(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106164368 A
(43)申请公布日 2016.11.23

(21)申请号 201580018578.2
(22)申请日 2015.02.05
(30)优先权数据
61/935,950 2014.02.05 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.10.08
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/014606 2015.02.05
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/163969 EN 2015.10.29
(71)申请人 卡尔冈碳素公司
地址 美国宾夕法尼亚州
(72)发明人 罗伯特·凯泽
(74)专利代理机构 北京泛诚知识产权代理有限公司 11298
代理人 杨本良 文琦
(51)Int.Cl.
D06M 11/83(2006.01)
D06M 14/36(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

纳米颗粒强化的活性炭织物

(57)摘要

本文中描述了含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布，以及使用这样的布用于净化和防护危险化学试剂的方法。

CN 106164368 A

1.一种组合物，包含活性炭布和固定在所述活性炭布表面上的多个金属氧化物纳米颗粒。

2.根据权利要求1所述的组合物，其中，所述金属氧化物纳米颗粒包含选自由MgO、CaO、ZnO、Al_2O_3、TiO_2、V_2O_5、Cr_2O_3、MnO_2、MnO_3、FeO、Fe_2O_3、CoO、NiO、CuO、ZnO、Y_2O_3、ZrO_2、MoO_2、SnO_2、La_2O_3、WO_3、CeO_x、SiO_2及其组合所组成的组中的金属氧化物。

3.根据权利要求1所述的组合物，其中，所述金属氧化物纳米颗粒包含选自由锰(Mn)、铈(Ce)、钒(V)、铬(Cr)、铁(Fe)、铜(Cu)、锡(Sn)、钼(Mo)、钨(W)及其组合所组成的组中的至少一种金属。

4.根据权利要求1所述的组合物，其中，所述金属氧化物纳米颗粒良好地分散在所述活性炭布的表面上。

5.根据权利要求1所述的组合物，其中，所述金属氧化物纳米颗粒占所述活性炭布总表面积的约0.5％至约10％。

6.一种含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布的制作方法，包括：

在含有包含铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、镭(Ra)、铝(Al)、钪(Sc)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、钇(Y)、锆(Zr)、钼(Mo)、钌(Ru)、银(Ag)、锡(Sn)、镧(La)、钨(W)、铂(Pt)或铈(Ce)的路易斯酸的溶液中洗涤未碳化的布；

碳化所述未碳化的布以产生碳化的布；以及

活化所述碳化的布。

7.根据权利要求6所述的方法，还包括在碳化之前干燥所述未碳化的布。

8.根据权利要求6所述的方法，还包括在活化之前洗涤所述碳化的布。

纳米颗粒强化的活性炭织物

B.相关申请的交叉引用

本申请要求2014年2月5日提交的标题为“纳米颗粒强化的活性炭布”的美国临时编号61/935,950的优先权,其全部内容通过引用并入本文。

C.政府利益:

[0002] 本发明在由美国陆军纳蒂克士兵系统中心资助的合同编号W911QY-13-C-0029的政府支持下完成。美国政府对此发明享有某些权利。

D.联合研究协议的参与者:不适用

E.通过引用在光盘上递交的材料并入:不适用

F.背景技术:不适用

G.发明概述:不适用

H.附图说明:不适用

I.具体实施方式

在描述本发明的组合物和方法之前,应该理解,其不限于所描述的特定组合物、方法或规程,而是可以变化的。也应该理解,说明书中使用的术语仅是为了描述特定变体或实施例,并且不意味着限制变体或实施例的范围,其仅由所附的权利要求书限定。

还必须注意,在本文中及所附的权利要求书中使用的单数形式“一(a)”、“一(an)”和“所述(the)”包括复数的指代,除非上下文另有明确指示。除非另有定义,本文中使用的所有技术和科学术语都与本领域普通技术人员普遍理解的意义相同。尽管能够在所公开的实施方式的实践和测试中使用与本文中描述的方法和材料类似或等同的方法和材料,现在描述优选的方法、设备和材料。

“可选的(optional)”或“可选地(optionally)”意指随后描述的事件或情况可能或可能不发生,并且说明书包括了该事件发生及不发生的情况。

“实质上不”意指在一些实施方案中,随后描述的事件最多可能在约小于10%的时间发生,或者随后描述的组分最多可能为全体组合物的约小于10%,并且在其他实施方案中,最多约小于5%,以及在还有一些实施方案中,最多约小于1%。

危险化学品,诸如化学战剂,已经成为越来越强有力的武器,因此保护士兵不受这些试剂的危害非常关键。包含能够吸收危险化学品的活性炭的罩衣通常用于提供对于化学武器的防护。然而,这些活性炭系统具有有限的防护寿命,并且仅在到达系统的吸附容量之前起作用,届时化学试剂能够突破衣服的防护而毒害穿戴者。因此,对于具有提高的吸附容量从而恰当地保护士兵不受化学战剂危害的含有活性炭的罩衣存在着需求。

本发明的各种实施方式涉及包含分散的金属氧化物纳米颗粒的活性炭布、这样的活性炭布的制造方法、这种活性炭布的使用方法、以及由这种活性炭布制造的衣服和其他制品。不希望被理论所束缚,包含金属氧化物纳米颗粒的实施方式的活性炭布可以通过物理改变或降解危险化学品使其无害,从而提高活性炭布的防护寿命。另外,降解减少了活性炭布对试剂的吸附,从而延长到达吸附容量之前的时间段,并且延长活性炭布的使用寿命。

各种实施方式的活性炭布可以包含由本领域已知的各种金属氧化物构成的纳米颗粒。例如，在一些实施方式中，纳米颗粒可以由诸如铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)或镭(Ra)的碱土金属的氧化物，诸如铝(Al)、钪(Sc)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)或镍(Ni)的轻金属的氧化物，某些诸如铜(Cu)、锌(Zn)、钇(Y)、锆(Zr)、钌(Ru)、银(Ag)、锡(Sn)、镧(La)、钨(W)、铂(Pt)或铈(Ce)的某些重金属的氧化物，以及各种合金及其组合构成。在特定实施方式中，活性炭布可以仅包含氧化硅纳米颗粒，或者氧化硅纳米颗粒与包含上述任意金属氧化物的组合、或者这些金属氧化物的组合、金属氧化物合金的组合、或者金属氧化物和金属氧化物合金的组合。在某些实施方式中，金属氧化物颗粒可以由MgO、CaO、ZnO、Al_2O_3、TiO_2、V_2O_5、Cr_2O_3、MnO_2、MnO_3、FeO、Fe_2O_3、CoO、NiO、CuO、ZnO、Y_2O_3、ZrO_2、SnO_2、La_2O_3、WO_3、CeO_x、SiO_2或其组合构成。在活性炭布中存在金属氧化物的组合的实施方式中，各种金属氧化物或金属氧化物合金可以以分离的单独的纳米颗粒存在。在一些实施方式中，各种金属氧化物、金属氧化物合金、或其组合可以组合为包含不同金属氧化物的单一纳米颗粒物种。例如，纳米颗粒可以由包含各种金属氧化物的颗粒的团簇构成，或者金属氧化物可以掺混在单一的颗粒中。在一些实施方式中，活性炭布可以包含金属的氢氧化物络合物、金属的水合物络合物或者多金属氧酸盐(POM)的形式的上述碱土金属、轻金属或重金属构成的纳米颗粒，并且这些氢氧化物、水合物和POM的纳米颗粒可以单独存在于活性炭布中，或者可以与上述金属氧化物或金属氧化物合金组合存在于活性炭布中。

在某些实施方式中，可以处理上述纳米颗粒以包含例如反应性卤素原子、碱金属原子或者附加的金属氧化物。在一些实施方式中，处理可以提供附加的材料，该附加的材料起活化或者提高化学试剂的降解速率的作用。例如，纳米颗粒可以包含元素铂(Pt)，其能够活化诸如MgO或ZnO的某些金属氧化物，提高化学试剂降解的效率。本领域已知的其他活化剂能够包含在任意的上述纳米颗粒中。在还有其他的实施方式中，能够处理纳米颗粒以包含保护性涂层，使其防水或者降低副反应的可能性。

附着于这些实施方式的活性炭布的纳米颗粒的尺寸和形状可以随着实施方式而变化。例如，纳米颗粒的形状可以是大体上球形的、大体上圆柱形的或者晶体形的，并且在一些实施方式中，纳米颗粒可以具有无定形的外观。颗粒的平均颗粒直径(MPD)可以取决于例如纳米颗粒的形状而变化，并且可以是约1nm至约200nm。在某些实施方式中，纳米颗粒的MPD可以是约2nm至约150nm、约2nm至约100nm、约5nm至约75nm、约10nm至约50nm、或者由这些示例范围涵盖的任意范围或任一MPD。这样的纳米颗粒通常可以具有约$50m^2/g$以上至约$2500m^2/g$以上的Brunauer-Emmett-Teller(BET)多点表面积。在特定实施方式中，关联于实施方式的活性炭布的纳米颗粒的BET表面积可以是从约$100m^2/g$至约$2000m^2/g$、约$200m^2/g$至约$1500m^2/g$、或者由这些示例范围涵盖的任意范围或任一BET表面积，并且在特定实施方式中，纳米颗粒可以具有大于$1200m^2/g$的BET表面积。这样的实施方式的纳米颗粒可以是多孔的，并且能够具有约45埃(4.5nm)至约100埃(10nm)的平均孔隙半径，或者由此范围涵盖的任意范围或任一半径。

上述纳米颗粒能够以任何方式与活性炭布关联，并且在某些实施方式中，纳米颗粒可以物理附着或键合至活性炭布，使得纳米颗粒固定在活性炭布的表面上。纳米颗粒可以良好地分散在活性炭布的表面上，并且展现低程度的团聚。具有较小MPD的纳米颗粒，例如约1nm至约50nm、约2nm至约20nm、或者约2nm至约10nm的MPD，可以特别好地适合于制造具有分

散良好的纳米颗粒的活性炭布。在一些实施方式中，基于含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布的总重量，金属氧化物纳米颗粒可以占约1wt％至50wt％、约2wt％至约40wt％、约5wt％至约30wt％，或者由这些示例范围涵盖的任意范围或任一百分比。在一些实施方式中，基于含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布的总表面积，金属氧化物纳米颗粒可以占约0.5％至约10％、约1％至约8％、约2％至约6％，或者由这些示例范围涵盖的任意范围或任一百分比。

实施方式不受活性炭布的特定类型所限制。例如，各种实施方式的活性炭布可以是编织的、非编织的、针织的或毡的活性炭布。这样的活性炭布通常可以由活性炭纤维构成。然而，在一些实施方式中，活性炭布中除活性炭纤维之外还可以包含活性炭颗粒、活性炭粉或这些材料的组合，或者活性炭颗粒、活性炭粉或这些材料的组合固定在由活性炭纤维构成的布上。例如，在一些实施方式中，活性炭颗粒可以固定于或附着于非活性炭基布上，并且在其他实施方式中，活性炭颗粒、粉和/或纤维可以容纳在非活性炭基布的密封层之间。

在特定实施方式中，排除与活性炭布相关联的任何纳米颗粒，活性炭布可以由至多100％的活性炭构成。例如，活性炭布可以由约90％至约100％、约95％至约100％、或约98％至约100％的活性炭构成。活性炭布的厚度可以随实施方式而变化，并且可以取决于活性炭布的形式，即针织的、编织的、或毡的形式而变化。在各种实施方式中，活性炭布的平均厚度可以是从约0.3mm至约2.0mm、约0.4mm至约1.5mm、约0.5mm至约1.0mm、或者由这些示例范围涵盖的任意范围或任一厚度。这样的活性炭布可以呈现从约100g/m^2至约250g/m^2、约110g/m^2至约220g/m^2、约120g/m^2至约200g/m^2、约130g/m^2至约160g/m^2的表面密度，或者由这些示例范围涵盖的任意范围或任一表面密度。

这样的活性炭布可以包含上述任何纳米颗粒，包括金属氧化物、碱土金属氧化物、轻金属氧化物、重金属氧化物、碱土金属、轻金属或重金属的氢氧化物络合物、碱土金属、轻金属或重金属的水合物络合物、或者碱土金属、轻金属或重金属的多金属氧酸盐、或者包含活化剂或者被处理的任何这些纳米颗粒(即，金属氧化物纳米颗粒)。

上述各种实施方式的含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布可以展现优秀的吸附容量及改善的防护寿命。为了本公开的目的，“防护寿命”是指初始化学制剂攻击和活性炭布的吸附容量之间的时间段，其能够通过化学试剂通过活性炭布的流量增加而观察。在各种实施方式中，防护寿命可以长达48小时，并且在一些实施方式中，防护寿命可以是从约10小时至约40小时、约20小时至约36小时、或者由这些示例范围涵盖的任意范围或时间段。当然，防护寿命可以取决于化学试剂的浓度和攻击期间试剂的耗散而变化。

进一步的实施方式涉及包括上述含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布的制品。这样的实施方式的制品可以包括一层以上的任意的上述含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布或者不同的活性炭布的组合。此外，这样的制品可以包括一个以上能够附着于实施方式的含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布的非活性炭布层，以提供例如结构支撑、防风雨、防水、耐火等功能或者这些功能的组合。这样的层合材料是本领域已知的，并且能够将含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布并入任意的这种层合材料中。

实施方式不限于任何特定类型的制品。例如，在各种实施方式中，含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布可以用作或者并入用作防水布、帐篷、布制屏障、围裙的层合材料，诸如衬衫、裤子、帽子、夹克、外套、鞋、靴、婴儿袜(booties)、连身衣、兜帽等的服装，或者任何其他有用的制品。在其他实施方式中，含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布能够并入用于气体或液

体净化的过滤器中。在还有其他的实施方式中，含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布能够用于化学试剂的捕获和中和之外的目的。例如，含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布能够用于非均相催化或者用作能量储存设备中的阳极、阴极或两者。

如以上所讨论的，各种实施方式的含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布包含固定在活性炭布表面上的、良好地分散在活性炭布的表面上的、展现低程度的团聚、并且具有相对较小的从约1nm至约50nm、约2nm至约20nm、或者约2nm至约10nm的MPD的纳米颗粒，可以特别好地适合于制造具有良好分散的纳米颗粒的活性炭布。一种制造具有这些性质的含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布的方法是在由前体布制造活性炭布期间通过用金属盐(路易斯酸)对布脱水来形成纳米颗粒。这样同时导致前体布的扩展碳化和固定在布上的金属氧化物颗粒的形成。

由此，进一步的实施方式涉及上述含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布的制作方法。一般来说，这样的方法包括在含有金属的路易斯酸形式的溶液中洗涤未碳化的布的步骤，碳化未碳化的布以产生碳化的布的步骤，以及活化碳化的布以产生含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布的步骤。所得的含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布通常会展现上述形态，即具有从路易斯酸产生的固定在活性炭布上的金属氧化物的分散的纳米颗粒。在一些实施方式中，方法可以进一步包括在碳化未碳化的布之前干燥未碳化的布的步骤。其他实施方式可以包括处理含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布以使金属氧化物纳米颗粒或者含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布本身防水或耐副反应或提高布的整体结构稳定性，并且在还有其他的实施方式中，这样的方法可以包括将含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布并入诸如上述的层合材料或制品中的步骤。

未碳化的布可以从本领域已知的用于制作活性炭布的任何材料制成。例如，在各种实施方式中，未碳化的布可以由人造丝、纺成黏纤维(粘胶纤维)、溶剂纺纤维素、棉纤维、韧皮纤维等或其组合构成。在某些实施方式中，未碳化的布可以由定向程度低及结晶度小的纤维素材料制成，并且在特定实施方式中，未碳化的布可以是人造丝织物或粘胶短纤纱织物。

在上述方法中的含有金属氧化物的路易斯酸形式的溶液能够包含任何溶剂，并且在特定实施方式中，溶剂可以是水或水和其他溶剂的组合。实施方式不限于上述金属的特定路易斯酸形式，并且铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、镭(Ra)、铝(Al)、钪(Sc)、钛(Ti)、钒(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、钇(Y)、锆(Zr)、钌(Ru)、银(Ag)、锡(Sn)、镧(La)、钨(W)、铂(Pt)和铈(Ce)的各种路易斯酸形式是本领域已知的并且可商购的。任意的这些路易斯酸或路易斯酸的组合可以用于实施方式中。

在干燥了洗涤的未碳化的布的实施方式中，干燥能够在环境温度下或者在通常小于100℃的温度的加热下进行。在某些实施方式中，未碳化的布可以通过在干燥之后弯折、屈曲及拉伸布来松动，以确保制成的含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布具有良好的柔性。

碳化可以通过任意方式进行。碳化通常包括将洗涤的未碳化的布加热至高温一段时间，该一段时间足以完成碳化。例如，在一些实施方式中，碳化可以包括在约1000℃至约1300℃的温度加热洗涤的未碳化的布约0.5分钟至约2.0分钟的步骤。在其他实施方式中，碳化可以包括在约100℃至约300℃的温度加热洗涤的未碳化的布约5分钟至约45分钟的步骤。在一些实施方式中，碳化能够在诸如氮气下的惰性环境中进行，并且在某些实施方式中，碳化能够在例如从5帕斯卡(Pa)至约60Pa的低压下进行以促进杂质的去除。在一些实施

方式中，碳化可以包括预碳化步骤，其中将洗涤的未碳化的布在低于碳化温度的温度下，例如约350℃至约450℃，加热1分钟至20分钟。

在特定实施方式中，方法可以进一步包括在碳化之后洗涤碳化的布以去除任何能够在碳化期间积累在活性炭布表面上的杂质。能够使用任何溶剂来进行碳化后洗涤，并且在一些实施方式中，能够用软化水或水性酸溶液来进行碳化后洗涤。

碳化通常产生高纯度的碳纤维，碳含量大于99％，并且灰分含量小于0.3％。在各种实施方式中，碱性杂质含量可以小于1500ppm。

活化能够通过任意方式进行，并且通常需要包括在诸如蒸汽、二氧化碳、或者二氧化碳和蒸汽的混合物的氧化气氛下加热碳化的布。活化通常在约750℃至950℃的温度下进行约5分钟至300分钟。如本领域已知的，活性炭的比表面积、孔隙率和孔隙结构可以取决于发生活化的时间段而变化。在某些实施方式中，可以进行一段时间的活化，使得活性炭布足以产生具有大于800m^2/g或者甚至大于1200m^2/g，例如从约100m^2/g至约2000m^2/g、约200m^2/g至约1500m^2/g、或者由这些示例范围涵盖的任意范围或任一比表面积的比表面积。活性炭布可以具有平均直径为0.3nm至3nm的孔隙，并且总体孔隙率在30％至50％的范围内。

在一些实施方式中，方法可以进一步包括层合上述制造的含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布。层合可以包括将一层以上含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布相互附着的步骤，将一层以上含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布与一层以上非活性炭布附着的步骤，或者其组合。附着可以通过任意方式进行。例如，能够使用粘合剂、使非活性炭布层相互交联、诸如将各种层相互缝合的物理附着、及其组合来进行附着。

在进一步的实施方式中，方法可以包括切割含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布或包括一个以上含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布层的层合物并且由含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布或层合物制造制品的步骤。

另外的实施方式涉及含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布的使用方法。如以上所讨论的，各种实施方式的含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布可以提供具有提高的使用寿命的针对化学试剂的屏障。这样，这些实施方式的含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布能够用于掩护人员、机器或其他有价值的资产免受化学试剂危害。这样的遮盖物可以是防水布、帐篷、衣服等形式。在其他实施方式中，实施方式的含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布可以并入用于阻挡化学试剂传播的过滤器或呼吸装置内。在还有其他的实施方式中，含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布能够用于保护医务人员免受病人携带的接触性化学试剂的危害，并且含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布能够用于医务人员能够使用的围裙、长袍、短毛毛刷、面罩、床单、保护帐篷等。在再其他的实施方式中，实施方式的含金属氧化物纳米颗粒的活性炭布可以用于电子设备，以及用于不与化学试剂净化相关联的其他用途。

尽管已经通过参考特定的优选的实施方案非常详细地描述了本发明，实施方案的其他版本也是可行的。因此所附的权利要求书的精神和范围不应被说明书和说明书中包含的优选实施方式所限制。