



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108236921 B

(45) 授权公告日 2021.06.01

(21) 申请号 201810053214.3

C02F 101/38 (2006.01)

(22) 申请日 2018.01.19

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108236921 A

CN 101214954 A, 2008.07.09

CN 102728330 A, 2012.10.17

CN 101773859 A, 2010.07.14

(43) 申请公布日 2018.07.03

CN 107159108 A, 2017.09.15

CN 101214954 A, 2008.07.09

(73) 专利权人 杭州电子科技大学

CN 107552007 A, 2018.01.09

地址 310018 浙江省杭州市下沙高教园区2号大街

CN 107282000 A, 2017.10.24

CN 102267736 A, 2011.12.07

(72) 发明人 巩建英 陈素素 赵春玲 刘润

US 2006157419 A1, 2006.07.20

(74) 专利代理机构 杭州君度专利代理事务所

(特殊普通合伙) 33240

梁卫东等. 吡啶改性凹凸棒废渣对亚甲基蓝废水的吸附. 《兰州理工大学学报》. 2011,

代理人 黄前泽

Isiaka A Lawal, Brenda Moodley. Sorption mechanism of pharmaceuticals from aqueous medium on ionic liquid modified biomass. 《J Chem Technol Biotechnol》. 2016,

(51) Int. Cl.

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 101/30 (2006.01)

审查员 邓仲焱

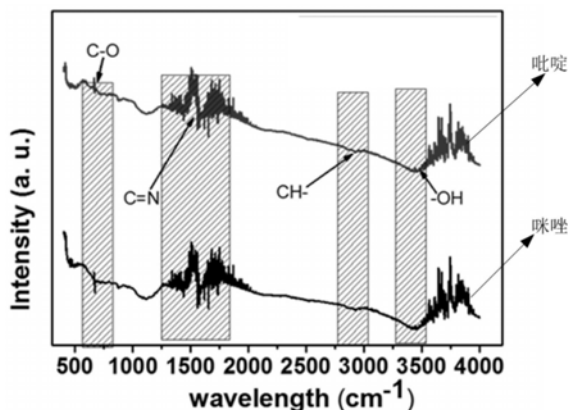
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

具有吸附性能的离子液体功能化碳纳米材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了具有吸附性能的离子液体功能化碳纳米材料及其制备方法。本发明是采用石墨棒为阳极，采用电解的方法，在石墨棒表面生成一层氧化物薄膜，在电解质和电流的作用下，使生成的氧化物从石墨棒表面剥离，从而生成碳纳米颗粒，在中性溶液条件下加入一定量离子液体振荡后通过过滤以及真空干燥等方法将其分离干燥，从而制备出具有吸附性能的功能化纳米碳材料。本发明所制备的功碳纳米材料对于阳离子型染料的吸附性能有显著效果，而且本发明使用的原料成本低廉，操作简单，环境友好，所使用的原料在自然界丰富等优点。



1. 离子液体功能化碳纳米材料在噻嗪结构的阳离子染料废水吸附中的应用,其特征在于离子液体功能化碳纳米材料是以纳米碳作为基体,离子液体的阳离子基团通过共价键负载在纳米碳材料的表面;

离子液体的阳离子基团为N-烷基吡啶阳离子或N, N' - 二烷基咪唑阳离子;

该离子液体功能化碳纳米材料采用以下步骤方法制备:

步骤(1)、电解:

直流稳定电源阳极接石墨棒的一端,阴极接石墨板的一端,石墨棒和石墨板的另一端置于硫酸电解液中;接通电源,调节直流稳定电源,起始电压为4.0-8.0V;直到石墨棒消耗至总长度1/5时,关掉电源,得到所需的溶液;

步骤(2)、过滤:

将步骤(1)所得溶液静置沉淀,倒去上清液后用蒸馏水漂洗,再次静置后,再次漂洗,经过反复的漂洗,直到pH值接近中性时,过滤,取滤渣;

步骤(3)、干燥:

将步骤(2)所得滤渣放入真空干燥箱中,温度60-90℃下干燥5-8h后得到所需的纳米碳粉;

步骤(4)、功能化:

将步骤(3)所得纳米碳粉加入到蒸馏水中,再加入离子液体,15-35℃温度下,转速为100-200rpm的恒温摇床中振荡24-36小时;

所述的离子液体的阳离子为N-烷基吡啶阳离子或N, N' - 二烷基咪唑阳离子,阴离子为 $\text{BF}_4^-$ ;

步骤(5)、过滤:

将步骤(4)功能化后的溶液静置数分钟后,使其沉淀,再将上层清液除去少量,剩余滤液抽滤,并使用去离子水进行多次冲洗,得到滤渣;

步骤(6)、干燥:

将步骤(5)所得滤渣放入真空干燥箱中,调节温度60-90℃下干燥5-8h后得到所需产品。

2. 如权利要求1所述的应用,其特征在于离子液体的阳离子基团与纳米碳材料的质量比为1:1-1:10。

3. 如权利要求1所述的应用,其特征在于离子液体的阳离子基团为1-丁基吡啶阳离子或1-丁基-3-甲基咪唑阳离子。

## 具有吸附性能的离子液体功能化碳纳米材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机吸附材料制备工艺技术领域,涉及一种具有吸附性能的离子液体功能化碳纳米材料及其制备方法,具体涉及一种对于阳离子染料具有吸附性能的碳纳米材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 根据我国环境状况公报的显示,2015年对全国967个国家控制地表水监测断面(点位)开展水质监测,其中仅有9.1%的监测点水质为优良级,25.0%的监测点水质为良好级,4.6%的监测点水质为较好级,42.5%的监测点水质为较差级,18.8%的监测点水质为极差级。随着我国经济社会、工业化、城镇化的不断发展,我国各种环境问题日益凸显,例如由于排入水体中的污染物数量和种类越来越多,导致水体污染越来越严重,尤其是难降解的有机污染物。

[0003] 水污染是因为水里的污染物含量超过水体本身自净能力的饱和,从而造成的污染问题。水体的质量下降,水中的各种生物也受到一定的危害,严重时可能会使其死亡。水污染的来源有很多,有生活污水、工业污水、农业污水等,不规范的排放和不处理,使得污水被直接排放,严重影响人类生活健康和环境保护。根据污染物的性质,水体的污染可分为以及几个类别:物理性污染、无机物污染、有机物污染、营养盐污染与水体富营养化、生物污染以及放射性的破坏。

[0004] 随着现代科学技术的大大提升,人们对于生活品质的要求越来越严苛,对于周遭环境的重视程度也在广泛上升,其中尤其是对于饮用水,生活用水的关注度。因为水是生命基本,人类、动物、植物甚至微生物的生产生活都离不开水,而且现在的环境污染也很严重,特别是水污染,而且各种污水都会随着大自然本身的运动,从而渗入到地下水,进一步影响和破坏饮用水,所以对于解决水体污染的问题,是最迫切的。对于水体污染治理的实验研究,也受到了大多数研究者的注意。

[0005] 离子液体是室温离子液体的简称,主要由有机阳离子和有机阴离子或者无机阴离子组成的,通常在室温或与室温相近的温度下呈液态的盐类。离子液体因为其具备特殊的物理化学性质,已经被广泛的应用于各个领域。这些领域包括材料制备领域、生物质利用领域、萃取与分离领域、电化学领域、气体吸收领域以及催化领域等。离子液体在纳米材料领域常被作为催化剂和修饰剂是因为其具有良好的稳定性以及分散性。

### 发明内容

[0006] 本发明的一个目的在于利用离子液体的优良性质,将离子液体的阳离子基团负载在碳材料上,实现其对水体中的有机污染物的选择性吸附,提供一种对噻嗪结构的阳离子染料具有吸附性能的功能化碳纳米材料。

[0007] 本发明离子液体功能化碳纳米材料为纳米碳作为基体,离子液体的阳离子基团通过共价键负载在纳米碳材料的表面;

[0008] 离子液体的阳离子基团与纳米碳材料的质量比为1:1-1:10;

[0009] 离子液体的阳离子基团为N-烷基吡啶阳离子或N,N'-二烷基咪唑阳离子,优选为1-丁基吡啶阳离子或1-丁基-3-甲基咪唑阳离子。

[0010] 本发明的另一个目的是提供上述离子液体功能化碳纳米材料的制备方法,该方法采用石墨棒为阳极,以电解的方法,在石墨棒表面生成一层氧化物薄膜,在电解质和电流的作用下,使生成的氧化物从石墨棒表面剥离,从而生成碳纳米颗粒,在中性溶液条件下加入一定量离子液体振荡后通过过滤以及真空干燥等方法将其分离干燥,从而制备出具有吸附性能的功能化纳米碳材料。具体包括以下步骤:

[0011] 步骤(1)、电解:

[0012] 直流稳定电源阳极接石墨棒的一端,阴极接石墨板的一端,石墨棒和石墨板的另一端置于硫酸电解液中;接通电源,调节直流稳定电源,起始电压为4.0-8.0V;直到石墨棒消耗至总长度1/5时,关掉电源,得到所需的溶液;其中石墨和硫酸的质量体积比为1:50-1:100,单位为g/mL。

[0013] 电解过程中电解液不断在搅拌;

[0014] 步骤(2)、过滤:

[0015] 将步骤(1)所得溶液静置沉淀,倒去上清液后用蒸馏水漂洗,再次静置后,再次漂洗,经过反复的漂洗,直到pH值接近中性时,过滤,取滤渣。

[0016] 步骤(3)、干燥:

[0017] 将步骤(2)所得滤渣放入真空干燥箱中,温度60-90℃下干燥5-8个小时后得到所需的纳米碳粉。

[0018] 步骤(4)、功能化:

[0019] 将步骤(3)所得纳米碳粉加入到蒸馏水中,再加入离子液体,置15-35℃温度下,转速为100-200rpm的恒温摇床中振荡24-36小时;其中纳米碳粉与离子液体的质量比为1:1-1:10。

[0020] 所述的离子液体的阳离子为N-烷基吡啶阳离子或N,N'-二烷基咪唑阳离子,阴离子为 $\text{BF}_4^-$ 。

[0021] 作为优选,所述的离子液体为1-丁基吡啶四氟硼酸盐或1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐。

[0022] 步骤(5)、过滤:

[0023] 将步骤(4)功能化后的溶液静置数分钟后,使其沉淀,再将上层清液除去少量,剩余滤液抽滤,并使用去离子水进行多次冲洗,得到滤渣。

[0024] 步骤(6)、干燥:

[0025] 将步骤(5)所得滤渣放入真空干燥箱中,调节温度60-90℃下干燥5-8h后得到所需产品。

[0026] 本发明的有益效果:

[0027] 本发明具有方法简单、制备反应速率快、可以在常温常压下进行、成本低、产率高且环境友好的优点,有望进行工业化生产。所得的碳纳米材料的吸附性能显著,在针对噻嗪结构的阳离子染料废水吸附领域有良好的应用前景。

## 附图说明

[0028] 图1为实施例4所得碳纳米材料的红外光谱(IR)图;

[0029] 图2为实施例4所得碳纳米材料对亚甲基蓝吸附的吸附性能对比图。

## 具体实施方式

[0030] 下面根据具体实施例详细说明本发明,本发明的目的和效果将变得更加明显。

### [0031] 实施例1

[0032] 1) 碳纳米材料的阳极氧化:将6.94mL浓硫酸溶于50mL的蒸馏水中,并加入一定量的蒸馏水定容至250mL的容量瓶中,得到澄清的电解液;以石墨棒(尺寸D5×100mm)为阳极,石墨片(尺寸10×2×100mm)为阴极,用试管夹固定到放有250mL硫酸电解液的烧杯中,放入磁力搅拌子后放在磁力搅拌器上,接通电源,调节直流稳定电源,起始电压为7.2V。

[0033] 2) 过滤:石墨棒消耗至剩余1/5时,将溶解石墨粉的溶液静置沉淀,倒去上清液后用蒸馏水漂洗,再次静置后,再次漂洗,经过反复的漂洗,用pH试纸测定溶液酸碱性直到其接近中性,将中性溶液过滤,将滤渣移入蒸发皿内。

[0034] 3) 干燥:将步骤2)所得滤渣放入真空干燥箱中,调节温度60℃,在真空条件下干燥8h后取出。

[0035] 4) 功能化:分别称取步骤3)所得碳粉1000mg装入2个250mL磨口锥形瓶中,分别再取2次20mL蒸馏水加入到每个锥形瓶中。并分别加入1-丁基吡啶四氟硼酸盐和1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐各2g加入两个锥形瓶中,将两瓶溶液放入温度设置为33℃,转速为150rpm的恒温摇床中振荡24小时。

[0036] 5) 过滤:将步骤4)溶液静置数分钟后,使其沉淀,再将上层清液除去少量,然后再使用布氏漏斗对剩下的液体抽滤,并使用去离子水进行多次冲洗,将滤渣移入蒸发皿内。

[0037] 步骤6) 干燥:将步骤4)所得滤渣放入真空干燥箱中,调节温度60℃,在真空条件下干燥8h后取出。

### [0038] 实施例2

[0039] 1) 碳纳米材料的阳极氧化:将6.94mL浓硫酸溶于50mL的蒸馏水中,并加入一定量的蒸馏水定容至250mL的容量瓶中,得到澄清的电解液;以石墨棒(尺寸D5×100mm)为阳极,石墨片(尺寸10×2×100mm)为阴极,用试管夹固定到放有250mL硫酸电解液的烧杯中,放入磁力搅拌子后放在磁力搅拌器上,接通电源,调节直流稳定电源,起始电压为7.2V。

[0040] 2) 过滤:石墨棒消耗至剩余1/5时,将溶解石墨粉的溶液静置沉淀,倒去上清液后用蒸馏水漂洗,再次静置后,再次漂洗,经过反复的漂洗,用pH试纸测定溶液酸碱性直到其接近中性,将中性溶液过滤,将滤渣移入蒸发皿内。

[0041] 3) 干燥:将步骤2)所得滤渣放入真空干燥箱中,调节温度90℃,在真空条件下干燥5h后取出。

[0042] 4) 功能化:分别称取步骤3)所得碳粉1000mg装入2个250mL磨口锥形瓶中,分别再取2次20mL蒸馏水加入到每个锥形瓶中。并分别加入1-丁基吡啶四氟硼酸盐和1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐各2g加入两个锥形瓶中,将两瓶溶液放入温度设置为33℃,转速为150rpm的恒温摇床中振荡24小时。

[0043] 5) 过滤:将步骤4)溶液静置数分钟后,使其沉淀,再将上层清液除去少量,然后再

使用布氏漏斗对剩下的液体抽滤,并使用去离子水进行多次冲洗,将滤渣移入蒸发皿内。

[0044] 步骤6) 干燥:将步骤4) 所得滤渣放入真空干燥箱中,调节温度90℃,在真空条件下干燥5h后取出。

[0045] 实施例3

[0046] 1) 碳纳米材料的阳极氧化:将6.94mL浓硫酸溶于50mL的蒸馏水中,并加入一定量的蒸馏水定容至250mL的容量瓶中,得到澄清的电解液;以石墨棒(尺寸D5×100mm)为阳极,石墨片(尺寸10×2×100mm)为阴极,用试管夹固定到放有250mL硫酸电解液的烧杯中,放入磁力搅拌子后放在磁力搅拌器上,接通电源,调节直流稳定电源,起始电压为7.2V。

[0047] 2) 过滤:石墨棒消耗至剩余1/5时,将溶解石墨粉的溶液静置沉淀,倒去上清液后用蒸馏水漂洗,再次静置后,再次漂洗,经过反复的漂洗,用pH试纸测定溶液酸碱性直到其接近中性,将中性溶液过滤,将滤渣移入蒸发皿内。

[0048] 3) 干燥:将步骤2) 所得滤渣放入真空干燥箱中,调节温度60℃,在真空条件下干燥8h后取出。

[0049] 4) 功能化:分别称取步骤3) 所得碳粉1000mg装入2个250mL磨口锥形瓶中,分别再取2次20mL蒸馏水加入到每个锥形瓶中。并分别加入1-丁基吡啶四氟硼酸盐和1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐各5g加入两个锥形瓶中,将两瓶溶液放入温度设置为33℃,转速为150rpm的恒温摇床中振荡12小时。

[0050] 5) 过滤:将步骤4) 溶液静置数分钟后,使其沉淀,再将上层清液除去少量,然后再使用布氏漏斗对剩下的液体抽滤,并使用去离子水进行多次冲洗,将滤渣移入蒸发皿内。

[0051] 6) 干燥:将步骤4) 所得滤渣放入真空干燥箱中,调节温度60℃,在真空条件下干燥8h后取出。

[0052] 实施例4

[0053] 1) 碳纳米材料的阳极氧化:将6.94mL浓硫酸溶于50mL的蒸馏水中,并加入一定量的蒸馏水定容至250mL的容量瓶中,得到澄清的电解液;以石墨棒(尺寸D5×100mm)为阳极,石墨片(尺寸10×2×100mm)为阴极,用试管夹固定到放有250mL硫酸电解液的烧杯中,放入磁力搅拌子后放在磁力搅拌器上,接通电源,调节直流稳定电源,起始电压为7.2V。

[0054] 2) 过滤:石墨棒消耗至剩余1/5时,将溶解石墨粉的溶液静置沉淀,倒去上清液后用蒸馏水漂洗,再次静置后,再次漂洗,经过反复的漂洗,用pH试纸测定溶液酸碱性直到其接近中性,将中性溶液过滤,将滤渣移入蒸发皿内。

[0055] 3) 干燥:将步骤2) 所得滤渣放入真空干燥箱中,调节温度90℃,在真空条件下干燥5h后取出。

[0056] 4) 功能化:分别称取步骤3) 所得碳粉1000mg装入2个250mL磨口锥形瓶中,分别再取2次20mL蒸馏水加入到每个锥形瓶中。并分别加入1-丁基吡啶四氟硼酸盐和1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐各5g加入两个锥形瓶中,将两瓶溶液放入温度设置为33℃,转速为150rpm的恒温摇床中振荡24小时。

[0057] 5) 过滤:将步骤4) 将溶液静置数分钟后,使其沉淀,再将上层清液除去少量,然后再使用布氏漏斗对剩下的液体抽滤,并使用去离子水进行多次冲洗,将滤渣移入蒸发皿内。

[0058] 6) 干燥:将步骤4) 所得滤渣放入真空干燥箱中,调节温度90℃,在真空条件下干燥5h后取出。

[0059] 6) 样品红外表征:将步骤6)所制得的碳纳米材料用Bruker CM1017红外光谱仪对样品进行红外性能表征,结果见图1。

#### [0060] 实施例5

[0061] 1) 碳纳米材料的阳极氧化:将6.94mL浓硫酸溶于50mL的蒸馏水中,并加入一定量的蒸馏水定容至250mL的容量瓶中,得到澄清的电解液;以石墨棒(尺寸D5×100mm)为阳极,石墨片(尺寸10×2×100mm)为阴极,用试管夹固定到放有250mL硫酸电解液的烧杯中,放入磁力搅拌子后放在磁力搅拌器上,接通电源,调节直流稳定电源,起始电压为7.2V。

[0062] 2) 过滤:石墨棒消耗至剩余1/5时,将溶解石墨粉的溶液静置沉淀,倒去上清液后用蒸馏水漂洗,再次静置后,再次漂洗,经过反复的漂洗,用pH试纸测定溶液酸碱性直到其接近中性,将中性溶液过滤,将滤渣移入蒸发皿内。

[0063] 3) 干燥:将步骤2)所得滤渣放入真空干燥箱中,调节温度70℃,在真空条件下干燥6h后取出。

[0064] 4) 功能化:分别称取步骤3)所得碳粉1000mg装入2个250mL磨口锥形瓶中,分别再取2次20mL蒸馏水加入到每个锥形瓶中。并分别加入1-丁基吡啶四氟硼酸盐和1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐各10g加入两个锥形瓶中,将两瓶溶液放入温度设置为33℃,转速为150rpm的恒温摇床中振荡12小时。

[0065] 5) 过滤:将步骤4)将溶液静置数分钟后,使其沉淀,再将上层清液除去少量,然后再使用布氏漏斗对剩下的液体抽滤,并使用去离子水进行多次冲洗,将滤渣移入蒸发皿内。

[0066] 6) 干燥:将步骤4)所得滤渣放入真空干燥箱中,调节温度80℃,在真空条件下干燥6h后取出。

#### [0067] 实施例6

[0068] 1) 碳纳米材料的阳极氧化:将6.94mL浓硫酸溶于50mL的蒸馏水中,并加入一定量的蒸馏水定容至250mL的容量瓶中,得到澄清的电解液;以石墨棒(尺寸D5×100mm)为阳极,石墨片(尺寸10×2×100mm)为阴极,用试管夹固定到放有250mL硫酸电解液的烧杯中,放入磁力搅拌子后放在磁力搅拌器上,接通电源,调节直流稳定电源,起始电压为7.2V。

[0069] 2) 过滤:石墨棒消耗至剩余1/5时,将溶解石墨粉的溶液静置沉淀,倒去上清液后用蒸馏水漂洗,再次静置后,再次漂洗,经过反复的漂洗,用pH试纸测定溶液酸碱性直到其接近中性,将中性溶液过滤,将滤渣移入蒸发皿内。

[0070] 3) 干燥:将步骤2)所得滤渣放入真空干燥箱中,调节温度60℃,在真空条件下干燥8h后取出。

[0071] 4) 功能化:分别称取步骤3)所得碳粉1000mg装入2个250mL磨口锥形瓶中,分别再取2次20mL蒸馏水加入到每个锥形瓶中。并分别加入1-丁基吡啶四氟硼酸盐和1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐各10g加入两个锥形瓶中,将两瓶溶液放入温度设置为33℃,转速为150rpm的恒温摇床中振荡24小时。

[0072] 5) 过滤:将步骤4)将溶液静置数分钟后,使其沉淀,再将上层清液除去少量,然后再使用布氏漏斗对剩下的液体抽滤,并使用去离子水进行多次冲洗,将滤渣移入蒸发皿内。

[0073] 6) 干燥:将步骤4)所得滤渣放入真空干燥箱中,调节温度90℃,在真空条件下干燥5h后取出。

[0074] 为了证明离子液体功能和碳纳米片材料的吸附性能,本发明进行了对模拟有机阳

离子染料废水,浓度为25mg/L的亚甲基蓝溶液的吸附实验,分别称取上述实施例制备的两种功能化碳纳米片材料(离子液体为1-丁基吡啶四氟硼酸盐和1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐)各0.1g,装于250mL磨口锥形瓶中。在瓶子中加入200mL配置好的亚甲基蓝溶液,盖上盖子,放入恒温摇床中振荡,摇床设定温度为25℃,转速为150rpm。

[0075] 整个反应历时两个小时,从中取1min、5min、10min、20min、40min、60min、80min、120min的8个时间点的样品上清液,静置一下,将每个时间点的样品用移液管移取。具体操作为:用移液管取样品上清液5mL,将其放置在离心管中,置于离心机,离心4min。测定离心管中上清液的紫外分光光度。通过亚甲基蓝的紫外可见光谱吸收值的变化来并通过标准曲线转化成浓度表征其吸附性能,实验结果见图2。

[0076] 从图2中可以看出:电化学氧化-离子液体功能化方法制备得到的碳纳米材料具有良好的吸附性能,其中加入1-丁基吡啶四氟硼酸盐负载的碳材料比加入1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐负载的碳材料吸附效果更佳显著,在120分钟内,其吸附量可达原始亚甲基蓝溶液浓度的73.8%。由此可以看出石墨为原材料通过电化学阳极氧化-离子液体功能化方法制得的碳纳米材料对亚甲基蓝有良好的吸附性能,具有一定的推广应用价值。



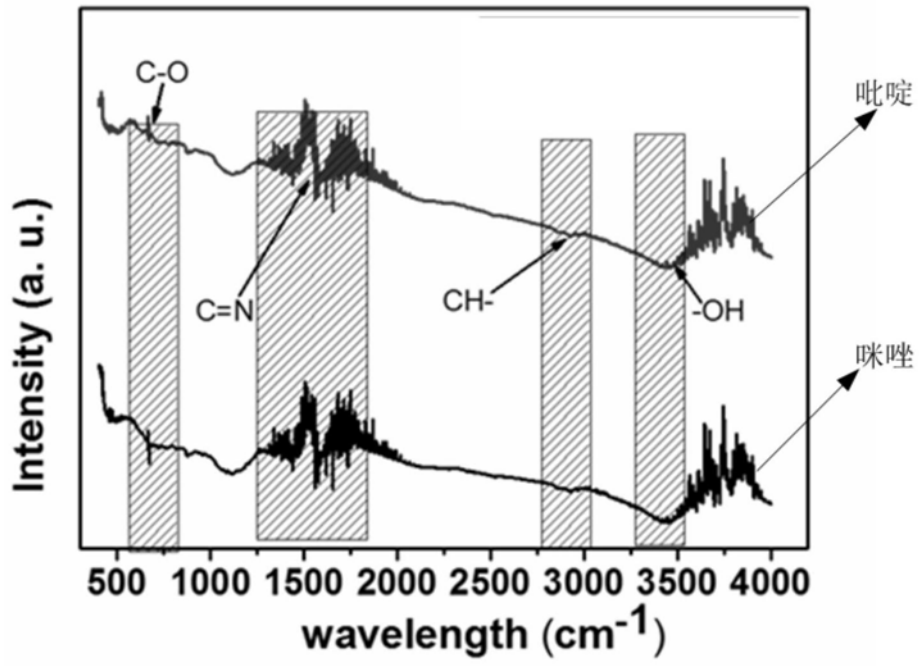


图1

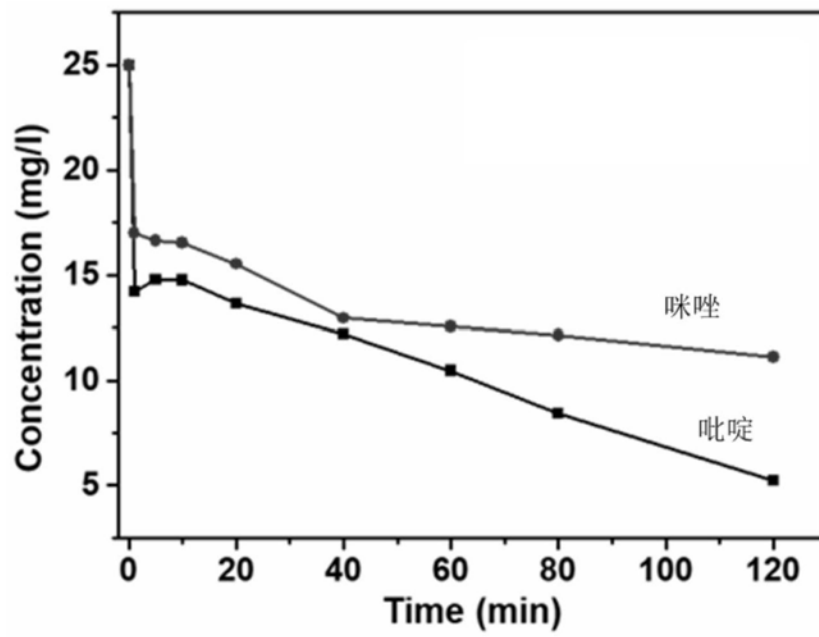


图2