, et al. A redox-responsive drug delivery system based on RGD containing peptide-capped mesoporous silica nanoparticles. *J Mater Chem B* 2015;3(1):39–44.
- [30] Nguyen TD, Liu Y, Saha S, Leung KC, Stoddart JF, Zink JI. Design and optimization of molecular nanovalves based on redox-switchable bistable rotaxanes. *J Am Chem Soc* 2007;129(3):626–34.
- [31] Wang C, Guo Y, Wang Y, Xu H, Zhang X. Redox responsive supramolecular amphiphiles based on reversible charge transfer interactions. *Chem Commun* 2009;36:5380–2.
- [32] Li XQ, Wen HY, Dong HQ, Xue WM, Pauletti GM, Cai XJ, et al. Self-assembling nanomicelles of a novel camptothecin prodrug engineered with a redox-responsive release mechanism. *Chem Commun* 2011;47(30):8647–9.
- [33] Bandara HM, Burdette SC. Photoisomerization in different classes of



- azobenzene. *Chem Soc Rev* 2012;41(5):1809–25.
- [34] Liu N, Yu K, Smarsly B, Dunphy DR, Jiang YB, Brinker CJ. Self-directed assembly of photoactive hybrid silicates derived from an azobenzene-bridged silsesquioxane. *J Am Chem Soc* 2002;124(49):14540–1.
- [35] Manna D, Udayabhaskararao T, Zhao H, Klajn R. Orthogonal light-induced self-assembly of nanoparticles using differently substituted azobenzenes. *Angew Chem Int Ed Engl* 2015;54(42): 12394–7.
- [36] Park J, Yuan D, Pham KT, Li JR, Yakovenko A, Zhou HC. Reversible alteration of CO<sub>2</sub> adsorption upon photochemical or thermal treatment in a metal–organic framework. *J Am Chem Soc* 2012;134(1):99–102.
- [37] Alvaro M, Benitez M, Das D, Garcia H, Peris E. Reversible porosity changes in photoresponsive azobenzene-containing periodic mesoporous silicas. *Chem Mater* 2005;17(20): 4958–64.
- [38] Liu N, Chen Z, Dunphy DR, Jiang YB, Assink RA, Brinker CJ. Photoresponsive nanocomposite formed by self-assembly of an azobenzene-modified silane. *Angew Chem Int Ed Engl* 2003;42(15):1731–4.
- [39] Brown JW, Henderson BL, Kiesz MD, Whalley AC, Morris W, Grunder S, et al. Photophysical pore control in an azobenzene-containing metal–organic framework. *Chem Sci* 2013;4(7):2858–64.
- [40] Awala H, Gilson JP, Retoux R, Boullay P, Goupil JM, Valtchev V, et al. Templatefree nanosized faujasite-type zeolites. *Nat Mater* 2015;14(4):447–51.
- [41] Gibson LT. Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part B removal from aqueous solution. *Chem Soc Rev* 2014;43(15):5173–82.
- [42] Li W, Zhao D. An overview of the synthesis of ordered mesoporous materials. *Chem Commun* 2013;49(10):943–6.
- [43] Brochard L, Vandamme M, Pellenq RJ, Fen-Chong T. Adsorption-induced deformation of microporous materials: coal swelling induced by CO<sub>2</sub>–CH<sub>4</sub> competitive adsorption. *Langmuir* 2012;28(5):2659–70.
- [44] Kondo M, Shimamura M, Noro S, Minakoshi S, Asami A, Seki K, et al. Microporous materials constructed from the interpenetrated coordination networks. Structures and methane adsorption properties. *Chem Mater* 2000;12(5):1288–99.
- [45] Laha SC, Mukherjee P, Sainkar SR, Kumar R. Cerium containing MCM-41-type mesoporous materials and their acidic and redox catalytic properties. *J Catal* 2002;207(2):213–23.
- [46] He X, Antonelli D. Recent advances in synthesis and applications of transition metal containing mesoporous molecular sieves. *Angew Chem Int Ed Engl* 2002;41(2):215–29.
- [47] Calles JA, Carrero A, Vizcaíno AJ. Ce and La modification of mesoporous Cu–Ni/SBA-15 catalysts for hydrogen production through ethanol steam reforming. *Microporous Mesoporous Mater* 2009;119(1–3):200–7.
- [48] Pal N, Mukherjee I, Chatterjee S, Cho EB. Surfactant-assisted synthesis of ceriatitania-rich mesoporous silica materials and their catalytic activity towards photodegradation of organic dyes. *Dalton Trans* 2017;46(29):9577–90.
- [49] Cheng L, Jiang Y, Yan N, Shan SF, Liu XQ, Sun LB. Smart adsorbents with photoregulated molecular gates for both selective adsorption and efficient regeneration. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8(35):23404–11.
- [50] Cheng L, Jiang Y, Qi SC, Liu W, Shan SF, Tan P, et al. Controllable adsorption of CO<sub>2</sub> on smart adsorbents: an interplay between amines and photoresponsive molecules. *Chem Mater* 2018;30(10):3429–37.
- [51] Jiang Y, Tan P, Kang YH, Xing ZM, Cheng L, Zhu L, et al. Fabrication of adsorbents with thermocontrolled molecular gates for both selective adsorption and efficient regeneration. *Adv Mater Interfaces* 2016;3(11):1500829.
- [52] Jiang Y, Tan P, Cheng L, Shan SF, Liu XQ, Sun LB. Selective adsorption and efficient regeneration via smart adsorbents possessing thermo-controlled molecular switches. *Phys Chem Chem Phys* 2016;18(15):9883–7.
- [53] Yin Y, Tan P, Liu XQ, Zhu J, Sun LB. Constructing a confined space in silica nanopores: an ideal platform for the formation and dispersion of cuprous sites. *J Mater Chem A* 2014;2(10): 3399–406.
- [54] Xing ZM, Gao YX, Shi LY, Liu XQ, Jiang Y, Sun LB. Fabrication of gold nanoparticles in confined spaces using solid-phase reduction: significant enhancement of dispersion degree and catalytic activity. *Chem Eng Sci* 2017;158:216–26.
- [55] Yin Y, Zhu J, Liu XQ, Tan P, Xue DM, Xing ZM, et al. Simultaneous fabrication of bifunctional Cu(I)/Ce(IV) sites in silica nanopores using a guests-redox strategy. *RSC Adv* 2016;6(74):70446–51.
- [56] Cho EB, Yim S, Kim D, Jaroniec M. Surfactant-assisted synthesis of mesoporous silica/ceria-silica composites with high cerium content under basic conditions. *J Mater Chem A* 2013;1(40):12595–605.
- [57] Tan P, Li YH, Liu XQ, Jiang Y, Sun LB. Core-shell AgCl@SiO<sub>2</sub> nanoparticles: Ag(I)-based antibacterial materials with enhanced stability. *ACS Sustain Chem Eng* 2016;4(6):3268–75.
- [58] Huang L, Xing ZM, Kou Y, Shi LY, Liu XQ, Jiang Y, et al. Fabrication of rhodium nanoparticles with reduced sizes: an exploration of confined spaces. *Ind Eng Chem Res* 2018;57(10):3561–6.
- [59] Ho KY, McKay G, Yeung KL. Selective adsorbents from ordered mesoporous silica. *Langmuir* 2003;19(7):3019–24.
- [60] Park SH, Kim BH, Selvaraj M, Lee TG. Synthesis and characterization of mesoporous Ce–Mn–MCM-41 molecular sieves. *J Ind Eng Chem* 2007;13(4):637–43.
- [61] Wang L, Wang J, He C, Lyu W, Zhang W, Yan W, et al. Development of rare earth element doped magnetic biochars with enhanced phosphate adsorption performance. *Colloids Surf A* 2019;561:236–43.
- [62] Yang JM, Ying RJ, Han CX, Hu QT, Xu HM, Li JH, et al. Adsorptive removal of organic dyes from aqueous solution by a Zr-based metal–organic framework: effects of Ce(III) doping. *Dalton Trans* 2018;47(11):3913–20.
- [63] Liu Y, Zeng G, Tang L, Cai Y, Pang Y, Zhang Y, et al. Highly effective adsorption of cationic and anionic dyes on magnetic Fe/Ni nanoparticles doped bimodal mesoporous carbon. *J Colloid Interface Sci* 2015;448:451–9.