



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104475019 B

(45)授权公告日 2016.10.05

(21)申请号 201410664795.6

C02F 1/28(2006.01)

(22)申请日 2014.11.19

审查员 曾基

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104475019 A

(43)申请公布日 2015.04.01

(73)专利权人 华侨大学

地址 362000 福建省泉州市丰泽区城东华
侨大学

(72)发明人 陈国华 王师 杨文

(74)专利代理机构 泉州市文华专利代理有限公
司 35205

代理人 陈智海

(51)Int.Cl.

B01J 20/20(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

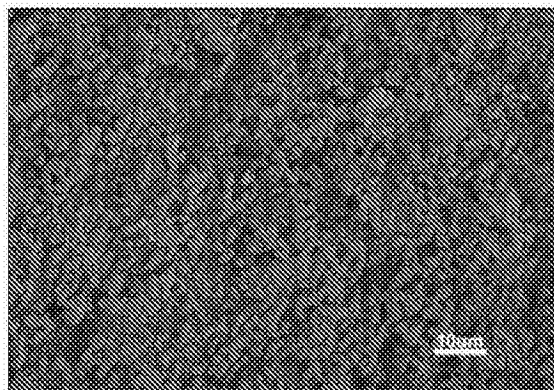
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明公开了一种石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料及其制备方法与应用,该复合吸附材料为其内负载有石墨烯的多孔陶瓷。该复合吸附材料的制备方法为:(1)将有机小分子或有机大分子或有机小分子与有机大分子的混合物通过溶解、浸泡的方法负载在多孔陶瓷内部;(2)将内部负载有机小分子或有机大分子或有机小分子与有机大分子的混合物的多孔陶瓷烧结获得石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料。该石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料应用于污水处理领域,通过将多孔陶瓷内部负载石墨烯后,多孔陶瓷的吸附除污能力显著提升,易于大规模制备,并且能够抵抗各种酸碱环境及循环利用。这对用吸附剂在污水处理领域的研究与发展具有重大实际意义。



1. 石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料的制备方法,其特征在于:通过如下步骤实现:

(1)将有机小分子或有机大分子或有机小分子与有机大分子的混合物溶解,得到浸泡液,将多孔陶瓷基体浸泡在此浸泡液中,使有机小分子或有机大分子或有机小分子与有机大分子的混合物负载在所述多孔陶瓷基体的内部;其中,所述多孔陶瓷基体上的孔的孔径为2nm-600 μ m;

(2)将其内负载有有机小分子或有机大分子或有机小分子与有机大分子的混合物的所述多孔陶瓷基体放入烧结装置中,在一定温度和气氛条件下进行烧结,使所述多孔陶瓷基体内负载的有机小分子或有机大分子或有机小分子与有机大分子的混合物转化为石墨烯,得到石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料。

2. 根据权利要求1所述的石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料的制备方法,其特征在于:所述有机小分子为柠檬酸、蔗糖、果糖和葡萄糖中的一种或多种;所述有机大分子为蜂蜜和牛奶中的一种或两种。

3. 根据权利要求1所述的石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料的制备方法,其特征在于:所述烧结装置的升温速度为5 $^{\circ}$ C-20 $^{\circ}$ C/min,烧结温度为300 $^{\circ}$ C-2000 $^{\circ}$ C,恒温时间为0.1-5h;气氛条件为空气、氮气、氩气或氦气,或者氮气、氩气和氦气的混合气体,通气流量为0.2-10L/min。

4. 根据权利要求1所述的石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料的制备方法,其特征在于:所述烧结装置为马弗炉、气氛炉或管式炉。

5. 根据权利要求1所述的石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料的制备方法,其特征在于:若气氛条件采用氮气、氩气、氦气或者三者的混合气体,烧结完成后,关掉所述烧结装置的电源,自然冷却至室温再取出石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料;若气氛条件采用空气,则在烧结完成后就取出石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料。

6. 根据权利要求3所制备的石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料在污水处理领域中的应用。

石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于石墨烯复合材料领域,具体涉及一种石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 多孔陶瓷作为一种吸附材料早有应用,但普通的多孔陶瓷吸附除污能力并不强。

[0003] 石墨烯是一种单原子厚度的二维蜂窝状结构新型碳材料,由于其独特而奇异的各种性能,如单层石墨烯具有超凡的电子性质、热学、力学性能以及巨大的比表面积(高达 $2965\text{m}^2/\text{g}$)而受到科学家们的广泛关注与研究。特别是石墨烯巨大的比表面积在吸附除污领域具有广阔的应用前景。

[0004] 石墨烯复合材料可以兼获石墨烯和基底的优异性能,虽然Thalappil Pradeep等人(Thalappil Pradeep et al.ACS Appl.Mater.interfaces 2012,4,4156-4163; Thalappil Pradeep et al.Journal of Hazardous Materials 246-247(2013)213-220)将石墨烯同沙子复合,但石墨烯仅仅只是包裹在沙粒的表面。

[0005] 中国专利CN103265285A的目的在于提供一种机械稳定性导电性都良好的石墨烯-陶瓷复合材料,其先将铈盐(或锆盐)、助剂、氧化石墨烯和乙醇混合在一起超声分散均匀成石墨烯-金属氧化物复合材料,再加入有机胶粘剂溶剂研磨、烧结而制得。

[0006] 中国专利CN103214274A公开了一种石墨烯/多孔陶瓷复合导电材料及其制备方法,其利用化学气相沉积法将石墨烯直接生长在多孔的陶瓷基底表面上,得到石墨烯/多孔陶瓷复合导电材料。需要说明的是该法所用的多孔陶瓷是由一种或多种陶瓷粉体研磨成为粒径大小不一的粉体,再将粉体和粘结剂共混和研磨,混合均匀后烘干、成型而获得多孔陶瓷基体,而且该复合材料仅仅限制在导电方面的应用。

[0007] 中国专利CN102827587A公开了一种相变储能材料/石墨烯/多孔陶瓷复合热管理材料及其制备方法和应用,其首先在多孔陶瓷表面附上一层金属,再用化学气相沉积法在多孔陶瓷上生长石墨烯,该法由于在多孔陶瓷表面首先附上一层金属,石墨烯并不能够在多孔陶瓷内部生长,同样,该复合材料仅仅限制在导电方面的应用;又或是所用的多孔陶瓷仍然为需要自行制备以获得独特的结构,而且该专利所用的多孔陶瓷空洞均为宏观上的孔洞,同样,该复合材料仅仅是一种热管理材料。

[0008] 上述各种石墨烯复合材料大多是利用石墨烯的机械性能和导电性能,对于石墨烯在吸附除污领域中的应用未见提及。此外,现有技术中多是利用化学气相沉淀法制备石墨烯复合材料,存在成本高,难以大规模工业化等问题。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料,其具有良好的吸附除污能力,成本很低并可循环利用,并且能够抵抗各种酸碱环境。

[0010] 本发明的目的是提供一种石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料的制备方法,其制备成

本低,容易工业化。

[0011] 本发明的另一目的是提供石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料在污水处理领域中的应用。

[0012] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0013] 石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料,具有多孔陶瓷基体,此多孔陶瓷基体的内部负载有石墨烯。

[0014] 所述多孔陶瓷基体为常见的多孔氧化铝、多孔氧化锆或多孔二氧化硅,且所述多孔陶瓷基体上的孔的孔径为2nm-600um。

[0015] 石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料的制备方法,通过如下步骤实现:

[0016] (1)将有机小分子或有机大分子或有机小分子与有机大分子的混合物溶解,得到浸泡液,将多孔陶瓷基体浸泡在此浸泡液中,使有机小分子或有机大分子或有机小分子与有机大分子的混合物负载在所述多孔陶瓷基体的内部;其中,所述多孔陶瓷基体上的孔的孔径为2nm-600um;

[0017] (2)将其内负载有有机小分子或有机大分子或有机小分子与有机大分子的混合物的所述多孔陶瓷基体放入烧结装置中,在一定温度和气氛条件下进行烧结,使所述多孔陶瓷基体内负载的有机小分子或有机大分子或有机小分子与有机大分子的混合物转化为石墨烯,得到石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料。

[0018] 所述有机小分子为柠檬酸、蔗糖、果糖和葡萄糖中的一种或多种;所述有机大分子为蜂蜜和牛奶中的一种或两种。

[0019] 所述烧结装置的升温速度为5℃-20℃/min,烧结温度为300℃-2000℃,恒温时间为0.1-5h;气氛条件为空气、氮气、氩气或氦气,或者氮气、氩气和氦气的混合气体,通气流量为0.2-10L/min。

[0020] 所述烧结装置为马弗炉、气氛炉或管式炉。

[0021] 若气氛条件采用氮气、氩气、氦气或者三者的混合气体,烧结完成后,关掉所述烧结装置的电源,自然冷却至室温再取出石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料;若气氛条件采用空气,则在烧结完成后就取出石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料。

[0022] 石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料在污水处理领域中的应用。

[0023] 现有技术中虽然有报道过石墨烯-陶瓷复合材料,但所用陶瓷或是粉末,或是通过特殊的加工制成特殊的结构;并没有将石墨烯负载在多孔陶瓷内部而获得结构新颖的石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料的相关报道。本发明采用上述方案后,其创新之处在于,石墨烯是负载在多孔陶瓷内部而得到的石墨烯/陶瓷复合吸附材料,同一般的石墨烯复合物具有本质的差别。该复合吸附材料是应用在污水处理领域的,其中石墨烯是利用有机小分子、有机大分子或其混合物转化而来的,制备方法简单且成本低,容易工业化。更需要说明的是,本发明所用的多孔陶瓷为普通多孔陶瓷,并不需要额外的加工处理;本发明通过将多孔陶瓷内部负载上石墨烯后,该复合吸附材料在污水处理上,同普通多孔陶瓷相比,吸附效果显著提高,并且在各种PH条件下,其吸附能力均不受影响,如吸附Cr(VI),其去除率均达到99%以上。且该复合吸附材料可循环利用,并且能够抵抗各种酸碱环境。

附图说明

- [0024] 图1为空白的多孔陶瓷基体扫描电镜微观形貌图；
- [0025] 图2为本发明的石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料扫描电镜微观形貌图；
- [0026] 图3为本发明石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料上石墨烯透射电子显微镜图；
- [0027] 图4为本发明的石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料在不同PH条件下吸附5ppm亚甲基蓝(MB)的去除率与PH关系图；
- [0028] 图5为本发明的石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料在不同PH条件下吸附62.5ppmCr(VI)重铬酸钾的去除率与PH关系图。

具体实施方式

- [0029] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明,但保护范围并不受此限制。
- [0030] 实施例1:
- [0031] 本发明石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料的制备方法,通过如下步骤实现:
- [0032] (1)将空白的多孔陶瓷基体洗净,烘干;多孔陶瓷基体采用常见的多孔氧化铝、多孔氧化锆或多孔二氧化硅,其上的孔的孔径为2nm-600um,空白的多孔陶瓷基体扫描电镜微观形貌图如图1所示;
- [0033] (2)用柠檬酸和水配置质量比为20%的柠檬酸水溶液250ml;称取60g上述步骤(1)所得的多孔陶瓷基体,将多孔陶瓷基体放置于马弗炉内,按5°C-20°C/min的速度升温至500°C,于500°C烧制6min,烧制结束后迅速取出多孔陶瓷基体,浸没入上述配置好的柠檬酸水溶液中,使柠檬酸负载在多孔陶瓷基体的内部,浸泡24h后,取出负载有柠檬酸的多孔陶瓷基体,用吹风机吹10min,或放在通风厨里干燥24h;
- [0034] (3)将马弗炉按5°C-20°C/min的速度升温至500°C,关掉电源,打开炉门,迅速放入步骤(2)所得的负载有柠檬酸的多孔陶瓷基体,此时炉内温度大致降至400°C左右,继续按上述升温速度升温至500°C,恒温11min,使多孔陶瓷基体内负载的柠檬酸转化为石墨烯,得到石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料;
- [0035] (4)最后将步骤(3)所得的石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料在恒温鼓风干燥箱100°C下烘干至恒重。所得的石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料扫描电镜微观形貌图如图2所示。石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料上石墨烯透射电子显微镜图如图3所示。
- [0036] 经静态吸附法检测,本实施例所得的石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料对10ml初始浓度为125ppmCr(VI)重铬酸钾,Cr(VI)吸附量 q_t (mg g⁻¹)为4.952,去除率为99.04%;经静态吸附法检测,如图4所示,本实施例所得的石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料对10ml初始浓度为5ppm亚甲基蓝,在PH=2,4,6,8,10,去除率分别为90.2%,89.4%,94.2%,91.8%,95.4%。
- [0037] 实施例2:
- [0038] (1)将空白的多孔陶瓷基体洗净,烘干;多孔陶瓷基体采用常见的多孔氧化铝、多孔氧化锆或多孔二氧化硅,其上的孔的孔径为2nm-600um;
- [0039] (2)用蔗糖和水配置质量比为10%的蔗糖水溶液250ml;称取60g上述步骤(1)所得的多孔陶瓷基体,将多孔陶瓷基体放置于马弗炉内,按5°C-20°C/min的速度升温至500°C,于500°C烧制6min,烧制结束后迅速取出多孔陶瓷基体,浸没入上述配置好的蔗糖水溶液中,使蔗糖负载在多孔陶瓷基体的内部,浸没24h后,取出负载有蔗糖的多孔陶瓷基体,用吹

风机吹10min,或放在通风厨里干燥24h;

[0040] (3)将负载有蔗糖的多孔陶瓷基体放入气氛炉内,通 N_2 保护,通气流量为0.2-10L/min,按 $5^{\circ}C-20^{\circ}C/min$ 的速度升温至 $1800^{\circ}C$,恒温2.5h,使多孔陶瓷基体内负载的蔗糖转化为石墨烯,然后关掉气氛炉电源,自然冷却至室温后,得到石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料;

[0041] (4)最后将步骤(3)所得的石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料在恒温鼓风干燥箱 $100^{\circ}C$ 下烘干至恒重。

[0042] 经静态吸附法检测,如图5所示,本实施例所得的石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料对10ml初始浓度为62.5ppmCr(VI)重铬酸钾在 $PH=2,4,6,8,10$ 时,去除率分别为99.7%,99.8%,99.9%,98.4%,98.4%。

[0043] 实施例3:

[0044] (1)将空白的多孔陶瓷基体洗净,烘干;多孔陶瓷基体采用常见的多孔氧化铝、多孔氧化锆或多孔二氧化硅,其上的孔的孔径为2nm-600um;

[0045] (2)用等质量的蜂蜜、葡萄糖同水配成质量比为15%的混合水溶液250ml,称取60g上述步骤(1)所得的多孔陶瓷基体,将多孔陶瓷基体放置于马弗炉内,按 $5^{\circ}C-20^{\circ}C/min$ 的速度升温至 $500^{\circ}C$,于 $500^{\circ}C$ 烧制6min,烧制结束后迅速取出陶瓷,浸没入上述混合水溶液中,使蜂蜜和葡萄糖负载在多孔陶瓷基体的内部,浸没24h后,取出负载有蜂蜜和葡萄糖的多孔陶瓷基体,用吹风机吹10min,或放在通风厨里干燥24h;

[0046] (3)将负载有蜂蜜和葡萄糖的多孔陶瓷基体放入气氛炉内,通 N_2 保护,通气流量为0.2-10L/min,按 $5^{\circ}C-20^{\circ}C/min$ 的速度升温至 $900^{\circ}C$,恒温3h,使多孔陶瓷基体内负载的蜂蜜和葡萄糖转化为石墨烯,然后关掉气氛炉电源,自然冷却至室温后,得到石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料;

[0047] (4)最后将步骤(3)所得的石墨烯-多孔陶瓷吸附材料在恒温鼓风干燥箱 $100^{\circ}C$ 下烘干至恒重。

[0048] 经静态吸附法检测,本实施例所得的石墨烯-多孔陶瓷吸附材料对10ml初始浓度为250ppmCr(VI)重铬酸钾吸附量 $q_t(mg g^{-1})$ 为8.240。

[0049] 本发明中,除了上述的马弗炉和气氛炉,烧结装置也可选用管式炉。气氛条件除了上述的空气和氮气,还可选用氩气、氦气或者氮气、氩气、氦气三者的混合气体。多孔陶瓷基体内负载的可选择有机小分子或有机大分子或有机小分子与有机大分子的混合物,其中,有机小分子为柠檬酸、蔗糖、果糖和葡萄糖中的一种或多种,有机大分子为蜂蜜和牛奶中的一种或两种。多孔陶瓷基体上的孔的孔径优选范围为3nm到50um。

[0050] 本发明的应用:

[0051] 本发明所制备的石墨烯-多孔陶瓷复合吸附材料应用于吸附污染物时,其吸附量和去除率,采用静态吸附法检测,以吸附重铬酸钾和亚甲基蓝为例,但并不仅限于这两种吸附对象,具体步骤如下:

[0052] 室温下,称取 $m_1=0.25g$ 本发明的吸附剂放入20ml样品瓶中,该样品瓶中加入 $V=10ml$ 浓度不同的浓度 C_0 Cr(VI)重铬酸钾水溶液,在室温下搅拌8.5h,静置取上层清液,用岛津紫外分光光度计UV-3600测得吸附后该上层清液中重铬酸钾的浓度 C_1 ;同理,称取 $m_2=0.5g$ 吸附剂放入20ml样品瓶中,该样品瓶中加入 $V=10ml$ 浓度不同的 C_0 下的亚甲基蓝水溶液,在室温下搅拌7h,静置取上层清液,用岛津紫外分光光度计UV-3600测得吸附后该上层

清夜中亚甲基蓝的浓度 C_1 根据下式(1)和(2)分别计算吸附量(mg/g)和去除率(%)

$$[0053] \quad Q = (C_0 - C_1) * V * 10^{-3} / m_n (n=1, 2) \quad (1)$$

$$[0054] \quad q = (C_0 - C_1) * 100\% / C_0 \quad (2)。$$

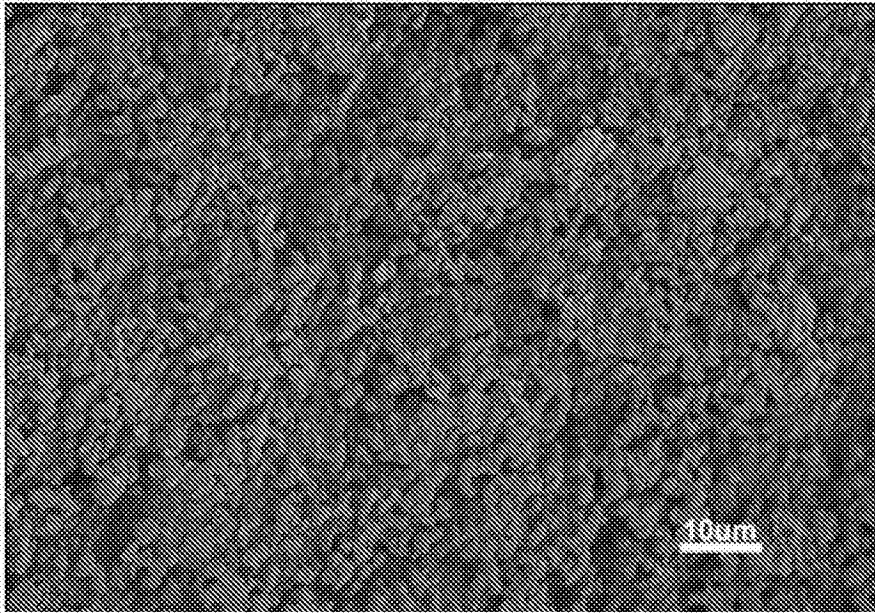


图1

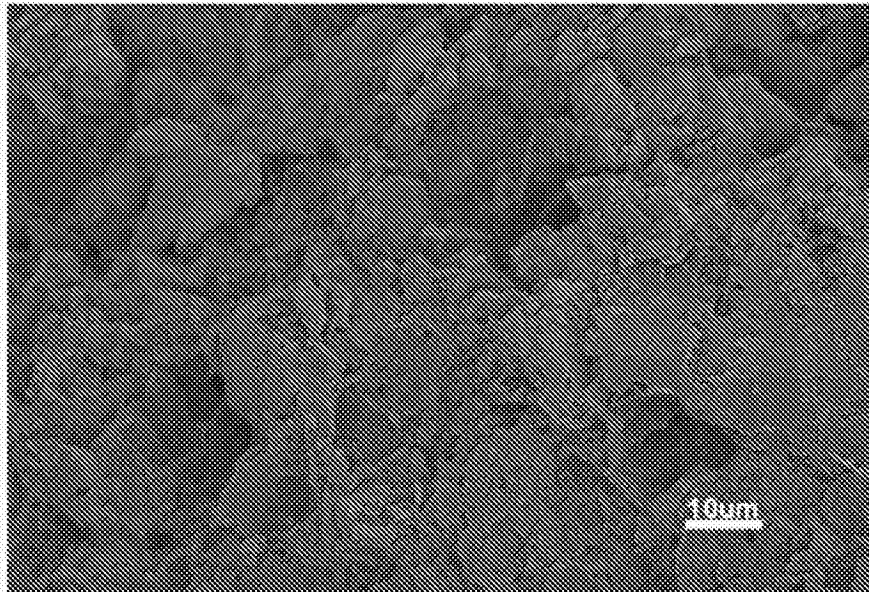


图2

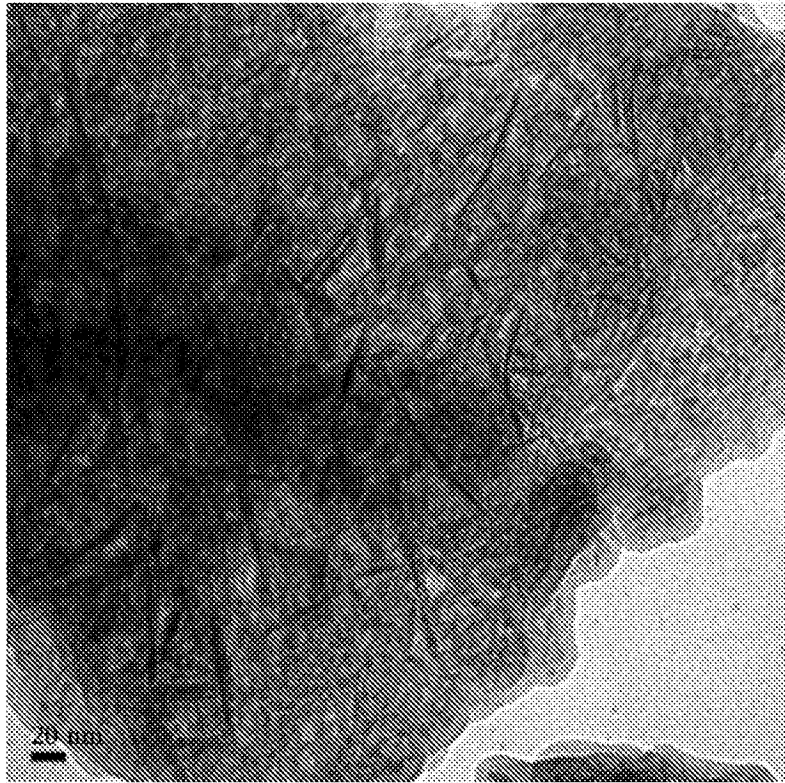


图3

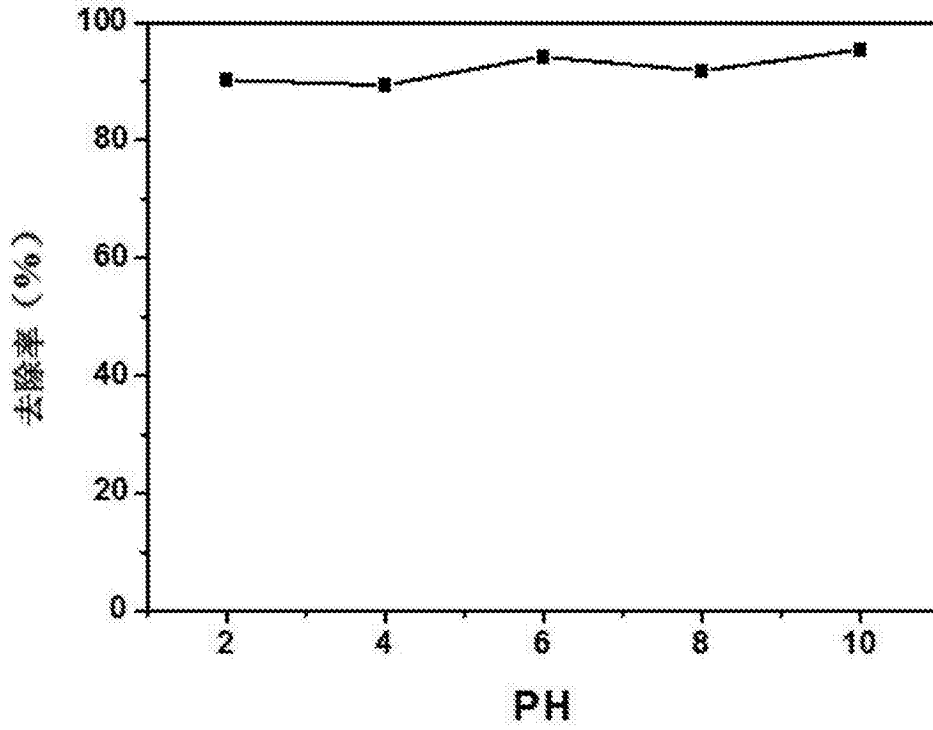


图4

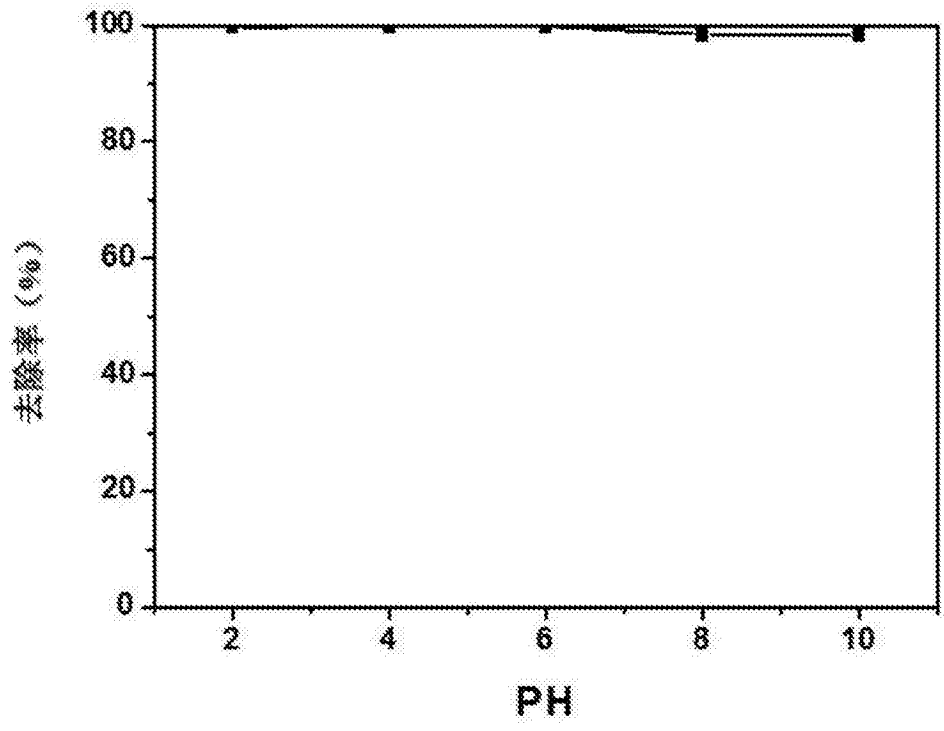


图5