



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103179861 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 26

(21) 申请号 201180037560. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 06. 02

A01N 59/20 (2006. 01)

(30) 优先权数据

A61K 33/24 (2006. 01)

1529/CHE/2010 2010. 06. 02 IN

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 01. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2011/001551 2011. 06. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02011/151725 EN 2011. 12. 08

(71) 申请人 印度理工学院

地址 印度泰米尔纳德

(72) 发明人 T·普拉迪普 M·M·希哈布迪恩

安什普 M·U·桑卡尔

C·阿姆瑞塔

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

公司 11285

代理人 王媛 钟守期

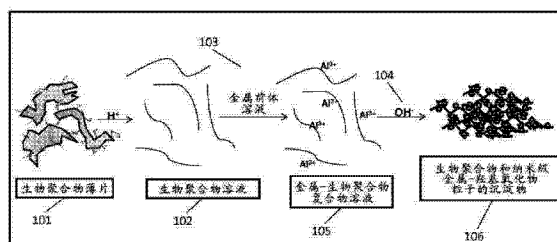
权利要求书3页 说明书9页 附图7页

(54) 发明名称

有机模板纳米金属羟基氧化物

(57) 摘要

本发明公开了包含生物聚合物和一种或多种纳米金属-羟基氧化物/氢氧化物/氧化物粒子的颗粒状复合材料,以及用于制备和使用它的方法。



100

1. 一种用于在包含生物聚合物和一种或多种纳米金属-羟基氧化物/氢氧化物/氧化物粒子的水介质中制备颗粒状复合材料的方法,所述方法包括步骤:

a. 使金属前体与生物聚合物接触以获得金属-生物聚合物复合物;并且随后

b. 使所述金属-生物聚合物复合物与碱接触以获得一种或多种纳米金属羟基氧化物/氢氧化物/氧化物粒子。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤a和b在低于约60℃的温度进行。

3. 根据权利要求1所述的方法,还包括在b后,

c. 混合所述金属-生物聚合物复合物以产生半固体沉淀物;

d. 过滤所述半固体沉淀物;

e. 干燥所述半固体沉淀物以产生干燥的粒子-生物聚合物复合材料;并且

f. 碾磨所述干燥的粒子-生物聚合物复合材料以形成颗粒状复合材料。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述生物聚合物包括壳聚糖、香蕉丝、纤维素或其组合。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述生物聚合物包括官能化形式的壳聚糖、香蕉丝、纤维素或其组合。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中至少一部分的所述纳米金属羟基氧化物粒子具有晶体结构。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中至少一部分的所述纳米金属羟基氧化物粒子在它们的晶体结构中含有高指数平面。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属前体包括铝、锌、锰、铁、钛、锆、镧、铈或其组合的盐。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属前体包含硝酸铝、氯化铝、硫酸铝、异丙氧基铝或其组合。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述碱包括氢氧化钠、氨、氢氧化钾或其组合。

11. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤a-b在约20℃至约80℃的温度进行。

12. 根据权利要求1所述的方法,其中步骤a-b在约20℃至约60℃的温度进行。

13. 根据权利要求1所述的方法,其中所述金属羟基氧化物/氢氧化物/氧化物粒子-生物聚合物颗粒状复合材料的尺寸是约0.1mm至约3mm。

14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米金属羟基氧化物/氢氧化物/氧化物粒子的尺寸是约1nm至约100nm。

15. 根据权利要求1所述的方法,其中所述纳米金属羟基氧化物/氢氧化物/氧化物粒子的尺寸是约3nm至约10nm。

16. 根据权利要求1所述的方法,其中至少一部分的所述纳米金属羟基氧化物/氢氧化物/氧化物粒子在所述生物聚合物的表面上对齐。

17. 根据权利要求3所述的方法,其中所述干燥步骤包括冷冻干燥、表面干燥、热风干燥、喷雾干燥、真空干燥或其组合。

18. 根据权利要求3所述的方法,其中所述颗粒状复合材料适用于从水中移除污染物。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中污染物包括氟化物、砷、病原体或其组合。

20. 根据权利要求3所述的方法,其中将所述颗粒状复合材料用作吸收剂。

21. 根据权利要求 3 所述的方法,其中将所述颗粒状复合材料用作干燥剂。
22. 根据 3 的方法,其中将所述颗粒状复合材料用作催化剂。
23. 根据权利要求 3 所述的方法,其中将所述颗粒状复合材料用作绝缘涂层。
24. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述颗粒状复合材料具有在初始氟化物浓度为 1 至 10mg/L 时超过 50mg/g 的氟化物吸附容量。
25. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述颗粒状复合材料具有在初始氟化物浓度为 5 至 10mg/L 时超过 50mg/g 的氟化物吸附容量。
26. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述颗粒状复合材料具有在初始砷酸盐浓度为 0.1 至 1mg/L 时超过 19mg/g 的砷吸附容量。
27. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述颗粒状复合材料具有在初始砷酸盐浓度为 0.5 至 1mg/L 时超过 19mg/g 的砷吸附容量。
28. 一种颗粒状复合材料,包含生物聚合物和一种或多种纳米金属-羟基氧化物/氢氧化物/氧化物粒子,其通过水介质中所实施的方法制备,所述方法包括步骤:
 - a. 使金属前体溶液与所述生物聚合物接触以获得金属-生物聚合物复合物溶液;
 - b. 通过在剧烈搅拌下添加碱溶液至所述金属-生物聚合物复合物溶液中水解所述金属前体以获得一种或多种纳米金属羟基氧化物/氢氧化物/氧化物粒子;
 - c. 通过剧烈搅拌所述金属-生物聚合物复合物溶液获得一种或多种金属羟基氧化物/氢氧化物/氧化物粒子-生物聚合物复合材料的半固体沉淀物;
 - d. 过滤所述半固体沉淀物以移除杂质并且浓缩所述半固体沉淀物;
 - e. 干燥所述金属羟基氧化物/氢氧化物/氧化物粒子-生物聚合物复合材料的半固体沉淀物以获得固体金属羟基氧化物/氢氧化物/氧化物粒子-生物聚合物复合材料;和
 - f. 碾磨所述固体金属羟基氧化物/氢氧化物/氧化物粒子-生物聚合物复合材料以获得包含所述金属羟基氧化物/氢氧化物/氧化物粒子和所述生物聚合物的颗粒状复合材料,其中,步骤 a-f 在低于 60 摄氏度的温度进行。
29. 根据权利要求 28 所述的颗粒状复合材料,其中所述生物聚合物包括壳聚糖、香蕉丝、纤维素或其组合。
30. 根据权利要求 28 所述的颗粒状复合材料,其中所述生物聚合物包括官能化形式的壳聚糖、香蕉丝、纤维素或其组合。
31. 根据权利要求 28 所述的颗粒状复合材料,其中至少一部分的所述纳米金属羟基氧化物/氢氧化物/氧化物粒子具有晶体结构。
32. 根据权利要求 28 所述的颗粒状复合材料,其中至少一部分的所述纳米金属羟基氧化物粒子在其晶体结构中含有高指数平面。
33. 根据权利要求 28 所述的颗粒状复合材料,其中所述金属前体包括铝、锌、锰、铁、钛、锆、镧、铈或其组合的盐。
34. 根据 28 的颗粒状复合材料,其中所述金属前体包括硝酸铝、氯化铝、硫酸铝、异丙氧基铝或其组合。
35. 根据权利要求 28 所述的颗粒状复合材料,其中所述碱包括氢氧化钠、氨、氢氧化钾或其组合。

36. 根据权利要求 28 所述的颗粒状复合材料,其中步骤 a-f 在约 20℃至约 80℃的温度进行。

37. 根据权利要求 28 所述的颗粒状复合材料,其中步骤 a-f 在约 20℃至约 60℃的温度进行。

38. 根据权利要求 28 所述的颗粒状复合材料,其中所述纳米金属羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物 - 生物聚合物颗粒状复合材料的尺寸是约 0.1mm 至约 3mm。

39. 根据权利要求 28 所述的颗粒状复合材料,其中所述纳米金属羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物粒子的尺寸是约 1nm 至约 100nm。

40. 根据权利要求 28 所述的颗粒状复合材料,其中所述纳米金属羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物粒子的尺寸是约 3nm 至约 10nm。

41. 根据权利要求 28 所述的颗粒状复合材料,其中至少一部分的所述纳米金属羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物粒子在所述生物聚合物的表面上对齐。

42. 根据权利要求 28 所述的颗粒状复合材料,其中干燥包括冷冻干燥、表面干燥、热风干燥、喷雾干燥、真空干燥或其组合。

43. 根据权利要求 28 所述的颗粒状复合材料,其中将所述颗粒状复合材料用作吸收剂。

44. 根据权利要求 43 所述的颗粒状复合材料,其中所述颗粒状复合材料具有在初始氟化物浓度为 1 至 10mg/L 时超过 50mg/g 的氟化物吸附容量。

45. 根据权利要求 43 所述的颗粒状复合材料,其中所述颗粒状复合材料具有在初始氟化物浓度为 5 至 10mg/L 时超过 50mg/g 的氟化物吸附容量。

46. 根据权利要求 43 所述的颗粒状复合材料,其中所述颗粒状复合材料具有在初始砷酸盐浓度为 0.1 至 1.0mg/L 时超过 19mg/g 的砷吸附容量。

47. 根据权利要求 43 所述的颗粒状复合材料,其中所述颗粒状复合材料具有在初始砷酸盐浓度为 0.5 至 1.0mg/L 时超过 19mg/g 的砷吸附容量。

48. 根据 28 的颗粒状复合材料,其中将所述颗粒状复合材料用来移除水中的污染物。

49. 根据权利要求 48 所述的颗粒状复合材料,其中所述污染物包括氟化物、砷、病原体或其组合。

50. 根据权利要求 28 所述的颗粒状复合材料,其中将所述颗粒状复合材料用作干燥剂。

51. 根据权利要求 28 所述的颗粒状复合材料,其中将所述颗粒状复合材料用作催化剂。

52. 根据权利要求 28 所述的颗粒状复合材料,其中将所述颗粒状复合材料用作绝缘涂层。

有机模板纳米金属羟基氧化物

[0001] 背景

技术领域

[0002] 本公开涉及纳米材料,并且特别涉及纳米金属羟基氧化物材料,例如,有机的模板纳米金属羟基氧化物材料,以及制备这类材料的方法。

技术背景

[0003] 在全部铝基组合物当中,活化氧化铝是最流行的组合物。活化氧化铝一般通过使氢氧化铝完全热脱水来制备,而勃姆石一般通过使氢氧化铝部分热脱水来制备。活化氧化铝是有效的工业干燥剂、催化剂载体和水中砷及氟化物的有效吸收剂。联合国环境规划署(UNEP)将活化氧化铝吸收划分为用于从水中移除砷的最好可用技术。通常铝基化合物并且尤其氧化铝广泛地使用并且是用于从饮用水中移除砷和氟化物的所展示技术的基础。然而,铝基化合物的氟化物吸附容量一般十分低,例如,在1至10mg/g数量级上。砷吸附容量类似地低。因此,利用常规氧化铝材料的吸附技术和装置受低砷和氟化物摄入容量限制并且可能要求频繁再生,产生大量的固体和液体废弃物。

[0004] 通常,在上文讨论的应用中使用颗粒状氧化铝珠。基于粉末的组合物不能直接使用,这归因于固有的不良导水率和粒子溶出的危险。常规的颗粒状珠通过添加粘合剂连同氧化铝/氢氧化物的细粒子并且将混合物在300°C至600°C的升高温度下加热来制备。用于获得氧化铝珠的另一种方法是通过油滴法,其中使得通过沉淀铝前体所获得的凝胶滴入热油浴中,形成球状粒子并且使粒子在较高的压力和温度下老化。在洗涤、干燥和在高温烧结后,获得产生的晶态球状氧化铝粒子。由于使用外部物理介质和/或化学物质,这类方法是较不环境友好和不经济的。

[0005] 金属氧化物-壳聚糖复合材料是因其移除(例如)多种水中污染物的吸附容量而知名的基于生物的有机材料的一个实例。最近已经检验了Ti-Al负载的壳聚糖珠对氟化物的移除,其中发现在80°C干燥的壳聚糖珠在水中溶胀并且堵塞滤器装置。在升高的温度(例如,450°C)烧结这些珠可以改善珠的稳定性;然而,烧结过程减少氟化物摄入容量并且可能使壳聚糖分解。这些约束条件限制了这类介质用于水纯化应用。

[0006] 因此,需要解决前述问题以及与吸附材料和水过滤技术相关的其他缺点。尤其,需要具有改进的氟化物和/或砷吸附容量的生物友好型材料。这些需要和其他需要由本公开的组合物和方法满足。

[0007] 发明简述

[0008] 根据如本文中体现和广泛描述的本发明目的,本公开在一个方面涉及颗粒状复合材料,并且具体地涉及有机模板纳米金属羟基氧化物/氢氧化物/氧化物的颗粒状复合材料和用于制备这类材料的方法。

[0009] 在一个方面,本公开提供一种用于制备有机模板纳米金属-羟基氧化物/氢氧化物/氧化物的颗粒状复合材料的方法。

[0010] 在另一个方面,本公开提供一种用于经水质途径制备包含生物聚合物和一种或多种纳米金属-羟基氧化物/氢氧化物/氧化物粒子的颗粒状复合材料的方法。

[0011] 在另一个方面,本公开的方法可以在制备颗粒状复合材料时不需要升高的温度、压力或外部化学试剂。

[0012] 在又一个方面,本公开提供了包含本发明纳米金属羟基氧化物/氢氧化物/氧化物材料的过滤装置。

[0013] 本发明的另外方面将部分地在后续的描述中阐明并且部分地从这种描述中显而易见或可以通过实施本发明获知。本发明的优点将借助所附权利要求书中特别指出的要素和组合而实现和达到。应当理解,前面的一般描述和以下的详述仅是示例性和解释性的,并且不限制如要求保护的本发明。

[0014] 附图简述

[0015] 并入本说明书中并且构成其部分的附图说明几个方面,并且与描述一起用于解释本发明原理。

[0016] 图 1 是根据本发明的多个方面在用于制备颗粒状混杂复合材料的方法中涉及的化学反应的示意图。

[0017] 图 2 是根据本发明的一个实施方案的壳聚糖结合的 A100H 粒子的示意图,以及显示粒子的胡椒样形状的显微照片。

[0018] 图 3a 示出有机模板勃姆石纳米构造 (OTBN)、吸附氟化物的 OTBN 和壳聚糖的 X 射线衍射 (XRD) 图案。图 3b 示出由多种原料制备的 OTBN 和通过多种方法干燥的 OTBN 的 XRD 图案。

[0019] 图 4 示出有机模板勃姆石纳米构造 (OTBN) 和吸附氟化物的 OTBN 的 FT-IR 谱。

[0020] 图 5a 示出在吸附氟化物之前和之后有机模板勃姆石纳米结构 (OTBN) 的 X 射线光电子能谱 (XPS),图 5b、5c 和 5d 分别详述铝区、氧区和氟区。

[0021] 图 6a 示出通过作为吸收剂剂量函数的 OTBN 吸附氟化物的程度,并且图 6b 示出在初始氟化物浓度为 10mg/L 和给水 pH 为 7 ± 0.2 时作为初始氟化物浓度函数的氟化物摄入容量。

[0022] 图 7a 示出作为时间的函数的 OTBN 的氟化物摄入容量,并且图 7b 描述了氟化物吸附到 OTBN 上的准二级动力学曲线。

[0023] 图 8a 示出作为吸收剂剂量函数的 OTBN 的吸附容量,并且图 8b 示出在初始砷酸盐浓度为 1.1mg/L 和给水 pH 为 7 ± 0.2 时作为初始砷酸盐浓度函数的 OTBN 的吸附容量。

[0024] 描述

[0025] 可以通过参考以下的本发明详述和其中所包含的实施例更容易地理解本发明。

[0026] 在公开和描述本发明的化合物、组合物、制品、系统、装置和/或方法之前,应当理解它们不限于特定的合成方法(除非另外说明)或限于特定试剂(除非另外说明),同样除非另外说明,否则这些当然可以变动。还应当理解本文中所用的术语其目的仅在于描述特定方面,并且不意在起限制作用。尽管与本文所述的那些方法和材料相似或相同的任意方法和材料可以用于实施或测试本发明,然而现在描述示例方法和材料。

[0027] 定义

[0028] 如本说明书和所附权利要求书中所用,单数形式“一个(a)”、“一种(an)”和“该

(the)”包括复数称谓,除非上下文另外清楚地说明。因而,例如,对“一种溶剂”的称谓可以包括两种或更多种溶剂的混合物。

[0029] 范围可以在本文中表达为从“约”一个特定值和 / 或至“约”另一个特定值。当表述这个范围时,另一个方面包括从这一个特定值和 / 或至另一个特定值。类似地,当通过使用前项“约”,将值表述为近似值时,应当理解这个特定值形成另一个方面。将进一步理解,每种范围的终点是相对于另一个终点均有意义的,并且独立于另一个终点。还应当理解,存在本文中公开的众多值并且除每个值之外,该值也在本文中公开为“约”这个特定值。例如,如果公开了值“10”,则也公开了“约 10”。还应当理解,也公开在两个特定单位之间的每个单位。例如,如果公开了 10 和 15,则也公开了 11、12、13 和 14。

[0030] 如本文所用,术语“任选的”或“任选地”意指随后描述的事件或环境可以出现或可以不出现,并且这种描述包括所述事件或环境出现的情况和其不出现的情况。

[0031] 如本文所用,术语“羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物”可以指羟基氧化物、氢氧化物、氧化物或其任意组合。羟基氧化物、氢氧化物、氧化物的每一种不必要存在。

[0032] 在整个说明书中,除非上下文另外要求,否则词汇“包含(comprise)”或其变化形式如“包含(comprises)”或“包含(comprising)”应理解为表示包括所述的整数或步骤或者所述的整数或步骤组,但不排除任何其它整数或步骤或任何其它整数或步骤组。

[0033] 本文公开了待用来制备本发明组合物的组分以及在本文中公开的方法内待使用的组合物本身。这些材料和其他材料在本文中公开,并且可以理解,当公开这些材料的组合、子集、相互作用、组等时,尽管可以不明确地公开这些化合物的每一个不同个体和整体组合和排列的具体称谓,然而每一个在本文中经特别构思和描述。例如,如果公开和讨论了一种特定化合物并且讨论了可以对包括所述化合物的众多分子作出的修改,则具体构思了所述化合物的每一种及每个组合和排列和可能的修改,除非特别指出反例。因此,如果公开了一类分子 A、B 和 C 以及公开了一类分子 D、E 和 F 和组合分子实例 A-D,则即便没有单独描述每种组合,也单独并且总体地构思了每种组合,这意指视为公开了组合 A-E、A-F、B-D、B-E、B-F、C-D、C-E 和 C-F。同样,也公开了这些分子的任意子集或组合。因此,例如, A-E、B-F、和 C-E 的亚组将视为公开。这个构思适用于本申请的全部方面,包括(但不限于)在制备和使用本发明组合物的方法中的步骤。因而,如果存在可以进行的多个额外步骤,可以理解,这些额外步骤的每一个可以用本发明方法的任何具体实施方案或实施方案组合进行。

[0034] 可以理解,本文中公开的组合物具有某些功能。本文中公开了用于执行所公开功能的某些结构性要求,并且可以理解,存在与所公开结构相关的可以执行相同功能的多种结构并且这些结构一般将实现相同的结果。

[0035] 如上文简要讨论,本公开一般地涉及颗粒状复合材料。在一个方面,本发明包括有机模板纳米金属羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物材料的颗粒状复合材料。在另一个方面,这种颗粒状复合材料可以使用一种至少部分地在水介质中实施的方法制备。

[0036] 在另一个方面,本公开提供用于颗粒状复合材料(例如,有机模板纳米金属羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物)的方法。在一个方面,本公开提供了使用水介质制备颗粒状组合物的方法,所述方法包括生物聚合物和一种或多种纳米金属羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物粒子。在一般方面,本发明的方法包括使金属或金属前体与生物聚合物和 / 或生物聚合物溶液接触并且随后使所得到的混合物与碱接触。

[0037] 在多个方面,金属和 / 或金属前体可以包括金属盐或其溶液。在一个方面,来自金属和 / 或金属前体的金属可以包括铝、锌、锰、铁、钛、锆、镧、铈或其组合。在一个方面,金属前体包含铝盐溶液,所述铝盐溶液包括硝酸铝、氯化铝、硫酸铝、异丙氧基铝或其组合。在其他方面,金属前体可以包含本文中沒有特别描述的其他金属盐或溶液,并且本发明不意在限于任何特定的金属前体。在其他方面,金属前体可以包括处于任何所需比率(例如,约 20:1 至约 1:20 (例如,约 20:1、10:1、5:1、3:1、2:1、1:1、1:2、1:3、1:5、1:10 或 1:20))的两种或更多种单独金属前体的混合物。在一个方面,金属前体包括硝酸铝。在另一个方面,金属前体包括处于(例如)约 3:1(Al:Fe) 比率的铝盐和铁盐的混合物。

[0038] 生物聚合物可以包括任何合适的生物聚合物或生物聚合物的混合物。在一个方面,生物聚合物可以包括壳聚糖、香蕉丝、纤维素纤维或其组合。在另一个方面,生物聚合物或其部分是薄片状生物聚合物。在另一个方面,也可以使用官能化形式的生物聚合物作为生物聚合物薄片。在其他方面,可以使用壳聚糖薄片作为生物聚合物薄片。在一个方面,生物聚合物(例如,生物聚合物薄片)可以溶解于水溶液和 / 或水和无机酸(例如, HCl、HNO₃ 等)溶液中。在这个方面,无机酸的 H⁺ 离子可以至少部分地使生物聚合物电离并且使其溶解于水中,以获得生物聚合物溶液。在一个方面,生物聚合物包括壳聚糖。在另一个方面,生物聚合物包括纤维素和壳聚糖的混合物。

[0039] 在一个方面,金属前体的金属离子可以通过众多官能团与生物聚合物相互作用。金属前体和生物聚合物的量可以变动,并且可以使用任何合适量的所需复合材料。

[0040] 本发明的碱可以包括用于制备本发明颗粒状复合材料的任何合适的碱。在一个方面,碱可以包括氢氧化钠、氨、氢氧化钾或其组合。在其他方面,可以使用其他碱基或碱的组合和 / 或其溶液,并且本发明不意在限于任何特定的碱。在一个方面,当添加碱至金属前体和生物聚合物的混合物时,所得到金属 - 生物聚合物复合物溶液中存在的金属离子可以水解并且沉淀为纳米金属羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物粒子。在一个方面,与生物聚合物(如壳聚糖)结合的官能团可以使金属 - 羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物(例如,羟基氧化物、氢氧化物和氧化物(而非金属氢氧化物)的组合)能够形成。

[0041] 在这个方面中,可以获得半固体沉淀物,其包含在壳聚糖生物聚合物上对齐的纳米金属 - 羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物粒子。在一个方面,所得到的纳米金属羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物粒子的尺寸可以是约 1nm 至约 100nm。在又一个方面,该纳米金属羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物粒子的尺寸可以是约 3nm 至约 10nm。

[0042] 在一个方面,用于制备本发明颗粒状复合材料的方法可以至少部分地在水介质中实施。在另一个方面,这种方法可以在水介质中实施。在一个方面,短语‘水介质’可以指包含水和任选地其他水质组分和 / 或非水质组分的介质。在另一个方面,短语‘水介质’可以指其中全部组分均为水质或至少部分地可溶于水中的介质。在另外其他方面,可以存在可以形成例如悬液的其他选项,如粒状材料。

[0043] 在一个方面,这种方法可以在其中介质温度对于过程的至少一部分低于约 60℃ 的情况下实施。在另一个方面,这种方法可以在其中介质温度在该过程期间低于约 60℃ 的情况下实施。

[0044] 金属前体可以与生物聚合物接触。在一个方面,金属前体或其部分可以是处于溶液形式。当接触时,金属前体和生物聚合物可以形成金属 - 生物聚合物复合物溶液。在一

个方面,这种复合物溶液可以经历水解步骤,其中金属前体或其部分因与碱接触而水解。在一个方面,碱可以包括溶液。在一个方面,接触顺序可以变动。在另一个方面,生物聚合物可以首先与金属前体接触,并且所得到的混合物随后可以与碱或碱溶液接触。在其他方面,混合的程度可以变动,并且组分不必彻底混合或不必获得完全均质的混合物。在另一个方面,将各组分混合,从而所得到的组合物是均匀或基本上均匀的。在又一个方面,可以将组分剧烈地混合,例如,通过搅拌,以获得所需的产物。

[0045] 与碱接触后,所得到的产物可以包含一种或多种纳米金属羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物粒子。在一个方面,一个或多个粒子的任一个可以包含与任何其他粒子相同或不同的化学组成和 / 或结构。

[0046] 在一个方面,可以获得一种或多种纳米金属羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物粒子复合材料的沉淀物,例如,半固体沉淀物。在这个方面,半固体沉淀物可以经历任选的过滤和 / 或干燥步骤以移除杂质、浓缩沉淀物和分离所需的固体纳米金属羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物粒子复合材料。

[0047] 在另一个方面,可以研磨从本文所述的方法中产生的固体复合材料以获得颗粒状复合材料,其具有适于预期应用的粒度和 / 或粒度分布。

[0048] 在一个方面,本发明的方法不要求升高的温度、升高的压力和 / 或外部化学试剂中至少之一来制备颗粒状复合材料。在另一个方面,本发明的方法不要求升高的温度、压力或外部化学试剂来制备颗粒状复合材料。在这些方面,本发明方法提供胜过本领域已知常规方法的明显改善。由于本发明的颗粒状复合材料包括生物聚合物作为组分,故用于制备这种复合材料的方法可以是容易的、经济的和环境友好的,尤其与常规方法相比。

[0049] 在多个方面,本发明提供用于通过水质工艺制备一种或多种有机模板纳米金属 - 羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物的颗粒状复合材料的方法。在另一个方面,本发明的颗粒状复合材料可以具备有用的吸附特性并且可以用来例如从水中移除氟化物和 / 或砷污染物。

[0050] 图 1 示出示例性反应 100,借助所述反应可以获得有机模板纳米金属 - 羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物的颗粒状复合材料。可以通过制备(例如)生物聚合物薄片 101 的生物聚合物溶液 102 引发反应 100,并且随后可以将金属前体溶液 103 添加至生物聚合物溶液 102 以获得金属 - 生物聚合物复合物溶液 105。可以随后将碱 104 添加至金属 - 生物聚合物复合物溶液 105 以获得生物聚合物和纳米金属 - 羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物粒子的复合材料 106。

[0051] 在一个方面,可以将所得到的半固体沉淀物过滤和 / 或干燥以便移除杂质、以便浓缩沉淀物并且以便获得固体金属羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物粒子 - 生物聚合物复合材料。如果加以干燥,特定干燥方法可以变动,并且本发明不意在限于任何特定的干燥方法。在多个方面,示例性干燥方法可以包括冷冻干燥、表面干燥、热风干燥、喷雾干燥、真空干燥或其组合。在其他方面,除任何其他具体描述的方法之外或替代之,可以使用本领域已知的其他干燥技术。

[0052] 在另一个方面,可以任选地将干燥的固体沉淀物研磨成对于预期用途而言合乎需要的尺寸,例如,约 0.1mm 至约 3mm。所得到的颗粒状复合材料可以包含金属羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物粒子和生物聚合物。在另一个方面,所得到的颗粒状复合材料可以由金

属羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物粒子和生物聚合物组成。在具体的方面,可以制备一种金属羟基氧化物(例如,羟基氧化铝,常称作勃姆石),其中获得的颗粒状复合材料具有有机模板勃姆石纳米构造 (OTBN)。

[0053] 在另一个方面,反应 100 可以在低于约 60℃ 的温度(例如约 55、50、45、40、35、30 或 25℃) 发生。在另一个方面,反应 100 可以在约 30℃ 的温度发生。在采用生物材料和低温时,本文所述的本发明方法可以提供容易、经济和环境友好的方法以制备有机模板纳米金属 - 羟基氧化物 / 氢氧化物 / 氧化物的复合材料。

[0054] 图 2 示出 OTBN 的示例性示意图,所述 OTBN 包含通过本发明方法制备的结合壳聚糖的羟基氧化铝粒子。如该图中所示,一个或多个纳米级羟基氧化铝粒子 202 可以在壳聚糖 201 的表面上对齐。透射电子显微照片 203 以多种放大率示出 OTBN。如显微照片中所示,OTBN 样品可以示出纳米晶须形态学。当靠近观察时,小粒子可以与纤丝连接,其中连接的小粒子与胡椒相似。这些纤丝可以是有机模板并且粒子可以包含 AlOOH 纳米粒子。另外,如这些图中所示,粒子可以具有纳米大小的尺度,例如小于约 5nm 的直径。

[0055] 可以通过多项技术如 X 射线粉末衍射 (XRD)、傅立叶变换红外 (FTIR) 能谱和 X 射线光电子能谱 (XPS) 探索有机模板勃姆石纳米构造 (OTBN) 的特征,如图 3-5 中分别所示。

[0056] 图 3 示出 (A) 与 1000mg/L 氟化物反应的示例性原态合成 (as-synthesized) 的材料 ; (B) 与 100mg/L 氟化物反应的原态合成的材料 ; (C) 原态合成的 AlOOH 和 (D) 壳聚糖的 XRD 图案。虚线对应于 AlOOH 的标准反射。为清晰起见,垂直移动迹线。(标记物 : ‘+’ - 壳聚糖 ; ‘*’ - AlOOH)。原态合成的样品示出与 (020)、(120)、(013)、(200) 和 (231) 及 (251) 平面对应的峰 (图 3A)。所有这些峰均可以指示为斜方 -AlOOH。加宽的 XRD 峰表明, OTBN 粒子的微晶尺寸是非常小的。从 Scherrer 式算得的平均微晶尺寸显示,纳米晶体具有约 3.5nm 的平均尺寸。还从 XRD 数据中显而易见存在有机模板 (壳聚糖)。与氟化物反应的 OTBN 样品没有显示衍射图案的变化,这表明晶体结构甚至在氟化物吸附后也是完整的 (图 3A)。还给出斜方 -AlOOH 的标准反射以验证样品的结构。比较标准样品和原态合成样品的 XRD 位置,可以见到强度图案的变化,这可以归因于有机模板的作用。较高指数平面的强度在纳米级材料中更高。关于金属 (如 Pt) 的催化活性的最近研究已经显示,高指数平面比常见和稳定的低指数平面显示高得多的催化活性。

[0057] 除催化活性增强的观点之外,与常规方法相比,当前合成方法可以产生在低得多的温度下具有良好生坯强度的晶态纳米级 -AlOOH。根据当前文献,AlOOH 形成仅在 373K 以上是可能的,并且现有技术的纳米级 -AlOOH 合成已经在水热条件下在高于 373K 的温度完成。

[0058] 记录以多种物理条件和化学条件制备的 OTBN 的 XRD 图案,以便理解它们对 OTBN 的晶体结构的影响。在图 3b 中示出一些记录的 XRD 图案。图 3b 示出借助多种原料原态合成的材料的 XRD 图案 : (A1) 使用硝酸铝和氨作为原料所制备的 OTBN, (A2) 使用硫酸铝和氨作为原料所制备的 OTBN, (A3) 使用硝酸铝和氢氧化钠作为原料所制备的 OTBN, (A4 至 A6) 使用氯化铝和 NaOH 作为原料所制备的 OTBN。除 A5 和 A6 之外的所有材料均在 60 摄氏度下在烘箱中干燥。A5 在室温干燥并且 A6 在 120 摄氏度在烘箱中干燥。数据显示采用所研究的全部铝前体和温度范围 (25 至 130 摄氏度) 时 AlOOH 的形成。获得的结晶学结构似乎是相同的。

[0059] 图 4 示出 (A) 原态合成的 OTBN 和 (B) 氟化物吸附的 OTBN 的 FT-IR 谱。所有吸收带均与文献值一致并且构成 γ -AlOOH 形成的额外证据。在 1072 和 1154 cm^{-1} 的谱带分别归因于勃姆石的 Al-O-H 的对称和非对称拉伸。在 3096 和 3312 cm^{-1} 的谱带归因于 Al-OOH 拉伸振动。在 1636 cm^{-1} 的谱带归因于吸附水的弯曲模式；并且在 3429 cm^{-1} 的宽谱带归因于吸附水的 O-H 拉伸模式。

[0060] 图 5 示出在吸附氟化物之前和之后 OTBN 的 X 射线光电子能谱 (XPS) 扫描谱。图 5(a-d) 中的迹线 (A) 和 (B) 分别代表原态制备的 OTBN 和吸附氟化物的 OTBN。图 5(a) 示出该扫描谱并且 (b、c、d) 示出多个目的区域的光谱。这些光谱证实存在吸附的氟化物连同关键元素铝和氧。为理解原始状态和吸附氟化物的材料的化学形式,实施了关键元素 (Al2p、O1s) 和吸附离子 (F1s) 的具体区域的详细扫描并且在图 5 中示出。铝 2p 水平的 XPS 光谱在 74.4eV 示出一个峰,它与 AlOOH 中报道的铝值一致。因此,在一个方面,氟化物吸附不影响铝的位置,但是可以在 1s 轨道的氧中见到表面阳性电荷减少,因而它似乎以较低的结合能出现。

[0061] 在另一个方面,通过本发明的方法制备的有机模板纳米金属-羟基氧化物的颗粒状复合材料可以显示从水中吸附氟化物、砷和/或病原体的能力。在一个方面,颗粒状复合材料可以具有在初始氟化物浓度为约 10mg/L 时超过约 50mg/g 的氟化物吸附容量和/或在初始砷酸盐浓度为约 1.0mg/L 时超过约 19mg/g 的砷吸附容量。

[0062] 在另一个方面,在图 6-8 中讨论通过本发明方法制备的有机模板纳米金属-羟基氧化物的复合材料的氟化物和/或砷吸附率。

[0063] 图 6a 示出作为吸收剂剂量函数的 OTBN 吸附氟化物的程度。取污染水的工作体积为 100ml,并且吸收剂剂量在 2.5mg 至 100mg 之间变动。也测试了借助多种原料制备的 OTBN 以评估它们移除氟化物的能力。如预期那样,吸附的氟化物的量随材料剂量从约 2.5mg 增加至约 50.0mg 而增加并且对于剂量的进一步增加,或多或少变得恒定。如从数据显而易见,在最佳吸收剂剂量时,氟化物浓度从初始浓度约 10mg/L 降至如约 0.5mg/L 那样低的值。当 OTBN 剂量进一步增加时,存在较小比例的吸附增加,原因在于与可用于这个反应的吸附位点相比,氟化物离子有限。从这些结果中观察到,在约 10mg/L 氟化物浓度和中性 pH, OTBN 样品可以移除约 53mg/g 的氟化物。这大大高于的市售氧化铝或基于迄今所测试的纳米材料的 AlOOH。最近使用纳米级 γ -AlOOH 从水中移除氟化物的尝试显示 3.26mg/g 的移除容量,这在容量方面与使用本发明方法制备的本发明 OTBN 样品相比低 16 倍。

[0064] 图 6b 示出作为初始氟化物浓度的函数的氟化物摄入容量。取污染水的工作体积为 100ml,并且初始氟化物浓度在 5-60mg/L 之间变动。观察到氟化物摄入容量随初始氟化物浓度的增加而增加,并且在初始氟化物浓度为 60mg/L ($C_e=33.5\text{mg/L}$) 时观察到超过约 50mg/g 的摄入容量。

[0065] 图 7a 示出作为时间的函数的 OTBN 的氟化物摄入容量。取污染水的工作体积为 100ml,并且所用的吸收剂的量是 50mg。结果显示,使用本发明方法制备的 OTBN 样品的氟化物摄入是十分快的,且大多数的移除在接触的前 10 分钟内发生,并且在 60 分钟内达到平衡。在 OTBN 情况下所观察到的氟化物摄入动力学比用于清扫氟化物的市售氧化铝和许多其他吸收剂优越得多,这在实际应用中具有巨大意义。

[0066] 为了更好地理解过程动力学,OTBN 吸附氟化物的动力学数据用多种反应动力学模

型分析,包括 Lagergren 准一级反应速率模型和 Ho 准二级反应速率模型。尽管不希望受理论约束,在等式 1 和 2 中给出这些模型的数学表达式。

[0067] 准一级等式:

$$[0068] \quad q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad (1)$$

[0069] 准二级等式:

$$[0070] \quad q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + q_e K_2 t} \quad (2)$$

[0071] 其中 q_t 是在时间 t 时从水溶液中移除的氟化物的量 (mg/g); q_e 是在平衡时从水溶液中移除的氟化物的量 (mg/g); K_1 是吸附的准一级速率常数 (1/分钟); K_2 是吸附的准二级速率常数 (g/mg.min); 并且 t 是时间 (分钟)。

[0072] 在图 7b 中示出最佳拟合模型曲线 (准二级反应模型) 连同实验曲线。对于 10mg/L 和 5mg/L 氟化物,动力学速率常数 K_2 经计算分别是 0.049 和 0.098g/mg.min。

[0073] 图 8a 示出作为吸收剂剂量的函数的 OTBN 吸附砷的程度。OTBN 剂量在 5 至 100mg 的范围内变动。取污染水的工作体积为 100ml。以初始砷浓度为约 1.1mg/L 和在 pH7±0.2 下实施研究。如从数据中显而易见,OTBN(25mg)可以减少砷浓度至低于现有技术 (如电感耦合等离子体法 (ICP-OES)) 可检测限值的值 (<0.05mg/L)。

[0074] 在另一个方面,在 30±2°C 和中性 pH 下实施 OTBN 对砷的平衡吸附研究。初始的砷浓度在宽范围 (5-100mg/L) 内变动。取污染水的工作体积为 100ml。图 8b 中示出从这项研究获得的结果。如从数据中显而易见,摄入容量随砷浓度增加而增加。在初始砷浓度为 100mg/L 时观察到 183mg/g 的吸附容量。这显示,使用本发明方法制备的 OTBN 对砷具有高亲和力并且在所研究的平衡浓度处比报道用于砷移除的任何其他铝基材料更好。

[0075] 在又一些其他方面,本发明提供了使用颗粒状复合材料 (例如) 来移除至少一部分可能在水源中存在的氟化物和 / 或砷的方法。在这个方面,本发明可以充当在水纯化技术 (例如,水过滤器) 中的吸附介质。在多个方面,本发明颗粒状复合材料可以减少氟化物、砷、病原体和其他污染物在水源中的浓度。

实施例

[0076] 提供以下实施例,从而为本领域普通技术人员提供如何产生和评估本文中要求保护的化合物、组合物、制品、装置和 / 或方法的完整公开和描述,并且它们意在纯粹是本发明的示例并且不意在限制发明人视为其发明的范围。已经作出努力以确保对于数字 (例如量、温度等) 方面的准确度,但是应当考虑一些误差和偏差。除非另外指明,否则份数是以重量计的份数,温度是 °C 或是在环境温度,并且压力是在大气压或接近大气压。

[0077] 实施例 1

[0078] 这个实施例描述通过一个简单温和的化学途径低温合成纳米级 -Al₁₀₀H。这个合成方法包括将铝前体溶液与壳聚糖 (溶解于 1-5% 冰醋酸或 HCl 或其组合中) 混合,伴以剧烈搅拌。在一般方法中,将铝前体 (如硝酸铝) 的溶液缓慢添加至壳聚糖溶液中,伴以剧烈搅拌 60 分钟,并且在无搅拌情况下保持过夜。将氨水或 NaOH 溶液缓慢添加至金属 - 壳聚糖溶液中,伴以剧烈搅拌以促进金属 - 壳聚糖复合材料沉淀 (pH7-8.0)。所有这些步骤均在低于 30°C 的温度实施。继续搅拌 2 小时。将沉淀物过滤、洗涤以移除任何不想要的杂质、转化

成珠形状并且在多种条件下干燥。

[0079] 实施例 2

[0080] 这个实施例描述通过一个简单温和的化学途径使用其他生物聚合物制备 OTBN。这个合成方法包括将铝前体溶液与纤维素混合, 伴以剧烈搅拌。在一般方法中, 将铝前体 (如硝酸铝) 的溶液缓慢添加至聚合物溶液中, 伴以剧烈搅拌 60 分钟, 并且在无搅拌情况下保持过夜。将氨水或 NaOH 溶液缓慢添加至金属 - 纤维素溶液中, 伴以剧烈搅拌以促进金属 - 纤维素复合材料沉淀 (pH7-8.0)。所有这些步骤均在低于 30℃ 的温度实施。继续搅拌 2 小时。将沉淀物过滤、洗涤以移除任何不想要的杂质、转化成珠形状并且在多种条件下干燥。

[0081] 实施例 3

[0082] 这个实施例描述通过一个简单温和的化学途径使用生物聚合物的混合物制备 OTBN。用于这项研究的生物聚合物是壳聚糖和纤维素。将纤维素粉末添加至壳聚糖溶液 (壳聚糖溶解于 1% 乙酸中)。壳聚糖对纤维素的重量比是 1:1。另外, 将硝酸铝溶液缓慢添加至生物聚合物溶液中, 伴以剧烈搅拌 60 分钟, 并且在无搅拌情况下保持过夜。将氨水或 NaOH 溶液缓慢添加至金属 - 壳聚糖溶液中, 伴以剧烈搅拌以促进金属 - 纤维素 - 壳聚糖复合材料沉淀 (pH7-8.0)。所有这些步骤均在低于 30℃ 的温度实施。继续搅拌 2 小时。将沉淀物过滤、洗涤以移除任何不想要的杂质、转化成珠形状并且在多种条件下干燥。

[0083] 实施例 4

[0084] 这个实施例描述通过一个简单温和的化学途径低温合成金属离子掺杂的纳米级 -A100H。以摩尔比 3:1 (Al:Fe) 制备硝酸铝和硝酸铁的混合物。随后, 将混合物缓慢添加至 (在 1-5% 硝酸中制备的) 壳聚糖溶液中, 伴以剧烈搅拌 60 分钟, 并且在无搅拌情况下保持过夜。将氨水或 NaOH 溶液缓慢添加至金属 - 壳聚糖溶液中, 伴以剧烈搅拌以促进金属 - 壳聚糖复合材料沉淀 (pH7-8.0)。所有这些步骤均在低于 30℃ 的温度实施。继续搅拌 2 小时。将沉淀物过滤、洗涤以移除任何不想要的杂质、转化成珠形状并且在多种条件下干燥。

[0085] 实施例 5

[0086] 这个实施例描述通过变动 Al: 壳聚糖的比率变动纳米级 -A100H 的尺寸。将 OTBN 中壳聚糖的量增加至 40%。较高量的壳聚糖的存在有助于进一步缩减纳米级 -A100H 的尺寸。将铝前体 (如硝酸铝) 的溶液缓慢添加至壳聚糖溶液中, 伴以剧烈搅拌 60 分钟, 并且在无搅拌情况下保持过夜。将氨水或 NaOH 溶液缓慢添加至金属 - 壳聚糖溶液中, 伴以剧烈搅拌以促进金属 - 壳聚糖复合材料沉淀 (pH7-8.0)。所有这些步骤均在低于 30℃ 的温度实施。继续搅拌 2 小时。将沉淀物过滤、洗涤以移除任何不想要的杂质、转化成珠形状并且在多种条件下干燥。

[0087] 对本领域技术人员显而易见的是, 可以在本发明中进行多种修改和变化而不脱离本发明的范围或精神。本领域技术人员将从考虑本说明书和实施本文公开的发明中显而易见本发明的其他实施方案。意图应当仅将本说明书和实施例视为示例性的, 而本发明的真实范围和精神由以下权利要求表明。

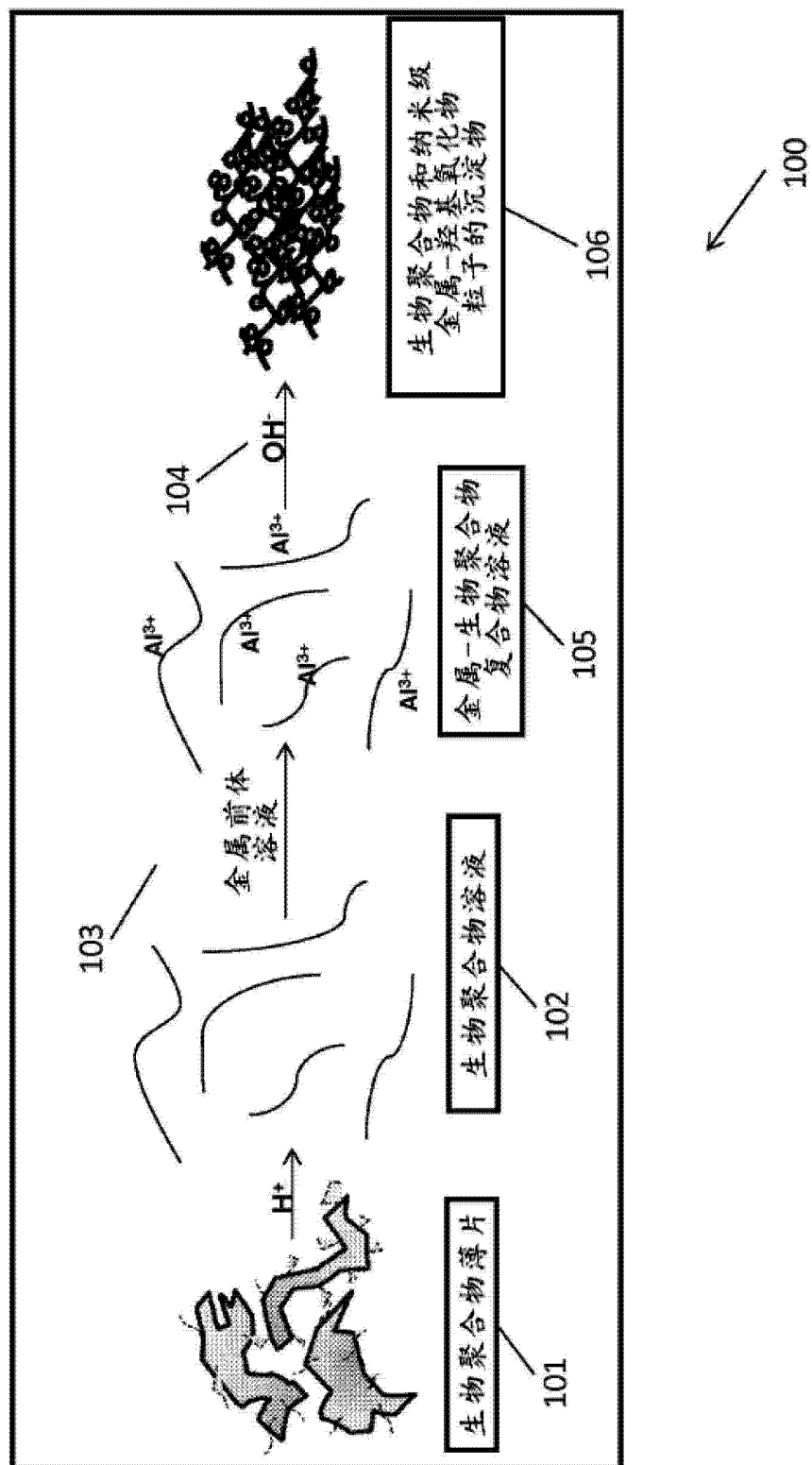


图 1

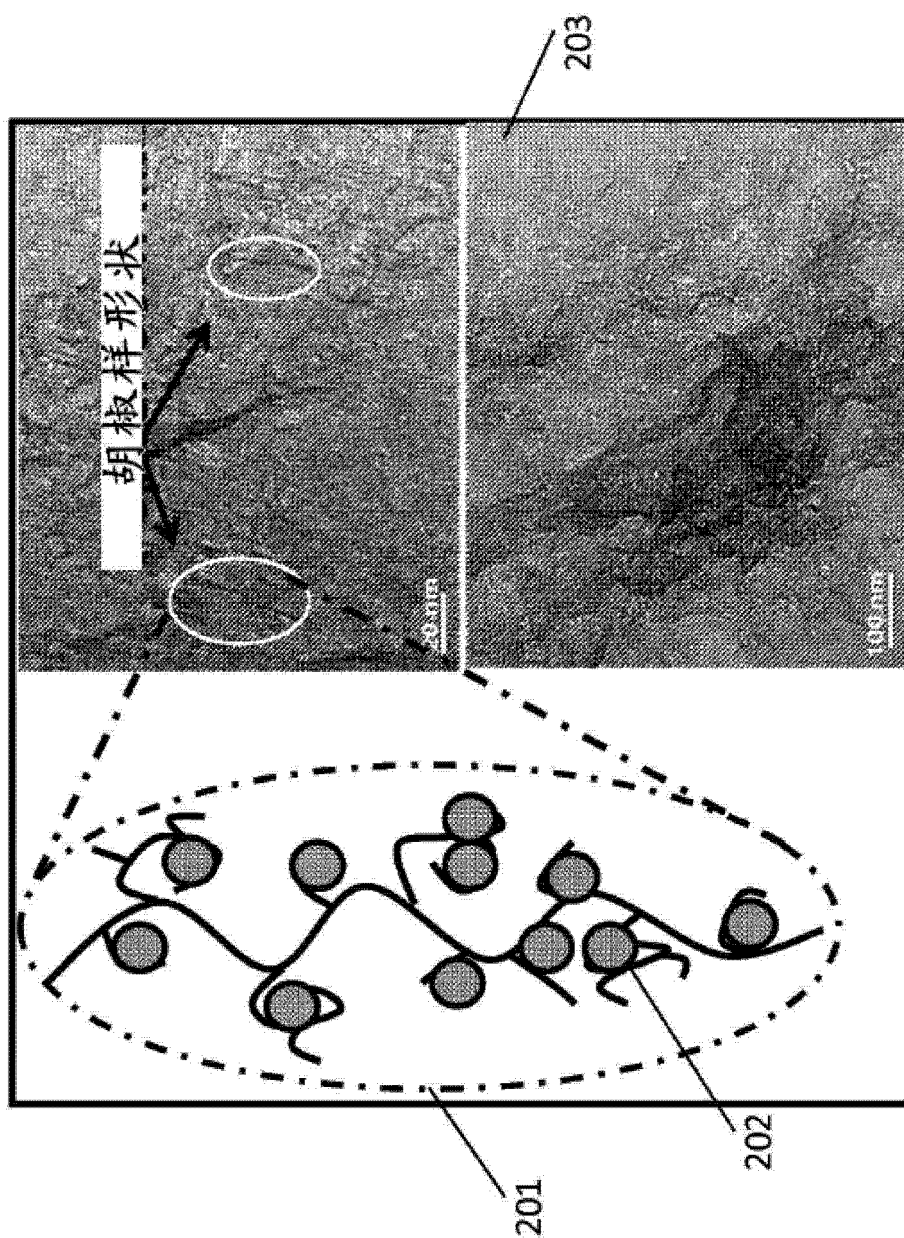


图 2

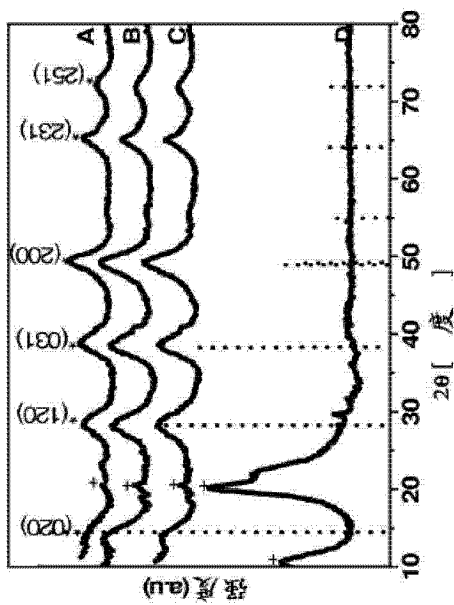


图 3a

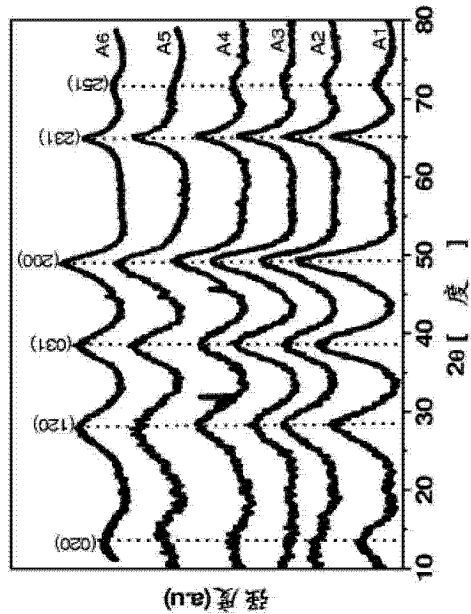


图 3b

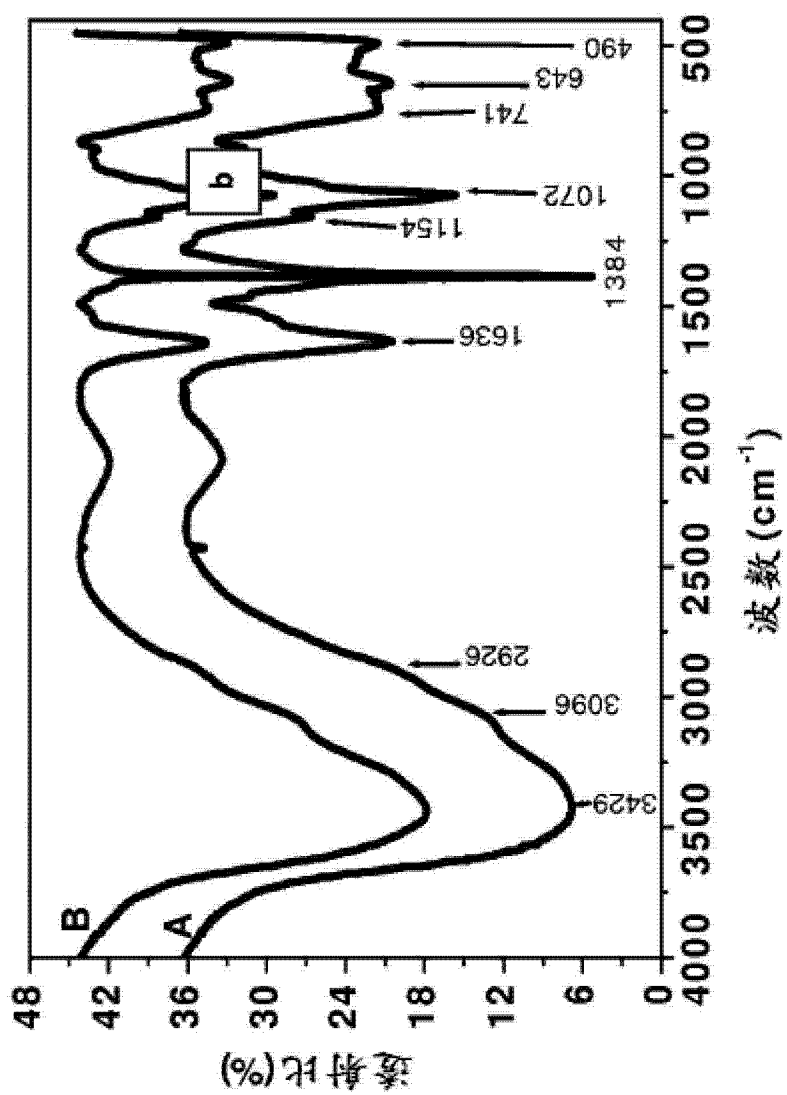


图 4

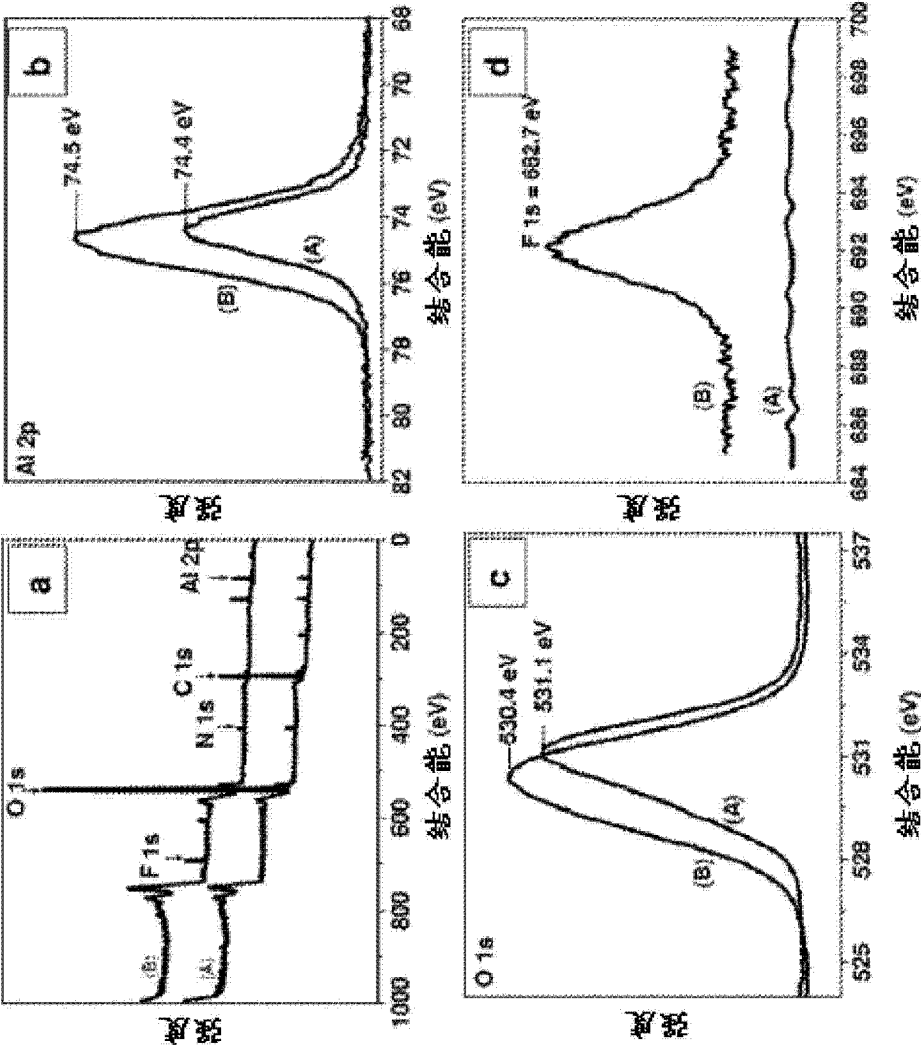


图 5

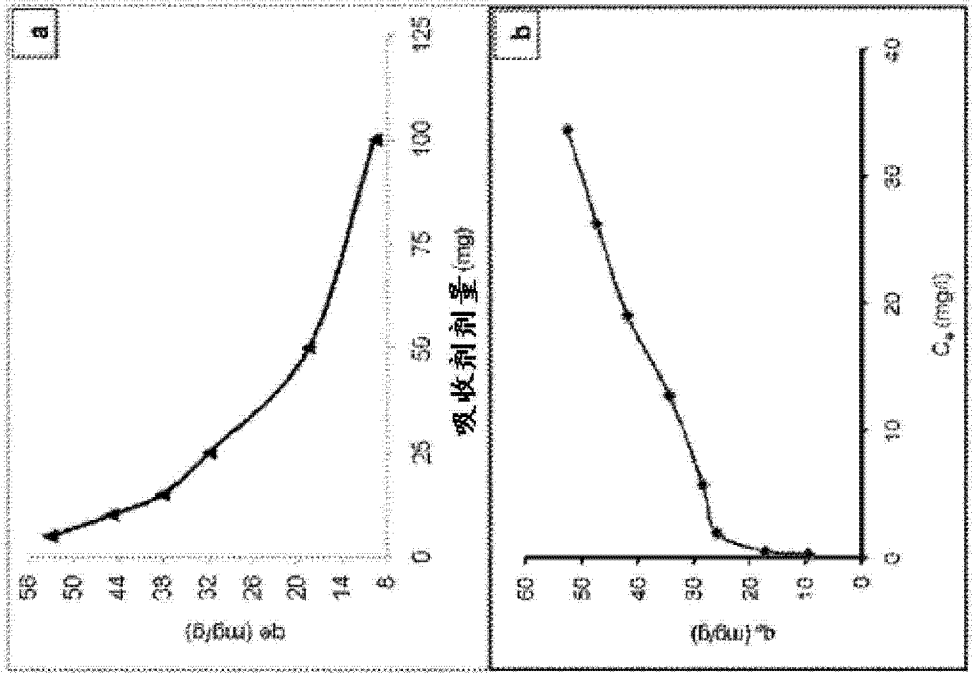


图 6

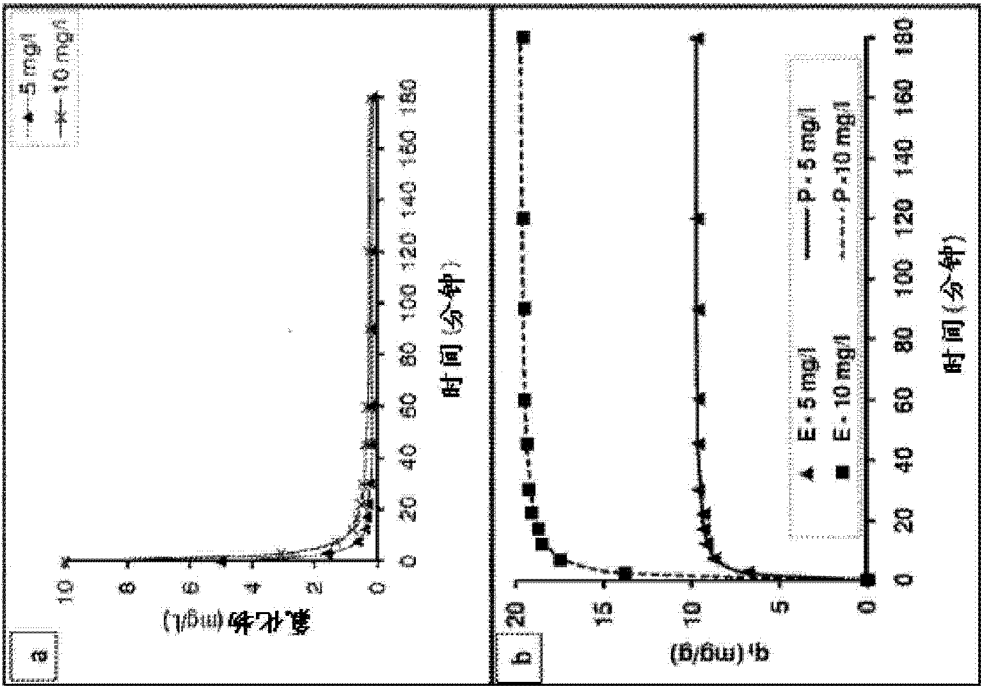


图 7

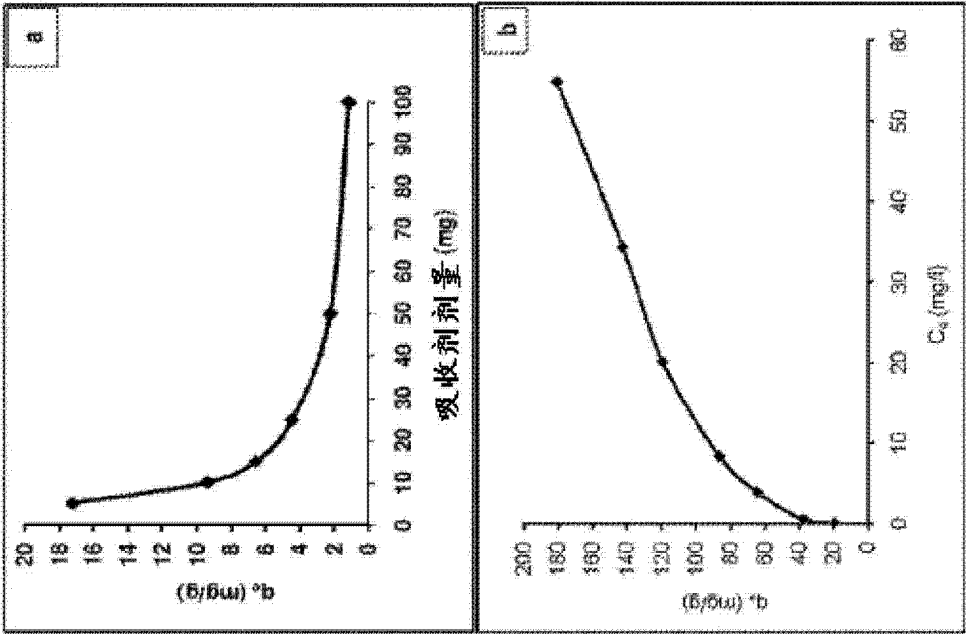


图 8