

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.06.010

## 双模板导向印迹复合膜的制备及其 回收 $\text{Nd}^{3+}$ 的研究

郑旭东, 张 奕, 季 蓉, 卞婷婷, 张雨哲, 李忠玉

(常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164)

**摘要:** 钕(Nd)是钕磁铁的关键部分,从稀土永磁体中分离 Nd 已经引起了广泛的关注。通过双模板导向离子印迹(DTD-OII)法,加入氧化石墨烯水溶液,制备出一种新型自撑式离子印迹氧化石墨烯复合膜(IGOMs)。与传统印迹方法相比,该方法不需要额外步骤,显著提高印迹效率的同时,制备出的自撑式复合膜还表现出固-液萃取对  $\text{Nd}^{3+}$  选择性吸附性能。实验结果表明:在  $\text{pH}=4.0$  时,IGOMs 的  $\text{Nd}^{3+}$  最大吸附量为  $27.27 \text{ mg/g}$ 。此外,石墨烯的掺杂可以有效提高复合膜柔性和稳定性,使其在工业应用上成为可能。

**关键词:** 钕回收;双模板导向离子印迹;氧化石墨烯;柔性膜;选择性分离

中图分类号:X 756

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2019)06-0069-08

## Preparation of Dual-Template Docking Oriented Imprinted Composite Film and Its Recovery of $\text{Nd}^{3+}$

ZHENG Xudong, ZHANG Yi, JI Rong, BIAN Tingting, ZHANG Yuzhe, LI Zhongyu

(School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** Neodymium (Nd) is a critical component of neodymium magnets and the separation of Nd from rare-earth permanent magnets has attracted widespread attention. Free-standing ionic imprinted graphene oxide composite films (IGOMs) were prepared by dual-template docking oriented ionic imprinting (DTD-OII) method and adding graphene oxide aqueous solution. Compared with conventional imprinting methods, this novel method does not need extra steps, but significantly advance imprinted efficiency. Besides, the free-standing composite films exhibit excellent selective adsorption of  $\text{Nd}^{3+}$  by solid-liquid extraction. The experimental results show that the maximum adsorption capacity of  $\text{Nd}^{3+}$  for IGOMs is  $27.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  under  $\text{pH}=4.0$ . In addition, the incorporated graphene can effectively improve the flexibility and stability of films, making it possible for industrial application.

收稿日期:2019-04-02。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21808018)。

作者简介:郑旭东(1988—),男,辽宁大连人,博士,讲师。E-mail: zheng@cczu.edu.cn

引用本文:郑旭东,张奕,季蓉,等. 双模板导向印迹复合膜的制备及其回收  $\text{Nd}^{3+}$  的研究[J]. 常州大学学报(自然科学版),2019,31(6):69-76.

**Key words:** neodymium recovery; dual-template docking oriented imprinting; graphene oxide; flexible film; selective separation

稀土元素(REE)的需求几十年来一直在迅速增长,因其独特的性能被认为是风力发电机、电动汽车发动机等关键技术中不可或缺的要害<sup>[1-2]</sup>。在 REE 中,钕(Nd)是钕铁硼磁体(NdFeB)的主要成分,美国能源部因其供应问题和技术的要紧性,将 Nd 归为“关键材料”<sup>[3]</sup>。此外,在机械、电子和医疗等领域,钕都有广泛应用。随着稀土元素消耗量的不断增加,稀土资源(如 Nd 资源)得到很大重视<sup>[4]</sup>。目前,最有希望的供应来源是从废磁铁中回收 Nd,但是全球 REE 回收利用率仍然很低( $< 1\%$ )<sup>[5]</sup>。同时,大量废弃的钕铁硼磁体严重影响生态环境保护,因此,从废弃磁铁中回收 Nd 是一种可行的方法<sup>[6]</sup>。

近几年,化学沉淀<sup>[7]</sup>、液-液萃取(LLE)<sup>[8]</sup>、离子交换<sup>[9]</sup>和固-液萃取(SLE)<sup>[10]</sup>等方法被广泛用于分离稀土。新疆大学李芳等<sup>[11]</sup>借助于镧、铈在酸性介质里具有溶解度差异,构思出根据酸分离稀土的简单方法及时即酸分级结晶法。Panigrahi 等<sup>[12]</sup>提出基于稀土金属氯化物水溶液在离子液体(IL)中的溶解,将溶解的金属离子再溶解到水相中回收稀土元素。Smith 等<sup>[13]</sup>发现再生轮胎炭黑(RTCB)对所有轻稀土元素(Y,La,Ce,Nd 和 Sm)都有良好的吸附性能。孙小奇等<sup>[14]</sup>研究通过聚多巴胺的碳化而制得的碳纳米壳的结构效应,用于吸附稀土元素(REE)。赵志刚等<sup>[15]</sup>通过将氨基、羰基、甲基甘氨酸官能团引入硅胶和有机树脂两种类型的载体材料,在硫酸介质中,进行稀土元素的吸附和分离。

本课题组先前报道以生物模板纤维素纳米晶体(CNCs)作为结构导向模板,此模板可与印迹模板  $\text{Nd}^{3+}$  相互作用,形成双模板导向复合膜材料。通过这种双模板离子印迹和蒸发诱导(EISA)技术,使得介孔材料的表面布满离子印迹位点。研究发现,对材料的印迹效率和对稀土离子的吸附能力有显著提高。并且,在酸性环境下( $\text{pH}=2.4$ )进行整个印迹合成过程,使得其成为在酸性体系中选择性吸附分离  $\text{Nd}^{3+}$  的一种新型材料。

选用氧化石墨烯为制膜材料,提高了成膜的效率和离子印迹膜的柔韧性,基于膜制备技术,制备了机械性能优良的印迹氧化石墨烯膜(IGOMs),并通过纳米复合技术对其进行纳米改性修饰,提升了其综合性能<sup>[16-17]</sup>。首先,选择合适的 pH 响应型功能单体,结合离子印迹技术制备合成了具有特异性吸附能力的复合膜,实现了钕离子的选择性分离及富集。同时,深入研究了此过程所涉及的动力学、热力学及传质机理等,建立相应力学模型。最后,建立了双模板导向离子印迹氧化石墨烯复合膜制备体系,提出了多元混合体系中选择性分离钕元素的新思路。综上,IGOMs 被认为是性能优异、过程可控、分离性能出色的选择性分离材料。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与试剂

3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷(GLYMO)、正硅酸四乙酯(TEOS)和亚氨基二乙酸(IDA),阿拉丁化学试剂有限公司(上海);氧化石墨烯水溶液( $2\text{ mg/mL}$ ),苏州碳丰科技公司;葡萄糖、乙醇、硝酸( $\text{HNO}_3$ ,  $68\%$ )、盐酸( $\text{HCl}$ ,  $37\%$ )和稀土氧化物(4N),国药集团上海化学试剂有限公司;以上试剂均为分析纯。医用脱脂棉,山东创新医疗器械科技有限公司。实验用水,通过 Purelab Ultra 系统(Organo,日本)获得的二次蒸馏水(DDW)。

### 1.2 仪器与设备

场发射扫描电子显微镜(FE-SEM,JSM-7001F,JEOL,日本)和透射电子显微镜(TEM,JEOL IEM-

200C,日本)用于表征样品微观形貌。傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,Nexus-470,美国)用于测试样品表面官能团。数字酸度计(PHS-3C,上海仪电科仪,中国)用于测试溶液 pH。比表面积分析仪(D-35614 Assiar Instruments,德国)用于测试样品介孔孔道性质。电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,VARIAN,美国)用于检测溶液中稀土离子浓度。元素分析仪(FLASH1112A,意大利)用于样品的元素分析。综合热分析仪(STA 449C,德国)用于样品的热稳定性分析。

### 1.3 材料制备

#### 1.3.1 CNCs 制备

按照本课题组之前制备 CNCs 的步骤<sup>[18]</sup>,将事先准备好的碎棉花,用 50% 的硫酸在 45 °C 的温度下水解 120 min。随后,加入冷去离子水以终止水解,然后将悬浊液静置沉降过夜,倒出上清液,用去离子水洗涤剩余的厚混浊层 3 次。将离心后获得的 CNCs 放入透析膜袋中,透析至 pH 为 2.4,每次使用前将 CNCs 超声分散 10 min。

#### 1.3.2 双模板导向离子印迹氧化石墨烯复合膜(IGOMs)制备

制备一次性 IGOMs,首先制备了硅烷的亚氨基二乙酸衍生物,然后按照已经研究的方法制备得到硅烷<sup>[19]</sup>。具体步骤如下:先在 50 mL 的去离子水中溶解 4.25 g 亚氨基二乙酸(IDA),然后用 10 mol/L 的 NaOH 将溶液的 pH 调节至 11.0,并向其中加入 1.4 mL 3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷(GLYMO),接着该混合物在冰浴下搅拌。将该体系在 65 °C 下反应 6 h,冰浴中冷却 10 min,添加 1.6 mL 的 GLYMO 后,再反应 6 h。类似地,如上所述,再次加入 1.7 mL 的 GLYMO。最后使用  $\text{HNO}_3$  将 GLYMO-IDA 硅烷溶液的 pH 调节至 2.4。

做好前期的准备工作后,着手制备 IGOMs,先将 10 mL 的 CNCs(3%)悬浮液超声处理 10 min,加入 6.6 mg Nd 和 0.5 mL 氧化石墨烯溶液,然后加入相应浓度的 GLYMO-IDA 硅烷 157  $\mu\text{L}$  和四甲氧基硅烷(TEOS,0.40 mL)使其充分溶解在溶液中。最后将制备好的溶液在 60 °C 下搅拌 2 h,得到均匀的混合物。将该混合物倒入聚苯乙烯培养皿中,溶剂在室温下自然挥发得到 IGOMs。将氧化石墨烯复合膜置于 900 mL 的 6 mol/L 硫酸中,加热至 80~90 °C 不断搅拌,重复操作,直到 X 射线衍射不能检测到 CNCs 模板,即认为完全去除了 CNCs 模板和  $\text{Nd}^{3+}$  模板,同时也有效地去除了结构导向模板和印迹模板。然后取出薄膜,用大量去离子水洗涤并在室温下干燥,至此制备出的 IGOMs 的  $n(\text{GLYMO-IDA}):n(\text{TEOS})=0.2:9.8$ 。为了进行比较,同时也制备了非印迹复合膜(NIGOMs),NIGOMs 除了不添加  $\text{Nd}^{3+}$  模板之外,其他步骤和印迹复合膜一样。

### 1.4 吸附实验

通过吸附实验研究 IGOMs 的吸附参数(pH 和温度),吸附动力学和吸附等温线。此外,为了分析吸附材料的选择性吸附能力,还进行了选择性实验和再生重复性实验。稀土离子贮备溶液是通过标准溶液稀释成所期望浓度。除特殊说明外,本文所有吸附实验都是在 25 °C 下进行。

#### 1.4.1 pH 的影响

在不同 pH(2.0~7.0)的  $\text{Nd}^{3+}$  贮备溶液(50 mg/L)中分别浸没 10 mg IGOMs 和 NIGOMs,24 h 后再进行观察,主要通过 ICP-OES 来测定最终  $\text{Nd}^{3+}$  的剩余质量浓度,重复实验过程 3 次。同时根据 IGOMs 捕获钕离子的吸附容量与 NIGOMs 的比率来计算印迹因子(IF)。

#### 1.4.2 吸附动力学

在 pH=4.0 的  $\text{Nd}^{3+}$  贮备溶液(50 mg/L)中分别浸没 10 mg IGOMs 和 NIGOMs,分别在不同时间进行观察,主要通过 ICP-OES 来测定最终  $\text{Nd}^{3+}$  的剩余质量浓度,重复实验过程 3 次。

### 1.4.3 吸附等温线研究

在不同质量浓度的  $\text{Nd}^{3+}$  贮备溶液(10 mL,  $\text{pH}=4.0$ )中分别浸没 10 mg IGOMs 和 NIGOMs, 24 h 后达到吸附平衡再进行观察, 主要通过 ICP-OES 来测定最终  $\text{Nd}^{3+}$  的剩余质量浓度, 重复实验过程 3 次。

### 1.4.4 选择性实验

通过标准溶液制备出多种离子共混溶液( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  和  $\text{Dy}^{3+}$ )和  $\text{Nd}^{3+}$  溶液备用( $\text{pH}=4.0$ ), 用来评估 IGOMs 的选择性。同时各种离子质量浓度为 50 mg/L, 将 10 mg IGOMs 和 NIGOM 加入 10 mL 的溶液中, 24 h 之后, 剩余各离子溶度通过 ICP-OES 测定, 实验重复 3 次。

### 1.4.5 再生重复性实验

经过吸附之后, 从剩余的溶液中取出 IGOMs 和 NIGOMs, 并且用 30 mL 的双蒸水分别冲洗 2 种薄膜。接着通过 4% 的  $\text{HNO}_3$  洗脱吸附的  $\text{Nd}^{3+}$ , 并且在吸附和剥离过程中回收 IGOMs 和 NIGOMs 用于之后的吸附过程, 这样的操作重复 5 个循环。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料表征

双模板导向的离子印迹 GO 复合膜的制备与 EISA 常规介孔二氧化硅膜的一次合成(共缩合)一样简单, 同时表现出较高的离子印迹效率。结构导向模板和 CNCs 的表面上都具有羧基和羟基, 由于静电吸引和配位, 可以将印迹模板  $\text{Nd}^{3+}$  离子对接到的 CNCs 表面形成双重模板复合物<sup>[20]</sup>, 加入含有硅的源前体(TEOS 和 GLYMO-IDA), 模板到模板可以对接配置, 所有的印迹位置都会进入到复合膜的壁中。

IGOMs 和 NIGOMs 的介孔孔道结构是由扫描电镜和透射电镜进行表征。SEM 照片可以看出, IGOMs 和 NIGOMs 具有有序的手性液晶相列结构(图 1(a)、图 1(b)), 表明双模板导向离子印迹膜已成功制备。TEM 照片进一步确认印迹介孔膜的孔结构(图 1(c)、图 1(d)), IGOMs 的有序阵列孔道为梭形孔道, 孔直径大约为 4~6 nm, 这与 CNCs 模板的直径是一致的。证实了 GLYMO-IDA 已成功地形成介孔硅膜表面。所有结果都证实双模板导向离子印迹氧化石墨烯复合膜已成功制备。

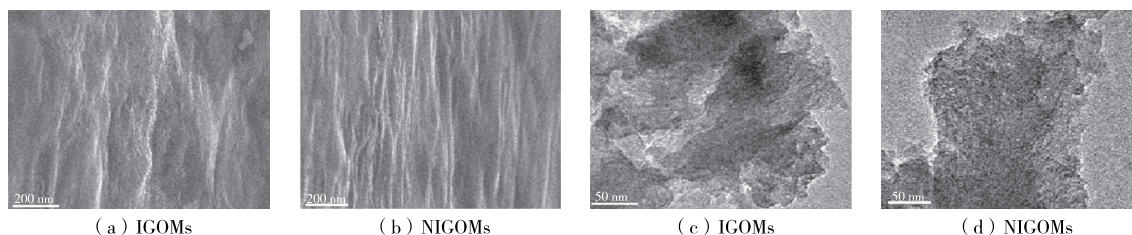


图 1 IGOMs, NIGOMs 的 SEM 和 TEM 照片

IGOMs 和 NIGOMs 的傅里叶变换红外光谱如图 2 所示, 在  $1\,099\text{ cm}^{-1}$  处的吸收特征峰对应 Si—O—Si 不对称伸缩振动, 在  $3\,344\text{ cm}^{-1}$  区域的吸收峰是因为 Si—OH 伸缩振动引起的。IGOMs 和 NIGOMs 的红外光谱结果进一步证实了 GLYMO-IDA 已成功参与到 IGOMs 和 NIGOMs 骨架合成当中。此外, 在图中并没有发现纤维素的特征峰, 确定 IGOMs 中的纤维素纳米晶模板已被完全去除。

在空气下 IGOMs 的热重分析曲线如图 3 所示, 其总质量损失约为 38%。从图中可以看出, 当温度低于  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 由于吸附水的损失引起 IGOMs 的质量损失约为 10%, 因此确认了膜的亲水性, 这样就有利于膜在水溶液中吸附  $\text{Nd}^{3+}$ 。然而, 吸附剂的热分解发生在  $120\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 这是因为有机硅烷和介孔结构的分解。

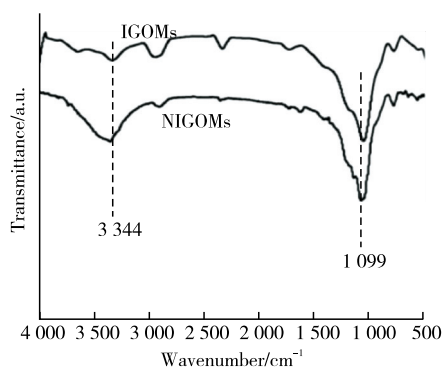


图2 IGOMs和NIGOMs的红外光谱

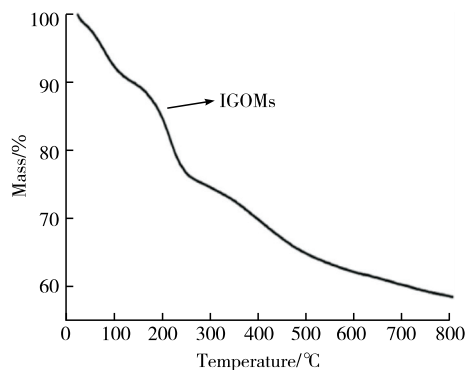


图3 IGOMs的热重分析曲线

## 2.2 pH 的影响

溶液的 pH 是  $\text{Nd}^{3+}$  回收的关键因素,它可能会影响 IGOMs 表面上目标离子的官能团亲和力。工业上回收磁铁中的钕主要是通过湿法冶金,而废弃磁铁的浸出液表现为强酸性。因此,研究了酸性体系 (pH 为 2.0~7.0) 对 IGOMs 和 NIGOMs 吸附容量的影响 (如图 4 所示)。可以看出,随 pH 的增加,IGOMs 和 NIGOMs 对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附能力先增大而后减小,在 pH 为 4.0 左右达到最大吸附容量。这是由于供体氮原子的质子化和羧基的解离程度较低,酸性体系会影响印迹位点。pH 在 1.0~3.9 范围内,IGOMs 发生表面质子化,导致 IGOMs 吸附能力不高。当  $\text{pH} > 4.0$  时,由于氧化石墨烯膜优异的空间结构,NIGOMs 和 IGOMs 对  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附能力都出现了轻微的降低。因此,在  $\text{pH} = 4.0$  时,吸附容量达到最大,这表明膜在酸性溶液中表现出优异的分选能力,所以在  $\text{pH} = 4.0$  的条件下完成随后的吸附实验。

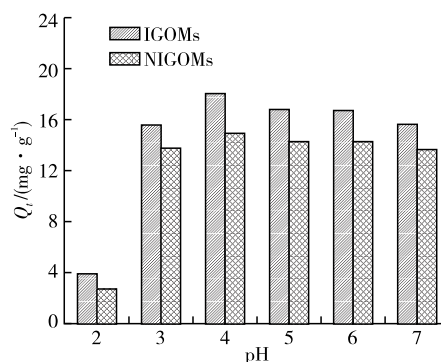


图4 pH对吸附容量的影响

## 2.3 吸附动力学

通过吸附动力学实验来研究所有的 IGOMs 和 NIGOMs,利用式(1)计算其在时间  $t$  时的  $\text{Nd}^{3+}$  的吸附容量

$$Q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (1)$$

式中: $Q_t$ 为吸收的  $\text{Nd}^{3+}$  的量,mg/g; $C_0$ 为初始质量浓度,mg/L; $C_t$ 为时间  $t$  时  $\text{Nd}^{3+}$  的质量浓度,mg/L; $V$ 和  $m$  分别为的溶液体积和材料质量,L,g。另外,IGOMs 和 NIGOMs 的动力学数据都使用准一阶动力学模型(PFOKM)和准二阶动力学模型(PSOKM)来计算,其中 PFOKM 和 PSOKM 的非线性形式如式(2)、式(3)所示:

$$Q_t = Q_e - Q_e e^{-k_1 t} \quad (2)$$

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (3)$$

另外,PFOKM 和 PSOKM 的参数编制在表 1 中,同时,还提供了 PSOKM 的初始吸附速率  $h$

(mg/(g · min))和半平衡时间  $t_{1/2}$  (min),计算公式分别为:

$$h = k_2 Q_e^2 \quad (4)$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 Q_e} \quad (5)$$

PFOKM 和 PSOKM 动力学拟合参数见表 1,通过表 1,绘制出 IGOMs 和 NIGOMs 的动力学数据和拟合曲线,如图 5 所示。

表 1 PFOKM 和 PSOKM 动力学拟合参数

材料	PFOKM				PSOKM				
	$Q_{e,exp}/$ (mg · g <sup>-1</sup> )	$Q_{e,c}/$ (mg · g <sup>-1</sup> )	$k_1/$ min <sup>-1</sup>	$R^2$	$Q_{e,c}/$ (mg · g <sup>-1</sup> )	$k_2 \times 10^{-2}/$ (g/(mg · min))	$h/$ (mg/(g · min))	$t_{1/2}/$ min	$R^2$
IGOMs	27.09	26.77	0.044 2	0.957	29.47	0.197	1.710	17.23	0.970
NIGOMs	13.14	13.88	0.027 0	0.955	15.59	0.220	0.535	29.13	0.923

由图 5 可以看出,吸附曲线在初始阶段增加非常迅速,在接触前 50 min 内达吸附总量的 80%左右。随后吸附曲线缓慢增加,3~4 h 后达到平衡。IGOMs 的吸附能力明显高于 NIGOMs,表明印迹膜对 Nd<sup>3+</sup> 的选择性比非印迹膜高。由 PSOKM 计算出 IGOMs 的  $h$  和  $t_{1/2}$  优于 NIGOMs,表明双模板对接取向的离子印迹促进了吸附剂的吸附动力学性质,实现了快速吸附。

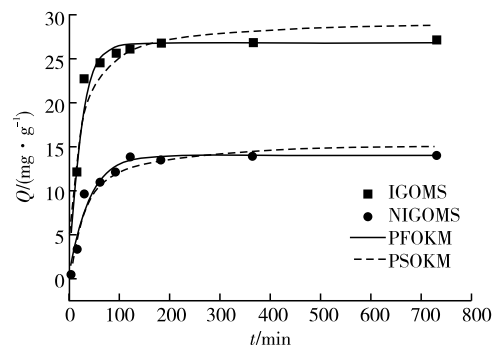


图 5 IGOMs 和 NIGOMs 的动力学数据和拟合曲线

## 2.4 吸附等温线

通过吸附等温线实验对 IGOMs 和 NIGOMs 吸附性能进行评估(如图 6 所示)。可以看出,IGOMs 曲线最初随着溶液质量浓度的升高其平衡吸附容量急剧增加。随后,IGOMs 的吸附容量逐步达到最大,大约为 27.27 mg/g,这种渐进升高现象是符合单层吸附特性。IGOMs 的最大吸附容量明显要高于 NIGOMs,这说明 IGOMs 对钕离子的吸附能力更强。

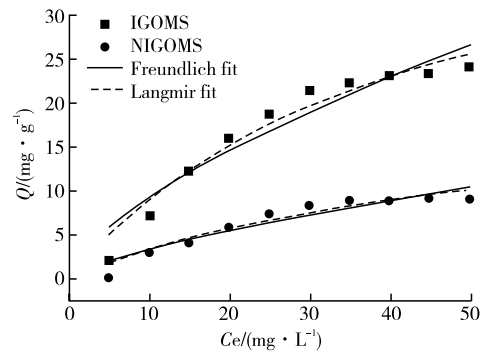


图 6 IGOMs 和 NIGOMs 对 Nd<sup>3+</sup> 的吸附等温线及拟合曲线

Langmuir 和 Freundlich 等温线方程被用来对吸附等温线数据进行分析,以找到用于准确描述吸附过程的合适模型,其相对应的拟合数据见表 2。Langmuir 等温线模型可以更好对实验数据进行描述,说明印迹位点是均匀分布在印迹介孔膜表面,它与等温线的渐进的趋势是一致的。此外可以通过式(6)计算获得

$$R_L = \frac{1}{1 + C_m K_L} \quad (6)$$

式中: $R_L$  ( $0 < R_L < 1$ )为吸附膜对吸附离子的亲和力, $R_L$  的值越小,说明该吸附剂是一种更有利的吸附材料。IGOMs 的  $R_L$  值为 0.032,要远远小于 NIGOMs 的 0.487,它证实了 IGOMs 对钕离子的吸附更有利。

表 2 Langmuir 和 Freundlich 吸附等温线拟合参数

材料	Langmuir isotherm equation				Freundlich isotherm equation		
	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$R^2$	$R_L$	$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	$R^2$
IGOMs	27.64	0.611 8	0.936	0.032	15.76	0.610	0.891
NIGOMs	1.58	0.021 1	0.923	0.487	0.71	0.692	0.883

## 2.5 选择性研究

为了确定材料是否适用于从磁铁矿渗滤液中选择性回收  $\text{Nd}^{3+}$ , 对 IGOMs 进行 4 种干扰物质 ( $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{NdFeB}$  主要成分) 的选择性测试。分配系数 ( $K_d$ ,  $\text{mL/g}$ ) 评估对所选离子的吸附选择性可通过式(7)计算, 为

$$K_d = \frac{V(C_0 - C_f)}{mC_f} \quad (7)$$

式中:  $C_0$  和  $C_f$  分别为溶液选定离子的初始和最终浓度。选择性的结果显示在图 7 中。显然, IGOMs 对  $\text{Nd}^{3+}$  的  $K_d$  高于其他离子, 较高的  $K_d$  表明 IGOMs 对钕离子具有特异型吸附。

## 2.6 重复性实验

IGOMs 的再生吸附能力如图 8 所示。如图所示 IGOMs 对稀土元素的吸附能力约为第 1 次吸附能力的 81.10%, 这可能是由再生循环后结合配体位点的减少引起。石墨烯的掺杂可以有效地提高其柔性和使用稳定性, 实验结果表明 IGOMs 作为回收稀土元素中一种高效吸附剂, 可表现出优异的化学稳定性。

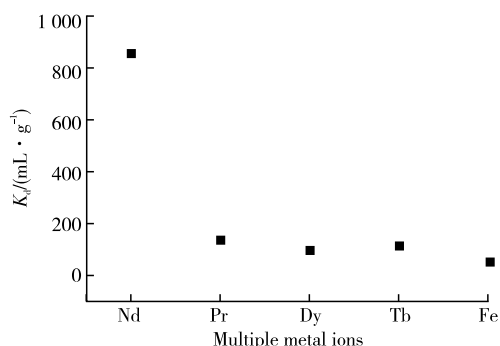
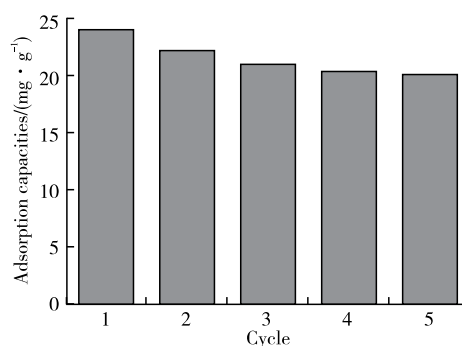
图 7 IGOMs 中不同金属离子 (Nd, Pr, Dy, Tb 和 Fe) 的  $K_d$ 

图 8 IGOMs 的再生吸附能力

## 3 结 论

通过制备双模板导向离子印迹氧化石墨烯复合膜 (IGOMs), 用于从酸性溶液中选择性回收钕离子。与普通印迹方法相比, 选用了成本较低的纤维素纳米晶作为生物模板, 同时掺杂了氧化石墨烯溶液, 显著提高了吸附容量和对钕离子的特异性吸附。此模板的设计, 也可用于其他离子的吸附、分离。因此, 本实验为制备离子印迹介孔材料选择性回收稀土离子提供了一个新思路。

## 参考文献:

- [1] KULAKSIZ S, BAU M. Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers[J].

- Earth and Planetary Science Letters, 2013, 362: 43-50.
- [2] MASSARI S, RUBERTI M. Rare earth elements as critical raw materials: focus on international markets and future strategies[J]. Resources Policy, 2013, 38(1):36-43.
- [3] GOODENOUGH K M, WALL F, MERRIMAN D. The rare earth elements: demand, global resources, and challenges for resourcing future generations[J]. Natural Resources Research, 2018, 27(2): 201-216.
- [4] JIA Q, TONG S S, LI Z Y, et al. Solvent extraction of rare earth elements with mixtures of sec-octylphenoxy acetic acid and bis(2, 4, 4-trimethylpentyl)dithiophosphinic acid[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 64(3): 345-350.
- [5] GOLEV A, SCOTT M, ERSKINE P D, et al. Rare earths supply chains: current status, constraints and opportunities[J]. Resources Policy, 2014, 41:52-59.
- [6] SPRECHER B, XIAO Y P, WALTON A, et al. Life cycle inventory of the production of rare earths and the subsequent production of NdFeB rare earth permanent magnets[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(7): 3951-3958.
- [7] KOSYNKIN V D, SELIVANOVSKIY A K, FEDULOVA T T, et al. Comprehensive phosphogypsum treatment with the recovery of chemically precipitated chalk, gypsum, and REE concentrate[J]. Tsvetn Met(Moscow, Russ Fed), 2012, 3: 31-34.
- [8] ZHAO Z Y, SUN X Q, DONG Y M, et al. Synergistic effect of acid-base coupling bifunctional ionic liquids in impregnated resin for rare earth adsorption[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(2): 616-624.
- [9] OGATA T, NARITA H, TANAKA M. Adsorption behavior of rare earth elements on silica gel modified with diglycol amic acid[J]. Hydrometallurgy, 2015, 152:178-182.
- [10] GAO B J, ZHANG Y Q, XU Y. Study on recognition and separation of rare earth ions at picometre scale by using efficient ion-surface imprinted polymer materials[J]. Hydrometallurgy, 2014, 150: 83-91.
- [11] 李芳, 孙都成, 王兴磊. 酸分级结晶法分离稀土镧铈[J]. 化工技术与开发, 2009, 38(9):11-14.
- [12] PANIGRAHI M, GRABDA M, KOZAK D, et al. Liquid-liquid extraction of neodymium ions from aqueous solutions of  $\text{NdCl}_3$  by phosphonium-based ionic liquids[J]. Separation and Purification Technology, 2016, 171: 263-269.
- [13] SMITH Y R, BHATTACHARYA D, WILLHARD T, et al. Adsorption of aqueous rare earth elements using carbon black derived from recycled tires[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 296:102-111.
- [14] SUN X Q, LUO H M, MAHURIN S M, et al. Adsorption of rare earth ions using carbonized polydopamine nano carbon shells[J]. Journal of Rare Earths, 2016, 34(1): 77-82.
- [15] ZHAO Z G, BABA Y, YOSHIDA W, et al. Development of novel adsorbent bearing aminocarbonylmethylglycine and its application to scandium separation[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2016, 91(11): 2779-2784.
- [16] MANSOURI J, HARRISSON S, CHEN V. Strategies for controlling biofouling in membrane filtration systems: challenges and opportunities[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(22):4567-4586.
- [17] SU X, WU Q L, ZHAN X, et al. Advanced titania nanostructures and composites for lithium ion battery[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(6): 2519-2534.
- [18] ZHENG X D, PAN J M, ZHANG F S, et al. Fabrication of free-standing bio-template mesoporous hybrid film for high and selective phosphate removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 879-887.
- [19] MA J F, HOU C Y, LIANG Y, et al. Efficient proteolysis using a regenerable metal-ion chelate immobilized enzyme reactor supported on organic-inorganic hybrid silica monolith[J]. Proteomics, 2011, 11(5): 991-995.
- [20] LI J H, CHEN M J, GAO Z, et al. Effective approach towards Si-bilayer-IDA modified  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  magnetic nanoparticles for high efficient protein separation[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2016, 146: 468-474.

(责任编辑:李艳)