



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106179473 A

(43)申请公布日 2016.12.07

(21)申请号 201610524313.6

(22)申请日 2016.07.06

(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 刘敏敏 胡晓钧 侯立安 于水利

(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 29/76(2006.01)

C02F 1/30(2006.01)

C02F 101/36(2006.01)

C02F 101/38(2006.01)

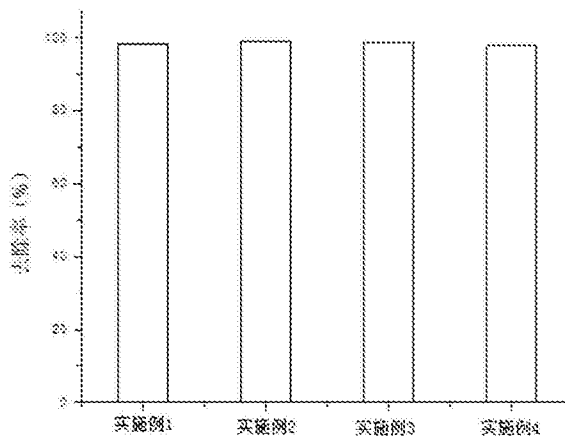
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

纳米零价铁/碳纳米管/沸石杂化介孔分子筛复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种纳米零价铁/碳纳米管/沸石杂化介孔分子筛复合材料的制备方法。本发明的具体步骤如下:(1)单独将沸石,或者将硅源及铝源的混合物于碱溶液中充分混合后,90-140℃温度下制得沸石前驱体;(2)将沸石前驱体、硅源、铝源和C16TMABr于碱溶液中混合,制备得到水凝胶;(3)将纳米零价铁和碳纳米管加入到水凝胶中,制得混合凝胶;(4)将混合凝胶依次进行晶化处理和高温煅烧处理即制得纳米零价铁/碳纳米管/沸石杂化介孔分子筛复合材料。本发明制备过程简单,灵活性高;将沸石引入介孔分子筛的孔壁,并且添加纳米零价铁和碳纳米管,能有效提高复合材料分离和降解有机污染物的效率。



1. 一种纳米零价铁/碳纳米管/沸石杂化介孔分子筛复合材料的制备方法,其特征在于,具体步骤如下:

(1) 单独将沸石,或者将硅源及铝源的混合物于碱溶液中充分混合后,90-140℃温度下反应5-12小时,制得沸石前驱体;

(2) 再将沸石前驱体、硅源、铝源和C16TMABr于碱溶液中混合,制备得到水凝胶;

(3) 将纳米零价铁和碳纳米管加入到水凝胶中,混合均匀,制得混合凝胶;

(4) 将混合凝胶进行晶化处理,待晶化处理结束后,经分离、洗涤、干燥,300-700℃温度下高温煅烧1-15小时,即制得纳米零价铁/碳纳米管/沸石杂化介孔分子筛复合材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)和步骤(2)中,碱溶液为摩尔浓度为1-10mol/L的氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,每毫升碱溶液中加入0.005-0.5g的沸石。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,硅源、铝源与碱的摩尔比为(1-15):(1-18):(150-550)。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,沸石前驱体、硅源、铝源、碱溶液和C16TMABr的摩尔比是(0.1-3):(1-50):(1-5):(0.1-5):(100-600)。

6. 根据权利要求4或5所述的制备方法,其特征在于,硅源包括沸石、硅溶胶或水玻璃中的一种或多种。

7. 根据权利要求4或5所述的制备方法,其特征在于,铝源包括沸石、偏铝酸钠、拟薄水铝石或异丙醇铝中的一种或多种。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,纳米零价铁与水凝胶的质量比为1:1~1:10,碳纳米管与水凝胶的质量比为1:1~1:10。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(4)中,晶化处理的条件为:90-180℃温度下,自生压力下进行晶化,控制时间为5-96小时。

纳米零价铁/碳纳米管/沸石杂化介孔分子筛复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于复合材料技术领域,具体的说,涉及一种纳米零价铁/碳纳米管/沸石杂化介孔分子筛复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着农业和工业的迅猛发展,产生的大量废水对自然环境和人体等造成了极大的危害。农业和工业废水富含有机污染物,例如,抗生素、腐植酸等。高浓度有机污染物导致了环境破坏。畜牧业、城市和农业废水,工业废水都会增加水环境中的有机物浓度。富含高浓度有机物的废水来源多、排放量大,未经处理或处理不完全的废水会给环境造成极大的危害。因此,高浓度有机污染物的处理现已备受人们的关注,我国已将有机物纳入“十二五”的总量控制指标中。

[0003] 针对上述问题,申请号为201410049887.3的中国发明专利公布了一种制备负载碳纳米管的铁复合填料的方法,以废铁屑和多壁碳纳米管作为原料,将铁片与碳纳米管一起放入溶有0.003mol/L氯化镁的异丙醇溶液中,伴随超声处理、在160V电压,1mA电流下进行电泳沉积1-3h,使得碳纳米管附着在铁片上;将制得的复合填料在40℃的温度下干燥2-3h,然后将其至于氩气流中,于600℃温度下焙烧,最终得到定型的复合填料。该专利技术制得的填料具有较高良好的比表面积,传质速率高,能够有效的防治填料表面钝化及填料的板结;可在短时间内提高印染废水的可生化性,并降低废水的COD_{Cr}和色度。

[0004] 申请号为200710052555.0的中国发明专利公布了一种用于微波水处理的铁碳复合纳米催化剂及其制备方法,该催化剂的主要组成为铁源与碳源,铁源与碳源质量比为10~1:1。其中所述的铁源为纳米零价铁或纳米三氧化二铁;所述的碳源为碳纳米管或碳纳米纤维材料。制备方法是:采用碳源、铁源和聚四氟乙烯乳液为原材料,将其按组成配比混合均匀,成型后在氮气保护下常温干燥,即得到可用于微波水处理铁碳复合纳米催化材料。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种有利于降解水中不同种类的有机物的纳米零价铁/碳纳米管/沸石杂化介孔分子筛复合材料的制备方法。

[0006] 本发明将零价铁和碳纳米管与沸石杂化介孔分子筛结合,其可以调节介孔的孔径,吸附不同分子半径的有机物,并具有离子交换性能,有利于去除阳离子型有机物。另外将纳米级的光催化剂负载在介孔分子筛的载体上,有利于将光催化剂的回收,避免了纳米颗粒对水的二次污染。

[0007] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现。

[0008] 本发明提供一种纳米零价铁/碳纳米管/沸石杂化介孔分子筛复合材料的制备方法,具体步骤如下:

[0009] (1)单独将沸石,或者将硅源及铝源的混合物于碱溶液中充分混合后,90-140℃温

度下反应5-12小时,制得沸石前驱体;

[0010] (2)再将沸石前驱体、硅源、铝源和C16TMABr于碱溶液中混合,制备得到水凝胶;

[0011] (3)将纳米零价铁和碳纳米管加入到水凝胶中,混合均匀,制得混合凝胶;

[0012] (4)将混合凝胶进行晶化处理,待晶化处理结束后,经分离、洗涤、干燥,300-700℃温度下高温煅烧1-15小时,即制得纳米零价铁/碳纳米管/沸石杂化介孔分子筛复合材料。

[0013] 上述步骤(1)、(2)中,碱溶液为摩尔浓度为1-10mol/L的氢氧化钠溶液或氢氧化钾溶液。

[0014] 上述步骤(1)中,所述的碱溶液中沸石的加入量为:每毫升碱溶液中加入0.005-0.5g的沸石。

[0015] 上述步骤(1)中,硅源、铝源与碱的摩尔比为(1-15):(1-18):(150-550)。

[0016] 硅源包括硅溶胶或水玻璃中的一种或多种。铝源包括偏铝酸钠、拟薄水铝石或异丙醇铝中的一种或多种。

[0017] 上述步骤(2)中,沸石前驱体、硅源、铝源、碱溶液和C16TMABr的摩尔比是(0.1-3):(1-50):(1-5):(0.1-5):(100-600)。

[0018] 上述步骤(3)中,纳米零价铁与水凝胶的质量比为1:1~1:10,所述的碳纳米管与水凝胶的质量比为1:1~1:10。

[0019] 上述步骤(4)中,晶化处理的条件为:90-180℃温度下,自生压力下进行晶化,控制时间为5-96小时。

[0020] 本发明将微孔沸石与介孔分子筛相结合,具有更大的比表面积和更强的吸附能力,可以吸附不同大小的有机分子,并与纳米零价铁和碳纳米管相结合,在可见光条件下,对有机污染物的去除效果良好。

附图说明

[0021] 图1为实施例1、实施例2、实施例3及实施例4制备的材料对70mL $1 \times 10^{-5} \text{mol L}^{-1}$ 亚甲基蓝的去除率图谱。

具体实施方式

[0022] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0023] 实施例1

[0024] (1)将天然沸石与氢氧化钠溶液混合,其中,氢氧化钠溶液的浓度为10mol/L,每毫升碱溶液中加入0.2g的沸石,充分混合后在100℃下反应6小时制备得到沸石前驱体;

[0025] (2)再将沸石前驱体、硅源、铝源和C16TMABr于碱溶液中混合,制备得到水凝胶;硅源为硅溶胶,铝源为偏铝酸钠,碱溶液为摩尔浓度为10mol/L的氢氧化钠溶液;沸石前驱体、硅源、铝源、碱溶液和C16TMABr的摩尔比是0.5:30:4:3:350;

[0026] (3)纳米零价铁和碳纳米管与水凝胶进行混合均匀,纳米零价铁与水凝胶的质量比为1:2,碳纳米管与水凝胶的质量比为1:4;

[0027] (4)将进行晶化处理,待晶化处理结束后,经分离、洗涤、干燥,高温煅烧,即制得纳米零价铁/碳纳米管/沸石杂化介孔分子筛复合材料。在115℃和自生压力下,混合凝胶晶化20小时,再进行分离、洗涤、干燥,在常压和500℃条件下,煅烧5小时,得到样品。

[0028] 实施例2

[0029] 本实施例纳米零价铁/碳纳米管-沸石杂化介孔分子筛复合材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0030] (1)将硅源及铝源的混合物于碱溶液中充分混合后,在一定温度下反应,制得沸石前驱体;

[0031] (2)再将沸石前驱体、硅源、铝源和C16TMABr于碱溶液中混合,制备得到水凝胶;

[0032] (3)将纳米零价铁和碳纳米管加入到水凝胶中,混合均匀,制得混合凝胶;

[0033] (4)将混合凝胶进行晶化处理,待晶化处理结束后,经分离、洗涤、干燥,高温煅烧,即制得样品。

[0034] 上述硅源为硅溶胶,铝源为偏铝酸钠,碱溶液为摩尔浓度为5mol/L的氢氧化钠溶液。

[0035] 步骤(1)中,将硅源和铝源加入到碱溶液中,充分混合,并于120℃下反应8小时,即制得沸石前驱体。

[0036] 步骤(2)中,沸石前驱体、硅源、铝源、碱溶液和C₁₆TMABr的摩尔比是0.8:20:3:4:450制备得到水凝胶。

[0037] 步骤(3)中,纳米零价铁与水凝胶的质量比为1:3,碳纳米管与水凝胶的质量比为1:6。

[0038] 步骤(4)中,晶化处理的条件为:在98℃和自生压力下进行晶化,控制时间为12小时。煅烧的条件为:在500℃和常压条件下进行煅烧,控制时间为8小时。

[0039] 实施例3

[0040] 本实施例纳米零价铁/碳纳米管-沸石杂化介孔分子筛复合材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0041] (1)将硅源及铝源的混合物于碱溶液中充分混合后,在一定温度下反应,制得沸石前驱体;

[0042] (2)再将沸石前驱体、硅源、铝源和C16TMABr于碱溶液中混合,制备得到水凝胶;

[0043] (3)将纳米零价铁和碳纳米管加入到水凝胶中,混合均匀,制得混合凝胶;

[0044] (4)将混合凝胶进行晶化处理,待晶化处理结束后,经分离、洗涤、干燥,高温煅烧,即制得样品。

[0045] 上述硅源为硅溶胶,铝源为偏铝酸钠,碱溶液为摩尔浓度为8mol/L的氢氧化钠溶液。

[0046] 步骤(1)中,将硅源和铝源加入到碱溶液中,充分混合,并于130℃下反应6小时,即制得沸石前驱体。其中,硅源、铝源与碱的摩尔比为10:7:350。

[0047] 步骤(2)中,沸石前驱体、硅源、铝源、碱溶液和C₁₆TMABr的摩尔比是1.2:30:5:3:500制备得到水凝胶。

[0048] 步骤(3)中,纳米零价铁与水凝胶的质量比为1:5,碳纳米管与水凝胶的质量比为1:3。

[0049] 步骤(4)中,晶化处理的条件为:在125℃和自生压力下进行晶化,控制时间为10小时。煅烧的条件为:在480℃和常压条件下进行煅烧,控制时间为10小时。

[0050] 实施例4

[0051] 本实施例纳米零价铁/碳纳米管-沸石杂化介孔分子筛复合材料的制备方法,具体包括以下步骤:

[0052] (1)将硅源及铝源的混合物于碱溶液中充分混合后,在一定温度下反应,制得沸石前驱体;

[0053] (2)再将沸石前驱体、硅源、铝源和C16TMABr于碱溶液中混合,制备得到水凝胶;

[0054] (3)将纳米零价铁和碳纳米管加入到水凝胶中,混合均匀,制得混合凝胶;

[0055] (4)将混合凝胶进行晶化处理,待晶化处理结束后,经分离、洗涤、干燥,高温煅烧,即制得样品。

[0056] 上述硅源为硅溶胶,铝源为偏铝酸钠,碱溶液为摩尔浓度为9mol/L的氢氧化钠溶液。

[0057] 步骤(1)中,将硅源和铝源加入到碱溶液中,充分混合,并于110℃下反应7小时,即制得沸石前驱体。其中,硅源、铝源与碱的摩尔比为9:10:250。

[0058] 步骤(2)中,沸石前驱体、硅源、铝源、碱溶液和C₁₆TMABr的摩尔比是1.7:35:4:2:450制备得到水凝胶。

[0059] 步骤(3)中,纳米零价铁与水凝胶的质量比为1:8,碳纳米管与水凝胶的质量比为1:6。

[0060] 步骤(4)中,晶化处理的条件为:在108℃和自生压力下进行晶化,控制时间为10小时。煅烧的条件为:在600℃和常压条件下进行煅烧,控制时间为10小时。

[0061] 如图1所示,为本发明实施例1、实施例2、实施例3及实施例4制备的材料对70mL 1×10^{-5} mol L⁻¹亚甲基蓝的去除率图谱,投加量为1g/L,反应时间为2小时;由该图谱可以看出,本发明制得的复合材料对70mL 1×10^{-5} mol L⁻¹亚甲基蓝的去除率均能达到90%以上,降解有机污染物的效率高,具有很好的应用前景。

[0062] 上述的对实施例的描述是为便于该技术领域的普通技术人员能理解和使用发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此,本发明不限于上述实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,不脱离本发明范畴所做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

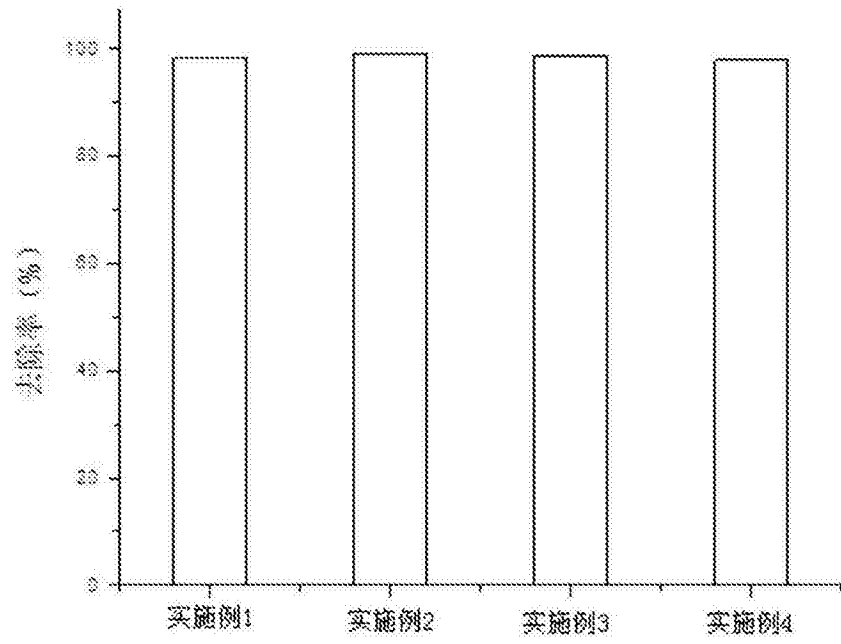


图1