



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105642236 A

(43) 申请公布日 2016.06.08

(21) 申请号 201610075111.8

C02F 101/30(2006.01)

(22) 申请日 2016.02.03

(71) 申请人 上海应用技术学院

地址 200235 上海市徐汇区漕宝路 120-121 号

(72) 发明人 于飞 李勇 孙赛楠 韩生 王娟

(74) 专利代理机构 上海精晟知识产权代理有限公司 31253

代理人 杨军

(51) Int. Cl.

B01J 20/22(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种去除水溶液中四环素的石墨烯碳纳米管复合吸附材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种去除水溶液中四环素的石墨烯碳纳米管复合吸附材料的制备方法,包括以下步骤:将一定量的氧化石墨样品分散于去离子水中,放入超声清洗剂中超声 6-10h,向上述溶液中加入抗坏血酸,超声;再将一定量碳纳米管和 10ml 去离子水混合超声 2h 后,与上述溶液混合后,再超声 0.5-1h,最后取一定量的混合液置于小烧杯中,80℃下水浴处理 10-14h,最后蒸馏水浸泡即可得到石墨烯碳纳米管复合水凝胶,冷冻干燥即得到对应气凝胶;本发明通过层层自组装的方法得到了石墨烯碳纳米管复合气凝胶,避免了石墨烯和碳纳米管粉体的纳米毒性,制备出高效吸附水溶液中抗生素的新纳米材料,该制备工艺简单、条件易控、成本低廉、适于大规模、批量生产。

1. 一种去除水溶液中四环素的石墨烯碳纳米管复合吸附材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

- 1) 称量配制2mg/ml的氧化石墨溶液,超声剥离得到氧化石墨烯;
- 2) 向上述溶液加入一定量的抗坏血酸,超声一定时间;
- 3) 将一定量碳纳米管和10ml去离子水混合超声2h后,与步骤2)所得溶液混合,再次超声0.5-1h;
- 4) 将步骤3)所得混合液转移至烧杯中,80℃下水浴反应10-14h,再将得到的材料用去离子水浸泡,即可制得石墨烯碳纳米管复合水凝胶,冷冻干燥后,即得到石墨烯碳纳米管复合气凝胶。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤1)中,将2mg/ml的氧化石墨溶液,摇匀直到形成均一的黄棕色分散液,放入超声波清洗器中超声处理6-10h得到氧化石墨烯。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤2)中,抗坏血酸加入后,搅拌均匀后超声15min。

一种去除水溶液中四环素的石墨烯碳纳米管复合吸附材料的制备方法

[技术领域]

[0001] 本发明属于纳米材料与环境科学技术领域,具体地说是一种去除水溶液中四环素的石墨烯碳纳米管复合吸附材料的制备方法。

[背景技术]

[0002] 随着经济的发展和科技的进步,抗生素不断革新换代,在改变人们生活方式的同时,它们的市场也趋于过饱和。抗生素使用于人体、畜牧业,同样作为生长促进剂应用于养蜂业、水产业、农业等,但在为人类文明带来巨大利益的同时,在其制造运输及使用的过程中会有或多或少的损失,并且抗生素使用后大部分没有被利用,抗生素也属于生物难降解物质,使大量的抗生素类污染物进入水环境中,对水环境造成严重污染,破坏了生态系统,危及人体健康。

[0003] 四环素由于作用谱广,价格低,被广泛应用于人类和兽药,已经成为世界第二大应用最广泛的抗生素,也已成为人类社会可持续发展所面临的重要环境问题。吸附法是一种设备投资小,操作简单,快速且易于广泛应用的去除水中四环素的方法。目前,四环素去除所用的吸附剂吸附容量有待提高,吸附速率有待加快,且存在制备工艺繁杂、不适于大规模批量生产等技术问题。

[发明内容]

[0004] 本发明的目的就是要解决上述的不足而提供一种去除水溶液中四环素的石墨烯碳纳米管复合吸附材料的制备方法,对四环素具有较高的吸附性能,吸附平衡的时间短,解决了传统的制备工艺繁杂、不适于大规模批量生产等技术问题。

[0005] 为实现上述目的设计一种去除水溶液中四环素的石墨烯碳纳米管复合吸附材料的制备方法,包括以下步骤:

[0006] 1)称量配制2mg/ml的氧化石墨溶液,超声剥离得到氧化石墨烯;

[0007] 2)向上述溶液加入一定量的抗坏血酸,超声一定时间;

[0008] 3)将一定量碳纳米管和10ml去离子水混合超声2h后,与步骤2)所得溶液混合,再次超声0.5-1h;

[0009] 4)将步骤3)所得混合液转移至烧杯中,80℃下水浴反应10-14h,再将得到的材料用去离子水浸泡,即可制得石墨烯碳纳米管复合水凝胶,冷冻干燥后,即得到石墨烯碳纳米管复合气凝胶。

[0010] 步骤1)中,将2mg/ml的氧化石墨溶液,摇匀直到形成均一的黄棕色分散液,放入超声波清洗器中超声处理6-10h得到氧化石墨烯。

[0011] 步骤2)中,抗坏血酸加入后,搅拌均匀后超声15min。

[0012] 本发明同现有技术相比,具有如下优点:

[0013] (1)本发明充分利用石墨烯和碳纳米管独特的物理、化学特性,通过水热层层自组

装的方法将二维的石墨烯、碳纳米管变成三维的石墨烯碳纳米管复合宏观体,从而提高其对水溶液中四环素抗生素的吸附性能;

[0014] (2)本发明在制备过程时不产生对环境有污染的副产物,并且仅采用常规化学试剂抗坏血酸,其原料简单易得,成本低廉,适于大批量生产;

[0015] (3)本发明制备工艺简单、条件易控,适于大批量生产,处理过程中还原氧化石墨烯使其具有石墨烯结构,同时得到三维石墨烯材料,简化了吸附材料的后处理,制备出高效的吸附水溶液中四环素抗生素的新型吸附材料;

[0016] (4)解决了传统的制备工艺繁杂、不适于大规模批量生产等技术问题,对四环素具有较高的吸附性能,吸附平衡的时间短,制得推广应用。

[具体实施方式]

[0017] 本发明提供了一种去除水溶液中四环素的石墨烯碳纳米管复合吸附材料的制备方法,包括以下步骤:

[0018] 1)称量配制2mg/ml的氧化石墨溶液,将其摇匀直到形成均一的黄棕色分散液,放入超声波清洗器中超声处理6-10h得到氧化石墨烯;

[0019] 2)向上述溶液加入一定量的抗坏血酸,搅拌均匀后超声15min;

[0020] 3)将一定量碳纳米管和10ml去离子水混合超声2h后,与步骤2)所得溶液混合,再次超声0.5-1h;

[0021] 4)将步骤3)所得混合液转移至烧杯中,80℃下水浴反应10-14h,再将得到的材料用去离子水浸泡,即可制得石墨烯碳纳米管复合水凝胶,冷冻干燥后,即得到石墨烯碳纳米管复合气凝胶。

[0022] 本发明通过水热处理将碳纳米管与石墨烯复合在一起,其明确的吸附对象为四环素;将氧化石墨水溶液用连续的超声剥离制备氧化石墨烯;其反应过程在较温和条件下进行,水凝胶制备过程中,氧化石墨在去离子水溶液中搅拌使之均匀分散于其中,随后加入抗坏血酸,并且有充分的反应时间10-14小时;反应最后又用去离子水浸泡石墨烯碳纳米管水凝胶,将其中残留的抗坏血酸置换出来,降低了材料中杂质的含量。该制备方法所得到的吸附水溶液中四环素抗生素的石墨烯碳纳米管复合三维宏观材料,避免了石墨烯或碳纳米管的纳米毒性,同时将其做成三维宏观体,在吸附的后处理中也较简便。

[0023] 本发明的技术原理为:石墨烯既是最薄的材料,也是最强韧的材料,是目前自然界最薄、强度最高的材料,比表面积高达2630m²/g,表面的缺陷也使得对其改性变得简单;碳纳米管已经是一种较成熟的优良的吸附材料,其与石墨烯复合后的材料具有更多的吸附活性位点,使其对污染物具有较高的亲和性和选择性吸附的能力,成为一种理想的候选吸附材料。同时也避免了石墨烯和碳纳米管的纳米毒性。制备得到石墨烯碳纳米管三维材料同时对于抗生素污染物又具有良好吸附性能的新型石墨烯碳纳米管复合吸附材料,也是一个亟待解决的重要问题。本发明充分利用石墨烯和碳纳米管独特的物理、化学特性,通过还原氧化石墨烯同时使其与碳纳米管自组装制备得到三维石墨烯碳纳米管复合宏观体提高其对水溶液中四环素抗生素的吸附性能。

[0024] 下面结合具体实施例对本发明作以下进一步说明:

[0025] 实施例1

[0026] 一种去除水溶液中四环素的石墨烯碳纳米管复合吸附材料,通过如下步骤的方法制备而成:将一定量的2mg/ml的氧化石墨溶液,超声6-10h得到氧化石墨烯,之后再加入一定量的抗坏血酸,搅拌均匀后超声15min。其后将一定量碳纳米管和10ml去离子水混合超声2h后,与上述溶液混合后,再超声0.5-1h,其后再将混合液转移至一定体积的烧杯中,80℃水浴10-14h,再将得到的材料用去离子水浸泡即可得到石墨烯碳纳米管复合水凝胶,冷冻干燥后即得到复合气凝胶。

[0027] 对照实施例1

[0028] 未复合碳纳米管的石墨烯三维气凝胶的制备,具体步骤如下:将一定量的2mg/ml的氧化石墨溶液,超声6-10h得到氧化石墨烯,之后加入一定量的抗坏血酸,搅拌均匀后超声0.5-1h。其后再将该溶液转移至一定体积的烧杯中,80℃水浴10-14h,再将得到的材料用去离子水浸泡即可得到石墨烯水凝胶,冷冻干燥后即得到石墨烯气凝胶。

[0029] 应用实施例1

[0030] 将一颗实施例1所得的用于去除四环素的三维石墨烯碳纳米管气凝胶吸附剂(3.6mg)和50mL浓度为100mg/mL的四环素水溶液加入到250mL样品瓶中,放入恒温摇床在室温下以 180r min^{-1} 匀速振荡,然后每隔一段时间取样,并用微孔滤膜过滤,滤液采用分光光度计在其最大吸收波长357nm处测定其吸光度。实验结果表明,实施例1所得的用于去除四环素的三维石墨烯碳纳米管气凝胶吸附剂对四环素的吸附平衡时间是8d,较未复合碳纳米管的石墨烯气凝胶有一定减少。即本发明所得的用于去除四环素的三维石墨烯碳纳米管气凝胶吸附剂对四环素能达到较快吸附平衡。

[0031] 应用实施例2

[0032] 依次配制浓度为10、20、30、40、50、60、70、80、90、100mg/mL的四环素水溶液,将一颗实施例1所得的用于去除四环素的三维石墨烯碳纳米管复合气凝胶吸附剂(3.5mg)和对照实施例1中所得的未复合碳纳米管的三维石墨烯气凝胶吸附剂(2.5mg)分别和50mL上述各浓度四环素水溶液加入到250mL锥形瓶中,放入恒温摇床在室温下以 180r min^{-1} 匀速振荡,至吸附平衡后,然后过滤,所得的滤液采用分光光度计在其最大吸收波长357nm处测定其吸光度。实验结果表明,本发明制备的用于去除四环素的三维石墨烯碳纳米管复合气凝胶吸附剂对四环素的吸附容量最高可达402.68mg/g,而对照实施例1所得的未复合碳纳米管的三维石墨烯气凝胶吸附剂的吸附容量为138.70mg/g,即本发明制备的用于去除四环素的三维石墨烯碳纳米管复合气凝胶吸附剂的吸附容量比未复合碳纳米管的三维石墨烯气凝胶吸附剂增加了约3倍。

[0033] 综上所述,本发明的用于去除四环素的三维石墨烯碳纳米管复合气凝胶吸附剂,由于将石墨烯与碳纳米管复合,进一步增大了吸附剂的吸附活性位点的数目,因此所得的用于去除四环素的三维石墨烯碳纳米管复合气凝胶吸附剂,较之未复合碳纳米管的三维石墨烯气凝胶吸附剂而言,对四环素的吸附性能大幅度提高。此外,本发明的制备方法工艺简单,条件温和,原料易得,适于大规模批量生产。

[0034] 本发明并不受上述实施方式的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。