

聚合物海绵吸附剂用于水处理的研究进展

罗 恒^{1,2}, 栾晓琳^{3,4}, 赵 宁², 徐 坚²

(1. 中国科学院大学化学与化工学院, 北京 100049; 2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190;
3. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049; 4. 中国科学院烟台海岸带研究所, 烟台 264003)

摘要:在目前水处理方法中, 吸附法以其吸附剂来源多样、成本低、效率高、操作容易、环境友好等优点而被广泛研究和应用。聚合物海绵吸附剂不仅具有高分子链分子设计的多样性, 还因存在羟基、羧基、氨基等活性基团而具有金属配位能力, 同时兼具海绵这一软质泡沫材料的多孔性和高弹性, 这些特点赋予其高的吸附容量和优异的可回收性。通过物理共混或化学改性的方法引入纳米材料(如纳米颗粒、纳米线等), 可以极大地改善聚合物海绵吸附剂的力学性能和吸附性能。本文介绍了聚合物海绵吸附剂的分类及制备原理, 重点综述了其在重金属、油及有机溶剂、染料等水中污染物去除领域的应用, 最后对其不足和发展前景作出了展望。

关键词: 吸附; 聚合物; 海绵; 水处理

引言

水资源短缺已经成为一个普遍问题, 对人类社会产生了全球性影响, 这与水污染密不可分^[1]。随着经济的快速发展, 油品泄露、含重金属工业废水肆意排放、化学试剂倾翻等原因造成了如今水污染严重的局面^[2], 这不仅对生态环境造成了极大破坏, 还对人类健康产生了巨大威胁, 上个世纪日本的水俣病和痛痛病事件以及 2010 年发生在墨西哥湾石油大泄露都是最好的例证。因此, 对于高效快速水处理方法的研究引起了广泛关注。

目前的水处理方法主要有沉淀法、过滤法、电渗析法、反渗透技术、吸附法、生物修复法等, 其中吸附法以吸附剂来源多样、成本低、效率高、操作容易、环境友好等优势而被广泛研究和应用^[3, 4]。目前常见的吸附材料有活性炭^[5]、沸石^[6]、碳纳米材料^[7, 8]、水凝胶^[9, 10]、金属氧化物^[11]、壳聚糖^[12, 13]等, 这些吸附材料由于造价昂贵、制备复杂、二次污染、吸附速率慢、负载容量低等缺点, 限制了其在高效快速处理水污染的实际应用。聚合物海绵吸附剂是一类具有多孔结构、大比表面积、易功能化的三维弹性材料, 功能基团(羟基、羧基、氨基等)的大量存在也提供了足够的活性位点用于吸附和改性。此外, 纳米材料(纳米颗粒、纳米线)的引入为水体中的重金属离子和有机污染物的去除提供了有效途径。最重要的是, 由于具有较好的弹性, 聚合物海绵吸附剂还能实现污染物的回收和材料的重复利用, 其质轻、廉价、化学稳定性高的特点使得该材料在实际水处理领域具有广泛的应用前景。

1 聚合物海绵吸附剂简介

海绵, 一类最原始的多细胞无脊椎动物, 属多孔动物门^[14]。由于材料科学的发展, 海绵引申为一种多孔弹性材料, 也可称为软质泡沫材料。海绵的种类颇多, 主要有氧化物海绵^[15, 16]、碳基海绵^[17, 18]、有机金属框架(MOF)海绵^[19, 20]、聚合物海绵^[21~23]等, 其中聚合物海绵研究及应用最为广泛。聚合物海绵的分类方法很多, 按其泡孔结构可分为闭孔海绵和开孔海绵^[24]; 按其材料来源可分为合成聚合物海绵和天

然聚合物海绵。目前市售多为合成聚合物海绵,主要成分为聚苯乙烯、聚氨酯(PU)、密胺树脂(MF)等物质^[25];天然的高分子海绵既包括丝瓜、玉米秸秆、玉米芯等天然材料^[26~28],也包括以生物质为原料的易降解海绵,如纤维素、几丁质等^[29, 30]。聚合物海绵吸附材料制备方法主要分为两类:(1) 利用聚合物海绵基材表面及内部存在的活性基团,通过物理共混或化学改性的方法构筑聚合物海绵的微纳复合结构,有效提高吸附剂的力学性能和吸附容量^[31, 32]; (2) 直接在海绵骨架里进行化学反应,并结合高分子链设计的多样性,从而得到高性能的聚合物海绵吸附剂^[33, 34]。两者均能通过挤压法实现污染物的回收和吸附剂的重复使用。

2 聚合物海绵吸附剂在水处理中的应用

吸附法作为一种物理化学方法,被广泛地用于水处理过程,主要集中于水中重金属离子和有机污染物的去除^[35~37]。聚合物海绵吸附剂不仅具有三维骨架结构,还可通过修饰改性获得特殊浸润性,从而在水处理领域崭露头角。虽然油水分离属于有机污染物的去除范畴,但是由于其普遍性而受到关注。下面主要从油水分离、有机污染物和重金属离子去除三个方面来介绍。

2.1 油水分离

2015 年,郭志光课题组发表过一篇关于油水分离材料的综述^[38],其中也涉及到海绵材料,因此这里主要介绍近两年的重要进展。多巴胺(DA)具有良好的反应性和粘附性,广泛应用于海绵的修饰改性。Zhu 等^[39]借助 DA 在水溶液中将 Fe_3O_4 颗粒与十二硫醇共同固定于 PU 基体表面,通过一步法制备了具有磁响应功能的超疏水 PU/ Fe_3O_4 复合材料。可利用外界磁场的作用,驱动复合材料在油水混合物表面进行移动,然后磁分离,从而实现磁场驱动分离油水混合物的目的(见图 1a)。类似地,Wang 等^[40]通过纳米管(CNTs)表面 DA 的自聚合,然后与十八烷酸反应得到 CNTs 增强的 PU 海绵,在机械强度与弹性提高的同时,可快速吸附自身重量 34.9 倍的油,并通过简单的挤压回收油,重复使用 150 次仍保持较高的吸附容量;Cao 等^[41]提出向羟基化纳米金刚石(NDs)表面涂覆聚多巴胺(PDA)和全氟癸基硫醇(PFDT),再将 NDs 固定到 PU 上,也得到超疏水油水分离材料。此外,向聚合物海绵中添加无机颗粒,如凹凸棒石^[42]、二氧化钛^[43]、二氧化硅^[44]等,进行疏水性链修饰,也是获得油水分离材料的有效途径。俞书宏课题组^[45]通过在氧化石墨烯(GO)浸渍的商业海绵基材(GO@sponge)上原位生长多孔配位聚合物(PCP),得到了超疏水的海绵材料(PCP@GO@sponge),该材料的吸油能力达到 1200~4300%(wt),用自吸泵做成的模型装置可以实现连续分离回收油(见图 1b-j)。

除了 PU 海绵,MF 也被大量应用于油水分离,或被 GO 修饰以获得机械及化学稳定性高的可压缩泡沫^[46];或通过嵌段共聚物前驱液改性,再高温热解得到耐高温超疏水碳材料^[47];或通过湿化学法在 MF 表层均匀镀上金属,获得抗菌聚合物海绵^[48]。最近,Yang 等^[49]第一次提出燃烧辅助原位碳沉积法,使用甲苯润湿 MF 后直接点燃,得到具有疏水、防火、可压缩以及自清洁能力的聚合物海绵。该方法没有额外的修饰试剂和复杂的制备过程,这使得大规模的生产应用成为可能。此外,智能响应聚合物海绵材料也受到了关注,利用 TiO_2 对紫外光(UV)产生亲水-超疏水转变, TiO_2 浸涂到 PU 后,得到了浸润性可逆调控的智能聚合物海绵^[43]。Lu 等^[44]利用螺吡喃甲基丙烯酸酯在 UV 照射下能由超疏水转变为亲水,因此实现了 MF 海绵光控脱附回收油,从而提供了一种新的重复利用方法。

2.2 有机污染物的去除

除了油水分离,水处理技术还包含了水中有机溶剂、染料、细菌病毒等有机污染物的去除。Wang 等^[50]首先在聚氨酯的骨架中自组装还原氧化石墨烯(RGO),然后借助 RGO 与 KMnO_4 的氧化反应,原位生长 MnO_2 纳米颗粒,而得到 PU@RGO@MnO_2 杂化材料,该吸附材料具有多级孔结构,压缩 80% 而不塌缩,去除亚甲基蓝的效率高达 94%,添加 H_2O_2 时,可达 96% 以上,并且能回收利用 4 次。另一类直接合成得到的多孔聚合物复合材料(PUS-MOP-A)也引起了注意^[34],该材料是通过在 PU 基材中发生索

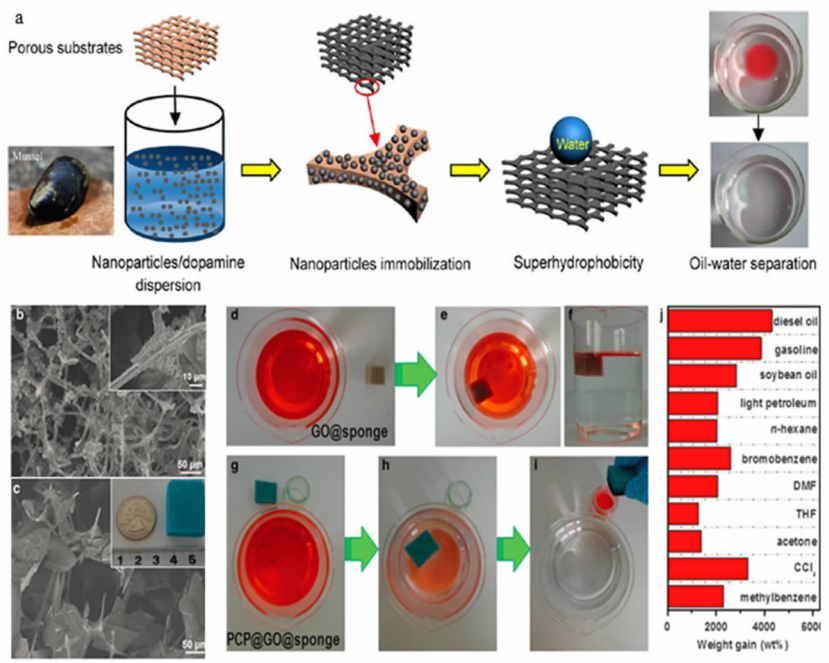


图 1 (a)纳米颗粒固定于 PU 基底及应用于油水分离示意图,PCP@GO@sponge 上原位生长小的(b)和大的(c)PCP 颗粒的 SEM 图,其中(b)的嵌入图展示了放大的微结构,而(c)的嵌入图为宏观的 PCP@GO@sponge,(d-f)展示了 GO@sponge 对汽油(染成红色)和水没有选择吸附能力,(g-i)展示了 PCP@GO@sponge 对汽油的吸附,并能挤压回收汽油,(j)PCP@GO@sponge 对于各种油及有机溶剂的吸附效率。

Figure 1 (a) Illustration for the immobilization of nanoparticles onto porous substrates and application for oil/water separation. SEM images for PCP@GO@sponge with (b) small and (c) large USTC-6 particles. The insets in (b) are enlarged details for the microstructures, whereas the inset in (c) shows a photograph of the macroscopic PCP@GO@sponge. (d-f) Photographs showing the non-selective adsorption behavior of GO@sponge for gasoline (dyed red) and water. (e) Top and (f) side view for GO@sponge and the liquid mixture. (g-i) Photographs showing gasoline uptake by PCP@GO@sponge and subsequent squeezing to recover the gasoline. (j) The adsorption efficiency of PCP@GO@sponge for diverse oils and organic solvents.

诺贾西亚偶联反应得到的(见图 2a),同时在聚氨酯的大孔中插入了微孔多层的有机聚合物,测得的 BET 表面积为 $306\text{m}^2/\text{g}$,用 KOH 处理后得到 PUS-MOP-Aa,羧基变成羧基阴离子。图 2b 显示了材料改性前后对水浸润性的变化,材料压缩后吸水迅速,可快速去除阳离子染料亚甲基蓝(MB)和阴离子染料亚甲基橙(MO),同时对 MB 吸附选择性优于 MO,并可通过压缩或注射过滤方式去除(见图 2c-d)。对于细菌和病毒,Cui 等^[51]开发了一种高效节能的杀菌消毒海绵,在 PU 涂覆上碳纳米管和银纳米颗粒,水通过该纳米海绵时,施加小的电压,水中的 4 种模型细菌被杀死 99.9999%,1 种模型病毒被消灭 99%。

Yu 等^[52]通过在 MF 骨架上固定光催化剂合成了 PS@Ag/AgCl 复合海绵材料(见图 3a),主要用于污水中有机物的光催化降解。图 3b 显示,MF 骨架上完全涂覆上了 Ag/AgCl 纳米线,图 3c 为光照下该泡沫材料作为光反应器降解 MO 的示意图。与二维层状的 Ag/AgCl 纤维相比,污水与该装置中的 Ag/AgCl 纳米线的接触面积大大增加,光催化效率提高了 4 倍,并且 MF 的大孔结构保证了污水的快速通过。Zhou 等^[53]通过两步法实现了 MF 中低浓度 DA 的自聚合,并利用 PDA 的反应性共价接枝上十二烷基硫醇(DT)而得到 MF/PDA/DT 海绵吸附剂。Shao 等^[54]利用一锅法制备了 MF@Fe₃O₄@PDA/PSBMA(聚甲基丙烯酸磺基三甲铵乙内酯)多功能的磁性密胺海绵材料,其孔径主要为 $200\sim 400\mu\text{m}$,空气中亲水亲油,水下疏油,不仅能分离油水混合物和乳液(分离效率超过 97%),还能选择性去除阳离子染料(结晶紫去除效率超过 96%),材料耐酸碱盐,回收循环 10 次后,去除染料能力仍然在 93.8%以上。

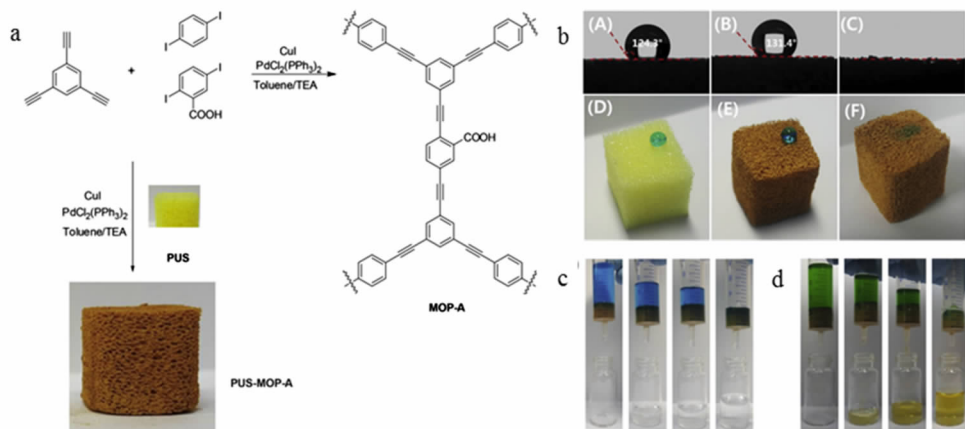


图 2 (a)PUS-MOP-A 合成示意图;(b)(A)PUS,(B)PUS-MOP-A,(C)PUS-MOP-Aa 的水滴接触角及 (D)、(E)、(F)为对应的照片;(c)通过含 PUS-MOP-Aa 的注射过滤法去除 MB 的连续过程示意图;(d)通过含 PUS-MOP-Aa 的注射过滤法去除 MB 优于 MO 的连续过程示意图。

Figure 2 (a) Synthesis of PUS-MOP-A; (b) Water contact angles of (A) PUS, (B) PUS-MOP-A and (C) PUS-MOP-A treated with KOH (PUS-MOP-Aa) and photo images of a water droplet on (D) PUS, (E) PUS-MOP-A and (F) PUS-MOP-Aa; (c) Sequential photographs showing removal of MB using a PUS-MOP-Aa syringe filter; (d) Sequential photographs showing removal of MB over MO using a PUS-MOP-Aa syringe filter.

Lin 等^[55]在 MF 基体上浸涂沸石咪唑框架纳米颗粒(ZIF),得到复合海绵材料,实现了对孔雀绿的高效吸附去除,为制备 MOF-海绵材料提供了一种新的方法。

2.3 重金属离子的去除

聚合物海绵本身具有较大的比表面积和可功能化的活性基团,因此添加无机纳米粒子或接枝有机高分子得到的聚合物海绵可有效吸附去除水中重金属离子。Rajakumar 等^[56]将 Mn_2O_3 负载到聚苯胺表面上得到了 Mn_2O_3 掺杂的聚苯胺海绵,其对 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cd^{2+} 具有较好的吸附性能,吸附容量分别可达到 437、494 和 480mg/g。Zhuang 等^[57]通过布鲁士蓝和支链淀粉酶于 PU 中界面聚合,得到具有磁性的碳框架聚合物海绵(MCF)。MCF 在 $\text{pH}=7$ 的条件下对 Pb^{2+} 的吸附容量达 386mg/g,且具有较好的可重复利用性,经过 6 次吸附-脱附循环试验后,对 Pb^{2+} 仍有 83% 的吸附率。MCF 吸附前后磁性无明显变化,这使得该材料用于水处理时易于回收(见图 4a-d)。Pan 等^[58]以聚乙烯醇缩甲醛(PVF)海绵为基底,使其先后与戊二醛(GA)和丙烯酰胺(AM)发生交联反应和接枝聚合反应,再经水解得到具有 90% 孔隙率和强吸水特性的海绵(PVF-g-GAA)。该材料能够吸附去除水中的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等重金属离子,且对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 具有较好的选择性吸附。此外,该聚合物海绵重复利用性较高,经 6 次吸附-脱附循环后,吸附容量仅有轻微变化。

天然海绵材料,诸如具有多孔海绵结构的植物也已受到了人们关注。Akhtar 等^[26, 59, 60]将球藻菌生物质固定到丝瓜海绵上得到具有高化学稳定性的聚合物海绵(LIBCS)。图 4 中 e、f 为球藻菌固定前后丝瓜的 SEM 图,其对 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 的吸附容量分别为 60.38mg/g、69.26mg/g、39.2mg/g。同时,LIBCS 也具有较好的可重复利用性,经酸洗后的吸附能力可恢复至 98%,多次吸脱附仍对重金属离子保持 90% 以上的吸附容量。近几年,研究人员也把目标转向其它具有类海绵结构的植物。García 等^[27]利用废弃农作物玉米茎作为吸附剂去除水中 Pb^{2+} ;Zhang 等^[28]通过在天然玉米芯(CC)上修饰聚吡咯(PPy)得到内部具有大孔的花状结构海绵,可用于 Cr(VI) 的吸附去除。可降解的生物材料也可作为海绵来源,Muñoz 等^[61]通过向开孔纤维素海绵上负载 Fe^{3+} ,制得对 As 具有吸附能力的聚合物海绵。此外,从海生海绵中提取出具有松散排列管状结构的几丁质海绵可有效吸附水溶液中的铀^[30],改性后的几丁质海绵还能快速去除铯 Cs(I) ^[62]。

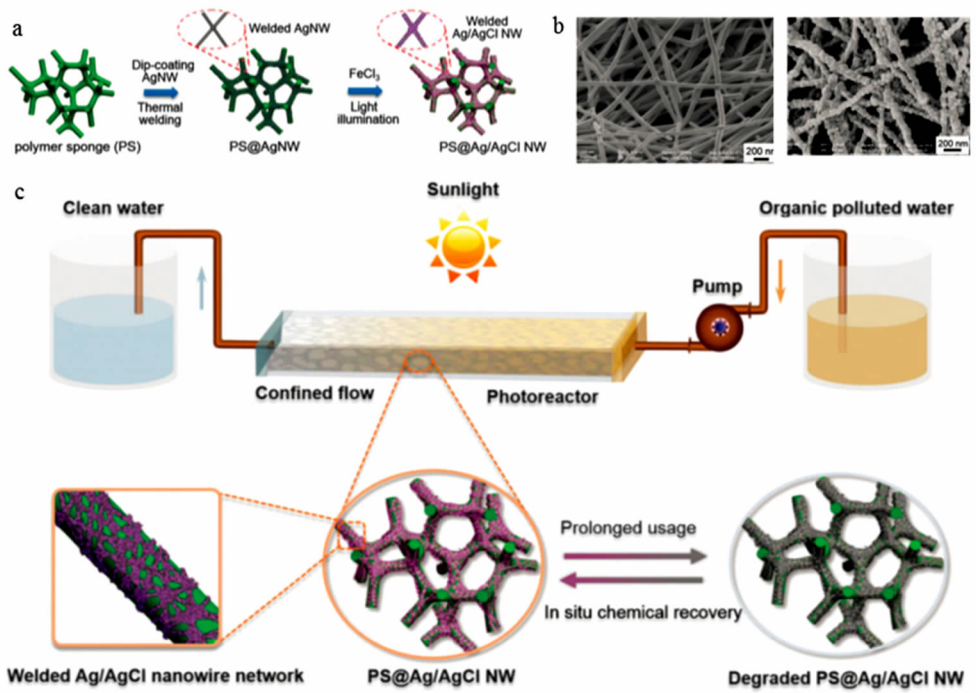


图 3 (a)使用 MF 作为骨架合成 PS@Ag/AgCl 复合材料过程原理图;(b)涂覆在 MF 上的 Ag 和 Ag/AgCl 纳米线的 SEM 照片;(c)PS@Ag/AgCl 复合海绵材料用作光降解污水的光反应器示意图。

Figure 3 (a) Schematic diagram of fabrication processes of the PS@Ag/AgCl composite using MF as the frame; (b) SEM images of Ag and Ag/AgCl nanowires coated on MF; (c) Schematic diagram of the composite used as a photoreactor for photodegradation of wastewater.

3 结论及展望

近年来,聚合物海绵吸附剂由于其孔隙率高、比表面积大、密度低、成本低等优点在水处理领域获得了迅速发展,特别是聚合物来源广泛、设计多样,以聚合物海绵为基体直接合成或间接修饰得到的聚合物海绵吸附剂展现了高效快速去除水中油、有机溶剂、染料、重金属离子的能力,其原料廉价、稳定性高、耐候性好、污染物可回收、材料可重复利用的突出特点使聚合物海绵吸附剂在实际应用中将发挥越来越重要的作用。当然,聚合物海绵吸附剂也面临着痕量有机物去除乏力、重金属离子吸附容量低以及专一吸附性差等瓶颈问题。可以相信,通过合适纳米材料的引入以及聚合物海绵基体的设计有望有效解决上述问题。

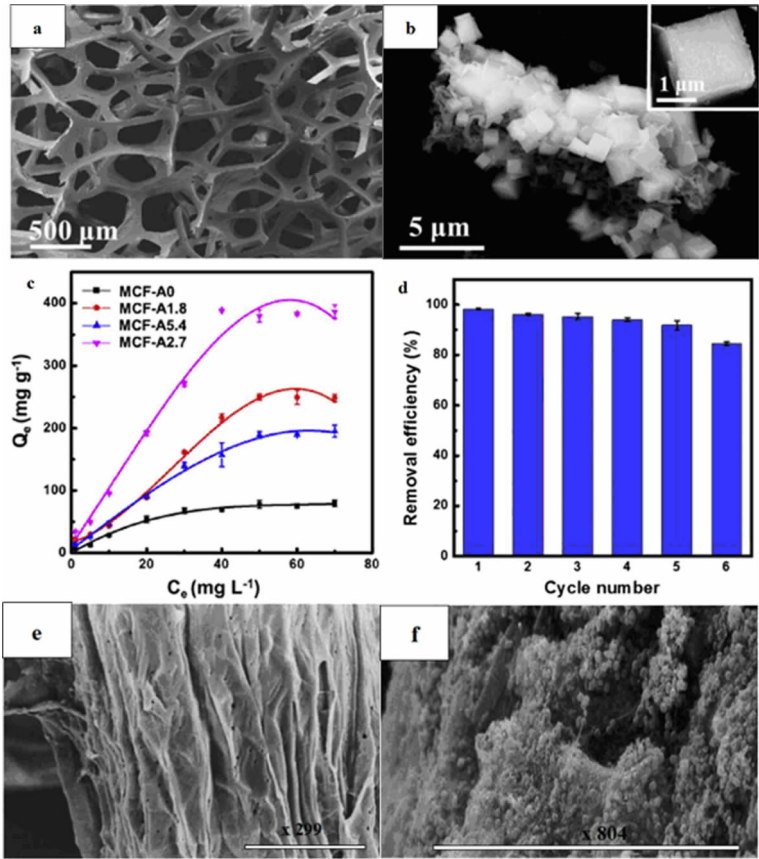


图 4 (a)PU 海绵的 SEM 图,(b)磁性碳框架聚合物海绵 MCF 的 SEM 图,(c)MCF 聚合物海绵的 Pb²⁺ 吸附等温线, (d)经重复使用的 MCF 聚合物海绵 Pb²⁺ 去除效率的变化(Pb²⁺ 初始浓度为 10mg/L),(e)丝瓜的 SEM 图, (f)表面固定球藻菌的丝瓜 SEM 图。

Figure 4 (a) SEM image of PU sponge. (b) SEM image of magnetic carbon framework sponge(MCF). (c) Pb²⁺ adsorption isotherms of MCF. (d) Variation of Pb (II) removal efficiency of MCF during repeated use under the initial Pb²⁺ concentration of 10mg/L. (e) SEM image of single thread of loofa sponge. (f) SEM image of *C. sorokiniana* cells immobilized along loofa sponge fibres.

参考文献：

[1] Shannon M A, Bohn P W, Elimelech M, Georgiadis J G, Marinas B J, Mayes A M. *Nature*, 2008, 452(7185): 301~310.
[2] Chen D Y, Zhu H G, Yang S, Li N J, Xu Q F, Li H, He J H, Lu J M. *Adv Mater*, 2016, 28(47): 10443~10458.
[3] Barakat M A. *Arab J Chem*, 2011, 4(4): 361~377.
[4] Ali I. *Chemical reviews*, 2012, 112(10): 5073~5091.
[5] Rivera-Utrilla J, Sanchez-Polo M, Gomez-Serrano V, Alvarez P M, Alvim-Ferraz M C M, Dias J M. *J Hazard Mater*, 2011, 187 (1): 1~23.
[6] Delkash M, Bakhshayesh B E, Kazemian H. *Microporous Mesoporous Mat*, 2015, 214: 224~241.
[7] Chen B, Ma Q L, Tan C L, Lim T T, Huang L, Zhang H. *Small*, 2015, 11(27): 3319~3336.
[8] Santhosh C, Velmurugan V, Jacob G, Jeong S K, Grace A N, Bhatnagar A. *Chem Eng J*, 2016, 306: 1116~1137.
[9] Jing G H, Wang L, Yu H J, Amer W A, Zhang L. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 2013, 416: 86~94.
[10] Khan M, Lo I M. *Water Res*, 2016, 106: 259~271.
[11] Fu F L, Dionysiou D D, Liu H. *J Hazard Mater*, 2014, 267: 194~205.
[12] Reddy D H, Lee S M. *Adv Colloid Interface Sci*, 2013, 201: 68~93.
[13] Hokkanen S, Bhatnagar A, Sillanpaa M. *Water Res*, 2016, 91: 156~173.

[14] 张维. 古生物学报, 1991, (06): 772~785.

[15] Yang Y B, Shi E Z, Li P X, Wu D H, Wu S T, Shang Y Y, Xu W J, Cao A Y, Yuan Q. *Nanoscale*, 2014, 6(7): 3585~3592.

[16] Zhang Y T, Yu M, Zhang Z H, Guo J, Wang C C. *Small*, 2016, 12(35): 4815~4820.

[17] Gui X C, Zeng Z P, Cao A Y, Lin Z Q, Zeng H Q, Xiang R, Wu T Z, Zhu Y, Tang Z K. *J Mater Chem*, 2012, 22(35): 18300~18305.

[18] Xu X T, Liu Y, Lu T, Sun Z, Chua D H C, Pan L K. *J Mater Chem A*, 2015, 3(25): 13418~13425.

[19] Yan A X, Yao S, Li Y G, Zhang Z M, Lu Y, Chen W L, Wang E B. *Chem-Eur J*, 2014, 20(23): 6927~6933.

[20] Li H Z, Li M Z, Li W B, Yang Q, Li Y A, Gu Z K, Song Y L. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19(8): 5746~5752.

[21] Pan Y X, Peng C, Wang W C, Shi K, Liu Z, Ji X L. *RSC Adv*, 2014, 4(67): 35620~35628.

[22] Qi Z P, Liu Q, Zhu Z R, Kong Q, Chen Q F, Zhao C S, Liu Y Z, Miao M S, Wang C. *Desalin Water Treat*, 2016, 57(60): 29421~29433.

[23] Taka A L, Pillay K, Mbianda X Y. *Carbohydr Polym*, 2017, 159: 94~107.

[24] 蔡敬强. 中国橡胶, 2006, (17): 34~36.

[25] 刘浩, 韩常玉, 董丽松. 高分子通报, 2008, (03): 29~42.

[26] Akhtar N, Saeed A, Iqbal M. *Bioresour Technol*, 2003, 88(2): 163~165.

[27] Garcia-Rosales G, Colin-Cruz A. *J Environ Manage*, 2010, 91(11): 2079~2086.

[28] Zhang J Q, Chen H, Chen Z, He J J, Shi W X, Liu D M, Chi H Z, Cui F Y, Wang W. *RSC Adv*, 2016, 6(64): 59292~59298.

[29] Klemm D, Heublein B, Fink H-P, Bohn A. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(22): 3358~3393.

[30] Schleuter D, Gunther A, Paasch S, Ehrlich H, Kljajic Z, Hanke T, Bernhard G, Brunner E. *Carbohydr Polym*, 2013, 92(1): 712~718.

[31] Liu S C, Pan J M, Cao J, Dai X H, Meng M J, Wu R R, Yao J T, Yan Y S. *Chem Eng J*, 2016, 284: 10~20.

[32] Zhang T, Kong L Y, Dai Y T, Yue X J, Rong J, Qiu F X, Pan J M. *Chem Eng J*, 2017, 309: 7~14.

[33] Kim J G, Choi T J, Chang J Y. *Chem Eng J*, 2016, 306: 242~250.

[34] Choi T J, Kim D Y, Chang J Y. *Microporous Mesoporous Mat*, 2017, 242: 82~89.

[35] Wei G, Miao Y E, Zhang C, Yang Z, Liu Z Y, Tjiu W W, Liu T X. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5(15): 7584~7591.

[36] Morillo D, Perez G, Valiente M. *J Colloid Interface Sci*, 2015, 453: 132~141.

[37] Alsaiee A, Smith B J, Xiao L L, Ling Y H, Helbling D E, Dichtel W R. *Nature*, 2016, 529(7585): 190-U146.

[38] Wang B, Liang W X, Guo Z G, Liu W M. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(1): 336~361.

[39] Zhu Q, Pan Q M. *ACS Nano*, 2014, 8(2): 1402~1409.

[40] Wang H Y, Wang E Q, Liu Z J, Gao D, Yuan R X, Sun L Y, Zhu Y J. *J Mater Chem A*, 2015, 3(1): 266~273.

[41] Cao N, Yang B, Barras A, Szunerits S, Boukherroub R. *Chem Eng J*, 2017, 307: 319~325.

[42] Li J, Xu C C, Zhang Y, Wang R F, Zha F, She H D. *J Mater Chem A*, 2016, 4(40): 15546~15553.

[43] Li L J, Liu L, Lei J L, He J X, Li N B, Pan F S. *J Mater Chem A*, 2016, 4(31): 12334~12340.

[44] Zhu H G, Yang S, Chen D Y, Li N J, Xu Q F, Li H, He J H, Lu J M. *Adv Mater Interfaces*, 2016, 3(5): 1500683~1500689.

[45] Jiang Z R, Ge J, Zhou Y X, Wang Z Y U, Chen D X, Yu S H, Jiang H L. *NPG Asia Mater*, 2016, 8: 253~260.

[46] Zhu H G, Chen D Y, An W, Li N J, Xu Q F, Li H, He J H, Lu J M. *Small*, 2015, 11(39): 5222~5229.

[47] Qiu S, Jiang B, Zheng X, Zheng J T, Zhu C S, Wu M B. *Carbon*, 2015, 84: 551~559.

[48] Langner M, Agarwal S, Baudler A, Schroder U, Greiner A. *Adv Funct Mater*, 2015, 25(39): 6182~6188.

[49] Yang Y, Liu Z J, Huang J, Wang C Y. *J Mater Chem A*, 2015, 3(11): 5875~5881.

[50] Wang N, Li X F, Yang J, Shen Y X, Qu J, Hong S, Yu Z Z. *RSC Adv*, 2016, 6(91): 88897~88903.

[51] Liu C, Xie X, Zhao W T, Liu N, Maraccini P A, Sassoubre L M, Boehm A B, Cui Y. *Nano Lett*, 2013, 13(9): 4288~4293.

[52] Ge J, Wang X, Yao H B, Zhu H W, Peng Y C, Yu S H. *Mater Horizons*, 2015, 2(5): 509~513.

[53] Zhou L, Wang X H, Yuan K, Xi F N, Liu J Y, Dong X P. *RSC Adv*, 2016, 6(76): 71905~71912.

[54] Zhang Y Q, Yang X B, Wang Z X, Long J, Shao L. *J Mater Chem A*, 2017, 5(16): 7316~7325.

[55] Lin K Y A, Chang H A. *J Mater Chem A*, 2015, 3(40): 20060~20064.

[56] Rajakumar K, Kirupha S D, Sivanesan S, Sai R L. *J Nanosci Nanotechnol*, 2014, 14(4): 2937~2946.

[57] Zhuang Y T, Gao W, Yu Y L, Wang J H. *Carbon*, 2016, 108: 190~198.

[58] Pan Y X, Liu Z, Wang W C, Peng C, Shi K, Ji X L. *J Mater Chem A*, 2016, 4(7): 2537~2549.

[59] Akhtar N, Iqbal J, Iqbal M. *J Hazard Mater*, 2004, 108(1): 85~94.

[60] Akhtar N, Iqbal M, Zafar S I, Iqbal J. *J Environ Sci*, 2008, 20(2): 231~239.

- [61] Munoz J A, Gonzalo A, Valiente M. *Environ Sci Technol*, 2002, 36(15): 3405~3411.
- [62] Vincent C, Barre Y, Vincent T, Taulemesse J M, Robitzer M, Guibal E. *J Hazard Mater*, 2015, 287: 171~179.

Research Progress of Polymer Sponge Adsorbents for Water Treatment

LUO Heng^{1,2}, LUAN Xiao-lin^{3,4}, ZHAO Ning², XU Jian²

(1. *School of Chemistry and Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*; 2. *Institute of Chemistry Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*; 3. *College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*; 4. *Yantai Institute of Coastal Zone Research Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China*)

Abstract: Among the present methods for water treatment, adsorption process has been widely studied and applied, since it has exhibited many advantages, such as the availability of a wide range of adsorbents, cost-effectiveness, ease of operation and eco-friendliness. Polymer sponge adsorbents not only have the diversity of molecule design but also can coordinate with heavy metal ions due to the active groups, including hydroxyl, carboxyl, amino, etc. on the polymer chains. Meanwhile, polymer adsorbents in the form of sponge have the porous structure and high elasticity, which endow them with high adsorption capacity and excellent recyclability. The introducing of nano-materials (such as nanoparticles, nanofibers, etc.) can greatly improve the mechanical and adsorption properties of polymer sponge adsorbents through physical blending or chemical modification. In this mini-review, the classification and preparation methods of polymer sponge adsorbents are introduced. In particular, applications for the removal of heavy metals, oils coupled with organic solvents and dyes are summarized. Finally, the shortcomings and future perspective for this promising field are discussed.

Key words: Adsorption; Polymer; Sponge; Water treatment