

水热炭接枝紫脲酸铵对铀(VI)的吸附性能

赵永生, 谢勇丽, 李 源

成都理工大学工程技术学院, 四川 乐山 614000

摘要: 选用葡萄糖为炭源, 在 180 °C 下反应 36 h 得到水热炭(HTC), 后经热处理、胺化和接枝紫脲酸铵合成了一种新的水热炭基吸附剂(Mu-HTC)。通过 Boehm 滴定分析, 热处理后的水热炭表面羧基含量增加近六倍; 红外光谱分析证实紫脲酸铵被成功接枝在水热炭上; 扫描电镜监测整个合成过程, 水热炭球的形貌和粒径没有发生显著变化。根据 Langmuir 等温吸附方程, 该吸附剂对铀(VI)理论吸附容量为 102.05 mg/g。在模拟放射性废液的共存离子竞争吸附中, 对铀(VI)的吸附容量占总吸附容量的 72.8%, 具有较好的选择性。该吸附剂可用于含铀废水的净化处理或从水体中回收铀资源。

关键词: 水热炭; 紫脲酸铵; 功能化; 吸附剂; 铀酰离子

中图分类号: TL244 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)01-0054-08

doi: 10.7538/hhx.2017.YX.2016076

New Adsorbent Using Hydrothermal Carbon Grafted With Murexide for Adsorption Performance of Uranium(VI)

ZHAO Yong-sheng, XIE Yong-li, LI Yuan

The Engineering & Technical College of Chengdu University of Technology, Leshan 614000, China

Abstract: The hydrothermal carbon(HTC) was obtained at 180 °C for 36 h with glucose solution. A novel Mu-HTC adsorbent was prepared by murexide(Mu)-assisted graft of HTC via thermal treatment, amidation and grafting of Mu in sequence. The analysis of Boehm titration indicate that the new adsorbent has 6 times the amount of carboxyl groups than raw HTC. Fourier transform infrared spectroscopy indicate that Mu is successfully grafted to the surface of HTC. The morphologies and diameters of HTC do not change in the progress of functionalization by the SEM. The theoretical sorption capacity is 102.05 mg/g for uranium(VI) according to Langmuir adsorption isotherm equation at practical experiment conditions. The experiments of competitive ions indicate that the Mu-HTC selectively absorbs uranyl ions (accounting for about 72.8% of total adsorption capacity) in a simulated nuclear industrial waste water. The adsorbent can be used to purification of waste water and recovery of uranium.

Key words: hydrothermal carbon; murexide; functionalization; adsorbent; uranyl ions

收稿日期: 2016-09-05; **修订日期:** 2016-12-12

基金项目: 乐山市重点科技计划课题(A322013006)

作者简介: 赵永生(1978—), 男, 四川江油人, 硕士, 讲师, 从事放射化学教学和科研工作, E-mail: yongsheng00312@163.com

网络出版时间: 2018-01-12; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2045.TL.20180110.1834.006.html>

炭质材料因其具有耐辐射、耐高温、化学稳定性好等优良性能而被广泛应用于含铀废水的处理^[1-3]。然而,目前合成的炭质材料,如活性炭和多孔炭等,一般要经过高温和高压,苛刻的合成条件使炭基体表面有机基团大量损失,不利于后续功能化过程,难以得到具有较高吸附容量和良好选择性的吸附材料。通过水热反应制备的炭质材料,不仅反应温度相对较低(一般200℃以下)、前驱物(主要指糖类、生物质等)在自然界中大量存在、廉价易得,而且其表面富含羟基和羧基等功能基团,是合成功能化炭基材料的理想载体^[4-5]。

2001年,Wang等^[6]首先用糖的水溶液为前驱物,高压反应釜的填充率为90%,在190℃下反应5h,然后经过高温煅烧得到了形状完美的炭硬球。Sun等^[7]在相似条件下合成了胶体状的炭材料,产物粒径均匀、亲水性好。文献^[8-10]采用中止反应提取中间产物的方法分析水热炭化过程,提出主要过程由三步完成转化的机理。韩军等^[11]研究发现水热炭球的尺寸受葡萄糖溶液浓度、反应温度和有机单体的掺杂等因素影响较大,水热炭球表面存在丰富的含氧官能团,使其具有良好的亲水性和化学活性。

水热炭因其特殊性质,在制备多孔材料、催化、吸附等方面得到了广泛应用。文献^[12-14]采用硬模板法制备多孔水热炭质材料,Kubo等^[15]用孔径为200nm的氧化铝薄膜为模板,糠醛为炭源,180℃下水热反应48h得到了管径为200nm的纳米管状炭材料。Demir-Cakan等^[16]采用One-Pot法合成了多种金属空心微球。文献^[17-18]分别用水热炭化方法制备了贵金属嵌入炭纳米管的催化剂和Pd@HTC复合物催化剂。在吸附方面,Xu等^[10]把块状活性炭分散于葡萄糖溶液中,在180~190℃下进行水热反应,所生成的水热炭球附着在活性炭孔壁上,相当于在活性炭表面上引入了大量含氧官能基团,用这种功能化后的活性炭对金属离子(CrO_4^{2-} 和 Fe^{3+})的吸附容量比原活性炭高6倍多。为进一步增加水热炭表面的功能基团含量,尤其是羧基的含量,Demir-Cakan等^[19]在反应体系中添加丙烯酸,通过一步水热反应合成了表面富含羧基官能团的水热炭,对 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附容量分别达到88.8mg/g和351.4mg/g。文献^[20-21]通过空气中氧化的方法,在其表面引入羧基,对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附容

量分别为改性前的3倍和30倍。东华理工大学何丽凯等^[22]用偕胺肟功能化水热碳微球,研究了其对铀的吸附性能。

铀是最重要的不可再生裂变核燃料,从含铀水溶液中分离铀的材料和技术一直备受关注,许多新材料和分离技术相应发展起来^[23]。此外,由于其极长的半衰期被看作是长效的环境污染物质。世界卫生组织、加拿大、澳大利亚分别规定饮用水中铀质量浓度的限值为9、20、20 $\mu\text{g/L}$ ^[24]。因此,从含铀放射性废液中分离铀不仅是铀资源回收利用、核能可持续发展的必然趋势,也是环境保护的必然要求。

紫脲酸铵对铀有较高络合能力,被用于接枝在硅胶基体上合成吸附铀的材料^[25],但在炭基体上接枝紫脲酸铵还未见报道。本工作拟通过水热炭的合成、热处理、胺化和接枝紫脲酸铵得到一种对铀具有较高吸附容量和较好选择性的功能化炭基吸附材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

葡萄糖(glucose)、乙二胺(ethylenediamine),分析纯,成都市科龙化工试剂厂;紫脲酸铵(murexide, Mu)、 N,N' -二环己基碳二亚胺(N,N' -dicyclohexylcarbodiimide, DCC),分析纯,上海晶纯试剂有限公司;二甲基亚砜(dimethyl sulfoxide, DMSO),分析纯,四川航嘉生物医药科技有限公司; U_3O_8 ,基准试剂,美国Aldrich公司。

SpectrAA 220FS型电感耦合等离子体-原子发射光谱仪(ICP),美国Varian公司;IR-843红外光谱仪(FTIR),美国Perkin Elmer公司,采用压片法,用KBr混合压片,扫描范围400~4000 cm^{-1} ;扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司;不锈钢高压反应釜,聚四氟乙烯内衬,体积100mL,济南盛凯实验仪器有限公司。

1.2 水热炭的合成

将 $\omega=25\%$ 的葡萄糖水溶液转入100mL具有Teflon内衬的密封高压不锈钢反应釜中,填充率为85%,将反应釜置于程序控温烘箱中。选择的升温程序为60min从室温升至150℃,恒温30min,然后60min再升温至180℃恒温36h。冷却至室温后,先用大量去离子水洗涤,然后用乙醇浸泡、洗涤至滤液无色为止。最后将固体转入烘箱中,在60℃下干燥12h得到水热炭(HTC)。

1.3 水热炭热处理

将 HTC 转入马弗炉中进行热处理,在空气氛围中控制升温程序为:120 min 从室温升至 300 °C,然后恒温 4.5 h。冷却后用大量二次去离子水和乙醇洗至滤液无色为止,转入烘箱中 60 °C 干燥 6 h 得到需要的产品(COOH-HTC)。

1.4 Boehm 滴定

取 HTC 和 COOH-HTC 各 0.500 g 分别置入 250 mL 锥形瓶中,然后加入 25 mL 0.1 mol/L NaHCO₃ 溶液,放入振荡器中振荡 24 h。离心分离出液体,取滤液 10 mL 于 250 mL 锥形瓶中,加入 50 mL 二次去离子水,再加入 10 滴溴甲酚绿-甲基红的混合指示剂,用标准 HCl 溶液滴定至浅红色即为终点,记录消耗标准 HCl 溶液的量,根据消耗盐酸的量计算样品中羧基的含量。

1.5 水热炭的胺化

取 COOH-HTC 样品 2.50 g 于 250 mL 圆底烧瓶中,圆底烧瓶置入冰水浴中,加入 80 mL 乙酸乙酯,待样品在乙酸乙酯中充分分散后,缓慢加入 2.50 g N,N'-二环己基炭二亚胺(DCC),在冰水浴中搅拌 30 min,最后缓慢加入 60 mL 乙二胺,继续在冰水浴中搅拌 30 min,移出冰水浴在室温下搅拌 24 h。反应结束后用水、乙醇充分洗涤至滤液的 pH 值接近中性,然后用二甲基亚砜(DMSO)浸泡 1 h(去除可能形成的难溶酰基脲副产物),接着再用乙醇充分洗涤,最后样品转入烘箱中 60 °C 恒温 12 h 得到所需样品(NH₂-HTC)。

1.6 接枝紫脲酸铵

取 2.5 g 紫脲酸铵于三口圆底烧瓶中,加入 100 mL DMSO,在油浴中恒温 70 °C 使紫脲酸铵完全溶解在 DMSO 中。称取 NH₂-HTC 2.5 g,缓慢加到上述体系中,充分分散后再加入 5 滴冰

醋酸,恒温 150 °C 回流 12 h。反应结束,体系冷却至室温后,依次用 DMSO、乙醇和大量二次去离子水充分洗涤至滤液无任何颜色(肉眼观察),再用 50 °C 的二次去离子水洗涤三次以确保样品无任何残留的紫脲酸铵。最后转入烘箱中,70 °C 恒温 12 h 后得到最终产品(Mu-HTC),合成示意图示于图 1。

1.7 表征

把 HTC、COOH-HTC、NH₂-HTC 以及 Mu-HTC 置于真空烘箱中,在 60 °C 下干燥 12 h,通过扫描电子显微镜和红外光谱分析,测试产物的形貌和表面基团的变化,确认水热炭经每一步处理的效果。

1.8 吸附性能实验

在 293 K 下,称取 Mu-HTC 样品置于锥形瓶中,然后加入铀(VI)溶液,振荡 2 h,离心分离,用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测量吸附前、后溶液中铀(VI)的浓度,计算吸附容量(q),其计算公式为:

$$q = \frac{(c_0 - c_e)}{m} \cdot V$$

其中: c_0 、 c_e 分别为起始和平衡铀(VI)浓度; V 为溶液体积; m 为吸附剂的质量。

在 293 K 下,称取 Mu-HTC 样品置于锥形瓶中,加入 25 mL 铀(VI)溶液,溶液的 pH 为 1~5,振荡 2 h,利用离心分离法将固相和液相分离,移取适量吸附前、后的溶液,适当稀释后用 ICP-AES 测定吸附前、后溶液中铀酰离子浓度,确定最佳 pH 值。

在 293 K 和最佳 pH 值下,称取 Mu-HTC 样品置于一系列 250 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 铀(VI)溶液若干份,振荡不同的时间(2、5、10、20、30、60、120 min),利用离心分离法将固相和液相分

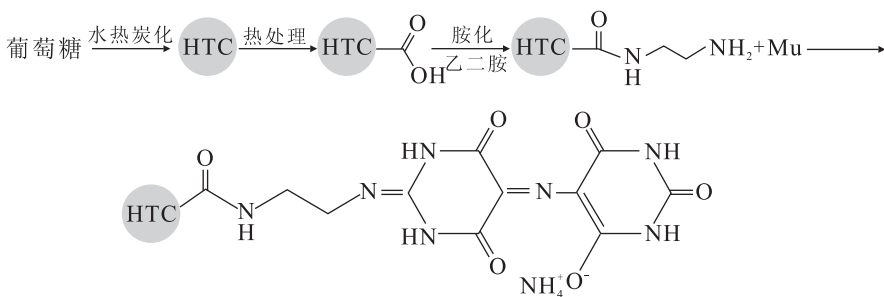


图 1 Mu-HTC 合成示意图

Fig. 1 Proposed route for preparation of Mu-HTC

离,移取适量吸附前、后的溶液,适当稀释后用 ICP-AES 测定吸附前、后溶液中铀酰离子浓度,确定吸附达到饱和和所需时间,并由此考察吸附动力学特征。

1.9 共存离子竞争吸附实验

在 293 K 下,定量称取 Mu-HTC 和 HTC 分别加入 50 mL 模拟废液中(其中, UO_2^{2+} 初始浓度是 1.2 mmol/L, Ce^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Ru^{3+} 、 Zn^{2+} 、 La^{3+} 和 Sr^{2+} 的初始浓度约为 1 mmol/L, Ru^{3+} 的初始浓度为 0.5 mmol/L),振荡 120 min,离心分离出液相,移取适量的吸附前、后的溶液,稀释 5 倍后用 ICP-AES 测定各离子浓度。

2 结果与讨论

2.1 Boehm 滴定

采用 Boehm 滴定方法测定 HTC 和 COOH-HTC 表面羧基的平均含量分别为 (0.53 ± 0.05) 、 (3.26 ± 0.10) mmol/g。由结果可知,合成的水热炭表面含有一定量的羧基,这与 HTC 具有良好亲水性特点相符。为了进一步增加 HTC 表面羧基的含量以满足后续功能化的需要,经过在空气中热处理后的 COOH-HTC 表面羧基含量陡增至原水热炭表面羧基含量的近六倍,这一结果与 Chen 等^[20]的实验结果一致。

2.2 红外光谱分析

对 HTC、COOH-HTC、 NH_2 -HTC 以及 Mu-HTC 进行红外光谱分析,以确定合成中每步产品的变化,其结果示于图 2。所有样品在 $3\ 200 \sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 均有吸收峰,这可能是合成水热炭自身所带的羟基中 O—H 的伸缩振动或接枝乙二

胺后 N—H 的伸缩振动所致(曲线 1)。水热炭经热处理后,在 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ ($\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动)附近的吸收峰明显加强(曲线 2),可能是水热炭表面羧基增多的结果,这与 Boehm 滴定的结果一致。水热炭经胺化处理后,由于在该过程中胺基与羧基反应生成了酰胺,致使原羧基中的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的位置发生了改变, $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收峰消失,与炭骨架的吸附峰($1\ 600\ \text{cm}^{-1}$ 附近)重合(曲线 3)。水热炭接枝紫脲酸铵后,由于紫脲酸铵含有 $\text{C}=\text{O}$,在 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 附近又出现了吸收峰(曲线 4)。综上,水热炭表面成功接枝了络合组分紫脲酸铵。

2.3 扫描电子显微镜(SEM)分析

对 HTC、COOH-HTC、 NH_2 -HTC 以及 Mu-HTC 进行 SEM 分析,以确定合成中每步样品在化学反应中的形貌变化,其结果示于图 3。由图 3 可知,合成的水热炭样品规整度高,球形度较好,炭球单分散良好,且球径均匀,平均球径约 $1\ \mu\text{m}$ 。水热炭分别经热处理、胺化和接枝紫脲酸铵三步功能化处理后,炭基球体形貌没有发生明显变化,HTC 经空气中热处理后球径有所变小,后续反应中球径没有明显的变化。

2.4 pH 值对吸附的影响

pH 值是吸附过程中一个非常重要的因素,研究了 pH 对吸附的影响,结果示于图 4。由图 4 可知,随着溶液 pH 增加, Mu-HTC 对铀(VI)的吸附容量(q)迅速增大。在实验所用铀酰离子浓度条件下,当 $\text{pH} > 5.2$ 时溶液中铀酰离子可能转换为其他种态(如 UO_2OH^+ 和 $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$),甚至可能出现沉淀^[26-27],因此铀酰离子溶液的 pH 值选择为 4.5。

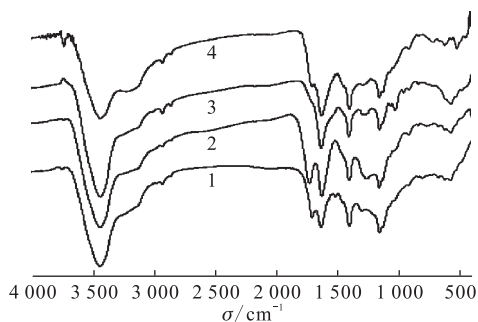
2.5 吸附时间的影响

吸附时间对吸附的影响示于图 5。由图 5 可知,在前 20 min 内随时间的增加吸附容量增长很快并逐渐达到饱和值,在吸附前 10 min 内,吸附容量已达饱和值的约 80%。

Mu-HTC 对铀酰离子的吸附动力学遵循一级动力学方程,该方程如下:

$$\lg(q_e - q) = \lg q_e - (K_{\text{ads}}/2.303)t$$

式中: q_e 和 q 分别指在平衡时和 t 时刻 Mu-HTC 吸附铀酰离子的容量; K_{ads} , 吸附平衡常数。 $\lg(q_e - q)$ 对 t 呈线性关系表明该吸附过程遵循一级动力学方程。一级吸附动力学线性回归图示于图 6。从图 6 的斜率计算得出 $K_{\text{ads}} = 0.12\ \text{min}^{-1}$,快速的吸附可能源自铀酰离子与水热炭接枝的紫脲酸铵



1—HTC, 2—COOH-HTC,
3— NH_2 -HTC, 4—Mu-HTC

图 2 每步产品的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectra of products

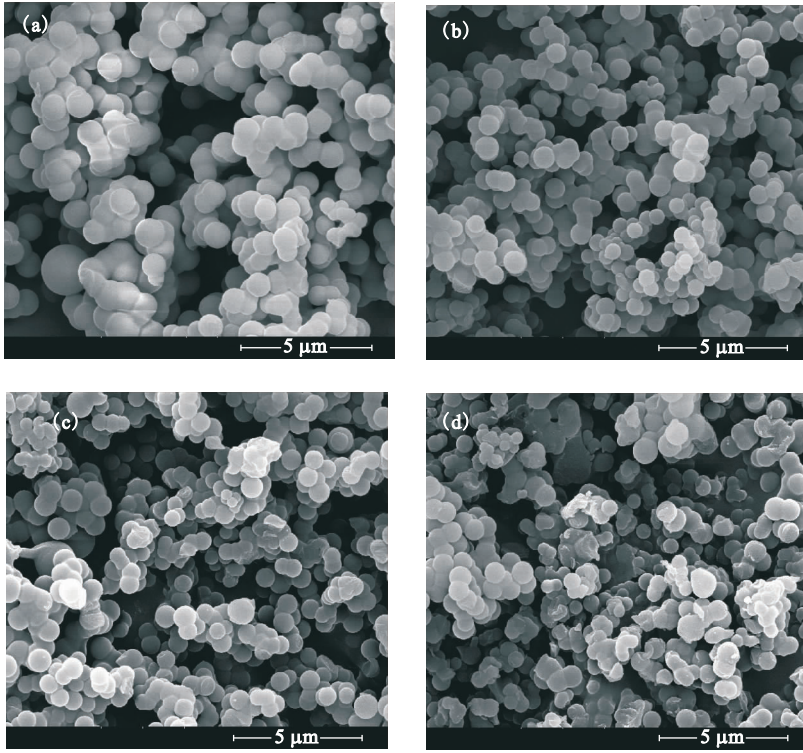
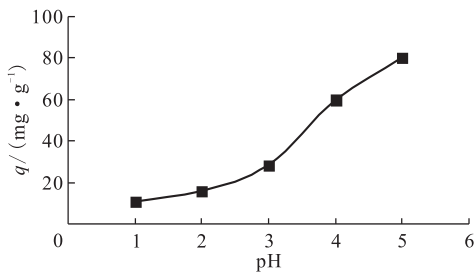


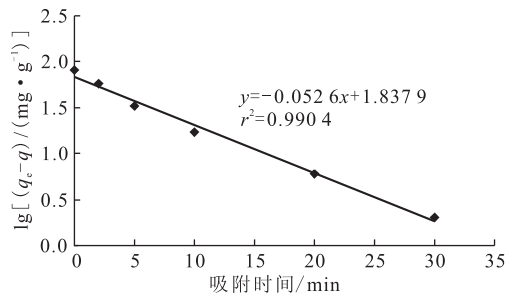
图3 HTC(a)、COOH-HTC(b)、NH₂-HTC(c)和 Mu-HTC(d)扫描电镜图
Fig. 3 SEM images of HTC(a), COOH-HTC(b), NH₂-HTC(c) and Mu-HTC(d)



$\rho_0 = 200 \text{ mg/L}, V = 25 \text{ mL}, t = 120 \text{ min}, T = 293 \text{ K}$

图4 pH值对吸附的影响

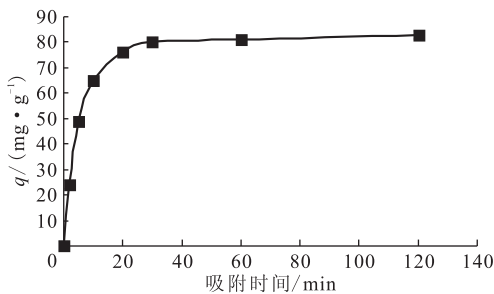
Fig. 4 Effect of pH on adsorption of uranium(VI)



$\rho_0 = 200 \text{ mg/L}, \text{pH} = 4.5, V = 25 \text{ mL}, T = 293 \text{ K}$

图6 一级吸附动力学线性回归图

Fig. 6 Lagergren plot for sorption of uranium(VI)



$\rho_0 = 200 \text{ mg/L}, \text{pH} = 4.5, V = 25 \text{ mL}, T = 293 \text{ K}$

图5 吸附时间的影响

Fig. 5 Effect of contact time on adsorption of uranium(VI)

发生了络合作用的结果。结合紫脲酸铵的分子结构,推测铀酰离子与 Mu-HTC 络合作用示于图 7。

2.6 吸附等温线及理论吸附容量

Mu-HTC 对铀(VI)的吸附等温线示于图 8(a)。为获取 Mu-HTC 对铀酰离子的最大理论吸附容量,在实验条件下,吸附平衡数据用 Langmuir 等温式处理,其方程如下:

$$\rho_e/q_e = 1/kb + \rho_e/b$$

式中: ρ_e ,平衡质量浓度,mg/L; q_e ,平衡时的吸附容量,mg/g; b 和 k 分别是 Langmuir 单层吸附最大容量和吸附能,单位分别是 mg/g、L/mg。用

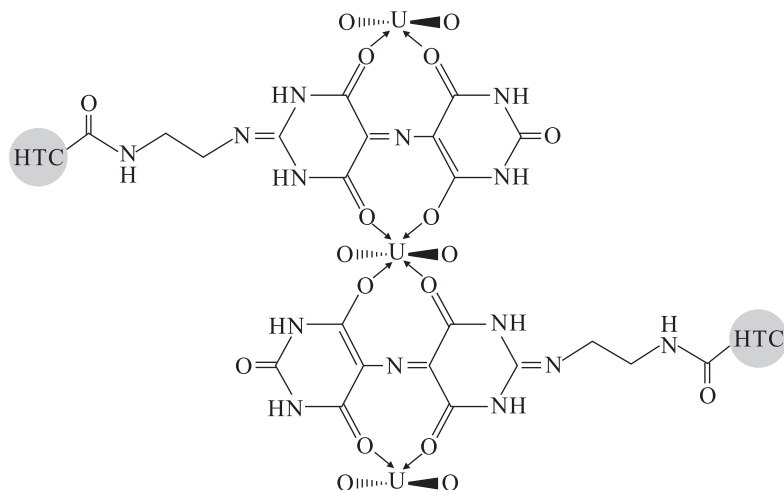
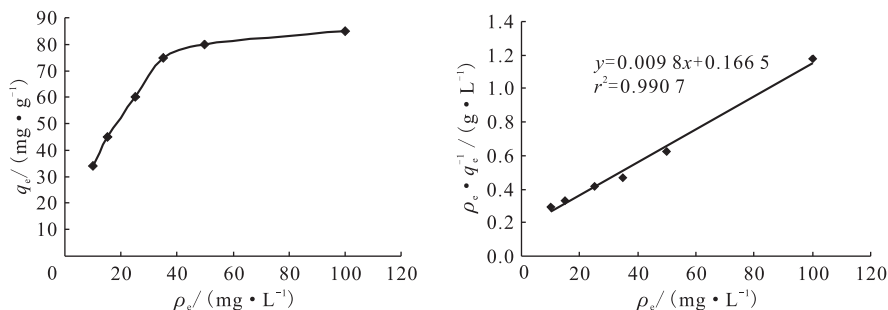


图7 铀酰离子与 Mu-HTC 络合作用示意图

Fig. 7 Probable mechanism of adsorption of uranium(VI) on Mu-HTC



pH=4.5, V=25 mL, T=293 K

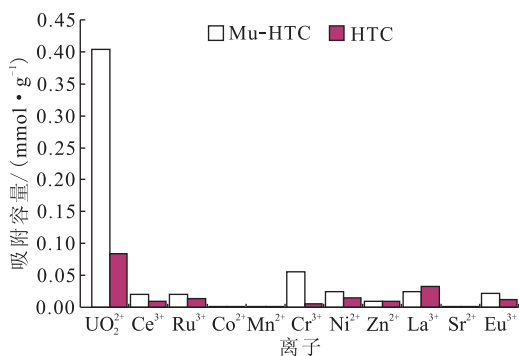
图8 吸附等温线(a)和 Langmuir 线性模型(b)

Fig. 8 Adsorption isotherm of uranium(VI)(a) and Langmuir linear fitting(b)

ρ_e/q_e 对 ρ_e 作图,结果示于图 8(b)。图 8(b)呈线性关系且线性相关系数(r^2)为 0.990 7,表明 Mu-HTC 对铀酰离子的吸附过程较好地符合 Langmuir 吸附模型。实验得到 b 和 k 的值分别是 102.05 mg/g 和 0.058 9 L/mg,表明 Mu-HTC 对铀酰离子的最大理论吸附容量为 102.05 mg/g。

2.7 共存离子的竞争吸附

模拟放射性废液的组成,选用多离子体系(UO_2^{2+} 、 Ru^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 La^{3+} 、 Eu^{3+} 和 Sr^{2+})作被处理溶液,以此考查 Mu-HTC 和 HTC 对铀(VI)的选择性吸附能力。为抑制金属离子发生水解而影响吸附结果,保持溶液的 pH=4,其结果示于图 9。由图 9 可知,在大量竞争离子共存条件下,Mu-HTC 对所有离子的总吸附容量为 0.55 mmol/g,相对于未经处理的 HTC,其总的吸附容量提高 3 倍多,而其中对铀酰离子的吸附容量是 0.40 mmol/g,占



pH=4.0, t=120 min, V=50 mL, T=293 K

图9 Mu-HTC 和 HTC 对共存离子的竞争吸附结果

Fig. 9 Competitive adsorption capacity of coexistent ions on Mu-HTC

总吸附容量的 72.8%,对 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sr^{2+} 金属离子几乎无任何吸附,这充分表明 Mu-HTC 对铀(VI)具有很好的选择性。Mu-HTC 与金属离

子的亲和顺序为 $\text{UO}_2^{2+} \gg \text{Cr}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{La}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Ru}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} \approx \text{Mn}^{2+} \approx \text{Sr}^{2+}$ 。

3 结 论

水热炭表面功能基团含量高、亲水性好,紫脲酸铵对铀(VI)有较高络合能力,通过化学反应使二者结合得到一种新的炭基载体吸附剂。相对活性炭基吸附剂,该吸附剂对铀(VI)的吸附容量更高,且具有较好选择性,可用于含铀废水的净化处理或从天然水体中回收铀。以水热炭为载体,选择接枝对特定金属离子络合能力不同的基团,可以合成对不同放射性核素的选择性吸附的材料,这对乏燃料后处理中放射性核素的提取有着重要意义。

参考文献:

- [1] Prasada R T, Metilda P, Mary G J. Preconcentration techniques for uranium(VI) and thorium(IV) prior to analytical determination: an overview[J]. *Talanta*, 2006, 68(4): 1047-1064.
- [2] Someda H H, Sheha R R. Solid phase extractive preconcentration of some actinide elements using impregnated carbon[J]. *Radiochemistry*, 2008, 50(1): 56-63.
- [3] Starvin A M, Prasada R T. Solid phase extractive preconcentration of uranium(VI) onto diarylazobisphenol modified activated carbon[J]. *Talanta*, 2004, 63(2): 225-232.
- [4] Hu B, Yu S H, Wang K, et al. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: an effective chemical process[J]. *Dalton Trans*, 2008, 40(40): 5414-5423.
- [5] Titirici M M, Markus A. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization[J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(1): 103-116.
- [6] Wang Q, Li H, Chen L Q, et al. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores[J]. *Carbon*, 2001, 39(14): 2211-2214.
- [7] Sun X M, Li Y D. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(5): 597-601.
- [8] Marta S, Fuertes A B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides[J]. *Chem Eur J*, 2009, 15(16): 4195-4203.
- [9] Titirici M M, Thomas A, Antonietti M. Back in the black: hydrothermal carbonization of plant material as an efficient chemical process to treat the CO₂ problem? [J]. *New J Chem*, 2007, 31(6): 787-789.
- [10] Xu Y J, Weinberg G, Liu X, et al. Nanoarchitecturing of activated carbon: facile strategy for chemical functionalization of the surface of activated carbon[J]. *Adv Funct Mater*, 2008, 18(22): 3613-3619.
- [11] 韩军,侯京伟,胡胜. 水热炭球的制备与表征[J]. *原子能科学技术*, 2013, 47(12): 2380-2383.
- [12] Titirici M M, Thomas A, Antonietti M. Replication and coating of silica templates by hydrothermal carbonization[J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(6): 1010-1018.
- [13] Titirici M M, Thomas A, Antonietti M. Aminated hydrophilic ordered mesoporous carbons[J]. *J Mater Chem*, 2007, 17(32): 3412-3418.
- [14] Huang Y, Cai H Q, Feng D, et al. One-step hydrothermal synthesis of ordered mesostructured carbonaceous monoliths with hierarchical porosities[J]. *Chem Commun*, 2008, 23(23): 2641-2643.
- [15] Kubo S, Demir-Cakan R, Zhao Li, et al. Porous carbohydrate-based materials via hard templating [J]. *Chemsus Chem*, 2009, 3(2): 188-194.
- [16] Demir-Cakan R, Hu Y S, Antonietti M, et al. Facile one-pot synthesis of mesoporous SnO₂ microspheres via nanoparticles assembly and lithium storage properties[J]. *Chem Mater*, 2008, 20(4): 1227-1229.
- [17] Qian H S, Antonietti M, Yu S H. Hybrid "Golden Fleece": synthesis and catalytic performance of uniform carbon nanofibers and silica nanotubes embedded with a high population of noble-metal nanoparticles[J]. *Adv Funct Mater*, 2007, 17(4): 637-643.
- [18] Narayanan S, Krishna K. Structure activity relationship in Pd/hydrotalcite: effect of calcination of hydrotalcite on palladium dispersion and phenol hydrogenation[J]. *Catalysis Today*, 1999, 49(1): 57-63.
- [19] Demir-Cakan R, Baccile N, Antonietti M, et al. Carboxylate-rich carbonaceous materials via one-step hydrothermal carbonization of glucose in the presence of acrylic acid[J]. *Chem Mater*, 2009, 21(3): 484-490.
- [20] Chen Z, Ma L J, Li S Q, et al. Simple approach to

- carboxyl-rich materials through low-temperature heat treatment of hydrothermal carbon in air[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(20): 8686-8691.
- [21] Li B, Ma L J, Tian Y, et al. A catechol-like phenolic ligand-functionalized hydrothermal carbon: one-pot synthesis, characterization and sorption behavior toward uranium[J]. *J Hazard Mater*, 2014, 271(2): 41-49.
- [22] 何丽凯,王琳,张志宾,等. 偕胺肟功能化水热碳微球对铀的吸附性能[J]. *核化学与放射化学*, 2016, 38(2): 116-122.
- [23] 罗明标,李伯平,杨枝,等. 铀(VI)分析中的分离富集技术[J]. *铀矿地质*, 2008, 24(1): 57-62.
- [24] Praveen R S, Metilda P, Daniel S, et al. Solid phase extractive preconcentration of uranium (VI) using quinoline-8-ol anchored chloromethylated polymeric resin beads[J]. *Talanta*, 2005, 67(5): 960-967.
- [25] Sadeghi S, Sheikhzadeh E. Solid phase extraction using silica gel modified with murexide for preconcentration of uranium(VI) ions from water samples[J]. *J Hazard Mater*, 2009, 163(2-3): 861-868.
- [26] Kalin M, Wheeler W N, Meinrath G. The removal of uranium from mining waste water using algal/microbial biomass[J]. *J Environ Radioact*, 2005, 78: 151-177.
- [27] Anirudhan T S, Radhakrishnan P G. Improved performance of a biomaterialbased cation exchanger for the adsorption of uranium(VI) from water and nuclear industry wastewater[J]. *J Environ Radioact*, 2009, 100: 250-257.