



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109647355 A

(43)申请公布日 2019.04.19

(21)申请号 201811529517.4

(22)申请日 2018.12.11

(71)申请人 天津工业大学

地址 300387 天津市西青区宾水西道399号

(72)发明人 厉宗洁 康卫民 刘雍 程博闻  
赵义侠 李晓捷 庄旭品 鞠敬鸽  
李磊 王利媛 邓南平

(51)Int.Cl.

B01J 20/26(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

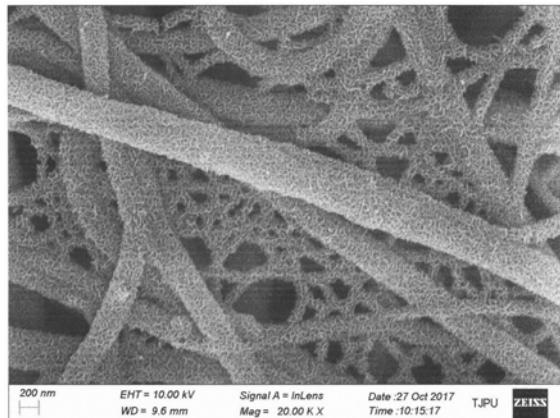
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种原位生长二氧化锰高效铅离子吸附剂的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种原位生长二氧化锰高效铅离子吸附剂的制备方法,它是由静电纺丝制备出还原氧化石墨烯掺杂超细聚合物纳米纤维膜之后,在其表面原位生长一层二氧化锰所得,其特征包括1)纺丝液的配置,2)静电纺丝,3)原位水热生长二氧化锰三个步骤。本发明制得的纳米纤维负载型吸附剂对铅离子具有较高吸附性,在重金属离子领域具有广阔的应用前景。



200 nm EHT = 10.00 kV Signal A = InLens Date : 27 Oct 2017 TJPU ZEISS  
WD = 9.6 mm Mag = 20.00 KX Time : 10:15:17

1. 一种原位生长二氧化锰高效铅离子吸附剂的制备方法，其特征在于，包括：

(1) 纺丝液的配置：将一定量还原氧化石墨烯粉末加入到含有一定量四己基溴化铵的高聚物溶液中，超声分散0.5h，得到静电纺丝液；

所述的高聚物为醋酸纤维素、尼龙6；

所述的高聚物溶液浓度为8~20%；

所述的还原氧化石墨烯占所述聚合物纺丝液质量百分比为0.1~0.3%；

所述的四己基溴化铵浓度为0.05~0.15mol L<sup>-1</sup>；

(2) 静电纺丝：将上一步纺丝液采用静电纺丝法进行纺丝，室温下，相对湿度为20±10%，纺丝电压为15~35kV，接收距离为10~20cm，供液速率为0.5~1.5mL/h，制得还原氧化石墨烯掺杂超细聚合物纳米纤维膜；

(3) 原位生长二氧化锰：将一定量高锰酸钾溶解到去离子水中，将上一步制备的纤维膜取出，加入到高锰酸钾溶液中；向上述溶液中滴加一定量浓硫酸室温搅拌1h后，将上述混合物转移至水热反应釜，60℃反应6h，反应结束，将纤维膜取出用去离子水反复冲洗，烘干，制得原位生长二氧化锰铅离子吸附剂；

所述的高锰酸钾溶液的质量分数0.01~0.1%；

所述的浓硫酸占所述的高锰酸钾溶液的质量百分比为1~3%。

## 一种原位生长二氧化锰高效铅离子吸附剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种原位生长二氧化锰高效铅离子吸附剂的制备方法,具体涉及结合静电纺丝技术和水热生长制备一种聚合物超细纳米纤维膜负载二氧化锰( $MnO_2$ )的高效铅离子吸附剂的制备方法,属于功能高分子纤维技术领域。

### 技术背景

[0002] 纳米金属氧化物在重金属离子去除领域有着广泛的应用,主要包括 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $ZnO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $CeO_2$ 、 $MnO_2$ 、 $Mn_3O_4$ 等纳米氧化物。其中,纳米 $MnO_2$ 由于具有较大的比表面积、表面具有微孔结构且含有大量羟基而对重金属离子具有较强的吸附性,进而得到了研究者的广泛关注。然而,在实际吸附过程中,纳米 $MnO_2$ 由于具有较高的表面能,极易团聚;同时,如何将吸附后的纳米 $MnO_2$ 吸附剂从水体中分离出来仍是一个需要解决的问题。

[0003] 为了解决这一问题,Brandão等首先报道了一种醋酸纤维素负载 $MnO_2$ 吸附剂,这种吸附剂吸附后可以很容易从溶液中分离(BRAND O M S B.GALEMBECK F.Copper, lead and zinc adsorption on MnO<sub>2</sub>-impregnated cellulose acetate[J].Colloids & Surfaces, 1990, 48(4) :351-362.)。Luo等人开发了一种将 $MnO_2$ 纳米粒子自发地沉积到聚丙烯腈纳米纤维表面的方法,即先在聚丙烯腈纳米纤维表面聚合一层聚吡咯,然后通过聚吡咯与高锰酸钾之间的氧化还原反应将生成的 $MnO_2$ 纳米粒子沉积到纳米纤维表面(LUO C, WANG J Q, JIA P, et al.Hierarchically structured polyacrylonitrile nanofiber mat as highly efficient lead adsorbent for water treatment[J].Chemical Engineering Journal, 2015, 262:775-784.)。

[0004] 本发明探讨出一种聚合物超细纳米纤维膜原位生长 $MnO_2$ 吸附剂的制备方法。通过该方法制备的吸附剂因其具有较大的比表面积和 $MnO_2$ 纳米片的均匀生长,使其具有优异的铅离子吸附性能。下面是具体的发明内容。

### 发明内容

[0005] 本发明涉及一种聚合物超细纳米纤维膜原位生长 $MnO_2$ 吸附剂的制备方法,采用本发明的技术方案能够制备出一种高效铅离子吸附剂,超细能够提供较大的比表面积,还原氧化石墨烯(RGO)的引入能够使 $MnO_2$ 纳米片均匀的生长在纤维表面,进而为吸附剂提供更多的活性位点。本发明所制备的超细纳米纤维膜原位生长 $MnO_2$ 吸附剂在重金属离子吸附领域具有广阔的应用前景。

[0006] 本发明所述的一种原位生长二氧化锰高效铅离子吸附剂的制备方法,其特征在于,包括:

[0007] (1) 纺丝液的配置:将一定量还原氧化石墨烯粉末加入到含有一定量四己基溴化铵的高聚物溶液中,超声分散0.5h,得到静电纺丝液;所述的高聚物为醋酸纤维素、尼龙6;所述的高聚物溶液浓度为8~20%;所述的还原氧化石墨烯占所述聚合物纺丝液质量百分比为0.1~0.3%;所述的四己基溴化铵浓度为0.05~0.15mol L<sup>-1</sup>;

[0008] (2) 静电纺丝: 将上一步纺丝液采用静电纺丝法进行纺丝, 室温下, 相对湿度为 $20\pm10\%$ , 纺丝电压为 $15\sim35\text{kV}$ , 接收距离为 $10\sim20\text{cm}$ , 供液速率为 $0.5\sim1.5\text{mL/h}$ , 制得还原氧化石墨烯掺杂超细聚合物纳米纤维膜;

[0009] (3) 原位生长二氧化锰: 将一定量高锰酸钾溶解到去离子水中, 将上一步制备的纤维膜取出, 加入到高锰酸钾溶液中; 向上述溶液中滴加一定量浓硫酸室温搅拌 $1\text{h}$ 后, 将上述混合物转移至水热反应釜,  $60^\circ\text{C}$ 反应 $6\text{h}$ , 反应结束, 将纤维膜取出用去离子水反复冲洗, 烘干, 制得原位生长二氧化锰铅离子吸附剂; 所述的高锰酸钾溶液的质量分数 $0.01\sim0.1\%$ ; 所述的浓硫酸占所述的高锰酸钾溶液的质量百分比为 $1\sim3\%$ 。

[0010] 上述技术方案可以看出, 本发明采用静电纺丝方法制备出超细聚合物纳米纤维膜, 通过在纺丝液中加入RG0, 然后RG0与高锰酸钾之间发生氧化还原反应, 生成的MnO<sub>2</sub>纳米片均匀的生长在其表面, 从而制得超细纳米纤维膜原位生长MnO<sub>2</sub>吸附剂。该吸附剂对铅离子具有较高的吸附性和重复使用性。

[0011] 与现有技术相比本发明的优点如下:

[0012] (1) 本发明采用一步静电纺丝技术, 通过向聚合物溶液中加入一定量四己基溴化铵制备出聚合物超细纳米纤维膜, 其中最小纤维直径可达到 $5\text{nm}$ , 赋予该纤维膜具有较高的比表面积。

[0013] (2) 本发明通过向纺丝液中加入一定量RG0, 水热反应过程中, RG0与高锰酸钾发生氧化还原反应, 从而使MnO<sub>2</sub>纳米片均匀的生长在纤维表面。

[0014] (3) 本发明所提供的超细纳米纤维膜原位生长MnO<sub>2</sub>吸附剂对铅离子具有较高的吸附性, 且具有很好的循环使用性。

[0015] 图文简单描述

[0016] 图1是利用本发明实施例1制备出的超细尼龙6纳米纤维原位生长MnO<sub>2</sub>吸附剂的扫描电镜示意图。

[0017] 图2是利用本发明实施例5制备出的超细醋酸纤维素纳米纤维原位生长MnO<sub>2</sub>吸附剂的扫描电镜示意图。

## 具体实施方式

[0018] 实施例1

[0019] (1) 纺丝液的配置: 取 $50\text{mg}$ 还原氧化石墨烯粉末加入到含有 $1.0\text{g}$ 四己基溴化铵的质量分数为 $18\%$ 的尼龙6溶液中, 超声分散 $0.5\text{h}$ , 得到静电纺丝液;

[0020] (2) 静电纺丝: 将上一步纺丝液采用静电纺丝法进行纺丝, 纺丝工艺参数为: 室温下, 相对湿度为 $20\pm5\%$ , 纺丝电压为 $30\text{kV}$ , 接收距离为 $15\text{cm}$ , 供液速率为 $1.0\text{mL/h}$ , 制得还原氧化石墨烯掺杂超细尼龙6纳米纤维膜;

[0021] (3) 原位生长二氧化锰: 将 $0.13\text{g}$ 高锰酸钾溶解到 $30\text{mL}$ 去离子水中, 将上一步制备的纤维膜取出, 加入到高锰酸钾溶液中; 向上述溶液中滴加 $0.7\text{g}$ 浓硫酸室温搅拌 $1\text{h}$ 后, 将上述混合物转移至水热反应釜,  $60^\circ\text{C}$ 反应 $6\text{h}$ , 反应结束, 将纤维膜取出用去离子水反复冲洗, 烘干, 制得原位生长MnO<sub>2</sub>铅离子吸附剂。图1是利用本发明实施例1制备出的超细尼龙6纳米纤维原位生长MnO<sub>2</sub>吸附剂的扫描电镜示意图。取 $10\text{mg}$ 上述制得的吸附剂, 加入到 $30\text{mL}$ 浓度为 $100\text{mg/L}$ 的Pb<sup>2+</sup>吸附液; 吸附温度为 $25^\circ\text{C}$ ; 吸附时间为 $24\text{h}$ ; 吸附液pH值为6。吸附完成后, 采

用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP, Varian 715-ES, 美国Varian公司) 测试溶液中剩余Pb<sup>2+</sup>的浓度, 得到该吸附剂对Pb<sup>2+</sup>的吸附量为308.6mg/g。

[0022] 实施例2

[0023] (1) 纺丝液的配置: 取100mg还原氧化石墨烯粉末加入到含有1.5g四己基溴化铵的质量分数为14%的尼龙6溶液中, 超声分散0.5h, 得到静电纺丝液;

[0024] (2) 静电纺丝: 将上一步纺丝液采用静电纺丝法进行纺丝, 纺丝工艺参数为: 室温下, 相对湿度为20±5%, 纺丝电压为35kV, 接收距离为15cm, 供液速率为0.6mL/h, 制得还原氧化石墨烯掺杂超细尼龙6纳米纤维膜;

[0025] (3) 原位生长二氧化锰: 将0.25g高锰酸钾溶解到30mL去离子水中, 将上一步制备的纤维膜取出, 加入到高锰酸钾溶液中; 向上述溶液中滴加1.3g浓硫酸室温搅拌1h后, 将上述混合物转移至水热反应釜, 60℃反应6h, 反应结束, 将纤维膜取出用去离子水反复冲洗, 烘干, 制得原位生长MnO<sub>2</sub>铅离子吸附剂。取10mg上述制得的吸附剂, 加入到30mL浓度为100mg/L的Pb<sup>2+</sup>吸附液; 吸附温度为25℃; 吸附时间为24h; 吸附液pH值为6。吸附完成后, 采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP, Varian 715-ES, 美国Varian公司) 测试溶液中剩余Pb<sup>2+</sup>的浓度, 得到该吸附剂对Pb<sup>2+</sup>的吸附量为328.7mg/g。

[0026] 实施例3

[0027] (1) 纺丝液的配置: 取60mg还原氧化石墨烯粉末加入到含有0.8g四己基溴化铵的质量分数为9%的醋酸纤维素溶液中, 超声分散0.5h, 得到静电纺丝液;

[0028] (2) 静电纺丝: 将上一步纺丝液采用静电纺丝法进行纺丝, 纺丝工艺参数为: 室温下, 相对湿度为40±10%, 纺丝电压为40kV, 接收距离为15cm, 供液速率为0.8mL/h, 制得还原氧化石墨烯掺杂超细醋酸纤维素纳米纤维膜;

[0029] (3) 原位生长二氧化锰: 同实施例1。取10mg上述制得的吸附剂, 加入到30mL浓度为100mg/L的Pb<sup>2+</sup>吸附液; 吸附温度为25℃; 吸附时间为24h; 吸附液pH值为6。吸附完成后, 采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP, Varian 715-ES, 美国Varian公司) 测试溶液中剩余Pb<sup>2+</sup>的浓度, 得到该吸附剂对Pb<sup>2+</sup>的吸附量为343.6mg/g。

[0030] 实施例4

[0031] (1) 纺丝液的配置: 取80mg还原氧化石墨烯粉末加入到含有0.8g四己基溴化铵的质量分数为16%的尼龙6溶液中, 超声分散0.5h, 得到静电纺丝液;

[0032] (2) 静电纺丝: 将上一步纺丝液采用静电纺丝法进行纺丝, 纺丝工艺参数为: 室温下, 相对湿度为20±5%, 纺丝电压为30kV, 接收距离为15cm, 供液速率为0.5mL/h, 制得还原氧化石墨烯掺杂超细尼龙6纳米纤维膜;

[0033] (3) 原位生长二氧化锰: 将0.05g高锰酸钾溶解到30mL去离子水中, 将上一步制备的纤维膜取出, 加入到高锰酸钾溶液中; 向上述溶液中滴加0.27g浓硫酸室温搅拌1h后, 将上述混合物转移至水热反应釜, 60℃反应6h, 反应结束, 将纤维膜取出用去离子水反复冲洗, 烘干, 制得原位生长MnO<sub>2</sub>铅离子吸附剂。取10mg上述制得的吸附剂, 加入到30mL浓度为100mg/L的Pb<sup>2+</sup>吸附液; 吸附温度为25℃; 吸附时间为24h; 吸附液pH值为6。吸附完成后, 采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP, Varian 715-ES, 美国Varian公司) 测试溶液中剩余Pb<sup>2+</sup>的浓度, 得到该吸附剂对Pb<sup>2+</sup>的吸附量为258.7mg/g。

[0034] 实施例5

[0035] (1) 纺丝液的配置:取150mg还原氧化石墨烯粉末加入到含有0.5g四己基溴化铵的质量分数为11%的醋酸纤维素溶液中,超声分散0.5h,得到静电纺丝液;

[0036] (2) 静电纺丝:将上一步纺丝液采用静电纺丝法进行纺丝,纺丝工艺参数为:室温下,相对湿度为 $20\pm5\%$ ,纺丝电压为40kV,接收距离为15cm,供液速率为0.6mL/h,制得还原氧化石墨烯掺杂超细醋酸纤维素纳米纤维膜;

[0037] (3) 原位生长二氧化锰:将0.10g高锰酸钾溶解到30mL去离子水中,将上一步制备的纤维膜取出,加入到高锰酸钾溶液中;向上述溶液中滴加0.3g浓硫酸室温搅拌1h后,将上述混合物转移至水热反应釜,60℃反应6h,反应结束,将纤维膜取出用去离子水反复冲洗,烘干,制得原位生长MnO<sub>2</sub>铅离子吸附剂。图2是利用本发明实施例5制备出的超细醋酸纤维素纳米纤维原位生长MnO<sub>2</sub>吸附剂的扫描电镜示意图。取10mg上述制得的吸附剂,加入到30mL浓度为100mg/L的Pb<sup>2+</sup>吸附液;吸附温度为25℃;吸附时间为24h;吸附液pH值为6。吸附完成后,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP, Varian 715-ES, 美国Varian公司)测试溶液中剩余Pb<sup>2+</sup>的浓度,得到该吸附剂对Pb<sup>2+</sup>的吸附量为234.3mg/g。

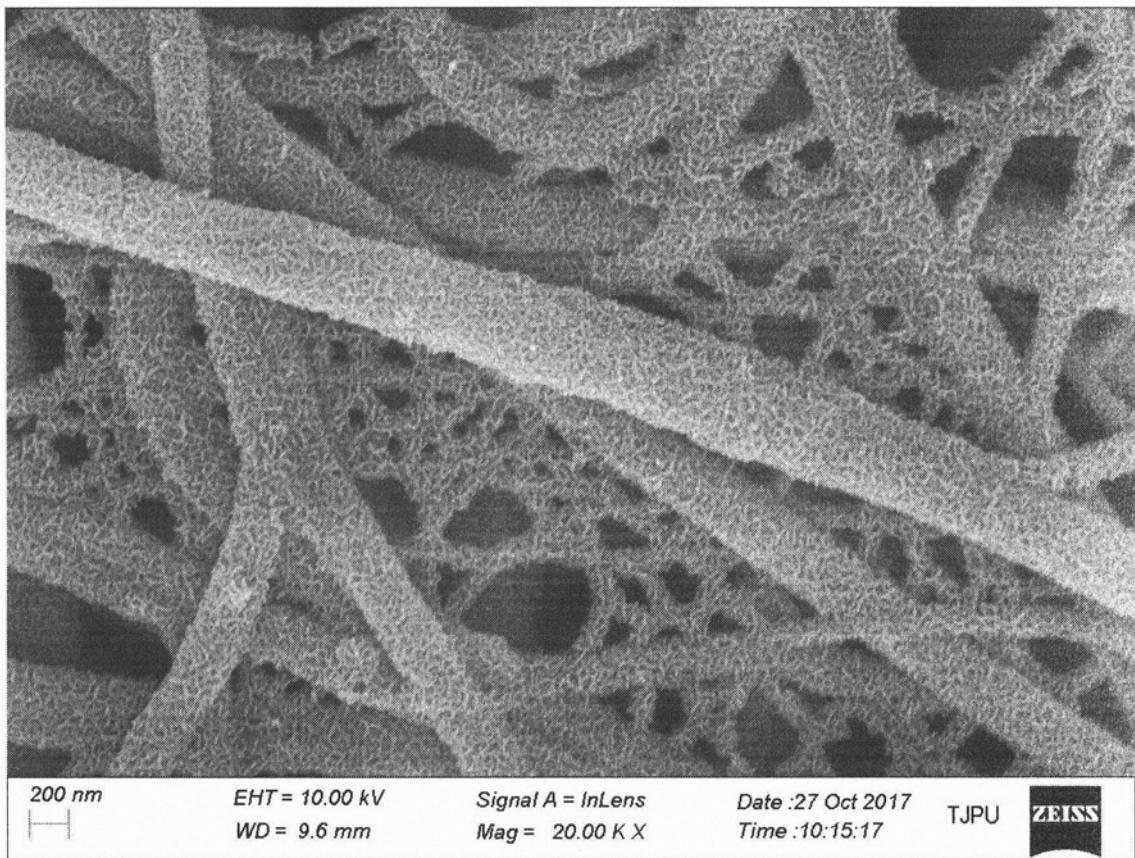


图1

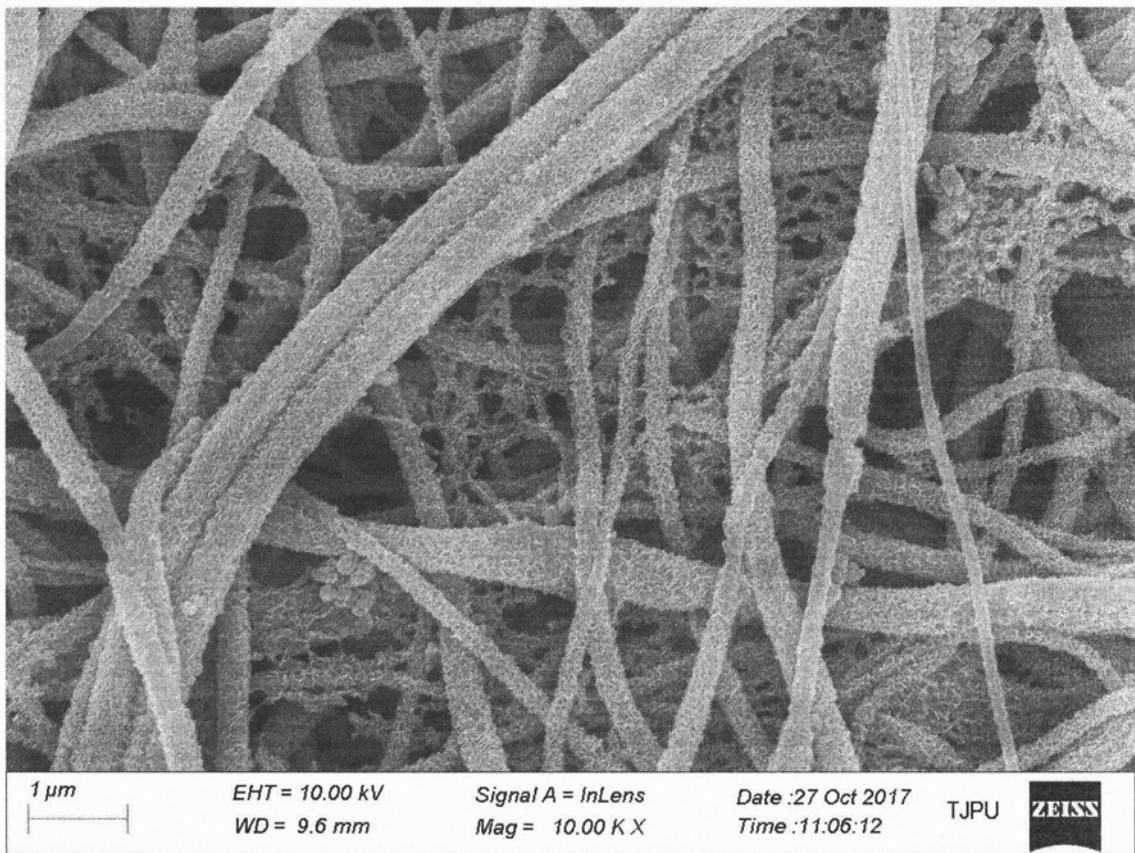


图2