



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105797685 A

(43)申请公布日 2016.07.27

(21)申请号 201610302347.0

(22)申请日 2016.05.09

(71)申请人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路  
301号

(72)发明人 谢阿田 戴江栋 何劲松 常忠帅  
李春香 闫永胜

(51)Int.Cl.

B01J 20/22(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

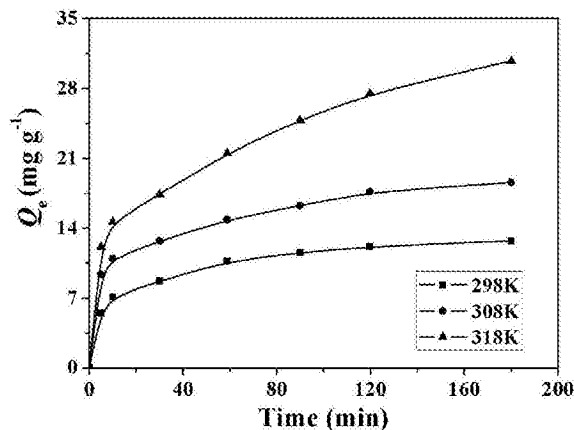
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

## (54)发明名称

一种海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料的制备方法

## (57)摘要

本发明涉及一种海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料的制备方法,属环境功能材料制备技术领域。首先通过超声处理得到海藻酸钠和氧化石墨烯的混溶胶;其次,利用二价金属离子对共混溶胶进行交联,再利用戊二醛作为交联剂对其进行二次交联,然后用稀酸溶液洗涤除去金属离子;最后,以冷冻干燥法将交联好的球体干燥,得到海藻酸钠-氧化石墨烯多孔宏观球体气凝胶复合材料。通过多种表征手段,揭示复合材料的形貌等参数。利用吸附实验研究所得材料对水环境中四环素抗生素的去除性能。



1. 一种海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料的制备方法,其特征在于:首先通过超声处理得到海藻酸钠和氧化石墨烯的共混溶胶;其次,利用二价金属离子对共混溶胶进行首次交联,再利用戊二醛作为交联剂对其进行二次交联,然后用稀酸溶液浸泡除去金属离子;最后,以冷冻干燥法将交联好的球体干燥,得到海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料。

2. 如权利要求1所述的一种海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料的制备方法,其特征在于按照如下步骤进行:

(1)制备氧化石墨烯/海藻酸钠混溶胶:将适量海藻酸钠加入氧化石墨烯分散液中,超声处理,得到粘稠均一的氧化石墨烯/海藻酸钠混溶胶;

(2)对混溶胶进行交联:利用蠕动泵将上述所得混溶胶滴加到CaCl<sub>2</sub>溶液中并伴以磁力搅拌进行首次交联,得到宏观球体静置固化;然后将固化好的球体浸泡在戊二醛水溶液中进行二次交联,再用稀酸洗涤除去Ca<sup>2+</sup>得到水凝胶宏观球体;

(3)制备海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料:将步骤(2)除去Ca<sup>2+</sup>后的水凝胶宏观球体用去离子水漂洗,再进行冷冻干燥,制得海藻酸钠-氧化石墨烯多孔宏观球体气凝胶复合材料。

3. 如权利要求2所述的一种海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料的制备方法,其特征在于:步骤1中,海藻酸钠与氧化石墨烯的质量比为10:(1-10),氧化石墨烯分散液的浓度为1-10mg/mL,超声处理的工艺条件为:功率500W,处理1h。

4. 如权利要求2所述的一种海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料的制备方法,其特征在于:步骤2中,CaCl<sub>2</sub>溶液的浓度为2mmol/L,磁力搅拌的时间为至混溶胶滴加完毕,搅拌速率为10-50转/min,二次交联的时间为12h,戊二醛水溶液的质量浓度为0.5%-2%,所述稀酸为稀盐酸,质量浓度为5-15%。

5. 如权利要求2所述的一种海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料的制备方法,其特征在于:步骤3中,冷冻干燥的工艺条件为在-10℃~-50℃温度下冻结成固态,然后在真空(1.3~13帕)使水分升华。

6. 如权利要求1-5任一所述制备方法制备的海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料去除水环境中四环素抗生素的用途。

## 一种海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料的制备方法,属环境功能材料制备技术领域。

### 背景技术

[0002] 四环素类抗生素对革兰氏阳性和革兰氏阴性引起的严重疾病具有很好的抗菌活性,因此广泛用于人类和动物的疾病预防和治疗或者作为家禽饲料添加剂。但是,四环素在体内消化吸收差,因此大部分没有参与新陈代谢而排除体外,仍然保持着生物活性,进入环境中,在微生物中进行转移和传播并产生毒效应。滥用四环素已经导致肉类农产品、生态环境中不安全残留。国内外学者研究已经证实了在土壤和水环境中存在四环素类抗生素残留,引起了环境生态学的广泛关注。因此,建立和发展有效和经济适用处理手段来选择性移除环境中四环素类抗生素残留是极为迫切的。

[0003] 多孔材料是一种由相互贯通或封闭的孔洞构成网络结构的材料,孔洞的边界或表面由支柱或平板构成。相对连续介质材料而言,多孔材料一般具有相对密度低、比强度高、比表面积高、重量轻、隔音、隔热、渗透性好等优点。多孔材料具备开放连通的孔道结构、超高的比表面积,结构特点决定了它具备出色的吸附能力,由于每种气体或液体分子的直径不同,其运动的自由程度不同,所以不同孔径的多孔材料对不同气体或液体的吸附能力就不同。单一组分的多孔材料,往往孔道杂乱无规,孔径分布不均,机械强度不足,降解性能不佳,生物相容性差,其结构特点决定了它的性能缺陷,并严重限制了该类材料的应用。而利用不同性质的原材料复合制备多孔材料,可集中各组分的优势,制备得到综合性能更优越的复合材料,以满足环境功能材料的各类性能要求。氧化石墨烯是石墨烯的一种重要派生物。本方法中的氧化石墨烯是采用改进型Hummers法制备,即在强酸等强氧化剂作用下,氧原子插层进入石墨层间,通过超声剥离,得到含有 $-C=O$ 、 $-C-OH$ 、 $-COOH$ 等含氧官能团的氧化石墨烯,这些丰富的氧基官能团为氧化石墨烯复合材料的制备提供了充足的反应位点;天然高分子材料海藻酸钠,生物相容性良好、本身无毒、可降解成无毒小分子并被排出体外、力学性能好、容易成型,已得到广泛应用。

[0004] 本发明将氧化石墨烯、海藻酸钠复合制备多孔复合材料,该材料可将各组分优势组合优化,实现无机和有机材料的理想结合,赋予该复合材料良好的机械强度,较好的吸附性和生物可降解性。

### 发明内容

[0005] 本发明涉及一种海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料的制备方法,属环境功能材料制备技术领域。首先通过超声处理得到海藻酸钠和氧化石墨烯的共混溶胶;其次,利用二价金属离子对共混溶胶进行首次交联,再利用戊二醛作为交联剂对其进行二次交联,然后用稀酸溶液浸泡除去金属离子;最后,以冷冻干燥法将交联好的球体干燥,得到海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料。通过多种表征手段,揭示复合材料的形貌以及孔道分布

等参数。利用吸附实验研究所得材料对水环境中四环素抗生素的去除性能。

[0006] 本发明采用的技术方案是：一种海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料的制备方法，按照下述步骤进行：

[0007] (1)制备氧化石墨烯/海藻酸钠混溶胶：将适量海藻酸钠加入氧化石墨烯分散液中，超声处理，得到粘稠均一的氧化石墨烯/海藻酸钠混溶胶。

[0008] (2)对混溶胶进行交联：利用蠕动泵将上述所得混溶胶滴加到CaCl<sub>2</sub>溶液中并伴以磁力搅拌进行首次交联，得到宏观球体静置固化；然后将固化好的球体浸泡在戊二醛水溶液中进行二次交联，再用稀酸洗涤除去Ca<sup>2+</sup>得到水凝胶宏观球体。

[0009] (3)制备海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料：将步骤(2)除去Ca<sup>2+</sup>后的水凝胶宏观球体用去离子水漂洗若干次，再进行冷冻干燥，制得海藻酸钠-氧化石墨烯多孔宏观球体气凝胶复合材料。

[0010] 步骤1中，海藻酸钠与氧化石墨烯的质量比为10:(1-10)，氧化石墨烯分散液的浓度为1-10mg/mL，超声处理的工艺条件为：功率500W，处理1h。

[0011] 步骤2中，CaCl<sub>2</sub>溶液的浓度为2mmol/L，磁力搅拌的时间为至混溶胶滴加完毕，搅拌速率为10-50转/min，二次交联的时间为12h，戊二醛水溶液的质量浓度为0.5%-2%，所述稀酸为稀盐酸，质量浓度为5-15%。

[0012] 步骤3中，冷冻干燥的工艺条件为在-10℃~-50℃温度下冻结成固态，然后在真空(1.3~13帕)使水分升华。

[0013] 所述多孔复合材料将各组分的优势组合优化，使有机无机理性结合，应用于环境污水处理，对抗生素的吸附容量大、性能稳定、再生重复利用性好。

[0014] 本发明的有益效果在于：

[0015] (1)本发明所用材料均为天然物质，来源丰富、价格低廉、绿色环保；

[0016] (2)制得的海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料机械性能好、组织规整、结构稳定、孔隙率高，且该复合材料可重复利用；

[0017] (3)鉴于海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料的高比表面积、高组分活性、和生物可降解性，可在吸附过滤、药物载体等领域广泛使用；

[0018] (4)本发明的制备方法简单易行、流程较短、操作易控，适于推广使用。

## 附图说明

[0019] 图1是海藻酸钠-氧化石墨烯宏观水凝胶球的照片；从图1可以看出海藻酸钠-氧化石墨烯宏观水凝胶呈尺寸较为均一的球体，其直径主要分布在2-3mm之间，为吸附后的分离提供了便利。海藻酸钠-氧化石墨烯水凝胶球呈棕色，表明氧化石墨烯均匀的分布在水凝胶球中。

[0020] 图2是海藻酸钠-氧化石墨烯宏观气凝胶球；从图2可知冷冻干燥后的水凝胶变为气凝胶，其颜色有棕色变为黑色，其形态仍然保持球体。海藻酸钠-氧化石墨烯其凝胶表面很粗糙，有很多的褶皱和孔洞，有利于对四环素的吸附。

[0021] 图3海藻酸钠-氧化石墨烯多孔宏观气凝胶球扫描电镜图；从图中可以看到起微观结构主要呈片状结构，表面较为粗糙，呈褶皱状，与氧化石墨的结构较为相似。海藻酸钠和氧化石墨相互交联导致其结构很蓬松，有利于对四环素的吸附和相互作用，为吸附提供大

量的吸附位点。

[0022] 图4不同温度下海藻酸钠-氧化石墨烯多孔宏观球对四环素的吸附等温线图,由图4可知:随着浓度的升高,吸附量随之增加,海藻酸钠-氧化石墨烯多孔宏观球的吸附量在低浓度时增加较快,当四环素溶液浓度达到140mg/L时吸附趋近于平衡。此外,当增加接触温度是,吸附量也响应的增加,温度为318K时,最大平衡吸附量达到72.01mg/g。

[0023] 图5不同温度下海藻酸钠-氧化石墨烯多孔宏观球对TC的吸附动力学图,由图5可知,吸附初始阶段,随着接触时间的增加,吸附量迅速增加。温度升高时,吸附速率和吸附量也随之增加,在吸附持续120min后吸附慢慢趋于平衡,表现出良好的吸附动力学性能。

### 具体实施方式

[0024] 1、为了阐明本发明的技术方案及技术目的,下面结合具体实施例对本发明做进一步的介绍。

[0025] 实施例1:

[0026] 将100mg海藻酸钠加入10mL浓度为10mg/mL氧化石墨烯溶液中,放入功率为500W的超声机中超声处理1h,得到粘稠均一的氧化石墨烯/海藻酸钠混溶胶。

[0027] 利用蠕动泵将上述所得混溶胶滴加到2mmol/L的CaCl<sub>2</sub>溶液中并伴以磁力搅拌,搅拌速率为10转/min,得到宏观球体静置固化。然后将固化好的球体浸泡在2%的戊二醛中进行二次交联,二次交联的时间为12h,再用15%稀酸浸泡除去Ca<sup>2+</sup>。

[0028] 将除去Ca<sup>2+</sup>后的水凝胶宏观球体用去离子水漂洗若干次,再进行冷冻干燥,在-50℃温度下冻结成固态,然后在真空13帕使水分升华,制得海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料复合材料。

[0029] 实施例2:

[0030] 将100mg海藻酸钠加入10mL浓度为1mg/mL氧化石墨烯溶液中,放入功率为500W的超声机中超声处理1h,得到粘稠均一的氧化石墨烯/海藻酸钠混溶胶。

[0031] 利用蠕动泵将上述所得混溶胶滴加到2mmol/L的CaCl<sub>2</sub>溶液中并伴以磁力搅拌,搅拌速率为50转/min,得到宏观球体静置固化;然后将固化好的球体浸泡在0.5%的戊二醛中进行二次交联,二次交联的时间为12h,再用5%稀盐酸洗涤除去Ca<sup>2+</sup>。

[0032] 将除去Ca<sup>2+</sup>后的水凝胶宏观球体用去离子水漂洗若干次,再进行冷冻干燥,在-10℃温度下冻结成固态,然后在真空1.3帕使水分升华,制得海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料。

[0033] 2、下面结合具体实施实例对本发明做进一步说明:

[0034] 本发明中具体实施方案中吸附性能评价按照下述方法进行:利用静态吸附实验完成。将10mL不同浓度的四环素溶液加入到离心管中,分别向其中加入2.0mg海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料,恒温水浴中静置,考察了溶液pH值、吸附剂用量、接触时间、温度对四环素吸附的影响。吸附达到饱和后,直接收集上层清液,用紫外可见光光度计测得试液中未被吸附的四环素分子浓度,计算得到吸附容量(Q<sub>e</sub>)。

[0035] 
$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

[0036] 其中C<sub>0</sub>(mg/L)和C<sub>e</sub>(mg/L)分别是初始和平衡浓度,m(mg)为吸附剂用量,V(mL)为溶

液体积。

[0037] 实验例1:取10ml初始浓度分别为20、40、60、80、100、120、140mg/L的四环素溶液加入到离心管中,分别加入2.0mg海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料,把测试液放在298、308和318K水浴中静置12.0h后,收集上层清液,未被吸附的四环素分子浓度用紫外可见分光光度计测定,并根据结果计算出吸附容量。实验结果显示在图4。

[0038] 实验例2:取10ml初始浓度为100mg/L的四环素溶液加入到离心管中,分别加入2.0mg海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料,把测试液放在298K的水浴中分别静置5、10、30、60、90、120、和180分钟;静置完成后,收集上层清液,未被吸附的四环素分子浓度用紫外可见分光光度计测定,并根据结果计算出吸附容量。实验结果显示在图5,表明:海藻酸钠-氧化石墨烯宏观球体复合材料对四环素有较好的吸附动力学性能。



图1

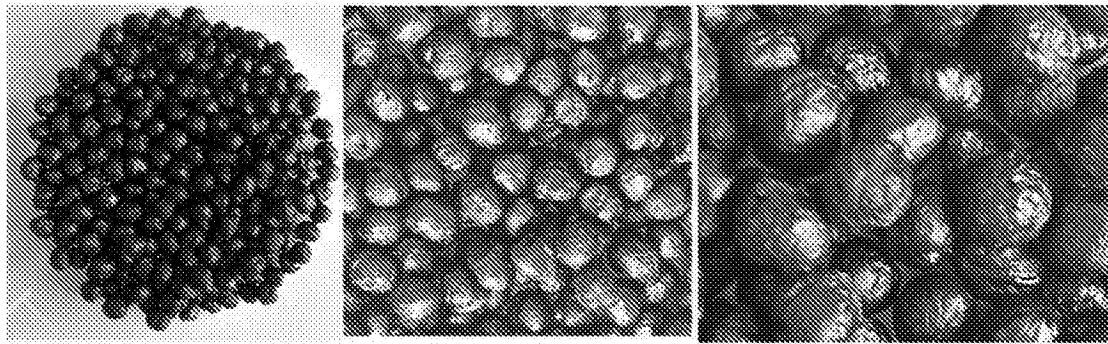


图2

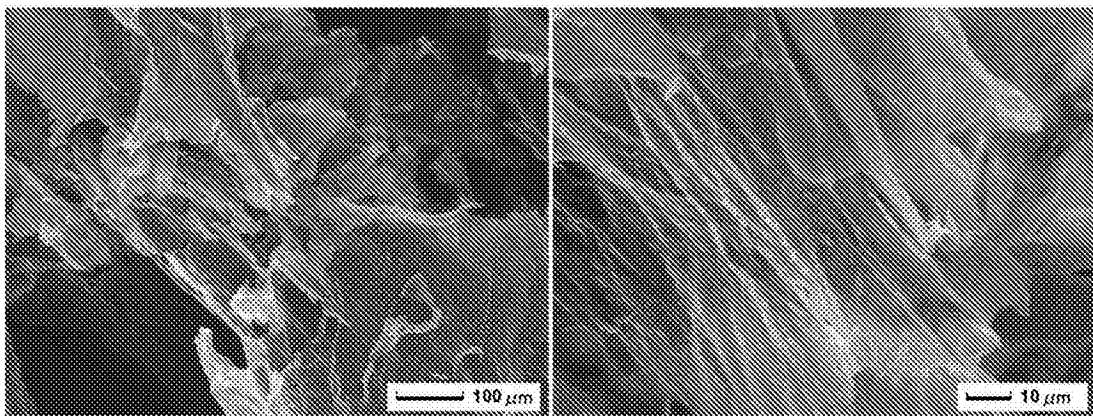


图3

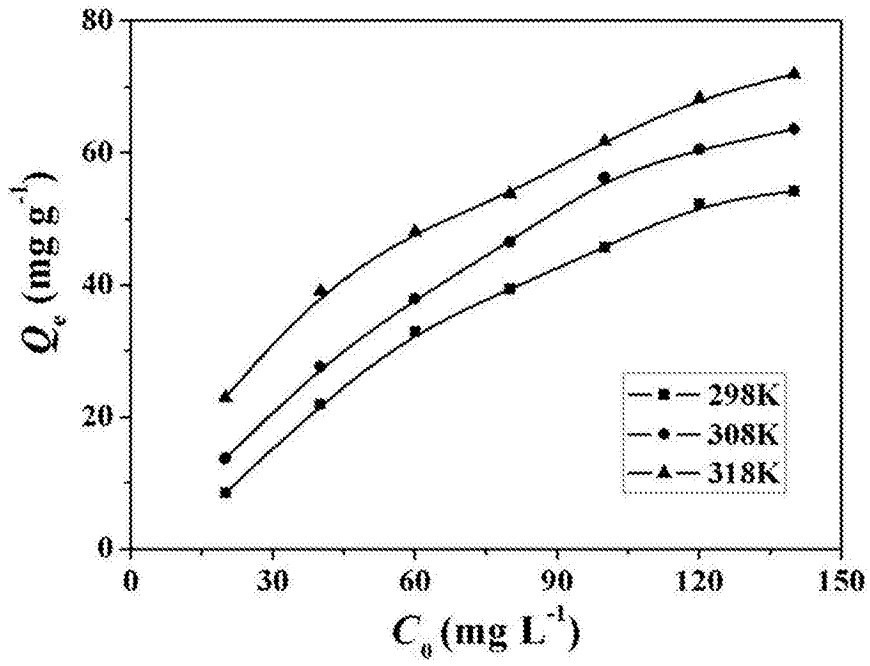


图4

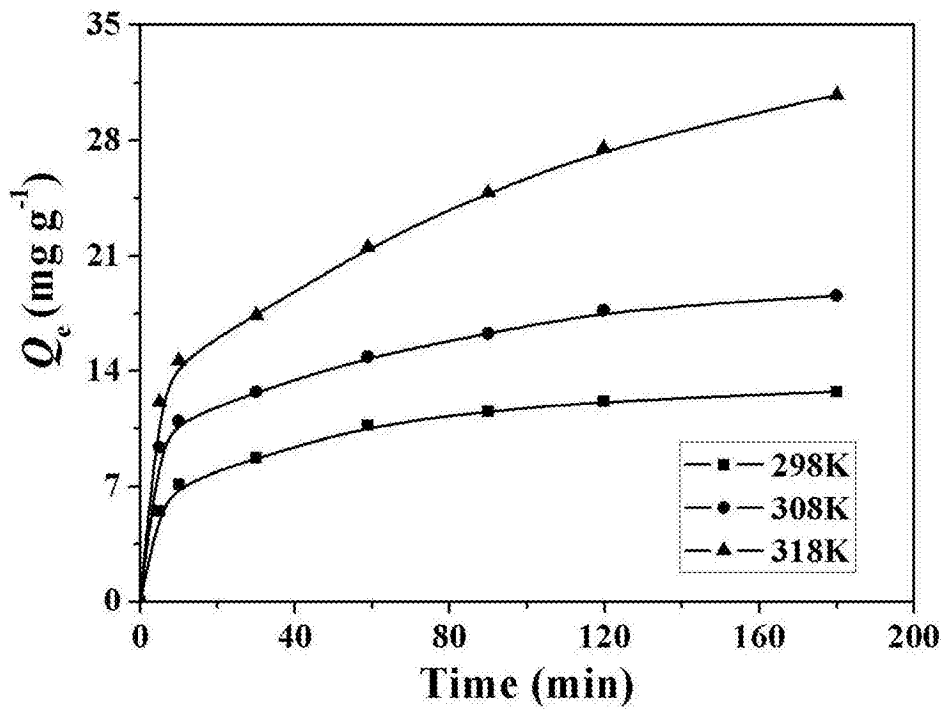


图5