



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114558552 B

(45) 授权公告日 2022.12.20

(21) 申请号 202210355493.5

B01J 20/30 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.06

C22B 3/24 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C22B 60/02 (2006.01)

申请公布号 CN 114558552 A

审查员 苏航

(43) 申请公布日 2022.05.31

(73) 专利权人 北京师范大学

地址 100875 北京市海淀区新街口外大街  
19号

专利权人 宁夏医科大学

(72) 发明人 马淑兰 王茜 姚惠琴 王惠

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11413

专利代理人 高敏 刘继富

(51) Int.Cl.

B01J 20/22 (2006.01)

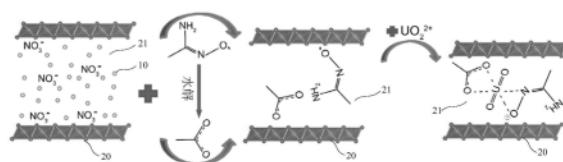
权利要求书1页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称

LDH复合材料及其制备方法和用途

(57) 摘要

本申请提供了一种LDH复合材料及其制备方法和用途,采用本申请提供的制备方法制备LDH复合材料,并且将步骤(1) - 步骤(3)中各物质的加入量以及反应温度和时间等控制在对应的范围内,得到的LDH复合材料对铀具有较高的吸附性,且上述制备方法操作简单、可控性强。



1. 一种LDH复合材料的制备方法,其包括以下步骤:

(1) 将镁源、铝源和六次甲基四胺混合后加入去离子水进行水热合成反应,反应完成后分离得到MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH;其中,所述镁源、所述铝源和所述六次甲基四胺的摩尔比为1:(0.3-0.7):(1-1.5),所述镁源的摩尔数与所述去离子水的体积的比例为1mmol:(3-5)mL,所述水热合成反应的反应温度为120℃-160℃、反应时间为20h-30h;

(2) 在硝酸盐溶液中加入浓硝酸和所述MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH进行离子交换反应,反应完成后分离得到MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH;其中,所述硝酸盐溶液中的硝酸盐选自硝酸钠或硝酸钾,所述硝酸盐溶液中的硝酸盐的摩尔数与所述MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH的质量的比例为(0.5-1)mol:1 g,所述浓硝酸的体积与所述MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH的质量的比例为(0.3-0.5)mL:1 g,所述离子交换反应的反应时间为40h-50h;

(3) 将所述MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH加入甲酰胺中得到悬浮液,将乙酰胺肟和氢氧化钠加入甲酰胺中得到混合溶液,将所述悬浮液和所述混合溶液混合后在室温下反应20h-30h,分离得到所述LDH复合材料;其中,所述MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH与所述乙酰胺肟的质量比为1:(2-3.5),所述乙酰胺肟与所述氢氧化钠的质量比为(3-4.5):1。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述镁源选自硝酸镁、氯化镁中的至少一种。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述铝源选自硝酸铝、氯化铝中的至少一种。
4. 一种根据权利要求1-3中任一项所述的制备方法制得的LDH复合材料。
5. 根据权利要求4所述的LDH复合材料,其包括乙酰胺肟阴离子-乙酸根阴离子共插层结构。
6. 一种权利要求4或5所述的LDH复合材料用于提取铀的用途。
7. 根据权利要求6所述的用途,其中,所述LDH复合材料用作吸附剂。

## LDH复合材料及其制备方法和用途

### 技术领域

[0001] 本申请涉及铀吸附剂技术领域,特别是涉及一种LDH复合材料及其制备方法和用途。

### 背景技术

[0002] 铀(U(VI))常以铀酰离子( $UO_2^{2+}$ )形式存在,其迁移性强,易进入食物链,例如进入海水会对海洋生物产生严重影响。同时,铀又是重要的核燃料,对铀资源的开发利用具有重要意义。众所周知,陆地的铀储量有限,而海水中的铀浓度虽然较低(约3ppb-9ppb),但海洋中铀的总储量很高,约为45亿吨,可为核能提供几千年的资源。因此,从海水中提取铀具有重要研究意义。

[0003] 吸附法提取铀因其成本低、操作简单、效率高、环境友好等优点,被认为是从海水中提取铀的首选方法。由于海水中的铀含量低,现有的吸附剂提取铀的效率并不高,因此,开发一种对铀具有高吸附性的吸附剂成为亟待解决的问题。

### 发明内容

[0004] 本申请的目的在于提供一种LDH复合材料及其制备方法和用途,以得到对铀具有高吸附性的吸附剂。

[0005] 本申请的第一方面提供了LDH复合材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0006] (1)将镁源、铝源和六次甲基四胺混合后加入去离子水进行水热合成反应,反应完成后分离得到MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH;其中,所述镁源、所述铝源和所述六次甲基四胺的摩尔比为1:(0.3-0.7):(1-1.5),所述镁源的摩尔数与所述去离子水的体积的比例为1:(3-5)mmol/mL,所述水热合成反应的反应温度为120℃-160℃、反应时间为20h-30h;

[0007] (2)在硝酸盐溶液中加入浓硝酸和所述MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH进行离子交换反应,反应完成后分离得到MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH;其中,所述硝酸盐溶液中的硝酸盐选自硝酸钠或硝酸钾,所述硝酸盐溶液中的硝酸盐的摩尔数与所述MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH的质量的比例为(0.5-1):1mol/g,所述浓硝酸的体积与所述MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH的质量的比例为(0.3-0.5):1mL/g,所述离子交换反应的反应时间为40h-50h;

[0008] (3)将所述MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH加入甲酰胺中得到悬浮液,将乙酰胺肟和氢氧化钠加入甲酰胺中得到混合溶液,将所述悬浮液和所述混合溶液混合后在室温下反应20h-30h,分离得到所述LDH复合材料;其中,所述MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH与所述乙酰胺肟的质量比为1:(2-3.5),所述乙酰胺肟与所述氢氧化钠的质量比为(3-4.5):1。

[0009] 在本申请的一些实施方案中,所述镁源选自硝酸镁、氯化镁中的至少一种。

[0010] 在本申请的一些实施方案中,所述铝源选自硝酸铝、氯化铝中的至少一种。

[0011] 本申请的第二方面提供了一种LDH复合材料,其根据前述任一实施方案中的制备方法制得。

[0012] 在本申请的一些实施方案中,LDH复合材料其包括乙酰胺肟阴离子-乙酸根阴离子

共插层结构。

[0013] 本申请的第三方面提供了一种前述任一实施方案中的LDH复合材料用于提取铀的用途。

[0014] 在本申请的一些实施方案中,所述LDH复合材料用作吸附剂。

[0015] 本申请提供了一种LDH复合材料及其制备方法和用途,LDH复合材料的制备方法包括以下步骤:(1)将镁源、铝源和六次甲基四胺混合后加入去离子水进行水热合成反应,反应完成后分离得到MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH;其中,镁源、铝源和六次甲基四胺的摩尔比为1:(0.3-0.7):(1-1.5),镁源的摩尔数与去离子水的体积的比例为1:(3-5)mmol/mL,水热合成反应的反应温度为120℃-160℃、反应时间为20h-30h;(2)在NaNO<sub>3</sub>溶液中加入浓硝酸和MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH进行离子交换反应,反应完成后分离得到MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH;其中,NaNO<sub>3</sub>溶液中的NaNO<sub>3</sub>的摩尔数与MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH的质量的比例为(0.5-1):1mol/g,浓硝酸的体积与MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH的质量的比例为(0.3-0.5):1mL/g,离子交换反应的反应时间为40h-50h;(3)将MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH加入甲酰胺中得到悬浮液,将乙酰胺肟和氢氧化钠加入甲酰胺中得到混合溶液,将悬浮液和混合溶液混合后在室温下反应20h-30h,分离得到LDH复合材料;其中,MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH与乙酰胺肟的质量比为1:(2-3.5),乙酰胺肟与氢氧化钠的质量比为(3-4.5):1。采用本申请提供的制备方法制得的LDH复合材料对铀具有较高的吸附性,在水溶液中对铀的吸附率最高可达99.99%。

[0016] 当然,实施本申请的任一实施方案并不一定需要同时达到以上所述的所有优点。

## 附图说明

[0017] 为了更清楚地说明本申请实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,还可以根据这些附图获得其它的实施例。

[0018] 图1为本申请的一种实施方案中的LDH复合材料的制备过程、层间客体(乙酰胺肟阴离子和乙酸根阴离子)的排布形式和层间客体与铀吸附作用模式的示意图;

[0019] 图2为MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH、MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH和实施例1中的LDH复合材料的X射线衍射谱图;

[0020] 图3为MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH、MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH、ACAO和实施例1中的LDH复合材料的傅里叶变换红外光谱图;

[0021] 图4为MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH和实施例1中的LDH复合材料的扫描电子显微镜照片;

[0022] 图5为实施例1中的LDH复合材料对U(VI)(正六价的铀)的朗格缪尔吸附等温线;

[0023] 图6为实施例1中的LDH复合材料对U(VI)的吸附动力学曲线;

[0024] 图7为实施例1中的LDH复合材料吸附U(VI)前后的傅里叶红外光谱图;

[0025] 图8为实施例1中的LDH复合材料吸附U(VI)前后的X射线衍射谱图。

## 具体实施方式

[0026] 下面将结合本申请实施方案中的附图,对本申请实施方案中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施方案仅仅是本申请一部分实施方案,而不是全部的实施方案。基于本申请中的实施方案,本领域普通技术人员基于本申请所获得的所有其它实

施方案,都属于本申请保护的范围。

[0027] 本申请的第一方面提供了LDH复合材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0028] (1) 将镁源、铝源和六次甲基四胺混合后加入去离子水进行水热合成反应,反应完成后分离得到MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH;其中,镁源、铝源和六次甲基四胺的摩尔比为1:(0.3-0.7):(1-1.5),镁源的摩尔数与去离子水的体积的比例为1:(3-5)mmol/mL,水热合成反应的反应温度为120℃-160℃、反应时间为20h-30h;

[0029] (2) 在硝酸盐溶液中加入浓硝酸和MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH进行离子交换反应,反应完成后分离得到MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH;其中,硝酸盐溶液中的硝酸盐选自硝酸钠或硝酸钾,硝酸盐溶液中的硝酸盐的摩尔数与MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH的质量的比例为(0.5-1):1mol/g,浓硝酸的体积与MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH的质量的比例为(0.3-0.5):1mL/g,离子交换反应的反应时间为40h-50h;上述浓硝酸是指市售的常规浓硝酸,其质量浓度为68%;

[0030] (3) 将MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH加入甲酰胺中得到悬浮液,将乙酰胺肟和氢氧化钠加入甲酰胺中得到混合溶液,将悬浮液和混合溶液混合后在室温下反应20h-30h,分离得到LDH复合材料;其中,MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH与乙酰胺肟的质量比为1:(2-3.5),乙酰胺肟与氢氧化钠的质量比为(3-4.5):1。

[0031] 本申请提供的LDH复合材料的制备方法,首先采用水热合成法制得MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH,然后采用离子交换法制得MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH,再通过膨润/回复反应得到LDH复合材料。如图1所示,在上述步骤(3)反应过程中,LDH层板20被甲酰胺10膨润,LDH层板20间的间距扩大有利于有机物的插入,乙酰胺肟(ACAO,C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O)在碱性条件下,会形成乙酰胺肟阴离子(ACAO<sup>-</sup>,C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sup>-</sup>),同时部分乙酰胺肟水解生成乙酸根阴离子(Ac<sup>-</sup>,CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>),然后ACAO<sup>-</sup>和Ac<sup>-</sup>一起进入由两个相邻的LDH层板20组成的LDH层间21,得到具有乙酰胺肟阴离子-乙酸根阴离子共插层结构的LDH复合材料,也即本申请通过一步反应将ACAO<sup>-</sup>和Ac<sup>-</sup>同时插入LDH层间21。其中,ACAO<sup>-</sup>中含有酰胺肟基团([-C(NH<sub>2</sub>)]=N-O<sup>-</sup>),酰胺肟基团中的氨基氮(-NH<sub>2</sub>)、肟氧(-C=N-O<sup>-</sup>)和肟氮(-C=N-O<sup>-</sup>)可与UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>通过配位作用有效结合,Ac<sup>-</sup>中的羧基氧(-COO<sup>-</sup>)也可与UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>通过配位作用有效结合,从而LDH复合材料对铀具有较高的吸附性。同时,由于LDH为层状的金属氢氧化物,使得ACAO<sup>-</sup>和Ac<sup>-</sup>可以均匀分散在LDH层状结构的表面,能够充分发挥ACAO<sup>-</sup>和Ac<sup>-</sup>的吸附作用,以进一步提高LDH复合材料的吸附性,也有利于提高ACAO<sup>-</sup>和Ac<sup>-</sup>的利用率。此外,LDH复合材料不溶于水,相比于单独的ACAO和Ac<sup>-</sup>易溶于水而难以提取水中的铀,LDH复合材料对水溶液中铀的吸附率最高可达99.99%,具有较高的使用价值。ACAO<sup>-</sup>是指去质子的ACAO。

[0032] 整体而言,通过上述制备方法制备LDH复合材料,并且将步骤(1)-步骤(3)中各物质的加入量以及反应温度和时间等控制在上述范围内,得到的LDH复合材料对铀具有较高的吸附性,且上述制备方法操作简单、可控性强。

[0033] 本申请对步骤(2)中离子交换反应的温度没有特别限制,只要能实现本申请的目的即可,例如,离子交换反应的温度为室温。在本申请中,室温的温度为现有技术中已知的室温温度,也即25℃。

[0034] 本申请对步骤(3)中在制备悬浮液时加入的甲酰胺的量没有特别限制,只要能使MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH膨润即可,例如,MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH的质量与甲酰胺的体积的比值为(3-7):1g/L。在制备混合溶液时,加入的甲酰胺的量也没有特别限制,只要能使ACAO和氢氧化钠溶解即

可,例如,ACAO和氢氧化钠的质量之和与甲酰胺的体积的比值为(15-20):1g/L。

[0035] 上述步骤(1)-步骤(3)中的分离步骤只要能实现本申请的目的即可,例如,步骤(1)中的分离步骤可以包括抽滤、洗涤和干燥等;步骤(2)中的分离步骤可以包括抽滤、洗涤和干燥等;步骤(3)中的分离步骤可以包括离心、洗涤、干燥和研磨等。本申请对上述洗涤步骤中所采用的洗涤剂不做限定,只要能实现本申请的目的即可,例如,洗涤剂为去离子水。本申请对上述干燥的温度不做限定,只要能实现本申请的目的即可,例如,干燥温度为60°C-80°C。

[0036] 在本申请的一些实施方案中,镁源选自硝酸镁、氯化镁中的至少一种,优选为硝酸镁。

[0037] 通过选择上述镁源,更有利于制得具有高吸附性能的LDH复合材料。

[0038] 在本申请的一些实施方案中,铝源选自硝酸铝、氯化铝中的至少一种,优选为硝酸铝。

[0039] 通过选择上述铝源,更有利于制得具有高吸附性能的LDH复合材料。

[0040] 本申请的第二方面提供了一种LDH复合材料,其根据前述任一实施方案中的制备方法制得。LDH复合材料对铀具有较高的吸附性,在水溶液中对铀的吸附率最高可达99.99%。

[0041] 在本申请的一些实施方案中,LDH复合材料包括乙酰胺肟阴离子-乙酸根阴离子共插层结构,具体地,乙酰胺肟阴离子-乙酸根阴离子共插层结构是指ACAO<sup>-</sup>和Ac<sup>-</sup>同时插入LDH层间形成的结构,有利于分散ACAO<sup>-</sup>和Ac<sup>-</sup>以提高LDH复合材料对铀的吸附性。

[0042] 本申请的第三方面提供了一种前述任一实施方案中的LDH复合材料用于提取铀的用途,优选地,LDH复合材料用作吸附剂,在水溶液中对铀的吸附率最高可达99.99%。

[0043] 以下,举出实施例及对比例来对本申请的实施方式进行更具体地说明。各种的试验及评价按照下述的方法进行。另外,只要无特别说明,“份”、“%”为质量基准。

[0044] 实施例1

[0045] <MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH的制备>

[0046] 采用水热合成法,称取3.20g的Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、2.35g的Al (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O和2.30g的六次甲基四胺(HMT),加入50mL去离子水,转移至100mL反应釜中,140°C反应24h。抽滤并洗涤,干燥后得到MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH白色粉末。

[0047] <MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH的制备>

[0048] 采用酸盐法离子交换,配置1L浓度为0.75mol/L的NaNO<sub>3</sub>,加入335μL质量浓度为68%市售的常规浓硝酸。称取1.0g上述合成的MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH加入该溶液中。密封搅拌48h,抽滤洗涤后,得到MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH白色粉末。

[0049] <LDH复合材料的制备>

[0050] 称取0.10g的MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH,加入20mL甲酰胺使其膨润,得到胶状的悬浮液。称取0.28gACAO和0.075gNaOH,超声使其溶解于20mL甲酰胺中得到混合溶液。将混合溶液倒入悬浮液中,室温静置,反应24h。12000r/min高速离心12min,得到半透明的胶状产物,去离子水洗涤多次,40°C真空干燥48h,研磨,得到粉末状产物LDH复合材料(ACAO-Ac-LDH)。

[0051] 实施例2

[0052] 除了MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH与ACAO的质量比为1:2以外,其余与实施例1相同。

[0053] 实施例3

[0054] 除了MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH与ACAO的质量比为1:3.5以外,其余与实施例1相同。

[0055] 实施例4

[0056] 除了ACAO与氢氧化钠的质量比为3:1以外,其余与实施例1相同。

[0057] 实施例5

[0058] 除了ACAO与氢氧化钠的质量比为4.5:1以外,其余与实施例1相同。

[0059] 对比例1

[0060] 制备偕胺肟功能化的壳聚糖用于吸附铀:

[0061] 将氨基乙基接枝到壳聚糖上,并将其官能团转化为偕胺肟基,制备得到偕胺肟功能化的壳聚糖微球。制备过程如下:将4g壳聚糖溶于100mL乙酸水溶液(乙酸和水的体积比为3:100)中,并加入10mL含有六水合氯化铁(0.02mol)和硫酸亚铁(0.01mol)的混合水溶液。用10mL的注射器将上述混合溶液注射到300mL氢氧化钠溶液中,得到碱磁性的壳聚糖微球。然后,将冻干后的壳聚糖微球与80mL丙烯腈在室温下反应6h,并用蒸馏水洗涤以除去剩余的反应物。将50mL、10%、pH=8.59的盐酸羟胺溶液加入壳聚糖微球中,在353K下搅拌8h。然后用蒸馏水清洗以除去任何剩余的反应物。最后,将偕胺肟功能化的壳聚糖保存在蒸馏水中备用。

[0062] <结构分析及性能测试>

[0063] 需要说明的是,以下表征和测试中的ACAO-Ac-LDH均为实施例1中制得的ACAO-Ac-LDH。

[0064] X射线衍射(XRD)表征:

[0065] 图2中的曲线(a)-(c)分别为MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH(实施例1)、MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH(实施例1)和ACAO-Ac-LDH的XRD谱图。从图中可以看出,MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH和MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH中(003)晶面对应的晶面间距分别为0.75nm和0.90nm,也即MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH和MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH的层间距分别为0.75nm和0.90nm,而ACAO-Ac-LDH有两个层间距,分别为1.12nm和0.97nm,从而说明LDH层间存在两种客体。此外,MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH、MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH和ACAO-Ac-LDH在0.15nm处出现衍射峰,与LDH层板的(110)晶面对应,说明在客体插入LDH的层间时LDH的层状结构保持不变,也即为拓扑插层反应。

[0066] C、H、N元素分析和电感耦合等离子体(ICP)表征:

[0067] 根据表1的C、H、N元素含量分析可知,ACAO-Ac-LDH复合体中的C和N摩尔比为(4.59/12):(0.79/14)=6.78:1,而ACAO中的C:N摩尔比为1:1,表明ACAO-Ac-LDH比ACAO中的C含量高出很多。申请人推测在反应过程中,由于加入氢氧化钠形成的碱性条件,使得部分ACAO在碱性条件下发生水解,生成Ac<sup>-</sup>,而Ac<sup>-</sup>中只有C元素没有N元素。同时结合ICP测试结果,推测ACAO-Ac-LDH的化学元素组成式为Mg<sub>0.66</sub>Al<sub>0.34</sub>(OH)<sub>2</sub>[(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>0.03</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>0.06</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>0.125</sub>]·0.72H<sub>2</sub>O,其中ACAO<sup>-</sup>与Ac<sup>-</sup>的摩尔比为0.03:0.06也即1:2。表1还列出了元素Mg和Al的质量百分含量,其计算值与测试值的结果相差不大,因此,基本判定LDH层间客体为两种阴离子的组合。

[0068] 表1

[0069]	元素的质量百分含量 (%)				
	Mg	Al	C	H	N
实验值	17.32	9.89	4.59	4.39	0.79
计算值	18.93	10.84	4.32	4.45	0.99

[0070] 傅里叶变换红外光谱(FT-IR)表征:

[0071] 为了方便对比,在测试ACAO和ACAO-Ac-LDH的FT-IR谱图时还测试了MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH和MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH的FT-IR谱图,其中MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH和MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH的制备方法参考实施例1。

[0072] 图3中的曲线(a)-(d)分别为MgAl-CO<sub>3</sub>-LDH、MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH、ACAO和ACAO-Ac-LDH的FT-IR谱图,进一步证实了复合材料中两个有机客体的存在。具体分析如下:

[0073] 在CO<sub>3</sub>-LDH和NO<sub>3</sub>-LDH的谱图中,1354cm<sup>-1</sup>和1384cm<sup>-1</sup>处的吸收峰分别为LDH层间CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的振动吸收。

[0074] 在有机物ACAO的谱图中,ACAO在3163cm<sup>-1</sup>和3491cm<sup>-1</sup>/3371cm<sup>-1</sup>处的吸收峰分别对应v(OH)和v<sub>a</sub>(NH<sub>2</sub>)/v<sub>s</sub>(NH<sub>2</sub>),1661cm<sup>-1</sup>/1585cm<sup>-1</sup>处的吸收峰对应v<sub>a</sub>(C=N)/v<sub>s</sub>(C=N)。其中,v<sub>a</sub>是指对应的键的反对称振动吸收,和v<sub>s</sub>是指对应的键的对称振动吸收。

[0075] 在ACAO-Ac-LDH的谱图中,1694cm<sup>-1</sup>和1071cm<sup>-1</sup>的处的吸收峰分别为肟基中C=N的对称振动吸收以及C-N的振动吸收。相比于ACAO中C=N的振动吸收峰,从1661cm<sup>-1</sup>移至1694cm<sup>-1</sup>,也即发生了蓝移,表明ACAO-Ac-LDH中的C=N键强度增强。申请人推测,C=N键增强的主要原因可能是ACAO去质子导致O<sup>-</sup>的电子密度增加,从而导致与其相邻N的电子密度增加。1583cm<sup>-1</sup>和1381cm<sup>-1</sup>处的吸收峰对应-COO<sup>-</sup>的反对称和对称振动吸收。以上结果表明,ACAO<sup>-</sup>和Ac<sup>-</sup>作为客体成功地与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>交换进入LDH层间,从而得到ACAO-Ac-LDH。

[0076] 扫描电子显微镜(SEM)表征:

[0077] 图4中的(a<sub>1</sub>)和(a<sub>2</sub>)为MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH的扫描电子显微镜照片,(b<sub>1</sub>)和(b<sub>2</sub>)为ACAO-Ac-LDH的SEM照片。从MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH的SEM照片中可以看出,MgAl-NO<sub>3</sub>-LDH为层状结构且其的形貌为规则的六边形。而ACAO-Ac-LDH的SEM照片中可以看出,ACAO-Ac-LDH虽然仍为层状结构,但没有了六边形形貌,为由薄片组成的晶体且晶体侧面边缘的纳米片分散,薄片的无序堆积可以为提供更多的吸附位点,从而ACAO-Ac-LDH具有较高的吸附性。

[0078] ACDAO-Ac-LDH对U(VI)的吸附测试:

[0079] 表2为ACAO-Ac-LDH对U(VI)的吸附平衡测试结果,具体地,在20mL含U(VI)的水溶液中加入0.02g的ACAO-Ac-LDH,吸附时间为24h。其中,C<sub>0</sub>(ppm)为初始离子浓度,C<sub>f</sub>(ppm)为平衡离子浓度,q<sub>m</sub>(mg·g<sup>-1</sup>)为理论最大吸附量,去除率(%)=(C<sub>0</sub>-C<sub>f</sub>)/C<sub>0</sub>×100%。当U(VI)的初始浓度从17ppm增至396ppm,ACAO-Ac-LDH对U(VI)吸附量随U(VI)的浓度增加而增加,q<sub>m</sub>实验值为339mg·g<sup>-1</sup>。

[0080] 当C<sub>0</sub>较低时,也即水溶液中U(VI)的浓度较低,吸附平衡测试前后水溶液的pH变化较大。例如,初始浓度为17ppm,U(VI)几乎全被吸附(≤0.001ppm),水溶液的pH应为中性,而由于ACAO-Ac-LDH呈碱性,会影响水溶液吸附平衡测试后的pH,因此pH为8.82。随着U(VI)的浓度升高,吸附后溶液的pH降低。当C<sub>0</sub>为123ppm和396ppm时,水溶液中的部分U(VI)被吸附,吸附平衡测试后水溶液的pH小于7,呈酸性。其中,U(VI)为UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>中的U。

[0081] 表2

	C <sub>0</sub> (ppm)	C <sub>f</sub> (ppm)	q <sub>m</sub> (mg·g <sup>-1</sup> )	去除率(%)	水溶液的初始pH	水溶液吸附平衡测试后的pH
[0082]	17	≤0.001	17.0	≥99.99	4.98	8.82
	66.9	0.02	66.9	≥99.99	4.99	8.75
	123	11.2	111.8	90.89	4.97	5.70
	396	93.9	302.1	76.29	4.98	5.25
[0083]	573	249	324	56.54	5.03	5.07
	826	487	339	41.04	5.02	5.04

[0084] 图5中的(a)为ACAO-Ac-LDH对U(VI)的朗格缪尔(Langmuir)吸附等温线(平衡吸附量q<sub>e</sub>和平衡浓度C<sub>e</sub>的关系图),(a')为Langmuir等温吸附的线性关系图(C<sub>e</sub>/q<sub>e</sub>和C<sub>e</sub>的关系图)。

[0085] 吸附等温线研究有助于理解吸附机理,常用的吸附等温线模型有两种:一种是Langmuir模型,该模型是基于吸附过程为单层均相化学吸附的假设,具有的活性位点有限,吸附质(也即ACAO-Ac-LDH)间没有相互作用的特点。另一种是弗兰德里(Freundlich)模型,是一个经验方程,假设吸附反应发生在非均匀的表面,并且吸附位点的数量不恒定。分别用这两个模型来拟合实验数据,发现实验数据符合Langmuir等温线模型,如式(1)和式(2)所示:

$$[0086] q_e = q_m \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad \text{式 (1)}$$

$$[0087] \frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad \text{式 (2)}$$

[0088] 其中,q<sub>e</sub>(mg·g<sup>-1</sup>)为平衡吸附量,q<sub>m</sub>(mg·g<sup>-1</sup>)为理论最大吸附量,C<sub>e</sub>(mg·L<sup>-1</sup>)为平衡浓度,K<sub>L</sub>为Langmuir常数,b(L·g<sup>-1</sup>)为吸附平衡常数。

[0089] 图5中(a)中的曲线的相关系数R<sup>2</sup>为0.99,(a')中的曲线的相关系数R<sup>2</sup>为0.997,说明实验数据与Langmuir等温线模型能较好拟合,表明ACAO-Ac-LDH为单层吸附。根据式(1)和式(2),计算出的q<sub>m</sub>拟合值分别为341mg·g<sup>-1</sup>和342mg·g<sup>-1</sup>,与实验值339mg·g<sup>-1</sup>接近,进一步说明实验数据与Langmuir等温线模型能较好拟合。

[0090] 通常情况下吸附剂对所要吸附的物质的吸附量都是有限的。当所要吸附的物质初始浓度低时,几乎全部被吸附,所以去除率高;当初始浓度高时,吸附接近饱和,吸附的绝对量不变,计算的去除率的值会低。可以理解的是,本申请选择研究较高初始浓度,例如C<sub>0</sub>为573ppm和826ppm是为了得到ACAO-Ac-LDH对U(VI)的最大吸附量,以及建立Langmuir模型。

[0091] ACAO-Ac-LDH对U(VI)的吸附动力学研究:

[0092] 吸附动力学实验有助于了解吸附速率和吸附机理,具体地,在20mL含U(VI)的水溶液中加入0.02g的ACAO-Ac-LDH,初始离子浓度C<sub>0</sub>=12.75ppm,水溶液的初始pH为4.8,水溶液吸附测试后的pH为8.82,结果如表3和表4所示,其中,C<sub>f</sub>(ppm)为平衡离子浓度,q<sub>t</sub>(mg·g<sup>-1</sup>)是t时的吸附容量,去除率(%)=(C<sub>0</sub>-C<sub>f</sub>)/C<sub>0</sub>×100%,q<sub>e,exp</sub>(mg·g<sup>-1</sup>)为拟二级动力学模型的实验平衡吸附量,q<sub>e,cal</sub>(mg·g<sup>-1</sup>)为拟二级动力学模型的理论平衡吸附量,k<sub>2</sub>为拟二级动力学模型平衡速率常数,R<sup>2</sup>为相关系数。

[0093] 表3

[0094]

吸附时间t (min)	C <sub>f</sub> (ppm)	q <sub>t</sub> (mg • g <sup>-1</sup> )	去除率 (%)
5	0.123	12.63	99.27
30	0.046	12.70	99.63
60	≤0.001	12.75	≥99.99
90	≤0.001	12.75	≥99.99
180	≤0.001	12.75	≥99.99
360	≤0.001	12.75	≥99.99
720	≤0.001	12.75	≥99.99
1440	≤0.001	12.75	≥99.99

[0095] 表4

[0096]

q <sub>e,exp</sub> (mg • g <sup>-1</sup> )	k <sub>2</sub>	q <sub>e,cal</sub> (mg • g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
12.750	3.0604	12.750	1

[0097] 拟一级动力学模型 (pseudo-first-order) 如下：

[0098]  $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$  式 (3)

[0099] 拟二级动力学模型 (pseudo-second-order) 如下：

[0100] 
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{式 (4)}$$

[0101] 其中,  $q_e$  (mg • g<sup>-1</sup>) 是单位质量的平衡吸附容量,  $t$  (min) 为吸附时间,  $q_t$  (mg • g<sup>-1</sup>) 是时间为  $t$  时的吸附容量,  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) 是拟一级动力学模型平衡速率常数,  $k_2$  (g • mg<sup>-1</sup> • min<sup>-1</sup>) 是拟二级动力学模型平衡速率常数,  $k_1$  由  $\ln(q_e - q_t)$  作图求得,  $k_2$  由  $t/q_t$  对  $t$  作图求得。

[0102] 图6中的 (b) 为吸附时间  $t$  及对应的吸附后U(VI)的浓度 ( $C_t$ ) 的关系曲线, (b') 为吸附时间  $t$  与对应吸附量  $q_t$  的比值 ( $t/q_t$ ) 与  $t$  的线性关系图。通过对数据的初步拟合, 判定ACAO-Ac-LDH对U(VI)的吸附符合拟二级动力学模型, 如图6中的 (b) 和 (b') 所示。从表3可知, ACAO-Ac-LDH对U(VI)的吸附速率较快, 例如, 5min时去除率为99.27%, 30min时的去除率为99.63%, 60min时的去除率≥99.99%。申请人推测0min-5min的去除率较快主要是由U(VI)在ACAO-Ac-LDH表面和内部的快速扩散, 以及在含氮官能团和含氧官能团的化学作用驱动下形成的。

[0103] 从图6和表4中可以看出,  $t/q_t$  与  $t$  呈线性关系, 且相关性系数  $R^2$  为 1,  $q_{e,cal}$  等于  $q_{e,exp}$ , 均为  $12.75 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。以上结果说明ACAO-LDH对U(VI)的吸附过程符合拟二级动力学模型, 属于化学吸附。由表4可知,  $k_2$  为  $3.0604 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ , 说明ACAO-Ac-LDH可对U(VI)快速捕获, 作为吸附剂材料具有广阔的应用前景。

[0104] 竞争离子Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>对U(VI)吸附的影响:

[0105] 考虑到Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>等离子在海水中存在浓度较高, 可能会影响ACAO-Ac-LDH对U(VI)的吸附。因此, 研究了高浓度的Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、K<sup>+</sup>和Na<sup>+</sup>对ACAO-Ac-LDH吸附U(VI)的影响, 具体地, 在20mL含U(VI)的水溶液中加入0.02g的ACAO-Ac-LDH, 测试时间为60min。结果如表5所示, 其中,  $C_0$  (mg/L) 为初始金属离子浓度,  $C_f$  (mg/L) 为平衡金属离子浓度, 去除率 (%) =  $(C_0 - C_f) / C_0 \times 100\%$ ,  $K_d$  为分配系数。 $K_d = (V[(C_0 - C_f) / C_f]) / m$ , 其中  $V$  (mL) 为溶液体积,  $m$  (g) 为吸附剂质量。分离因子SF<sub>A</sub><sup>B</sup> ( $K_d^A / K_d^B$ ) 表示吸附剂对A和B的分离程度, 一般认为当SF<sub>A</sub><sup>B</sup> 值大于

100时,吸附剂可从A、B的混合物中高选择性地分离B。在本申请中,  $SF_U^{Ca}$ 、 $SF_U^{Mg}$ 、 $SF_U^{Na}$ 和 $SF_U^K$ 的计算值分别为 $2.84 \times 10^5$ 、 $9.25 \times 10^4$ 、 $3.55 \times 10^5$ 、 $9.43 \times 10^5$ ,这些值都很大,说明在 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$ 和 $Na^+$ 等高浓度离子存在时,依然对U(VI)表现出很高的选择性,表明ACAO-Ac-LDH在海水中具有极好的提取铀的潜力。

[0106] 表5

[0107]

金属离子	$C_0$ (mg/L)	$C_f$ (mg/L)	去除率(%)	$K_d$ (mg/L)	$SF_U^M$
$Ca^{2+}$	9.87	9.54	3.34	34.6	$2.84 \times 10^5$
$Mg^{2+}$	10.3	9.31	9.61	$1.06 \times 10^2$	$9.25 \times 10^4$
$K^+$	9.68	9.42	2.69	27.6	$3.56 \times 10^5$
$Na^+$	9.72	9.62	1.03	10.40	$9.43 \times 10^5$
U(VI)	9.81	$\leq 0.001$	$\geq 99.9$	$9.81 \times 10^6$	-

[0108] 注:表5中 $SF_U^M$ 中的M是指表5中的金属离子。

[0109] ACAO-Ac-LDH在自然水体系中对U(VI)的吸附:

[0110] 取南海和东海的海水、北京市的自来水进行铀吸附测试,具体地,在20mL上述水中分别加入0.02g的ACAO-Ac-LDH,测试结果如表6所示。首先研究了ACAO-Ac-LDH从自来水体系提取U(VI)的能力。实验结果表明,ACAO-Ac-LDH可以将浓度为1.7ppb的U(VI)浓度降低到 $\leq 0.001$ ppb,去除率 $\geq 99.99\%$ ,基本实现了U(VI)的完全捕获,而 $Na^+$ 的浓度从35.3ppm变为35.2ppm、 $Mg^{2+}$ 的浓度从30.6ppm变为30.4ppm、 $Ca^{2+}$ 的浓度从17.7ppm变为17.6ppm、 $K^+$ 的浓度从3.70ppm变为3.66ppm,也即 $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $K^+$ 的浓度几乎没有变化,说明ACAO-Ac-LDH对U(VI)具有极高选择性(计算得到U(VI)的分配系数 $K_d^U = 1.71 \times 10^6 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )。

[0111] 同时,ACAO-Ac-LDH可将东海天然海水(取自中国上海附近)中U(VI)的浓度从2.0ppb降至 $\leq 0.001$ ppb,也基本实现了U(VI)的完全捕获,而高浓度共存离子如 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$ 和 $Na^+$ 的浓度变化不大,说明ACAO-Ac-LDH对天然海水中的U(VI)也表现出极高的选择性(计算得到分配系数 $K_d^U = 2.0 \times 10^6 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )。

[0112] 由于上海市海域靠近黄浦江,此海域的海水中盐浓度较低。为进一步研究吸附剂对正常含盐量海水的提铀能力,采用汽船从外海(中国厦门附近的南海)提取海水。该海水中盐浓度很高, $Na^+$ 浓度为11304ppm、 $Mg^{2+}$ 浓度为1257ppm、 $Ca^{2+}$ 浓度为378ppm, $K^+$ 浓度为519ppm,U(VI)的浓度为3.65ppb,可见盐离子的浓度比U(VI)的浓度高出 $10^5$ - $10^6$ 倍。对于该海水,ACAO-Ac-LDH对U(VI)的去除率仍可达到99.99%以上。而以上共存离子的浓度变化不大,也即对自然海水中的U(VI)具有很高的选择性(计算得到分配系数 $K_d^U = 3.65 \times 10^6 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )。

[0113] 综上所述,ACAO-Ac-LDH可将水中超低浓度的U(VI)高效提取,而其他共存离子 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $K^+$ 和 $Na^+$ 的浓度几乎没有变化,说明ACAO-Ac-LDH对水中的U(VI)具有很高的选择性,可应用于海水提铀。

[0114] 表6

	共存离子	共存离子的初始浓度(ppm)	共存离子的平衡浓度(ppm)	U(VI)的初始浓度(ppb)	U(VI)的平衡浓度(ppb)	U(VI)的去除率(%)	初始pH	吸附测试后的pH
[0115]	K <sup>+</sup>	519	512	3.65	$\leq 0.001$	$\geq 99.99$	8.87	7.65
	Ca <sup>2+</sup>	378	372					
	Na <sup>+</sup>	11304	11274					
	Mg <sup>2+</sup>	1257	1250					
[0116]	K <sup>+</sup>	116	104	2.00	$\leq 0.001$	$\geq 99.99$	8.92	7.94
	Ca <sup>2+</sup>	103	102					
	Na <sup>+</sup>	1824	1801					
	Mg <sup>2+</sup>	249	230					
[0117]	K <sup>+</sup>	3.70	3.66	1.71	$\leq 0.001$	$\geq 99.99$	7.01	7.70
	Ca <sup>2+</sup>	17.7	17.6					
	Na <sup>+</sup>	35.3	35.2					
	Mg <sup>2+</sup>	30.6	30.4					
	Mg <sup>2+</sup>	249	230					

[0117] ACAO-Ac-LDH吸附U(VI)后的表征:

[0118] 图7中的曲线(a)ACAO-Ac-LDH的红外谱图,图7中的曲线(b)-(g)为ACAO-Ac-LDH分别吸附以下浓度的U(VI)后的红外谱图:10ppm、50ppm、100ppm、400ppm、600ppm和800ppm。U(VI)在902cm<sup>-1</sup>和913cm<sup>-1</sup>处有不对称振动吸收峰,吸附U(VI)后的ACAO-Ac-LDH在879cm<sup>-1</sup>-916cm<sup>-1</sup>间出现吸收峰,申请人推测这是因为U(VI)被吸附所引起的。另外,吸附U(VI)后的ACAO-Ac-LDH在1071cm<sup>-1</sup>处吸收峰(v(C-N))的存在,证明吸附后ACAO-依旧存在,1694cm<sup>-1</sup>处吸收峰(v<sub>a</sub>(C=N))的消失可能是在U(VI)被捕获后,C=N和-COO<sup>-</sup>的吸收峰位接近而形成重叠,在1587cm<sup>-1</sup>处出现新的吸收峰,表明Ac<sup>-</sup>的C=O中的O和ACAO的C=N中的N与U(VI)结合,获得对U(VI)的高效捕获。

[0119] 图8中的曲线(a)ACAO-Ac-LDH的XRD谱图,图8中的曲线(b)-(g)为ACAO-Ac-LDH分别吸附以下浓度的U(VI)后的XRD谱图:10ppm、50ppm、100ppm、400ppm、600ppm和800ppm。ACAO-Ac-LDH在吸附U(VI)后的层间距为0.75nm至0.92nm,小于ACAO-Ac-LDH在吸附U(VI)前的层间距(1.12nm)。ACAO-Ac-LDH吸附U(VI)后的层间距的降低,说明了U(VI)与-C=N-O<sup>-</sup>和-COO<sup>-</sup>的络合改变有机物在层间的排列模式。随着U(VI)初始浓度从10ppm增加到800ppm,ACAO-Ac-LDH的层间距值逐渐增加,说明更多的U(VI)被ACAO-Ac-LDH吸附。

[0120] <实施例和对比例的性能分析>

[0121] 在20mL含U(VI)的水溶液中加入0.02g各实施例制得的ACAO-Ac-LDH或对比例制得的偕胺肟功能化的壳聚糖,当U(VI)的初始浓度相近(为570ppm-600ppm)时,吸附测试时间为24h,具体测试结果如表7所示。

[0122] 表7

	U(VI)的初始浓度 (ppm)	吸附测试后 U(VI)的浓度 (ppm)	U(VI)的浓度变化量 (ppm)	去除率 (%)	初始 pH	吸附测试后的 pH
[0123]	实施例 1	573	249	324	56.54	5
	实施例 2	573	267	306	53.40	5
[0124]	实施例 3	573	261	312	54.45	5
	实施例 4	573	269	304	53.05	5
	实施例 5	573	275	298	52.00	5
	对比例 1	600	482	118	19.61	6

[0125] 从表7中可以看出,采用本申请提供的制备方法制得的ACAO-Ac-LDH相比于现有技术中的偕胺肟功能化的壳聚糖,对水中的U(VI)具有更高的去除率,说明本申请的制备方法制得的ACAO-Ac-LDH可作为吸附剂用于提取海水等自然水中的铀。

[0126] 需要说明的是,在本文中,术语“包括”、“包含”或者其任何其它变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其它要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。

[0127] 本说明书中的各个实施方案均采用相关的方式描述,各个实施方案之间相同相似的部分互相参见即可,每个实施方案重点说明的都是与其它实施例的不同之处。

[0128] 以上所述仅为本申请的较佳实施例,并不用以限制本申请,凡在本申请的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请保护的范围之内。

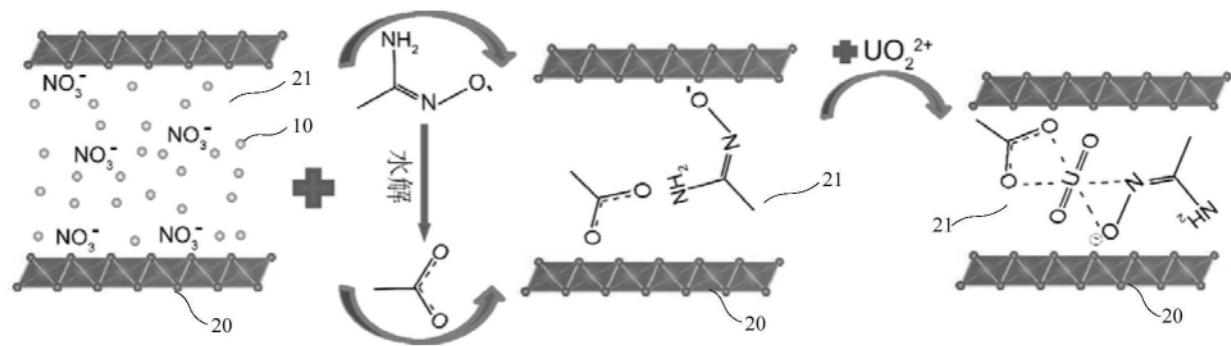


图1

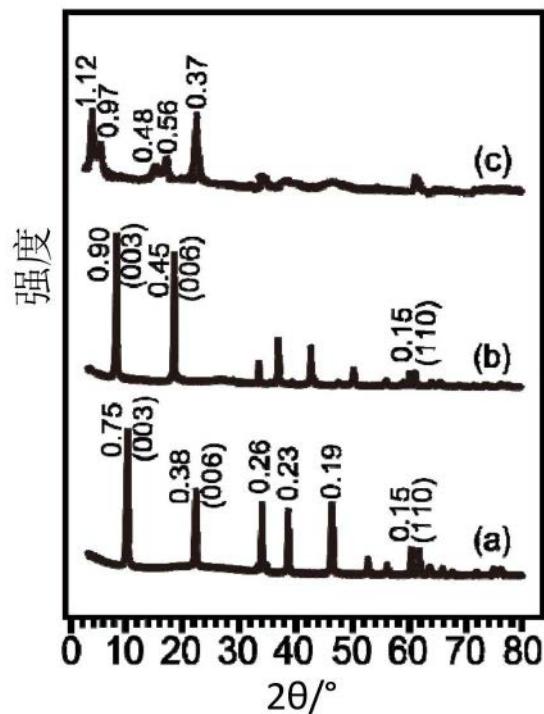


图2

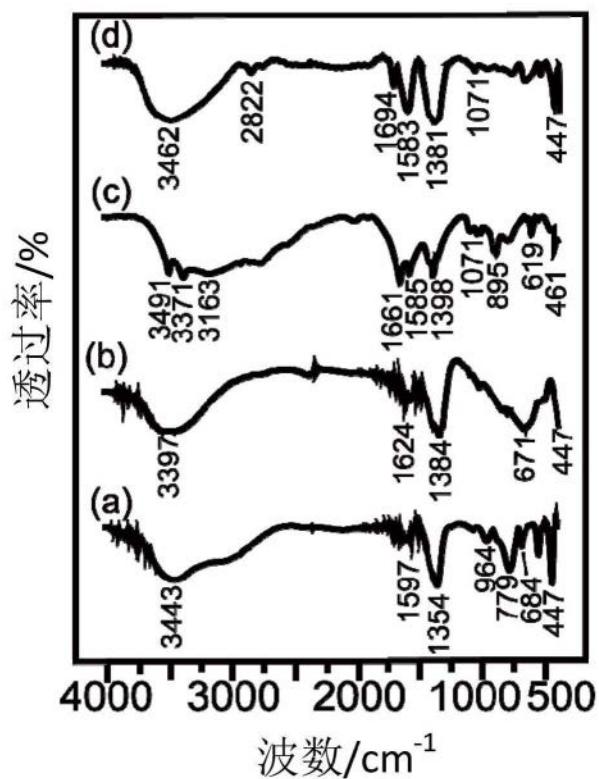


图3

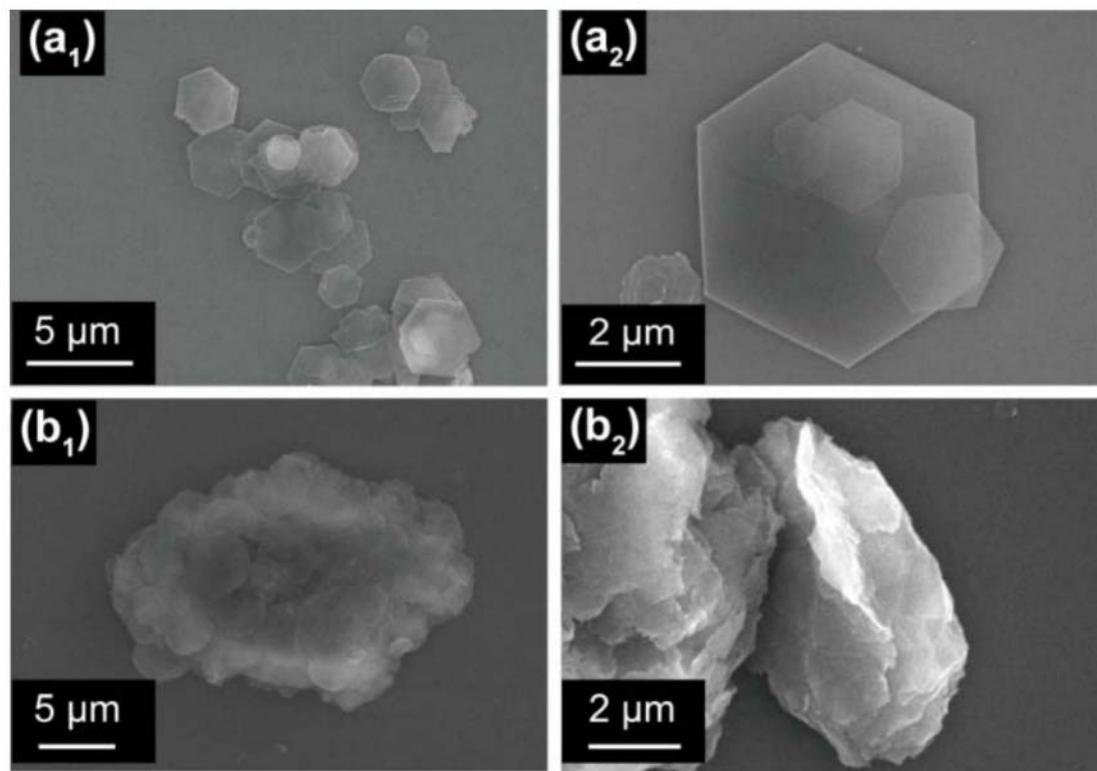


图4

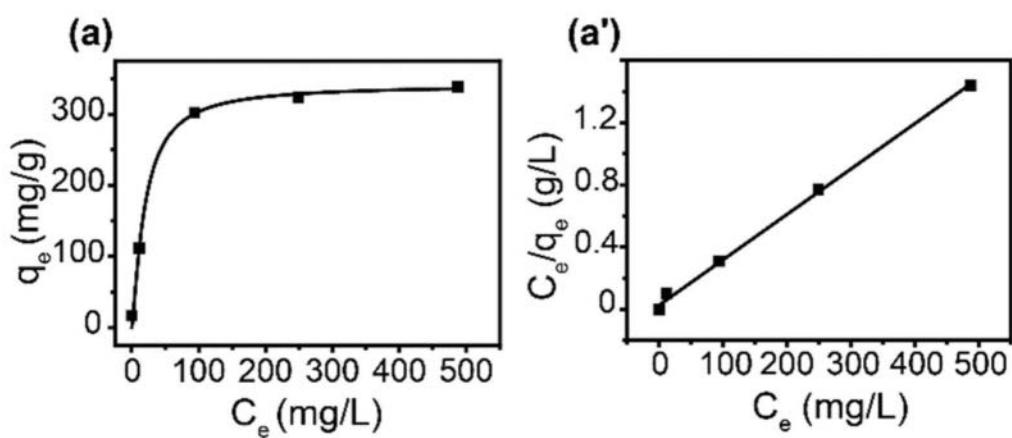


图5

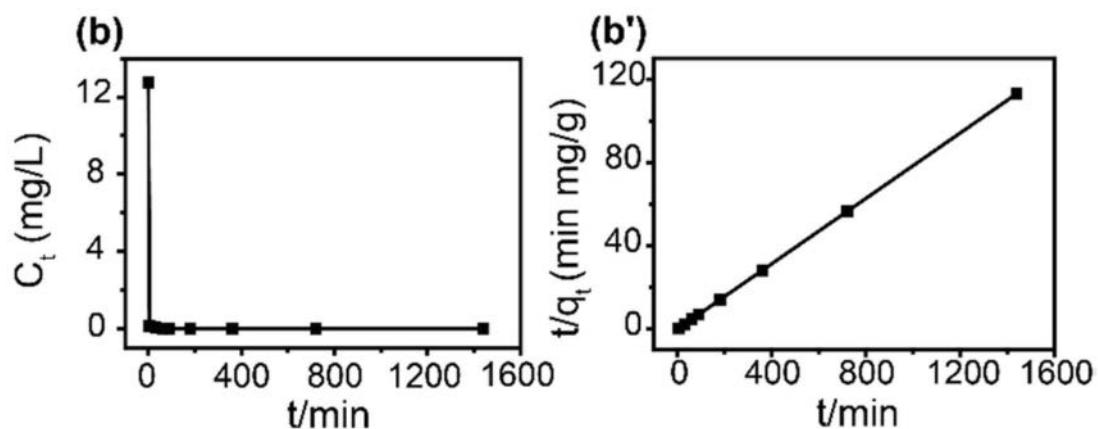


图6

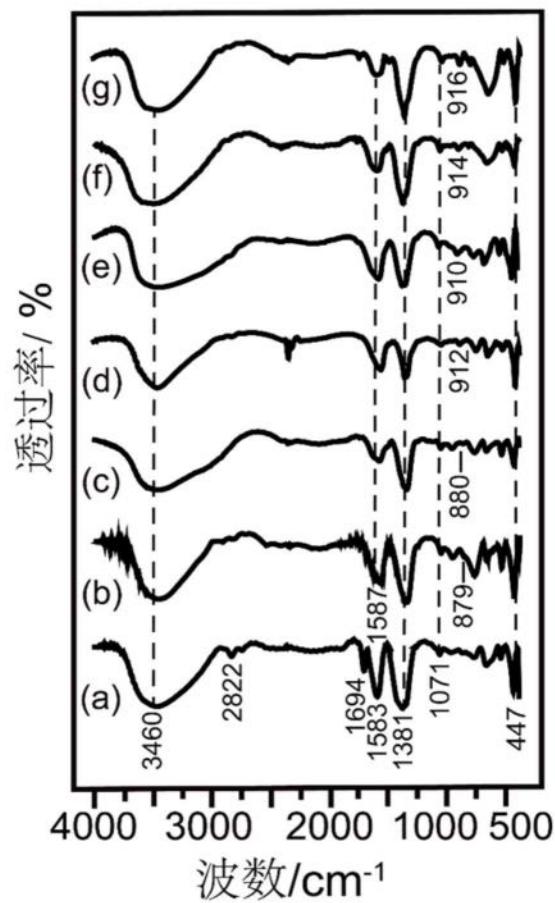


图7

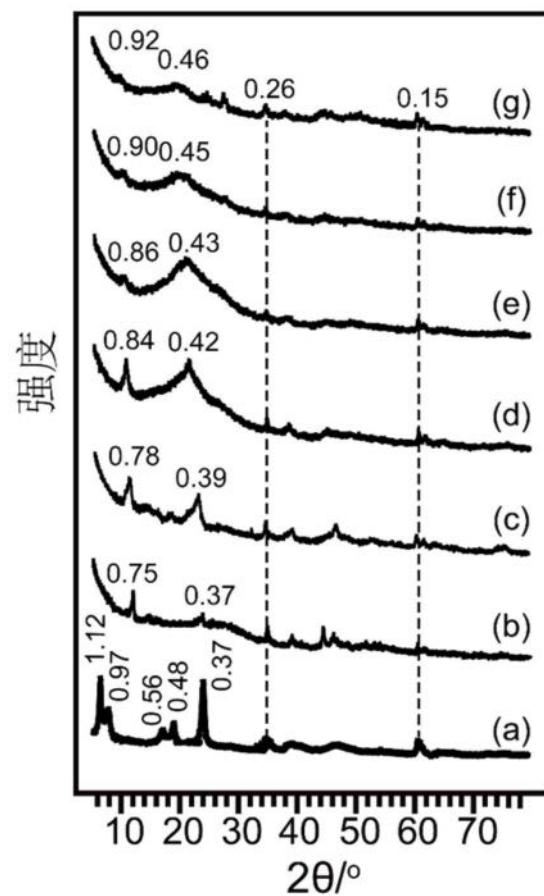


图8