



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111282553 B

(45) 授权公告日 2021.10.22

(21) 申请号 202010111099.8

(22) 申请日 2020.02.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111282553 A

(43) 申请公布日 2020.06.16

(73) 专利权人 辽宁大学
地址 110000 辽宁省沈阳市沈北新区道义南大街58号

(72) 发明人 王月娇 汪克超 李大林 康博淳
崔俊硕 于海彪 姜振宁 熊英

(74) 专利代理机构 沈阳杰克知识产权代理有限公司 21207
代理人 金春华

(51) Int. Cl.
B01J 20/26 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01D 15/20 (2006.01)
B01D 15/08 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 61/00 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106660807 A, 2017.05.10
EP 2607407 A1, 2013.06.26
US 2014275597 A1, 2014.09.18
CN 109160509 A, 2019.01.08
IN 201727001909 A, 2017.02.10
KR 20120021899 A, 2012.03.09
CN 103102514 A, 2013.05.15
CN 104069809 A, 2014.10.01

崔绪瑞. 含氮型氧化石墨烯类材料的制备及对镉的吸附行为研究.《中国优秀博硕士学位论文全文数据库(硕士)工程科技I辑》.2018, (第03期),

朱晨 等. 3D石墨烯增效的磁性功能材料的制备及其吸附性能研究.《功能材料》.2019,

Hua Zhang et al. An ionic liquid functionalized graphene adsorbent with multiple adsorption mechanisms for pipette-tip solid-phase extraction of auxins in soybean sprouts.《Food Chemistry》.2018,

审查员 刘丹

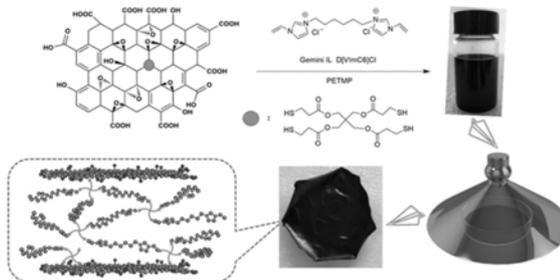
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜及其制备方法和在回收镉中的应用

(57) 摘要

本发明涉及珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜及其制备方法和在回收镉中的应用。采用的技术方案是:所述氧化石墨烯柔性薄膜是,石墨烯为片层状,层内散布着1,6-双(3-乙烯基咪唑氯盐)己烷,四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯为交联剂,所形成的具有珍珠质结构的氧化石墨烯柔性薄膜。本发明制备方法快速简便,反应条件温和,绿色无污染,制备出的薄膜具有一定的柔性,可任意卷曲,且对镉元素分离富集效率高,具有实际应用性。



CN 111282553 B

1. 珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤:

1) 将氧化石墨烯超声分散在N,N-二甲基甲酰胺中, 依次加入四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯和偶氮二异丁腈, 氮气保护下70℃冷凝回流反应15~17 h, 反应液经离心后, 固体产物再次分散在无水甲醇中, 得分散液;

2) 于步骤1) 所得分散液中, 依次加入N,N-二甲基甲酰胺、四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯、安息香二甲醚和1,6-双(3-乙烯基咪唑氯盐)己烷, 超声分散1h后, 迅速倒入培养皿中, 紫外灯光照3~4h, 冷却后, 在培养皿上形成一层膜, 水洗脱膜, 再将所得膜依次在N,N-二甲基甲酰胺、无水甲醇和水中浸泡, 室温下晾干, 得到珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜。

2. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 步骤2) 中, 按质量比, 四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯 : 1,6-双(3-乙烯基咪唑氯盐)己烷=为1 : (0.8~3.5)。

3. 按照权利要求1所述的方法制备的珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜在回收镉中的应用。

4. 根据权利要求3所述的应用, 其特征在于, 方法如下: 取含有镉离子的溶液, 调节溶液的pH=1~7, 加入珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜, 在30℃, 180~200r/min下, 震荡吸附24h, 过滤, 干燥。

5. 根据权利要求4所述的应用, 其特征在于, 包括洗脱步骤, 向干燥后的吸附了镉离子的珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜中, 加入洗脱液, 震荡12h后, 取出, 过滤。

6. 根据权利要求5所述的应用, 其特征在于, 珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜和洗脱液的固液比为1mg:1mL。

7. 根据权利要求5所述的应用, 其特征在于, 所述洗脱液是浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 1.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

8. 根据权利要求7所述的应用, 其特征在于, 所述洗脱液为浓度为 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜及其制备方法和在回收铈中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于金属铈的有效回收以及绿色薄膜吸附材料制备技术领域,具体涉及氧化石墨烯为片层状,层内散布着1,6-双(3-乙基咪唑氯盐)己烷,四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯为交联剂,所形成的旨在从含有金属离子铈的溶液中有效吸附铈的具有珍珠质结构的氧化石墨烯柔性薄膜。

背景技术

[0002] 铈是一种较为贵重的稀散金属,可作为合金添加元素,以实现提高合金性能的目的。例如,镍铈高温合金可作用于制造喷气发动机的燃烧室、涡轮叶片及排气喷嘴等。然而,近年来,根据地质调查发现,2014年全球铈的产量为48.8吨,2013-2018年间,铈消费量的年均增长率为3%,2018年消费量已达到70.4吨,供需矛盾不断加剧。由于铈本身又无独立矿床,主要和钼矿伴生共存,在提取过程中损失率较高。可见,提高铈的资源利用率,是国防建设的当务之急。

[0003] 目前,传统处理回收稀有金属的方法很多,但都各有优缺点。其中溶剂萃取法操作简单、回收率高,但萃取剂为有机溶剂、对环境污染较大;离子交换法吸附量大、速度快、金属去除率高、可以循环使用,但是价格昂贵、工艺流程冗长,使得应用受到限制;吸附法利于分离、对环境几乎无污染、吸附能力强,但受吸附材料的粒度、溶液的酸度影响相对较大。膜分离是一项先进的物质分离提纯技术,因其具有效率高、能耗小、环境友好等特点,在化工、医药等领域中得到广泛应用。膜材料一般具有丰富、多样化的孔道结构,能够在分子尺度上实现对特定气体、液体的高效选择分离。

[0004] 点击化学是一种操作简单方便、灵活高效的化学合成方法,强调以碳-杂原子键(C-X-C)合成为基础的组合化学新方法,并借助点击反应来简单高效的获得新的多样化的分子。巯基点击化学的一个重要特征是,由于巯基的反应活性非常高,可以与其反应的官能团的范围也非常的广泛。通过巯基-烯点击化学对氧化石墨烯的改性主要是巯基自由基进攻共轭体系中富电子的双键,活性中心发生转移,具有高效和活性位点可控等特点,是一种新型高效修饰氧化石墨烯的改性法。近年来,巯基点击化学已成为表面修饰的有力工具,与其他有机反应相比,反应快速高效、可以在有水或氧的情况下进行、不需要昂贵或有毒的催化剂。马胜前等报道了通过巯基烯修饰2D COF对汞的有效吸附,薛晓芹等采用点击化学方法制备的改性氧化石墨烯吸附剂能够较好的去除水中镉离子,由此可见点击化学修饰吸附剂对于金属离子吸附方面有广阔的应用前景。

发明内容

[0005] 通过点击化学方法将离子液体固定在氧化石墨烯片层中,可以有效的防止离子液体的流失,实现循环使用,并且此种修饰方法反应快速高效、可以在有水或氧的情况下进行、不需要昂贵或有毒的催化剂。这些前所未有的优点为开发吸附铈的水溶液功能材料提

供了一条很有前景的途径。在多种离子液体中,选择两端均带有双键的Gemini型离子液体,能够与四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯形成四臂的手拉手结构,使离子液体能够均匀的牢牢锁在氧化石墨烯片层之中。并且Gemini型离子液体具有高密度的离子交换位点,吸附过程可使铯预富集,进一步降低平衡时间。本发明方法操作简便,成膜时间短,且薄膜具有一定的柔性,可任意卷曲,对铯元素的吸附性能高,具有很高的实用价值。

[0006] 本发明是通过如下技术方案实现的:珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜,所述氧化石墨烯柔性薄膜是,石墨烯为片层状,层内散布着1,6-双(3-乙基咪唑氯盐)己烷,四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯为交联剂所形成的珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜。

[0007] 珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜的制备方法,包括如下步骤:

[0008] 1) 将氧化石墨烯超声分散在N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中,依次加入四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯(PETMP)和偶氮二异丁腈(AIBN),氮气保护下70℃冷凝回流反应15~17h,反应液经离心后,固体产物再次分散在无水甲醇(MeOH)中,得分散液;

[0009] 2) 于步骤1)所得分散液中,依次加入N,N-二甲基甲酰胺、四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯、安息香二甲醚(DMPA)和1,6-双(3-乙基咪唑氯盐)己烷(D[VIImC6]Cl),超声分散1h后,迅速倒入培养皿中,紫外灯光照3~4h,冷却后,在培养皿上形成一层膜,水洗脱膜,再将所得膜依次在N,N-二甲基甲酰胺、无水甲醇和水中浸泡,室温下晾干,得到珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜。

[0010] 进一步的,上述的制备方法,步骤2)中,按质量比,四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯:1,6-双(3-乙基咪唑氯盐)己烷=为1:(0.8~3.5)。

[0011] 珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜在回收铯中的应用。方法如下:取含有铯离子的溶液,调节溶液的pH=1~7,加入珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜,在30℃,180~200r/min下,震荡吸附24h,过滤,干燥。

[0012] 进一步的,上述的应用,包括洗脱步骤,向干燥后的吸附了铯离子的珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜中,加入洗脱液,震荡12h后,取出,过滤。

[0013] 进一步的,上述的应用,珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜和洗脱液的固液比为1mg:1mL。

[0014] 进一步的,上述的应用,所述洗脱液是浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\sim 1.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。

[0015] 更进一步的,上述的应用,所述洗脱液为浓度为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。

[0016] 本发明的有益效果是:

[0017] 1) 本发明中,Gemini型离子液体1,6-双(3-乙基咪唑氯盐)己烷含有大量可与铯发生离子交换作用的氯离子,将离子液体通过交联剂固定在氧化石墨烯片层中,能有效的防止离子液体的流失。

[0018] 2) 本发明制备的珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜,分离富集效率高,可从铯溶液中高效分离吸附铯。本发明的方法快速简便、反应条件温和、薄膜具有一定的柔性、可任意卷曲、对铯元素的吸附量大、具有实际应用性。

[0019] 3) 本发明,采用巯基烯点击化学,具有反应活性高、反应快速高效、反应条件温和不苛刻、可以在有水或有氧的条件下进行,不需要昂贵的催化剂,制备的柔性薄膜可用于废水、废渣中的铯元素回收。

[0020] 4) 目前为止,通过巯基烯点击化学修饰氧化石墨烯膜对金属离子铼的吸附研究还未见报道。

[0021] 5) 本发明制备的珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜,在pH=3-6范围内,对溶液中的铼均有较大的吸附量,在pH=3时,对铼的最大吸附量为 266.21mg g^{-1} 。

[0022] 综上所述,本发明制备的柔性薄膜吸附材料可以有效的吸附铼离子,而且薄膜制备快速简便,吸附率高,具有实际的实用性。

附图说明

[0023] 图1是珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜(GO-1Gemini IL薄膜)的合成示意图。

[0024] 图2是珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜(GO-1Gemini IL薄膜)的扫描电镜图。

[0025] 图3是珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜(GO-1Gemini IL薄膜)的截面(图2中B)元素分布图。

[0026] 图4是珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜(GO-1Gemini IL薄膜)在不同酸度下对铼吸附性能分析图。

[0027] 图5是珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜(GO-1Gemini IL薄膜)在pH=3-6对铼的吸附等温线。

具体实施方式

[0028] 实施例1珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜(GO-1Gemini IL)

[0029] (一)制备方法如下

[0030] 1) 将50mg氧化石墨烯超声分散在20mL N,N-二甲基甲酰胺中,依次加入100mg四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯和10mg偶氮二异丁腈,氮气保护下70℃冷凝回流反应16h。反应液经离心后,固体产物再次分散在10mL无水甲醇中,得分散液。

[0031] 2) 于步骤1)所得分散液中,依次加入5mL N,N-二甲基甲酰胺、200mg四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯、20mg安息香二甲醚和350mg 1,6-双(3-乙烯基咪唑氯盐)己烷(D[VI_mC6]C1),超声分散1h后,迅速倒入9cm培养皿中,紫外灯光照3h。冷却后,在培养皿上形成一层膜,水洗脱膜,再将所得膜依次在N,N-二甲基甲酰胺、无水甲醇和水中浸泡,室温下晾干,得到珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜,命名为GO-1Gemini IL。

[0032] (二)检测

[0033] 扫描电镜及截面元素分布图分析:将GO-1Gemini IL经液氮瞬间冷冻,变脆后从中间掰断取样,进行微观结构表征。由图2可以看出GO-1Gemini IL具有规整的层状结构。并由图3可以发现N、S、Cl三种元素广泛分布在夹层之内,由此说明氧化石墨烯与离子液体(D[VI_mC6]C1)已由巯基点击成功交联,形成二者交替叠加、层层复合,并带有珍珠般光泽(合成示意图中膜表面光学照片)的珍珠质结构柔性薄膜。

[0034] 实施例2珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜(GO-0.5Gemini IL)

[0035] 1) 将50mg氧化石墨烯超声分散在20mL N,N-二甲基甲酰胺中,依次加入100mg四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯和10mg偶氮二异丁腈,氮气保护下70℃冷凝回流反应16h。反应液经离心后,固体产物再次分散在10mL无水甲醇中,得分散液。

[0036] 2) 于步骤1)所得分散液中,依次加入5mL N,N-二甲基甲酰胺,200mg四(3-巯基丙

酸)季戊四醇酯、20mg安息香二甲醚和175mg 1,6-双(3-乙基咪唑氯盐)己烷(D[VIImC6]C1),超声分散1h后,迅速倒入9cm培养皿中,紫外灯光照3h。冷却后,在培养皿上形成一层膜,水洗脱膜,再将所得膜依次在N,N-二甲基甲酰胺,无水甲醇,水中浸泡,室温下晾干,得到珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜,命名为G0-0.5Gemini IL。

[0037] 实施例3珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜(G0-2Gemini IL)

[0038] 1) 将50mg氧化石墨烯超声分散在20mL N,N-二甲基甲酰胺中,依次加入100mg四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯和10mg偶氮二异丁腈,氮气保护下70℃冷凝回流反应16h。反应液经离心后,固体产物再次分散在10mL无水甲醇中,得分散液。

[0039] 2) 于步骤1)所得分散液中,依次加入5mL N,N-二甲基甲酰胺,200mg四(3-巯基丙酸)季戊四醇酯、20mg安息香二甲醚和700mg 1,6-双(3-乙基咪唑氯盐)己烷(D[VIImC6]C1),超声分散1h后,迅速倒入9cm培养皿中,紫外灯光照3h。冷却后,在培养皿上形成一层膜,水洗脱膜,再将所得膜依次在N,N-二甲基甲酰胺,无水甲醇,水中浸泡,室温下晾干,得到珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜,命名为G0-2Gemini IL。

[0040] 实施例4珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜在不同酸度下对铈的吸附效果

[0041] 方法:分别称取20mg实施例1制备的G0-1Gemini IL,分别加入到40mL浓度为 $20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和20mL浓度为 $200\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Re(VII)溶液中,调节溶液的pH分别为1、2、3、4、5、6、7,在30℃,180r/min的振荡箱中振荡吸附24h。结果如图4。

[0042] 由图4可以看出,随着pH值的增加,G0-1Gemini IL对铈的吸附率逐渐增加,在pH 3-6时,对铈的吸附率几近相同。当铈离子浓度为 $20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,吸附率均高达95%以上;而当浓度为 $200\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,则吸附率均接近90%,从而实现对Re(VII)的回收。

[0043] 实施例5珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜吸附Re(VII)的吸附等温线

[0044] 方法:分别配制浓度为 $50\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $80\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $100\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $150\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $200\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $300\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $400\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $500\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的铈离子溶液,分别调节pH为3、4、5、6。分别称取20mg实施例1制备的G0-1Gemini IL,加入到上述配置的20mL浓度为50-500 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的Re(VII)溶液,溶液的pH为3-6,在30℃,180r/min的振荡箱中振荡吸附24h。结果如图5。

[0045] 由图5可以看出,G0-1Gemini IL对Re(VII)的最大吸附能力在pH 3、4、5、6时分别为269.17、246.36、238.67和252.55 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$,由此可见,G0-1Gemini IL在弱酸溶液中,均能够很好的吸附铈离子,并在溶液pH为3时,具有最高的对Re(VII)最大吸附量。由线性相关系数可以看出,Langmuir吸附等温线模型最符合实验数据,表明G0-1Gemini IL对铈的吸附属于单分子层吸附。

[0046] 实施例6不同洗脱液对吸附铈的珍珠质结构氧化石墨烯柔性薄膜的洗脱效果

[0047] 方法:分别称取20mg实施例1制备的G0-1Gemini IL,分别加入到20mL浓度为 $20\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,pH=3的Re(VII)溶液中,在30℃,180r/min的振荡箱中振荡24h后,过滤,取出薄膜,将其进行干燥。

[0048] 将干燥后的吸附了金属离子铈的G0-1Gemini IL薄膜,与不同浓度的洗脱液以固液比1mg:1mL进行混合,震荡12h后,取出并过滤,测溶液中铈离子的浓度,结果如表1所示。

[0049] 表1不同洗脱液对铈离子的洗脱效果

	洗脱剂	洗脱率(%)
[0050]	0.1mol L ⁻¹ NH ₃ ·H ₂ O	77.73
	0.25mol L ⁻¹ NH ₃ ·H ₂ O	82.01
	0.5mol L⁻¹ NH₃·H₂O	100
	1mol L ⁻¹ NH ₃ ·H ₂ O	100
	1.5mol L ⁻¹ NH ₃ ·H ₂ O	90.50
	2mol·L ⁻¹ NH ₃ ·H ₂ O	85.33
	0.5mol·L ⁻¹ NaOH	63.77
[0051]	1mol·L ⁻¹ NaOH	58.72
	0.5mol·L ⁻¹ HCl	70.22
	1mol·L ⁻¹ HCl	76.14
	1.5mol·L ⁻¹ HCl	76.41
	2mol·L ⁻¹ HCl	76.05
	3mol·L ⁻¹ HCl	76.24
	H ₂ O	0.53

[0052] 由表1可知,浓度为0.5mol·L⁻¹的NH₃·H₂O对吸附铈的G0-1Gemini IL的解析效果最好,可达到100%。

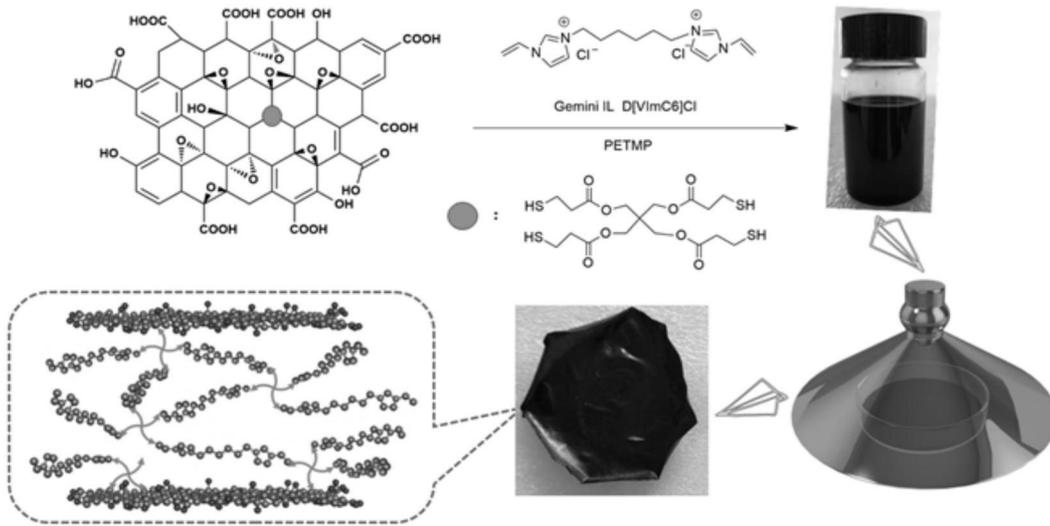


图1

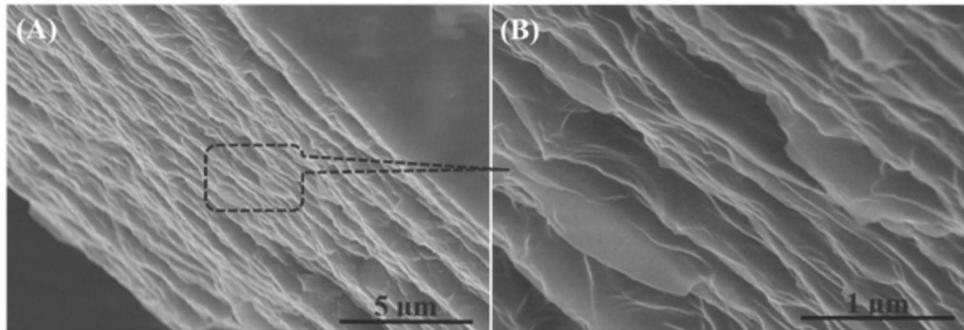


图2



图3

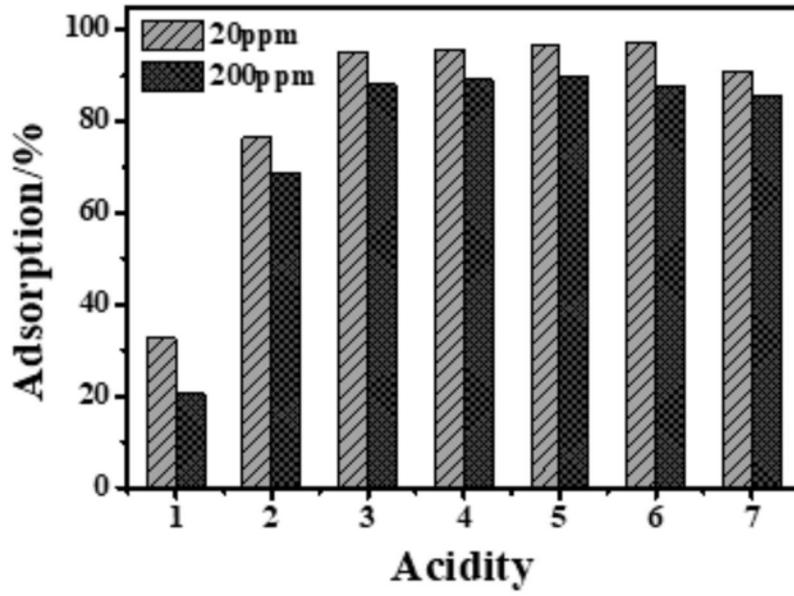


图4

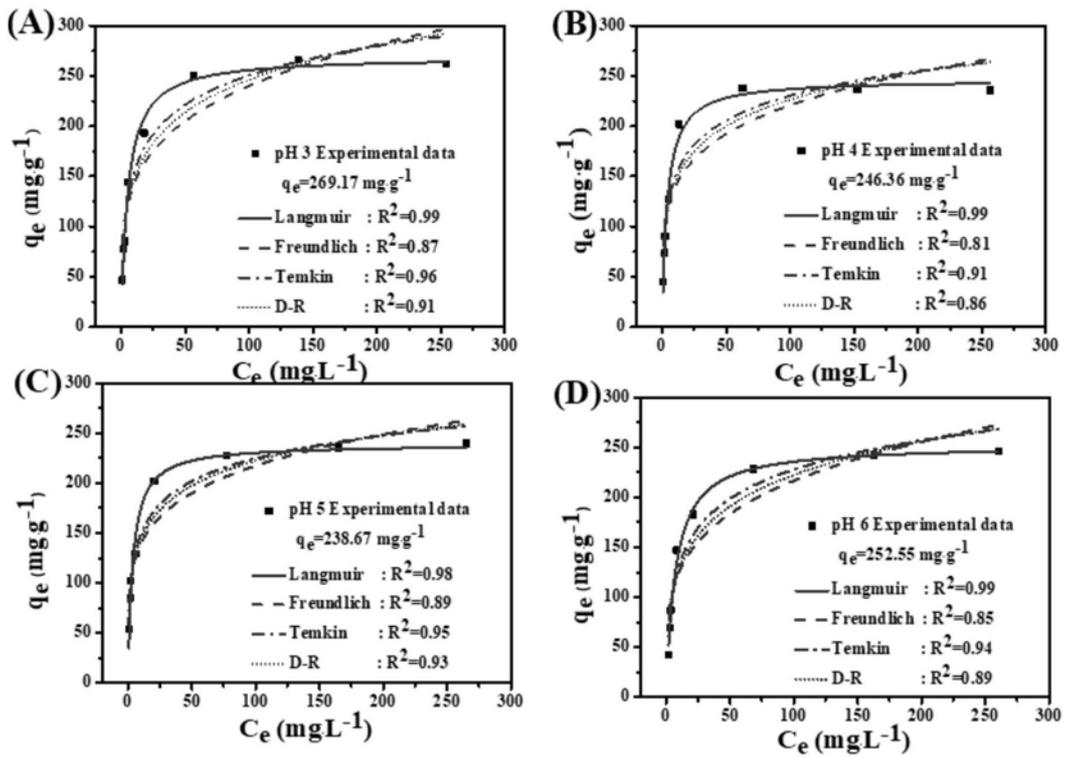


图5