

离子印迹聚合物回收关键稀散金属的研究进展

滕道光^{1,2}, 金鹏², 周国莉², 刘江^{1,2}, 王伟^{1,2}, 李鹏², 曹亦俊^{1,2}

1. 郑州大学 中原关键金属实验室, 河南 郑州 450001;
2. 郑州大学 化工学院, 河南 郑州 450001

中图分类号: TF843 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)04-0145-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.04.015

摘要 关键稀散金属对世界各国的高科技和未来能源的发展具有十分重要的作用, 而且稀散金属的储量相对稀少且地域分布高度不均, 因此关键稀散金属回收的战略意义不言而喻。传统的回收方法具有分离效率高、应用范围广、适应性强等优点, 但存在环境污染大和工艺成本高的缺点。离子印迹回收法有传质阻力小、吸附量大、模板易去除、吸附速率快、重复使用性良好等优点, 离子印迹聚合物吸附材料对模板离子具有强识别能力, 对其可实现高选择吸附。从合成原理、反应原料、制备工艺方法等方面对离子印迹聚合物吸附材料近期研究进展进行了概述。重点从目标离子和载体材料这两方面, 总结和分析了离子印迹聚合物吸附材料的最新进展和当前发展中所遇到的问题, 并对离子印迹法回收关键稀散金属的发展趋势和前景进行了展望。
关键词 离子印迹聚合物; 关键稀散金属; 回收

引言

稀散金属通常是指由镓(Ga)、锗(Ge)、硒(Se)、铟(In)、碲(Te)、铼(Re)和铊(Tl)等 7 个元素组成的一组化学元素, 在地壳中丰度很低且在岩石中极为分散^[1]。稀散金属对于国防军事、高端制造、新能源等产业的发展至关重要, 在国民经济、国家安全和科技发展等方面具有举足轻重的地位。由于稀散金属在地壳中的含量极少, 所以目前稀散金属的回收主要是在金属离子稀溶液中进行。传统的回收方法具有分离效率高、应用范围广、适应性强等优点, 但存在污染环境 and 工艺成本高的缺点。离子印迹回收法凭借其吸附量大、吸附选择性高、吸附速率快、重复使用性好等优势, 近年来迅速发展, 在多种稀散金属的富集回收领域取得了卓有成效的成果。

1 传统方法回收关键稀散金属

关键稀散金属(Critical scattered Metals, CSMs)广

泛应用于电子、新能源以及医疗等领域, 对未来能源和高科技的发展意义重大, 是 21 世纪重要的战略金属资源。CSMs 在地壳丰度极低(多为 10^{-9} 级), 在岩石中也极为分散且难以富集, 亟需加以资源保护和战略储备。CSMs 主要包括镓(Ga)、铟(In)、锗(Ge)、铼(Re)等 4 种元素。

1.1 镓(Ga)

镓属于第 III A 族的 CSMs, 镓与氮(N)、砷(As)、磷(P)、硫(S)等非金属元素形成的化合物是优异的半导体材料, 在 LED 照明、医疗器械、移动通信和合金等领域有着广泛的应用(如表 1 所示)。此外, 第二代(GaAs)和第三代半导体材料(GaN)在当今 5G 通信时代中的应用已初具规模^[2-3], 金属镓未来应用的发展潜力无限。

镓虽然是地壳中丰度最高的稀散金属元素($15 \mu\text{g/g}$), 可独立矿物极少, 绝大多数以伴生金属的形式存在, 通常伴生于铝土矿、铅锌矿、铁矿等矿床。全球镓储量约 $2.3 \times 10^5 \text{ t}$, 已探明资源量超 $1.0 \times 10^6 \text{ t}$, 伴生有镓资

收稿日期: 2022-11-15

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFC2902604); 国家自然科学基金(52174262); 河南省重点研发与推广专项(科技攻关)项目(222102320088)

作者简介: 滕道光(1992—), 男, 江苏徐州人, 讲师, 博士研究生, 研究方向为稀散金属深度富集分离、选冶药剂设计开发, E-mail: teng_daoguang@zzu.edu.cn; 金鹏(1998—), 男, 黑龙江齐齐哈尔人, 硕士研究生, 研究方向为离子印迹聚合物回收关键稀散金属, E-mail: king1879025@gs.zzu.edu.cn。

通信作者: 李鹏(1987—), 男, 安徽淮北人, 副教授, 博士研究生, 研究方向为煤基碳质资源的转化与利用, E-mail: zdhglipeng@zzu.edu.cn; 曹亦俊(1969—), 男, 山东淄博人, 教授, 博士研究生, 研究方向为低品质矿产资源的高效分选、传质过程强化以及固废资源化, E-mail: yijuncao@126.com。

表 1 金属镓在各领域的应用状况

Table 1 Application status of gallium in various fields

行业	镓的存在形式	用途	占比/%
半导体	GaAs、GaN、GaP、GaSb、高纯镓、高纯三甲基镓	微波器件、发光二极管、激光器、集成电路、LED等	~80
太阳能	GaAs、CIGS薄膜	太阳能电池	~10
磁性材料	钕铁硼磁性材料的添加剂	计算机、自动化设备、高性能发电设备、磁悬浮技术	~5
石油工业催化剂	Ga(NO ₃) ₃ 、GaCl ₃ 、镍-镓催化剂	新型石油催化剂化工合成催化剂	~5
医疗器械领域	钢镓合金、金镓合金、Ga(NO ₃) ₃ 、GaCl ₃	体温计、镶牙、治疗骨质疏松、抗癌	~1
新材料领域	-	铝镓合金、迹忆合金、导热材料、特种光学玻璃等	~1

源的铝土矿床集中分布在亚洲、大洋洲和南美洲，伴生镓的铅锌矿床主要分布在美国、中国、加拿大和意大利等国家^[4]。中国镓资源丰富，占全球镓储量的80%左右，约为1.9×10⁵ t^[6]。镓主要来源于炼铝工业副产物（约占总量的90%）^[6]，剩余的镓主要产于湿法炼锌浸出渣和粉煤灰处理^[7]。

目前镓分离的主要方法包括离子交换法、溶剂萃取法、氯化分离法和电沉积分离法等。离子交换法金属选择性高，但树脂淋洗困难，虽然酸能有效地淋洗镓，但会破坏树脂结构；溶剂萃取法分离速度快、选择性强、效率高，但存在不稳定、萃取剂易乳化、污染环境和本高的缺点；氯化分离法操作简便，但反应过程不易控制，反应过程中会产生强腐蚀性和有毒气体，大幅缩短生产设备的使用寿命，严重污染环境，因此该方法目前只停留在实验室阶段；电沉积分离法流程简单且能直接回收高纯单质金属，但浸出过程中会消耗大量的H₂O₂并产生大量有毒有害气体(HCl、Cl₂等)，这阻碍了该方法在工业生产中的应用^[8]。

1.2 铟 (In)

铟在地壳中含量为1.0×10⁻⁷，地质分布分散^[9]。尽管铟有独立的矿种，如硫铟铜矿、硫铟铁矿和水铟矿等，但这些矿物在自然界很少见，主要还是以类质同象赋存于铁闪锌矿(In含量0.20%~14.75%)、赤铁矿、方铅矿以及其他多金属硫化物矿石中，含量极低(10~20 g/t)^[10]。铟的全球储量仅有5×10⁴ t，且可开采使用的大约只有2.5×10⁴ t。由于尚未发现独立铟矿床，工业上一般从废锌、废锡中提纯回收铟，回收率为约60%，最终能得到的铟仅有约1.5×10⁴ t。我国是铟资源储量大国(图1)，目前铟主要来源于锌精炼过程的副产物和回收的废弃液晶显示器(LCD)，秘鲁、美国、加拿大和俄罗斯等国的铟资源储量也比较丰富^[11]。

铟导电性和光渗透性能优异，主要应用于生产合金和电子半导体(图2)。氧化铟锡(ITO)薄膜是LCD不可替代的生产原料，大约70%的铟都用于生产ITO薄膜。此外，铟也是制备铜铟镓硒(CIGS)太阳能薄膜

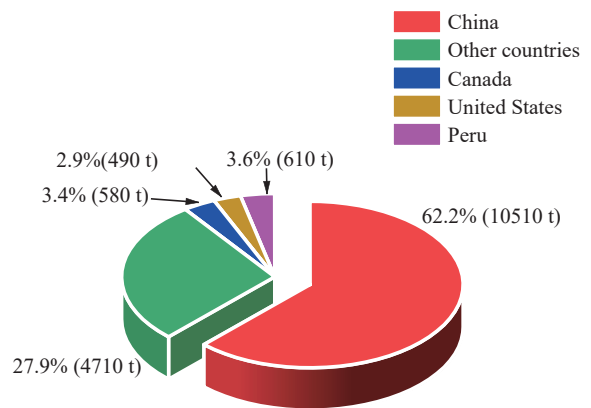


图1 2021年全球各国铟储量及占比

Fig. 1 Indium reserves and proportion by countries in the world in 2021

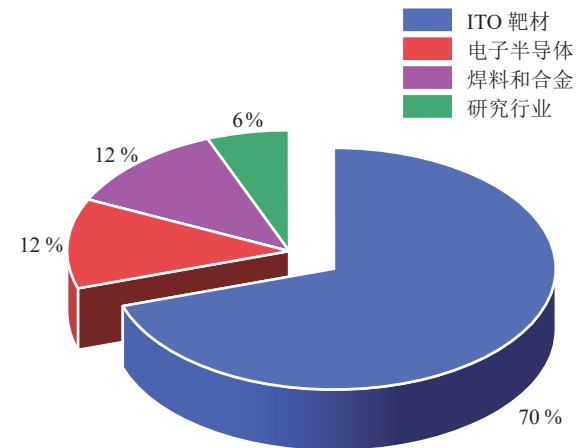


图2 铟的主要应用领域分布

Fig. 2 Distribution of main application fields of indium

的重要原料^[12-14]。

铟回收的主要方法包括溶剂萃取法、液膜分离法、萃淋树脂法、螯合树脂法、溶剂微胶囊法和浮选法等。溶剂萃取法是当下富集与回收铟的主要方法，分离效果好，在工业生产中广泛应用，但是该方法也存在部分萃取剂成本高、反萃难、容易产生乳化现象影响分相问题；液膜分离法萃取率高，但同时存在液膜溶胀、液膜稳定性和破乳工艺这三大难题，研究目前只

停留在实验阶段;萃淋树脂法萃取剂流失少、反应速率快且柱负载量高,但也有树脂强度低、萃取剂易流失等缺点;螯合树脂法吸附效果好,选择性高,吸附容量大且稳定性好,但是树脂合成困难、生产成本较高,此外树脂与金属离子的结合能力过强,后续洗脱困难;溶剂微胶囊法具有浸渍树脂的优点,且不存在乳化和分相的问题,可有效防止萃取剂流失;浮选法分离效果好、应用范围广、适应性强,但部分浮选药剂具有毒性,可能会造成环境污染^[15]。

1.3 锗 (Ge)

金属锗是新材料领域不可或缺的一员,享有“工业黄金”的美誉,然而其在地壳中的丰度仅为0.00016%^[16],在自然界中几乎没有独立存在的矿物,主要来源于煤、铅锌矿和铜矿的副产物。由于快速增长的需求以及商业锗矿床和替代品的匮乏,锗被列为不可再生资源,全球精锗主要产于中国和俄罗斯,图3(a)展示了2011—

2021年锗的年产量变化情况^[17]。锗是优良的半导体材料,是现代信息产业发展的重要支撑,在红外光学、电子设备制造、催化剂合成和光纤制造等领域有广泛应用(图3(b))^[18]。

锌浸出渣是锗的主要来源,单宁沉淀、氢氧化铁沉淀、离子交换和溶剂萃取法是从渣浸出溶液中提取锗的主要方法。其中,单宁沉淀法操作简单、适应性强、效率高,且生产出的锗精矿品位高,是提取锗的主要工业化方法,然而,单宁工艺法也要解决能耗高、成本高、重复利用率低等难题;氢氧化铁沉淀法成本低、操作方便,广泛应用于湿法炼锌行业,但析锗率低,后续富集锗仍需采用单宁工艺法;离子交换法反应速率慢、生产周期长和工艺要求高等缺陷限制了它的广泛应用;溶剂萃取法效率高、选择性强、适应性强、反应速率快,然而高昂的成本和溶剂对环境的污染是萃取法推广应用亟需解决的问题。

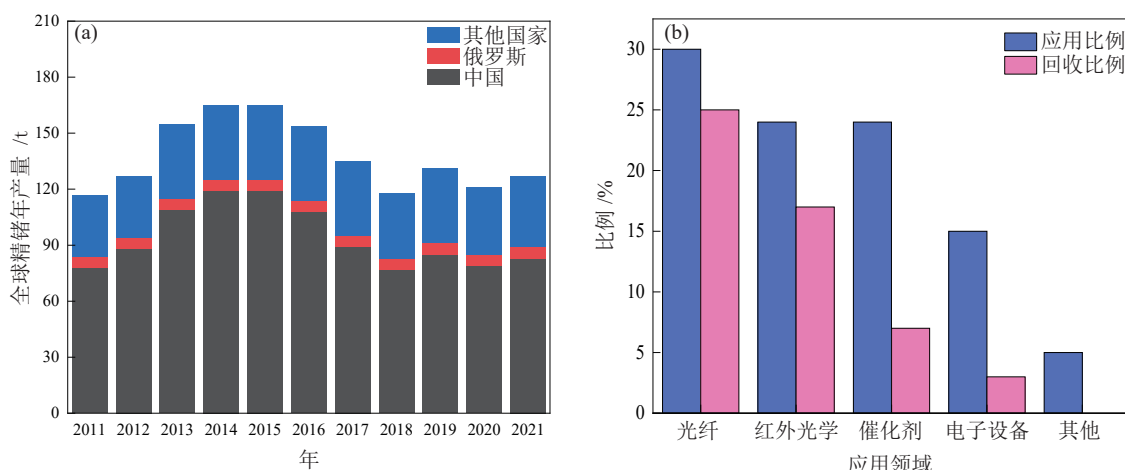


图3 (a)2011年至2021年全球精锗年产量;(b)锗在不同领域的应用和回收比例

Fig. 3 (a) Global annual refined germanium production from 2011 to 2021; (b) Application and recovery ratio of germanium in different fields

1.4 铼 (Re)

铼是难熔稀散(丰度约 7×10^{-10})金属,物理化学性能优异,机械性能稳定且不存在脆性临界转变温度,能在超高温和强热震的严苛环境下使用,铼及其部分化合物还具有十分优异的催化活性^[19]。根据2020年世界各个国家整体铼的储量及其对应占比(图4)和2020年世界各生产国铼产量占比的情况(图5)可以看出,无论是整体储量还是年产量,智利在金属铼领域都独占鳌头,美国紧随其后^[20]。绝大部分的铼都应用于高温涡轮发动机部件合金(80%)和石油重整催化剂(15%),其中在无铅汽油的生产过程中,双金属铂铼催化剂能重整石油制备高辛烷烃^[21]。此外,铼合金也广泛应用于加热元件、金属镀层、热电偶、质谱仪、电子元件以及半导体等领域。

自然界绝大多数铼都伴生于铜和钼等矿物中,铼资源主要包含在斑岩铜钼金矿床中,该类矿床约占采矿生产铼的80%。斑岩铜矿床中的铼主要以 ReS_2 的形式存在于辉钼矿中,但开采的费用十分昂贵,难以

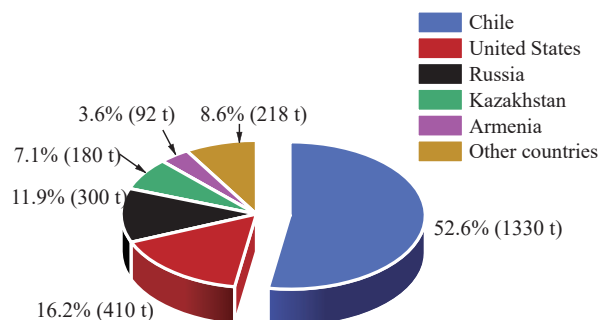
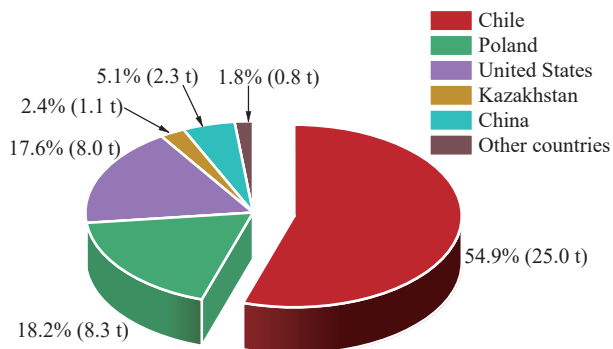


图4 铼的世界各国储量分布及占比^[20]

Fig. 4 Rhenium reserves distribution and proportion in the world^[20]

图 5 2020 年铼的世界各国产量及占比^[20]Fig. 5 Rhenium production and proportion of the world in 2020^[20]

用于大规模的工业生产。储量少、独立成矿难和生产成本高这三大难题,使得工业上铼的生产几乎都是在开采主金属矿物时以副产品的形式分离回收。

目前金属铼主要从钼精矿中提取,分离富集金属铼的方法有化学沉淀法、离子交换法、溶剂萃取法和萃淋树脂法等。化学沉淀法操作简单、成本较低且选择性较好,但富集和纯化效果有待进一步提升。近几年新型沉淀剂的研发使化学沉淀法在工业化的应用中又获新生。离子交换法的优势在于分离效果好、环境污染小、生产成本低,但是处理能力弱,而且大部分树脂循环利用性能差,目前使用较多的是强碱性和弱碱性阴离子交换树脂,其中,强碱性阴离子交换树脂对铼的吸附效果好,但是分离难度大,重复利用率低;弱碱性阴离子交换树脂解吸难度低,且循环利用性能

好。溶剂萃取法优势在于成本低、选择性强和萃取容量大和工艺流程简单,但是其弊端在于萃取剂对环境污染大,后续分离难度大和萃取剂损失率高。萃淋树脂法既具备溶剂萃取法的高选择性和萃取高效性,又兼有离子交换法的分离效果好和污染低的特点,但其缺点在于合成树脂的原料复杂,生产成本低,同时树脂的机械强度较差,工业化应用困难^[22]。

2 离子印迹聚合物回收关键稀散金属进展

2.1 离子印迹技术

2.1.1 离子印迹作用原理

离子印迹聚合物(Ion imprinted polymers, 简称 IIPs)是一种对目标离子具有优良吸附性和高度选择性的吸附材料。Nishide 等^[23]根据分子印迹聚合物(Molecularly imprinted polymers, 简称 MIPs)的设计理念,提出以阳离子或阴离子为模板,通过功能单体预组装、引发剂和交联剂诱导聚合的路径,制备具有定制结合位点的 IIPs。IIPs 的制备主要过程如图 6 所示,印迹模板与功能单体或配体之间通过螯合、静电作用或配位形成配合物接枝在载体表面,随后洗脱离子并形成与印迹离子尺寸和空间形状匹配的三维空穴,并表现出对目标离子的选择性识别能力^[24],最大化地达到选择性分离特定金属离子的目的^[25]。

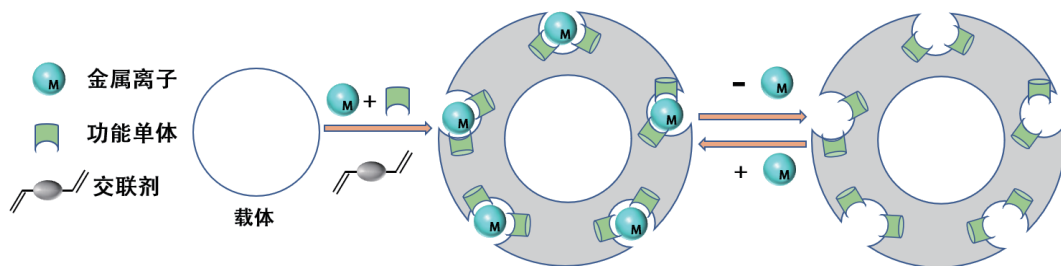


图 6 离子印迹技术原理

Fig. 6 Schematic diagram of ion imprinting technology

2.1.2 离子印迹聚合物

结构决定性质,各种单体原料(功能单体、离子模板、载体以及交联剂)决定 IIPs 吸附和循环的能力。功能单体提供特定功能基团的单体,需要富含能与印迹离子(即目标离子)共价或非共价作用的官能团,兼备连接交联剂的端基官能团并提供大量离子识别位点^[26]。交联剂(架桥剂)连接功能单体与印迹离子,分子结构中通常含有多个官能团或多个不饱和双键,交联产物使其变为不溶的聚合物。载体主要为 IIPs 提供丰富的孔道结构,发达的比表面积,保证 IIPs 表面能形成大量的活性位点,能大幅提升 IIPs 吸附金属离

子的能力。引发剂(自由基引发剂)是一类易受热分解成自由基(即初级自由基)的化合物,可用于引发烯类、双烯类单体的自由基聚合和共聚合反应,也可用于不饱和聚酯的交联固化和高分子交联反应^[27]。溶剂为 IIPs 的制备提供反应场所并充当致孔剂^[28-29],要兼顾 IIPs 制备过程中单体、模板、交联剂以及引发剂等成分的溶解性,为反应提供均一稳定的反应体系^[30-31]。

载体决定印迹材料的吸附性能,来源种类主要包括生物质基材料、金属氧化物基材料等材料。其中壳聚糖^[32-33]、海藻酸钠^[34]等生物质基材料富含 -OH、-NH₂ 或 -COOH 等活性官能团,具有优异的生物学功能并能进行化学修饰反应;Fe₃O₄ 与 TiO₂ 等金属氧化

物具有特定的刚性和孔结构特征,在金属离子吸附过程中稳定性强且易回收,但较小的体积使其在IIPs制备过程中易团聚^[35];硅胶^[36-37]、SBA-15分子筛^[38-39]和硅藻土^[40]等硅基材料稳定性好、孔道丰富且比表面积大,被大量应用于IIPs制备的载体;活性炭、氧化石墨烯、碳纳米管等碳基材料物理化学性质稳定且比表面积大,是合成IIPs的优质载体之一^[41-42],但制备过程复杂、反应条件苛刻且吸附能力和再生能力较差,造成材料规模化生产困难^[43-45];金属有机骨架化合物(Metal organic framework compounds,简称MOFs)比表面积大、孔隙率高、孔径可调且化学修饰便利^[46],Yuan等^[47]以UiO-66-NH₂为载体制备了一种新型Co²⁺-IIP(图7),Co²⁺饱和吸附容量高达175 mg/g。

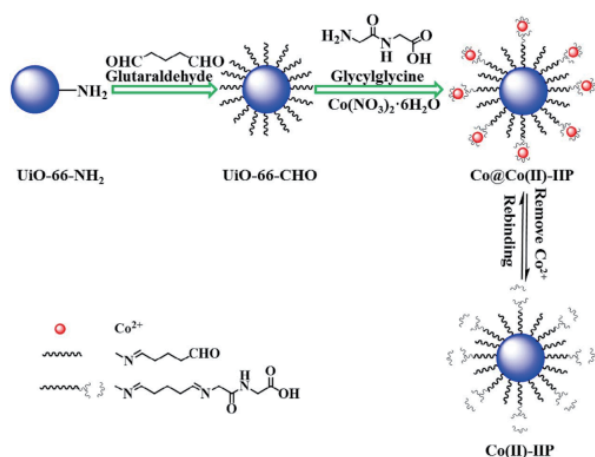


图7 Co²⁺-IIP合成过程的示意图^[42]

Fig. 7 Schematic representation of the Co²⁺-IIP synthesis process^[42]

2.1.3 离子印迹聚合物制备方法

离子印迹聚合物当前最主流的制备方法是自由基聚合法和溶胶-凝胶法两大类,其中自由基聚合具体包括本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合、沉淀聚合

表2 各种制备方法一览表

Table 2 List of various preparation methods

方法名称	制备过程	方法特点	典型合成产物	参考文献
本体聚合	密闭反应制备块状聚合物,处理得相应粒径的IIPs	预聚合阶段加入引发剂	Pb ²⁺ -MICA	[48]
悬浮聚合	机械搅拌单体至小液滴与引发剂、分散剂混合进行非均相交联	搅拌速度、分散剂的用量控制IIPs的尺寸和形貌	Cu ²⁺ 磁性CS/GO-IIP复合材料	[49-51]
乳液聚合	功能单体、模板分子和交联剂乳化于水包油型乳液,聚合制备形貌均匀且尺寸较小的IIPs	制备产率高,IIPs内部残留乳化剂,影响材料的吸附性能和选择性	Cu ²⁺ -IIP微球	[52-54]
沉淀聚合	单体和模板引发交联生成不溶于溶剂的聚合物微球并沉淀得到IIPs	溶剂消耗量大,聚合物内部模板分子洗脱困难	Ni ²⁺ -IIP	[55-57]
表面印迹聚合	通过表面印迹聚合反应将吸附位点负载到载体表面	吸附位点多,效率高,洗脱容易	新型凹凸棒石热敏Cu ²⁺ -IIPs	[58-60]
溶胶-凝胶法	碱性条件下制得载体负载模板离子与功能单体形成的配合物	反应温和,工艺流程简便,但识别位点包埋深、洗脱难	纳米绿藻Cu ²⁺ -IIP材料	[61, 62]

和表面印迹聚合等几类,表2详细列出了各种方法之间的异同点对比。

2.2 离子印迹聚合物回收关键稀散金属

IIPs对目标金属离子具有高选择性,选定合适的载体能进一步增强材料的吸附性能。关键稀散金属主要从金属冶炼渣的浸出溶液提取,溶液中一般主金属离子浓度高且关键稀散金属离子浓度低,富集回收难度大,急需将离子印迹技术推广至关键稀散金属离子溶液化学提取领域。

2.2.1 镓(Ga)

Wang等^[63]合成了丙烯酸功能化的壳聚糖Ga(III)印迹生物吸附剂Ga(III)-AA-CS,在pH为3时,Ga(III)-AA-CS的平衡等温线符合Langmuir模型,最大吸附量达到192.40 mg/g。6次循环后效率保持在90.25%。Gao等^[64]制备了表面呈负电性的复杂多孔镓离子印迹材料(Ga-IIP-PP),最大吸附量为128 mg/g。Zhang等^[65]制备了一种新型镓离子印迹多壁碳纳米管复合吸附剂,印迹吸附剂的最大静态吸附能力为58.8 mg/g,在Al(III)作为竞争离子的水溶液中,Ga(III)的选择性系数最大超过57.3,并将印迹固相萃取方法成功地应用于样品的检测,测定了粉煤灰样品中微量Ga(III)。

镓主要从炼铝工业副产物中回收,Al(III)是其在溶液中主要的竞争离子,因此吸附剂对Ga(III)的选择性系数必须足够高。离子印迹聚合物法合成的吸附材料具有优异的选择性,在未来必将有广阔的发展前景。原料交联剂和功能单体的选择十分重要,戊二醛在交联过程中不仅能缩短壳聚糖分子聚合物之间的空间和距离,为Ga(III)-AA-CS表面引入复杂丰富的孔道结构,并使Ga-IIP-PP表面相对光滑、褶皱少且带有负电,利于对Ga(III)的选择性吸附。印迹技术改性的废PP原料来自于柿子皮,成本低廉且来源广泛,

吸附性能表现优异,工业化应用前景光明。

2.2.2 铟 (In)

Li 等^[66]制备的 In(III) 印迹聚合物(In(III)-IIP)最大吸附量为 47.39 mg/g。采用 In(III)-IIP 填充柱对含有各种外来离子的溶液进行预浓缩,富集系数可达 80.0。将制备的 In(III)-IIP 循环使用 6 次,吸附量仍没有明显下降。Li 等^[67]制备的 In(III)-IIP 具有较高的机械稳定性和热稳定性,最大静态和动态吸附量分别为 60.62 mg/g 和 48.72 mg/g。Li 等^[68]制备了一种新型复合材料 SiO₂@GO-PO₃H₂, SiO₂@GO-PO₃H₂ 中的 P 与 In(III) 之间具有较强的螯合作用,最大吸附量为 149.93 mg/g,重复使用 10 次后,吸附量无明显下降。Li 等^[69]制备了硅胶/氧化石墨烯基离子印迹复合材料,对 In(III) 具有良好的选择性,最大吸附量为 143.6 mg/g。

In(III)-IIP 选择性好且循环性能佳,充分满足未来推广到工业应用的需求,但吸附量仍有很大的提升空间。功能单体的选择及多孔结构的设计有助于提升 In(III)-IIP 的吸附容量,例如以乙烯膦酸制备出来的 IIPs,对 In(III) 螯合能力强。此外,稳定性强的 SG/GOIIIC 凭借其快速吸附能力和强选择性的优点,在工业化应用推广过程中具有得天独厚的优势。

2.2.3 锗 (Ge)

Cao 等^[70]采用杂化沉淀聚合法制备锗离子印迹聚合物微球吸附材料(Ge(IV)-IIP),微观形貌为粒径分布均匀的规则球形,平均粒径为 50 nm,具有明显的空腔结构,热稳定性好(起始分解温度为 354 °C)对 Ge(IV) 的吸附率为 96.84%、解吸率为 96.50%,吸附容量高达 387.36 mg/g。Liang 等^[71]以木聚糖为原料、丙烯酸、丙烯酰胺为功能单体、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,在光引发剂安息香二甲醚紫外引发下,接枝聚合制备水凝胶吸附剂,最大吸附容量为 295 mg/g。

目前世界各国对 Ge(IV)-IIP 吸附材料的研究较少,根据当下所取得的成果可以发现,8-羟基喹啉和丙烯酰胺中的特定官能团对 Ge(IV) 有很强的螯合作用。8-羟基喹啉与配位数为 4、6 的 Ge(IV) 形成 GeQ₂ 或 GeQ₃ 的稳定络合物(Q 为 8-羟基喹啉),使得电负性低于 C、N、O 且原本不具备氢键结合力的 Ge(IV) 拥有-NH₂ 和-OH 等电负性较强的吸电子基团,进而与功能单体丙烯酰胺通过氢键形成稳定配合物,为 Ge(IV)-IIP 实现对 Ge(IV) 的大量吸附奠定了基础,未来对 Ge(IV)-IIP 的吸附机理的研究将会是重中之重。

2.2.4 铼 (Re)

Samuel 等^[72]采用本体法合成了高铼酸盐 IIP,最大吸附量达 192.40 mg/g。Chen 等^[73]采用可逆加成法裂解链转移聚合合成热敏聚合物聚 N,N'-二乙基丙烯

酰胺(PDEA),并将其引入聚合前工艺合成了一种新型的 ReO₄ 智能离子印迹聚合物(SIIP)。吸附温度在 33 °C 高于 PDEA 的 LCST, SIIP 对 ReO₄ 吸附具有高选择性。脱附温度为 25 °C 低于 PDEA 的 LCST,会打开印迹腔完成 ReO₄ 的脱附。SIIP 对 ReO₄ 的初始吸附量为 0.065 mmol/g,且具有良好的循环使用性,9 次循环后吸附量仍未见明显降低。Xiong 等^[74]合成了钼酸盐离子聚合物(I-EDA-CS), I-EDA-CS 中的-NH₂ 与 Re(VII) 阴离子配合物之间有螯合和静电吸引的作用,对 Re(VII) 具有较高的吸附选择性,最大吸附量为 418.98 mg/g。Zhang 等^[75]采用溶液聚合法合成了高铼酸盐离子聚合物 IIP, IIP 具有良好的热稳定性,在 350 °C 时开始分解,具有良好的循环能力,7 次循环后仍保持较高的吸附容量。

目前已报道的 Re(VII)-IIPs 普遍吸附容量大、循环性能好,但生产成本较高。未来 Re(VII)-IIPs 的研发过程中,可以使用 NVT-MD 仿真预测预聚物的最佳组成比,有效提高 Re(VII)-IIPs 对高铼酸离子的结合能力,同时减少反应物的浪费并降低生产成本。也可以根据 PDEA 在不同的温度下改变印迹腔的形状,从而实现 IIPs 吸附和脱附过程的控制,避免循环利用过程中的洗脱步骤。此外,使用价格低廉生产原料制备 I-EDA-CS 的策略也值得参考,这样能有效降低回收工业废水中 Re(VII) 的成本。

3 结论

离子印迹聚合物依靠表面“印迹”、静电作用以及特定官能团与目标金属离子之间配位作用,选择性地吸附关键稀散金属。印迹材料在稀酸中脱附后能循环使用,循环性能好、选择性强,是关键稀散金属富集回收的理想吸附材料。

(1) 稀散金属传统的回收方法分离效率高、应用范围广且适应性强,但同时存在易造成污染、成本高、影响因素多以及工艺要求高等缺点。离子印迹技术传质性能好、吸附容量大、吸附速率快、模板易去除、重复利用率高,在关键稀散金属离子回收领域具有良好的发展前景。

(2) 离子印迹聚合物以目标离子为模板,与功能单体进行预组装,并通过多种技术合成具有定制结合位点的聚合物,使得 IIPs 具有高度的选择性。载体材料使离子印迹聚合物拥有了更大的比表面积,表面形成了更多的吸附活性位点,极大地提高了吸附材料的吸附性能。

(3) 目前用于制备 IIPs 吸附剂的部分载体多为人工合成的无机多孔材料,功能单体多具有毒性,这无形中提高了生产成本并可能导致环境污染,因此急需开发无污染、价格低、来源广的天然矿物和生物材料为载体,设计研发新型无毒且高选择性功能单体,持

续推进绿色低碳循环技术。

可以预见的是,随着新型吸附材料的不断研发与工业化应用的持续推进,离子印迹技术在稀散金属回收领域一定会取得更大的发展。

参考文献:

- [1] 周家喜,杨智谋,肖嵩,等.滇东北火德红铅锌矿床铊超常富集的发现及其意义[J]. *大地构造与成矿学*, 2021, 45(2): 427-429.
ZHOU J X, YANG Z M, XIAO S, et al. Discovery and significance of thallium supernormal enrichment in Huodehong lead-zinc deposit in northeast Yunnan Province[J]. *Geotectonics and Metallogeny*, 2021, 45(2): 427-429.
- [2] 邹铭金,李栋,田庆华,等.从二次资源中分离回收镓的研究进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2020, 11(5): 45-51.
ZOU M J, LI D, TIAN Q H, et al. Research progress on separation and recovery of gallium from secondary resources[J]. *Non-ferrous Metal Science and Engineering*, 2020, 11(5): 45-51.
- [3] 敦妍冉,荆海鹏,洛桑才仁,等.全球镓矿资源分布、供需及消费趋势研究[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(5): 9-15+25.
DUN Y R, JING H P, LUOS C R, et al. Research on global gallium mineral resource distribution, supply and demand and consumption trend[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(5): 9-15+25.
- [4] GUO Y R, JING H P, ZHANG W Y, et al. Study on the distribution, supply and demand and consumption trend of global gallium mineral resources[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39: 9-15.
- [5] 武秋杰,吕振福,曹进成,等.国内外镓资源分布供需及镓产业链发展现状研究[J]. *矿产综合利用*, 2021, 231(5): 38-44.
WU Q J, LV Z F, CAO J C, et al. Research on distribution and supply of gallium resources and development status of gallium industry chain at home and abroad[J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2021, 231(5): 38-44.
- [6] 黄蒙蒙,李宏煦,刘召波.不同二次资源中镓提取方法的研究进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8(1): 21-28.
HUANG M M, LI H X, LIU Z B. Research progress on extraction methods of gallium from different secondary resources[J]. *Non-ferrous Metal Science and Engineering*, 2017, 8(1): 21-28.
- [7] 刘麦,李伊兰,张睿,等.全球镓资源现状及供需形势[J]. *国土资源情报*, 2020, 6(10): 50-54.
LIU M, LI Y L, ZHANG R, et al. Global gallium resources and supply and demand situation[J]. *Land Resources Information*, 2020, 6(10): 50-54.
- [8] LU F H, XIAO T F, LIN J, et al. Resources and extraction of gallium: A review[J]. *Hydrometallurgy*, 2017, 174: 105-115.
- [9] 李兴扬,宋庆武,张旭,等.分离富集金属镓的方法进展[J]. *冶金分析*, 2013, 33(12): 13-18.
LI X Y, SONG Q W, ZHANG X, et al. Progress in separation and enrichment of metal indium[J]. *Metallurgical Analysis*, 2013, 33(12): 13-18.
- [10] 何名飞,卜浩,高玉德,等.铁闪锌矿中稀有金属镓的高效提取应用研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2021, 6(6): 102-106.
HE M F, PU H, GAO Y D, et al. Study on efficient extraction and application of rare metal indium from sphalerite[J]. *Non-ferrous Metals (beneficiation)*, 2021, 6(6): 102-106.
- [11] ALFANTAZIAM MOSKALYK R R. Processing of indium: A review[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(8): 687-694.
- [12] 梁传志,王朝霞,郭梁雨.铜铟镓硒(CIGS)薄膜太阳能电池发展概述[J]. *建设科技*, 2015, 297(18): 50-57.
LIANG C Z, WANG C X, GUO L Y. Overview of the development of copper indium gallium selenium (CIGS) thin film solar cells[J]. *Construction Technology*, 2015, 297(18): 50-57.
- [13] 陆挺,刘璇,张艳飞,等.基于产业链分析的中国铜铟镓产业发展战略研究[J]. *资源科学*, 2015, 37(5): 1008-1017.
LU T, LIU, ZHANG, Y, F, et al. Research on China indium germanium gallium industry development strategy based on industry chain analysis[J]. *Resource Science*, 2015, 37(5): 1008-1017.
- [14] ZHANG K H, WU Y F, WANG W, et al. Recycling indium from waste LCDs: A review [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2015, 104: 276-290.
- [15] PRADHAN D, PANDA S, SUKLA L B. Recent advances in indium metallurgy: A Review on the Influence of temperature[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2018, 39(3): 167-180.
- [16] HOLL R, KLING M, SCHROLL E. Metallogenesis of germanium—A review[J]. *Ore Geology Reviews*, 2007, 30(3/4): 145-180.
- [17] TAO J, TAO Z, LIU Z H. Review on resources and recycling of germanium, with special focus on characteristics, mechanism and challenges of solvent extraction[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 294.
- [18] ZHANG S J, JI G Y, WANG N, et al. Current situation and sustainable development countermeasures of germanium resources in China[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017, 37(2): 6-11.
- [19] 李平.人大代表何以心血“铼”潮[N]. *中国矿业报*, 2020-05-25(2).
LI P. Why the People's Congress deputies blood "rhenium" tide[N]. *China Mining News*, 2020-05-25(2).
- [20] SHEN L T, TESFAYE F, LI X B. Review of rhenium extraction and recycling technologies from primary and secondary resources[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 161: 106719.
- [21] UCHENNA K, ANDREAS C, MAURIZIO C. Assessment of supply interruption of rhenium, recycling, processing sources and technologies[J]. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2019, 82: 150-158.
- [22] HISAO HORI, YUTA YOSHIMURA, TAKAFUMI OTSU, et al. Efficient photochemical recovery of rhenium from aqueous solutions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 156(2): 242-248.
- [23] SHEN L. C, LO A, Nguyen X T, et al. Recovery of heavy metal ions and recycle of removal agent in the polymer-surfactant aggregate process[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 159: 169-176.
- [24] 王俊莲,刘新宇,谢美英,等.离子印迹材料的制备方法[J]. *化学进展*, 2018, 30(7): 989-1012.
WANG J L, LIU X Y, XIE M Y, et al. Preparation method of ion imprinted material[J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(7): 989-1012.
- [25] FU J Q, WANG X Y, LI J H, et al. Ion imprinting technology for heavy metal ions[J]. *Progress in Chemistry*, 2016, 28(1): 83-90.
- [26] 朱彩艳,马慧敏,张强,等.离子印迹聚合物功能单体的研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(11): 3013-3020+3074.
ZHU C Y, MA H M, ZHANG Q, et al. Research progress on functional monomers of ion-imprinted polymers[J]. *Progress in Chemical Industry*, 2014, 33(11): 3013-3020+3074.
- [27] FU J, CHEN L, LI J, et al. Current status and challenges of ion imprinting[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(26): 13598-13627.

- [28] EMIR DILTEMİZ S, KEGİLİ R, ERSOZ A, et al. Molecular imprinting technology in quartz crystal microbalance (QCM) sensors[J]. *Sensors*, 2017, 17(3): 454.
- [29] SAATGILAR O, SATROGLU N, SAY R, et al. Binding behavior of Fe³⁺ ions on ion-imprinted polymeric beads for analytical applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 101(5): 3520–3528.
- [30] ZU B, ZHANG Y, GUO X, et al. Preparation of molecularly imprinted polymers via atom transfer radical “bulk” polymerization[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2010, 48(3): 532–541.
- [31] TAKIMOTO K, TAKANO E, KITAYAMA Y, et al. Synthesis of monodisperse submillimeter-sized molecularly imprinted particles selective for human serum albumin using inverse suspension polymerization in water-in-oil emulsion prepared using microfluidics[J]. *Langmuir*, 2015, 31(17): 4981–4987.
- [32] LIU W, ZHANG M H, LIU X T, et al. Preparation of surface ion-imprinted materials based on modified chitosan for highly selective recognition and adsorption of nickel ions in aqueous solutions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(13): 6033–6042.
- [33] ELSAYED N H, ALATAWI A, MONIER M. Diacetylmonoxime modified chitosan derived ion-imprinted polymer for selective solid-phase extraction of nickel(II) ions[J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2020, 151: 104570.
- [34] 周爱玲. 海藻酸钠/硅基复合重金属离子吸附剂的制备及性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2021.
ZHOU A L. Preparation and properties of sodium alginate/silicon-based heavy metal ion adsorbent[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2021.
- [35] SHAHATA M M. Adsorption of some heavy metal ions by used different immobilized substances on silica gel[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9(6): 755–763.
- [36] HE H X, GAN Q, FENG C G. An ion-imprinted silica gel polymer prepared by surface imprinting technique combined with aqueous solution polymerization for selective adsorption of Ni(II) from aqueous solution[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36(4): 462–471.
- [37] HE H X, GAN Q, FENG C G. Preparation and application of Ni(II) ion-imprinted silica gel polymer for selective separation of Ni(II) from aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(25): 15102–15111.
- [38] KADAM R, PETR M, ZBORIL R, et al. Hexagonal mesoporous silica supported ultrasmall copper oxides for oxidative amidation of carboxylic acids[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(10): 12935–12945.
- [39] HUANG L, WANG L, GONG L, et al. Preparation, characterization and adsorption characteristics of diatom-based Cd(II) surface ion-imprinted polymer[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2020: 1–12.
- [40] LI Z H, CHEN L H, SU Q, et al. Synthesis and characterization of a surface-grafted Pb(II)-imprinted polymer based on activated carbon for selective separation and pre-concentration of Pb(II) ions from environmental water samples[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(9): 5110–5120.
- [41] FANG P, XIA W Z, ZHOU Y Q, et al. Ion-imprinted mesoporous silica/magnetic graphene oxide composites functionalized with Schiff-base for selective Cu(II) capture and simultaneously being transformed as a robust heterogeneous catalyst[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123847.
- [42] ARAVIND A, MATHEW B. Electrochemical sensor based on nanostructured ion imprinted polymer for the sensing and extraction of Cr(III) ions from industrial wastewater[J]. *Polymer International*, 2018, 67(12): 1595–1604.
- [43] HASSANPOUR S, TAGHIZADEH M, YAMINI Y. Magnetic Cr(VI) ion imprinted polymer for the fast selective adsorption of Cr(VI) from aqueous solution[J]. *Journal of Polymers and the Environment*, 2018, 26(1): 101–115.
- [44] EBRAHIMZADEH H, MOAZZEN E, AMINI M M, et al. Novel ion imprinted polymer coated multiwalled carbon nanotubes as a high selective sorbent for determination of gold ions in environmental samples[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 215/216: 315–321.
- [45] YUAN N, GONG X R, SUN W D, et al. Advanced applications of Zr-based MOFs in the removal of water pollutants[J]. *Chemosphere*, 2021, 267: 128863.
- [46] YUAN G Y, TU H, LIU J, et al. A novel ion-imprinted polymer induced by the glycylglycine modified metal organic framework for the selective removal of Co(II) from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 280–288.
- [47] CHEONG W J, YANG S H, ALI F. Molecular imprinted polymers for separation science: A review of reviews[J]. *Journal of Separation Science*, 2013, 36(3): 609–628.
- [48] 吕晓华. 改性壳聚糖基离子印迹复合吸附材料的制备及性能研究[D]. 乌鲁木齐: 新疆大学, 2019.
LV X H. Preparation and properties of modified chitosan based ion imprinted composite adsorption materials[D]. Urumqi: Xinjiang University, 2019.
- [49] WANG J, HAN Y, LI J, et al. Selective adsorption of thiocyanate anions using straw supported ion imprinted polymer prepared by surface imprinting technique combined with RAFT polymerization[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 177: 62–70.
- [50] SELLERGREEN B. Polymer-and template-related factors influencing the efficiency in molecularly imprinted solid-phase extractions[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 1999, 18(3): 164–174.
- [51] 孔德隆. 离子印迹吸附材料的制备及其分离性能研究[D]. 北京: 化工大学, 2018.
KONG D L. Study on preparation and separation performance of ion-imprinted adsorbent materials[D]. Beijing: University of Chemical Technology, 2018.
- [52] GAO R, MU X, HAO Y, et al. Combination of surface imprinting and immobilized template techniques for preparation of core-shell molecularly imprinted polymers based on directly amino-modified Fe₃O₄ nanoparticles for specific recognition of bovine hemoglobin[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2014, 2(12): 1733–1741.
- [53] STAFIEJ A, PYRZYNSKA K. Solid phase extraction of metal ions using carbon nanotubes[J]. *Microchemical Journal*, 2008, 89(1): 29–33.
- [54] 苏蕾, 吴根华, 汪竹青. Cu(II)离子印迹聚合物微球制备及其性能[J]. *安庆师范学院学报(自然科学版)*, 2010, 16(1): 81–84.
SU L, WU G H, WANG Z Q. Preparation and properties of Cu(II) ion-imprinted polymer microspheres[J]. *Journal of Anqing Normal University (Natural Science Edition)*, 2010, 16(1): 81–84.
- [55] KUPAI J, RAZALI M, BUYUKTIRYAKI S, et al. Long-term stability and reusability of molecularly imprinted polymers[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8(4): 666–673.
- [56] HUANG Y, ZHAO X, WANG R. Molecular imprinting ion-exchange technology: fundamentals and applications on environmental issues[M]. New York: Nova Science Publishers, 2017.
- [57] OTERO R J, MOREDA P A, BERMEJO B P, et al. Ionic imprinted

- polymer for nickel recognition by using the bi-functionalized 5-vinyl-8-hydroxyquinoline as a monomer: Application as a new solid phase extraction support[J]. *Microchemical Journal*, 2009, 11(4): 225–231.
- [58] SHAMSIPUR M, FASIHI J, KHANCHI A, et al. A stoichiometric imprinted chelating resin for selective recognition of copper(II) ions in aqueous media[J]. *Anal. Chim. Acta*, 2007, 599(2): 294–301.
- [59] LIANG R, ZHANG R, SONG W, et al. Potentiometric sensor based on an ion-imprinted polymer for determination of copper[J]. *Sensor Letters*, 2011, 9(2): 557–562.
- [60] LI Z H, SU Q, JIANG W P, et al. Preparation of a thermosensitive surface imprinted polymer based on palygorskite for removal of copper(II) from environment aqueous solution[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2021.
- [61] 王蓝青, 钟溢健, 陈南春, 等. 溶胶-凝胶法制备离子印迹聚合物及其用于选择性吸附重金属离子的综述[J]. *材料导报*, 2020, 34(5): 5016–5022.
- WANG L Q, ZHONG Y J, CHEN N C, et al. Preparation of ion-imprinted polymers by sol-gel method and their application in selective adsorption of heavy metal ions[J]. *Material Guide*, 2020, 34(5): 5016–5022.
- [62] LI Z, SU Q, JIANG W, et al. Preparation of a thermosensitive surface imprinted polymer based on palygorskite for removal of copper(II) from environment aqueous solution[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2021: 1–16.
- [63] WANG Y J, ZHU L, SONG Y, et al. Novel chitosan-based ions imprinted bio-adsorbent for enhanced adsorption of gallium(III) in acidic solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 320: 114413.
- [64] GAO L H, WANG L Z, CAO Y J, et al. Persimmon peel-based ion-imprinted adsorbent with enhanced adsorption performance of gallium ions[J]. *Minerals Engineering*, 2022, 176: 107354.
- [65] ZHANG Z H, ZHANG H B, HU Y F, et al. Novel surface molecularly imprinted material modified multi-walled carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbent for selective extraction gallium ion from fly ash[J]. *Talanta*, 2010, 82(1): 304–311.
- [66] LI M, FENG C G, LI M Y, et al. Synthesis and application of a surface-grafted In(III) ion-imprinted polymer for selective separation and pre-concentration of indium(III) ion from aqueous solution[J]. *Hydrometallurgy*, 2015, 154: 63–71.
- [67] LI M, MENG X J, LIANG X K, et al. A novel In(III) ion-imprinted polymer (IIP) for selective extraction of In(III) ions from aqueous solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2018, 176: 243–252.
- [68] LI M, TANG S, LIU R H, et al. Experimental and DFT studies on highly selective separation of indium ions using silica gel/graphene oxide based ion-imprinted composites as a sorbent[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2021, 168: 135–145.
- [69] HUANG Y, ZHAO X, WANG R. A novel composite adsorbent for the separation and recovery of indium from aqueous solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2019, 168: 73–82.
- [70] 曹洪杨, 金明亚, 张魁芳, 等. 镉离子印迹聚合物微球吸附材料的杂化制备及表征[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(9): 1909–1915.
- CAO H Y, JIN M Y, ZHANG K F, et al. Synthesis and characterization of germanium ion imprinted polymer microsphere adsorption materials[J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(9): 1909–1915.
- [71] 梁志, 胡鑫鑫, 赖谷仙, 等. 半纤维素基水凝胶的制备及对重金属离子的吸附研究[J]. *化工新型材料*, 2022, 50(9): 5.
- LIANG Z, HU X X, LAI GU X, et al. Preparation of hemicellulose based hydrogels and their adsorption of heavy metal ions[J]. *New chemical materials*, 2022, 50(9): 5.
- [72] SAMUEL K M, MATHIEU E, MARK G B, et al. Computationally designed perrhenate ion imprinted polymers for selective trapping of rhenium ions[J]. 2020, 2(8): 3135–3147.
- [73] CHEN Z C, OU X J, JIA W W, et al. Structure, adsorption and separation comparison between the thermosensitive block segment polymer modified ReO_4^- ion imprinted polymer and traditional ReO_4^- ion imprinted polymer[J]. 2021, 164.
- [74] XIONG Y, SONG Y, TONG Q. Adsorption-controlled preparation of anionic imprinted amino-functionalization chitosan for recognizing rhenium(VII)[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 186: 73–82.
- [75] ZHANG X Y, JIA W W, LI D H, et al. Study on synthesis and adsorption properties of ReO_4^- ion imprinted polymer[J]. *Journal of polymer Research*, 2020, 27: 201.

Research Progress on Recovery of Critical Scattered Metals by Ion-imprinted Polymers

TENG Daoguang^{1,2}, JIN Peng², ZHOU Guoli², LIU Jiang^{1,2}, WANG Wei^{1,2}, LI Peng², CAO Yijun^{1,2}

1. Zhongyuan Critical Metals Laboratory, Zhengzhou, 450001, PR China;

2. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou University, Zhengzhou, 450001, Henan, China

Abstract: Critical scattered metals (CSMs) play vital roles in the development of high technology and energy to all countries in the future world. Moreover, the reserves of CSMs are relatively rare and the geographical distribution is unevenly high, so the recycling of key scarce metal is of great significance to our strategy. Traditional recovery methods feature high separation efficiency, wide application range and strong adaptability, while it has the disadvantages of high environmental pollution and high process cost. The ion imprinted recovery method possesses low mass transfer resistance, large adsorption capacity, easy removal of template, fast adsorption rate and good reusability. The ion imprinted polymers (IIPs) show strong recognition for template ions and adsorption performance with high selectivity. Recent advances on IIPs are reviewed from the aspects of synthetic principle, reaction raw materials and preparation process in this paper. The encountered problems with the development of IIPs are summarized and analyzed combined with target ions and carrier materials. In addition, the development trend and prospect of IIPs recovery of CSMs are prospected.

Keywords: ion imprinted polymers; CSMs; recovery review

引用格式: 滕道光, 金鹏, 周国莉, 刘江, 王伟, 李鹏, 曹亦俊. 离子印迹聚合物回收关键稀散金属的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(4): 145-154.

TENG Daoguang, JIN Peng, ZHOU Guoli, LIU Jiang, WANG Wei, LI Peng, CAO Yijun. Research progress on recovery of critical scattered metals by ion-imprinted polymers[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(4): 145-154.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn