



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1867392 B

(45) 授权公告日 2010.06.09

(21) 申请号 200480010419.X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2004.03.08

B01D 71/02 (2006.01)

(30) 优先权数据

C02F 1/44 (2006.01)

60/452,530 2003.03.07 US

B01D 69/14 (2006.01)

60/468,109 2003.05.06 US

60/499,375 2003.09.03 US

(56) 对比文件

US 2002150524 A1, 2002.10.17, 全文.

US 6157043 A, 2000.12.05, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

审查员 万俊杰

2005.10.18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/006811 2004.03.08

(87) PCT申请的公布数据

W02004/080578 EN 2004.09.23

(73) 专利权人 塞尔顿技术公司

地址 美国佛蒙特州

(72) 发明人 克里斯托弗·H·库帕

艾伦·G·卡明斯

米哈伊尔·Y·斯塔罗斯京

查尔斯·P·洪辛格

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限

责任公司 11287

代理人 王允方 刘国伟

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 19 页

(54) 发明名称

使用纳米材料纯化流体

(57) 摘要

本发明揭示一种纳米结构材料，其包含选自经浸渍、官能化、掺杂、充电、涂布和辐射纳米管及其组合的缺陷型碳纳米管。所述缺陷型碳纳米管含有一缺陷，其为至少一个碳环中的晶格畸变。本发明也揭示一种使用这种纳米结构材料纯化流体的方法，所述流体为诸如包括水在内的液体以及包括空气在内的气体。

1. 一种用来移除或分离一流体中污染物的材料,所述材料包括碳纳米管,和多孔基质,其用于所述碳纳米管,所述多孔基质对所述流体的流动具有渗透性,其中,多个所述的碳纳米管包括:  
一晶格畸变,  
至少一个官能基团,并且,  
被熔合或结合至所述多孔基质、另一个碳纳米管、或其组合。
2. 根据权利要求 1 所述的材料,其中所述多孔基质包含至少一种选自纤维、基质和粒子的组分。
3. 根据权利要求 2 所述的材料,其中所述纤维、基质和粒子是选自陶瓷材料和聚合材料。
4. 根据权利要求 3 所述的材料,其中所述聚合材料包含单组分或多组分聚合物。
5. 根据权利要求 4 所述的材料,其中所述单组分或多组分聚合物包含:尼龙、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、环氧树脂、硅橡胶、聚苯乙烯、聚间苯二甲酰间苯二胺、聚对苯二甲酰对苯二胺、聚醚醚酮、维通含氟弹性体、聚四氟乙烯、聚氯乙烯、聚酯、聚丙烯、及聚氯丁烯。
6. 根据权利要求 5 所述的材料,其中所述聚酯包含:聚氨基甲酸酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯、及聚对苯二甲酸丁二酯。
7. 根据权利要求 4 所述的材料,其中所述多组分聚合物呈现至少两个不同的玻璃转化温度或熔融温度。
8. 根据权利要求 3 所述的材料,其中所述陶瓷材料是选自下列物质中的至少一种:碳化硼、氮化硼、氧化硼、磷酸硼、尖晶石、石榴石、氟化镧、氟化钙、碳化硅、碳及其同素异形体、氧化硅、玻璃、石英、氧化铝、氮化铝、氧化锆、碳化锆、硼化锆、亚硝酸锆、硼化铪、氧化钍、氧化钇、氧化镁、氧化磷、堇青石、富铝红柱石、氮化硅、铁素体、蓝宝石、块滑石、碳化钛、氮化钛、硼化钛、及其组合。
9. 根据权利要求 2 所述的材料,其中所述粒子具有至高达 100 微米的直径。
10. 根据权利要求 1 所述的材料,其中存在于所述材料中的所述碳纳米管的量足以移除或分离在流进与所述材料接触的流体中的所述污染物。
11. 根据权利要求 1 所述的材料,其中所述碳纳米管包含除碳以外的原子。
12. 根据权利要求 1 所述的材料,其中所述官能基团包括下列基团中的至少一种:有机官能基团、无机官能基团、及其组合。
13. 根据权利要求 12 所述的材料,其中所述官能基团附着在所述碳纳米管的表面。
14. 根据权利要求 13 所述的材料,其中所述官能基团位于所述碳纳米管的末端并且是经聚合的。
15. 根据权利要求 12 所述的材料,其中所述至少一种有机官能基团包括直链或支链、饱和或不饱和的基团。
16. 根据权利要求 12 所述的材料,其中所述至少一种有机官能基团包括至少一种选自羧基、胺、聚酰胺、聚两性分子、重氮盐、茋基、硅烷、及其组合的化学基团。
17. 根据权利要求 12 所述的材料,其中所述至少一种无机官能基团包括至少一种硼、钛、铌、钨的氟化合物及其组合。

18. 根据权利要求 12 所述的材料, 其中所述至少一种有机和无机官能基团包括卤素原子或卤化化合物。
19. 根据权利要求 12 所述的材料, 其中所述碳纳米管包括的穿过所述碳纳米管表面和 / 或穿过所述材料的至少一维的官能基团的组成和 / 或密度具有不均一性。
20. 根据权利要求 12 所述的材料, 其中所述碳纳米管包含的穿过所述碳纳米管表面和 / 或穿过所述材料的至少一维的官能基团具有一大体上均一的梯度。
21. 根据权利要求 1 所述的材料, 其中所述碳纳米管具有一卷曲管状或非管状碳环纳米结构。
22. 根据权利要求 21 所述的材料, 其中所述具有卷曲管状或非管状碳环纳米结构的碳纳米管为单壁、多壁、纳米卷曲或其组合。
23. 根据权利要求 22 所述的材料, 其中所述具有卷曲管状或非管状纳米结构的碳纳米管具有一选自纳米角状、圆柱状、纳米螺旋状、树枝状、树状、星形纳米管结构、纳米管 Y- 接合和竹状形态的形态。
24. 根据权利要求 1 所述的材料, 其中所述流体包含至少一种液体或气体。
25. 根据权利要求 24 所述的材料, 其中所述液体包含水。
26. 根据权利要求 24 所述的材料, 其中所述液体是选自石油及其副产品、生物流体、食品、酒精类饮料和药物。
27. 根据权利要求 26 所述的材料, 其中所述石油及其副产品包含航空、汽车、船舶和机车燃料、火箭燃料、工业及机械油和润滑油、以及取暖用油。
28. 根据权利要求 26 所述的材料, 其中所述石油及其副产品包含航空燃料且所述污染物包含细菌。
29. 根据权利要求 26 所述的材料, 其中所述生物流体是从动物、人、植物得到, 或包含在生物技术或医药产品加工中所使用的生长肉汤。
30. 根据权利要求 26 所述的材料, 其中所述生物流体包含血液、奶和这两者的组分。
31. 根据权利要求 26 所述的材料, 其中所述食品是选自动物副产品、果汁、天然糖浆、和烹饪或食品工业中所使用的天然及合成油。
32. 根据权利要求 31 所述的材料, 其中所述动物副产品包括奶和蛋。
33. 根据权利要求 31 所述的材料, 其中所述烹饪或食品工业中所使用的天然及合成油包含植物油。
34. 根据权利要求 33 所述的材料, 其中所述植物油包含橄榄油、花生油和花油。
35. 根据权利要求 26 所述的材料, 其中所述酒精类饮料包含啤酒、葡萄酒或白酒。
36. 根据权利要求 1 所述的材料, 其中所述污染物是选自下列物质的至少一种 : 盐、金属、病原体、微生物有机体、DNA、RNA、天然有机分子、霉菌、真菌、天然及合成毒素、内毒素、蛋白质和酶。
37. 根据权利要求 36 所述的材料, 其中所述天然及合成毒素包含化学的及生物学的战剂。
38. 根据权利要求 24 所述的材料, 其中所述气体包含空气。

## 使用纳米材料纯化流体

[0001] 本专利主张 2003 年 3 月 7 日申请的第 60/452,530 号美国临时专利申请案、2003 年 5 月 6 日申请的第 60/468,109 号美国临时专利申请案和 2003 年 9 月 3 日申请的第 60/499,375 号美国临时专利申请案的国内优先权权利，所述案的全文均以引用的方式并入本文中。

### 技术领域

[0002] 本揭示涉及一种纳米结构材料，其包含选自经浸渍、官能化、掺杂、充电、涂布和辐射纳米管的缺陷型碳纳米管。本揭示也涉及使用所述纳米结构材料纯化诸如液体和气体的流体。本揭示也涉及使用所述纳米结构材料纯化水。

### 背景技术

[0003] 存在许多处理用于消耗、使用、处理和其他需求的流体的程序和方法。在最流行的方法中，巴氏灭菌法用于消毒食品，化学处理法用于消毒水，蒸馏法用于纯化液体，离心法和过滤法用于移除微粒，倾析法用于分离流体的两相，反渗透法用于液体脱盐，电渗析法用于液体脱盐且催化方法用于将不需要的反应物转化成有用的产品。这些方法中的每一种方法均很好地适用于具体应用，因此方法组合通常用于最终产品。

[0004] 纳米技术材料的一个发展前景是，与其传统对应物相比较，纳米技术材料将帮助事情更经济地完成。在液体纯化领域中，任何可降低总成本、简化过程并提高效率的技术将是十分有利的。

[0005] 将通过使用纳米材料纯化技术来改良这些方法中的许多方法。纳米多孔材料将适用于移除微生物、微米尺寸微粒和其他微细材料。用纳米材料制成的反渗透膜可有助于促进水流经膜。将坚固的纳米材料并入上述方法中的任何方法中将降低所有这些组分的重量。但是，有两种方法似乎尤其可能用于纳米材料流体纯化：消毒法和脱盐法。

#### [0006] 消毒法

[0007] 许多不同技术可用于液体消毒。吸附、化学处理、臭氧消毒和 UV 辐射都可很好地移除致病微生物。然而，这些技术中的每一种技术都有其局限性，包括总体功效、起始及操作成本、副产品风险、必需的液体预处理、所使用或所产生的有毒化合物和其他局限性。

[0008] 尽管化学方法在用途上最为广泛，但是其具有许多缺点。所述缺点包括增加微生物对其破坏性效应的适应性（例如隐孢子虫 (*cryptosporidium parvum*)）、与使用氯和储存相关联的安全危害以及环境影响。UV 正在得到普遍使用，但为了使其更有效液体必须澄清，UV 不会破坏任何生物膜的形成，而且安装和操作非常昂贵。

[0009] 在诸如水和废水工厂的工业及市政应用中，三种最广泛使用的液体消毒方法是：臭氧、氯和紫外辐射。美国环境保护局的最近公告已鉴定各方法的优势和不足。

[0010] 臭氧在破坏病毒和细菌方面较氯更有效，其具有较短的有效接触时间（10–30 分钟），当其快速分解时不会留下有害残留物，且就地加以产生，因此无运输风险。另一方面，低剂量的臭氧可能是无效的，其较 UV 或氯更复杂，具有很强的反应性和腐蚀性、毒性，资本

成本较高且动力要求较高。

[0011] 氯较臭氧或 UV 更经济,其残留物可延长消毒作用,其可靠且可有效抵抗一定范围的致病生物,且其提供灵活的给料控制。尽管如此,氯仍具有显著风险,包括以下事实:氯残留物对水生生物是有毒的,氯是腐蚀性的并且是有毒的,有机物质的氯氧化作用会产生有害化合物,且某些寄生生物已显示抗性。此外,氯可与天然有机材料结合以产生对饮用有害的致癌化合物。

[0012] 紫外辐射已使用相当长时间,因为其有效灭活大多数孢子、病毒和孢囊,消除化学药品的处理风险,不会留下有害残留物,操作者容易掌握使用,需要很短的有效接触时间(20-30 秒)且仅需要较少空间。UV 辐射的缺点包括:低剂量时可能无效;有机体有时可逆转并修补 UV 损坏;管可堵塞,需要频繁的预防性维护;混浊可引起 UV 无效,动力要求很高。此外,危险的 UV 灯的处理较昂贵。

[0013] 针对已知消毒方法的不足,已尝试了很多新方法。例如,第 6,514,413 号美国专利揭示使用复合杀菌吸附材料,所述文献以引用的方式并入本文中。然而,已显示所述杀菌吸附材料易于遭到生物堵塞和连续繁殖的细菌完全生长。第 09/907,092 号美国专利申请案揭示便携式氧化剂发生器,其产生用于消毒被污染饮用水的氯或氯-氧溶液。第 6,495,052 号美国专利揭示用于处理水的系统和方法,其将杀菌剂引入水中,然后在饮用前将杀菌剂移除。第 10/029,444 号美国专利申请案揭示一种方法,其中水经受来自激光器的光以作为消毒方式。

[0014] 然而,这些方法再次依靠高电力输入、有毒化学药品或较长的有效接触时间。仍需要具有最小能量要求、利用无毒化学药品并仅需很短接触时间、且可在便携式装置中得以体现的方法。

#### [0015] 脱盐法

[0016] 液体脱盐对饮用水、生物流体、药物、化学药品、石油及其衍生物和许多其他液体非常有用。此外,水脱盐是有益的,因为地球上少于 0.5% 的水可直接适合于人类饮用、农业或工业使用。因此,在全世界范围内,人们发现脱盐法越来越有利于自含盐地下水和海水生产饮用水,因为其使得另外的约 99.5% 的水可饮用。

[0017] 全世界估计有 4,000 家水脱盐工厂,拥有每天超过 3,500 兆加仑(mgd)的组合生产能力。约 55% 的这种生产能力在中东且 17% 在美国,其中多数用于工业用途。目前在美国脱盐水占到家用及工业目的所消耗的水的约 1.4%.

[0018] 大体上有五种基本脱盐方法:热法、反渗透法、电渗析法、离子交换法和冷冻法。热法和冷冻法将淡水从盐水中移除,留下浓盐水。反渗透法和电渗析法使用膜将盐与淡水分离。离子交换法包括将盐水通过树脂,把不需要的溶解离子交换成更需要的离子。目前仅热法和反渗透法具有商业可行性。

[0019] 第 5,217,581 号和第 6,299,735 号美国专利说明热法包括煮沸或蒸发盐水并将蒸气冷凝为淡水,从而留下较浓的盐水溶液,所述文献以引用的方式并入本文中。与其他方法相比较,脱盐法的能量要求相对较高。脱盐法在中东广泛用于处理海水,部分因为其所需能量不会随给水盐度的增加而明显增加。

[0020] 如第 3,462,362 号美国专利所述,反渗透法是一种膜方法,其利用淡水通过半透膜进入盐溶液的趋势,藉此稀释更浓的盐水。淡水好像其上存在压力一样通过膜,这称为渗

透压。通过在半透膜的一边对盐水施加很高压力,可强迫淡水以与渗透流相反的方向通过膜。这种方法被称为反渗透法。尽管反渗透法需要较强能量(以产生高压),但其能量要求一般仍低于蒸馏法,虽然其使用给水不如其他方法有效。此外,膜非常昂贵、精密并易于堵塞。

[0021] 电渗析法脱盐是一种将污染物和盐从液体中移除的膜方法,其通过使用电流推动离子杂质通过离子选择性膜并离开经处理液体。使用两种类型的离子选择性膜——一种允许正离子通过且一种允许电解池中电极之间的负离子通过。使用电力克服离子通过离子选择性膜的阻力。阻力越大,电力需求越大,且因此能量成本将随阻力的增加而增加。当施加电流以驱动离子时,淡液体留在膜间。电渗析法所需电量随料液盐度的增加而增加,且因此其操作成本增加。

[0022] 离子交换树脂用盐离子替换氢和氢氧根离子。许多市区使用离子交换法软化水,且工业上一般使用离子交换树脂作为反渗透法或电渗析法后的最终处理以产生非常纯净的水。离子交换法的主要成本是维护或替换树脂。水中所溶解盐的浓度越高,树脂就越需要经常再生,因此离子交换法很少用于大规模移除盐。

[0023] 冷冻法包括三个阶段:部分冷冻盐水,于其中产生淡水冰晶;将这些冰晶从盐水中分离;然后熔融冰晶(例如第4,199,961号美国专利)。冷冻法较其他方法具有某些优势,因为其仅需要较低能量且其低操作温度使腐蚀和结垢问题最小化。冷冻法的能量要求很高,且一般与反渗透法相当。冷冻技术仍在探索和研发中,且不能得到广泛部署。冷冻技术对于便携式脱盐装置来说不是一种可兼容的技术。

[0024] 已发明了许多电容器以用于脱盐目的。第4,948,514号美国专利揭示用以从液体中分离离子的方法和设备。第5,192,432号美国专利揭示用以从液体中分离离子的类似“流通电容器”方法。但是未发现这些装置的大规模用途,因为其不具有商业可行性。

## 发明内容

[0025] 本揭示涉及基于纳米技术材料的流体纯化方法,从而解决上述问题。本揭示的一方面涉及纳米结构材料,其包含选自经浸渍、官能化、掺杂、充电、涂布和辐射纳米管的缺陷型碳纳米管。“纳米结构”是指具有纳米尺寸(例如十亿分之一米)的结构,诸如在原子或分子水平下。“纳米结构材料”为包含至少一种上述碳纳米管组分的材料。“纳米膜”为由纳米结构材料组成的膜。缺陷型碳纳米管为在至少一个碳环中含有晶格畸变的那些碳纳米管。晶格畸变意谓形成管状薄片结构的碳纳米管原子晶格的任何畸变。非限制性实例包括因为非弹性变形、或存在5和/或7元碳环、或化学相互作用和随后的碳原子键sp<sup>2</sup>杂化的变化所导致的任何原子位移。

[0026] 本揭示的另一方面涉及大体上由碳组成的延长型碳纳米管,其中纳米管因晶体缺陷而产生畸变,类似于上文所述情况。在这个实施例中,纳米管由于缺陷而畸变至以下程度:使得当处理纳米管时,其具有显著更强的化学活性,从而允许所述纳米管与本不可与未畸变和/或未处理的纳米管反应或键合的化学物质反应或键合。

[0027] 在本发明的一方面,碳纳米管以足以大体上破坏、改变、移除或分离与纳米结构材料相接触的流体中的污染物的量存在于纳米结构材料中。处理碳纳米管以达成所述性质。例如,化学处理碳纳米管可导致所得纳米管具有至少一个至少部分开口的末端。从流体流

动观点或从官能化观点来看，具有所述末端的纳米管可提供独特性质，例如使得所述末端的能力可加以特别官能化。

[0028] 在本发明的另一方面，用于浸渍、官能化、掺杂或涂布碳纳米管的材料以足以将流体或其组分主动和 / 或选择性地输送入碳纳米管、自其输出、输送通过其、沿着其输送或环绕其输送的量存在。这种材料可包含选择性地输送入碳纳米管、自其输出、输送通过其、沿着其输送或环绕其输送的相同材料。

[0029] 例如，可首先用砷离子浸渍用于从流体移除砷的纳米结构材料。这些砷离子被称为“靶离子”。“靶离子”一般包含浸渍（官能化、掺杂或涂布）入碳纳米管中并与在待净化或纯化的流体中所发现的污染物离子相同的离子。

[0030] 本文中所使用的“经浸渍”意谓碳纳米管是至少部分地由如上所示的相关材料填充，所述材料可包含有待从被污染流体中移除的污染物的相同离子。通过将靶离子浸渍入碳纳米管中，填装或“激发”纳米管及实际上由纳米管制成的纳米结构以接受和 / 或吸引在被污染流体中所发现的那些相同离子。

[0031] 尽管上述实例涉及浸渍离子，但相同方法适用于通过所述程序（例如官能化、掺杂、涂布及其组合）中的任何程序用所需离子激发或填装碳纳米管。经掺杂碳纳米管是指在纳米结构材料中存在除碳以外的原子。

[0032] 关于浸渍，可制造由经靶离子浸渍的碳纳米管组成的离子特异性分离装置。关于这个装置，制造经浸渍纳米管以致于可通过电磁或声学构件或通过直接电连接或物理连接来诱导电子流或声子流，且经浸渍纳米管具有可通过官能化化学打开以产生离子通道的缺陷部位。

[0033] 在通过用靶污染离子至少部分填充碳纳米管以激发碳纳米管的过程中，将在纳米管的空心区域中产生离子特异性量子阱，归因于碳纳米管的形态所界定的准一维特性。当离子通过纳米管移动或流动时，这将产生“预设计”或离子特异性阱。当离子在纳米管中移动时，在纳米管的准一维量子结构中留下离子特异性阱。

[0034] 当经离子污染的流体与含有靶离子的经处理“预设计”纳米结构材料相接触时，靶离子将能够通过吸附并填充纳米管中的离子特异性阱使其自由能最小化。在纳米管中添加靶离子将引起阻力变化，其将引发电流和 / 或声流响应，从而移动至少一个离子穿过纳米管并离开系统。视纳米结构装置纳米管所填充的离子而定可设计或重新设计材料。

[0035] 当离子浓度变化时，装置将无需消耗动力，因为仅当存在靶离子时才需要动力。内建自限制方法将利用当流体中无靶离子时无需动力移除它们的事实。

[0036] 视有待自被污染流体移除的污染物而定，靶材料或用于浸渍、官能化、掺杂或涂布碳纳米管的材料可包含至少一种选自氧、氢、离子化合物、卤化化合物、糖、醇、肽、氨基酸、RNA、DNA、内毒素、金属有机化合物、氧化物、硼化物、碳化物、氮化物和元素金属及其合金的化合物。

[0037] 氧化物包含此项技术中一般使用的任何熟知氧化物，诸如碳、硫、氮、氯、铁、镁、硅、锌、钛或铝的氧化物。

[0038] 一方面，纳米结构材料包含置于并视情况通过超声处理分散于液体、固体或气体介质中的碳纳米管。可通过机械力或选自机械、化学、电磁、声场和光场或其组合的场将碳纳米管维持在所述介质中。所属领域技术人员应理解声场包含空腔中噪声的特定频率从而

形成使碳纳米管维持在大体上静态位置的驻波。

[0039] 类似地,光场可包含由激光通过全息图产生的光学镊子的单一或主动阵列。

[0040] 其中一般可发现碳纳米管的固体介质包含至少一种选自纤维、基质和粒子的组分,各组分可包含金属、陶瓷和 / 或聚合材料。在固体介质中,碳纳米管相互连接和 / 或与纤维、基质和粒子(诸如直径高达 100 微米的粒子)连接以形成纳米膜。

[0041] 通过数目分布测定粒子尺寸,例如具有特定尺寸的粒子数目。一般用显微技术测量所述方法,诸如用经校准的光学显微镜、经校准的聚苯乙烯珠和经校准的扫描力显微镜或扫描电子显微镜或扫描隧道显微镜和扫描电子显微镜。在 Walter C. McCrone 等人的 The Particle Atlas(颗粒识别技术的百科全书),第 I 卷,Principles and Techniques,第二版(Ann Arbor Science Pub.)中教示测量本文所述尺寸的粒子的方法,其以引用的方式并入本文中。

[0042] 在本发明的不同方面,固体介质的聚合材料包含单组分或多组分聚合物(有利的是其中多组分聚合物具有至少两个不同玻璃转化温度或熔融温度)、尼龙、聚氨基甲酸酯、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、聚碳酸酯、环氧树脂、硅橡胶、天然橡胶、合成橡胶、硫化橡胶、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、Nomex(聚间苯二甲酰间苯二胺)、Kevlar(聚对苯二甲酰对苯二胺)、PEEK(聚醚醚酮)、Mylar(聚对苯二甲酸乙二酯)、维通(viton)(维通含氟弹性体)、聚四氟乙烯、卤化聚合物(诸如聚氯乙烯(PVC))、聚酯(聚对苯二甲酸乙二酯)、聚丙烯和聚氯丁烯。

[0043] 通过将材料加热至具有非弹性变形的温度来测量本文所述多组分聚合物的至少两个不同的玻璃转化温度或熔融温度。

[0044] 在本发明的一方面,固体介质的陶瓷材料包含下列物质中的至少一种:碳化硼、氮化硼、氧化硼、磷酸硼、具有尖晶石或石榴石结构的化合物、氟化镧、氟化钙、碳化硅、碳及其同素异形体、氧化硅、玻璃、石英、氧化铝、氮化铝、氧化锆、碳化锆、硼化锆、亚硝酸锆、硼化铪、氧化钍、氧化钇、氧化镁、氧化磷、堇青石、富铝红柱石、氮化硅、铁素体、蓝宝石、块滑石、碳化钛、氮化钛、硼化钛及其组合。

[0045] 在本发明的另一方面,固体介质的金属材料包括下列元素中的至少一种:铝、铜、钴、金、铂、硅、钛、铑、铟、铁、钯、锗、锡、铅、钨、铌、钼、镍、银、锆、钇,及其合金(包括铁合金,即钢)。

[0046] 其中可发现碳纳米管的液体介质包括水、油、有机和无机溶剂,以及氮和二氧化碳的液体形式。

[0047] 其中可发现碳纳米管的气体介质包括空气或选自氩、氮、氦、氨和二氧化碳的气体。

[0048] 本揭示的一方面涉及具有卷曲管状或非管状碳环纳米结构的碳纳米管的用途。这些碳纳米管一般为单壁、多壁或其组合,且可采用各种形态。例如,本揭示中所使用的碳纳米管可具有选自纳米角状、纳米螺旋状、树枝状、树状、星形纳米管结构、纳米管 Y- 接合和竹状形态的形态。所述形状一般有助于增加碳纳米管对纳米膜之用途。上述形状更特定地定义于 M. S. Dresselhaus, G. . Dresselhaus 和 P. Avouris 编。Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties, and Applications, Topics in Applied Physics, 第 80 卷,2000, Springer-Verlag ;和" A Chemical Route to Carbon Nanoscrolls, Lisa

M. Viculis, Julia J. Mack 和 Richard B. Kaner ; Science 28 February 2003 ; 299 中, 两者均以引用方式并入本文中。

[0049] 如前所述, 碳纳米管可加以官能化以达成所需的化学或生物活性。本文所用的经官能化碳纳米管为包含表面附着有无机和 / 或有机化合物的碳纳米管。

[0050] 有机化合物可包含直链或支链、饱和或不饱和基团。所述有机化合物的非限制性实例包括至少一种选自下列物质的化学基团 : 羧基、胺、聚酰胺、聚两性分子、重氮盐、芘基、硅烷及其组合。

[0051] 无机化合物的非限制性实例包括至少一种硼、钛、铌、钨的氟化合物及其组合。无机化合物以及有机化合物可包含卤素原子或卤化化合物。

[0052] 在本发明的一方面, 经官能化碳纳米管包含上述无机和有机基团中的任一种或任何组合。这些基团一般位于碳纳米管的末端且视情况聚合。

[0053] 例如, 经官能化碳纳米管可包含穿过碳纳米管表面和 / 或穿过纳米结构材料中至少一维的官能基的组成和 / 或密度的不均一性。类似地, 经官能化碳纳米管可包含大体上均一的穿过碳纳米管表面和 / 或穿过纳米结构材料中至少一维的官能基的梯度。

[0054] 根据本揭示的一方面, 诸如用 AC 或 DC 电磁场使碳纳米管充电至足以达成所需性质的水平。所需性质包括促进纳米管的表面涂布或辅助破坏、改变、移除或分离在与碳纳米管接触或接近碳纳米管的流体中所发现的污染物。“移除”应理解为下列机理中的至少一种 : 尺寸排除、吸收和吸附。

[0055] 此外, 可使用下列方法中的任一种进行充电 : 化学、辐射、电容充电或流体邻近碳纳米管流动和 / 或流经其。可在上述官能化程序之前或与其同时进行纳米管的充电。

[0056] 纳米管的充电有助于促进用金属和 / 或聚合材料涂布碳纳米管。可用于涂布碳纳米管的所述金属材料的实例包括金、铂、钛、铑、铱、铟、铜、铁、钯、镓、锗、锡、铅、钨、铌、钼、银、镍、钴、镧系金属及其合金。

[0057] 可用于涂布碳纳米管的所述聚合材料的实例包括多组分聚合物 (有利的是其中多组分聚合物具有至少两个不同的玻璃转化温度或熔融温度)、尼龙、聚氨基甲酸酯、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、聚碳酸酯、环氧树脂、硅橡胶、天然橡胶、合成橡胶、硫化橡胶、聚苯乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、Nomex (聚间苯二甲酰间苯二胺)、Kevlar (聚对苯二甲酰对苯二胺)、PEEK (聚醚醚酮)、Mylar (聚对苯二甲酸乙二酯)、维通 (维通含氟弹性体)、聚四氟乙烯、卤化聚合物 (诸如聚氯乙烯 (PVC))、聚酯 (聚对苯二甲酸乙二酯)、聚丙烯和聚氯丁烯。

[0058] 当使用辐射处理碳纳米管和 / 或熔合碳纳米管纳米结构材料时, 至少一种选自光子、电子、核和离子粒子的粒子以足以破坏至少一个碳 - 碳键和 / 或碳 - 掺杂质键的量碰撞碳纳米管, 从而活化所述纳米结构或进行离子植入。

[0059] 可从流体中清除的污染物包括病原体、微生物有机体、DNA、RNA、天然有机分子、霉菌、真菌、天然及合成毒素 (诸如化学及生物战剂)、重金属 (诸如砷、铅、铀、铊、镉、铬、硒、铜和钴)、内毒素、蛋白质、酶和微米粒子及纳米粒子污染物。

[0060] 本揭示也涉及通过从流体中移除这些污染物中的至少一种来纯化流体 (包括液体和气体) 的方法。在所述方法中, 被污染流体与上述纳米材料接触, 所述纳米材料例如为包含选自经浸渍、官能化、掺杂、充电、涂布和辐射纳米管及其组合的缺陷型碳纳米管的纳

米结构材料。

[0061] 根据本文所述的方法,可使用改变待清除流体的生物或化学活性的组分处理和 / 或活化经活化纳米结构。

[0062] 此外,所述方法允许至少部分地从经处理流体中分离污染物以形成污染物和经处理流体的不同流体流。

[0063] 在一实施例中,待清除流体为液体,诸如水、天然和 / 或合成石油及其副产品、生物流体、食品、酒精类饮料和药物。

[0064] 石油产品的一个主要问题是储存期间石油中细菌的潜伏生长。这对于航空燃料尤其是一个问题。所述细菌的存在可严重污染并最终损坏燃料。因此,在液体纯化领域中需关注的一个主要领域是从天然和 / 或合成石油产品中清除细菌。天然和 / 或合成石油及其副产品包括航空、汽车、船舶和机车燃料、火箭燃料、工业及机械油和润滑油以及民用燃料油和可燃气体。

[0065] 本文所述的生物流体是从动物、人、植物得到,或包含在生物技术或医药产品加工过程中所使用的生长培养基流体。在一实施例中,生物流体包含血液、人奶和两者的组分。

[0066] 在另一实施例中,食品包含诸如蛋和牛奶的动物副产品、果汁、天然糖浆和烹饪或食品工业中所使用的天然及合成油,其包括(但不限于)橄榄油、花生油、花油(向日葵、红花)、植物油等。

[0067] 除食品外,本发明的一个实施例还涉及酒精类饮料的处理。由于酒精类饮料的本质,其发酵会在最终产品中导致污染物。例如,氧是一种葡萄酒制造过程中不需要的污染物。因为在瓶中氧可损坏葡萄酒,因此通常添加亚硫酸盐以吸收或移除这种过量氧。然而,归因于健康考虑,应避免使用亚硫酸盐。本发明的一方面包括使用上述纳米结构材料处理葡萄酒以移除不想要的污染物,诸如氧。因为所述方法将消除或大体上减少对葡萄酒中亚硫酸盐的需求,因此本文所述的纯化方法将有益于葡萄酒工业。

[0068] 本发明的另一方面包括清洁空气以移除上述污染物的方法。

[0069] 本揭示也涉及通过将被污染水与本文所述的经活化纳米结构材料接触以纯化水的方法。已证明诸如盐、细菌和病毒的污染物可从水中移除直到至少  $3\log(99.9\%)$  的水平,诸如至少  $4\log(99.99\%)$  和至少  $5\log(99.999\%)$  以及达到目前可检测到的水平,即达到  $7\log(99.99999\%)$ 。

[0070] 污染物再次包含病原体、微生物有机体、DNA、RNA、天然有机分子、霉菌、真菌、天然及合成毒素、重金属(诸如砷、铅、铀、铊、镉、铬、硒、铜和钍)、内毒素、蛋白质、酶和微米粒子及纳米粒子污染物。对水进行脱盐(即其中污染物包含盐)同样受到关注。

## 附图说明

[0071] 图1为样品1的光学图像:没有碳纳米管纳米结构材料的大肠杆菌(未超声处理;48小时后定影)。

[0072] 图2为样品2的光学图像:没有碳纳米管纳米结构材料的大肠杆菌(超声处理;48小时后定影)。

[0073] 图3为样品3的光学图像:有碳纳米管纳米结构材料的大肠杆菌(超声处理;3小时内定影)。

[0074] 图 4 为样品 4 的光学图像 :有碳纳米管纳米结构材料的大肠杆菌 (超声处理 ;48 小时后定影)。

[0075] 图 5 为样品 2 的 AFM 图像 :没有碳纳米管纳米结构材料的大肠杆菌 (超声处理 ;未定影)。

[0076] 图 6 为样品 #3 的 AFM 图像 :有碳纳米管纳米结构材料的大肠杆菌 (超声处理 ;3 小时内定影)。

[0077] 图 7 为样品 #3 的 AFM 图像 :图 6 的三维变换。

[0078] 图 8 为样品 #3 的 AFM 图像 :有碳纳米管纳米结构材料的大肠杆菌 (超声处理 ;3 小时内定影)。

[0079] 图 9 为样品 #3 的 AFM 图像 :图 8 的三维变换。

[0080] 图 10 为样品 #4 的 AFM 图像 :有碳纳米管纳米结构材料的大肠杆菌 (超声处理 ;未定影)。

[0081] 图 11 为样品 #4 的 AFM 图像 :图 10 的三维变换。

[0082] 图 12 为显示静止 (左图) 和由于流体流动而振动 (右图) 的垂直纳米管的照片。

[0083] 图 13 为附着在 20 微米金属网上层结构上的纳米结构材料边缘的显微照片。

[0084] 图 14 为显示在支撑上层结构 (乙酸纤维素) 的孔中于支撑结构纤维周围自身包裹的纳米管的显微照片。

[0085] 图 15 为碳纳米管纳米结构材料的撕裂边缘的显微照片。

[0086] 图 16 为拉伸并熔合在支撑线上、覆盖 25×25 微米开口的碳纳米管纳米结构材料的熔合单层的显微照片。

[0087] 图 17 为自编织型碳纳米管纳米结构材料的照片。

[0088] 图 18 为在交叉点熔合形成纳米结构材料的独立式碳纳米管的显微照片。

[0089] 图 19 为独立式自编织型纳米结构材料的显微照片。

[0090] 图 20 为纳米结构材料中碳纳米管周围的流体流动动力学的模拟。

[0091] 图 21 为显示细菌移除测试结果的图像。

## 具体实施方式

### 流体消毒

[0093] 如本文所述,认为结合诸如碳纳米管、金属氧化物纳米线和金属纳米线的纳米结构的流体消毒是由于 (至少部分由于) 形成独特的纳米范围杀菌区,所述杀菌区使用聚集力杀死微生物和其他病原体。

[0094] 例如,认为在流体消毒过程中,微生物与本文所述的纳米结构材料接触,导致聚集力施加于微生物,砸开细胞膜并引起内部细胞损坏,从而破坏微生物或破坏其再生能力。这样,可自液体中消毒微生物。常见的微生物是 1-5 微米长,且是诸如碳纳米管的纳米结构的至少 100 倍大。这些有机体的已知实例包括大肠杆菌、隐孢子虫、蓝氏贾第鞭毛虫 (*Giardia lamblia*)、溶组织内阿米巴虫 (*Entamoeba histolytica*) 和许多其他有机体。

[0095] 由于较大的尺寸差别,可施加比基于显微技术的力集中许多倍 (例如几个数量级) 的纳米规模上的力。以与聚集光为激光提供强度相同的方式,聚集力为纳米规模的微生物破坏提供强度。因此在纳米规模上可使用在其他规模上太小以至于无效或能源消耗量

大的机械力和电力有效并高效地破坏微生物。

[0096] 认为能在这种纳米方案中破坏微生物的机理可独立起作用或与另一机理协同作用。所述机理的非限制性实例包括：

[0097] • 通过聚集力机械破坏细胞壁,很像针破坏气球；

[0098] • 对 DNA、RNA、蛋白质、细胞器等造成内部细胞损坏的振动波；

[0099] • 对细胞壁和输送通道造成损坏的振动波；

[0100] • 范德华力 (Van der Waals force)；

[0101] • 电磁力；

[0102] • 通过纳米结构附近的氢键断裂来损坏细胞壁和 DNA；和

[0103] • 由液体中的冲击波引起的损坏细胞结构的空泡气蚀。

[0104] 由于典型微生物细胞中的渗透压高于周围流体（假设为非生理学条件）的渗透压，细胞内容物会从高压向低压流动，所以甚至细胞壁的轻微损坏也会引起全部破裂。

[0105] 在评估用以处理饮用水的膜的处理能力中通常用作替代物的 MS2 为单股 RNA 病毒，其直径为  $0.025 \mu\text{m}$  且具有二十面体形状。其尺寸和形状与其他与水相关的病毒相似，诸如脊髓灰质炎病毒和肝炎病毒。

#### [0106] 液体脱盐

[0107] 根据本揭示的液体脱盐方法也是基于诸如碳纳米管、金属氧化物纳米线和金属纳米线的纳米材料。一种被认为可用纳米材料进行液体脱盐的机理是在两种纳米材料膜之间产生离子分离梯度。当一种纳米材料膜带正电荷且另一种膜带负电荷时，这些两个板之间的电荷差别会产生离子分离梯度，使得阳离子迁移至区域的一边且阴离子迁移至另一边。纳米材料膜上的极大表面积用于产生很高的电容，从而能够产生非常有效的离子梯度。

[0108] 脱盐单元可结合两个或两个以上的平行的经支撑导电纳米材料膜层，这些平行层互相电绝缘。这种层状纳米结构材料可组装在 Y 接合通道的交接点处。可以静态模式或主动模式对两层或两层以上进行充电，其中各板上的电荷依次为正至中性至负至中性（一正一负）以在它们之间产生盐阱或在结构中电产生移动的电容器，导致盐在与水流不同的方向上迁移。浓盐水将从 Y 接合的一个支管流出且淡水从另一个支管流出。

[0109] 可使用诸如剩余法、适应函数和最优化算法的复变函数分析为流体动力学流动优化装置的几何结构、电容和形态。装置的基本单元将在广泛的接合几何结构上变化，其中尽管较小数量的液体通过出口通道取出，但大部分液体将继续沿主要通道流动。

[0110] 许多所述基本单元可并联和 / 或串联使用以减少盐浓度并增加总体经处理液体。为进一步浓缩盐 - 液体溢流，设想使用热泵冷却接近过度饱和的盐液体并加热引入的原料液体。可积极地监视所述系统以在冷却前应用适当浓度。当冷却溶液时将发生盐结晶，因为饱和溶液在低温下将更快地转化为过饱和状态。在盐水中，这将具有加快盐水中盐结晶的效果。

[0111] 脱盐过程的最终产物将为接近无盐的液体，诸如移除包括（但不限于）经结晶盐或经浓缩盐水混合物的污染物以达到至少  $\log 4 (99.99\%)$  并可达到（包括） $\log 7 (99.9999)$  的水平，中间水平为  $\log 5$  和  $\log 6$  纯度。在一实施例中，冷却盐水收集槽将加速结晶并允许任何残留液体再一次进入所述过程。

[0112] 根据本揭示的一个方面，易受生物材料和其他杂质或污染物影响的表面可涂布以

一层纳米材料以预防微生物生长。所述纳米材料的非限制性实例包括经官能化的纳米管纳米结构材料，其是经诸如银或氧化铝的具有抗菌性质的元素或化合物官能化。

[0113] 本发明进一步涉及制造本文所述纳米结构材料的方法。所述方法包括有机溶剂蒸发法、金属氧化物纳米线法、几何编织法、真空过滤法和纳米结构聚合法。这些方法中的每一种均可产生纳米材料埋入其中或由纳米材料组成的纳米结构。这些膜中的每一种均可实现本文所揭示的流体纯化处理技术。

[0114] 在一实施例中，根据本揭示制成的膜具有高渗透性从而允许高流体流动速率。一般通过纳米材料膜的厚度和纤维密度控制其渗透性。因此，对于流体流动，低纤维密度的超薄、超强纳米材料膜比厚纳米材料膜更加透明。因此，本发明的一实施例涉及主要由高强度碳纳米管组成的熔合纳米材料膜。

[0115] 为增强其结构支撑并与其他实体结合，整个纳米材料膜可用金属、塑料或陶瓷涂布。通过化学、电、热或机械方式可从纳米材料膜中移除缺陷从而增强其结构完整性。

[0116] 可用静态或动态电磁场刺激整个纳米材料膜，使得当细微调节时可引起某些分子的特异性吸收或排除。高频电刺激可产生超声自洁净效果。通过利用纳米管纳米结构材料的强度、杨氏模量 (Young's modulus)、传导率和压电效应，纳米结构材料可作为整体来刺激材料振动并从表面排出污染物以减少污垢。

[0117] 起始碳纳米管一般含有在纳米管产生后存留的铁粒子或其他催化粒子。在某些实施例中，需要用诸如酸和 / 或过氧化物或其组合的强氧化剂在纳米结构材料形成前清洗碳纳米管。在用强氧化剂清洗后，一般在碳纳米管中所发现的铁被氧化成 Fe<sup>++</sup> 和 Fe<sup>+++</sup>。此外，酸清洗有益于移除干扰纳米管表面化学的无定形碳。

[0118] 认为钝化或带正电荷的铁对移除已知带净负电荷的微生物有重要作用。根据这个理论，微生物被吸引至经官能化的带正电荷的纳米管上。部分填充并掺杂铁的现在所充电的碳纳米管的所得电场将破坏生物病原体。在酸清洗中留下并捕获于纳米管内部的任何带正电荷的氢离子也对电场有贡献。

[0119] 认为这个酸清洗程序也有助于这些经官能化碳纳米管和所得碳纳米结构材料的高度亲水性。一般使用下列方法中的一种将经清洗的碳纳米管制造成纳米结构材料。应注意的是下列方法中的任一种以及实例中所述的方法可用于产生本文所述的纳米结构材料，无论是单层还是多层纳米结构材料。

#### [0120] 有机溶剂蒸发法

[0121] 在有机溶剂蒸发法中，可通过将纳米材料与黏合剂键合来制造纳米结构材料，诸如消毒膜。黏合剂的实例为诸如胶水的化学黏合剂、诸如金的金属黏合剂和诸如氧化铝的陶瓷黏合剂。纳米材料的实例为碳纳米管、硅和其他金属纳米线以及金属氧化物纳米线。

[0122] 根据这种方法，碳纳米管可与诸如二甲苯的溶剂混合。在一实施例中，然后将这种分散液置于超声浴中持续 5-10 分钟以解聚碳纳米管。然后将所得分散液倒在纤维纸上使有机溶剂蒸发，视情况适度加热。蒸发后，将碳纳米管沉积在纤维纸上。此外，可将其他聚合材料添加至有机溶剂中以增强所得结构的机械稳定性；这种黏合材料的浓度可为所用溶剂量的 0.001-10%。

#### [0123] 金属氧化物纳米线法

[0124] 在本揭示的另一方面中，消毒膜係用金属氧化物纳米线制成。在这种类型的方法

中,将金属网在氧化环境下加热至 230–1000 °C 范围内的温度以在金属网的金属线上产生金属氧化物纳米线。金属网可包含选自铜、铝和硅的金属。金属氧化物纳米线的直径可在 1–100 纳米范围内,例如 1–50 纳米,包括 10–30 纳米。有利地是,磨损金属网表面以提供表面纹理用以接受并保持纳米管部分沉积从而产生较佳的基质附着。

[0125] 根据这种方法制成的膜可单独用于消毒液体,将其处理以加强其总体结构或用碳纳米管或其他纳米结构涂布以促进其活性。在涂布碳纳米管的过程中,使较好分散的单壁或多壁碳纳米管溶液通过金属网,碳纳米管黏附在金属氧化物表面上。这个所得网可经过或不经过热处理、机械处理(例如用液压)、化学处理或快速激光加热以增强结构完整性。也可用或不用金属、陶瓷、塑料或聚合物涂布以增强其结构完整性。所得网也可用这种纳米管溶液处理数次,直到达到适当的设计标准。可对碳纳米管和 / 或这种膜的支撑物进行改变从而将所述材料官能化,使得它们可与生物分子发生化学反应以将其破坏、改变、移除或分离。

[0126] 在这种方法中,可将诸如铜网的金属网置于氧化环境下的化学气相沉积室中。将反应区加热至 230–1000 °C 范围内的温度以导致产生金属氧化物纳米线,同时所述室在大气下历时 30 分钟至 2 小时范围内的时期。在某些实施例中,可然后将碳纳米管在液体中的分散液通过所形成的结构。在这种处理后,可将整个结构在 1000 °C 真空下热退火以加强整个结构。视情况可在硝酸和硫酸的溶液中处理碳纳米管以在碳纳米管上产生羧基官能基。

#### [0127] 沉积法

[0128] 在这种方法中,可通过将碳纳米管分散液真空沉积使得碳纳米管层留在至少一个基质上来制成消毒膜。在沉积过程中可使用超声处理来辅助碳纳米管的分散和 / 或解聚。

[0129] 沉积方法的一设想过程包含将碳纳米管放置在适合的有机溶剂或液体中,并在沉积过程中超声处理以分散碳纳米管。溶液可放置在配备有超声处理的真空过滤装置中以进一步确保碳纳米管解聚。溶液中的纳米材料可沉积在基质上,所述基质的孔隙率小到足以捕获碳纳米管而又比从被污染流体移除的微生物大。通过在移除过程中使用支撑金属网维持平直度可移除所得 NanoMesh<sup>TM</sup>。也可通过将用于捕获碳纳米管的多孔基质溶于酸或碱中来移除其,或氧化其以留下独立式碳纳米管膜。

[0130] 根据本揭示的一方面,可通过在沉积过程中使用电磁场排列纳米结构来修改真空过滤方法。如同前述方法中一样,将纳米结构放置在适合的溶剂(有机溶剂或液体)中,超声处理以分散溶剂中的纳米结构,然后将其放置在配备有超声探头的真空过滤装置中以防止纳米结构在沉积过程中团聚。与前述方法不同,当混合物真空沉积至多孔基质(例如孔隙尺寸达到厘米尺寸)上时,在其沉积过程中施加电磁场以排列纳米结构。这个电磁场也可在三维空间中任意调节且导致编织或部分编织 - 部分非编织结构。然后在支撑金属网的辅助下移除所得膜,并将整个膜浸在酸中以移除作为可牺牲支撑物的起始基质。

[0131] 可修改真空过滤方法以允许产生多层纳米结构。可在基质上于有机溶剂中形成纳米结构的悬浮液。例如,在极低的真空压力下移除溶剂,从而在诸如 20 微米钢丝网的钢丝网上留下纳米管薄层。然后可将这个层硬化并干燥。这种方法可重复多次以产生多层 NanoMesh<sup>TM</sup>。

#### [0132] 空气沉降制造法

[0133] 在这种方法中,可将纳米结构均匀分散在气体或液体溶液中。例如,在封闭腔室

中,释放一些纳米结构以作为扇叶搅动气体从而导致碳纳米管分散在腔室中。也可以足以引起分散的频率机械调节这种气体。当将碳纳米管添加至腔室中时,通过使纳米管通过大表面积电极而使其带电至足以克服范德华引力的电压。这将阻止团聚。充满纳米管的气体现在可用于气相沉积。通过施加不同电压,气体通过接地网电极。纳米管将黏附在这个接地网电极上。此时碳纳米管结构材料处于最易碎阶段。现在可将纳米结构材料曝露在致电离辐射下,以便通过化学气相沉积 (CVD)、等离子体增强型化学气相沉积 (PECVD) 或物理气相沉积 (PVD) 处理技术或通过化学熔合技术使所述结构熔合在一起和 / 或涂布表面。然后将表面移除并历经足以覆盖纳米结构并使其连接在一起的溅射过程。然后通过反转表面电荷引起膜脱落从而将所得膜从表面移除。

[0134] 纳米结构聚合法

[0135] 在聚合法中,通过聚合物键合将纳米结构与另一纳米结构结合来产生纳米材料膜。

[0136] 这种方法的一设想过程包括首先将一些纳米结构(诸如碳纳米管)在酸溶液中超声处理。当使用碳纳米管时,酸将切断纳米管长度,曝露出其末端并允许羧基离子(COOH)接枝至其上。然后用浓酸处理所得羧基官能化产物,以产生对诸如缩合作用的交联反应具有较强反应性的羧基(COOH)。然后这种经COOH官能化的纳米结构在羧基上反应使两个纳米结构交联在一起。然后使混合物发生反应直到全部交联网状物形成熔合纳米材料膜。

[0137] 测量水中细菌的方法

[0138] 使用诸如大肠杆菌和MS-2噬菌体的细菌,对使用上文一般描述的方法所制成的样品进行多次测试。MS-2是一种雄性特异性单股RNA病毒,其直径为0.025 μm且呈二十面体形状。其尺寸和形状与其他与水相关的病毒(诸如脊髓灰质炎病毒和肝炎病毒)相似且其为非人类病原体。

[0139] 在下列实例中用于从水中测试性移除大肠杆菌和MS-2噬菌体以及细菌的方案符合并一般遵守下列文献:(i) Standard Operating Procedure for MS-2Bacteriophage Propagation/Enumeration. Margolin, Aaron, 2001University of New Hampshire, Durham, NH 和(ii) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 第20版, Standard Methods, 1998. APHA, AWWA, WEF, Washington, D. C.。这些标准一般包括下列程序:

[0140] 1) 将纳米结构材料放置于设计用于容纳待激发的纳米结构材料的测试箱中。夹紧所述箱以防止激发溶液渗漏。

[0141] 2) 使用橡皮塞将无菌排出管与无菌Erilenmeyer烧瓶连接。

[0142] 3) 打开流入口并通过开口引入激发材料。

[0143] 4) 引入激发材料后,关闭流入口,用市售泵抽吸稠液流使其流经与测试箱连接的排出软管。

[0144] 5) 连续抽吸直到所有激发材料进入无菌Erilenmeyer烧瓶中,此时关闭泵。

[0145] 6) 在15ml圆锥离心管中,将0.1ml激发材料置于9.9ml水或磷酸盐缓冲盐水溶液(市售)中。

[0146] 7) 将15ml圆锥离心管置于市售涡流混合器中并混合约15秒。

[0147] 8) 从离心管中移除约0.1ml混合物,将其添加至含有9.9ml水或磷酸盐缓冲盐水

溶液（市售）的第二个离心管中，并重复上述涡流混合。

[0148] 9) 从离心管中移除 0.1ml 混合物，并将其放置在胰酶大豆琼脂 (TSA) 板上 (Remel, 目录号 01917), 其中可用无菌涂胶机将所述混合物涂覆在琼脂表面上。表面干燥 15 秒，然后在 36°C 下将其放置在市售培养箱中培养 18-24 小时。

[0149] 10) 培养后，从培养箱中将板移除并将这些板放置在背光板计数器上。对那些看上去每板具有 25-300cfu/ 板 (1 : 10,000 稀释) 的板进行计数。以相同方式对对照组和测试板进行计数。

[0150] 11) 记录所计数的病毒或细菌数目和对病毒或细菌计数时的稀释系数，用板数乘以他们对应的稀释系数并除以每板所用稀释液的量所得的平均值。借此计算出起始样品中病毒或细菌的量，如下所示。

[0151] 以下更详细描述在用 MS-2 进行测试中所使用的程序。

[0152] 首先通过将 MgCl<sub>2</sub> (或 CaCl<sub>2</sub>) 添加至所需量的 DI 水中来制备 1% MgCl<sub>2</sub> (或 CaCl<sub>2</sub>) 溶液。典型实例为 1.0g MgCl<sub>2</sub>/99ml DI 水。将这个溶液高压消毒并冷却。

[0153] 然后通过将磷酸盐缓冲盐水粉状浓缩物添加至所需量的 DI 水中来制备磷酸盐缓冲盐水溶液制剂 (1×PBS)。典型实例为 4.98g PBS/500ml DI 水。也将这个溶液高压消毒并冷却。

[0154] 然后通过将硫酸链霉素添加至所需量的 DI 水中来制造链霉素 / 氨苄青霉素抗菌素溶液制剂 (Strep/Amp)。典型实例为 0.15g Strep/100ml DI 水。然后将氨苄青霉素钠盐添加至溶液中。典型实例为 0.15g Amp/100ml DI 水。通过 0.22 μm 针筒过滤器将这个溶液滤入无菌容器中。

[0155] 通过首先制造所需体积的胰酶大豆肉汤来制造大肠杆菌储备培养物制剂。将先前制造的链霉素 / 氨苄青霉素抗菌素溶液与 T-soy 以 1 : 100 的比例混合 (1.0ml Strep/Amp/100ml T-soy)。

[0156] 然后以 1 : 200 的比例添加 1% MgCl<sub>2</sub> 溶液 (0.5ml MgCl<sub>2</sub>/100ml T-soy)，然后以 1 : 10 的比例添加大肠杆菌 (10ml 大肠杆菌 /100ml T-soy)。本文所用的大肠杆菌菌株是 HS(pF amp)R 菌株 (具有插入的 strep/amp 抗性质粒的大肠杆菌)。也可使用市售 (American Type Culture Collection(ATCC)) 大肠杆菌菌株 C3000。

[0157] 然后将 T-soy 肉汤 / 大肠杆菌培养物置于 37°C 的振动水浴 (或 37° 培养器中的回转式振动器) 中剧烈振动 2.5-3.0 小时 (或大肠杆菌在其生长周期中达到对数生长中期的时间)。这一振动步骤将氧提供给全部培养物从而使其不会成为厌氧性并抑制生长。然后将培养物从培养器中取出并在 10°C 下储存。

[0158] MS2 噬菌体繁殖按下列步骤进行：首先将 MS2 液体培养物 (约 1×10<sup>10</sup>-1×10<sup>11</sup>MS2/500ml T-soy 肉汤) 添加至 T-soy 肉汤中，然后在 37°C 下培养 12-18 小时。所用 MS2 菌株为市售样本 (ATCC(American Type CultureCollection)，目录号 15597-B1)。

[0159] 将培养物转移至适合尺寸的离心管中并在下列条件下离心 :10,000rmp, 4°C, 离心 10 分钟。离心后，倾析出上层清液，小心不要扰乱颗粒。MS2 储备液一般在 10°C 下储存。

[0160] 一般以下列方式进行 MS2 计数。通过在 1000ml DI 水中混合下列物质并使其沸腾来制备 1× 覆层。

- [0161] a. 15 克 T-soy 肉汤
- [0162] b. 7.5 克细菌琼脂粉
- [0163] c. 5 克酵母抽提物
- [0164] d. 2.5 克 NaCl
- [0165] e. 0.075 克 CaCl<sub>2</sub>

[0166] 然后将 4 至 5ml 覆层分配至测试管中并在 121℃下高压消毒 15 分钟,之后从高压消毒蒸锅中移除测试管并将其置于 57℃水浴中立即使用或储存在室温下备用。如果放置储存,则覆层将变硬,需要重新高压消毒。覆层仅可重新高压消毒数次直到颜色变得非常暗,几乎为黑色。

[0167] 所属领域技术人员知道如何在 PBS 中十倍连续稀释样品以达成所需稀释点。在从水浴中移除含有覆层的前述测试管后不久,可将约 0.1ml 所需样品稀释液和 0.2ml 前述大肠杆菌宿主馈入覆层中。基于经混合培养样品可添加约 30 μL 链霉素 / 氨苄青霉素抗菌素溶液。十分重要的是应注意到注入 0.1ml 稀释样品表示额外稀释十倍。因此,当 0.1ml 的 10<sup>-1</sup> 稀释液置于覆层中时,在 T-soy 板上所得的稀释液为 10<sup>-2</sup>。为涂布 10<sup>-1</sup> 稀释液,将 0.1ml 起始未稀释样品注入覆层中。为涂布 10<sup>-2</sup> 稀释液,将 1.0ml 起始未稀释样品注入使用相同体积大肠杆菌宿主 (0.2ml) 的覆层中。

[0168] 在不振动的条件下将稀释样品和 MS2 在整个覆层中混合。将覆层及其内容物添加至 T-soy 板上,所述板以圆周运动旋转使得覆层均匀分布在琼脂表面上。数分钟后,覆层变硬,此时将其在 37℃下培养 12–18 小时。

[0169] 当培养完成时,MS2 噬菌区将在大肠杆菌菌苔中作为圆形清洁区出现。

[0170] 在这个分析中一般使用负对照组和正对照组。负对照组包括仅将大肠杆菌添加至覆层 (无样品) 中以测定大肠杆菌是否适当生长且是否存在任何噬菌体或细菌污染。可通过将较少体积的大肠杆菌宿主 (无 MS2 或覆层) 放置在 T-soy 板上并检测所得菌落形态来进行也可用于测定这些因素的额外对照。

[0171] 正对照组包括仅将大肠杆菌添加至覆层 (无样品) 而后涂布。一旦覆层平均分布在板表面上,就将少量体积的 MS2 储备液放置在遍布于覆层表面的各斑点上。培养后,这些斑点中噬菌区的存在表明 MS2 噬菌体可有效感染大肠杆菌宿主。

[0172] 在起始未稀释样品中测定 PFU/ml (噬菌区形成单位 / 毫升) :

[0173]

$$\text{PFU/ml} = \frac{\text{在板上观察到的噬菌区数}}{\text{板的稀释系数}}$$

[0174] 例如,如果在稀释系数为 10<sup>-8</sup> 的板上观察到 35 个噬菌区,则起始样品中的 PFU 为:

[0175]

$$\frac{35 \text{ 个噬菌区}}{10^{-8}} = 3.5 \times 10^9 \text{ PFU/ml}$$

[0176] 使用上述方法且如下列样品所例示,在细菌与碳纳米管纳米结构材料之间存在强黏附力。在超声作用下,细菌黏附在碳纳米管纳米结构材料表面。认为当大肠杆菌悬浮液通过碳纳米管纳米结构材料的纳米网时,发生相同黏附。

[0177] 此外,认为在与碳纳米管纳米结构材料相互作用后,细菌细胞的完整性遭到破坏。

例如,使用本文所述纳米结构材料的细菌测试表明壳 / 细胞壁遭到完全破坏的破坏机理。这种破坏显然会发生,因为完整细胞内部之间的渗透压与细胞外部的渗透压的差异所引起的细胞壁完整性的缺口会导致细胞壁的毁灭性失效。因此,当细胞壁 / 壳的完整性遭到损坏时,那些渗透压差异将导致细菌解体。

[0178] 例如,实例 3 表明滤液中所发现的无细菌 DNA 和蛋白质的存在证明了大肠杆菌的破坏。如实例 3 中所见,用水流驱散受损细胞。因此,本发明的碳纳米管纳米结构材料不仅能完全破坏细菌,而且因生物负荷的建立而不致污染,这将提供比目前使用的材料更长的寿命。

[0179] 下列非限制性实例将进一步阐明本发明,且并不用以完全例示本发明的实例。

[0180] 实例 1 : 制造经活化的缺陷型纳米结构材料

[0181] 经活化的纳米结构材料是由市售经纯化碳纳米管制成。将这些纳米管置于 50ml 圆锥离心管中,向其中添加 45ml 体积的浓硝酸。强烈振动离心管 2-3 分钟将酸与纳米管混合,然后在 2,500rpm 下离心 5 分钟以粒化纳米管。

[0182] 倾析出黄色上层清液并用硝酸重复清洗。然后用水清洗碳纳米管 2-3 次以将酸浓度降至酸不会与下列步骤中所使用的异丙醇反应的水平。

[0183] 然后将 100mg 用硝酸 / 水冲洗过的碳纳米管添加至 400ml 市售纯异丙醇中,并在 Branson 900B 超声发生器中以 80% 的功率超声处理直到充分分散碳纳米管(约 10 分钟)。添加 2 升异丙醇进一步稀释混合物,使得所得混合物的总体积为 2.4 升。将这个经稀释混合物额外超声处理 10 分钟。

[0184] 然后在市售掺合器中以全部功率将 800mg 市售的 200nm 直径氧化硅纳米纤维在 500ml 市售纯异丙醇中均质化 10 分钟。然后额外添加 1 升市售纯异丙醇以稀释均质化的混合物。

[0185] 混合先前制备的碳纳米管与氧化硅纳米纤维的混合物,然后添加足量 (Q. S.) 异丙醇以得到 4 升。然后将这 4 升溶液用“Branson 900B 超声发生器”以 80% 的功率超声处理 15 分钟,引起碳纳米管纳米材料均匀分散。

[0186] 然后将全部 4 升溶液沉积至市售 5 微米聚丙烯非编织熔合织物的 16 平方英尺面积上。在 1/2 英寸 Hg 真空压力下,将约一半溶液通过聚丙烯织物。然后在 5 英寸 Hg 压力下,将剩余 2 升溶液通过织物,直到剩余溶液通过聚丙烯织物而碳纳米管氧化硅悬浮液沉积在织物上。

[0187] 将所得纳米结构材料(称为 NanoMesh™)从织物上移除,并允许在室温下空气干燥 2 小时以形成经活化的碳纳米管纳米材料结构。

[0188] 实例 2 : 使用大肠杆菌的纳米结构材料的纯化测试

[0189] 这个实例描述经购自美国菌种保藏中心 (ATCC) 的大肠杆菌储备培养物污染的水的纯化测试。

[0190] 通过用首先复水的大肠杆菌储备培养物 ATCC#25922 的激发液(每 ml 中  $4 \times 10^7 \pm 2 \times 10^7$  菌落形成单位 (cfu/ml)) 激发根据实例 1 制造的碳纳米管纳米结构材料来进行细菌分析。使用无菌生物循环系统(市售)移除一个循环的复水储备液,将其以条纹形式涂在市售血液琼脂板上并在 36°C 下培养 12-18 小时。然后将培养物从培养箱中移除并检测其纯度。

[0191] 使用无菌生物循环系统（市售）移除一个循环的经培养培养物，并将其置于 10ml 无菌市售胰酶大豆肉汤 (Remel, 目录号 07228) 中。然后大肠杆菌在所得胰酪胨 - 大豆肉汤中生长整夜以形成  $1 \times 10^9$  cfu/ml 的储备培养物。将 1ml 储备培养物添加至 100ml 用于激发测试的水中。然后将所得经激发水通过根据实例 1 制造的碳纳米管纳米结构材料。

[0192] 根据上文引用的“Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water”进行测试。遵循上述方案的测试结果证实，当激发材料通过根据实例 1 制造的碳纳米管纳米结构材料时，可始终如一地移除大于  $6\log (> 99.9995\%)$  至大于  $7\log (> 99.99995\%)$  的大肠杆菌。

[0193] 测试结果证实移除率，其超过用于从水中移除细菌的 EPA 饮用水标准。EPA 标准规定移除  $6\log (> 99.9995\%)$  的大肠杆菌以达成饮用水。通过用更高浓度的如上所述制成的大肠杆菌激发材料激发碳纳米管纳米结构材料，在所述测试中已达成具有更高 log 的大肠杆菌移除率的改良纯化。使用更高浓度的所述测试证实大于  $7\log$  的移除率。使用这个实例中所述测试程序对根据实例 1 制造的碳纳米管纳米结构材料进行的独立测试证实这种材料完全阻挡大肠杆菌。

#### [0194] 实例 3：无菌的激发后滤液的化学分析

[0195] 这个实例描述在根据实例 1 制造的碳纳米管纳米结构材料上，如实例 2 所述进行自大肠杆菌激发测试所得滤液的化学分析。这个实例提供经由破坏通过本发明碳纳米管纳米结构材料的大肠杆菌来进行纯化的证明。激发滤液中 DNA 和蛋白质的存在证实通过破坏污染物（大肠杆菌）进行纯化的证据。

[0196] 根据实例 2 进行激发测试，其例外为激发材料的组成为  $1 \times 10^8$  cfu/ml 大肠杆菌。在 1/2 英寸 Hg 真空压力下使全部 100ml (全部 =  $1 \times 10^{10}$  cfu) 这种激发溶液通过碳纳米管纳米结构材料。使大肠杆菌激发滤液通过市售 0.45 微米微孔滤器来得到对照滤液。然后用市售分光光谱仪分析所得对照和激发滤液以确定蛋白质和 DNA 的存在。未浓缩测试激发滤液。然而，使用市售分光光谱仪的滤液分析显示 40  $\mu$  g/ml 的 DNA 和 0.5mg/ml 的蛋白质。未浓缩激发滤液中这些水平下的蛋白质和 DNA 浓度比对照测试材料高出 6 倍。这些浓度证实碳纳米管纳米结构材料在激发中破坏大肠杆菌。

#### [0197] 实例 4：对受到 MS-2 噬菌体病毒污染的水的纯化测试

[0198] 这个实例描述使用上述程序和“Standard Operating Procedure for MS-2 Bacteriophage Propagation/Enumeration, Margolin, Aaron, 2001, An EPA Reference Protocol.” 中所述的程序对受到 MS-2 噬菌体病毒污染的水进行的纯化测试。MS-2 噬菌体病毒通常用于评估设计用于处理饮用水的膜的处理能力 (NSF 1998)。使用上述方案用 100ml 激发溶液实施这个实例的压力激发。根据上文列举的步骤制备 MS-2 激发材料。

[0199] 在这个测试中，激发由根据实例 1 制造的碳纳米管纳米结构材料构成的八十 (80) 个膜。所用的激发材料是被 MS-2 噬菌体病毒污染至浓度  $4 \times 10^6 \pm 2 \times 10^6$  pfu/ml 的水。

[0200] 在所测试的 80 个单位中，50 个单位达成  $5\log (99.999\%)$  或大于  $5\log (> 99.9995\%)$  的 MS-2 移除率。剩余 30 个单位显示  $4\log (99.99\%)$  或大于  $4\log (> 99.995\%)$  的 MS-2 移除率。尽管 EPA 标准推荐  $4\log$  的 MS-2 噬菌体移除率以获得饮用水，但认为用更高 log 的 MS-2 激发可达成更佳的灵敏度（更高 log 移除率）。通过用更高浓度的如上所述制成的 MS-2 噬菌体激发材料激发根据实例 1 制成的碳纳米管纳米结构材料，在所述测试中

已达成具有更高 1og 的 MS-2 噬菌体移除率的改良纯化。对根据实例 1 制造的碳纳米管纳米结构材料的独立测试证实这种材料完全阻挡 MS-2 噬菌体。

[0201] 实例 5 :经砷(As)污染的水的纯化测试

[0202] 这个实例描述经砷污染的水的纯化测试。在这个测试中,将 100ml 水中含十亿分之 150 份砷的储备溶液通过根据实例 1 制造的碳纳米管纳米结构材料。根据 EPA 方法 #SM 183113B 分析经处理水的样品。激发滤液分析证实在将激发经处理水通过本发明的碳纳米管纳米结构材料一次后,砷水平降低 86% ±5%。

[0203] 实例 6 :移除飞机燃料中的污染物

[0204] 由位于 Wright Patterson 空军基地的美国空军研究 (Air Force Research) 设施的 33,000 加仑储油罐获得被污染喷气燃料 (JP8) 样品。收集后将样品在胰酪胨 - 大豆琼脂上培养且发现其含有三种细菌:两种杆菌类和一种球菌类。将样品在两个各 2 升的容器中分离。两容器皆提供两个特殊层,喷气燃料在顶部且水在底部。容器 A 含有位于水与燃料之间的界面上的重度污染生长层。容器 B 仅显示轻度污染。从容器 B 中燃料和水的界面上获得激发测试细菌。

[0205] 在强烈振动激发测试燃料 / 水 / 细菌 1 分钟使其均质化后,使用 3 英寸 Hg 真空压力使 200ml 燃料 / 水 / 细菌激发混合物通过根据实例 1 制造的碳纳米管纳米结构材料一次。

[0206] 允许将燃料 / 水 / 细菌激发滤液样品分离成其燃料 - 水组分,且由各组分获得四个测试样品。将各测试样品涂布在琼脂上。然后在 37°C 下培养样品以分析细菌生长,且在室温下培养样品用以分析霉菌生长。样品培养 24 和 48 小时后在激发滤液测试板上未观察到细菌或霉菌培养物生长。对照样品在培养 24 和 48 小时后提供细菌和霉菌生长的茂盛菌落。所述结果证实根据实例 1 制造的碳纳米管纳米结构材料完全阻挡燃料中的细菌,因为用测试方案从燃料移除的细菌和霉菌超出测量极限。

[0207] 实例 7 :大肠杆菌与碳纳米管纳米结构材料相互作用的研究

[0208] 将根据实例 1 制造的碳纳米管纳米结构材料用 DI 水冲洗 6 次。将冲洗过的碳纳米管纳米结构材料在 DI 水中稀释成 10,000ppm 的浓度。

[0209] 制备大肠杆菌悬浮液:

[0210] 在纯水中将上述大肠杆菌培养物制备成  $5 \times 10^9$  CFU/ml 的浓度。

[0211] 制备对照载玻片样品 #1:

[0212] 将一滴所制备的大肠杆菌悬浮液置于用硫酸清洗并用 DI 水冲洗的市售玻璃显微镜载玻片 (American Scientific Products, 显微镜载玻片, 平载玻片, 目录号 M6145, 尺寸 75 × 25mm) 上。涂上这滴大肠杆菌悬浮液并允许空气干燥,并在 4 摄氏度下冷冻 48 小时。将所制备的载玻片以此项技术中已知的方式通过火焰以进行热定影。

[0213] 制备测试悬浮液:

[0214] 将如上所述制备的剩余大肠杆菌悬浮液分离在两个 Erlenmeyer 烧瓶中以分成两等份 (悬浮液 #1 和 #2)。

[0215] 制备悬浮液 #1:

[0216] 悬浮液 #1 用 DI 水稀释至大肠杆菌浓度为  $2 \times 10^9$  CFU/ml。

[0217] 制备悬浮液 #2:

[0218] 将根据实例 1 制造的碳纳米管纳米结构材料添加至悬浮液 #2 中。悬浮液 #2 用 DI

水稀释至大肠杆菌浓度与悬浮液 #1 相同。根据实例 1 制造的碳纳米管纳米结构材料的浓度为 625ppm。

[0219] 超声处理和离心：

[0220] 用 Branson-2510 超声波仪将悬浮液 #1 和 #2 同时超声处理 3 分钟。将这些悬浮液在市售离心机中以 2500rpm 离心 2 分钟以使其粒化，随后将其倾析出，留下 1ml 上层清液（且使颗粒悬浮在悬浮液 #1 和 #2 中）。然后将悬浮液 #1 和 2# 的颗粒用于下述样品中。

[0221] 样品 #2：

[0222] 将一滴悬浮液 #1 置于上述玻璃载玻片上以制备样品 2，并冷冻 19 小时。冷冻 19 小时后，使用原子力显微镜 (AFM) 研究未定影的样品。然后将样品 #2 在上文提到的相同温度下置于冰箱中历时 24 小时。冷冻 24 小时后，用此项技术中已知的方法将样品 #2 热定影。使用此项技术中已知的方法用革兰氏结晶紫染料将样品 #2 染色。随后研究光学显微分析。

[0223] 样品 #3：

[0224] 将一滴悬浮液 #2 放置（并涂抹）至玻璃载玻片上以制备样品 3。超声处理后热定影 3 小时。使用此项技术中已知的方法用革兰氏结晶紫染料将样品 #3 染色。将样品 #3 在上文提到的相同温度下置于冰箱中。19 小时后，将样品 #3 从冰箱中移除并在未定影情况下用 AFM 分析。将样品 #3 放回冰箱中历时 24 小时，其后进行光学显微分析。

[0225] 样品 #4：

[0226] 以所述样品 #2 的制备方式制备样品 #4，其例外为使用悬浮液 #2（而不是悬浮液 #1）。

[0227] 光学显微分析：

[0228] 在 Olympus 光学显微镜下以 1000 倍放大倍数在浸油中研究样品。用 Olympus DP10 CCD 得到数字图像。

[0229] 样品 #1 和 #2（无碳纳米管纳米结构材料的细菌悬浮液）皆显示大肠杆菌细胞均匀分散在载玻片整个表面上的图像（见图 1 和图 2）。所述图说明细菌，具有清晰边缘则表示细菌细胞是完整的。在冰箱中在干燥状态下储存 2 天后未发现其形状变化。在样品制备 3 小时后热定影和染色的样品或在冰箱中在干燥状态下储存 2 天后热定影和染色的样品之间未检测到细菌细胞形态的变化。

[0230] 样品 #3 显示在未观察到纳米管的载玻片区域上完全没有细菌。仅在涂抹区域外围观察到少量碳纳米管纳米结构材料。当从载玻片上清洗过量紫染料时已从载玻片上洗掉大部分碳纳米管纳米结构材料。在碳纳米管纳米结构材料边缘观察到细菌富集（图 3）。细菌区域将粒子分开，如紫色所示。

[0231] 样品 #4 也显示在碳纳米管纳米结构材料边缘存在大肠杆菌，但在图中以模糊斑点出现（图 4）。

[0232] 原子力显微分析

[0233] 在 Veeco Dimension 3100 扫描探针系统中以轻敲模式进行原子力显微分析 (AFM)。

[0234] 样品 #2 显示大肠杆菌紧密包裹在一起（图 5）。所有细胞均具有清晰边缘。注意到当比较热处理前样品 #2 的 AFM 图像（图 5）与热处理后这个样品的光学图像（图 2）时，可发现细菌尺寸和包裹密度的降低。

[0235] 样品 #3 显示碳纳米管纳米结构材料内部的一些细胞（图 6）。在图像的上中部明显存在至少一个单个细胞。大肠杆菌细胞壁边缘散开。

[0236] 大肠杆菌细胞的解体结构在 3D 图像（图 7）中也可识别。也可看出碳纳米管纳米结构材料中的一些扩散材料。

[0237] 研究比图 10 中所示更大的样品 #4 的表面区域，且在识别点以外所有大肠杆菌细胞均解体。然而，可看到在碳纳米管纳米结构材料内部存在扩散的大肠杆菌片段。

[0238] 在 DI 水中对大肠杆菌和碳纳米管纳米结构材料超声处理后，两种组分因静电力和范德华力而团聚。在检测极限观察到悬浮液中所有细菌与碳纳米管纳米结构材料接触并粘附于其上。在悬浮液 #2 中无较长的游离大肠杆菌细胞。

[0239] 大肠杆菌细胞立即开始解体或在细胞与纳米管密切接触之后不久开始解体。因此细菌看来像是散开其清晰边缘且细菌内容物似乎扩散出细胞。这一过程在 3 小时显影后开始（图 6 和图 8），且 22 小时后扩散物离开以致很难识别单个细菌（图 10）。

[0240] 除非另有说明，否则应理解在说明书和权利要求中所使用的表示成分数量、反应条件等的所有数字在所有情况中可由术语“约”进行改变。因此，除非另有说明，否则下列说明书和所附权利要求中所述的数字参数为近似值，其可视本发明设法获得的所需性质而变化。

[0241] 从考虑本说明书和本文所揭示的本发明的实施出发，本发明的其他实施例对于所属领域的技术人员是显而易见的。原则上希望仅认为说明书和实例是示例性的，下列权利要求说明本发明的真正范畴和精神。

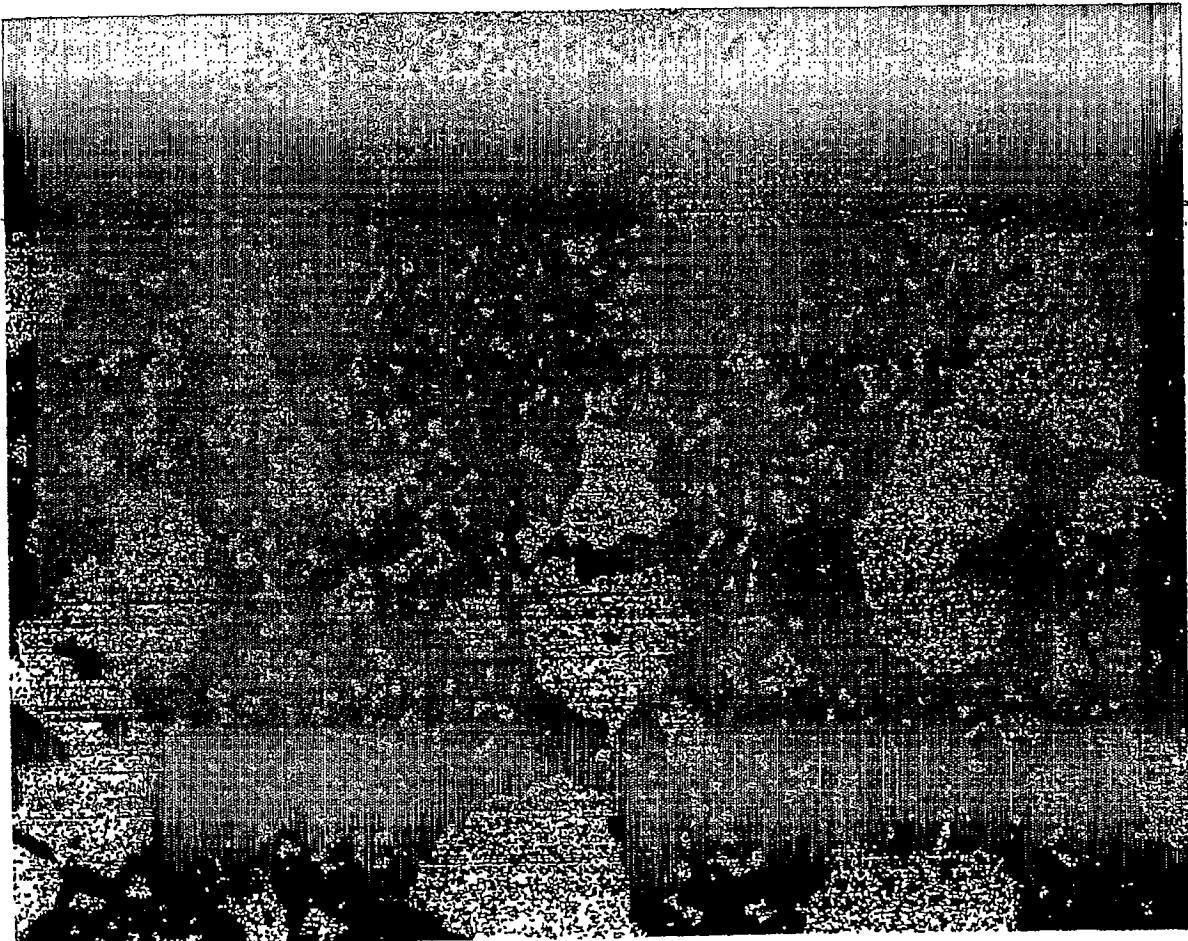


图 1

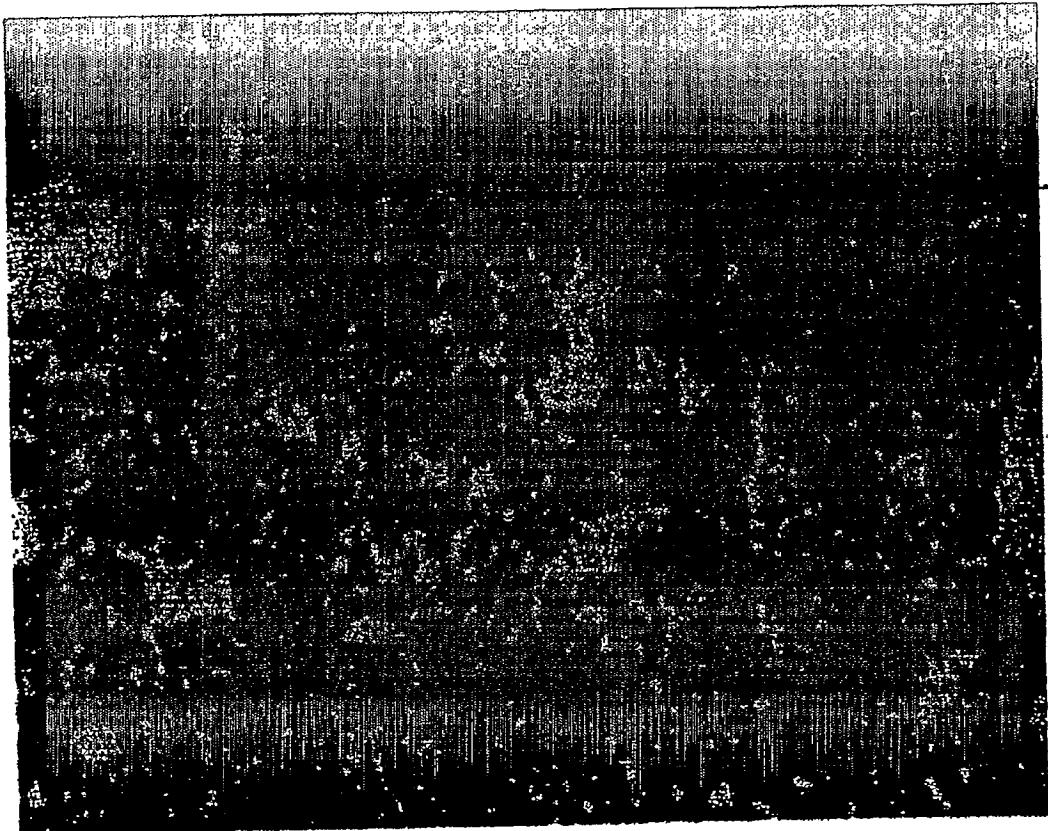


图 2

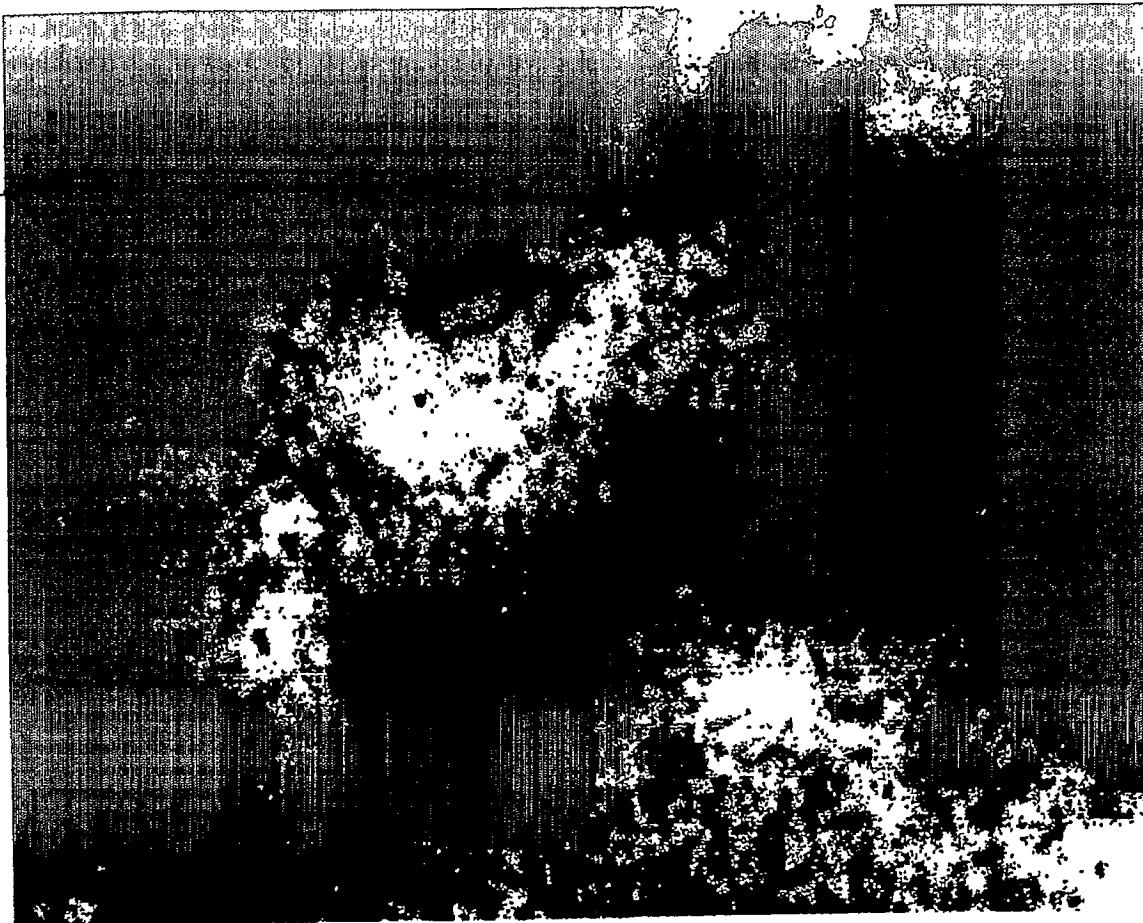


图 3

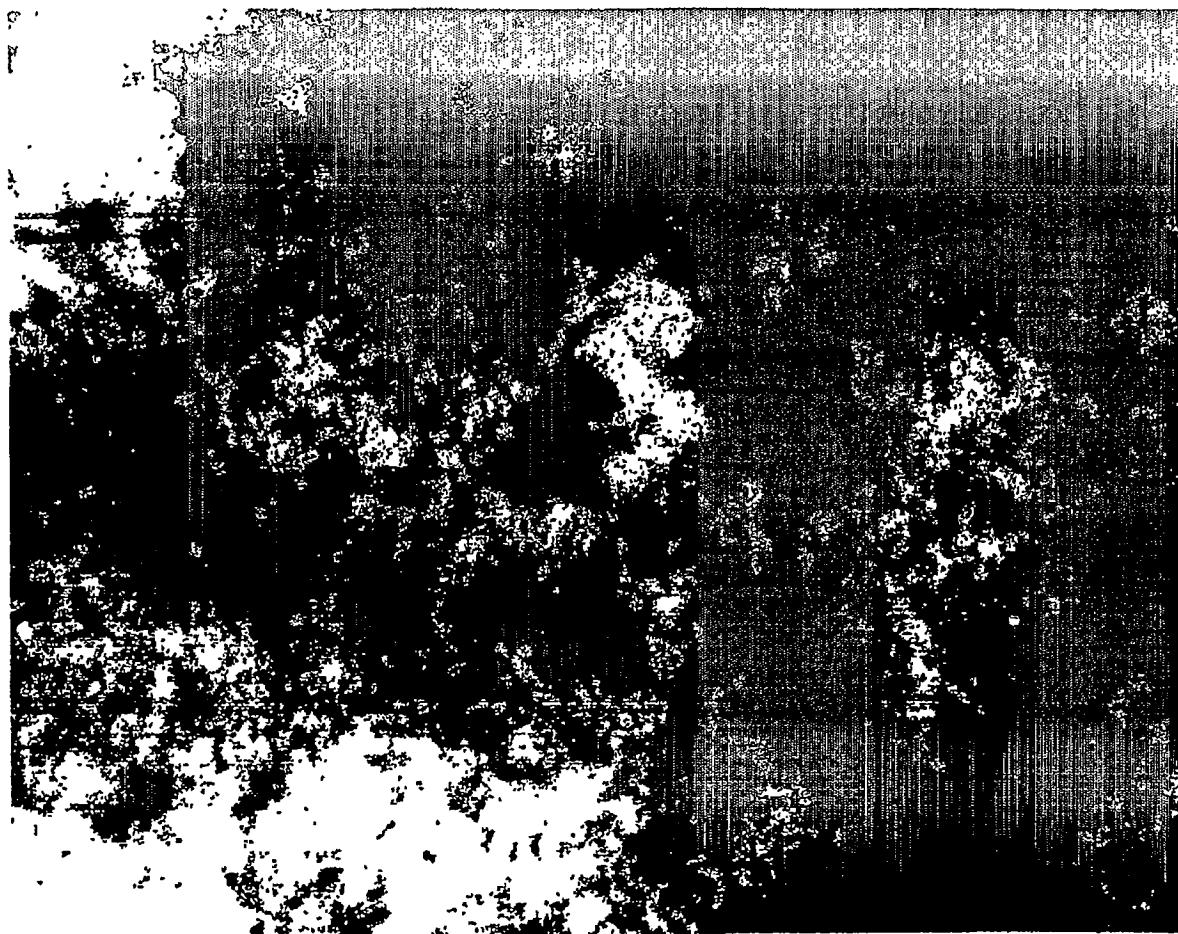


图 4

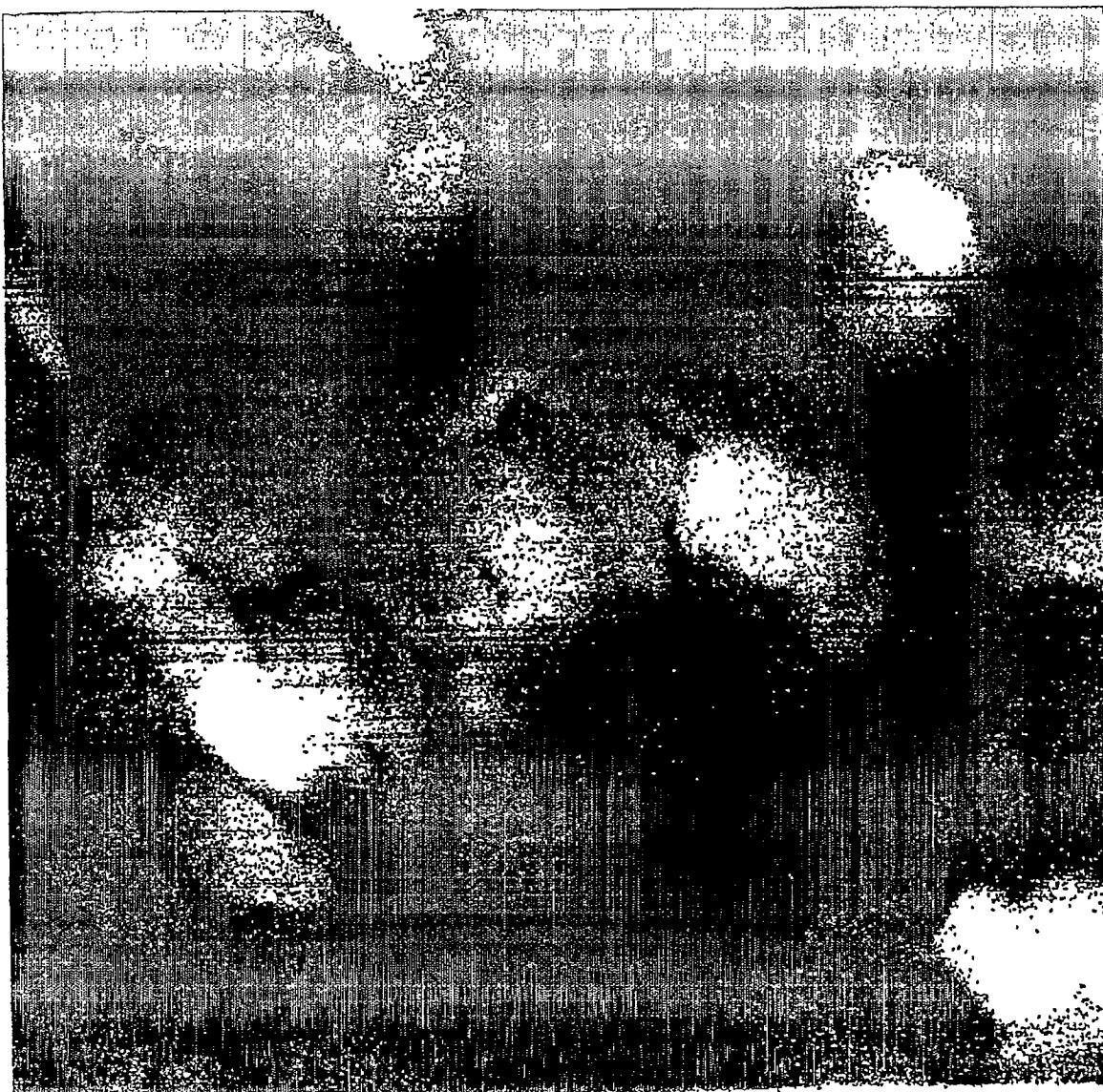


图 5

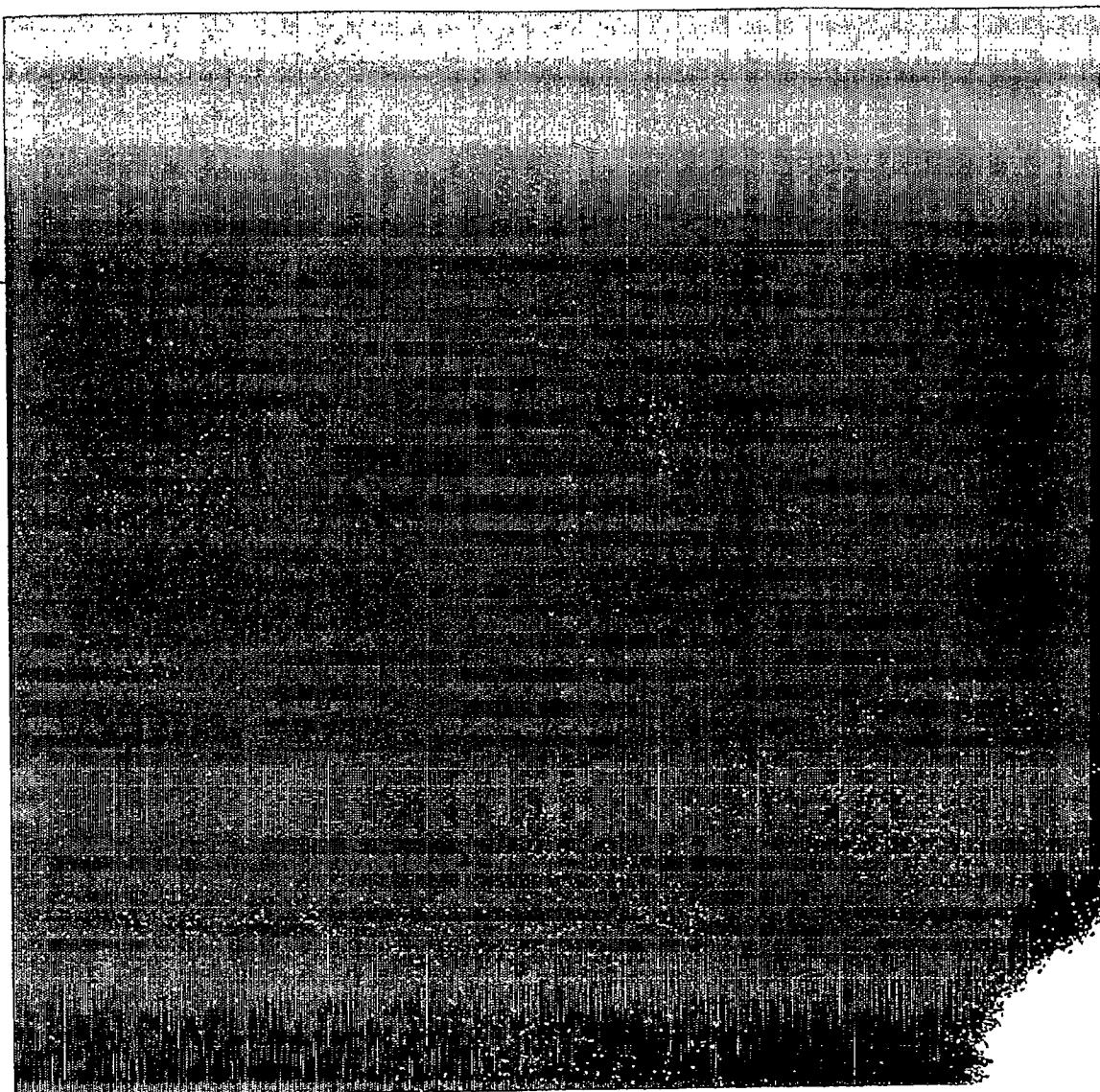


图 6

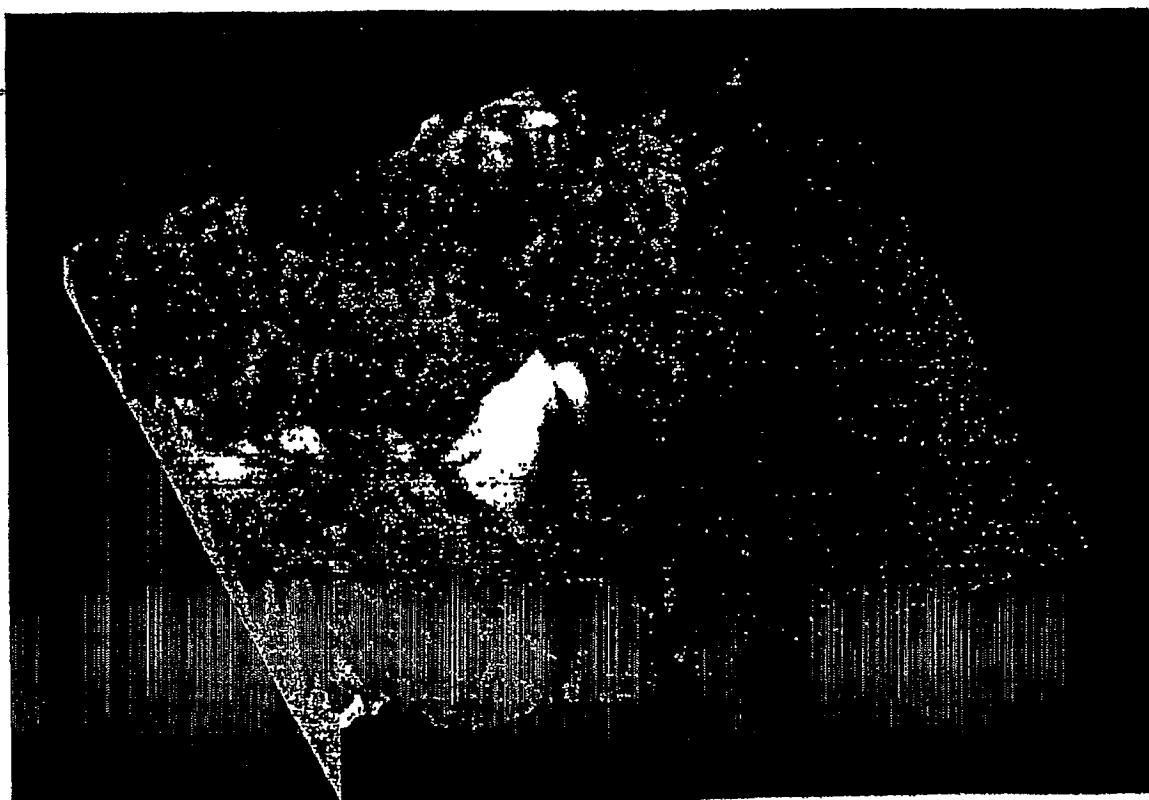


图 7

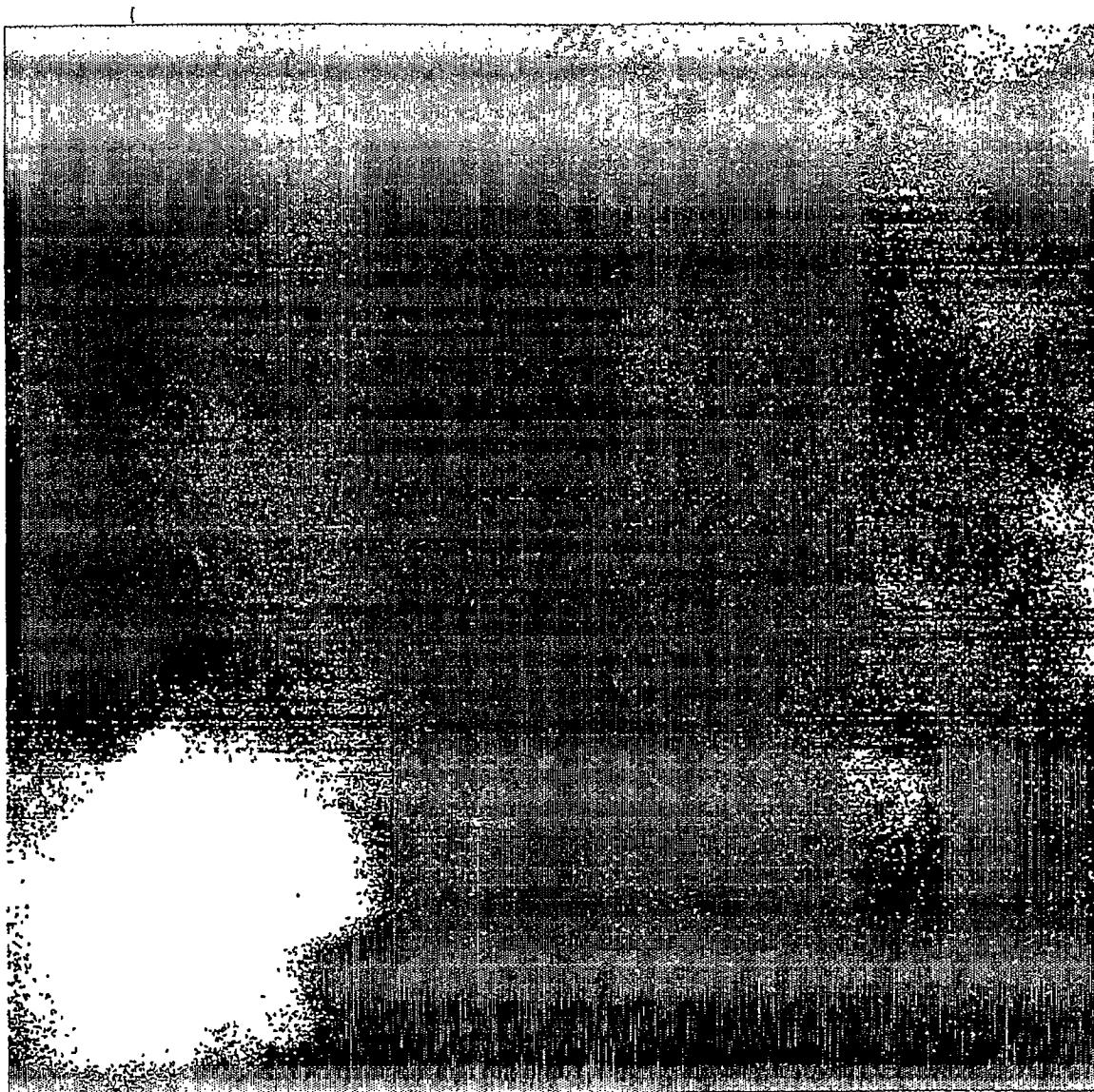


图 8



图 9

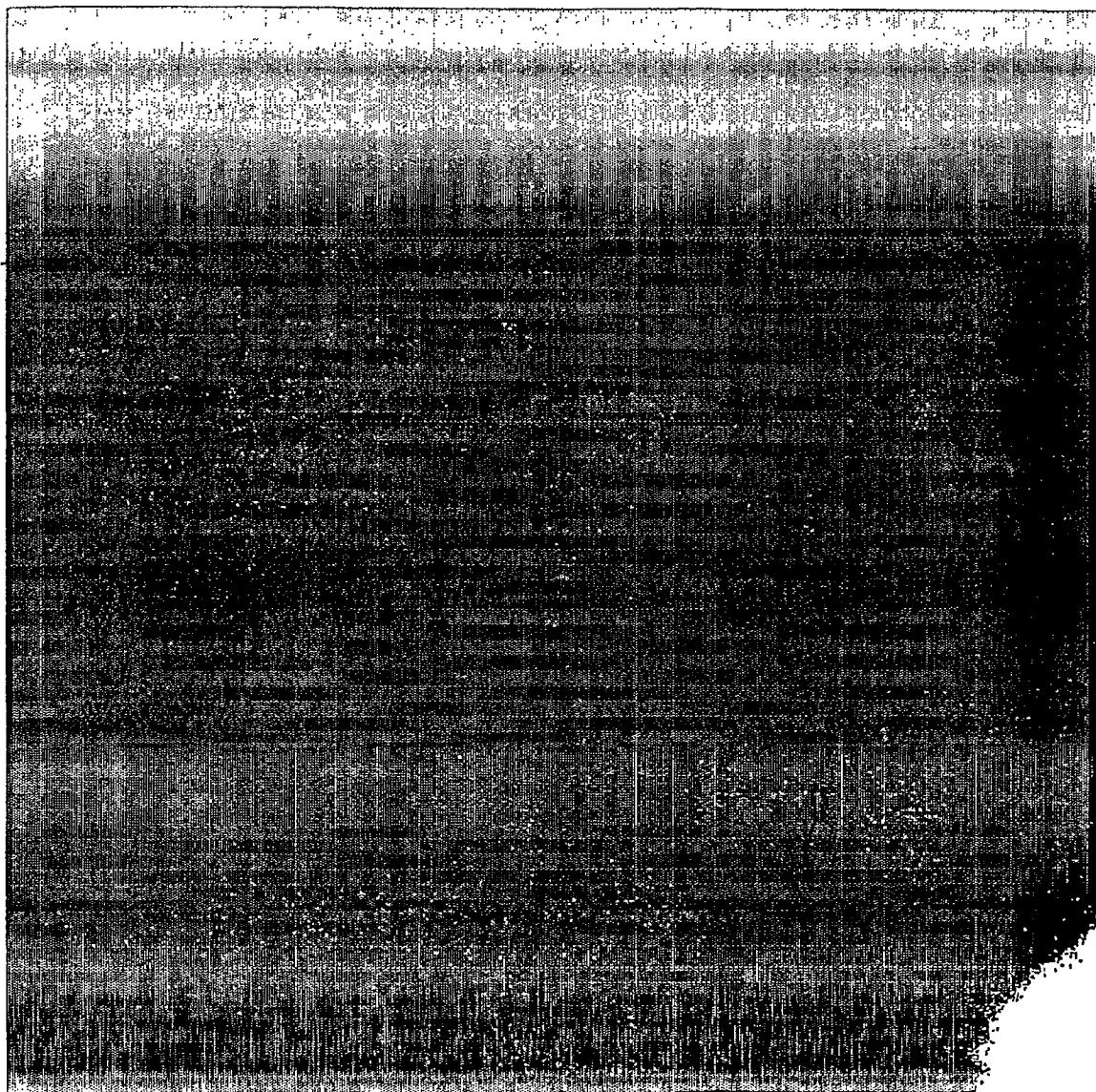


图 10

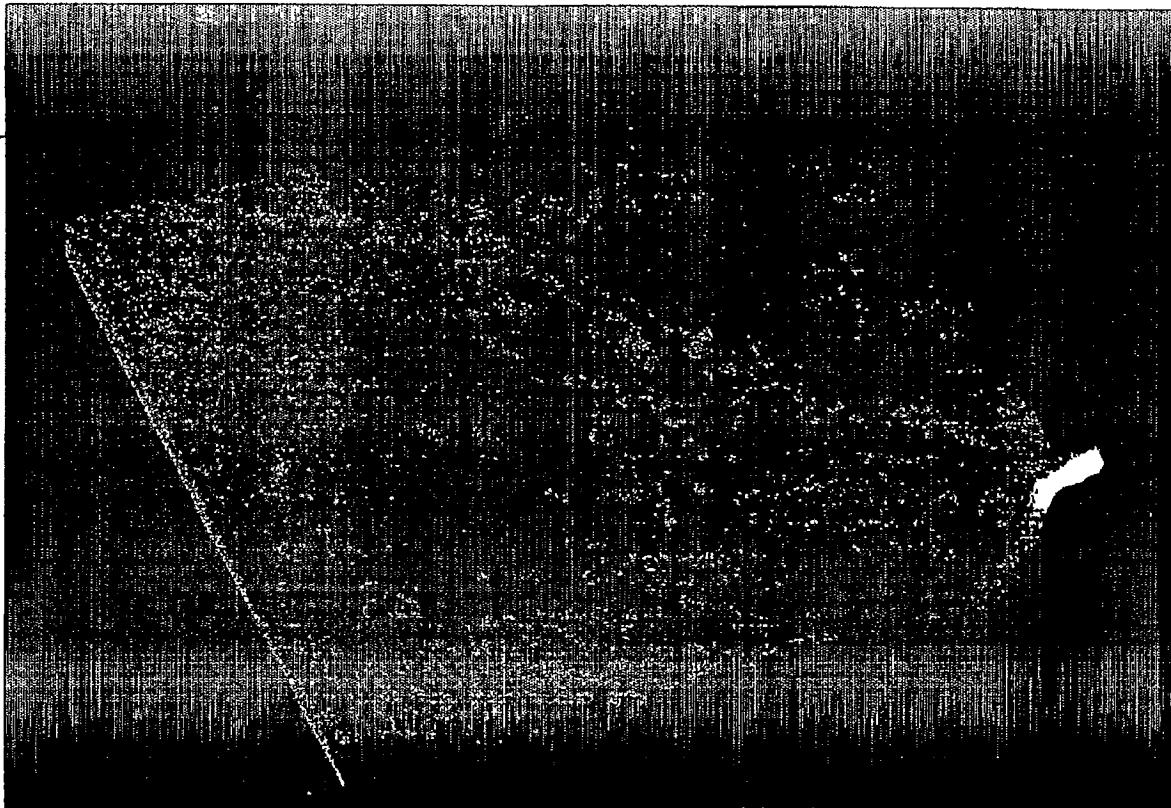


图 11

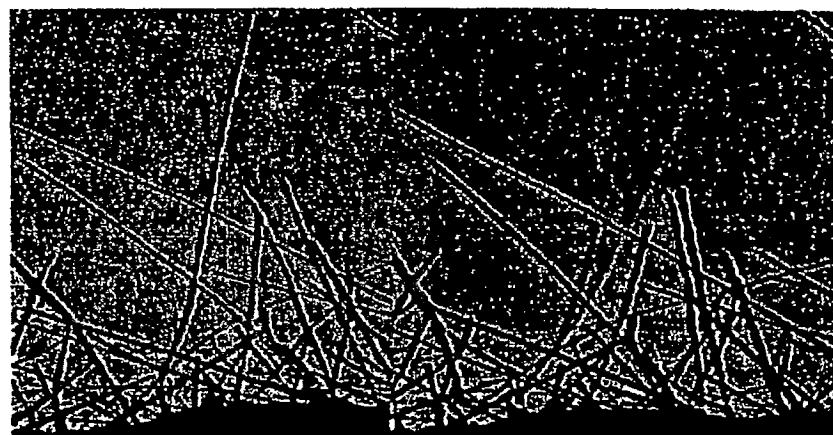


图 12



图 13



图 14

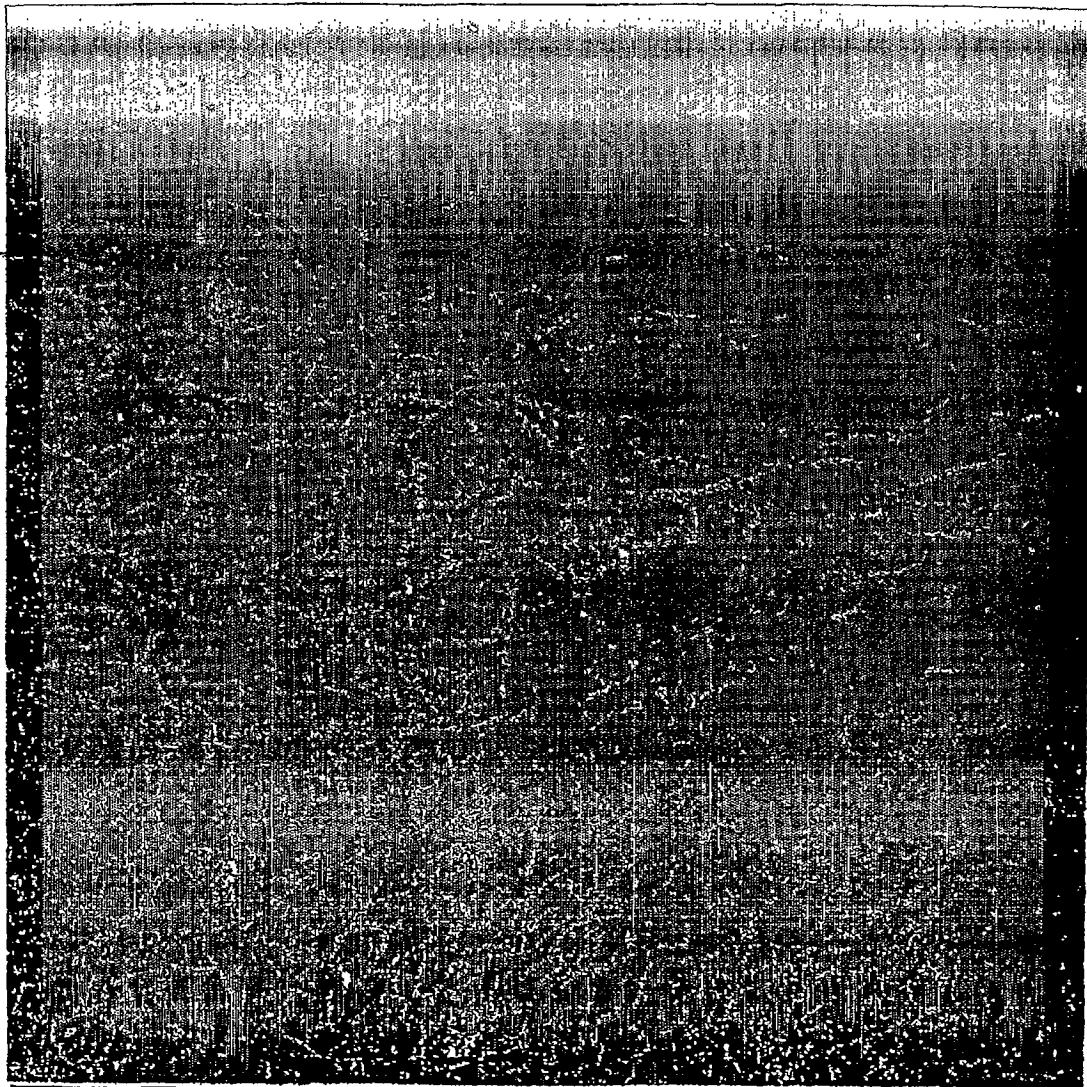


图 15

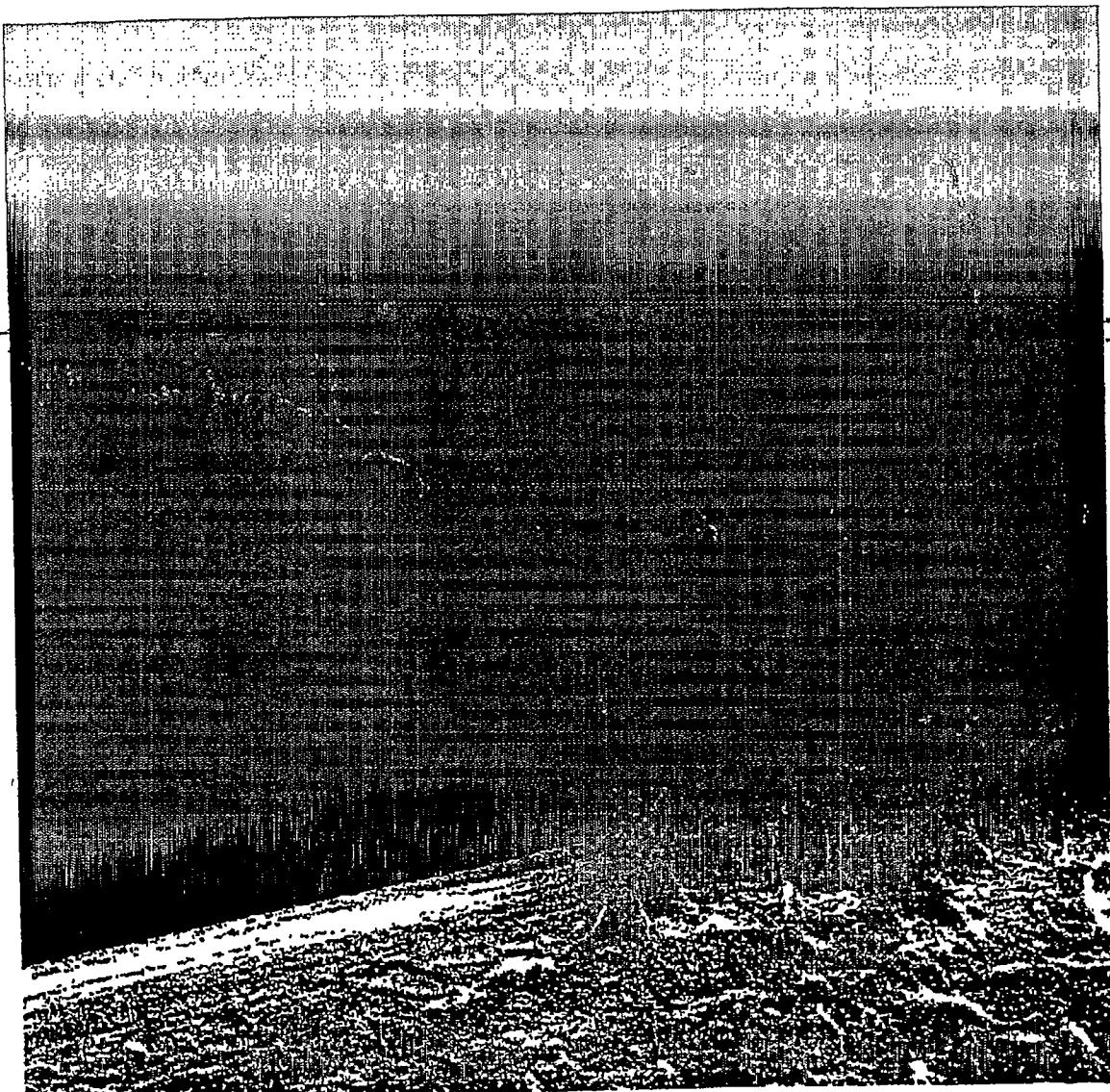


图 16

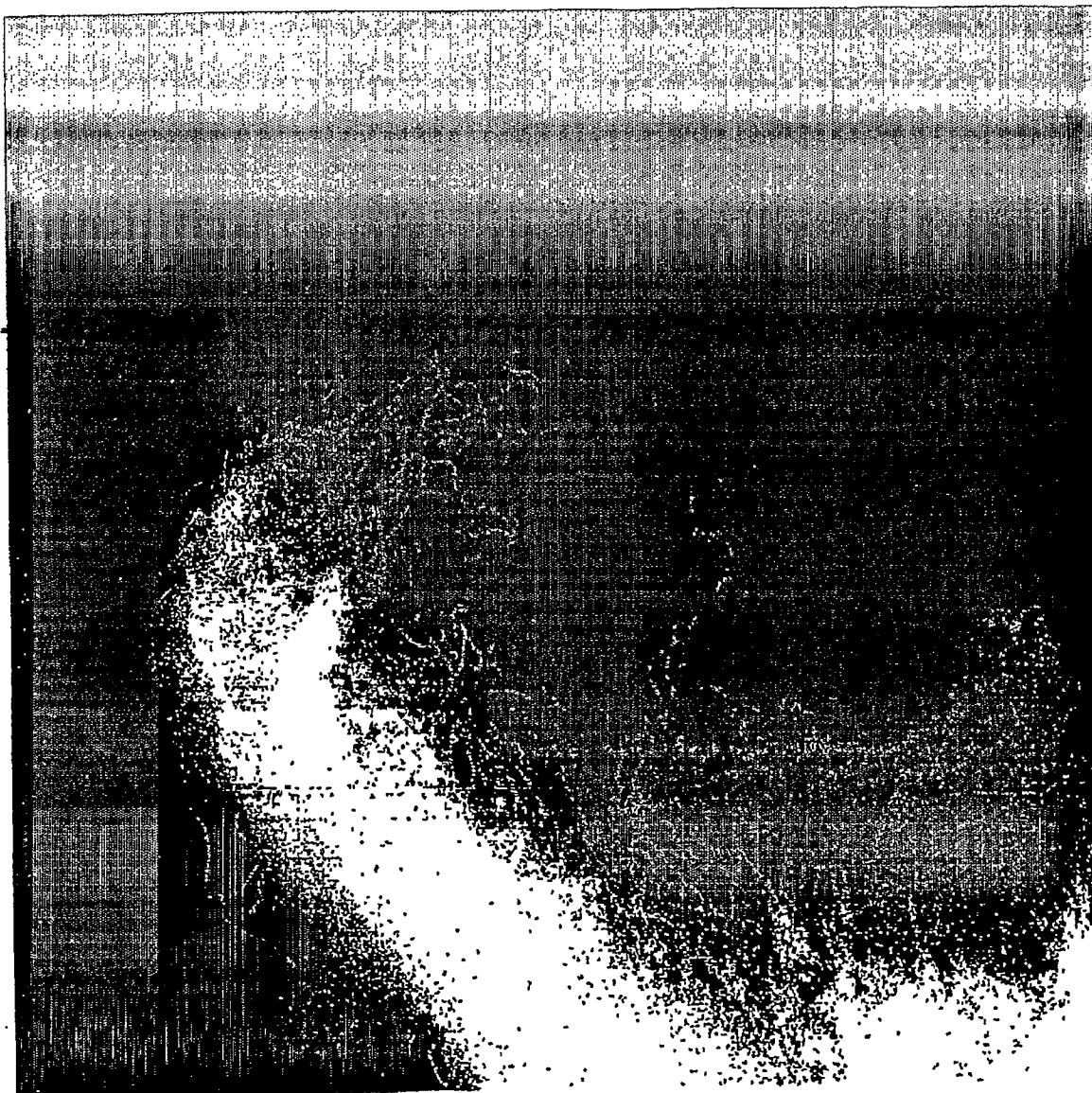


图 17



图 18

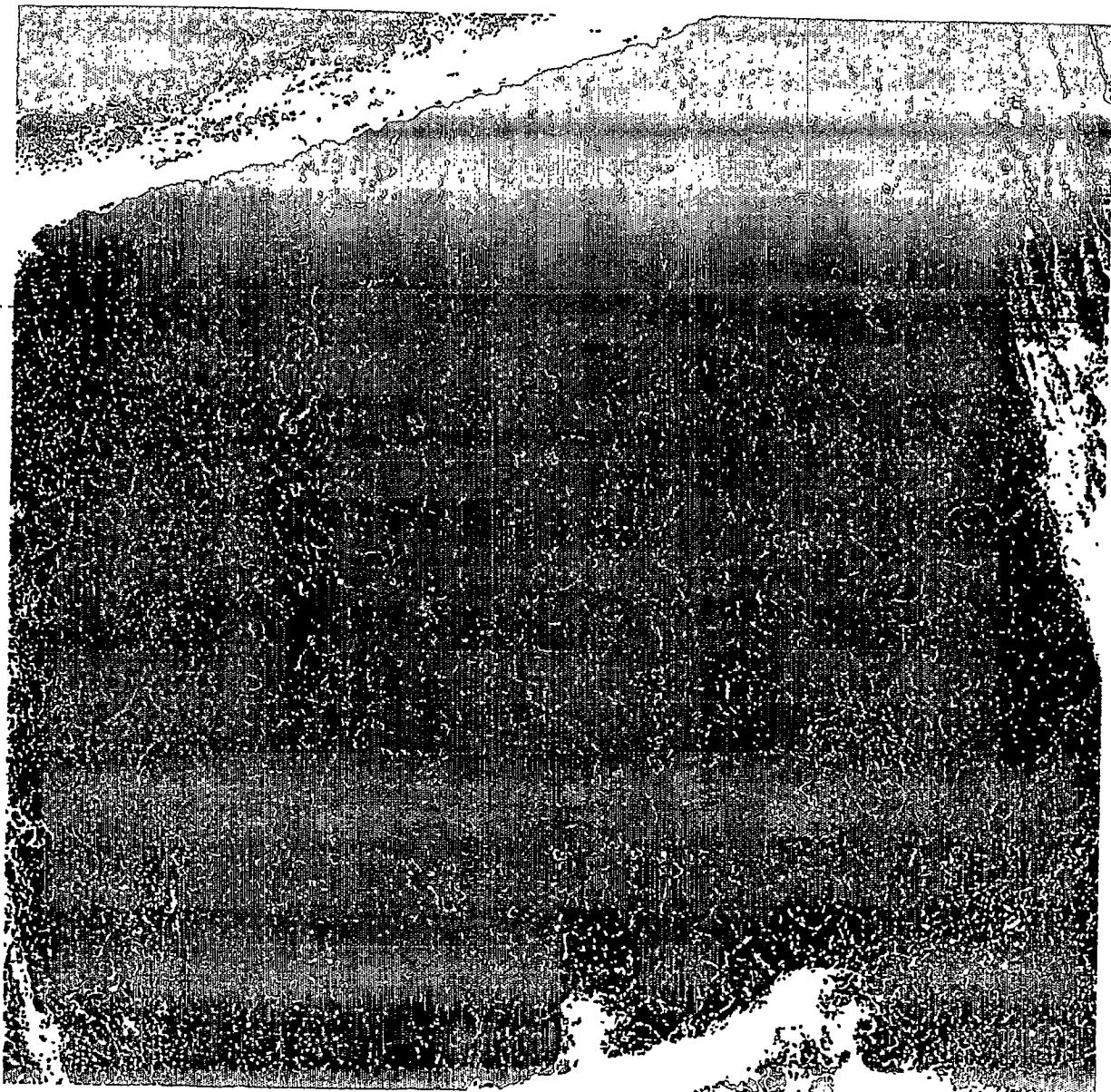


图 19

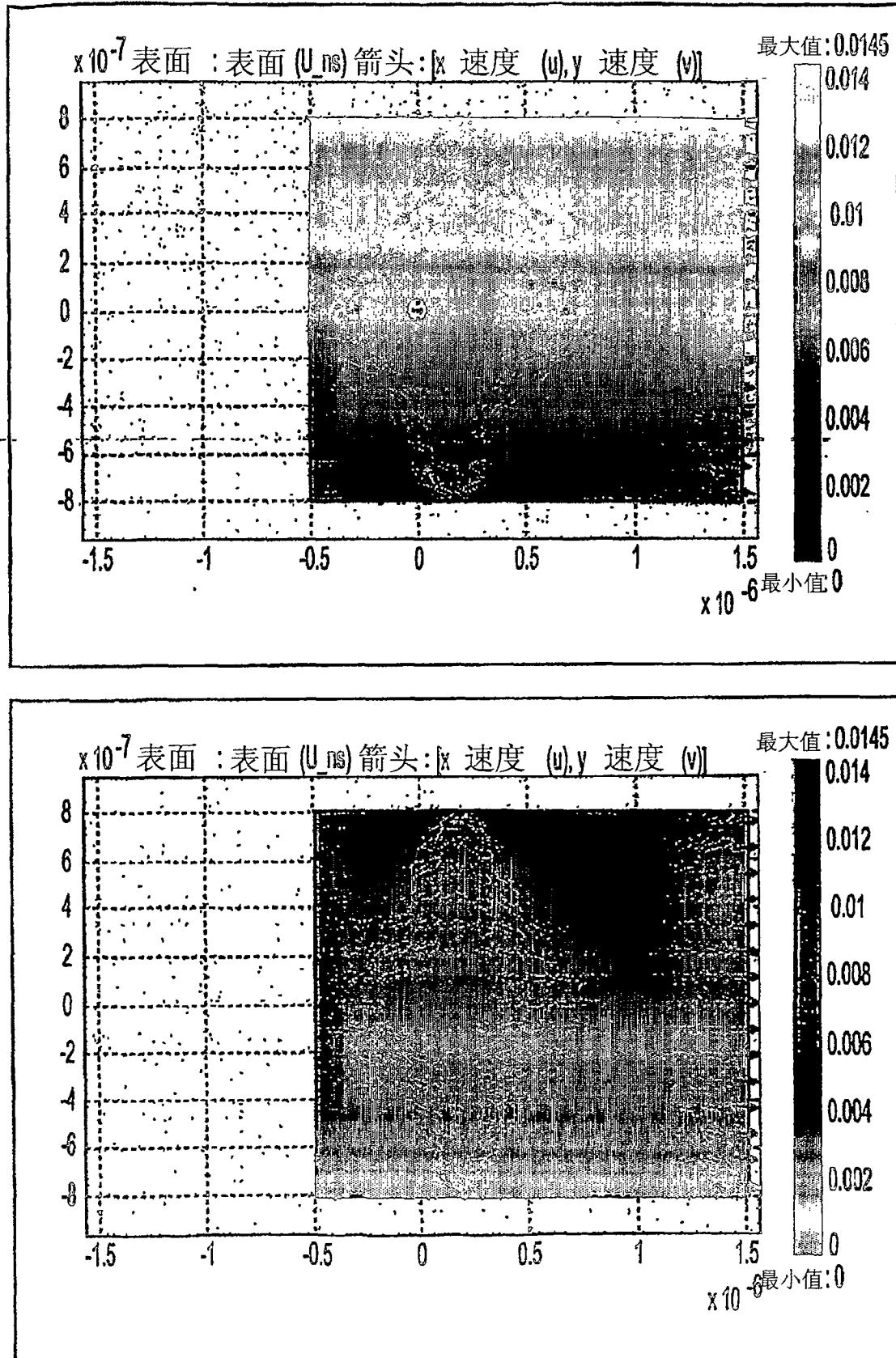


图 20

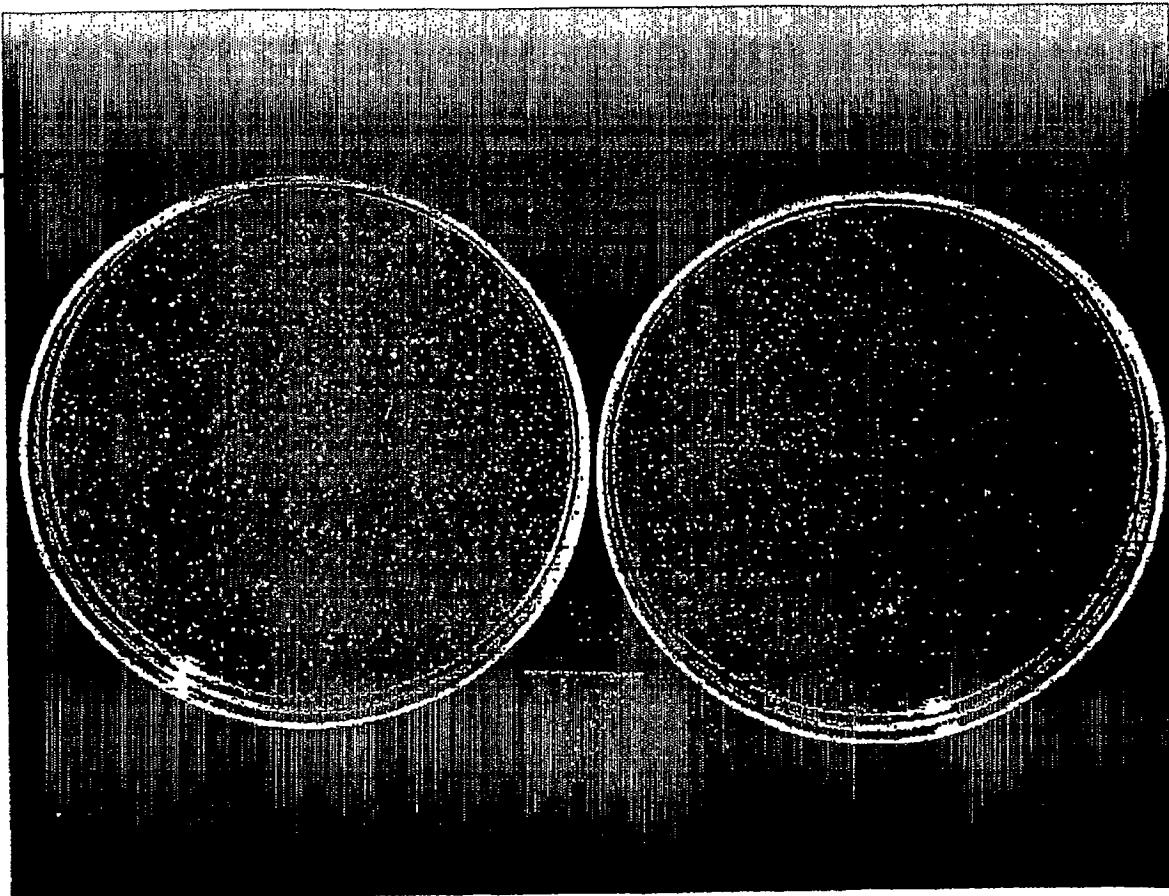


图 21